

FILME ANÓDICO SOBRE ALUMÍNIO COMO MATRIZ PARA A PREPARAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOFIOS DE FERRO

K. Provazi, E. J. Pessine*

*epessine@ipen.br

Laboratório de Tratamento de Superfícies-CCTM
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP

RESUMO

A estrutura do óxido poroso formado por anodização do alumínio e suas ligas permite a preparação de nanofios de vários metais ou ligas metálicas. Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos na obtenção da matriz anódica sobre a liga Al 6063, empregando como eletrólito uma mistura de ácidos sulfúrico e fosfórico sob condições experimentais adequadas para manter a integridade do substrato. A matriz anódica se destinou à implantação eletroquímica de ferro. A utilização de aditivos específicos na eletrodeposição por corrente contínua e pulsada do ferro, será analisada e discutida em função da qualidade, concentração e do estado de oxidação ferro implantado no interior da matriz anódica. Neste estudo utilizou-se, técnicas eletroquímicas, químicas, de microscopia ótica e eletrônica de varredura e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

Palavras-chave: anodização do alumínio, eletrodeposição pulsada, nanofios de ferro.

INTRODUÇÃO

O processo de anodização do alumínio[1-4] é em geral empregado para a sua proteção, e assim prolongar a sua vida útil, quando em contato com distintos meios.

Neste trabalho estudamos o efeito da composição do eletrólito usado na eletrodeposição de ferro, bem como da utilização de corrente pulsada nas características depósito e no teor de ferro na camada anódica e a preparação de nanofios de ferro utilizando o óxido anódico como matriz. O ferro foi escolhido por

ser um metal encontrado em grande abundância na natureza, o que o barateia e também por possuir condutividade elétrica elevada ($9,93 \cdot 10^6$ S/cm). Além disso, a possibilidade de fabricação de nanofios de ferro utilizando o óxido anódico poroso como matriz [5], permitirá utilizar os nanofios na confecção de nanochips e de até nanomáquinas.

Um conjunto de poros com escala nanométrica, presentes no óxido anódico preparado sob determinadas condições de anodização do alumínio, se transforma numa matriz adequada para a fabricação de nanofios metálicos. Nessa técnica é feita a eletrodeposição do metal desejado no interior dos poros do óxido anódico [6-10], seguido da dissolução química do óxido e do alumínio. Os nanofilamentos produzidos podem ter diversas aplicações, como em nanochips, ou outros sistemas em escala nanométrica [11]. No processo de implantação metálica por eletrodeposição no alumínio anodizado, os íons do metal presentes no eletrólito se reduzem à forma metálica, formando um depósito que preenche os poros do filme anódico desde o fundo até a parte externa.

O emprego de corrente pulsada pode facilitar a incorporação de metais ou ligas metálicas em estruturas como as existentes nos filmes anódicos sobre o alumínio[12] quando comparada à contínua.

As técnicas empregadas na observação e quantificação dos filmes obtidos neste trabalho foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e fluorescência de raios X (FRX).

MATERIAIS E MÉTODOS

Substrato

A liga de alumínio 6063 foi utilizada nesse estudo. A área anodizada corresponde a 1 cm^2 . Após o corte, as amostras foram lixadas em lixa de carbetos-silício com granulações 200, 400, 600 e 1500, decaçadas em $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$ por 1 min e posteriormente neutralizadas em $\text{HNO}_3 \text{ } 8 \text{ mol L}^{-1}$ por 1 min, entre uma etapa e outra, as amostras foram lavadas em água corrente.

Anodização

As anodizações por controle do potencial, aplicando-se um potencia final de 23 V por potencial contínua foram realizadas em retificador de corrente contínua e pulsada da marca Termocontroles em eletrólito H_2SO_4 $0,85 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3PO_4 $0,65 \text{ mol L}^{-1}$, a uma temperatura de 20°C , por 40 minutos.

Eletrodeposição de ferro

As eletrodeposições galvanostáticas foram realizadas em um retificador de corrente contínua e pulsada. O eletrólito utilizado foi $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$. A duração das eletrodeposições a temperatura ambiente foram 20, 40 e 60 segundos, aplicando-se uma densidade de corrente média de 30 mA/cm^2 e foram estudados os ciclos de trabalho: 80, 90 e 100%, sendo que 100% corresponde à corrente contínua.

Preparação dos nanofilamentos de ferro

Após anodização por controle de potencial, por 40 min a 20°C em “eletrólito misto”, e eletrodeposição galvanostática de ferro por corrente pulsada por 60 segundos, as amostras foram dissolvidas em NaOH 2 mol L^{-1} e os nanofios foram coletados com o auxílio de um ímã revestido com uma fita adesiva, e posicionado próximo à solução, de modo que os nanofios foram atraídos pelo ímã. A superfície da fita adesiva com os nanofios foi recoberta com uma fina camada de ouro e observada em MEV com EDS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO,

Eletrodeposição de ferro no alumínio anodizado

Os poros nos quais é depositado o ferro podem ser observados na micrografia eletrônica de alta resolução de uma microfratura superficial do óxido

anódico (figura 1) nas quais se confirma que as dimensões dos nanoporos (cerca de 70 nm) eles estão distribuídos homogeneamente em toda extensão do óxido.

Neste trabalho estudamos a implantação de ferro no interior dos poros do óxido anódico por eletrodeposição.

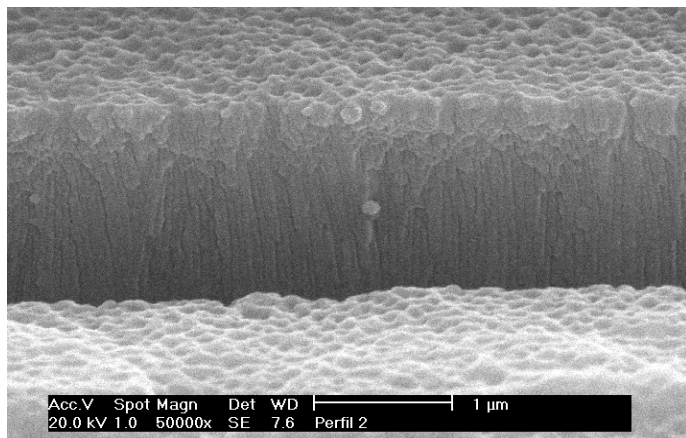


FIGURA 1: Micrografia obtida por MEV de alta resolução de uma pequena fratura superficial do óxido anódico preparado por anodização.

Com o objetivo de estudar uma condição de eletrodeposição satisfatória, para assegurar que o ferro eletrodepositado não fique no estado oxidado e que a quantidade de ferro depositada seja suficiente para a modificação da condutividade do alumínio anodizado, e para a fabricação dos nanofios, foi feito um estudo da influência das condições de eletrodeposição nas

características do eletrodepósito, entre as condições estudadas estão: a composição do eletrólito usado na eletrodeposição de ferro; regime de eletrodeposição (por corrente contínua e pulsada) e diferentes tempos de eletrodeposição.

Efeito da composição do eletrólito usado na eletrodeposição de ferro

O ácido bórico e o ácido ascórbico são aditivos comumente empregados na eletrodeposição de ferro em diferentes substratos [13, 14]. No presente trabalho foi estudada uma solução de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ e os aditivos $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ [15] para a eletrodeposição de ferro no alumínio anodizado.

Como foi observado nos cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição de ferro (figura 2), os aditivos aumentam a eficiência do processo (indicado pelo aumento do potencial de deposição que está relacionado com o aumento da concentração de espécies eletroativas próximas ao eletrodo, de acordo com a equação de Nernst), essa melhora foi mais efetiva quando se utilizou o ácido

bórico sozinho, isso pode ser explicado considerando que o ácido bórico ao se adsorver na superfície do eletrodo estaria retardando a formação do FeOOH nos sítios ativos da superfície do substrato conforme citado na literatura [14;16-18], melhorando a eficiência do processo. Porém, já é bastante conhecido que o ácido ascórbico retarda a oxidação do ferro em solução, e isso pode ser observado pela cor da solução que continua verde mesmo após dias, observado neste trabalho e de acordo com o trabalho de Jensen e *et al.* [19].

Na ausência de ácido ascórbico, a solução de sulfato ferroso inicialmente

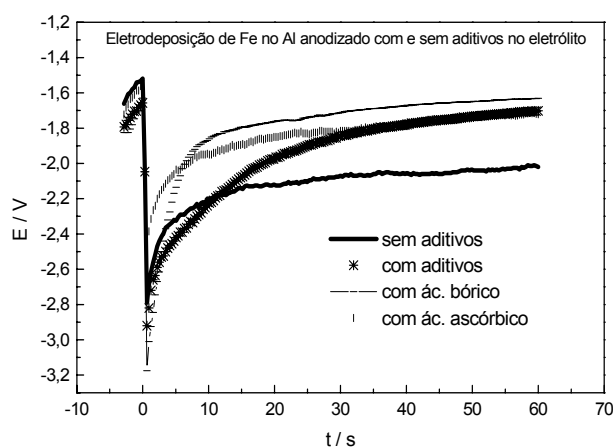


FIGURA 2: Cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição de ferro no alumínio anodizado em solução de $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4).6\text{H}_2\text{O}$ com e sem os aditivos $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ e H_3BO_3 , mantendo-se uma densidade de corrente constante de 33 mA cm^{-2} .

verde, com o passar do tempo (após 3 horas) vai se tornando alaranjada até chegar à cor marrom (1 dia depois), indicando a precipitação do FeOOH e diminuindo a concentração de Fe^{2+} no eletrólito. A diminuição da eficiência do processo é causada porque os íons Fe^{2+} presentes na solução são instáveis e normalmente se oxidam a Fe^{3+} , neste estágio, uma parte da corrente aplicada durante a eletrodeposição seria usada para a redução dos íons férricos a íons ferrosos de acordo com a equação 1 [19]:



A variação do potencial nos primeiros 30 segundos de eletrodeposição apresentou comportamento distinto quando o eletrólito continha a mistura dos aditivos, isso estaria indicando uma ação sinérgica dos dois aditivos no momento da eletrodeposição (figura 2).

Foram obtidas imagens por MEV com EDS das amostras de alumínio anodizado após a eletrodeposição de ferro com e sem os aditivos (figura 3). Os espectros de EDS das regiões mais claras dessas imagens obtidos por fluorescência de raios-X indicam a presença de ferro.

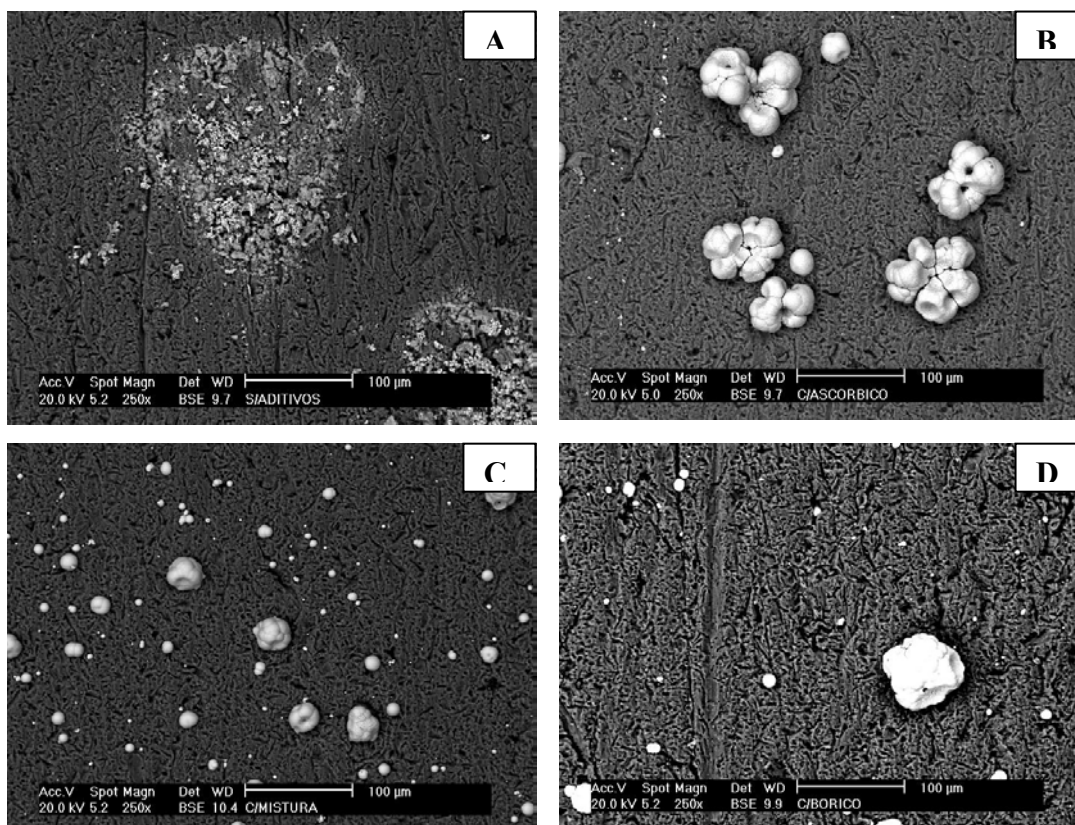


FIGURA 3: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do alumínio anodizado após eletrodeposição de ferro por corrente pulsada por 60 s com eletrólito $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,31 \text{ mol L}^{-1}$ sendo (A) sem os aditivos, (B) com H_3BO_3 $0,65 \text{ mol L}^{-1}$, (C) com H_3BO_3 $0,65 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ e (D) com $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $0,06 \text{ mol L}^{-1}$.

Como pode ser observado na micrografia mostrada na figura 3-A, o aspecto da superfície do óxido de alumínio que sofreu eletrodeposição de ferro com eletrólito sem os aditivos é diferente das demais imagens, enquanto que nas demais imagens (figuras 3-B, 3-C e 3-D) os depósitos de ferro se apresentam em formato nodular, formato conhecido por ser característico dos depósitos de ferro puro e indicado nos espectros EDS como ferro, a figura 3-A apresenta aspecto diferente, indicando a presença de óxido de ferro no lugar do ferro.

Os cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição (figura 2) apresentaram ao longo de toda sua extensão oscilações, indicando alguma alteração no processo, provavelmente a oxidação do ferro na superfície do óxido anódico e a formação de FeOOH , as mesmas curvas construídas com a presença de ácido bórico no eletrólito não apresentaram oscilações. No espectro mostrado na figura 3-B, referente à imagem do alumínio anodizado com ferro eletrodepositado em

eletrólito com ácido bórico como aditivo, fica evidente a diminuição da intensidade do pico do oxigênio, indicando que o ácido bórico inibe a oxidação do ferro na superfície do substrato.

Outra observação que pode ser feita a partir das micrografias da figura 3 é que para o mesmo tempo de deposição, 60 segundos, o ferro após a deposição com a mistura dos aditivos no eletrólito está distribuído mais homogêneaemente que nas demais imagens, isso foi observado em toda extensão da amostra analisada.

O aspecto da superfície do óxido observado a olho nu também foi modificado, na superfície do óxido com ferro eletrodepositado sem aditivos são observados pontos amarelados (indício da provável formação de FeOOH na superfície), já com aditivos, esses pontos não são visíveis.

Durante o processo de eletrodeposição, parte dos íons Fe^{2+} presentes na solução são eletrodepositados na superfície do substrato, porém é bastante conhecido que o ferro em meio ácido é estável na forma de Fe^{3+} , e devido ao baixo pH do eletrólito que foi medido (3,5), grande parte dos íons Fe^{2+} se oxidam a Fe^{3+} provavelmente na forma de um sólido gelatinoso FeOOH. Parte do FeOOH formado se precipitaria, e outra parte seria adsorvida na superfície do substrato, formando filmes que bloqueiam o sítio ativo na superfície do alumínio anodizado, esta interpretação está de acordo com a literatura [20]. A eletrodeposição de ferro seria retardada pelo gasto dos íons Fe^{2+} na reação de oxidação na própria solução, causando a falta de íons Fe^{2+} próximo à interface substrato/solução; e por causa da adsorção preferencial do hidróxido de ferro na superfície do substrato em relação ao ferro metálico, e pelo gasto da corrente na redução dos íons Fe^{3+} a íons Fe^{2+} próximo à superfície do eletrodo (equação 2). Isto está de acordo com o que foi estudado por outros pesquisadores [13,14,17-19]

Portanto, de acordo com os resultados obtidos nos cronopotenciogramas, nas imagens de MEV com EDS e nas imagens óticas, a maior eficiência de eletrodeposição foi obtida utilizando-se o eletrólito com a mistura dos aditivos ácido bórico e ácido ascórbico.



Influência do regime de eletrodeposição (por CC e CP) no teor de ferro da camada anódica

A eletrodeposição por corrente pulsada é conhecida por formar melhores depósitos, mais compactos e com menor quantidade de impurezas [21], por esta razão foi estudado o efeito da eletrodeposição de ferro por corrente pulsada no presente trabalho, variando-se os ciclos de trabalho (DC) no teor de ferro da camada anódica.

Esta parte do estudo tem como objetivo determinar o melhor tempo de eletrodeposição para a obtenção de um filme com grande quantidade de ferro no interior dos poros da camada anódica.

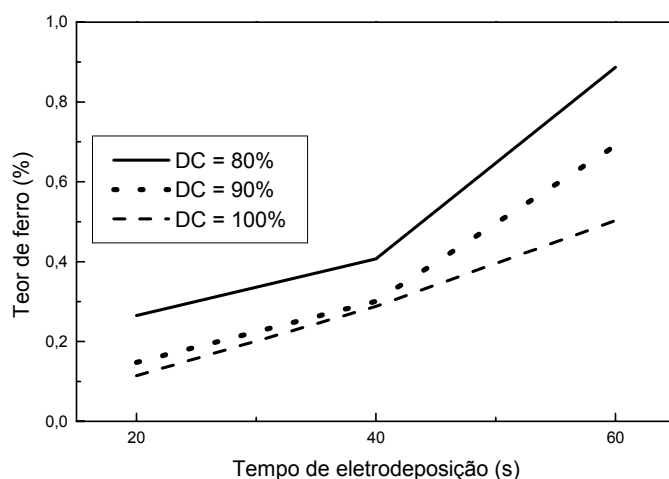


FIGURA 4: Teor de ferro na camada anódica por FRX. Todos os filmes foram anodizados por controle de potencial com eletrólito H_3PO_4 0,65 M + H_2SO_4 0,85 M, $t = 40$ min., $T = 20^\circ C$, $E = 23$ V, com ferro eletrodepositado galvanostaticamente em eletrólito $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0,31 mol L^{-1} + $C_6H_8O_6$ 0,06 mol L^{-1} + H_3BO_3 0,65 mol L^{-1} , $i = 33$ mA cm^{-2} à T ambiente.

De acordo com os dados mostrados na figura 4, eletrodeposições por CP permitem maior quantidade de ferro abrigado no interior dos poros. Assim, para o objetivo deste trabalho a eletrodeposição por CP com DC=80% foi mais favorável.

Conforme o esperado e obtido por FRX (figura 4), quanto maior o tempo de eletrodeposição, maior o teor de ferro na camada anódica. De acordo com o observado em micrografias eletrônicas de superfície, o melhor tempo de eletrodeposição para que o ferro não ocupe a superfície do alumínio anodizado, mas preencha os poros é de 60 s com ciclo de trabalho de 80%.

Preparação dos nanofios de ferro

Assim, nas amostras da liga de Al 6063 anodizadas por controle de potencial por corrente contínua, aplicando-se um potencial final de 23 V, a 20°C em eletrólito H_2SO_4 0,85 mol L⁻¹ + H_3PO_4 0,65 mol L⁻¹ durante 40 minutos, foi eletrodepositado o ferro galvanostaticamente por corrente pulsada DC=80%, em eletrólito $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,31 mol L⁻¹ com os aditivos H_3BO_3 0,65 mol L⁻¹ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0,06 mol L⁻¹ a temperatura ambiente por 60 s.

Após a eletrodeposição a amostra foi dissolvida em solução de NaOH 2 mol L⁻¹. Da solução resultante, os nanofios foram coletados com o auxílio de um ímã, utilizando uma fita adesiva que foi usada para revestir o ímã que foi aproximado da solução, atraindo os nanofilamentos. A fita adesiva com os nanofios foi observada em imagem obtida por MEV com EDS. Os nanofilamentos observados na figura 5 foram caracterizados como sendo de ferro nos espectros mostrados na figura 6. Nesse espectro é detectada a presença do alumínio e oxigênio (proveniente do óxido anódico ou do alumínio metálico), sódio (da solução de NaOH empregada na dissolução do material), ouro (proveniente do recobrimento feito para a observação do MEV) e destacadamente o ferro (dos nanofios).

Como os poros serviram como matriz para a preparação dos nanofios, as dimensões dos nanofios correspondem às dimensões internas dos poros do óxido anódico, observando-se a imagem da figura 5, eles possuem cerca de 70 nm de diâmetro.

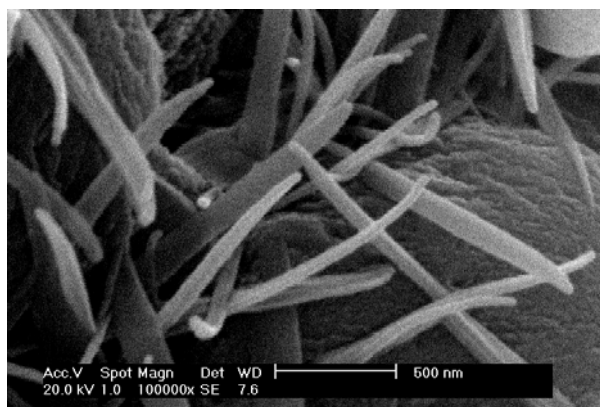


FIGURA 5: Imagem por microscopia eletrônica de varredura dos nanofios de ferro preparados em matriz de óxido anódico.

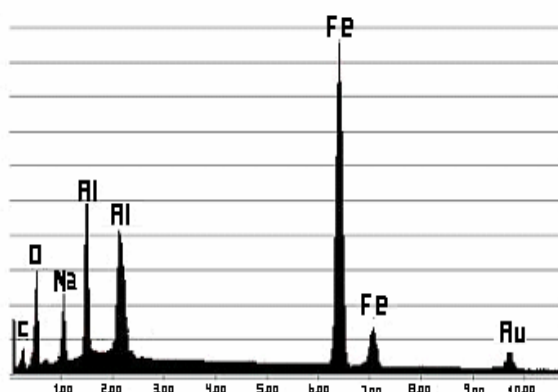


FIGURA 6: Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS). da imagem mostrada na figura 5.

CONCLUSÕES

As condições de eletrodeposição de ferro que proporcionaram melhores depósitos e com maior concentração desses no interior dos poros do óxido anódico foram com eletrólito sulfato ferroso amoniacal com a mistura dos aditivos ácido bórico e ácido ascórbico, por corrente pulsada com DC = 80% e durante 60 s.

Os nanofios de ferro foram preparados, e esse resultado é de importância tecnológica, por ser uma forma simples e razoavelmente barata para preparar nanofios, não necessitando de equipamentos sofisticados, ou reagentes caros, simplesmente utilizando técnicas eletroquímicas.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. DIMOGERONTAKIS, T.; KOMPOTIATIS, L.; KAPLANOGLU, I. Oxygen evolution during the formation of barrier type anodic film on 2024-T3 aluminium alloy. **Corros. Sci.**, v. 40, n. 11, p. 1939-1951, 1998.
2. CANNEY, S.A.; VOS, M.; KHEIFETS, A.S.; GUO, X.; MCCARTHY, I.E.; WEIGOLD, E. Electron momentum spectroscopy studies on the oxidation of aluminium. **Surf. Sci.**, v. 382, n.1/3, p. 241-257, 1997.

3. DELL'OCA, C.J.; FLEMING, P.J. Initial Stages of Oxide Growth and Pore Initiation in the Porous Anodization of Aluminum. **J. Electrochem. Soc.** v.123, n.10, p.1487, 1978.
4. PATERMARAKIS, G. Transport phenomena inside the pores involved in the kinetics and mechanism of growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium. **J. Electroanal. Chem.**, v. 404, n. 1, p. 69-76, 1996.
5. YANG, S.; ZHU, H.; DONGLIANG, Y.; ZHIQIANG, I.; SHAOLONG, T.; YOUWEI, D. Preparation and magnetic property of Fe nanowire array. **J. Magnetism and Magnetic Mater.**, v. 222, n. 1/2, p. 97-100, 2000.
6. PRESTON, C.K.; MOSKOVITS, M. Optical characterization of anodic aluminum oxide films containing electrochemically deposited metal particles, 1. Gold in phosphoric acid anodic aluminum oxide films. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 8495-8503, 1993.
7. MASUDA, H.; MIZUNO, T.; BABA, N.; OHMORI, T. Fabrication of Pt microporous electrodes from anodic porous alumina and immobilization of GOD into their micropores. **J. Electroanal. Chem.**, v. 368, n. 1/2, p. 333-336, 1994.
8. MEI, Y.F.; HUANG, G.S.; LI, Z.M.; SIU, G.G.; RICKY, K.Y. FU; YANG, Y.M.; WU, X.L., TANG, Z.K., CHU, P.K. Formation of Si-based nano-island array on porous anodic alumina. **Acta Materialia**, v. 52, p. 5633-5637, 2004.
9. JAGMINAS, A.; LICHUSINA, S.; KURTINAITIENE, M.; SELSKIS, A. Concentration effect of the solutions for alumina template AC filling by metal arrays. **Appl. Surf. Sci.**, v. 211, n. 1/4, p. 194-202, 2003.
10. SUH, J.S.; LEE, J.S., KIM, H. Linearly joined carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 123, n. 3, p. 381-383, 2001.
11. ROCCO, M.C. Reviews of national research programs in nanoparticle and nanotechnology research. Nanoparticle and nanotechnology research in the U.S.A. **J. Aerosol. Sci.**, v.29, n.5/6, p. 749-760, 1998.
12. PROVAZI, K.S. **A influência do ferro e do óxido de cério sobre a condutividade elétrica e a resistência à corrosão do alumínio anodizado.** 2006. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
13. KANAGARAJ, D.; VINCENT, S.; NAGASIMHAN, V.L. Advantages of pulse anodizing of aluminium alloys. **International Symposium on Industrial Metal Finishing**, Karaikudi, India, 1-5, Fevereiro, p. 163-165, 1989.
14. ZECH, N.; LANDOLT, D. The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni---Fe plating electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 21, p. 3461-3471, 2000.

15. PONTIFEX, G. H.; ZHANG, P.; WANG, Z.; HASLETT, L.; ALMAWLAWI, D.M.; MOSKOVITS, M., STM Imaging of the Surface of Metal Particles Formed in Anodic Oxide Pores, **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 9989-9993, 1991.
16. M. MATLOZ, J. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v.140, n. 8, p. 2272-2279, 1993.
17. HORKANS, J. Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe. **J. Electrochem. Soc.**, v. 128, n. 1, p. 45-49, 1981.
18. KIELING, V. C. Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys. **Surf. Coat. Tech.**, v. 96, n. 2/3, p. 135-139, 1997.
19. JENSEN, J.D.; GABE, D. R.; WILCOX, G.D. The practical realisation of zinc-iron CMA coatings. **Surf. Coat. Tech.**, v. 105, n. 3, p. 240-250, 1998.
20. TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis**. Heyden, London, 1982.
21. VILLANOVA, R.L.; DICK, L.F.P. Influência de parâmetros de processo de anodização na morfologia do óxido formado em ligas de alumínio AA 2024-T3. In: XIV SIBEE, **Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2004 – Teresópolis – RJ. CD de resumos do XIV SIBEE, 2004.

ANODIC FILM ON ALUMINIUM AS MATRIX FOR IRON NANOWIRES ELECTROCHEMICAL FORMATION

ABSTRACT

The porous oxide nature makes by aluminium and alloys anodizing makes possible the nanowires fabrication of various alloy or kind of metals. In the present work will be apresented the results of anodic matriz preparation on alloy Al 6063, using the electrolyte acid phosphoric and sulfuric mixture, in experimental conditions by conserving the good properties substract. The anodic matrix was used to electrochemical iron implantation. The additives use in the iron electroplating will be observed in funcction of iron electroplating quality on matrix and too of nox and iron concentration. For this study was used electrochemical and chemical techniques and scanning electron microscopy and optic microscopy.

Key-words: aluminium anodizing, pulsed electroplating, iron nanowires.