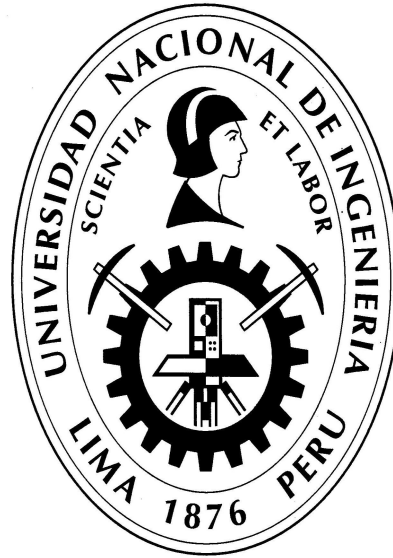


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



“INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE
ANODIZADO DEL ALUMINIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO
ANTICORROSIVO DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE ALUMINIO”

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
INGENIERÍA DE PROCESOS

PRESENTADO POR

ABEL FERNANDO VERGARA SOTOMAYOR

LIMA-PERÚ

2010

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE ANODIZADO DEL ALUMINIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE ALUMINIO

INDICE

INTRODUCCIÓN

CAPITULO I
PROCESO DE ANODIZADO

	Página
1.1.- Proceso de Anodizado	3
1.2.- Tratamiento de superficie	3
1.2.1.- Tratamiento mecánico	5
1.2.2.- Desengrasado	5
1.2.3.- Decapado	6
1.2.4.- Soda	7
1.2.5.- Neutralizado	8

CAPITULO II
MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA DEL ÓXIDO DE ALUMINIO

2.1.- Morfología de la película de Al_2O_3	9
2.2.- Mecanismo de formación de la película del Al_2O_3	10
2.3.- Inclusión del electrólito y contenido de agua en la película de óxido	12
2.4.- Espesor de la capa de óxido	14

CAPITULO III
FACTORES QUE AFECTAN LA NATURALEZA Y PROPIEDADES DEL RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO DE ALUMINIO

3.1.- Influencia del metal base	17
3.2.- Influencia del electrólito	21
3.3.- Influencia de las condiciones de operación del anodizado	
3.3.1.- Concentración del electrólito	23
3.3.2.- Temperatura del electrólito	26
3.3.3.- Agitación	29
3.3.4.- Densidad de corriente	29
3.3.5.- Duración del proceso de anodizado	32

3.3.6.- Concentración de aluminio disuelto	32
3.3.7.- Aumento de la temperatura durante el proceso de anodizado	34
3.4.- Sellado del recubrimiento	35

CAPITULO IV SELLADO DEL RECUBRIMIENTO

4.1.- Determinación de los parámetros del sellado hidrotérmico. El efecto del tiempo, temperatura y pH	38
---	----

CAPITULO V CONTROL DEL RECUBRIMIENTO ANÓDICO DEL ÓXIDO DE ALUMINIO

5.1.- Control de la película del óxido de aluminio	41
5.2.- Aspecto de la superficie	41
5.2.1.- Evaluación de la superficie del óxido	42
5.3.- Espesor del recubrimiento	43
5.3.1.- Medición del espesor del recubrimiento	
5.3.1.1.- Método micrográfico	44
5.3.1.2.- Método gravimétrico	44
5.3.1.3.- Método de corrientes inducidas	45
5.4.- Calidad del sellado	45
5.4.1.- Evaluación de la calidad del sellado	46
5.4.1.1.- Ensayo de la gota del colorante	46
5.4.1.2.- Ensayos de inercia a la acción ácida	46
5.4.1.3.- Medidas de impedancia o de admitancia del recubrimiento ..	48

CAPITULO VI IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

6.1.- Impedancia electroquímica	49
6.2.- Proceso de corrosión simple	53
6.3.- Control por difusión	56
6.4.- Control por inductancia	58
6.5.- Caracterización de la capa porosa del aluminio	59

CAPITULO VII

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1.- Preparación de la probeta	63
7.2.- Proceso de anodizado	63
7.2.1.- Pre-tratamiento de la superficie de aluminio	63
7.2.2.- Anodizado	65
7.2.3.- Sellado	70
7.2.4.- Resultados experimentales del proceso de anodizado	70
7.2.5.- Discusión de los resultados experimentales del proceso de anodizado	75
7.3.- Prueba de Impedancia Electroquímica	
7.3.1.- Medición de la Resistencia de Polarización R_p	86
7.3.2.- Discusión de los resultados experimentales de Impedancia Electroquímica	94
CONCLUSIONES	101

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS

ANEXO I

Principales propiedades de las aleaciones de aluminio

ANEXO II

Condiciones de operación

ANEXO III

Medición de espesor

ANEXO IV

Preparación de la solución de H_2SO_4

ANEXO V

Ensayo de Impedancia Electroquímica

ANEXO VI

Diagrama de Bode del óxido de aluminio sellado

ANEXO VII

Diagrama de Bode del óxido de aluminio sin sellado

ANEXO VIII

Circuito Eléctrico de una capa de óxido de aluminio sellado

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE ANODIZADO DEL ALUMINIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE ALUMINIO

RESUMEN

Este trabajo de tesis trata de un detallado estudio del proceso de anodizado del aluminio, siguiendo el mismo procedimiento que se realiza a nivel industrial. Se determinó como variables de operación de mayor influencia los siguientes parámetros: concentración de la solución ácida, temperatura y densidad de corriente, manteniendo constante el tiempo de operación, el cual fue de 45 minutos. El objetivo del trabajo es establecer el rango óptimo de estas variables, que permita obtener una película de óxido de aluminio, donde se mantenga su apariencia estética pero también posea una alta resistencia a la corrosión después del proceso de sellado.

El proceso de anodizado se realizó usando una solución acuosa de H_2SO_4 . La superficie de las placas de aluminio usadas para el anodizado fueron tratadas químicamente con el fin de eliminar las marcas de la extrusión inherente al proceso de producción de las mismas, y eliminar el óxido de aluminio que se produjo al tener contacto el aluminio con el medio ambiente.

Como material de partida, para el experimento, se utilizó una aleación de aluminio denominada Al 6063, que es el mismo material utilizado en la industria peruana para producir perfiles ya sean en forma plana o angular, y sobre la cual se realiza un proceso de anodizado.

Los cambios de variables del proceso de anodizado que se consideraron en este estudio fueron: densidad de corriente (1; 1,5; 2 A/dm^2), temperatura (15; 20; 25°C) y concentración (10; 15; 20%) de la solución H_2SO_4 . Se estableció la influencia de estas variables y las condiciones más adecuadas para la formación de la película de óxido de aluminio poroso que presentó la mayor resistencia a la corrosión, luego que las películas de óxido de aluminio fueron selladas durante 30 minutos. Para determinar el efecto sobre esta resistencia se utilizó el ensayo de Impedancia Electroquímica.

INFLUENCE OF OPERATING VARIABLES OF ALUMINUM ANODIZING PROCESS ON THE CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM OXIDE FILM

ABSTRACT

This thesis is a detailed study of the aluminum anodizing process, following the same procedure done on an industrial scale. The variables were identified as the most influential in the operation with the following parameters: concentration of the acid solution, temperature and current density at constant time operation, which was of 45 minutes. The study aims to establish the optimum range to obtain a film of aluminum oxide, which retains its aesthetic appeal but also possesses a high corrosion resistance after sealing process.

The anodizing process was performed using an aqueous solution of H_2SO_4 . The surface of the aluminum plates were used for anodizing the chemically treated to remove the marks of the extrusion process inherent in producing them. The removal of the aluminum oxide is produced by contact with the medium aluminum environment.

As starting material for the experiment, we used an aluminum alloy called Al 6063, which is the same material used in the Peruvian industry to produce profiles in either flat or angular, and which performs a process of anodizing.

The changes in the anodizing process variables that were considered in this study were: current density (1; 1,5; 2 A/dm^2), temperature (15; 20; 25°C) and concentration (10; 15; 20%) of the H_2SO_4 solution. Having established the influence of these variables and which were the most suitable for film formation of porous aluminum oxide with the greatest resistance to corrosion, then the aluminum oxide films were sealed for 30 minutes. To determine the effect on this resistance the Electrochemical Impedance Test was used.

INTRODUCCIÓN

El aluminio como metal, cuando es expuesto al ambiente se empieza a oxidar, produciendo una disminución en su resistencia mecánica así como en el deterioro de su apariencia estética. Para evitar y controlar esta situación se realiza el denominado proceso de anodizado, que se denomina así debido a que el aluminio se convierte en el ánodo electrolítico, y esto lo diferencia de la galvanoplastia, en que el material de trabajo puede o no estar conformando el electrodo.

El proceso de anodizado consiste en la conversión anódica de la superficie de aluminio formando una película de óxido de aluminio porosa; a esta película de óxido de aluminio, de acuerdo al procesamiento aplicado para su obtención, se le caracteriza y se determina su resistencia a la corrosión. El aluminio anodizado puede obtenerse a partir de una amplia variedad de electrolitos, empleando diferentes condiciones de operación, como : concentración de los electrolitos, presencia de los aditivos, temperatura, voltaje, densidad de corriente y tiempo de operación [9].

De acuerdo a las condiciones empleadas en el proceso, pueden variarse las propiedades finales del material resultante (aluminio anodizado).

Actualmente en el Perú hay un sin número de construcciones como supermercados, grandes complejos habitacionales, que son construidos en tiempo cortos, donde los acabados son en base a aluminio anodizado, no solo porque destaca como material, desde el punto de vista estético, sino también por sus propiedades mas singulares como son: su resistencia a la corrosión y su baja densidad, las cuales han permitido tener un material con menores cargas mecánicas y mayor durabilidad, que son deseables en toda construcción civil.

Esta tesis tiene como objetivos:

- 1.- Estudiar a nivel laboratorio el proceso de anodizado, siguiendo el procedimiento que se realiza a nivel industrial.
- 2.- Determinar los parámetros del proceso y el rango de variación óptimo de los mismos, que permitan formar la película de óxido de aluminio y que presenten la mayor resistencia a la corrosión mediante el método de Impedancia Electroquímica.

Aunque no es el objetivo de este proyecto de tesis el estudio del método de impedancia electroquímica que se utiliza para medir Resistencia de Polarización :

- 1.- Resulta ser una técnica para obtener valores de la resistencia a la corrosión del óxido de aluminio más representativos que cualquier otra técnica de medición por métodos electroquímicos.
- 2.- Este método puede ser usado para cualquier tipo de material, por lo que sus limitaciones son mucho menores que cualquier otro método electroquímico de medición.
- 3.- El tiempo que necesita para realizar las mediciones de resistencia a la corrosión es bastante corto con respecto a otros métodos electroquímicos u otros métodos. Por lo que puede servir como control de calidad de cualquier material en cualquier tipo de industria.

CAPÍTULO I

PROCESO DE ANODIZADO

El proceso de anodizado, consiste en producir una película de óxido de aluminio sobre la superficie metálica de aluminio en forma de recubrimiento, en un medio electrolítico y con la intervención de una fuente externa de corriente eléctrica. Si la fuente es de corriente continua, se conecta el polo positivo de la fuente al aluminio en la que se forma la película .

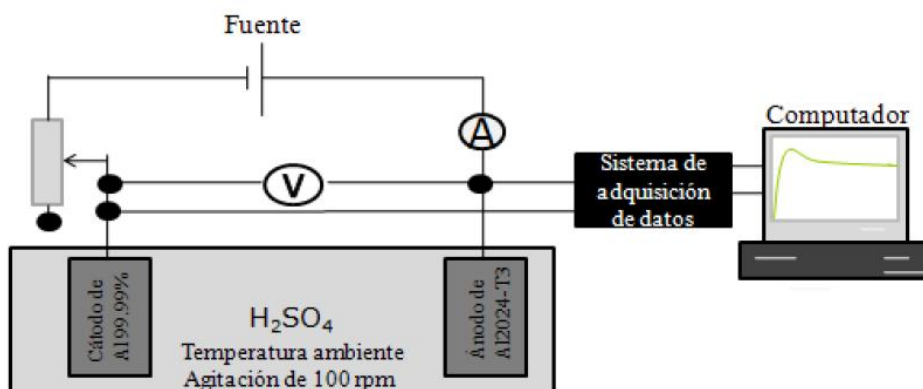


Figura 1.1.- Celda electrolítica del anodizado

La figura 1.1, muestra el sistema con dos electrodos de aluminio conectados a la fuente de corriente continua. El voltímetro y el amperímetro son colocados en paralelo y en serie respectivamente, con respecto a los electrodos, completando así el circuito eléctrico. El electrolito en la celda pueden ser los ácidos : sulfúrico diluido, crómico, oxálico o fosfórico; o una combinación de ellos, siendo el ácido sulfúrico el que mayormente se emplea.

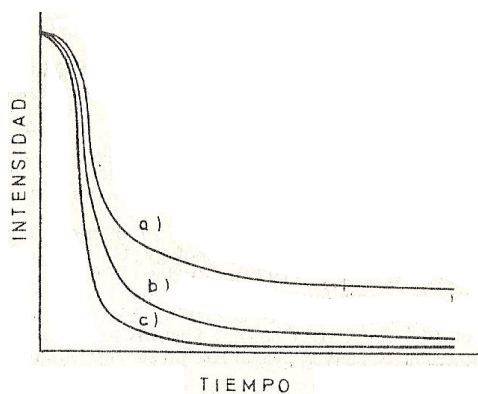


Figura 1.2.- Formación de la capa barrera en distintos electrolitos. La corriente es mayor o menor según la actividad del electrolito sea : a.- grande b.- moderada c.- pequeña [1]

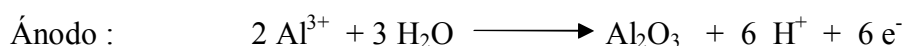
La Figura 1.2, muestra que cuando un voltaje se establece entre los electrodos para proceder al anodizado, la intensidad de corriente inicial disminuye paulatinamente, hasta una intensidad de corriente que permanece prácticamente constante durante todo el proceso electrolítico; esta corriente varía su valor dependiendo de la actividad del electrolito.

Tabla 1.1.- Condiciones de operación usuales para producir películas de óxido de aluminio [1]

Electrolito	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Espesor de película (µm)	Apariencia
Acido Sulfúrico 10-15% peso	15-24	10-22	1-3	3-50	Transparente o blanco
Acido Crómico 3-10% peso	30-40	30-50	0,3-0,4	2-8	Gris opaco
Acido Oxálico 3-8% peso	20-40	30-60	1-3	10-60	Amarillo transparente

La tabla 1.1, nos provee los rangos de condiciones de operación para realizar el proceso de anodizado del aluminio en diferentes electrolitos.

Las reacciones que se producen sobre la superficie de los electrodos son :



Como se observa en la reacción anterior, en el ánodo se forma un óxido de aluminio (Al₂O₃), donde el espesor está entre 5 a 25 µm (micrones), y cuyo valor depende de las condiciones de operación, como la temperatura, concentración del electrolito y densidad de corriente.

En general, la importancia de esta película de Al₂O₃ sobre el aluminio es que es utilizado como un recubrimiento de protección frente a la corrosión del medio ambiente, y además permite mejorar el aspecto superficial del material, dándole mejor apariencia estética, necesaria para la arquitectura y la decoración.

1.1.- Proceso de Anodizado

El aluminio tiene un potencial normal de -1,66 voltios, por lo que al contacto con el aire, la superficie del aluminio y sus aleaciones forman espontáneamente una capa fina de óxido de aluminio (10^{-4} μm), esta capa le confiere cierto grado de protección al aluminio. Sin embargo la estabilidad de esta capa en ambientes corrosivos se ve afectada. Es por eso que para conferirle una protección estable al aluminio se realiza un proceso de anodizado.

Como se aprecia en el diagrama de flujo del proceso de anodizado (Figura 1.3), antes de realizar el anodizado propiamente, se aplican sobre la superficie del aluminio ciertos tratamientos de superficie, como el mecánico o desengrasado y el decapado.

1.2.- Tratamiento de superficie

El carácter metálico y la apariencia natural de la superficie del aluminio, no será la misma por la película de óxido de aluminio, es por eso que se realiza un tratamiento previo de la superficie del aluminio para obtener el acabado superficial deseado. Por ejemplo, puliendo se eliminan irregularidades en la superficie como rayaduras y manchas.

El acabado de la superficie del aluminio se puede obtener por un tratamiento mecánico o químico. Estos pueden ser : pulido mecánico, pulido químico, abrillantado químico, etc.

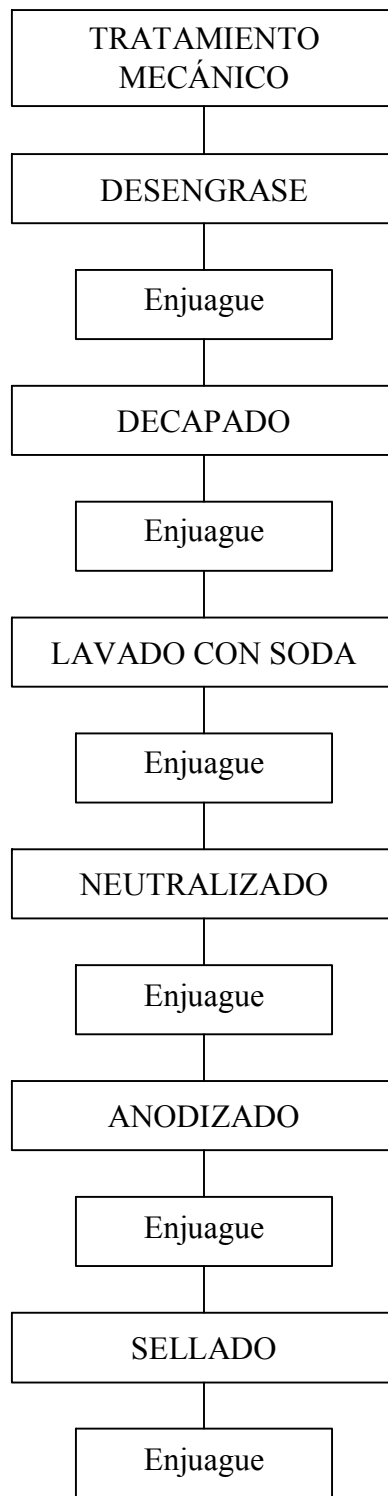


Figura 1.3.- Diagrama de flujo del proceso de anodizado [2]

1.2.1.- Tratamiento mecánico

Las planchas o perfiles de aluminio cuando salen de la extrusora (en su proceso de fabricación) quedan marcadas, por la presión que se ejerce sobre estos materiales en su superficie, de ahí la necesidad de realizar un proceso mecánico, que elimine estas marcas. Estas pueden ser :

- a.- Pulido con cepillo de algodón
- b.- Lijado con bandas de lija
- c.- Gratado con cepillo metálico
- d.- Otros tipos de pulido

Por el lijado se obtiene una superficie relativamente uniforme y algo opaca, y se pueden eliminar eventuales fallas en la superficie.



Figura 1.4.- Maquina pulidora industrial

1.2.2.- Desengrasado

Este proceso consiste en retirar los residuos orgánicos como la grasa y aceite, que pudieran haber recibido la plancha o perfil de aluminio, desde la extrusión hasta la planta de anodizado; así como en los diferentes procesos mecánicos tales como estirado, corte, envejecido, huella de los operarios al transportar etc.

En el proceso de desengrasado generalmente se utiliza una solución ligeramente alcalina de un pH entre 9-11, y entre 50-80°C de temperatura, donde es introducido el aluminio para limpiarlo totalmente.

Existen diversas soluciones típicas para el desengrase del aluminio, tal como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2.- Soluciones típicas para el desengrase del aluminio [3]

Método	Composición (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Solvente orgánico	Tricloroetileno Percloroetileno	Temperatura ambiente Vapor Líquido en ebullición	-
Agentes activos de superficie	Jabón Detergente sintético	20-80	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄ (5-25)	60-80	1-3
Electrolítico	Hidróxido de sodio (1-2)	20	0.5
Fosfato	Carbonato de sodio Fosfato Agente activo de superficie	20-70	0.5-3
Alcalino	Hidróxido de sodio (5-20)	40-80	-

1.2.3.- Decapado

Después del desengrase se obtiene aún todavía una superficie satinada o mate, y que con pequeñas raspaduras y rayaduras que se producen en la fabricación, no pueden ser eliminadas completamente.

Después de haber enjuagado las piezas generalmente se hace el decapado con soluciones (eliminación de una capa fina de óxido de aluminio), que van desde los decapados ácidos hasta los decapados alcalinos. Inclusive los decapados denominados largo tiempo.

La Tabla 1.3, muestra que los baños incluyen principalmente cloruros y fluoruros. Los iones cloruro y fluoruro funcionan a veces como iones libres, y no como iones hidratados sobre superficies metálicas. Estos iones también pueden romper la

película delgada de óxido natural sobre la superficie metálica. Estas propiedades especiales de los iones cloruro y fluoruro, pueden dar un acabado mate o producir picaduras de corrosión de la superficie metálica.

Tabla 1.3.- Decapado químico del aluminio [3]

Sustancias	Concentración (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Hidróxido de sodio	5-25	50-70	1-10
Fluoruro de amonio Sulfato de amonio	5-15 10	18-20	2-3
Hidróxido de sodio Fluoruro de sodio	5-10 4	80-100	1-3
Cloruro de amonio Cloruro de calcio Acido clorhídrico	35 4 25	20-50	0.5-1
Acido fosfórico Cloruro de hierro	50-70 30-50	80-100	1-2
Fluoruro de amonio	3-5	20-40	1-5

Los decapantes en general, son mezclas de hidróxido de sodio, carbonatos y aditivos.

Los aditivos sirven para que las superficies del metal sean humedecidas uniformemente y obtener así una superficie uniforme. La soda cáustica disuelve el aluminio liberando hidrógeno y formando aluminato de sodio. Si el aluminato de sodio no puede ser mantenido en la solución entonces se forman las llamadas piedras (hidratos de óxido de aluminio).

1.2.4.- Soda

Esta solución es de alta concentración, que tiene como función principal: atacar profundamente a los perfiles con el objetivo de desprender los elementos que no reaccionaron en el decapado. Este ataque se realiza en unos 3 segundos.

1.2.5.- Neutralizado

Después de los procesos de decapado en álcali y soda, los perfiles se cubren de una capa de gris a negra, y esta se retira y se neutraliza con una solución diluida de ácido nítrico por una simple inmersión a temperatura ambiente. Posterior a este proceso es necesario enjuagar para que no quede nada de ácido sobre la superficie de aluminio.

La capa gris a negra, se forma debido a impurezas o aleación de Si, Mg, Fe, o Cu que están incluidas en el aluminio, y que se han depositado sobre la superficie. La superficie de aluminio es limpiada con la finalidad de eliminar estas impurezas, por inmersión en una solución acuosa de ácido nítrico 30% en un corto tiempo.

Una solución acuosa de ácido sulfúrico a la que se añade el peróxido de hidrógeno, también puede ser utilizada para sacar esta capa gris a negra (desmutting).

El ácido nítrico ha sido utilizado en el pasado como agente neutralizante por las razones mencionadas, actualmente su uso ha sido restringido . Cuando se neutraliza con el ácido nítrico, el ión nitrato (NO_3^-) puede pasar a la solución de ácido sulfúrico del aluminio anodizado, obstaculizando la formación del óxido de aluminio. Al igual que los iones cloruro, el ión NO_3^- causa picaduras de corrosión en la película de óxido de aluminio durante la electrólisis.

CAPÍTULO II

MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA DEL ÓXIDO DE ALUMINIO

2.1 .- Morfología de la película de Al_2O_3

El aluminio tiene una alta afinidad química con el oxígeno, por lo tanto, el Al_2O_3 puede formarse fácilmente. Si el aluminio puro estuviera expuesto al aire, una película delgada de óxido de unos pocos angstroms (1 angstrom es 10^{-8} cm) se formaría en la superficie del aluminio. Esta película de óxido se llama " película de óxido formado al aire" o "película de óxido natural". El espesor de la película de óxido formada a la atmósfera es muy delgada, por lo tanto, no se puede utilizar como una película protectora para prevenir la corrosión.

Con el proceso de anodizado, a medida de que se forma la película de Al_2O_3 , se produce una disminución rápida de la intensidad de corriente (ver Figura 1.2), que alcanzaría un valor nulo si la película inicial formada fuese totalmente aislante. A esta película se denomina película barrera.

Dependiendo del tipo de electrolito y manteniendo constante la densidad de corriente y las otras condiciones de trabajo como la temperatura y el voltaje, se forma una película barrera que alcanza un espesor límite y sobre ella se forma la película de óxido de aluminio, porosa y continua (ver Figura 2.1). Este carácter poroso de la película permite que el espesor aumente en el tiempo hasta valores elevados y variables, mientras que la película barrera permanece con un espesor prácticamente constante durante todo el proceso de anodizado. La oxidación y la disolución del aluminio se producen a través de los poros; naturalmente, la existencia de la película indica que la velocidad de oxidación es superior a la de la disolución.

La película barrera es relativamente aislante y posee un espesor muy pequeño que depende de la tensión aplicada en el proceso de oxidación, de aproximadamente $1,4 \times 10^{-3}$ μm por voltio, que permanece más o menos constante a lo largo de todo el proceso de oxidación.

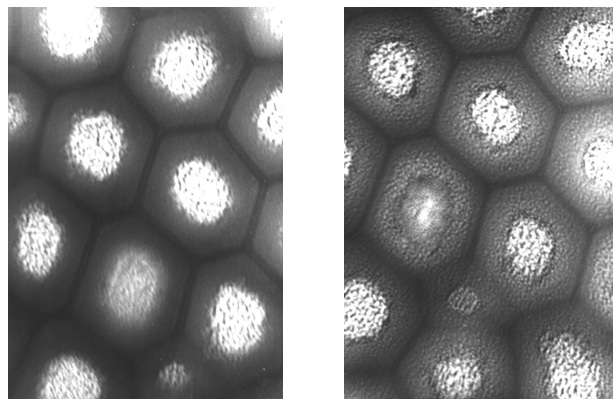
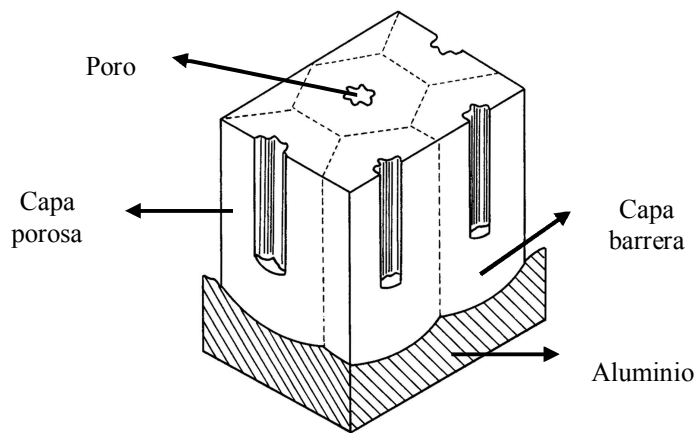


Figura 2.1.- Representación clásica de la estructura celular y hexagonal de la película de Al_2O_3 y las vistas micrográficas de microscopía electrónica de transmisión, para distintos tiempos de exposición al haz de electrones [4].

Los hechos experimentales observados en el electrodo de aluminio, durante el anodizado u oxidación anódica, se explican, pero el verdadero mecanismo que los gobierna, como el origen y desarrollo de los poros y en general la formación del recubrimiento de óxido, todavía aún es objeto de estudio.

2.2.- Mecanismo de formación de la película del Al_2O_3

Dado el tipo de electrolito, la "película de óxido tipo barrera" o "película de óxido porosa" se pueden formar durante el anodizado de aluminio. Si el aluminio es anodizado en soluciones neutras, como la obtenida por mezcla de ácido bórico y de borato de sodio (pH de 5 a 7) o soluciones de tartrato de amonio, ácido cítrico, ácido maleico, ácido glicólico, se forma una película de óxido tipo barrera. La capacidad de estas soluciones para disolver el

óxido de aluminio es débil, de este modo, una película fina de óxido se forma sobre la superficie de aluminio. El espesor de la película de óxido tipo barrera depende del voltaje durante el anodizado del aluminio. Una de las características de las películas de óxido tipo barrera es que el espesor de dicha película no se ve afectada por el tiempo de la electrólisis o la temperatura del electrolito, a diferencia de las películas de óxido poroso.

Si el aluminio es anodizado en soluciones ácidas, como ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido fosfórico, ácido oxálico etc., se forma tanto la capa barrera como la película de óxido porosa.

El espesor de la capa porosa depende de factores tales como el tiempo del anodizado, la densidad de corriente y temperatura del electrolito. Si el tiempo del anodizado es prolongado, y la densidad de corriente es más alta, mayor será el espesor de la capa porosa. En otras palabras, cuanto mayor sea la carga eléctrica (densidad de corriente \times tiempo de anodizado), mayor es el espesor de la capa porosa. Cabe destacar que este espesor es menor que el espesor teórico calculado por la Ley de Faraday (el peso obtenido por deposición durante la electrólisis es directamente proporcional a la carga eléctrica).

Si la temperatura del baño electrolítico es baja, el crecimiento de la película de óxido es buena y dura. Una película de óxido formada en un baño de ácido sulfúrico a 0°C por anodizado de aluminio se llama "anodizado de película dura". A temperaturas de 60°C a 75°C del baño electrolítico, la película de óxido formada es delgada y suave, y la superficie puede tener la apariencia de ser electrolíticamente pulido.

Si el aluminio es electrolizado a voltaje constante en un baño de ácido sulfúrico, la curva corriente-tiempo resulta como se muestra en la Figura 2.2.

Los aspectos físico químicos de la curva de la Figura 2.2, pueden ser explicados dividiendo la curva en cuatro zonas : a, b, c, d. En la zona a se forma, una capa barrera fina y homogénea sobre la superficie de aluminio. En la zona b, la superficie de la película de óxido se vuelve irregular debido a la expansión en el volumen de la capa de barrera. Cuando la superficie se vuelve irregular, la densidad de corriente se convierte en no uniforme. Por lo tanto, la densidad de corriente aumenta en los agujeros y disminuye en los lugares altos.

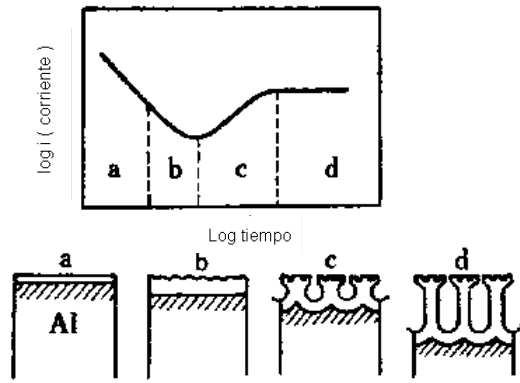
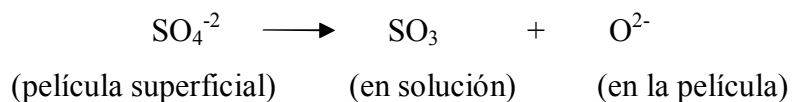


Figura 2.2.- Cambio del tipo de película barrera de compacta a porosa, en el inicio del anodizado del aluminio [3]

Los microporos son generados en los agujeros con gran densidad de corriente debido a la acción del campo eléctrico y la acción electrolítica del baño. El crecimiento del poro se detiene en algunos de los micro-poros, mientras continúa en otros poros. Esta reacción es la etapa en la zona c de la curva corriente-tiempo. En la zona d, el número de poros es constante, pero la profundidad de los poros aumenta rápidamente. Los microporos se forman en la película de óxido durante las etapas de reacción.

2.3.- Inclusión del electrolito y contenido de agua en la película de óxido [3]

Una película de óxido de aluminio formado en un baño de ácido sulfúrico contiene aniones sulfato en un exceso del 17% y el componente SO_3 en un 13%. El contenido del anión varía también en función de las condiciones de la electrólisis. Si la temperatura del baño es baja y la densidad de corriente es alta, el contenido de aniones sulfato aumenta. La siguiente reacción explica las razones del alto contenido del anión sulfato en la película de óxido formada por anodizado a baja temperatura :



En un baño de temperatura alta, el contenido de aniones sulfato en la película de óxido se reduce de acuerdo a la reacción mostrada.

Una película de óxido de aluminio que contiene el 13% de SO_3 , cuando es lavada por un largo período, se reduce a un 8% de SO_3 . Esta diferencia del 5% de SO_3 , indica que este está débilmente adsorbido en la superficie de la película de óxido, con el sulfato permaneciendo en los poros de la capa porosa.

Si el espesor de la película de óxido es mayor de 6 micras, el SO_3 contenido permanece constante en el 13%, pero para una película de espesor superior a 60 micras, el SO_3 contenido es del 8%.

El contenido del anión fosfato o de los aniones oxalato en una película porosa anodizada en ácido fosfórico o un baño de ácido oxálico, es del orden de 5% a 15%, similar a la película formada en el baño de ácido sulfúrico. Los resultados experimentales que muestran un contenido de anión similar en este tipo de películas porosas sugieren que : (1) la facilidad de movilidad es casi la misma para aniones sulfato, oxalato y fosfato en la película de óxido y, (2) la transición de la capa barrera a capa porosa debido a estos baños electrolíticos se debe a un mecanismo casi similares.

Se ha demostrado que el contenido de anión en la película de óxido no es uniforme sino que tiene una distribución concentrada, como se muestra en la Figura 2.3. En otras palabras, aniones electrolíticos son densamente distribuidos en el centro de la capa de barrera y la pared del poro.

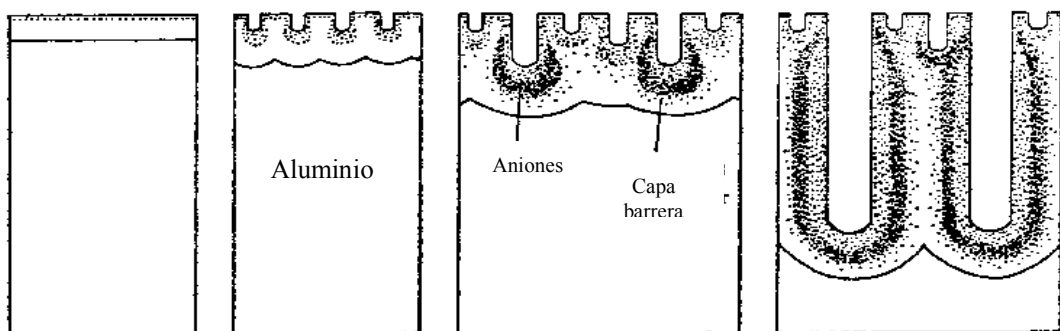


Figura 2.3.- Cambio de distribución del anión en la película de óxido anódico durante el anodizado del aluminio

Hay una considerable diferencia en el contenido de agua en la película de óxido de aluminio y el contenido de agua en la película tipo barrera y la película porosa. En la película del tipo

barrera generalmente se dicen que son óxidos anhidros, pero se reporta que el contenido de agua en 2,5% está incluido en forma de bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$).

Hay un 15% en volumen de agua incluido en la película porosa formada en un baño de ácido sulfúrico, y el 1% a 6% en volumen de agua incluido en la película de óxido de aluminio formada en un baño de ácido sulfúrico, que son el contenido de agua necesarios para la formación de $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Recientes investigaciones han demostrado también que el contenido de agua en las películas anodizada formadas en baños de ácido sulfúrico por AC (corriente alterna) es mayor que el contenido de agua en las películas formadas en baños de ácido sulfúrico por DC (corriente directa).

Los valores del contenido de agua son contradictorios, pero en todos los casos, el agua en la película de óxido no es agua adsorbida, sino que está incluida en forma de hidróxidos de óxidos hidratados. Desde que la inclusión de electrolitos y el contenido de agua descrito anteriormente varían en función de las condiciones de operación del anodizado de aluminio, las propiedades de la película de óxido también varían.

2.4.- Espesor de la capa de óxido

El espesor de aproximadamente 20 micras de película de óxido de aluminio se puede obtener después de 1 hora de un proceso de anodizado en un baño de ácido sulfúrico. Pero si la electrólisis se lleva a cabo durante 20 horas no es posible obtener un espesor de 400 micrones ($20 \text{ micras/h} \times 20 \text{ horas} = 400 \text{ micrones}$), debido a que el H_2SO_4 durante todo el proceso de anodizado también esta atacando la película de óxido de aluminio.

Hay un límite en el espesor máximo de una película de óxido de aluminio. El valor de esta limitación del espesor varía dependiendo de las condiciones de operación del anodizado. La razón de la existencia de límites en el espesor se explica en la Figura 2.4. Cuando la electricidad pasa a través de aluminio, una capa barrera se forma primero en la superficie de aluminio (ver Figura 2.4a). Seguido de la formación de la capa porosa (ver Figura 2.4b). El espesor de la capa porosa aumenta casi linealmente con el paso del tiempo del anodizado. Si el tiempo de la electrólisis es prolongado, desde que la capa superior de la película de óxido se ha formado al inicio de la electrólisis y está sumergido en el baño electrolítico durante un período prolongado, esta se disuelve y la pared porosa se hace delgada. Desde que la parte

central de la película de óxido se encuentra sumergido en el baño electrolítico para un período más corto, comparativamente, la disolución de la pared porosa es comparativamente menor. En consecuencia, la forma geométrica de la sección transversal de la película de óxido no es un poro cilíndrico, sino un cono invertido en forma de poros. (Ver Fig. 2.4c).

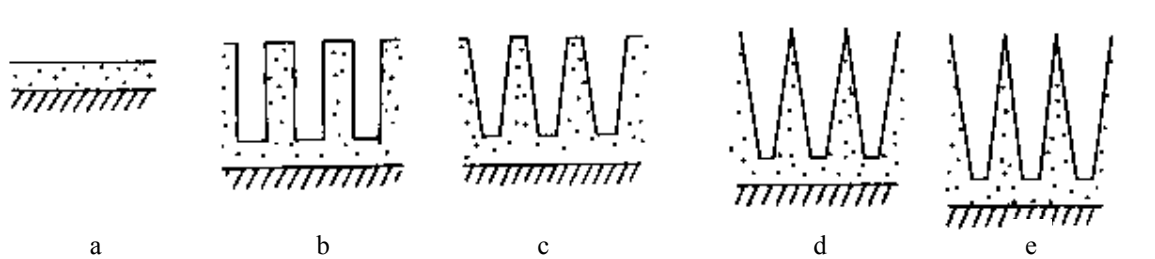


Figura 2.4.-El cambio de sección transversal de la estructura de una película de óxido a través del tiempo de anodizado [3]

Además, si el tiempo de la electrolisis es prolongado, la capa superior de la Figura 2.4d desaparece a causa de disolución. La capa próxima a la capa superior se convierte de nuevo en forma de punta (véase la Figura. 2.4e). Aun cuando una nueva película de la capa de óxido se forma en la base de la película, con el paso del tiempo del anodizado la capa superior se disuelve, y el espesor de la película de óxido se mantiene en el valor del espesor límite.

Otro aspecto importante del fenómeno de la disolución de la película de óxido es que hay dos tipos de reacciones de disolución : "la disolución química" y " la disolución por campo-asistido". La disolución de la capa porosa durante el anodizado es una "disolución química". Dado que prácticamente no hay acción del campo eléctrico en la capa porosa durante el anodizado, la película de óxido está en la misma condición que una película de óxido que se ha electrolizado. La razón de la disolución química de una película de óxido en un baño de ácido sulfúrico se dice que está en el orden de 1 angstrom / min.

Por otra parte, un campo eléctrico actúa en la capa de barrera durante el anodizado del aluminio. En este caso, la disolución de la capa barrera se debe a la vez, a la disolución química en el baño electrolítico y a la disolución por campo-asistido debido al campo eléctrico. Este tipo de disolución de la capa barrera se llama "disolución por campo-asistido". El punto a destacar aquí es que "disolución por campo-asistido" de la película de

óxido no siempre significa "disolución asistida por electrones" como, en general, son las reacciones por campo-asistido. La " disolución por campo-asistido" de la película de óxido significa "disolución bajo la influencia del campo eléctrico" en el sentido estricto. Esta disolución no es llamada " disolución electroquímica", sino "disolución por campo-asistido".

La disolución por campo-asistido de la película de óxido es un fenómeno que se produce en la capa de barrera. Una fuerte disolución por campo-asistido de la capa barrera es también una condición necesaria para la formación de una capa barrera porosa. La razón de disolución por campo-asistido se dice que es de 10 a 100 veces la razón de disolución química.

La película de Al_2O_3 presentan las siguientes características generales, que amplían las aplicaciones del aluminio [5] :

- 1.- Una película delgada de Al_2O_3 densa y capa barrera, se forma adyacente sobre la superficie del aluminio
- 2.- La capa barrera es cubierta por una capa micro porosa que es sellada luego del anodizado formando una capa dura e impermeable
- 3.- La resistividad eléctrica y constante dieléctrica de la película son $4 \times 10^{15} \Omega \times \text{cm}$ y 5 a 8 Faradio/m respectivamente en 20°C , siendo ambos valores altos

CAPÍTULO III

FACTORES QUE AFECTAN LA NATURALEZA Y PROPIEDADES DEL RECUBRIMIENTO DE ÓXIDO DE ALUMINIO

3.1.- Influencia del metal base [1]

Una consecuencia derivada del hecho de producir un recubrimiento por conversión del metal en óxido, es que la naturaleza del metal determina características fundamentales en el recubrimiento elaborado a partir de él, es decir, la naturaleza del recubrimiento depende del metal base. Esto también diferencia a los recubrimientos anódicos de los catódicos y conviene tenerlo en cuenta en las aplicaciones de protección contra la corrosión y uso decorativo.

Cuando el metal base es aluminio al 99,99% y algunas de sus aleaciones obtenidas a partir de él, pueden anodizarse, tal que no se deforma la superficie metálica dando como resultado que la película de óxido de aluminio obtenido será homogéneo y transparente (ver Figura 3.1). Mientras que si el contenido de aluminio es del 99,7 al 99,8%, los elementos aleantes afectarán la homogeneidad y transparencia del óxido de aluminio.

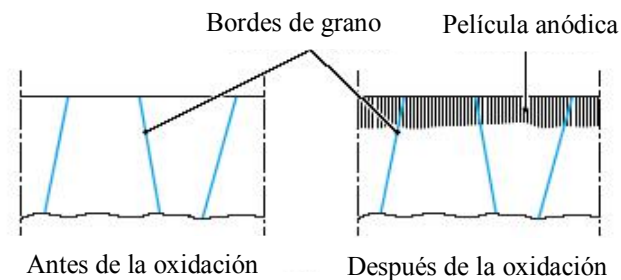


Figura 3.1.- Aluminio al 99.99 % [6]

En el caso de los recubrimientos (película de óxido de aluminio) obtenidos en una solución de ácido sulfúrico, y que en el metal base esté presente el silicio, este precipita en la solución, y aparece en el recubrimiento en forma de partículas dispersas, afectando a la transparencia y produciendo una coloración gris, más o menos intensa según su concentración y según el espesor del recubrimiento. También la tensión de ruptura (o

resistencia a la tensión) de estos recubrimientos se encuentra modificada por la presencia del silicio.

La capa de óxido obtenida con las aleaciones de cobre retiene en cierto grado a este elemento cuando se encuentra como aleante, sin embargo no es retenido cuando se encuentra separado en forma de CuAl_2 , apareciendo en su lugar cavidades que afectan la transparencia del recubrimiento. Cuando ésta fase se encuentra en los bordes de grano, las cavidades producidas en el recubrimiento originan una porosidad superior a la que se obtiene en los recubrimientos de aluminio puro; la adherencia entre el metal y el recubrimiento resulta disminuida, y asimismo la resistencia a la corrosión (ver Figura 3.2).

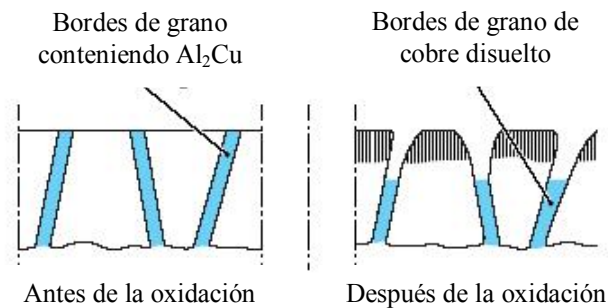


Figura 3.2.- Aleación Aluminio-Cobre [6]

En el caso de las aleaciones de magnesio, con contenidos de este elemento superior es al 3%, los estados metalúrgicos que pueden aparecer son parecidos a los de las aleaciones de cobre, con las naturales diferencias de que tanto el magnesio como el Al_5Mg_8 son anódicos frente a la matriz. Sin embargo, en el proceso de anodización, el magnesio precipitado en los bordes de grano se oxida más fácilmente que el aluminio, produciéndose una capa cuya

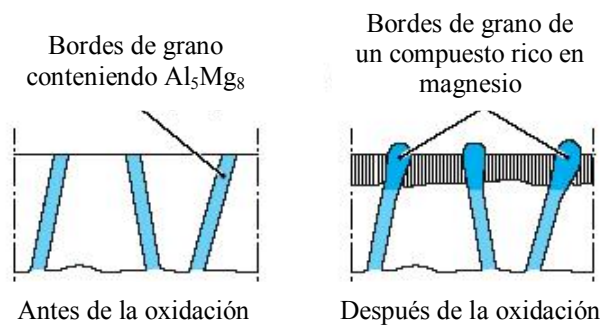


Figura 3.3.- Aleación Aluminio-Magnesio [6]

porosidad es inferior a la que se obtiene en la anodización del aluminio puro. La presencia de magnesio, por otro lado, puede dar origen a otros defectos.

La presencia de un elemento determinado en el recubrimiento depende de su concentración, pero, además, de que se encuentre en la solución sólida o formando una fase separada de ella, por consiguiente, el tratamiento térmico aplicado a una aleación determinada influirá también en la naturaleza del recubrimiento elaborado a partir de ella. Guminski, Seasby y Lamb [7] han estudiado la manera de cómo reaccionan los constituyentes de varias aleaciones durante el decapado, abrillantado y oxidación anódica en medio de ácido oxálico como se muestra en la siguiente Figura 3.4.

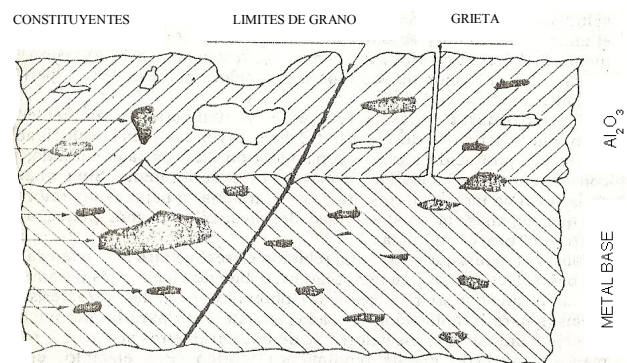


Figura 3.4.- Representación esquemática de la distribución de constituyentes en el metal base. Al formarse el recubrimiento, unos se disuelven y otros permanecen en él afectando la transparencia y homogeneidad de la capa anódica [1].

El espesor uniforme de la película anodizada puede obtenerse o no, en función de las diferentes aleaciones del aluminio. Las diferencias en el material de aluminio, no hacen referencia sólo a la composición de la aleación sino a la naturaleza de la aleación misma, las propiedades del material también pueden variar debido a las condiciones de tratamiento térmico. Los resultados del proceso de anodizado pueden variar dependiendo si se tiene desde laminados de metal a piezas fundidas. En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran las propiedades de la película anodizada para los diferentes tipos de aluminio. En la Tabla 3.1, se muestran las aleaciones del grupo 1000 que representan el grupo de aluminio puro, las aleaciones 2000 representan el grupo de aleaciones de Al-Cu, las aleaciones 3000 representan el grupo de aleaciones Al-Mn, las aleaciones 4000 representan el grupo de

aleaciones de Al-Si, las aleaciones 5000-representan el grupo de aleaciones de Al-Mg, las aleaciones 6000 representan el grupo de aleaciones Al-Mg-Si.

Tabla 3.1.- Resultados de anodizado para varias aleaciones de aluminio [3]

	Resultados					Resultados			
	Aleación	Resistencia a la corrosión	Coloreado	Brillantez		Aleación	Resistencia a la corrosión	Coloreado	Brillantez
Aleaciones de metales laminados y extruidos	1099	S	S	S	Aleaciones fundidas	ASTM S72A	M	X	X
	1080	S	S	S		AC8B	M	X	X
	1050	S	MB	MB		L5	M	X	X
	1100	MB	MB	B		AC2B	B	M*	X
	3003	B	B	M		AC7A	MB	B	B
	5052	MB	MB	B		AC3A	M	X	X
	5154	MB	MB	B		(BSRR50)	MB	B	M
	5056 5% Mg	B	B	M		(AC4C)	B	M*	X
	5056 7% Mg	M	M	M		AC4A	M	X	X
	6063	S	MB	B		AC7B	M**	M	M
	6361	MB	B	M		AC1A	B	B	M
	6066	B	M*	M		(AA-222)	M	M*	X
	2014	M	M*	X		AC6A	X	X	X
	2016	M	M*	X		AC5A	M	M*	X
	2017	M	M	X		(AA-B850)	B	X	M
	2024	M	M	X		AC4D	B	M*	X
	2N01	M	M	X		ASTM N122A	M	X	X
	6061	MB	B	M		ASTM S5A	B	M*	X
	6011	B	B	M		AC2B	B	M*	X
	4043	B	M*	X		AC9A	B	M	X
						(AC2C)	M	M*	X

S : Superior, MB : Muy bueno, B : Bueno, M : Medio, X : Malo

* : sólo para películas gruesas, ** : depende de las condiciones de fundición

Tabla 3.2- Relaciones entre la calidad de la película anódica y los elementos aleantes [3]

Calidad de película	Elementos aleantes
Claridad de la película	Pureza del metal aluminio
Opacidad de la película	Impurezas de elementos (Fe, Si, Mn, Mg)
Coloreado integral de la película	Elementos adicionados (Si, Mn, Cr, Mg)
Brillo de la película	Pureza del aluminio y elementos adicionados (Mg, Mg ₂ Si)
Espesor no uniforme de la película	Elementos Adicionados (Cr ₃ Si)

Para ciertos tipos de aleaciones de aluminio, las películas anodizadas no pueden ser formadas en lugares que contienen partículas de metal incrustadas de la aleación como se muestra en la Figura 3.5, y esa parte se puede disolver de manera que una película uniforme en toda la superficie no se pueden obtener.

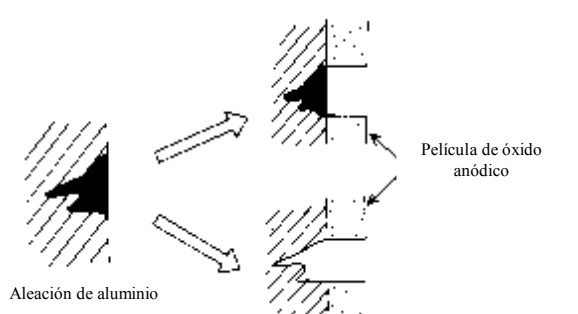


Figura 3.5.- Película de óxido anódico formado sobre aleación de aluminio [3]

Otro fenómeno durante el anodizado del aluminio es el quemado por pulido (*buff polishing*). En las porciones que han sido excesivamente pulido, la película se forma o algunas veces no se forma. Este fenómeno se debe también a las diferencias en las propiedades locales en la superficie de metal de aluminio. Debido al pulido, se obtiene una capa deteriorada superficial originada por la deformación plástica, de fusión, o cambios químicos en el metal de aluminio. El deterioro de esta capa evita la formación de película anodizada, y dado que la estructura de la micropelícula anodizada difiere de la película anodizada, una parte de la capa podría ser no brillante o descolorida.

3.2.- Influencia del electrólito [1]

La naturaleza de la película de anodizado está influida por el electrólito en el cual se ha formado, dado que en el ánodo, además de la reacción principal que se da con el oxígeno, se producen reacciones secundarias en las que el electrólito reacciona con los constituyentes y con las impurezas que forman parte del aluminio. Es decir, que distintos electrólitos reaccionan de manera diferente con el mismo ánodo produciendo recubrimientos de distinta naturaleza, principalmente en cuanto se refiere a la homogeneidad, transparencia y coloración.

Los electrolitos más empleados en la actualidad son soluciones de ácido sulfúrico, oxálico y crómico.

Las soluciones de ácido sulfúrico son sin duda las más empleadas en la anodización del aluminio, sobre todo en las aplicaciones arquitectónicas. Con este electrolito se obtienen recubrimientos duros, incoloros y transparentes cuando se elaboran sobre aluminio puro, y además son fácilmente coloreados. Sus principales aplicaciones son la protección contra la corrosión y en la decoración.

Las soluciones de ácido oxálico se utilizan con más frecuencia en concentraciones comprendidas entre 30 y 50 g/L, no obstante han servido como base en los procedimientos conocidos con el nombre de Eloxal, cuyos recubrimientos se emplean principalmente para la arquitectura. Estos recubrimientos son transparentes y duros, con una coloración amarilla, más o menos resistentes a la abrasión. Al igual que los recubrimientos elaborados en ácido sulfúrico, encuentran su aplicación en la decoración y en la protección contra la corrosión.

El procedimiento con el ácido crómico, conocido como procedimiento de Bengough, fue desarrollado primeramente en Inglaterra, utilizando soluciones comprendidas entre 25 y 30 g/L de ácido crómico, y posteriormente se han empleado soluciones más concentradas. Los recubrimientos obtenidos en este electrolito son más delgados y menos porosos que los obtenidos en ácido sulfúrico u oxálico, son flexibles y opacos, de color gris claro cuando el metal base es aluminio puro, y más oscuros en el caso de las aleaciones de aluminio. Sus aplicaciones más importantes están destinadas a la aeronáutica, aunque en la actualidad se emplean en decoración con un aspecto esmaltado muy característico.

3.3.- Influencia de las condiciones de operación del anodizado [1]

Es evidente que, utilizando el mismo electrolito, cualquier cambio en los parámetros que gobiernan la oxidación, modifican el proceso o afectan la actividad del electrolito sobre el material que constituye el ánodo, también modificará las características del recubrimiento. De ahí que, al emplear los distintos baños electrolíticos, sea preciso conocer la dependencia que existe entre los parámetros y las propiedades de los recubrimientos para determinar los

valores de estos, de tal manera que se obtengan recubrimientos con las propiedades más idóneas para la aplicación prevista.

Los parámetros que determinan las características de la película de óxido de aluminio, son las siguientes : concentración del baño electrolítico, temperatura, agitación del electrolito, densidad de corriente y tiempo del tratamiento electrolítico.

3.3.1.- Concentración del electrolito

Desde el punto de vista energético, la concentración conveniente para llevar a cabo la electrolisis es aquella en la que el electrolito ofrece menos resistencia al paso de la corriente eléctrica. Ver Figura 3.3.

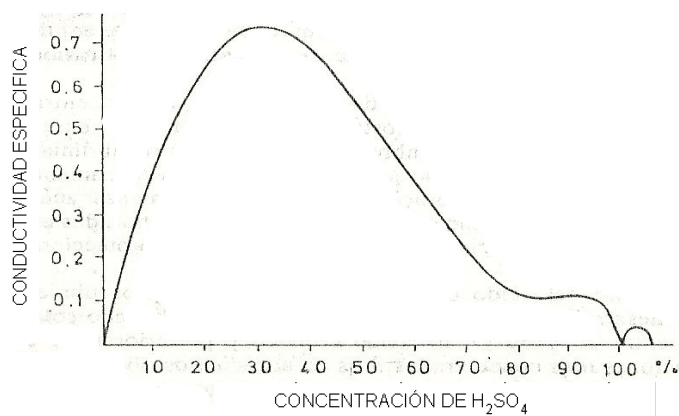
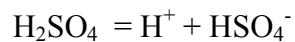


Figura 3.3.- Variación de la conductividad respecto a la concentración del electrolito H₂SO₄

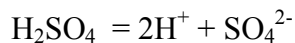
En el caso del ácido sulfúrico, la curva de conductividad presenta un máximo cuando la concentración es de unos 350 g/L (30%), por tanto, utilizando esta concentración, el voltaje necesario para obtener una densidad de corriente adecuada será mínimo. Sin embargo, es sabido que el electrolito reacciona químicamente con el electrodo mientras se desarrolla el proceso electrolítico, produciendo una disolución que aumenta con la concentración del electrolito. Experimentalmente, se demuestra que el tiempo de tratamiento necesario para alcanzar espesores medios, es suficiente para que la velocidad de disolución producida en el electrolito, a la temperatura ambiente sea demasiado elevada, contrarrestando notablemente la velocidad de crecimiento del

recubrimiento, por tanto en la práctica es necesario emplear concentraciones inferiores a la citada.

La concentración de ácido sulfúrico debe ser mantenida entre 10% a 20% para anodizar el aluminio. A bajas concentraciones de aproximadamente el 1%, el voltaje del baño se hace excesivamente alto, y la película de óxido anódico no se forma, y aparecen puntos negros como manchas en la superficie del aluminio. Estos puntos negros se llaman picaduras, y se producen cuando los iones SO_4^{2-} rompen la capa barrera. En una concentración del 15%, la disociación del ácido sulfúrico se produce de acuerdo a la ecuación química siguiente (los iones HSO_4^- entran en la capa barrera, y se forma una película porosa [3]) :



En una concentración del 1% de ácido sulfúrico, sin embargo, la reacción de disociación es tal como figura en la ecuación química siguiente :



Casi no existen iones HSO_4^- en un baño del 1% de ácido sulfúrico, por lo tanto, la película del óxido anódico no es formada. Si se anodiza con corriente alterna (AC) en un baño del 1% de ácido sulfúrico, no se producen manchas negras en la superficie, y una fina capa de óxido anódico se forma en la superficie.

Películas de óxido anódico también se forman en los baños de ácido sulfúrico con una concentración alta, superior al 20%. Desde que el baño electrolítico tiene un fuerte poder de disolución, la razón de crecimiento de la película es pobre, y una película gruesa no puede ser formada fácilmente. La película formada es también suave. El voltaje bajo durante la electrólisis es una de las causas de la formación de una película suave. Un voltaje bajo también se traduce en una capa barrera de espesor delgado. Si el espesor de la capa barrera es pequeño, el espesor de las paredes de los poros (dos veces el espesor de la capa barrera) es también pequeña, y el número de poros formado es grande. Esto resulta en la formación de una suave

película. Si la concentración de ácido sulfúrico es mayor de 30%, la conductividad del baño se deteriora y la viscosidad de esta aumenta. Otra desventaja es que una gran cantidad de agua se requiere para la limpieza. Debido a estas razones, la concentración ideal de ácido sulfúrico en un baño de ácido sulfúrico es de 10% a 20%.

Comparando las concentraciones de ácido sulfúrico como se observa en la Figura 3.4, el voltaje del baño aumenta a medida que la concentración de H_2SO_4 disminuye, y disminuye la porosidad de la película a medida que la concentración aumenta. En la Figura 3.4 y la Tabla 3.3 se muestran los datos relacionados con las concentraciones de ácido sulfúrico con algunas condiciones de operación y su implicancia en la calidad de la película de óxido de aluminio.

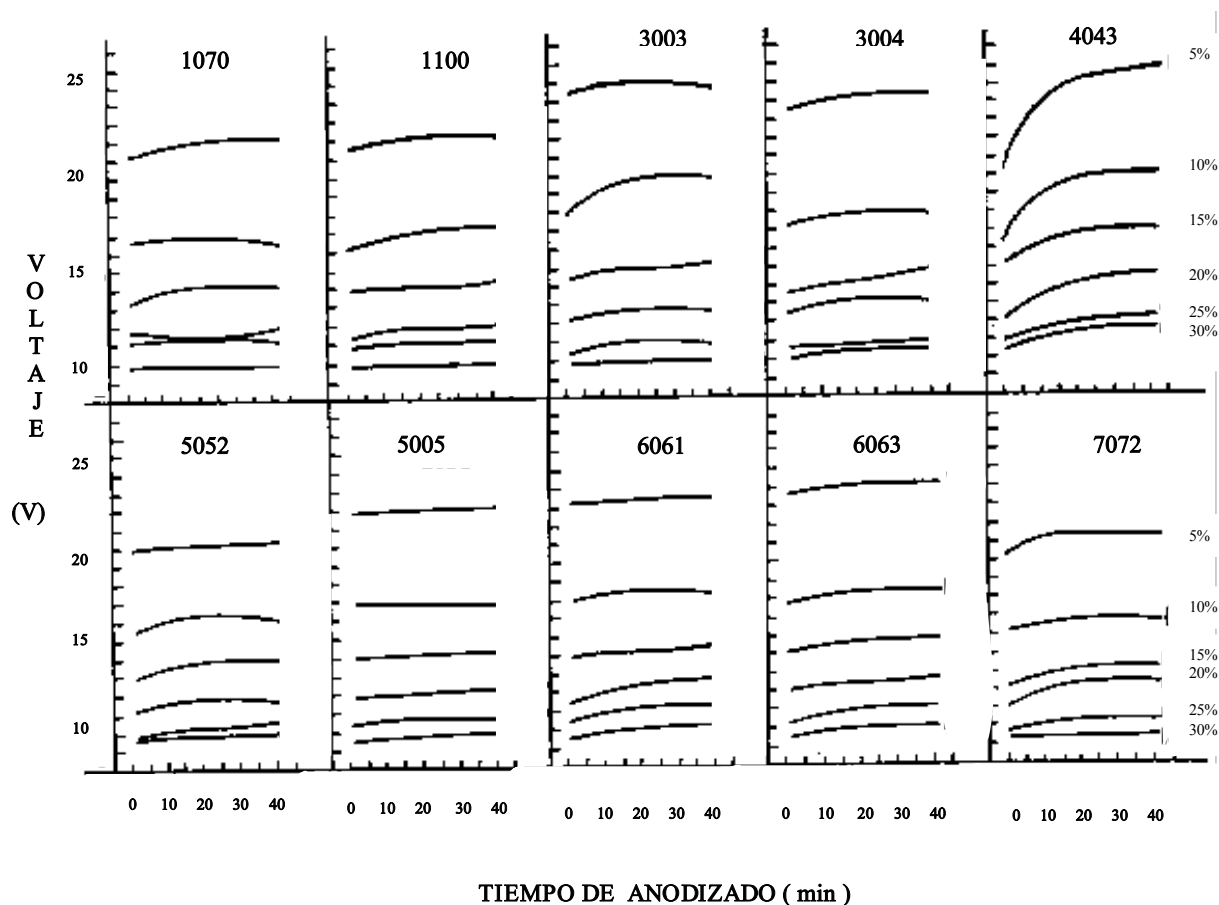


Figura 3.4.- Concentración de ácido sulfúrico (5%, 10%, 15%, 20%, 25% y 30%), y voltaje de anodizado $1 A / dm^2$, $20^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$, Aluminio disuelto : $1g/L [3]$

Tabla 3.3.- Efectos de la concentración de ácido sulfúrico sobre la resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión y espesor de la película de óxido [3]

Pruebas	Espesor (μ)						Resistencia a la corrosión (sec)						Resistencia a la abrasión (sec)						
	% peso Aleación	5%	10%	15%	20%	25%	30%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
1070		12..9	12.3	12.3	12.3	12.4	13.1	300	300	240	240	195	165	1193	960	1175	603	610	440
1100		12.8	12.0	12.0	12.5	12.3	12.2	330	210	255	180	225	150	1093	990	1108	617	562	485
3003		12.0	11.7	10.6	12.0	12.4	11.5	200	180	180	210	210	135	940	683	962	591	510	573
3004		12.5	12.1	13.0	12.2	12.7	12.2	330	330	285	240	210	165	984	617	782	470	436	456
4043		11.3	12.9	13.4	12.9	12.8	12.6	165	180	165	180	105	90	607	566	604	360	361	543
5052		12.8	12.4	12.5	12.3	12.3	11.9	540	360	300	300	255	195	1050	968	982	595	494	534
5005		11.9	12.4	11.8	11.6	11.7	11.2	330	300	210	150	225	180	1216	1074	951	918	626	661
6061		12.1	12.5	12.7	11.3	11.8	11.8	390	360	210	180	180	120	670	927	650	563	615	555
6063		12.5	12.2	12.3	12.5	12.2	12.5	420	270	270	240	195	165	902	909	1059	690	535	537
7072		12.4	12.6	12.2	12.3	11.8	12.4	330	300	270	270	180	150	878	669	741	358	437	437

3.3.2.- Temperatura del electrolito [1]

Cuando aumenta la temperatura del electrolito también aumenta su conductividad, disminuyendo el voltaje, necesario para mantener una densidad de corriente determinada, es decir, que el proceso electrolítico resulta favorecido en cierto grado al elevar la temperatura. Por otro lado, el aumento de la temperatura conduce a un aumento de la velocidad de disolución del recubrimiento en el baño, produciéndose en el una porosidad muy pronunciada y, esto se ha demostrado experimentalmente [8], el recubrimiento carece de resistencia a la abrasión, sin embargo, la elevación de la temperatura mejora el brillo de la superficie anodizada.

A temperaturas bajas, inferiores a 25°C, al disminuir la actividad del electrolito, disminuye también la velocidad de disolución producida por una concentración elevada, aumentando por consiguiente, la velocidad de formación del recubrimiento.

Sin embargo, en la práctica industrial, resulta costoso trabajar a bajas temperaturas en donde la conductividad del electrólito es baja, lo cual produce una película con menos porosidad.

Se observa, pues, que existe una relación estrecha entre la concentración del baño electrolítico y su temperatura, debiendo elegir estos parámetros de tal forma que el recubrimiento obtenido reúna las características precisas para la aplicación deseada, en este caso para la arquitectura, prescindiendo de que los valores de dichos parámetros se ajusten a los de mayor rendimiento teórico. Por ejemplo, en las aplicaciones arquitectónicas, la práctica experimental recomienda una concentración de 180 a 200 g/L (10% a 15%) de ácido sulfúrico, que puede aumentar en algunos casos, y una temperatura constante que no debe pasar de 20°C o 21°C, según el tipo de espesor sea 15, 20, 25 μm o inferiores respectivamente.

En las instalaciones de anodización se hace imprescindible disponer de equipos provistos de regulación automática, que aseguren el mantenimiento de la temperatura constante en todo el baño a través del tiempo de duración del proceso electrolítico.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se muestran la influencia de la temperatura de la solución de H_2SO_4 sobre las propiedades de la película de resistencia a la abrasión y corrosión. En una temperatura de 20°C, la resistencia a la corrosión de la película es excelente. Si la temperatura se eleva más allá de este punto, las propiedades de la película se deterioran.

Además, la resistencia a la abrasión de la película tiende a mejorar a temperaturas más bajas, el brillo de la película se deteriora y el color se torna gris a negro grisáceo. Por ejemplo, si el aluminio es anodizado en el rango de temperatura de 0°C a 5°C usando el método de anodizado duro, la resistencia a la abrasión de la película mejora considerablemente, pero el color de la película se torna de gris a negro grisáceo.

Si la temperatura de la solución electrolítica decrece, la capacidad de absorber tintes decrece, resultando en colores no uniformes. La temperatura de la solución es

generalmente mantenida entre 15°C a 20°C, pero para minimizar la variación de temperatura en el baño se realiza necesariamente una agitación uniforme.

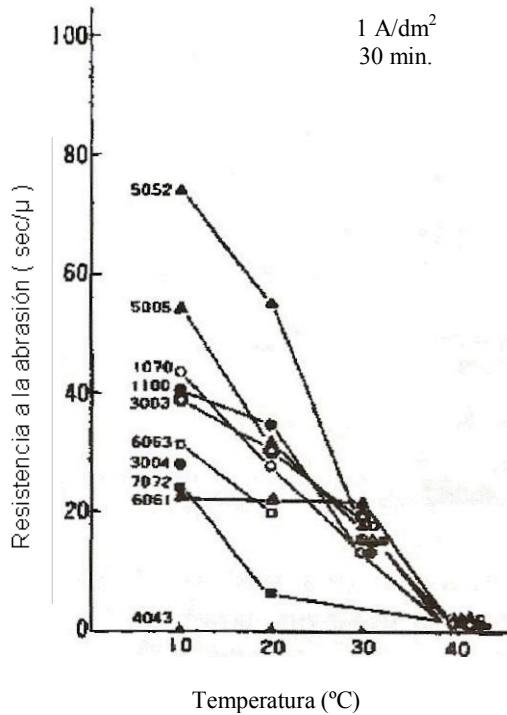


Figura 3.5.- Resistencia a la abrasión vs temperatura del baño [3]

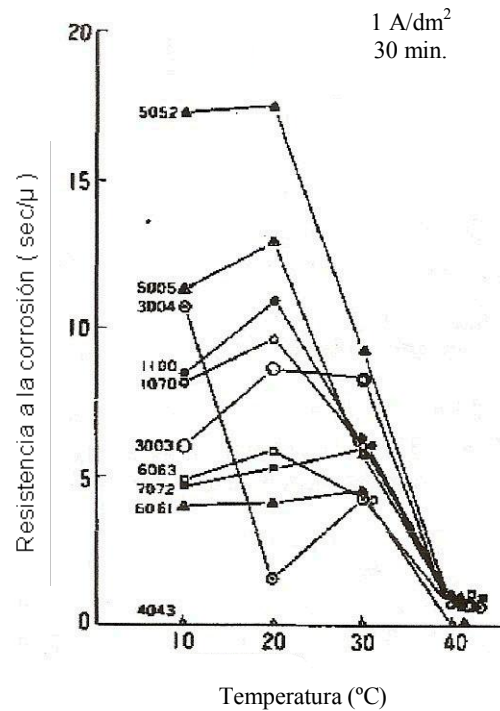
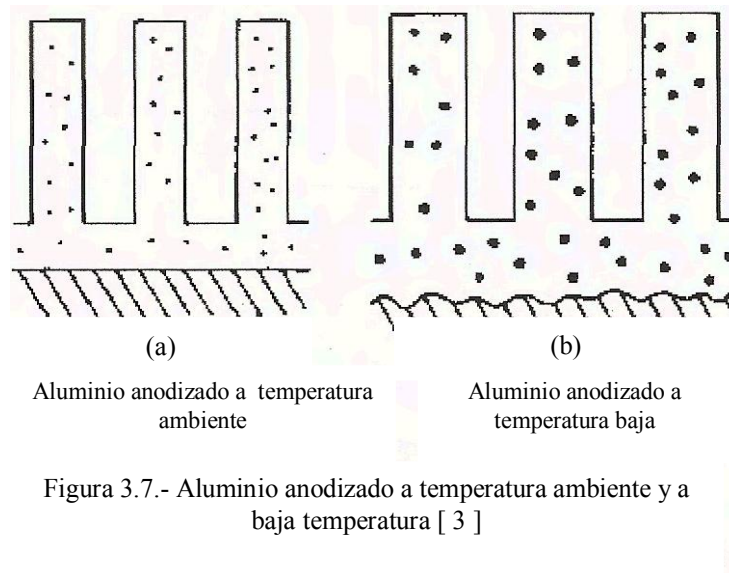


Figura 3.6.- Resistencia a la corrosión vs temperatura del electrolito [3]

Se evidencia en la Figura 3.5 que la resistencia a la abrasión y dureza mejora en baños a temperatura baja. En baños a baja temperatura, el voltaje se incrementa. Por esta razón, el espesor de la capa barrera se incrementa, el espesor de las paredes de los poros se incrementa, y el número de poros decrece como se muestra en la Figura 3.7(b). En consecuencia, una película formada de óxido anódico en un baño a baja temperatura tiene una buena resistencia a la abrasión y una buena dureza.

La pobre afinidad del tinte del aluminio anodizado en baños a baja temperatura puede ser entendido de la Figura 3.7(a). Desde que el número de poros es menor, el área superficial para la absorción del tinte es pequeño, de ahí que la afinidad del tinte es pobre. Otra causa de la pobre afinidad del tinte es atribuido a la baja actividad química de la película de óxido anódico en baños de temperatura baja.



3.3.3.- Agitación

Según ha demostrado Spooner [10], existe una agitación mínima a partir de la cual la densidad de corriente permanece constante sin experimentar fluctuaciones arbitrarias, por consiguiente es necesario alcanzar este límite de agitación para que el parámetro densidad de corriente pueda permanecer constante a lo largo de todo el proceso electrolítico.

Para evitar las altas temperaturas localizadas, es necesaria la agitación en el baño. Se puede usar aire a baja presión, siempre y cuando sea limpio y libre de aceite, agitación mecánica y bombeo de los electrolitos a través de intercambiadores de calor externos. En general, no se recomienda normalmente aire comprimido debido a la presencia de aceites en las líneas.

3.3.4.- Densidad de corriente [1]

La velocidad de oxidación aumenta con la densidad de corriente, por tanto, al elevar ésta se podría realizar el proceso electrolítico en menos tiempo, pero el paso de la corriente eléctrica a través de los poros produce un desprendimiento considerable de calor y, al cabo de poco tiempo, las zonas situadas en la inmediata vecindad de la superficie anódica adquieren temperaturas muy superiores a las del resto del electrolito. Esto conduce a un aumento de la velocidad de disolución, lo que, como se indicó sobre la influencia de la temperatura, pueda dañar la parte

externa del recubrimiento, lo cual generaría la disminución de resistencia a la abrasión.

Este desprendimiento de calor se produce siempre, y aumenta con el espesor del recubrimiento, de ahí la necesidad de los equipos de agitación y refrigeración que compensen los gradientes térmicos y la elevación de la temperatura, evitando el ataque del recubrimiento.

Se ha determinado experimentalmente que las densidades de corriente comprendidas entre 1,2-1,8 A/dm² permiten obtener recubrimientos de óxido apropiados para las aplicaciones en las estructuras estéticas; en la práctica es muy utilizada la densidad de corriente de 1,5 A/dm².

Las propiedades de la película se ven influenciadas por la densidad de corriente, como se muestra en las Tablas 3.4 y 3.5 para el electrolito ácido sulfúrico. Si la electrólisis se lleva a cabo a una baja densidad de corriente, de alrededor de 0,5 A/dm², durante un período prolongado, la resistencia a la abrasión y la resistencia a la corrosión tienden a deteriorarse; en general, es recomendable una densidad de corriente de 1 a 2 A/dm² [3].

Tabla 3.4.- Densidad de corriente - resistencia a la corrosión y a la abrasión obtenida de acuerdo a la Norma Japonesa JIS H 8502 [3]

		Aleación							
		A 1100		A 3003		A 5052		A 6063	
Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (min)	Resistencia a la corrosión (sec)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)	Resistencia a la corrosión (sec)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)	Resistencia a la corrosión (sec)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)	Resistencia a la corrosión (sec)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)
0.5	120	90	6.3	86	6.3	98	7.0	61	4.2
1	60	193	12.6	181	12.4	346	22.9	143	5.8
2	30	185	12.2	198	13.4	321	21.2	148	8.8
4	15	175	11.8	183	12.3	324	19.1	161	8.6
0.5	60	61	3.6	73	10.3	113	15.7	65	8.9
1	30	53	6.8	81	10.9	123	16.4	48	6.4
2	15	56	7.5	73	9.7	124	15.8	53	6.8
4	7.5	55	6.5	63	6.8	106	13.1	66	7.5

Tabla 3.5.- Densidad de corriente y resistencia a la abrasión obtenida de acuerdo a la Norma Japonesa JIS H 8503 [3]

		Aleación			
		A 1100	A 3003	A 5052	A 6063
Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo (min)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)	Resistencia a la abrasión (sec/μ)
0.5	120	26.1	27.3	17.5	29.9
1	60	41.3	45.0	42.3	53.0
2	30	52.4	53.6	58.5	52.8
4	15	62.1	53.2	59.9	56.6
0.5	60	22.4	20.6	22.5	20.7
1	30	26.4	30.3	36.3	26.3
2	15	36.0	36.0	43.3	37.5
4	7.5	28.1	23.0	43.6	44.8

La gran variación en el espesor de la película, a altas densidades de corriente también se puede observar en el espesor de las películas de una electrólisis. Alta densidad de corriente significa "una muy alta velocidad de reacción". Si la velocidad de reacción es excesivamente alta, hay la dificultad de obtener reacciones que produzcan un espesor de la película. El desempeño de la película de óxido de aluminio se deteriora a una densidad de corriente de 0,5 A/dm² debido a la disolución química de la película. A 0,5 A/dm², la tasa de crecimiento de la película es baja. Por ejemplo, si el aluminio es anodizado por un período prolongado, a fin de formar una película de 10 micras de espesor, la película se convierte en óxido extremadamente delgada a causa de la disolución química de las paredes del poro en el baño electrolítico (ver Figura 3.8b). La resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión de la película de óxido de aluminio, con paredes muy delgadas del poro son bajas, como se desprende de la Figura 3.8.

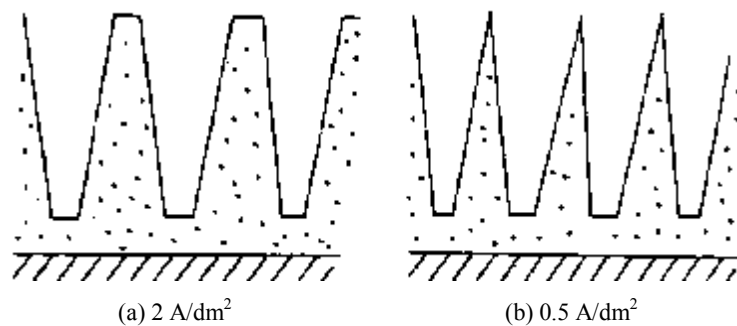


Figura 3.8.- Las diferencias de la sección transversal de aluminio anodizado en diferentes densidades de corriente

3.3.5.- Duración del proceso de anodizado [1]

Como se observa en los ítems anteriores, hay influencia de los parámetros de la oxidación anódica en la formación del recubrimiento del óxido, donde puede deducirse que para cada electrólito y para cada aleación existe un rango de variación de estos parámetros. Dentro de este rango (que se da en ítems anteriores), determinado experimentalmente, el recubrimiento reúne las características deseadas, y fuera de él o bien no se origina la película o es suficientemente defectuosa para que su comportamiento en la aplicación destinada no sea el esperado.

Realizando la oxidación dentro de este rango, el espesor del recubrimiento aumenta con la duración del tratamiento. En el caso del aluminio puro y teniendo en cuenta los límites de variación de los distintos parámetros, puede utilizarse con bastante aproximación la fórmula siguiente [1] :

$$\text{Tiempo (min)} = 3.2 \frac{\text{espesor (} \mu \text{)}}{\text{densidad de corriente (A / dm}^2 \text{)}}$$

Esta ecuación nos permite calcular el tiempo de tratamiento en función del espesor especificado para el recubrimiento y de la densidad de corriente utilizada. En el caso de las aleaciones de aluminio anodizables, empleadas en las estructuras arquitectónicas, la velocidad de crecimiento del recubrimiento anódico es ligeramente inferior.

3.3.6.- Concentración de aluminio disuelto [3]

En un baño de ácido sulfúrico la concentración de aluminio disuelto es de alrededor de 10 g/L.

Los datos relativos a las concentraciones de aluminio disuelto se muestran en las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 .

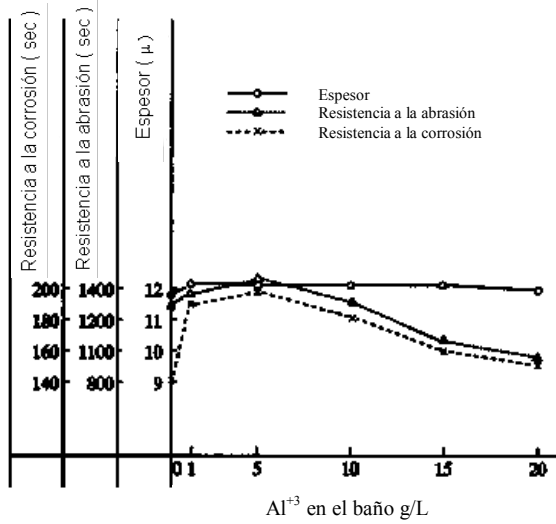


Figura 3.9.- Efectos del Al³⁺ en el baño sobre la calidad de la película de óxido (A1100)

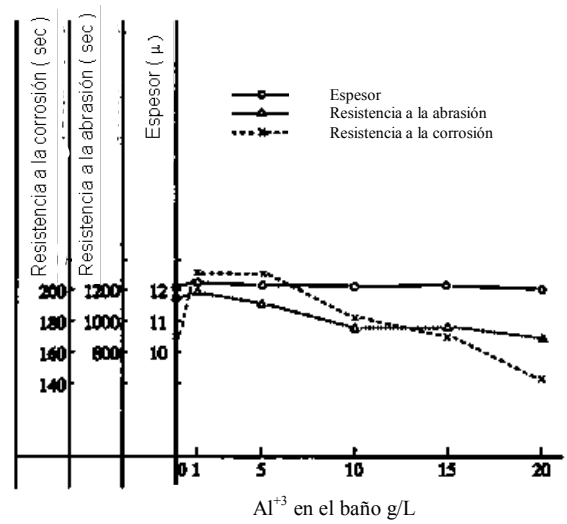


Figura 3.10.- Efectos del Al³⁺ en el baño sobre la calidad de la película de óxido (A5005)

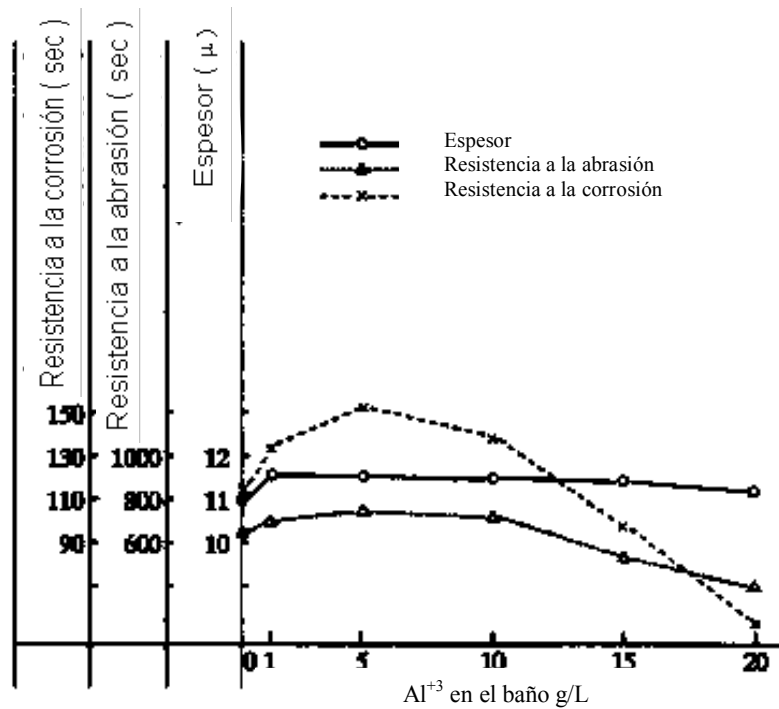


Figura 3.11.- Efectos del Al³⁺ en el baño sobre la calidad de la película de óxido (A6063)

Si se utiliza un electrolito que no contiene aluminio, no puede formarse una película de óxido anódico, por lo tanto, se añade de 12 a 13 g/L de sulfato de aluminio al preparar la solución ácida. Con el aumento de la cantidad de aluminio, la tensión del baño aumenta, la resistencia a la abrasión y la transparencia de la película se deterioran. El límite superior de la concentración de la disolución de aluminio es 20 g/L, en los EE.UU., o de 12 g/L, en Alemania [1].

Si el aluminio disuelto en el baño es cero, no es posible obtener una buena película de óxido anódico, y si la cantidad de aluminio disuelto en el baño es excesivo, tampoco es posible obtener una buena película de óxido anódico.

Si la cantidad de aluminio disuelto en el baño es cero, el baño de ácido sulfúrico tiene un fuerte poder de disolución y disuelve fácilmente la película, por lo tanto, no puede formarse una buena película de óxido de aluminio. Por otra parte, si la cantidad de aluminio disuelto es excesivo, el aluminio disuelto en la interfase anodizado / baño se convierte en partículas coloidales de hidróxido de aluminio y es depositado en la superficie del aluminio anodizado. Desde que las partículas coloidales de hidróxido de aluminio forman una película electrodepositada, la tensión del baño aumenta, y la resistencia a la abrasión disminuye así como la transparencia de la película se desmejora.

3.3.7.- Aumento de la temperatura durante el proceso de anodizado [3]

La película de óxido anódico tiene una gran resistencia eléctrica, por lo tanto, cuando los flujos de corriente atraviesan la película, se genera calor (Q). El Q se expresa en la ecuación siguiente :

$$V = Q = i^2R$$

En este caso, V es el voltaje, i es la corriente y R la resistencia. Durante el anodizado del aluminio, se ha observado que para una misma corriente, el baño de más alto voltaje, genera mayor cantidad de calor. Si la resistencia de la película de óxido anódico es constante, y si la corriente es de 2 A, y 4 A, la cantidad de calor generado se encuentran en la proporción de 1:4 para los dos casos.

Durante el anodizado del aluminio, la temperatura del baño electrolítico aumenta debido al calor generado, es por ello que el baño se enfría durante el proceso de anodizado para que se mantenga a una temperatura constante. Un punto a destacar es que la temperatura sobre la capa de barrera y la temperatura del baño durante el anodizado de aluminio pueden no ser necesariamente las mismas. La diferencia en la temperatura depende de si la tasa de difusión del calor generado en la capa barrera es alta o no. En consecuencia, si el baño se agita, se promueve la difusión del calor, y la diferencia entre la temperatura de la capa de barrera y el baño disminuye. Los resultados de las investigaciones muestran que esta diferencia de temperatura puede ser de menos de 1°C o superior a los 100 °C.

3.4.- Sellado del recubrimiento [1]

Anteriormente se ha mencionado que la película obtenida por oxidación anódica del aluminio son porosas y tienen propiedades absorbentes , es decir, no constituye una barrera suficientemente aislante entre el metal base y el exterior, por consiguiente, no resulta eficaz desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. Sin embargo, se sabe que el tratar el recubrimiento con vapor de agua cambia algunas propiedades, por ejemplo ocurre una reducción de la porosidad y, con ello, de las propiedades absorbentes, asimismo, una estabilidad mayor de los colorantes absorbidos y un aumento de la resistencia a la corrosión. El mismo efecto se consigue por inmersión del recubrimiento en agua hirviendo.

La transformación de la película que permiten estos cambios se denomina sellado. Tales cambios se atribuyeron a la conversión de la película anhidra y amorfa en monohidratada, resultando un aumento de volumen, que motiva que cada célula de alúmina se apriete contra sus vecinas obturando así los poros (ver figura 3.12).

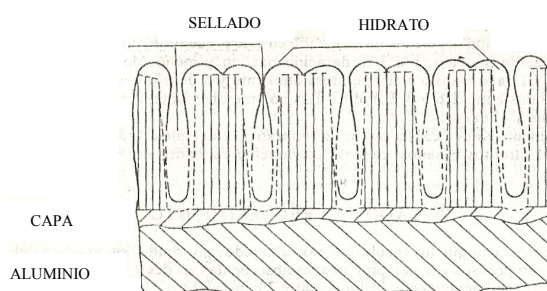


Figura 3.12.- Efecto del sellado

CAPÍTULO IV

SELLADO DEL RECUBRIMIENTO [9]

Como se indicó anteriormente, la película de óxido de aluminio consiste en una serie de poros distribuidos uniformemente de forma poligonal hexagonal, separada del metal por una capa muy delgada llamada barrera, es por eso que previamente antes de ser utilizado el aluminio anodizado se realiza un sellado de la misma. El proceso de sellado que se utiliza ya desde hace muchos años es mediante inmersión en agua hirviendo. Actualmente este método se denomina sellado hidro-térmico o hidrotermal, para distinguirlo del que se realiza en frío (o impregnación), sellado desarrollado en la década de 1980.

La reacción básica del proceso de sellado consiste en que el óxido de aluminio amorfo se convierte en una capa estable, en forma hidratada, más conocida como bohemita :



La conversión del óxido a la bohemita implica un aumento en el volumen, acompañado de una disminución significativa en su capacidad eléctrica y un gran aumento de la resistencia eléctrica y la constante dieléctrica, como se muestra en el circuito equivalente (Figura 4.1) utilizado por Hoar y Wood [11].

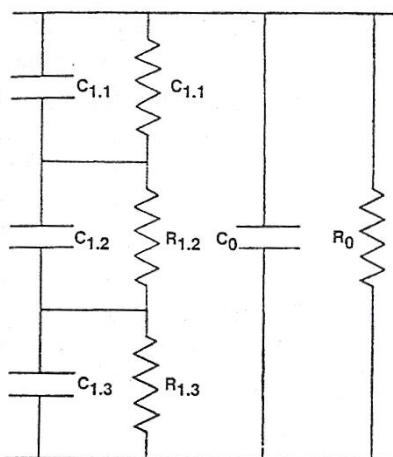


Figura 4.1 .- Circuito equivalente de un óxido de aluminio sellado u óxido de aluminio hidratado

Los poros de una capa de óxido formado a partir de una solución de ácido sulfúrico son de aproximadamente 150 a 250 Å de diámetro, que resultan muy pequeños. El proceso de sellado implica la difusión de iones hidroxilo en la película del óxido de aluminio produciéndose el sellado a una velocidad no lineal. Otra característica importante es que la conversión de óxido a bohemita se produce sólo a temperaturas de 80 ° C o más. En términos prácticos, se debe mantener una temperatura en el rango de 95-100 ° C para una completa conversión. Un resumen de los mecanismos de sellado es sugerido por Thompson y Wood [12] :

a. – Bajo las condiciones del sellado con agua caliente, el agua es capaz de penetrar en los poros, y con bastante rapidez, ya que el pH local es relativamente alto, donde el hidrato de alúmina tiende a precipitar, encontrándose con la difusión de una solución de iones de aluminio que son producidos de las reacciones en los poros. El resultado de alúmina hidratada es probablemente poco desarrollada en forma cristalina pseudo-bohemita. Como estas reacciones continúan en las paredes del poro y la base del poro, estas se hacen irregulares y se empieza a bloquear el poro por el sólido depositado vía la disolución / precipitación de la reacción. Ver Figura 4.2a y Figura 4.2b.

b.- Como se produce una disolución en el sellado sobre la superficie de la película macroscópica acompañada por precipitaciones de pseudo-bohemita, o en algunos casos más claramente toma lugar la bohemita cristalográfica, elimina la estructura exterior del poro, posesionándose precipitados en forma de láminas o de agujas de un espesor de hasta 1 µm. Ver Figura 4.2c y Figura 4.2d.

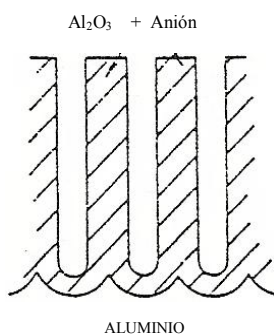


Figura 4.2a .- Película de óxido de aluminio sin sellar

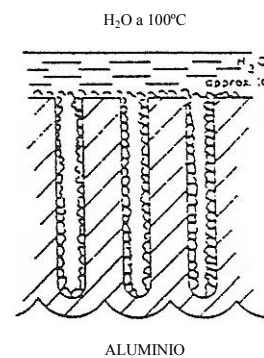


Figura 4.2b .- Precipitación de gel sobre las paredes del poro y fuera de la película

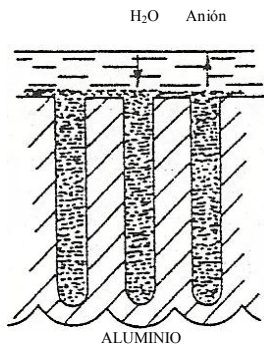


Figura 4.2c.- Recristalización para formar boehmita que comienza en la superficie y capa intermedia por difusión

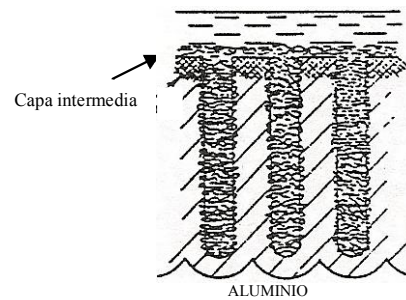


Figura 4.2d .- Condensación del gel para formar una pseudo boehmita, donde la reacción continua controlado por la difusión del agua dentro de la película y aniones dentro del líquido

De acuerdo con O'Sullivan y Wood [13], los cambios de la conversión del óxido de aluminio en boehmita se dan en 30 a 60 minutos. El material de reacción que llena los poros tienen dimensiones en el rango de 100-400 Å, la destrucción de las paredes de los poros y la conversión de la capa a boehmita llevan a la virtual desaparición de la estructura del poro (Figura 4.2d). Para procesos de sellado de hasta una hora, el más largo, se produce una conformación lateralmente, produciéndose regiones fibrosas donde los poros se hacen compactos y aumenta el diámetro del poro. Esto parece sugerir que el desarrollo de esta estructura probablemente tiene el mayor efecto sobre la resistencia química y ambiental de la película del óxido de aluminio hidratado.

4.1.- Determinación de los parámetros del sellado hidrotérmico. El efecto del tiempo, temperatura y pH

El efecto del tiempo, la temperatura y el pH sobre el sellado en agua desionizada, es medido mediante el aumento de masa en el sellado. Trabajo realizado por Brace [9] que se resume en la Figura 4.3, donde se muestra el aumento de masa de la película de óxido de aluminio en el proceso de sellado en un espesor de 25 micrones; el aumento de peso en los primeros 5-10 minutos, se da en forma rápida y luego la masa se eleva cada vez más lentamente, pero sin detenerse, incluso después de los 60 min.

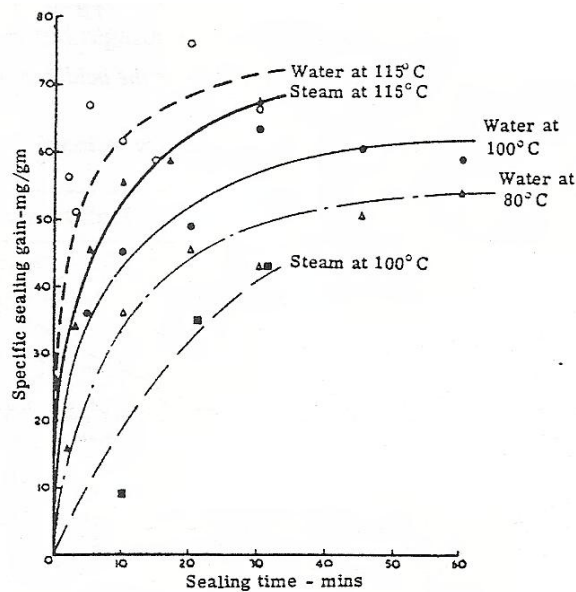


Figura 4.3 .- Efecto de la temperatura en el peso ganado por el sellado en agua desionizada y vapor en 80°C, 100°C y 115°C

Las investigaciones de Bradshaw [15] utilizando el cambio de peso y mediciones de admitancia encontró el efecto del pH sobre la admitancia y estos valores se resumen en la Figura 4.4. Estos valores se correlacionan bien con los resultados obtenidos a partir de la prueba de sulfito acidificado. Esencialmente estos valores confirman que si el pH cae por debajo de 5,5 la admitancia disminuye bruscamente. Esta se confirma en el diagrama de Pourbaix, que precisa que la bohemita no se forma a un pH de 4,5 o menos. Por lo tanto, puede observarse que los parámetros críticos del cierre son los siguientes :

- 1 .- El grado de sellado cae rápidamente con la temperatura, de manera que el mejor sellado deberá realizarse a una temperatura de al menos 95 ° C
- 2 .- El mejor sellado se obtiene a un pH de 5,5 a 6,5
- 3 .- El tiempo de sellado depende del espesor del revestimiento, del diámetro de poro y las propiedades que se especifiquen de la película de óxido de aluminio

Realmente, las propiedades que se originan en estos cambios son conocidas, pero la naturaleza de ellas o los mecanismos que las gobiernan no están claros, a pesar de que han sido objeto de estudio por muchos investigadores.

El conocimiento preciso de la naturaleza y de la estructura del recubrimiento anódico, antes y después del sellado, debe aportar datos útiles para desentrañar el complejo

mecanismo del proceso de sellado, con lo cual pueden surgir nuevos procedimientos para llevarlo a cabo y también el desarrollo de nuevos métodos para evaluar su calidad.

En cualquier caso, para producir la hidratación del recubrimiento es necesario la presencia del agua y de una cierta temperatura. El sellado en agua caliente es el más sencillo y también el más extendido; consiste en introducir las piezas oxidadas en un baño de agua caliente durante un tiempo determinado.

La pureza del agua (5 -20 $\mu\text{s}/\text{cm}^2$) es un punto importante en el sellado; normalmente se utiliza agua desionizada obtenida a través de resinas intercambiadoras de iones. Es de resaltar el carácter nocivo de los iones cloruro en las aguas de sellado y también de los fosfatos y silicatos de los metales pesados.

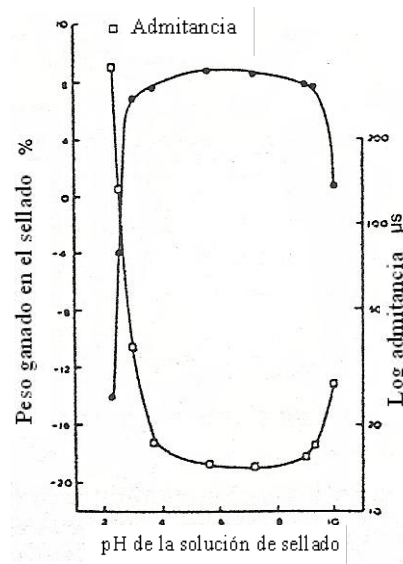


Figura 4.4 .- Efecto del pH del sellado sobre los valores de admitancia y el peso ganado sobre el sellado en agua a 100°C

CAPÍTULO V

CONTROL DEL RECUBRIMIENTO ANÓDICO DEL ÓXIDO DE ALUMINIO

5.1- Control de la película del óxido de aluminio [16]

Como ya se mencionó, las propiedades de la película de óxido dependerá del metal base, del electrolito y de las condiciones de operación. Por lo que finalmente, es lógico pensar que si al cambiar el electrolito se modifican las características de la película, cualquier cambio en los parámetros que gobiernan la oxidación dentro de un mismo electrolito, afectan su actividad sobre el material aluminio. De ahí que para obtener una película con unas propiedades para las aplicaciones en estructuras arquitectónicas y anticorrosivas, es preciso evaluar la calidad de la película de óxido de aluminio para determinar los parámetros entre los que se va a realizar el anodizado.

Para evaluar la calidad de una película de óxido de aluminio se realiza la verificación de ciertas "propiedades características" que son :

- Aspecto de la superficie
- Espesor del recubrimiento
- Calidad del sellado

5.2.- Aspecto de la superficie

Cuando se anodiza un material determinado, el aspecto superficial de la pieza acabada depende, casi en su totalidad, de los tratamientos previos a la oxidación anódica, como la eliminación de la grasa, la suciedad y la película de óxido natural que espontáneamente se origina sobre la superficie metálica. Estos tratamientos que no son optativos sino obligados modifican la superficie metálica, aunque se lleven a cabo cuidadosamente; así, intencionadamente puede aprovecharse la acción de estos tratamientos para lograr una gran variedad de aspectos en la superficie acabada, que cada fabricante puede identificar con una designación propia.

Por ejemplo en Europa, se siguen empleando designaciones particulares para determinar aspectos superficiales, si bien la CIDA (Centro de Investigaciones de Astronomía) los

resumió a cuatro [17]; en España, sin que ningún organismo se haya pronunciado aún en cuanto a clasificación de aspectos, son tres los que se emplean prácticamente, y son los siguientes :

- a.- El que presenta el material bruto de fabricación después de elaborar la película de óxido sin ningún otro tratamiento previo a la oxidación anódica que los tradicionales de desengrase y decapado aplicados normalmente ; entonces en el acabado superficial puede observarse imperfecciones, como son los de fabricación del material, transporte y manejo descuidado de las piezas.
- b.- El satinado, que puede obtenerse mediante un tratamiento mecánico o químico. El primero elimina muchas heterogeneidades e imperfecciones superficiales producidas en la fabricación, transporte o manejo de las piezas antes de la anodización. El segundo, más económico, no disimula tan eficazmente las heterogeneidades, pero conduce a un aspecto también uniforme y característico de cada tipo de formulación.
- c.- El acabado pulido suele obtenerse por procedimientos mecánicos, químicos o electrolíticos. Tanto la reflectancia como la nitidez de imagen de este acabado dependen del metal base, del procedimiento seguido para obtenerlo y del espesor de la película de óxido que se elabore sobre la superficie, de tal manera que para obtener los mejores resultados es necesario emplear metales de alta pureza, sobre todo si se desean espesores superiores a los 8 o 10 μm .

5.2.1.- Evaluación de la superficie del óxido

En la práctica, la evaluación de la superficie del óxido suele verificarse por comparación visual respecto a unos patrones previamente preparados. Los errores que se cometen al evaluar aspectos satinados son pequeños, y cuando se agrupan los elementos para componer un conjunto, se aprecia bastante o suficiente homogeneidad. Sin embargo, la evaluación visual de los acabados pulidos conducen a errores mayores y el conjunto resultante es más heterogéneo, por lo que se usa equipos. La Figura 5.1 muestra estas mediciones objetivamente, al proporcionar el valor de ciertas magnitudes físicas como la reflectancia y la claridad o nitidez de la imagen.

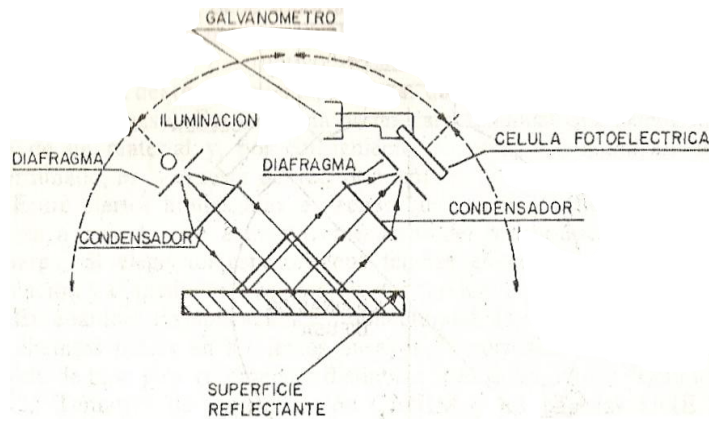


Figura 5.1.- Representación esquemática del sistema empleado para verificar medidas de reflectancia en superficies metálicas planas.

5.3.- Espesor del recubrimiento

Un recubrimiento superficial, destinado a la protección de un material determinado, debe soportar las acciones de tipo químico o electroquímico y mecánicas. Las primeras producen un efecto destructivo, localizado o uniforme, de disolución o transformación del recubrimiento, mientras las mecánicas conducen, por lo general, al desgaste. Por ello, una de las características que decide la protección de un material y, por consiguiente, su comportamiento en un medio determinado, es el espesor del recubrimiento.

Entre ciertos límites, puede decirse que el comportamiento del material mejora a medida que aumenta el espesor del recubrimiento de óxido. Sin embargo, al elegir un espesor debe tenerse en cuenta, principalmente, la aplicación y el medio en que va estar expuesto el material.

En cuanto a las aplicaciones en arquitectura, la experiencia adquirida por los distintos países en los lentos ensayos de corrosión a la atmósfera, han servido de base para recomendar distintas clases de espesores según los casos. Así, según la especificación del CENIM (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid) y las Normas UNE (Unificación de Normativas Españolas), al recomendar distintas clases de espesores según los tipos de atmósfera y de uso, se observan cuatro tipos de acciones : suave, moderada, severa y muy severa.

Se recomiendan, para cada una de estas acciones agresivas, un espesor que varía entre 5 a 10 μm , para la acción suave; hasta 25 μm para la muy agresiva, lo que justifica, ya dentro de las aplicaciones en arquitectura y superficies anticorrosivas, la importancia de la verificación del espesor del recubrimiento.

5.3.1.- Medición del espesor del recubrimiento

5.3.1.1.- Método micrográfico [18]

Está basado en la observación microscópica de una sección transversal producida por un corte perpendicular a la superficie del objeto anodizado. La medida del espesor se lleva a cabo con ayuda de un ocular micrométrico.

Este método es muy preciso, pero al mismo tiempo es laborioso, y de carácter destructivo; estos inconvenientes limitan su empleo en el control de fabricación, sin embargo, dada su precisión es considerado como método de arbitraje en los casos de duda. Teniendo en cuenta la resolución de los microscopios utilizados en metalografía, en la práctica, aparece también la limitación de la medida de espesores inferiores a 3 ó 4 μm con cierta precisión.

5.3.1.2.- Método gravimétrico [19]

Se basa en la determinación de la masa del recubrimiento de óxido en una superficie dada. Esta determinación se realiza disolviendo el recubrimiento en la conocida mezcla de los ácidos crómico y fosfórico, que tiene la propiedad de no disolver el metal base. Pesando la muestra antes y después de la disolución y conociendo la densidad del recubrimiento, se puede calcular el espesor del recubrimiento mediante la fórmula siguiente :

$$e = \frac{10 \times \Delta m}{S \times d}$$

e : espesor del recubrimiento en μm

Δm : masa del recubrimiento en mg

S : superficie ocupada por el recubrimiento en cm^2

d : densidad del recubrimiento

Teniendo en cuenta que la densidad del recubrimiento depende del metal base y de las condiciones de anodización y que en la actualidad, existen otros procedimientos precisos para determinar el espesor, no debe extrañar que se recomiende este método de ensayo para calcular la densidad del recubrimiento cuando se conoce previamente el espesor. No obstante, se ha comprobado repetidas veces que el recubrimiento anódico, elaborado en medio sulfúrico y en las condiciones normales de anodización, tiene una densidad de $2,6 \text{ g/cm}^3$ cuando está sellado y $2,5 \text{ g/cm}^3$ cuando está sin sellar. Por tanto, considerando estas cifras puede emplearse el método para determinar el espesor, por lo menos en aquellos casos en los que por su pequeñez no pueden ser aplicados con precisión otros métodos de ensayo.

5.3.1.3.- Método de corrientes inducidas [20]

El principio de este método de ensayo es la formación de corrientes inducidas en la superficie de los metales cuando varía el flujo magnético que las atraviesa.

Esquemáticamente, el sistema de medida está formado por un oscilador de alta frecuencia que envía una señal a la sonda de medida, en donde se encuentra una bobina en sintonía con el oscilador. Para una frecuencia determinada, la reacción que se produce en la sonda al apoyarla en el metal desnudo se aprecia en un instrumento de medida, y se aprovecha para calibrar el cero del aparato, el segundo valor de la calibración corresponde a la reacción que se produce en la sonda cuando se apoya sobre un recubrimiento cuyo espesor es conocido.

Una vez calibrado el aparato queda dispuesto para verificar la medida del espesor que se desea conocer, sin más que apoyar la sonda sobre la superficie significativa de la pieza y obtener el valor medio de varias medidas. Este método de ensayo es muy utilizado por su simplicidad y por su carácter no destructivo.

5.4.- Calidad del sellado

Sabemos que el sellado de la película anódica lleva consigo un proceso de hidratación que disminuye la porosidad del recubrimiento y, con ello, sus propiedades absorbentes; en el mismo proceso ocurren cambios en el seno de la película y en la superficie que la transforman en resistente a la acción ácida, modificando también sus propiedades eléctricas. Como consecuencia, la porosidad, la inercia a la acción ácida y las

medidas de impedancia o admitancia, son las tres características del recubrimiento que han servido de base para evaluar la calidad del sellado.

5.4.1.- Evaluación de la calidad del sellado

5.4.1.1.- Ensayo de la gota del colorante [21]

En cuanto a la porosidad, los ensayos de la gota de colorante informan de la capacidad de absorción del recubrimiento y se basan en el hecho de que las películas sin sellar, o defectuosamente selladas, absorben las disoluciones de colorantes, mientras que si el recubrimiento está bien sellado no se produce absorción apreciable. Por consiguiente, la apreciación de la huella residual producida por una gota de una solución de un colorante, depositada sobre la superficie del recubrimiento durante unos minutos, puede servir para evaluar la calidad del sellado.

La solución alcohólica de violeta de metilo y las soluciones acuosas de “ verde de aluminio GLW ”, “ azul de aluminio LLW ” y “ violeta de antraquinona ” han sido las más empleadas para verificar este ensayo, que se lleva a cabo depositando una gota de cualquiera de estas soluciones en la superficie del recubrimiento debidamente desengrasada, durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, se limpia la superficie y no debe apreciarse mancha residual si el recubrimiento estaba bien sellado.

Estos ensayos son no destructivos, rápidos y fáciles de realizar, por estas razones se emplean preferentemente en el control de fábrica. Sin embargo presentan los inconvenientes de la subjetividad en la interpretación de resultados y de no poderse aplicar en los recubrimientos coloreados, debido a que coloración dificulta la apreciación de la huella residual producida en el ensayo.

5.4.1.2.-Ensayos de inercia a la acción ácida

Los ensayos de inercia a la disolución en medio ácido evalúan la cantidad del sellado a través de la pérdida de masa que experimenta el recubrimiento sometido a una disolución ácida a una temperatura y durante un tiempo determinado. Para realizar el ensayo, se somete una probeta de 0.5 a 1 dm² de área a la solución,

previamente pesada después de ser desengrasada y seca; transcurrido el tiempo del ensayo se extrae la probeta de la solución, se lava con agua destilada y después se seca y se vuelve a pesar. La pérdida de masa por unidad de superficie debe ser inferior a un valor acordado, o determinado en cada caso, si el sellado es correcto.

Desde hace algunos años hasta la fecha han sido propuestas diversas soluciones para verificar este tipo de ensayos : ácido nítrico 10N, solución de sulfito sódico, solución de ácido acético, solución de ácido fosfórico y crómico, etc. De todas ellas, las tres últimas han sido las más empleadas.

La solución de sulfito sódico, o solución de Kape, fue modificada posteriormente, y está formada por una solución acuosa de sulfito sódico al 1%, llevada sucesivamente a pH 3,5 y 2,5 con ácido glacial y sulfúrico 5N, respectivamente. Se utiliza recién preparada, a 90°C, y el tiempo de inmersión de la probeta en dicha solución es de 20 minutos; la pérdida de masa del recubrimiento, durante los 20 minutos de inmersión, debe ser inferior a 20 mg /dm² cuando el sellado es correcto. Este ensayo debe ir precedido de una inmersión de la probeta en ácido nítrico (50% en volumen) durante 10 minutos, con el objeto de activar la superficie del recubrimiento.

La solución acética, formada por una solución acuosa de 100 cm³ de acético glacial y 0,5 g de acetato sódico, se emplea a ebullición durante 15 minutos. La pérdida de masa que experimente el recubrimiento de la pieza, sumergida en estas condiciones, no debe ser superior a 20 mg/dm² si el sellado es correcto.

Este ensayo también debe ir precedido de la inmersión ácida previa en ácido nítrico (50% en volumen) durante 10 minutos, para activar la superficie del recubrimiento.

La solución del fosfórico y crómico fue estudiada por Manhart y Cochran [31], y está constituida por una solución acuosa de 35 mL de ácido fosfórico y 20 g/L de ácido crómico; la temperatura de la solución debe mantenerse a 38°C durante los 15 minutos de duración del ensayo. Cuando el recubrimiento está bien sellado, la pérdida de masa experimentada por el recubrimiento debe ser inferior a 30 mg/dm². Los ensayos de la reactividad a la acción ácida que se acaban de citar tienen la ventaja de ser cuantitativos, pero presentan los inconvenientes de ser destructivos y

lentos de realizar en un control de fabricación. Por estas razones su empleo está reducido a ensayos de arbitraje, cuando se presentan casos dudosos al determinar la calidad del sellado siguiendo los métodos de la gota de colorante o de medida de la admitancia y también en los trabajos de investigación de laboratorio.

5.4.1.3.- Medidas de impedancia o de admitancia del recubrimiento [22]

Durante la operación del sellado ocurren transformaciones en el recubrimiento de óxido de aluminio, que cambia sus propiedades eléctricas, por consiguiente, a través de estos cambios puede obtenerse información del sellado.

Los cambios que se producen durante el sellado varían la impedancia del recubrimiento de óxido, antes y después del sellado. Estos cambios, se aprecian mejor a través de las medidas de admitancia e impedancia que sirven para evaluar la calidad del sellado del recubrimiento anódico; sin embargo, hay que tener en cuenta que los valores de las resistencias óhmicas y capacitivas, dependen de muchas variables como son: la naturaleza del metal base, el electrolito, las condiciones de oxidación, los procedimientos de sellado, el espesor del recubrimiento y el envejecimiento. Por otro lado, las medidas de impedancia o de admitancia tiene la ventaja de ser un ensayo rápido y no destructivo, por lo que se puede emplear como ensayo de control de producción. Para realizar estas medidas existen equipos en la actualidad como se observa en la Figura 5.3.



Figura 5.3.- Equipo de Impedancia

CAPÍTULO VI

IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

6.1.- Impedancia electroquímica [23, 24]

En principio, un proceso electroquímico podría ser modelado por elementos de circuitos eléctricos tales como resistores, capacitores e inductores. Por ejemplo, la reacción de corrosión en si misma puede muchas veces ser modelada por uno o más resistores. Dado que se puede modelar un proceso de corrosión, esto hace práctica la utilidad de la técnica de impedancia. Con esto se puede caracterizar el proceso de corrosión electroquímica mediante un circuito de corriente alterna. Tal caracterización facilita el entendimiento y lleva a predicciones más exactas de la velocidad de corrosión y sobre todo del comportamiento de la corrosión de un material.

Antes de examinar algunos de los diferentes modelos, es necesario una breve revisión teórica, con el propósito de explicar el significado físico de la impedancia electroquímica y usar los números imaginarios, las cuales son importantes para interpretar los datos y crear modelos para la técnica de impedancia. La corriente directa puede ser revisada como corriente alterna en el límite de frecuencia cero. Bajo condiciones de corriente directa, por ejemplo frecuencia cero, la Ley de Ohm puede ser escrita como :

$$E = I R.$$

E : Voltaje
I : Corriente
R : Resistencia

En el caso que la resistencia esté compuesta por uno o más resistores, cuando la frecuencia no es cero, como ocurre cuando hay corriente alterna, la Ley de Ohm es :

$$E = I Z$$

Bajo estas condiciones, la resistencia Z es causada por todos los elementos del circuito que pueden impedir el flujo de corriente, por ejemplo resistores, capacitores e inductores. El valor de la resistencia producida por el resistor es independiente de la frecuencia.

Cuando la onda del seno o coseno del voltaje de la corriente alterna es aplicada a través de un circuito compuesto de un solo resistor, la corriente resultante es también una onda de seno o coseno de la misma frecuencia, sin cambio de fase pero con una amplitud diferente. Si el circuito consiste de capacitores e inductores, la corriente no solo difiere en amplitud sino también en desplazamiento de fase en el tiempo. Este fenómeno es presentado en la Figura 6.1.

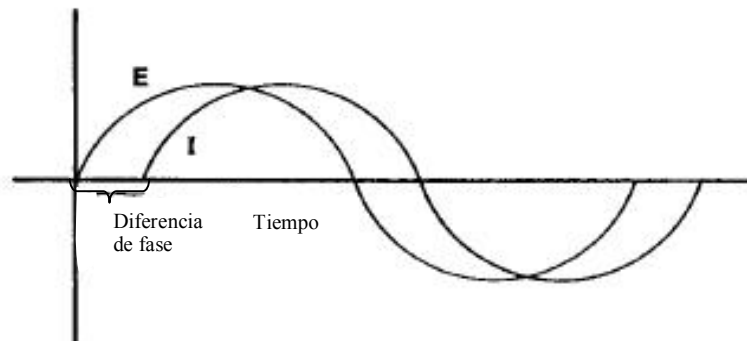


Figura 6.1.- Señales sinusoidales de voltaje y corriente de corriente alterna (AC)

El uso de los senos y cosenos son matemáticamente complejos. El análisis vectorial facilita para describir el circuito análogo en términos matemáticos. La relación entre el análisis vectorial y números imaginarios provee la base para el análisis de impedancia. Una corriente sinusoidal o voltaje puede ser graficado como un vector de rotación tal como se muestra en la Figura 6.2; en esta figura la corriente rota en una frecuencia angular constante, “ f ” (hertz) o “ ω ” (radianes $- s^{-1} = 2 \pi f$). Por ejemplo, la corriente estándar alterna puede ser graficada como un vector que rota en 60 hertz o 377 radianes- s^{-1} . En la figura 6.2 el componente vertical (x), define la corriente observada. De este modo se convierte en componente real del vector rotatorio. El componente horizontal (y), es una contribución que no es observada, por lo que se denomina componente imaginario del vector rotatorio. La descripción matemática de los dos componentes se escribe como sigue :

$$\text{Corriente Real} = I_X = | I | \cos (\omega t)$$

$$\text{Corriente imaginario} = I_Y = | I | \sin (\omega t)$$

$$| I |^2 = | I_X |^2 + | I_Y |^2$$

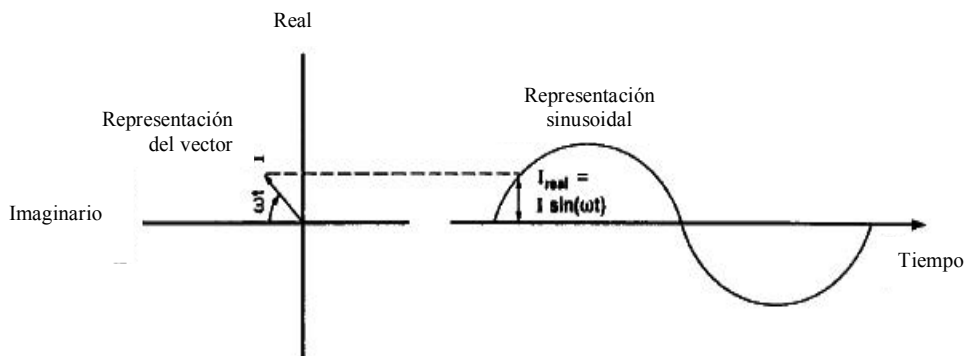


Figura 6. 2.- Relación entre la Corriente AC sinusoidal y representación del vector rotacional

El voltaje puede ser representado como un vector de rotación con su propia amplitud, E , y con la velocidad de rotación ω . Como se muestra en la Figura 6.3, cuando la corriente está en fase con el voltaje aplicado, los dos vectores coinciden y rotan juntos. Esta respuesta es característica de un circuito que contiene solo un resistor. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase, los dos vectores rotan juntos en la misma frecuencia, pero se compensan con un ángulo llamado el cambio del ángulo de fase θ . Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores en adición a los resistores.

En las medidas de impedancia por AC, un vector es observado por los otros como un marco de referencia. Así, de este modo el punto de referencia y la dependencia del tiempo de las señales (ωt) no es observado. En adición, ya sea los vectores de corriente como el voltaje están referidos al mismo marco de referencia. El vector voltaje es dividido por el vector corriente y resulta en términos de impedancia, como se muestra en la Figura 6.4.

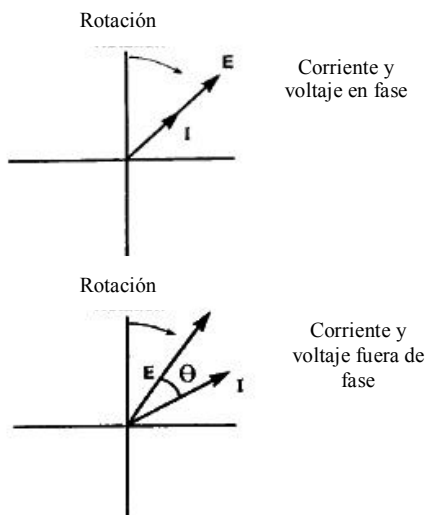


Figura 6.3.- Vectores de corriente y voltaje en fase y fuera de fase

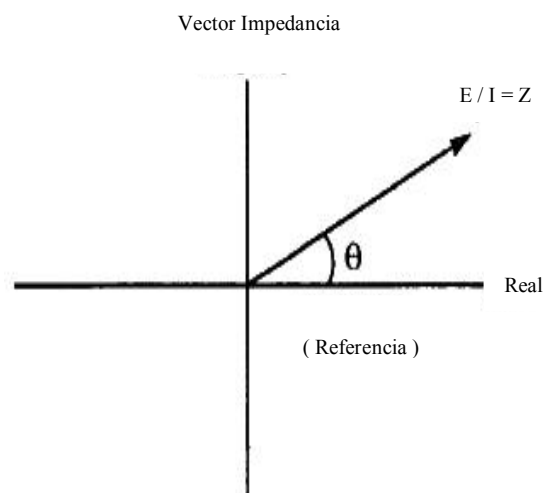


Figura 6.4.- Vector Impedancia

La convención matemática para separar los componentes real (x) e imaginario (y) es : multiplicar la magnitud de la contribución imaginaria por j y reportar los valores real e imaginario por separado. Las ecuaciones para impedancia AC se convierten en :

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginario}} = E' + E''$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginario}} = I' + j I''$$


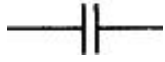
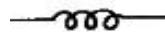
$$Z = Z' + j Z'' = \frac{E' + j E''}{I' + j I''}$$

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

El objetivo de la impedancia AC es medir la impedancia Z como Z' y Z'' , y luego poder establecer a partir de estos un circuito eléctrico compuesto de un arreglo lineal de resistores, capacitores e inductores. Todo esto se da si la amplitud de cambio de voltaje es baja (por ejemplo 10 mV o menos). Los tres elementos del circuito básico son como se indica en la Tabla 6.1

Tabla 6.1.- Elementos del circuito básico de la impedancia AC

Elementos	Figura del elemento	Ecuación de impedancia AC
Resistor		$Z = R$
Capacitor		$Z = -\frac{1}{j\omega C}$
Inductor		$Z = j\omega L$

La Tabla 6.1, presenta un resistor que tiene sólo una contribución real, que es la respuesta de un resistor que sería paralelo al eje real, independiente de la frecuencia. El capacitor e inductor, tienen contribución puramente imaginaria. Sus contribuciones serían paralelas al eje imaginario. El objetivo de la impedancia AC es modelar el proceso de corrosión en términos de elementos del circuito, tales como los mostrados en la Tabla 6.1, y de aquel modelo poder sacar algunas conclusiones sobre las características del proceso de corrosión.

6.2.- Proceso de corrosión simple

El proceso de corrosión más simple podría ser la combinación de una reacción de corrosión y una doble capa (ver Figura 6.4). Un ejemplo de este tipo de proceso es la corrosión uniforme que involucra una reacción química. Por ejemplo, la corrosión del acero al carbono en una solución 1M de H₂SO₄ cae en esta categoría. La reacción :



describe la reacción de corrosión.

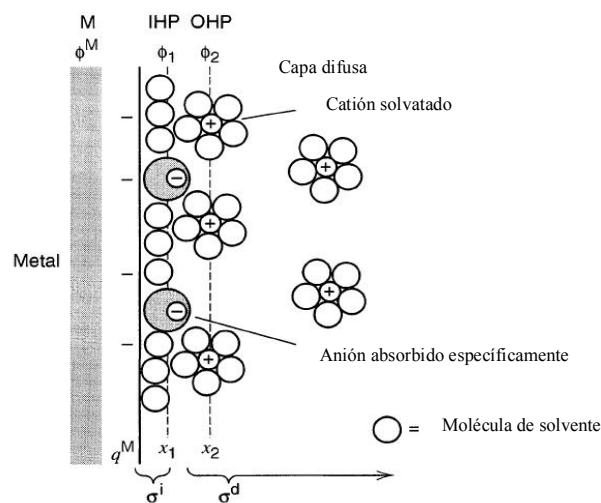


Figura 6.4.- Región de la doble capa donde los aniones son específicamente absorbidos

Esta reacción puede ser representada por un simple resistor. La doble capa es producida por el contacto entre la superficie de un metal y algún agente oxidante, tal como el agua u oxígeno. Este último componente tiende a ionizarse en agua así que la superficie se carga.

En tanto la superficie metálica se ionizará, adyacente a la capa de líquido para balancear la carga superficial; esto resulta ser un proceso de corrosión simple. La superficie del metal, responde a una señal de voltaje AC de una manera análoga a un capacitor. Si el componente real Z' y el negativo del componente imaginario Z'' , medido como una función de la frecuencia, son ploteados para este tipo de proceso de corrosión simple se obtiene el esquema mostrado en la Figura 6.5. Este método de ploteo es llamado "Ploteo de Nyquist".

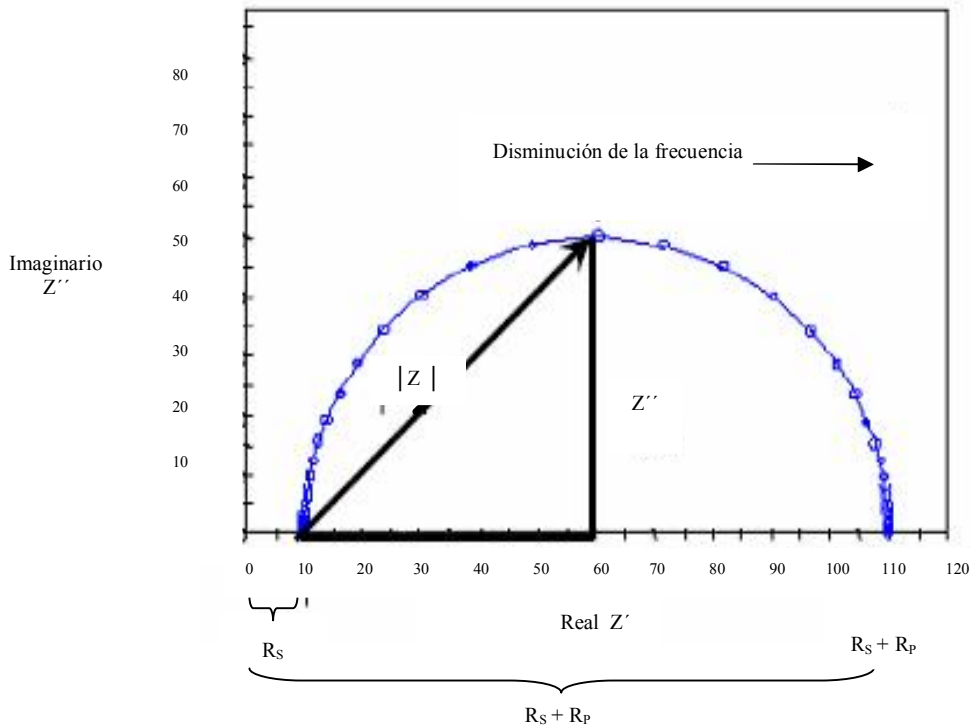


Figura 6.5.- Ploteo de Nyquist de un proceso de corrosión simple de transferencia de carga

Para este proceso simple, el modelo del circuito es la que se presenta en la Figura 6.6. El circuito es un resistor R_p en paralelo a un capacitor C . La totalidad del circuito esta en serie con otro resistor R_s . La utilidad de la impedancia AC, se encuentra en que el factor R_s es igual a la resistencia de la solución no compensada por el potenciostato y R_p es igual a la resistencia a la polarización. Para el caso de la corrosión del acero al carbono en 1M H_2SO_4 , por ejemplo, R_p es inversamente proporcional a la razón de corrosión. Esta relación se encuentra para muchos procesos. El uso de R_p con las pendientes de Tafel estiman la velocidad de corrosión. De este modo la técnica de impedancia AC permite estimar la velocidad de corrosión rápidamente en la ausencia de la resistencia de la solución no compensada y en el potencial de corrosión.

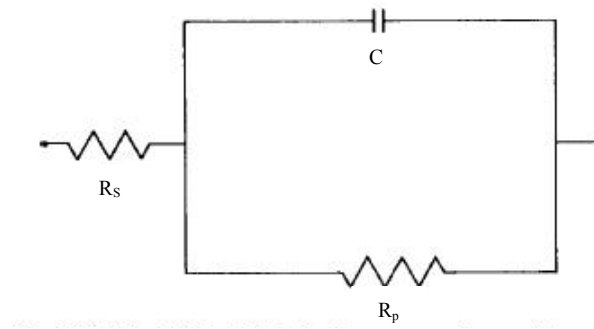
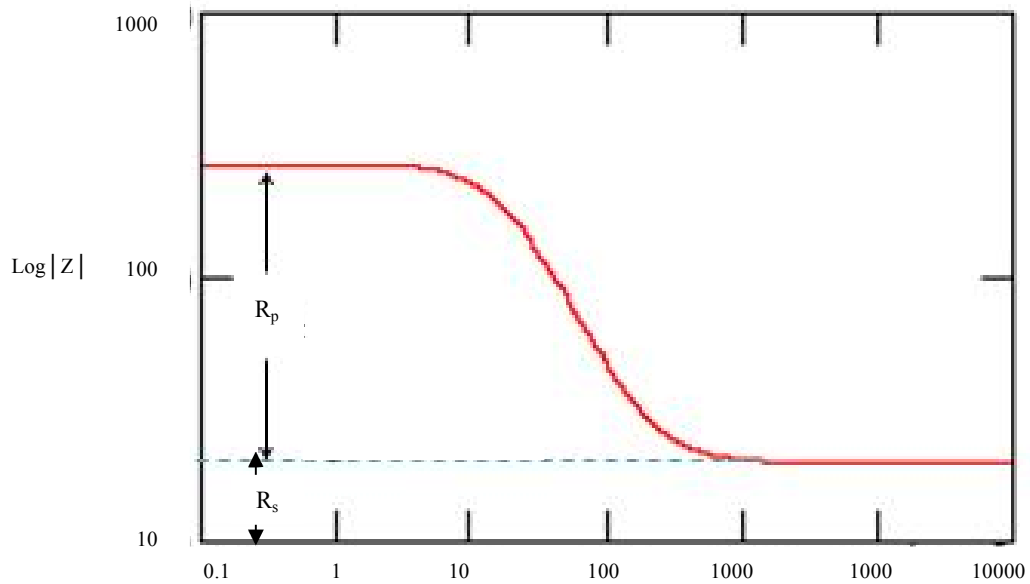


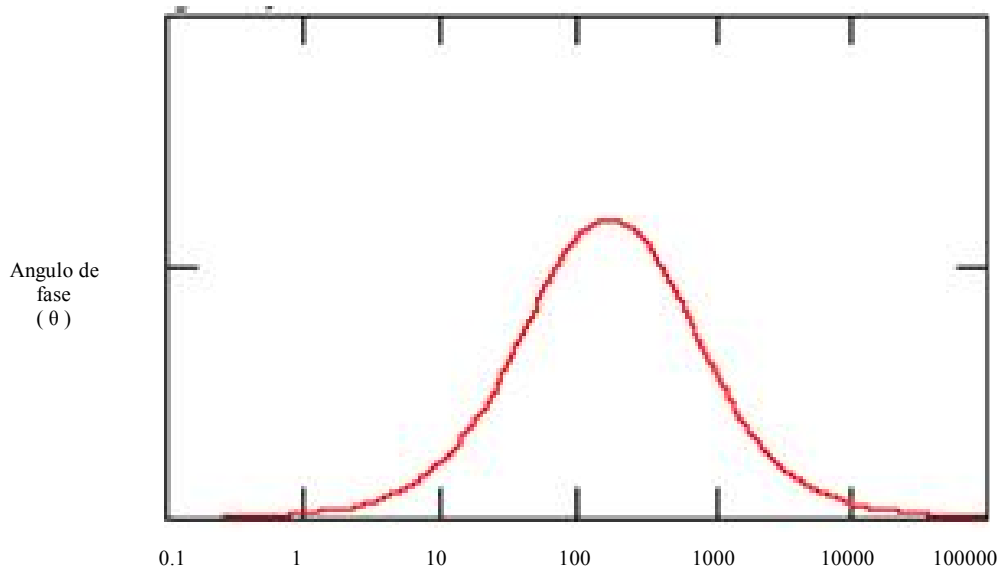
Figura 6.6.- Circuito que modela la impedancia AC

La Figura 6.6, describe adecuadamente el proceso de corrosión de la figura 6.5.

La explicación completa, de como esta ecuación puede ser entendida, se consigue con las figuras 6.7 a y b. Este método de ploteo provee más información que la Figura 6.5, porque la frecuencia es explícita en la Figura 6.7 a y b, pero es implícito en la Figura 6.5. Ciertas características de estos ploteos Bode pueden ser usadas para obtener R_s , R_p y C . Por ejemplo, R_s (resistencia de la solución) está en el valor límite de frecuencia alta de Z , R_p es la diferencia entre el límite de baja frecuencia y el límite de alta frecuencia.



(a) Frecuencia ($\log (\omega)$)



(b) Frecuencia ($\log (\omega)$)

Figura 6.7.- Ploteo tipo Bode a y b del circuito de la figura 6.6

6.3.- Control por difusión

La rapidez de la reacción química puede ser fuertemente influenciada por la difusión de uno o más de los reactantes o productos desde o hacia la superficie. Esta situación puede darse cuando la difusión a través de algún tipo de película de superficie domina el proceso. Este proceso podría resultar en la superficie siendo cubiertas con productos de la corrosión o componentes de la solución absorbidas. Un ejemplo de este tipo de proceso de corrosión es

el del acero al carbono en H_2SO_4 concentrado. Tal proceso de corrosión es controlado por la difusión de $FeSO_4$ de una película saturada al seno del fluido.

La respuesta de impedancia a un proceso de corrosión dominado por el control de difusión frecuentemente tiene una única característica conocida como la "Impedancia Warburg". El ploteo de Nyquist se muestra en la Figura 6.8. En el límite de más baja frecuencia la corriente es una constante de 45° fuera de fase con los cambios de potencial. La respuesta de

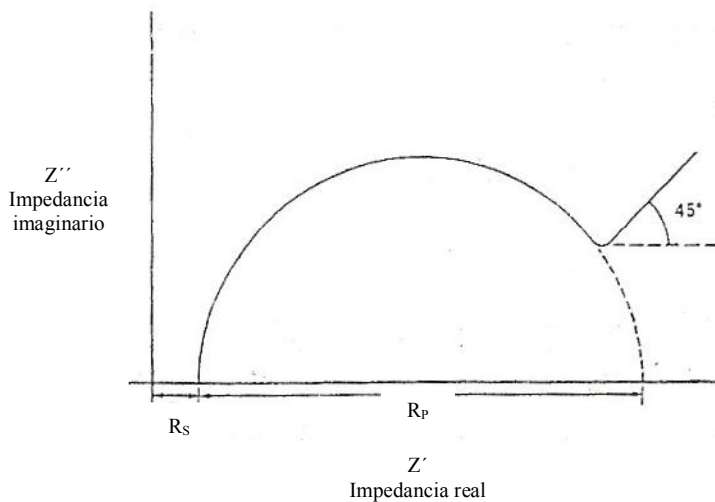


Figura 6.8.- Ploteo de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en la presencia de difusión

impedancia en última instancia, puede desviarse de esta relación y volver al eje real a frecuencias muy bajas. El significado de esto es que el proceso de difusión es sensible al flujo del fluido.

El circuito equivalente se muestra en la Figura 6.9 . El término W es la impedancia de Warburg. Aquello crea las condiciones en que los componentes real e imaginario de la impedancia son iguales a una frecuencia inferior. El valor de Z para un sistema controlado por difusión varía inversamente con la raíz cuadrada de la frecuencia.

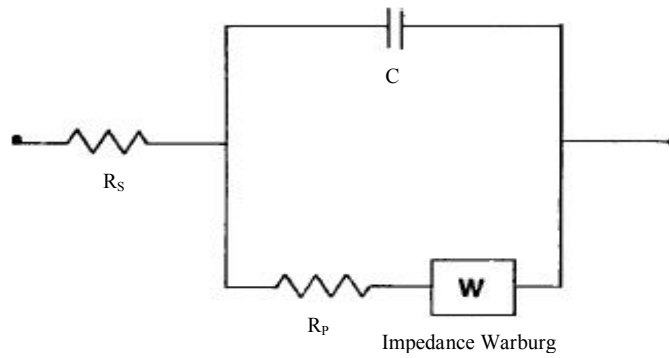


Figura 6.9.- Circuito que modela la influencia del proceso por difusión

6.4.- Control por inductancia

El ploteo de Nyquist frecuentemente tendrá una porción de baja frecuencia que se encuentra debajo del eje real. Este comportamiento parece surgir, por ejemplo de algunos tipos de procesos de adsorción. No existe un acuerdo en cuanto a la causa de la inductancia. De hecho, esta inductancia puede acertadamente denominarse pseudo-inductancia ya que los procesos que dan lugar a la inductancia probablemente no son como los de una bobina real. Un ejemplo de una respuesta, al usar el método de impedancia electroquímica, en la presencia de inductancia se muestra en la Figura 6.10.

La resistencia de polarización R_p , es definida como $R_1 - R_s$ tal como la resistencia de transferencia de carga R_T es definida como $R_2 - R_s$. Hay una controversia sobre cual valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Usualmente, $R_1 - R_s$ es usado para cálculos de velocidad de corrosión. Bajo algunas circunstancias $R_2 - R_s$ parece ser más apropiado para determinar la velocidad de corrosión. En cualquier caso, evaluaciones de R_s , R_p y R_T son importantes porque cada uno de ellos podrían ser relacionados a la velocidad de de corrosión o proceso de corrosión.

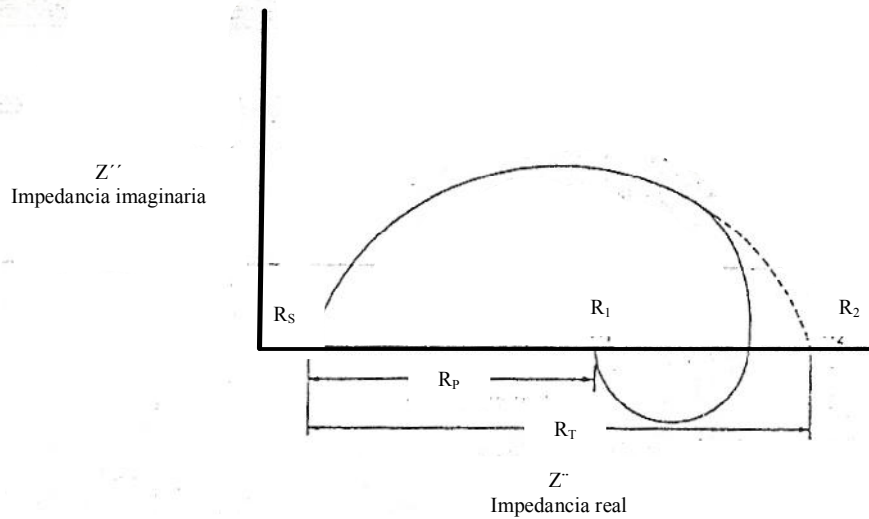


Figura 6.10.- Gráfica de Nyquist de un proceso de corrosión por transferencia de carga en la presencia de una pseudo inductancia

A la Figura 6.10, le corresponde un circuito equivalente como la Figura 6.11.

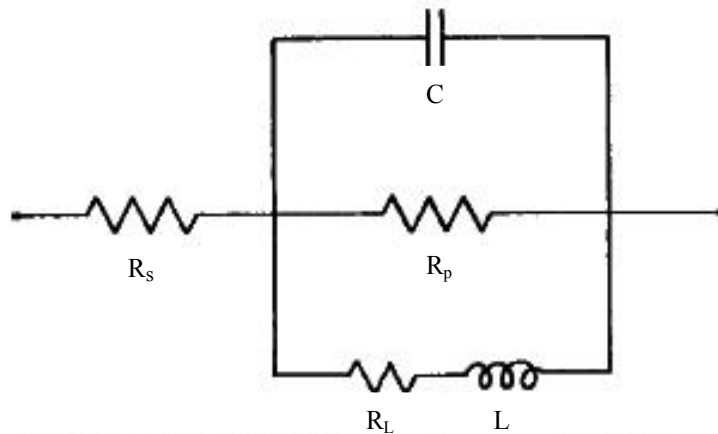


Figura 6.11.- Circuito equivalente para un sistema en la que hay un proceso por inductancia

6.5.- Caracterización de la capa porosa del aluminio [25]

El método de impedancia electroquímica, es una herramienta que nos da información detallada de las propiedades electroquímicas de la capa barrera y de la capa porosa de las diferentes aleaciones de aluminio. El valor de la impedancia en una frecuencia dada sirve

para calcular los parámetros electroquímicos de una capa de óxido, representados por cada componente de un circuito equivalente, el cual reproduce el comportamiento de esta capa. De este modo, es posible con estos parámetros analizar los efectos de algún factor sobre el proceso de sellado y envejecimiento en la capa de óxido de aluminio.

Muchos investigadores han usado el método de Impedancia Electroquímica para caracterizar la capa barrera y la capa porosa del aluminio anodizado y sus aleaciones [26, 27] . Diferentes circuitos equivalentes han sido propuestos para simular el comportamiento del aluminio anodizado [26, 30]. Se ha demostrado una relación entre los datos experimentales y los valores ajustados con el circuito eléctrico presentado en la Figura 6.12 cuyos elementos representan las diferentes peculiaridades del recubrimiento.

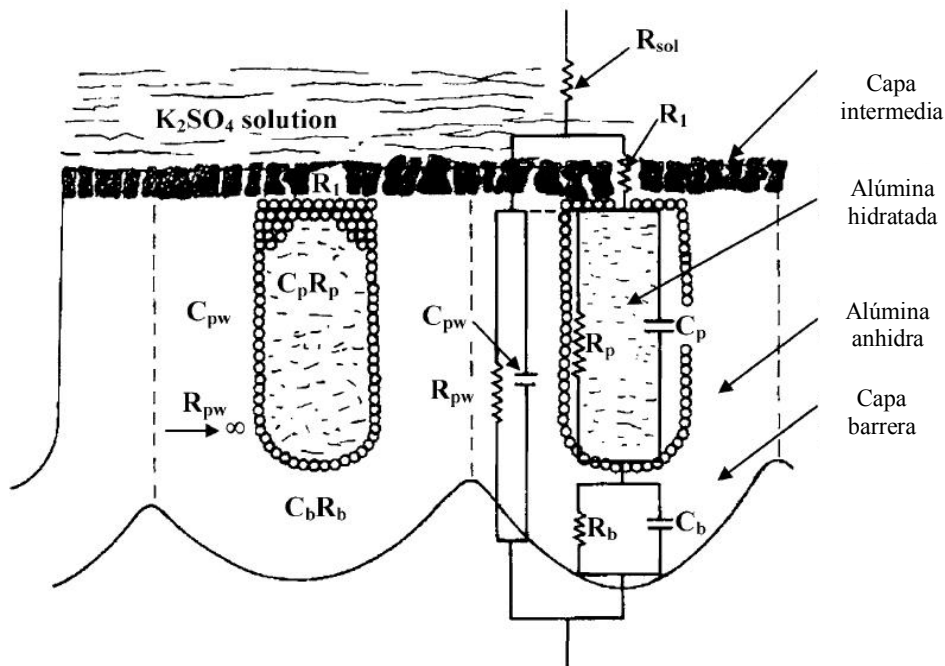


Figura 6.12.- Esquema de la estructura de la película del aluminio anodizado. El circuito eléctrico propuesto está superpuesto.

La R_p y R_b son las resistencias de la capa porosa y capa barrera, y C_p y C_b están asociadas con las capacitancias no ideal . La C_{pw} representa la capacitancia no ideal de las paredes hexagonal; porque de su alto valor la resistencia paralela asociada con este último elemento no tiene una significativa influencia en la respuesta del sistema, por lo que se puede excluir del circuito eléctrico. Sin embargo, un circuito eléctrico fue propuesto por Hitzing y Juttner para las películas selladas y sin sellar, como se observa en la Figura 6.13.

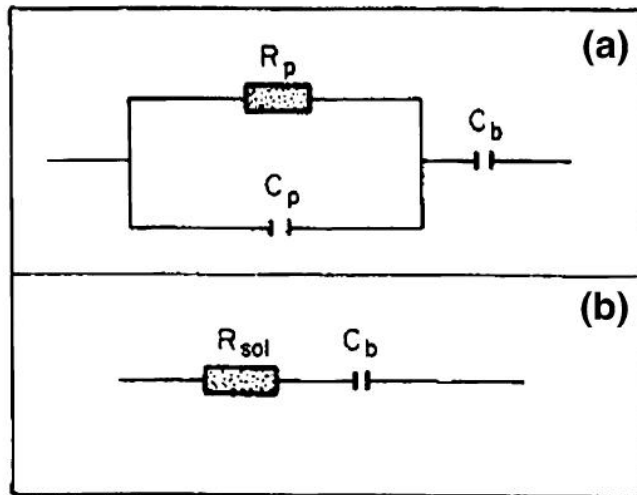


Figura 6.13.- Circuito eléctrico de una capa de óxido de aluminio sellado (a), y sin sellar (b).

La Figura 6.14 , representa el diagrama de impedancia típica de una película anódica sin sellar y la otra sellada, después de 45 min de un sellado hidrotérmico en agua desionizada. Como se observa en un amplio rango de frecuencia, la impedancia de una película anódica sellada y sin sellar difieren por 2 ordenes de magnitud, haciendo que el método de Impedancia Electroquímica sea una herramienta muy sensitiva a la calidad del sellado o a detectar cambios en las características de la capa barrera y porosa. Esta Figura 6.14 también presenta, en forma esquemática como la capacitancia de la capa barrera y porosa C_b y C_p , pueden ser estimados por extrapolación de las regiones de la línea recta a la frecuencia angular $\omega = 1$, y como la resistencia de la capa porosa R_p puede ser estimada del valor de la impedancia correspondiente a la fase mínima del ángulo θ [28].

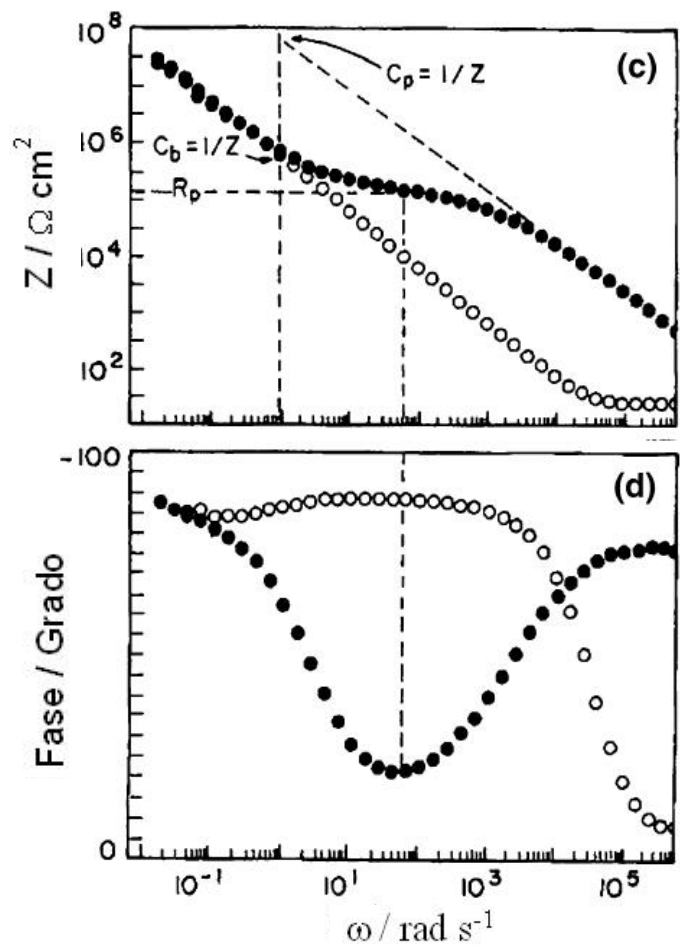


Figura 6.14.- Películas anódicas sin sellar (○) y películas anódicas selladas (●)

7.3.- Prueba de Impedancia Electroquímica

Las pruebas de impedancia se realizaron en el equipo GAMRY INSTRUMENTS Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA, que está conectado a una computadora que recibe todos los datos de las pruebas realizadas sobre las probetas de aluminio anodizado que están en una celda electroquímica (ver Figura 7.13).



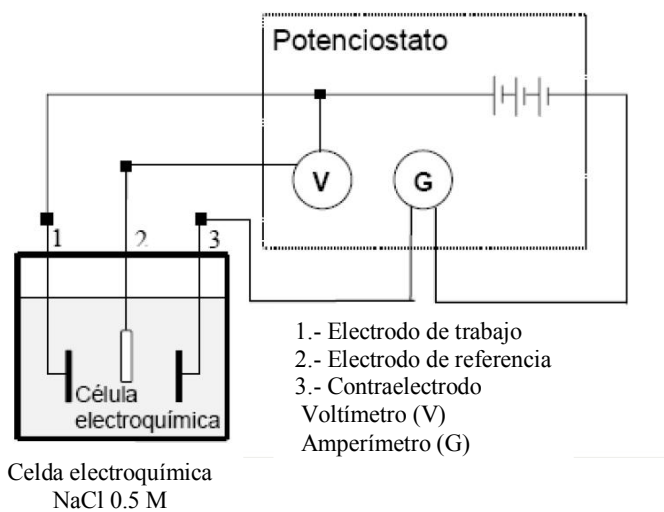
Figura 7.13.- Sistema de medición de la prueba de impedancia de la película de óxido de aluminio

La disposición de la probeta en la celda electroquímica para realizar las mediciones es como se muestra en la Figura 7.14, donde la solución es NaCl al 0,5 M. (ver ANEXO V)

De este equipo de GAMRY INSTRUMENTS, se obtiene gráficos de impedancia como el Diagrama de Bode y Nyquist, de los cuales se obtiene la Resistencia de Polarización R_p , como se muestra en las Figuras 7.15 y 7.16.

Adicionalmente, de este equipo de GAMRY INSTRUMENTS se puede extraer los datos numéricos del Diagrama de Bode y Nyquist. Estos datos son tratados en otro software de cálculos o gráficos, como el Origin 8 (The Data Analysis and Graphing Workspace), que es

el que se usa en esta tesis para construir luego las Figuras 7.17, 7.18 etc. , y así poder realizar el tratamientos de datos de las distintas condiciones de operación.



Celda de Impedancia Electroquímica



Figura 7.14.- Conexiones de la probeta con el equipo de GAMRY INSTRUMENTS

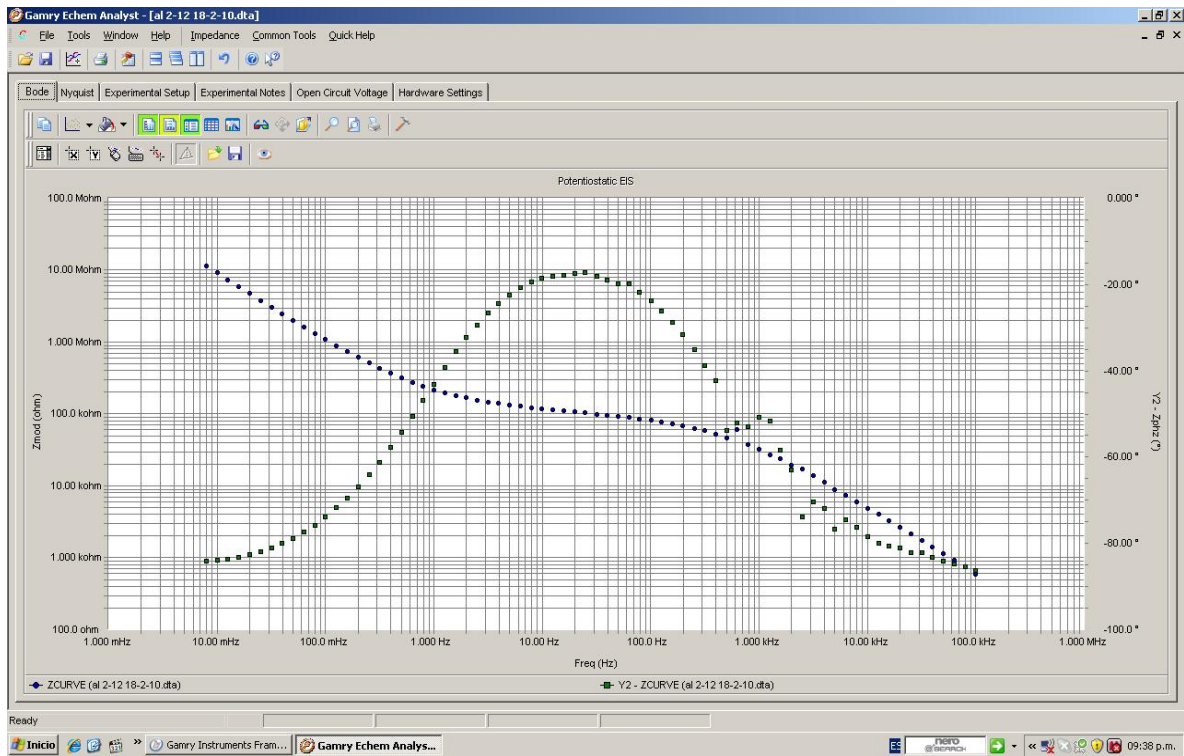


Figura 7.15.- Diagrama de Bode de la probeta Al 15-20-1.0 (1) en la zona 1 obtenida del software que tiene el equipo GAMRY INSTRUMENTS

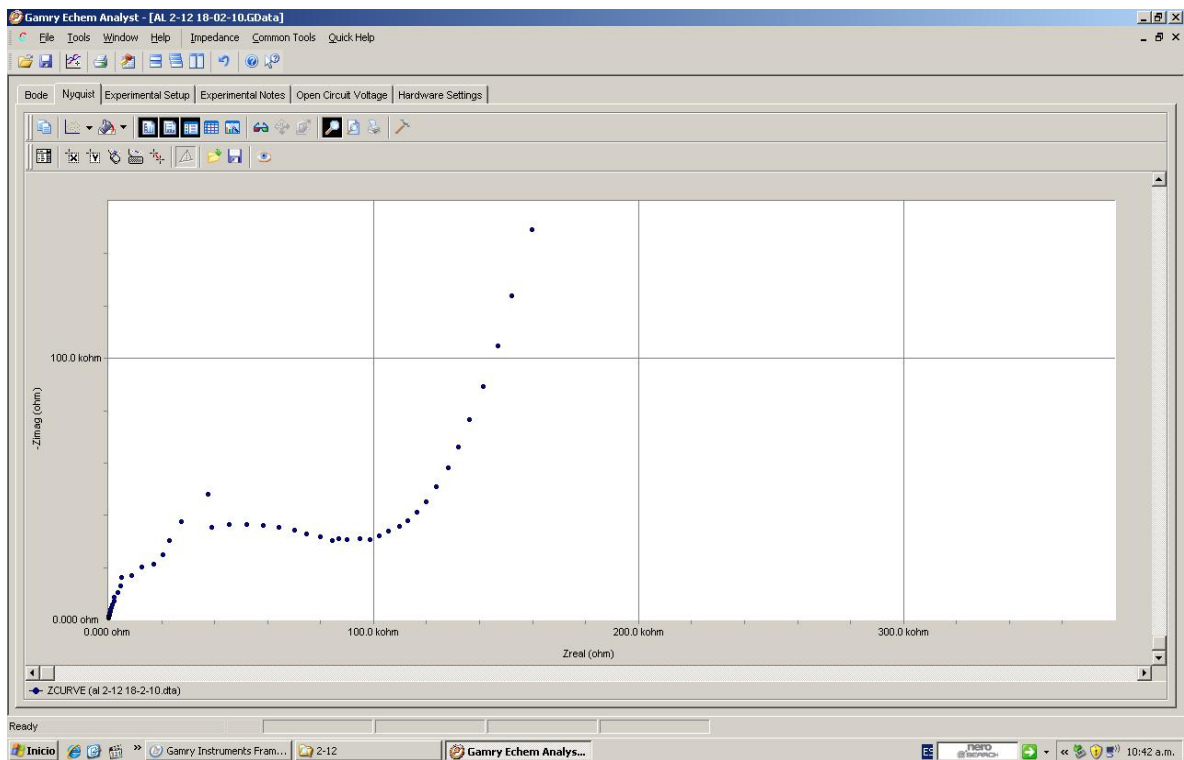


Figura 7.16.- Diagrama de Nyquist, de la probeta Al 15-20-1.0 (1) en la zona 1 obtenida del software que tiene el equipo GAMRY INSTRUMENTS

7.3.1.- Medición de la Resistencia de Polarización R_p

De los datos obtenidos de la evaluación de Impedancia Electroquímica para cada condición de operación se gráfica el Diagrama de Bode, Figura 7.17. Ver ANEXO V.

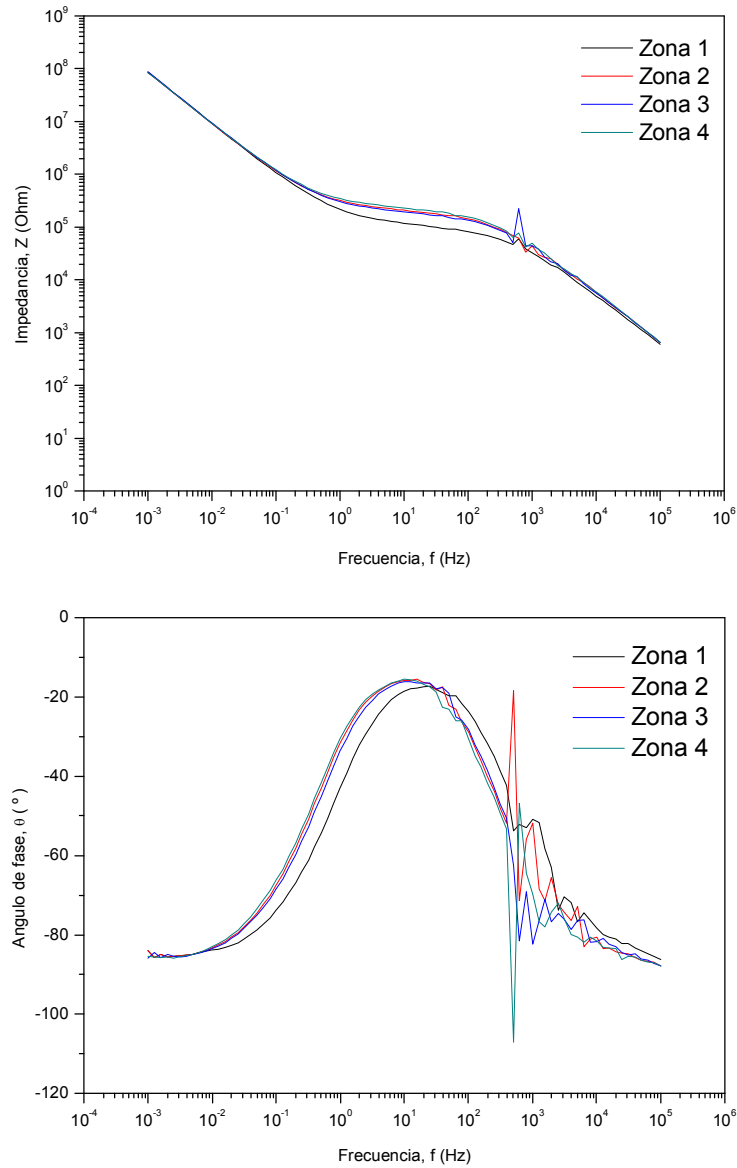


Figura 7.17.- Diagrama de Bode del anodizado SELLADO de la probeta Al 15-20-1.5(1), medida realizada en 4 zonas, a ambos lados de la probeta. Ver ANEXO V.

En esta Figura 7.17 se muestra la evaluación de impedancia electroquímica de la probeta Al 15-20-1.5(1) en las 4 zonas (ver ANEXO V).

La Figura 7.18, muestra el Diagrama de Bode promedio de las 4 zonas de la probeta Al 15-20-1.5 (1).

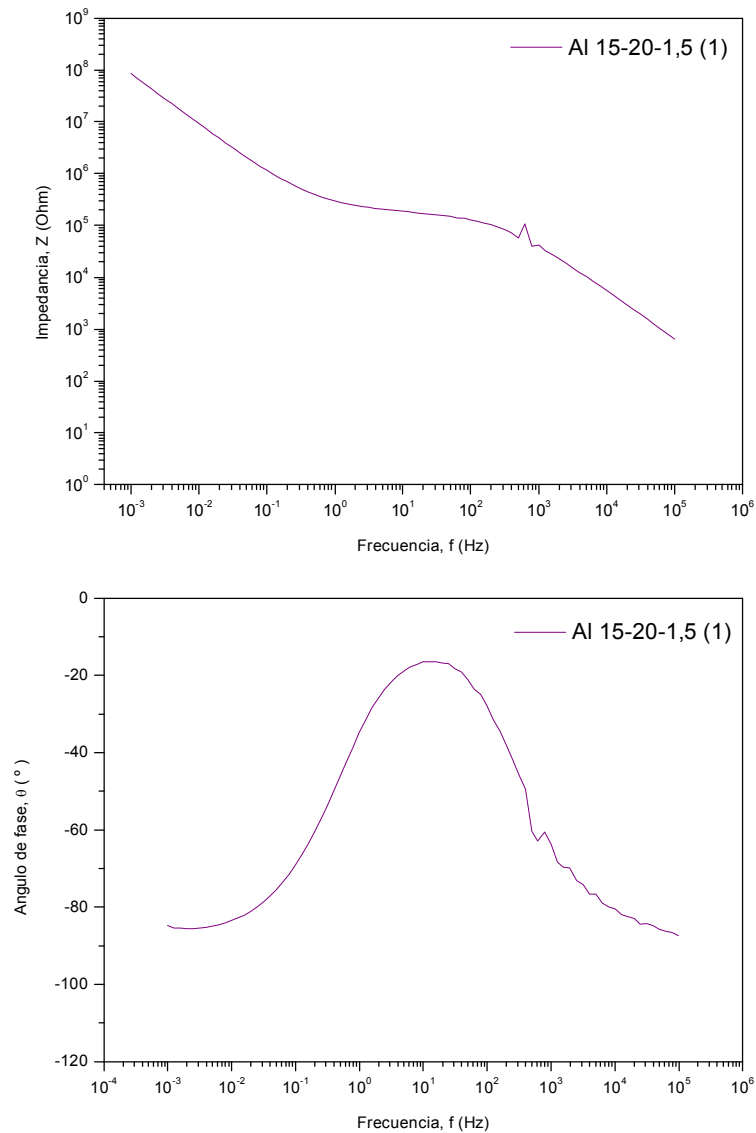


Figura 7.18.- Diagrama de Bode promedio de las 4 zonas del anodizado SELLADO de la probeta Al 15-20-1.5(1)

Luego para una misma condición de operación de anodizado se tiene 3 probetas, por ejemplo serían : Al 15-20-1,5 (1), Al 15-20-1,5 (2) y Al 15-20-1,5 (3).

Por lo tanto, se tiene que obtener el Diagrama de Bode promedio de las probetas Al 15-20-1,5 (2) y Al 15-20-1,5 (3) (ver Anexo VI), tal como se hizo para la probeta Al 15-20-1,5 (1).

La Figura 7.19 muestra el Diagrama de Bode promedio de cada una de las probetas para una condición de anodizado concentración 15% de H_2SO_4 , temperatura $20^\circ C$ y densidad de corriente $1,5 A/dm^2$.

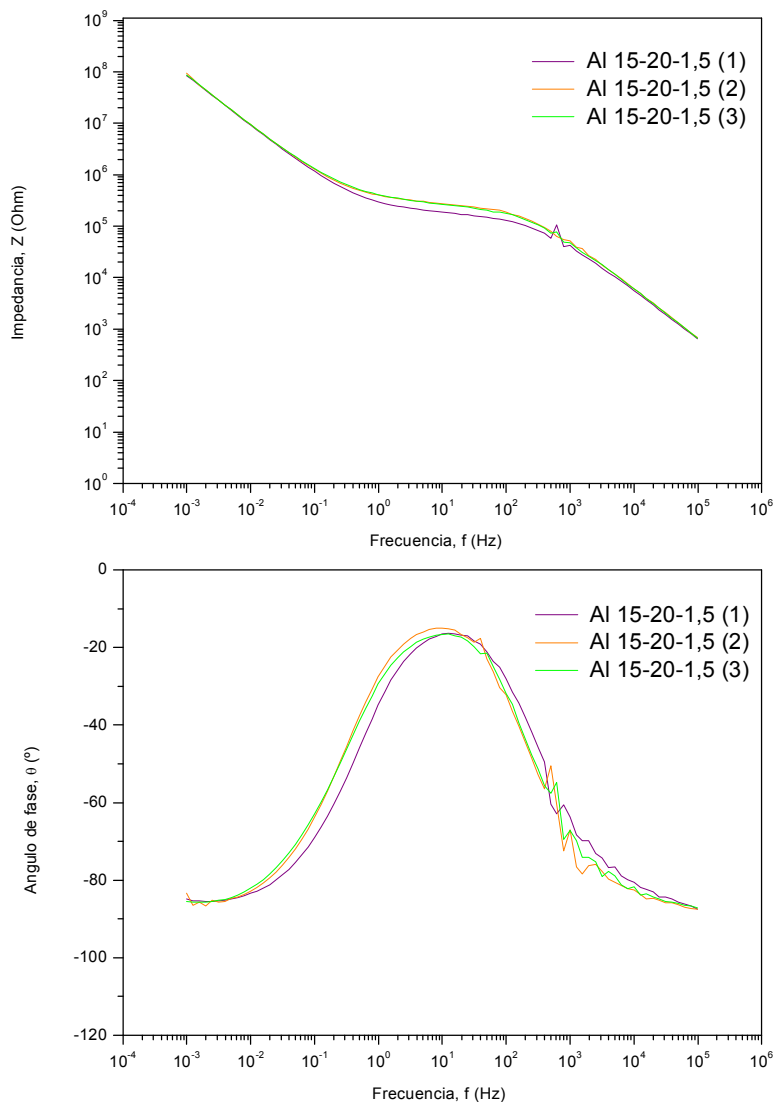


Figura 7.19.- Diagrama de Bode promedio de cada una de las probetas anodizadas y SELLADAS Al 15-20-1,5 (1), Al 15-20-1,5 (2) y Al 15-20-1,5 (3)

Previo a determinar la Resistencia de Polarización R_p , se tiene que obtener el Diagrama de Bode promedio de las probetas Al 15-20-1,5 (1), Al 15-20-1,5 (2) y Al 15-20-1,5 (3), y que se denominará el Diagrama de Bode para una condición de anodizado concentración 15% de H_2SO_4 , temperatura $20^\circ C$ y densidad de corriente $1,5 A/dm^2$ (Al 15-20-1,5). Ver Figura 7.20.

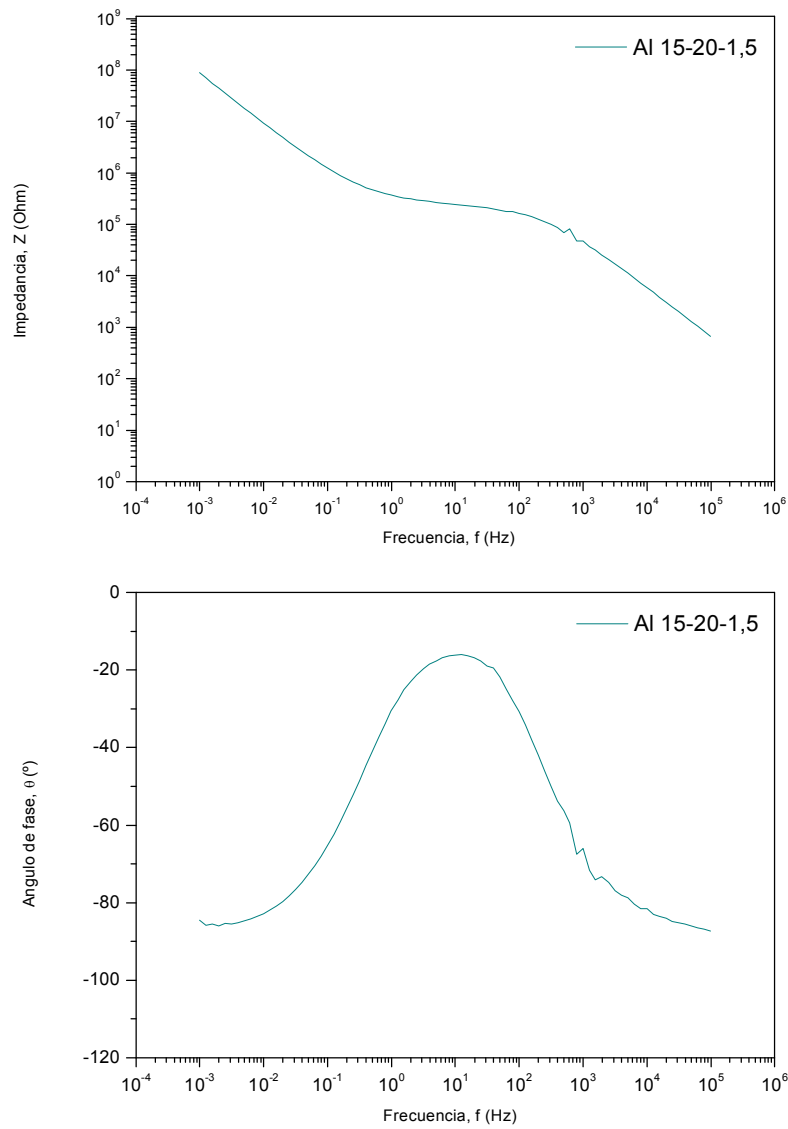


Figura 7.20.- Diagrama de Bode promedio de las probetas anodizadas y SELLADAS Al 15-20-1,5 (1), Al 15-20-1,5 (2) y Al 15-20-1,5 (3) denominada Al 15-20-1,5

Ya teniendo el Diagrama de Bode del Al 15-20-1,5, se traza la línea 1-2 (vertical) del máximo de la curva Frecuencia vs. Ángulo de Fase a la curva Frecuencia vs. Impedancia ; de ahí se traza la línea 2-3 (horizontal) para determinar el valor de R_p . Ver ítem 6.5 y Figura 7.21.

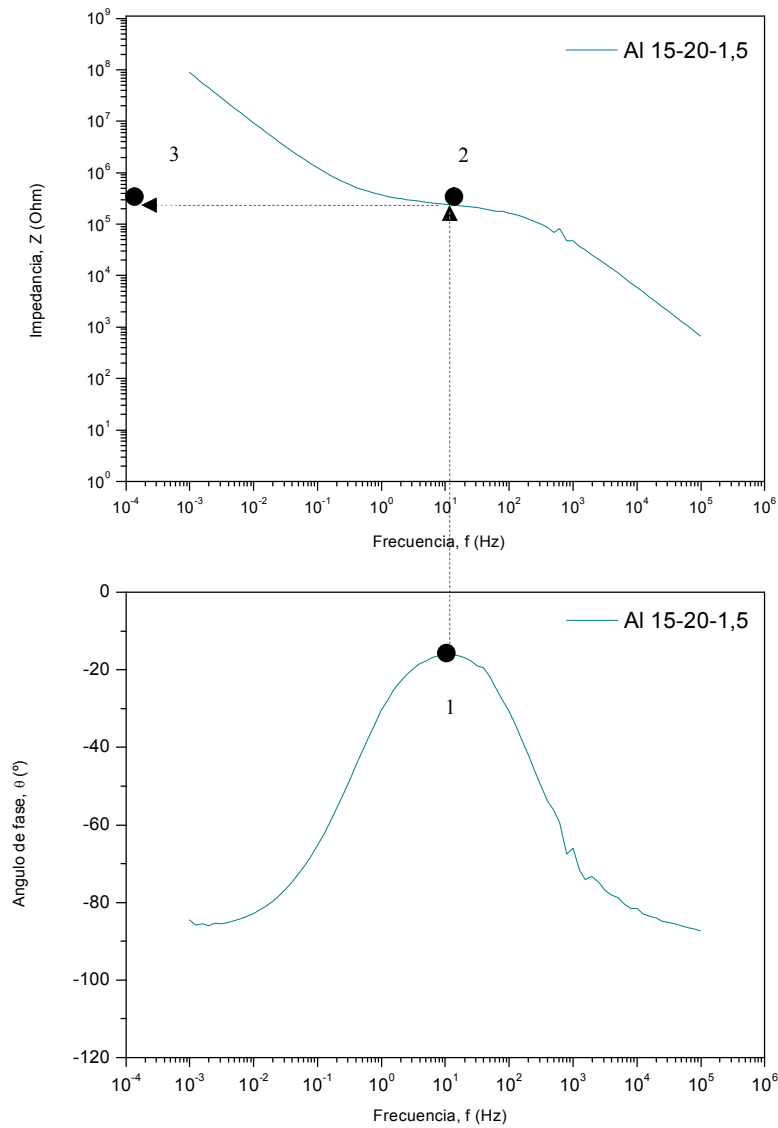


Figura 7.21.- Diagrama de Bode del Al 15-20-1,5 SELLADA en la que se indica como definir el valor de Resistencia de Polarización R_p .

Este procedimiento para obtener la Resistencia de Polarización R_p , es para probetas anodizadas selladas y no selladas (ver ANEXO VII). Adicionalmente se puede obtener el circuito eléctrico equivalente (ver ANEXO VIII).

Otra forma de obtener R_p es mediante el Diagrama de Nyquist (ver 6.3)

La Tabla 7.4, muestra los valores de R_p de todas las probetas de aluminio anodizado ya sea las selladas o sin sellar, a diferentes condiciones de operación, obtenidos por el procedimiento explicado.

Tabla 7.4.- Valores de R_p , a diferentes condiciones
de operación de anodizado
10% de H_2SO_4

Concentración del H_2SO_4 (%)	Temperatura de anodizado ($^{\circ}C$)	Densidad de corriente (A/dm^2)	Densidad de corriente real (A/dm^2)	Probeta	R_p (ohm)	Promedio R_p (ohm)
10	15	1	1,00	Al 10-15-1.0 (0)	$7,99 \times 10^3$	$2,15 \times 10^1$
			0,97	Al 10-15-1.0 (1)	$1,4 \times 10^1$	
			1,01	Al 10-15-1.0 (2)	$1,4 \times 10^1$	
			1,01	Al 10-15-1.0 (3)	$3,66 \times 10^1$	
		1,5	1,48	Al 10-15-1.5 (0)	BAJO	$7,57 \times 10^3$
			1,46	Al 10-15-1.5 (1)	$6,01 \times 10^3$	
			1,54	Al 10-15-1.5 (2)	$8,83 \times 10^3$	
			1,53	Al 10-15-1.5 (3)	$7,88 \times 10^3$	
		2	2,06	Al 10-15-2.0 (0)	BAJO	$1,10 \times 10^4$
			1,88	Al 10-15-2.0 (1)	$9,7 \times 10^3$	
			2,04	Al 10-15-2.0 (2)	$1,25 \times 10^4$	
			2,03	Al 10-15-2.0 (3)	$1,09 \times 10^4$	
	20	1	1,02	Al 10-20-1.0 (0)	$2,14 \times 10^4$	$3,18 \times 10^4$
			1,00	Al 10-20-1.0 (1)	$3,06 \times 10^4$	
			0,98	Al 10-20-1.0 (2)	$3,16 \times 10^4$	
			1,01	Al 10-20-1.0 (3)	$3,32 \times 10^4$	
		1,5	1,56	Al 10-20-1.5 (0)	$3,19 \times 10^3$	$7,69 \times 10^4$
			1,41	Al 10-20-1.5 (1)	$7,64 \times 10^4$	
			1,46	Al 10-20-1.5 (2)	$7,38 \times 10^4$	
			1,58	Al 10-20-1.5 (3)	$8,05 \times 10^4$	
		2	2,10	Al 10-20-2.0 (0)	$2,33 \times 10^4$	$6,64 \times 10^4$
			1,71	Al 10-20-2.0 (1)	$5,85 \times 10^4$	
			2,10	Al 10-20-2.0 (2)	$7,04 \times 10^4$	
			2,08	Al 10-20-2.0 (3)	$7,02 \times 10^4$	
	25	1	1,00	Al 10-25-1.0 (0)	$4,02 \times 10^4$	$6,52 \times 10^3$
			0,98	Al 10-25-1.0 (1)	$7,00 \times 10^3$	
			1,01	Al 10-25-1.0 (2)	$7,09 \times 10^3$	
			1,00	Al 10-25-1.0 (3)	$5,46 \times 10^3$	
		1,5	1,49	Al 10-25-1.5 (0)	$1,67 \times 10^4$	$2,17 \times 10^4$
			1,48	Al 10-25-1.5 (1)	$1,91 \times 10^4$	
			1,49	Al 10-25-1.5 (2)	$2,25 \times 10^4$	
			1,53	Al 10-25-1.5 (3)	$2,35 \times 10^4$	
		2	2,01	Al 10-25-2.0 (0)	$2,11 \times 10^4$	$4,76 \times 10^4$
			1,84	Al 10-25-2.0 (1)	$5,21 \times 10^4$	
			2,06	Al 10-25-2.0 (2)	$4,56 \times 10^4$	
			2,08	Al 10-25-2.0 (3)	$4,50 \times 10^4$	

Tabla 7.4.- Continuación

15% de H₂SO₄

Concentración del H ₂ SO ₄ (%)	Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	R _p (ohm)	Promedio R _p (ohm)
15	15	1	1,02	Al 15-15-1.0 (0)	2,74 x 10 ³	2,093 x 10 ⁵
			1,00	Al 15-15-1.0 (1)	1,83 x 10 ⁵	
			0,98	Al 15-15-1.0 (2)	2,21 x 10 ⁵	
			1,00	Al 15-15-1.0 (3)	2,24 x 10 ⁵	
		1,5	1,58	Al 15-15-1.5 (0)	2,60 x 10 ³	2,897 x 10 ⁵
			1,46	Al 15-15-1.5 (1)	2,57 x 10 ⁵	
			1,47	Al 15-15-1.5 (2)	2,92 x 10 ⁵	
			1,50	Al 15-15-1.5 (3)	3,20 x 10 ⁵	
		2	1,87	Al 15-15-2.0 (0)	5,20 X 10 ³	3,20 x 10 ⁵
			2,09	Al 15-15-2.0 (1)	2,97 x 10 ⁵	
			1,92	Al 15-15-2.0 (2)	3,35 x 10 ⁵	
			2,12	Al 15-15-2.0 (3)	3,30 x 10 ⁵	
	20	1	1,01	Al 15-20-1.0 (0)	4,91 x 10 ⁴	1,960 x 10 ⁵
			0,99	Al 15-20-1.0 (1)	1,14 x 10 ⁵	
			0,98	Al 15-20-1.0 (2)	2,25 X 10 ⁵	
			1,02	Al 15-20-1.0 (3)	2,49 x 10 ⁵	
		1,5	1,51	Al 15-20-1.5 (0)	1,01 x 10 ⁴	2,530 x 10 ⁵
			1,53	Al 15-20-1.5 (1)	2,10 x 10 ⁵	
			1,48	Al 15-20-1.5 (2)	2,83 x 10 ⁵	
			1,47	Al 15-20-1.5 (3)	2,66 x 10 ⁵	
		2	2,00	Al 15-20-2.0 (0)	2,77x10 ⁴	2,96 x 10 ⁵
			1,99	Al 15-20-2.0 (1)	1,89 x 10 ⁵	
			1,95	Al 15-20-2.0 (2)	3,43 x 10 ⁵	
			2,05	Al 15-20-2.0 (3)	3,58 x 10 ⁵	
25	1	1,01	Al 15-25-1.0 (0)	1,91 x 10 ⁴	1,597 x 10 ⁵	
		0,99	Al 15-25-1.0 (1)	1,34 x 10 ⁵		
		0,99	Al 15-25-1.0 (2)	1,72 x 10 ⁵		
		1,00	Al 15-25-1.0 (3)	1,77 x 10 ⁵		
	1,5	1,54	Al 15-25-1.5 (0)	7,42 x 10 ⁴	1,553 x 10 ⁵	
		1,51	Al 15-25-1.5 (1)	1,24 x 10 ⁵		
		1,47	Al 15-25-1.5 (2)	1,75 x 10 ⁵		
		1,48	Al 15-25-1.5 (3)	1,78 x 10 ⁵		
	2	2,02	Al 15-25-2.0 (0)	5,60 x 10 ⁴	2,003 x 10 ⁵	
		2,01	Al 15-25-2.0 (1)	1,65 x 10 ⁵		
		2,00	Al 15-25-2.0 (2)	2,15 x 10 ⁵		
		1,97	Al 15-25-2.0 (3)	2,21 x 10 ⁵		

Tabla 7.4.- Continuación

20% de H₂SO₄

Concentración del H ₂ SO ₄ (%)	Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	R _p (ohm)	Promedio R _p (ohm)
20	15	1	1,03	Al 20-15-1.0 (0)	7,62 x 10 ⁴	1,786 x 10 ³
			0,96	Al 20-15-1.0 (1)	9,57 x 10 ²	
			0,99	Al 20-15-1.0 (2)	2,73 x 10 ³	
			1,01	Al 20-15-1.0 (3)	1,67 x 10 ³	
		1,5	1,49	Al 20-15-1.5 (0)	3,50 x 10 ⁴	1,594 x 10 ³
			1,49	Al 20-15-1.5 (1)	3,59 x 10 ³	
			1,48	Al 20-15-1.5 (2)	4,25 x 10 ²	
			1,53	Al 20-15-1.5 (3)	7,67 x 10 ²	
		2	1,94	Al 20-15-2.0 (0)	3,79 x 10 ⁴	2,88 x 10 ³
			2,03	Al 20-15-2.0 (1)	2,39 x 10 ³	
			2,02	Al 20-15-2.0 (2)	2,26 x 10 ³	
			2,00	Al 20-15-2.0 (3)	3,99 x 10 ³	
	20	1	0,99	Al 20-20-1.0 (0)	8,54 x 10 ⁴	3,50 x 10 ⁴
			0,99	Al 20-20-1.0 (1)	3,49 x 10 ⁴	
			1,02	Al 20-20-1.0 (2)	3,58 x 10 ⁴	
			0,99	Al 20-20-1.0 (3)	3,42 x 10 ⁴	
		1,5	1,51	Al 20-20-1.5 (0)	8,34 x 10 ⁴	2,80 x 10 ⁴
			1,47	Al 20-20-1.5 (1)	2,68 x 10 ⁴	
			1,54	Al 20-20-1.5 (2)	2,81 x 10 ⁴	
			1,49	Al 20-20-1.5 (3)	2,91 x 10 ⁴	
		2	1,98	Al 20-20-2.0 (0)	1,22 x 10 ⁵	3,84 x 10 ⁴
			1,93	Al 20-20-2.0 (1)	3,94 x 10 ⁴	
			2,00	Al 20-20-2.0 (2)	3,81 x 10 ⁴	
			2,09	Al 20-20-2.0 (3)	3,78 x 10 ⁴	
25	1	1,01	Al 20-25-1.0 (0)	7,13 x 10 ⁴	2,537 x 10 ³	
		1,02	Al 20-25-1.0 (1)	2,32 x 10 ³		
		0,99	Al 20-25-1.0 (2)	2,12 x 10 ³		
		0,99	Al 20-25-1.0 (3)	3,17 x 10 ³		
	1,5	1,49	Al 20-25-1.5 (0)	8,93 x 10 ⁴	7,116 x 10 ³	
		1,44	Al 20-25-1.5 (1)	7,94 x 10 ³		
		1,55	Al 20-25-1.5 (2)	8,36 x 10 ³		
		1,52	Al 20-25-1.5 (3)	5,05 x 10 ³		
	2	2,01	Al 20-25-2.0 (0)	6,16 x 10 ⁴	2,36 x 10 ⁴	
		1,92	Al 20-25-2.0 (1)	2,45 x 10 ⁴		
		2,07	Al 20-25-2.0 (2)	2,30 x 10 ⁴		
		2,00	Al 20-25-2.0 (3)	2,33 x 10 ⁴		

7.3.2.- Discusión de los resultados experimentales de Impedancia Electroquímica

- 1.- De la Figuras 7.17 y las del ANEXO VI, se observa que el Diagrama de Bode de las 4 zonas prácticamente está superpuesta, lo que da un indicativo de lo homogéneo de la superficie SELLADA. Este comportamiento es algo que se repite en todas las probetas selladas.
- 2.- Del ANEXO VII, se observa que el Diagrama de Bode de las 4 zonas no necesariamente están superpuestas, lo que da un indicativo que la superficie NO SELLADA no es homogénea. Este comportamiento es algo que se repite en todas las probetas no selladas.
- 3.- De la Figura 7.22, a diferentes concentraciones 10%, 15% y 20% de H_2SO_4 , a la temperatura de $20^\circ C$ con diferentes densidades de corriente 1; 1,5 y $2 A/dm^2$ se observa que la forma de las curvas se diferencian claramente por las diferentes condiciones de operación, lo que nos indica que la Impedancia Electroquímica es una técnica de medición del comportamiento de la película de óxido de aluminio bastante sensible. Esto también se manifiesta para las temperaturas de $15^\circ C$ y $25^\circ C$. Este comportamiento es algo que se repite en todas las probetas selladas.
En todas las curvas, la densidad de corriente de $1 A/dm^2$ de esta Figura 7.22, está debajo de las otras curvas de densidad de corriente de 1,5 y $2 A/dm^2$, lo que define a que la R_p es menor que a las otras condiciones de densidad de corriente.
- 4.- De la Figura 7.23, para el diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de 10%, 15% y 20% de H_2SO_4 , a la temperatura de $20^\circ C$ y a diferentes densidades de corriente 1; 1,5 y $2 A/dm^2$, se observa que la forma de las curvas evidencian con mas claridad las diferencias de las condiciones de operación, determinando una vez mas que el método de Impedancia Electroquímica es bastante sensible. Este comportamiento es algo que se repite en todas las probetas selladas.

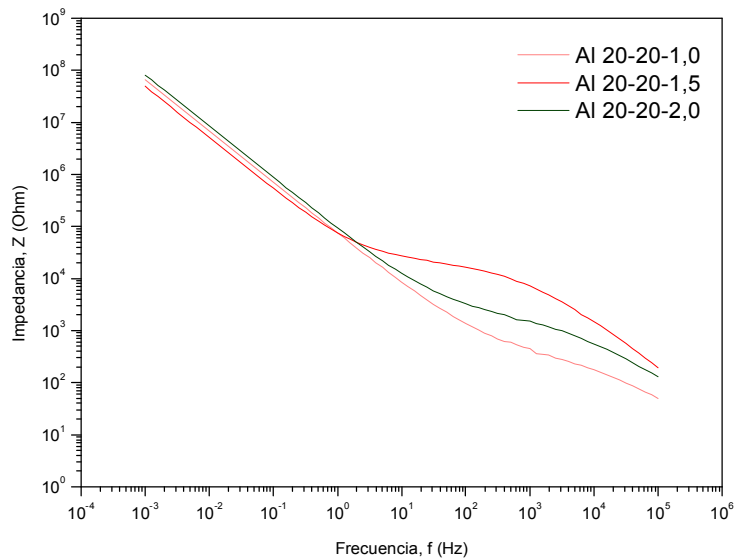
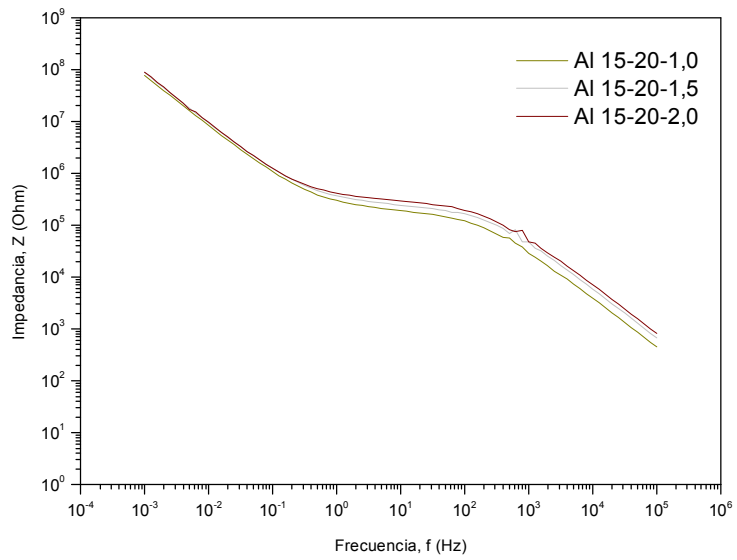
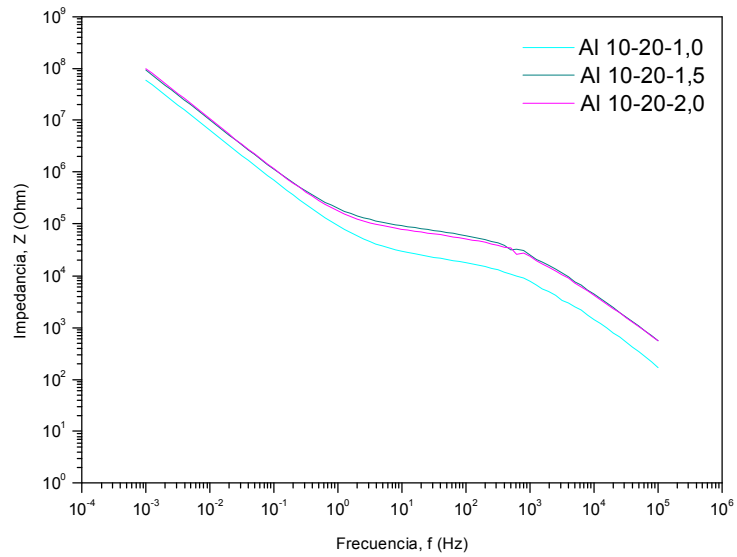


Figura 7.22.- Gráficos de Frecuencia vs. Impedancia a concentraciones de 10, 15, 20% de H_2SO_4 ; a temperatura 20°C; a densidades de corriente 1; 1,5 y 2 A/dm², de probetas selladas.

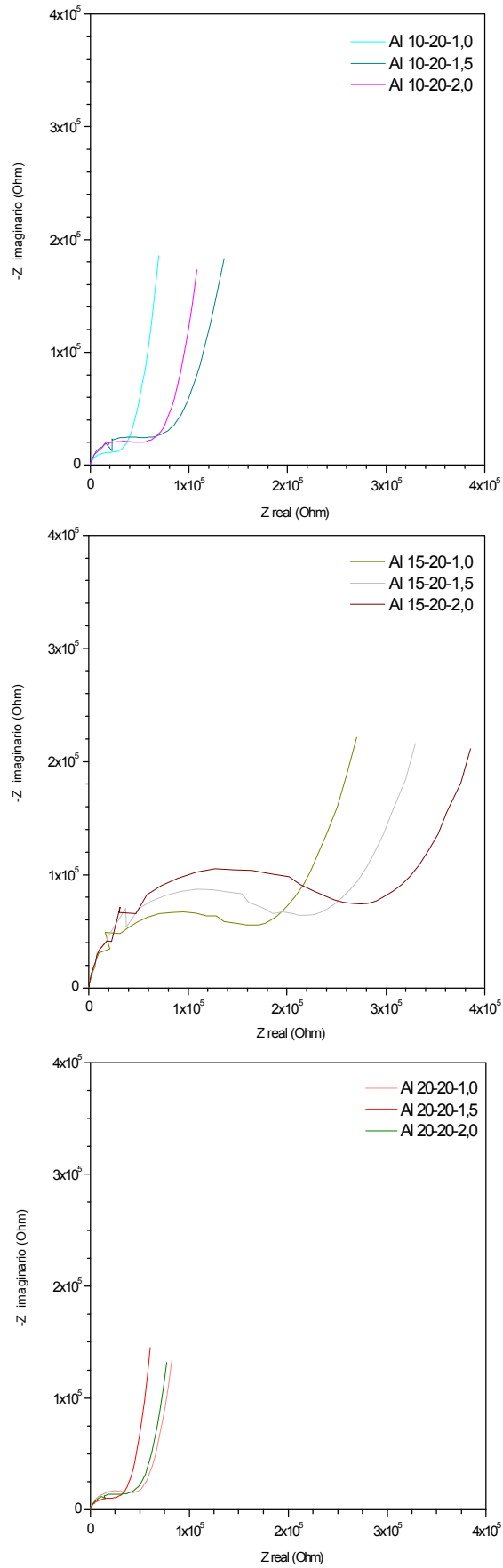


Figura 7.23.- Diagramas de Nyquist a diferentes condiciones de concentración de 10%, 15% y 20% de H_2SO_4 , de probetas selladas

- 5.- De la Figura 7.24, se observa que a las temperaturas de 15°C, 20°C y 25°C la R_p es mayor cuando la concentración es 15% de H_2SO_4 para cualquier densidad de corriente.
- Cuando la concentración del H_2SO_4 es 10%, ésta tiene valores de R_p mayores que a 20% de H_2SO_4 , para cualquier valor de densidad de corriente. Este comportamiento es claro cuando la temperatura es a 20°C que a 15°C y 25°C, que no es tan diferenciado.
- 6.- De la Figura 7.25, se observa que los mayores valores de Resistencia de Polarización R_p se obtienen para una concentración del 15%. Y la relación con respecto a las R_p de las otras condiciones de concentración es de 6 veces.
- 7.- De la Figura 7.25, se observa que la Resistencia de Polarización R_p está en una escala de $10^5 \Omega$ para condición de operación de 15% de H_2SO_4 , y para las concentraciones de 10% y 20% de H_2SO_4 , la R_p está entre en una escala de $10^3 - 10^4 \Omega$.
- 8.- De la Figura 7.26, a una concentración de 15% de H_2SO_4 observamos que a medida que aumenta la temperatura la R_p disminuye y que cuando a corriente aumenta la R_p aumenta.
- 9.- De la Tabla 7.4, se observa que para las condiciones de operación a 10% y 15% las probetas no selladas tienen la R_p menor que las probetas selladas, lo que nos indica un buen aislamiento del aluminio por la película de óxido de aluminio. En cambio para una concentración del 20% de H_2SO_4 la probeta no sellada tiene un R_p mayor que una sellada, lo que nos indica que la probeta no sellada, a parte de tener una película deficiente, en el proceso de sellado se maltrata mas la película de óxido de aluminio.
- 10.- Para poder determinar el valor de R_p , para una condición de operación, se realizaron 12 pruebas de Impedancia Electroquímica. En total para todas las condiciones mostradas se realizaron 324 pruebas para las probetas selladas y 108 pruebas para las probetas no selladas.

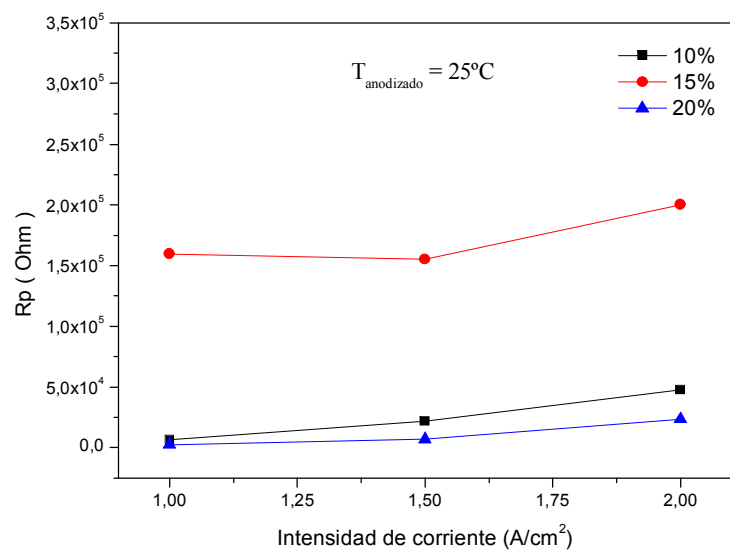
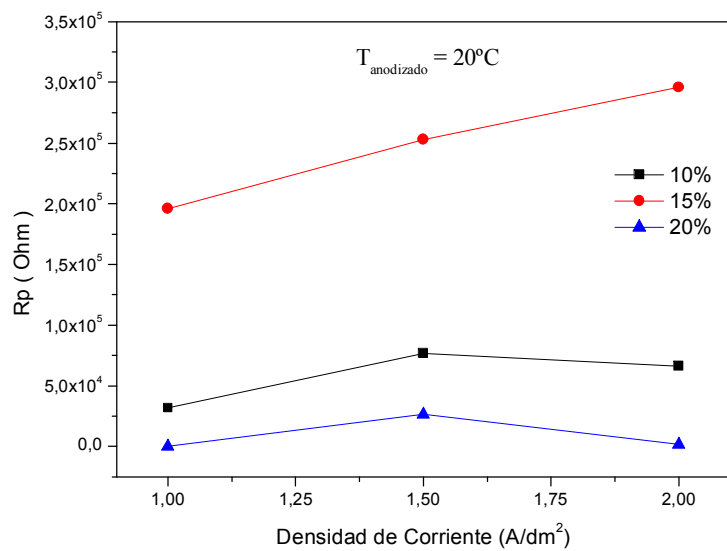
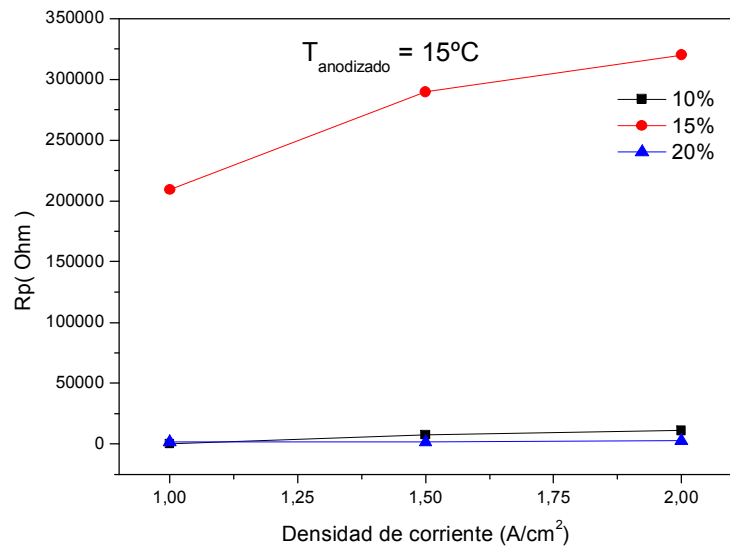


Figura 7.24.- Gráficos de Resistencia de Polarización vs. Densidad de Corriente a concentraciones de 10; 15; 20% de H₂SO₄; a temperatura 25°C de probetas selladas

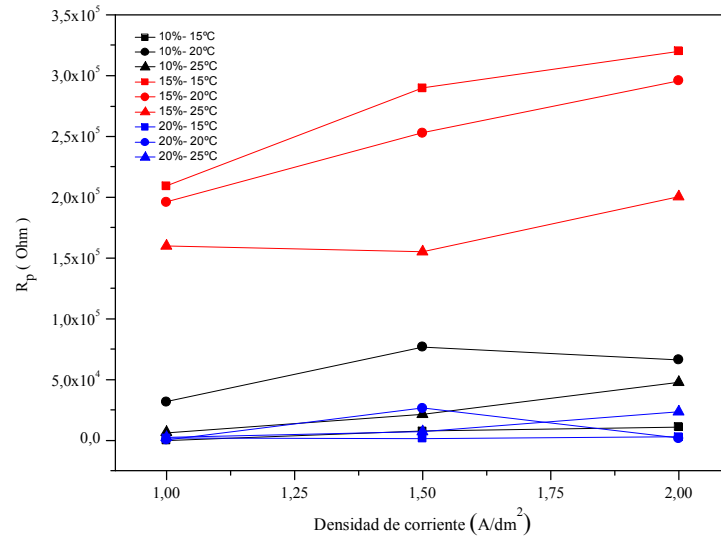


Figura 7.25.- Valores de Resistencia de Polarización R_p a diferentes condiciones de operación, de probetas selladas

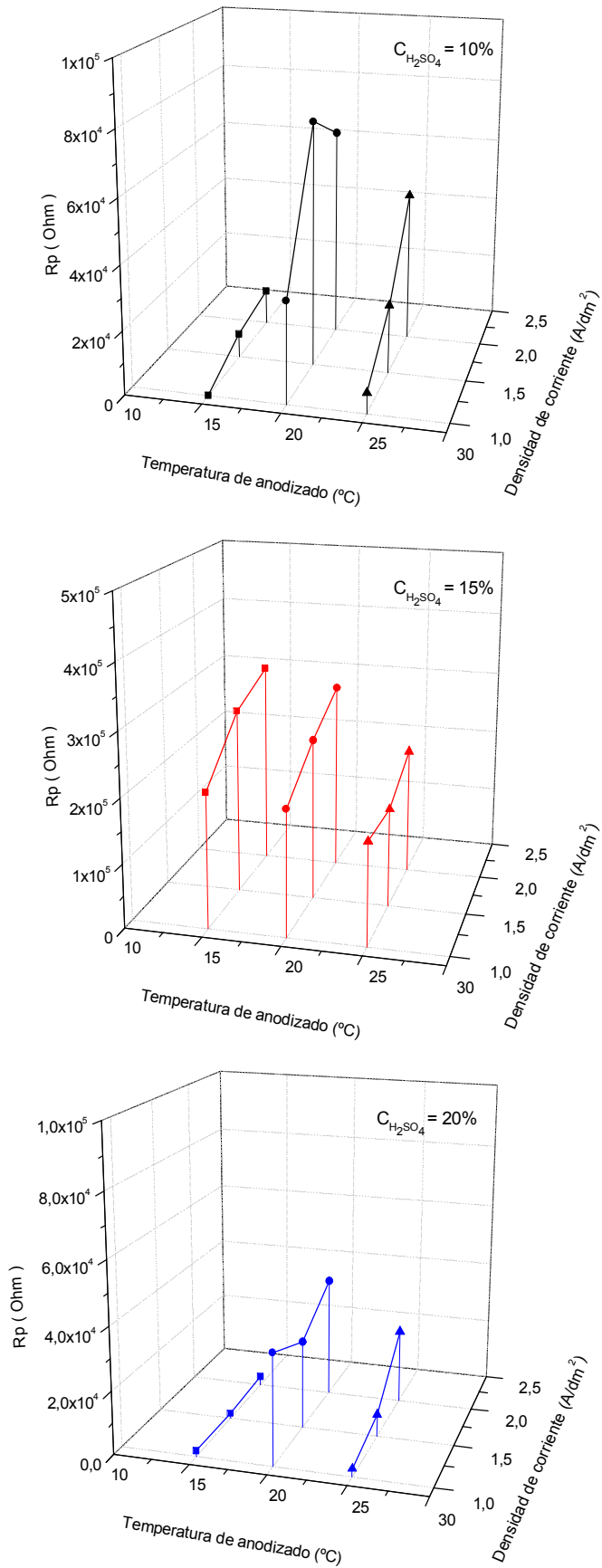


Figura 7.26.- Diagramas tridimensionales de R_p vs. temperatura de 15; 20 y 25 $^{\circ}C$, y densidades de corriente de 1; 1,5 y 2 A/dm^2 para concentraciones de 10; 15 y 20% de H_2SO_4 , de probetas selladas.

CAPITULO VII

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental de esta tesis se resume, de la siguiente forma :

PROCESO DE ANODIZADO	Pre-tratamiento de la superficie	Decapado Alcalino
		Neutralizado
	Anodizado	Anodizado electroquímico
		Sellado
MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA	Determinación del valor de Resistencia de Polarización R_p	Diagrama De Bode
		Diagrama de Nyquist

Donde el proceso de anodizado tiene la finalidad de formar la película de óxido de aluminio, y las medidas de impedancia electroquímica tienen la finalidad de determinar la capacidad de resistencia de la película a los ambientes corrosivos.

Con el pre-tratamiento de la superficie, se desea conseguir un perfil de la superficie metálica limpia de todo contaminante y sin defectos.

Con el sellado, se desea obtener una superficie de óxido de aluminio uniforme y compacta y de alta resistencia a la corrosión.

7.1.- Preparación de la probeta

Las pletinas de aluminio de aleación Al 6063 (ver ANEXO I), se cortaron para producir probetas con las siguientes dimensiones: 5,0 cm × 11,0 cm × 3,0 mm.

Cada pletina de aluminio es cortada bajo las condiciones descritas anteriormente; estas probetas fueron perforadas para poder ser sujetadas en el proceso de anodizado (Figura 7.1), y sometidas a un proceso de acondicionamiento antes de proceder al anodizado.

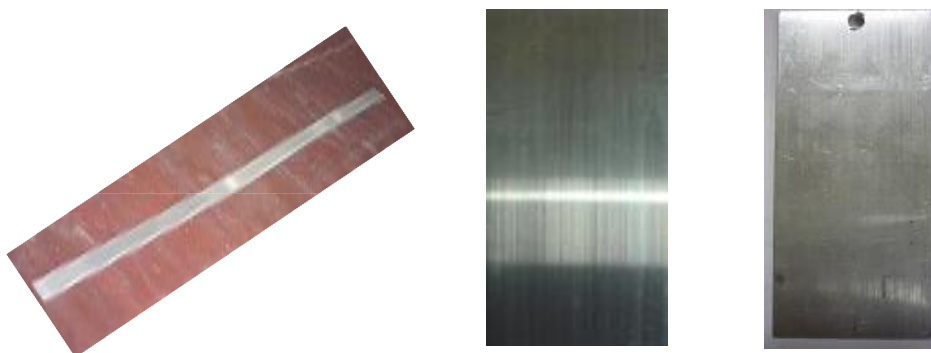


Figura 7.1.- Probetas de aluminio utilizadas para anodizar

7.2.- Proceso de anodizado

El proceso de anodizado se realiza siguiendo el procedimiento descrita en la Tabla 7.1, donde luego del decapado alcalino, neutralizado, anodizado y sellado, se procede a un enjuague con agua desionizada después de cada uno de estos procesos.

La Figura 7.2, presenta un diagrama de flujo del anodizado donde se observa la instalación del proceso.

7.2.1.- Pre-tratamiento de la superficie de aluminio

El pre-tratamiento de la superficie del aluminio consiste en el decapado alcalino a 55°C durante 3 minutos, que va eliminar el óxido de aluminio producido

en forma natural, y luego se enjuaga durante 5 segundos. Luego, se realiza el neutralizado con HNO_3 a temperatura ambiente durante 3 segundos, para finalmente enjuagar durante 5 segundos. Dicho proceso se puede apreciar en la Figura 7.3.

Tabla 7.1.- Condiciones de operación del proceso de anodizado

Número de procesos	Proceso	Condiciones principales	Temperatura (°C)	Máximo contenido de aluminio (g/L)	Tiempo de operación (min)
1	Decapado alcalino	NaOH 5% 50 g/L	50-55	40	3
2	Neutralizado HNO_3	25-35 vol% 50-70 g/L	Ambiente	-	3 s
3	Anodizado	H_2SO_4 10; 15; 20% de H_2SO_4 1; 1,5; 2 A/dm ²	15; 20; 25°C	22	45
4	Sellado	Agua desionizada	95-100	-	30



Figura 7.2.- Etapas en el proceso de anodizado

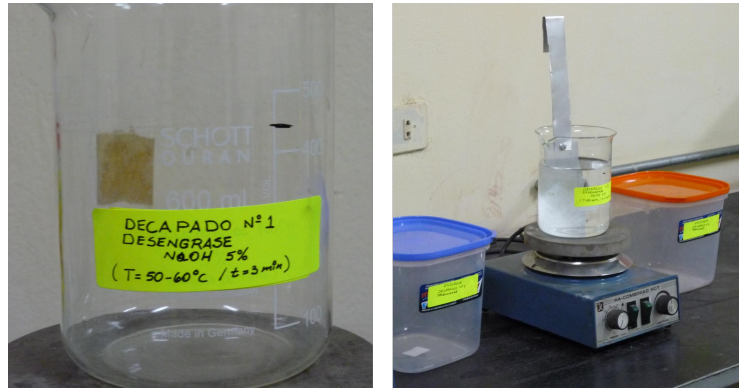


Figura 7.3.- Proceso de decapado y neutralizado

7.2.2.- Anodizado

Para el anodizado se utiliza un rectificador (escala de voltaje 0-30 voltios, escala de corriente 0-25 A) con dos voltímetros de alta impedancia, donde se lee digitalmente tanto el voltaje de la fuente como la corriente que esta entrega. Ver Figura 7.4



Figura 7.4.- Rectificador y voltímetros de alta impedancia

El rectificador se conecta a la cuba electrolítica donde se realiza el anodizado propiamente; se controla tanto la temperatura como la corriente, para que la densidad de corriente no cambie en el tiempo, y se mide el voltaje de operación. La temperatura se mantiene constante mediante un sistema de refrigeración externo que extrae el calor de reacción del anodizado. Ver Figura 7.5.

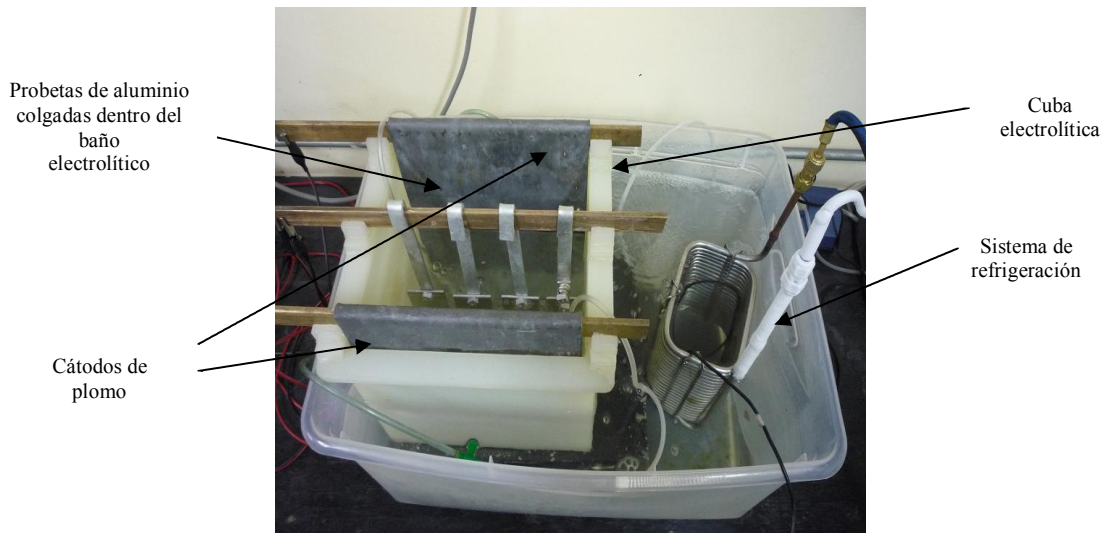


Figura 7.5.- Cuba electrolítica y sistema de refrigeración

En la Figura 7.6, se muestra el proceso de anodizado, en la celda electrolítica, donde se puede sumergir hasta 4 probetas a la vez y anodizar ambos lados (Figura 7.5). Las condiciones de operación del anodizado a diferentes concentraciones se muestra en la Tabla 7.2, donde se observa los cambios de las variables de concentración del electrolito H_2SO_4 , temperatura y densidad de corriente; para un tiempo de anodizado de 45 minutos con agitación (ver ANEXO II).

Las concentraciones del electrolito que se establecen son : 10%, 15%, 20% de H_2SO_4

Las temperaturas del electrolito que se establecieron son : 15°C, 20°C y 25°C

Las densidades de corriente que se establecieron son : 1 A/dm², 1,5 A/dm² y 2 A/dm²



Figura 7.6. Celda electrolítica para anodizado

La nomenclatura que se utiliza para identificar una probeta es la siguiente :

Al (concentración) (temperatura) (densidad de corriente) (sin o con sellado)

0 : sin sellar

1, 2, 3 : número de probeta sellada

Tabla 7.2.- Condiciones de Operación del Anodizado

10% de H₂SO₄

Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	Temperatura media (°C)	Temperatura de sellado (°C)	Tiempo de sellado (min)	Voltaje (V)	Tiempo del anodizado (min)	Agitación
15	1	1,00	Al 10-15-1.0 (0)	14,89	-	-	18,71	45	SI
		0,97	Al 10-15-1.0 (1)						
		1,01	Al 10-15-1.0 (2)						
		1,01	Al 10-15-1.0 (3)						
	1,5	1,48	Al 10-15-1.5 (0)	14,89	-	-	20,27	45	SI
		1,46	Al 10-15-1.5 (1)						
		1,54	Al 10-15-1.5 (2)						
		1,53	Al 10-15-1.5 (3)						
	2	2,06	Al 10-15-2.0 (0)	16,07	-	-	20,83	45	SI
		1,88	Al 10-15-2.0 (1)						
		2,04	Al 10-15-2.0 (2)						
		2,03	Al 10-15-2.0 (3)						
20	1	1,02	Al 10-20-1.0 (0)	19,23	-	-	17,03	45	SI
		1,00	Al 10-20-1.0 (1)						
		0,98	Al 10-20-1.0 (2)						
		1,01	Al 10-20-1.0 (3)						
	1,5	1,56	Al 10-20-1.5 (0)	21,71	-	-	18,66	45	SI
		1,41	Al 10-20-1.5 (1)						
		1,46	Al 10-20-1.5 (2)						
		1,58	Al 10-20-1.5 (3)						
	2	2,10	Al 10-20-2.0 (0)	20,17	-	-	19,55	45	SI
		1,71	Al 10-20-2.0 (1)						
		2,10	Al 10-20-2.0 (2)						
		2,08	Al 10-20-2.0 (3)						
25	1	1,00	Al 10-25-1.0 (0)	24,54	-	-	14,83	45	SI
		0,98	Al 10-25-1.0 (1)						
		1,01	Al 10-25-1.0 (2)						
		1,00	Al 10-25-1.0 (3)						
	1,5	1,49	Al 10-25-1.5 (0)	24,94	-	-	16,99	45	SI
		1,48	Al 10-25-1.5 (1)						
		1,49	Al 10-25-1.5 (2)						
		1,53	Al 10-25-1.5 (3)						
	2	2,01	Al 10-25-2.0 (0)	25,18	-	-	18,10	45	SI
		1,84	Al 10-25-2.0 (1)						
		2,06	Al 10-25-2.0 (2)						
		2,08	Al 10-25-2.0 (3)						

Tabla 7.2.- Continuación

15% de H₂SO₄

Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	Temperatura media (°C)	Temperatura de sellado (°C)	Tiempo de sellado (min)	Voltaje (V)	Tiempo del anodizado (min)	Agitación
15	1	1,02	Al 15-15-1.0 (0)	13,3	-	-	16,56	45	SI
		1,00	Al 15-15-1.0 (1)						
		0,98	Al 15-15-1.0 (2)						
		1,00	Al 15-15-1.0 (3)						
	1,5	1,58	Al 15-15-1.5 (0)	14,3	-	-	17,80	45	SI
		1,46	Al 15-15-1.5 (1)						
		1,47	Al 15-15-1.5 (2)						
		1,50	Al 15-15-1.5 (3)						
	2	1,87	Al 15-15-2.0 (0)	14,8	-	-	18,64	45	SI
		2,09	Al 15-15-2.0 (1)						
		1,92	Al 15-15-2.0 (2)						
		2,12	Al 15-15-2.0 (3)						
20	1	1,01	Al 15-20-1.0 (0)	18,9	-	-	14,50	45	SI
		0,99	Al 15-20-1.0 (1)						
		0,98	Al 15-20-1.0 (2)						
		1,02	Al 15-20-1.0 (3)						
	1,5	1,51	Al 15-20-1.5 (0)	19,7	-	-	16,05	45	SI
		1,53	Al 15-20-1.5 (1)						
		1,48	Al 15-20-1.5 (2)						
		1,47	Al 15-20-1.5 (3)						
	2	2,00	Al 15-20-2.0 (0)	21,6	-	-	16,67	45	SI
		1,99	Al 15-20-2.0 (1)						
		1,95	Al 15-20-2.0 (2)						
		2,05	Al 15-20-2.0 (3)						
25	1	1,01	Al 15-25-1.0 (0)	24,9	-	-	11,90	45	SI
		0,99	Al 15-25-1.0 (1)						
		0,99	Al 15-25-1.0 (2)						
		1,00	Al 15-25-1.0 (3)						
	1,5	1,54	Al 15-25-1.5 (0)	24,3	-	-	14,45	45	SI
		1,51	Al 15-25-1.5 (1)						
		1,47	Al 15-25-1.5 (2)						
		1,48	Al 15-25-1.5 (3)						
	2	2,02	Al 15-25-2.0 (0)	25,8	-	-	15,34	45	SI
		2,01	Al 15-25-2.0 (1)						
		2,00	Al 15-25-2.0 (2)						
		1,97	Al 15-25-2.0 (3)						

Tabla 7.2.- Continuación

20% de H₂SO₄

Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	Temperatura media (°C)	Temperatura de sellado (°C)	Tiempo de sellado (min)	Voltaje (V)	Tiempo del anodizado (min)	Agitación
15	1	1,03	Al 20-15-1.0 (0)	14,74	-	-	13,77	45	SI
		0,96	Al 20-15-1.0 (1)						
		0,99	Al 20-15-1.0 (2)						
		1,01	Al 20-15-1.0 (3)						
	1,5	1,49	Al 20-15-1.5 (0)	15,10	-	-	15,38	45	SI
		1,49	Al 20-15-1.5 (1)						
		1,48	Al 20-15-1.5 (2)						
		1,53	Al 20-15-1.5 (3)						
	2	1,94	Al 20-15-2.0 (0)	15,66	-	-	16,26	45	SI
		2,03	Al 20-15-2.0 (1)						
		2,02	Al 20-15-2.0 (2)						
		2,00	Al 20-15-2.0 (3)						
20	1	0,99	Al 20-20-1.0 (0)	19,99	-	-	11,54	45	SI
		0,99	Al 20-20-1.0 (1)						
		1,02	Al 20-20-1.0 (2)						
		0,99	Al 20-20-1.0 (3)						
	1,5	1,51	Al 20-20-1.5 (0)	20,27	-	-	13,49	45	SI
		1,47	Al 20-20-1.5 (1)						
		1,54	Al 20-20-1.5 (2)						
		1,49	Al 20-20-1.5 (3)						
	2	1,98	Al 20-20-2.0 (0)	20,33	-	-	14,83	45	SI
		1,93	Al 20-20-2.0 (1)						
		2,00	Al 20-20-2.0 (2)						
		2,09	Al 20-20-2.0 (3)						
25	1	1,01	Al 20-25-1.0 (0)	24,56	-	-	9,84	45	SI
		1,02	Al 20-25-1.0 (1)						
		0,99	Al 20-25-1.0 (2)						
		0,99	Al 20-25-1.0 (3)						
	1,5	1,49	Al 20-25-1.5 (0)	24,87	-	-	11,94	45	SI
		1,44	Al 20-25-1.5 (1)						
		1,55	Al 20-25-1.5 (2)						
		1,52	Al 20-25-1.5 (3)						
	2	2,01	Al 20-25-2.0 (0)	24,19	-	-	13,40	45	SI
		1,92	Al 20-25-2.0 (1)						
		2,07	Al 20-25-2.0 (2)						
		2,00	Al 20-25-2.0 (3)						

7.2.3.- Sellado

Para el sellado del óxido de aluminio se utiliza una cocinilla eléctrica, como se muestra en la Figura 7.7, donde la probeta anodizada se sumerge en agua desionizada que se encuentra en el rango de temperatura 95-100°C, en un vaso pyrex, durante 30 minutos.



Figura 7.7.- Sellado del óxido de aluminio

7.2.4.- Resultados experimentales del proceso de anodizado

Cabe resaltar que, una vez culminado el anodizado a las 4 probetas de aluminio Al 6063 (ver ANEXO II), a una probeta no se le hace el sellado y a las otras tres probetas se les hace el sellado del óxido de aluminio, para todas las condiciones de operación especificadas.

Las probetas al inicio y al final del proceso de anodizado, y luego del sellado o no, son pesadas en una balanza TE214S Sartorius de 4 decimales. En la tabla 7.3 se muestra estos resultados así como la diferencia de los pesos.

Tanto a las probetas que han sido selladas como a las que no han sido selladas, se les mide el espesor de la capa de óxido de aluminio en cada lado de la probeta. Esta medición se realiza con un BYKO-TEST 7500 digital (ver Figura 7.8). En cada lado de la probeta se realiza 12 medidas uniformemente distribuidas (ver ANEXO

III), de la cual se obtiene un promedio de cada lado; para finalmente obtener el promedio del espesor de cada una de las probetas. Dichos valores calculados para distintas concentraciones de H_2SO_4 y se muestran en la Tabla 7.3.

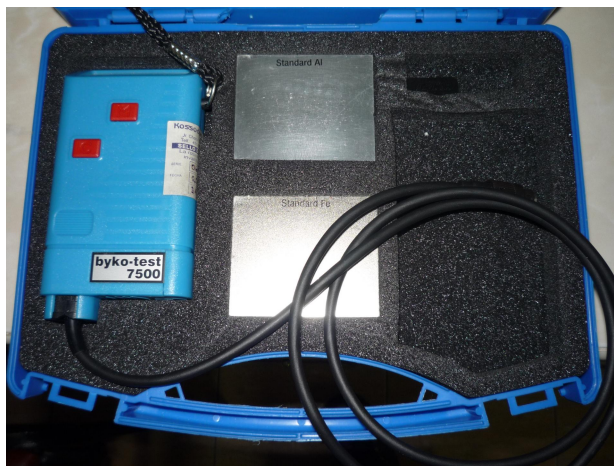


Figura 7.8.- Equipo de medición de espesores BYKO-TEST 7500

La corriente que circula a través de las 4 probetas instaladas en la cuba electrolítica para el anodizado son de 4 A, 6 A y 8 A (que es lo que se controla durante todo el anodizado), para un área inmersa de 100 cm^2 por probeta; determinando densidades de corriente de 1 A/dm^2 , $1,5\text{ A/dm}^2$ y 2 A/dm^2 , correspondientemente. Estos valores de densidad de corriente se ajustan a los valores de espesor promedio calculado, obteniéndose una densidad de corriente real para cada probeta, como se muestra en la Tabla 7.3 para diferentes concentraciones de H_2SO_4 (ver ANEXO II).

Tabla 7.3.- Resultados experimentales a diferentes concentraciones

10% de H₂SO₄

Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Δ Peso (g)	Espesor (mils) milésima de pulgada	Espesor (μm)	
15	1	1,00	Al 10-15-1.0 (0)	42,0237	41,9436	0,0801	0,49	12,15	
		0,97	Al 10-15-1.0 (1)	42,4343	42,3561	0,0782	0,48	12,05	
		1,01	Al 10-15-1.0 (2)	41,9621	41,8568	0,1053			
		1,01	Al 10-15-1.0 (3)	42,5914	42,4867	0,1047			
	1,5	1,5	1,48	Al 10-15-1.5 (0)	42,9159	42,9022	0,0137	0,71	17,71
			1,46	Al 10-15-1.5 (1)	42,5412	42,5353	0,0059	0,72	18,11
			1,54	Al 10-15-1.5 (2)	42,5510	42,5832	-0,0322		
			1,53	Al 10-15-1.5 (3)	42,3930	42,427	-0,0340		
	2	2	2,06	Al 10-15-2.0 (0)	42,3230	42,2156	0,1074	1,02	25,54
			1,88	Al 10-15-2.0 (1)	42,383	42,2822	0,1008	0,98	24,56
			2,04	Al 10-15-2.0 (2)	42,3766	42,3305	0,0461		
			2,03	Al 10-15-2.0 (3)	42,5575	42,5065	0,0510		
20	1	1,02	Al 10-20-1.0 (0)	42,5543	42,4973	0,0570	0,48	12,00	
		1,00	Al 10-20-1.0 (1)	42,3601	42,3132	0,0469	0,47	11,83	
		0,98	Al 10-20-1.0 (2)	42,2013	42,1667	0,0346			
		1,01	Al 10-20-1.0 (3)	42,2194	42,1822	0,0372			
	1,5	1,5	1,56	Al 10-20-1.5 (0)	43,0648	42,8763	0,1885	0,92	22,90
			1,41	Al 10-20-1.5 (1)	42,9911	42,8146	0,1765	0,87	21,84
			1,46	Al 10-20-1.5 (2)	42,3462	42,2346	0,1116		
			1,58	Al 10-20-1.5 (3)	42,2450	42,1502	0,0948		
	2	2	2,10	Al 10-20-2.0 (0)	42,7129	42,7290	-0,0161	1,05	26,32
			1,71	Al 10-20-2.0 (1)	42,3460	42,3397	0,0063	0,98	24,62
			2,10	Al 10-20-2.0 (2)	42,5955	42,6350	-0,0395		
			2,08	Al 10-20-2.0 (3)	42,7581	42,7844	-0,0263		
25	1	1,00	Al 10-25-1.0 (0)	42,8350	42,5417	0,2933	0,47	11,65	
		0,98	Al 10-25-1.0 (1)	42,9247	42,6449	0,2798	0,46	11,59	
		1,01	Al 10-25-1.0 (2)	42,4685	42,2850	0,1835			
		1,00	Al 10-25-1.0 (3)	42,2088	42,0290	0,1798			
	1,5	1,5	1,49	Al 10-25-1.5 (0)	42,5489	42,4078	0,1411	0,71	17,78
			1,48	Al 10-25-1.5 (1)	42,6114	42,4956	0,1158	0,71	17,87
			1,49	Al 10-25-1.5 (2)	42,6272	42,5586	0,0686		
			1,53	Al 10-25-1.5 (3)	42,8113	42,7428	0,0685		
	2	2	2,01	Al 10-25-2.0 (0)	42,3423	42,3338	0,0085	0,98	24,49
			1,84	Al 10-25-2.0 (1)	42,5978	42,5477	0,0501	0,97	24,23
			2,06	Al 10-25-2.0 (2)	42,8582	42,8463	0,0119		
			2,08	Al 10-25-2.0 (3)	42,8411	42,8661	-0,0250		

Tabla 7.3.- Continuación

15% de H₂SO₄

Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Δ Peso (g)	Espesor (mils) milésima de pulgada	Espesor (μm)
15	1	1,02	Al 15-15-1.0 (0)	42,8798	42,7680	0,1118	0,53	13,15
		1,00	Al 15-15-1.0 (1)	43,2895	43,1851	0,1044		
		0,98	Al 15-15-1.0 (2)	43,2739	43,1661	0,1078	0,51	12,71
		1,00	Al 15-15-1.0 (3)	44,3542	44,2633	0,0909		
	1,5	1,58	Al 15-15-1.5 (0)	43,0696	43,0357	0,0339	0,80	19,90
		1,46	Al 15-15-1.5 (1)	43,6336	43,6091	0,0245	0,74	18,40
		1,47	Al 15-15-1.5 (2)	42,8902	42,8160	0,0742		
		1,50	Al 15-15-1.5 (3)	43,4957	43,4281	0,0676		
	2	1,87	Al 15-15-2.0 (0)	42,6903	42,6291	0,0612	0,96	23,95
		2,09	Al 15-15-2.0 (1)	42,8358	42,8152	0,0206	1,05	26,30
		1,92	Al 15-15-2.0 (2)	42,9892	42,9563	0,0329		
		2,12	Al 15-15-2.0 (3)	42,1635	42,1529	0,0106		
20	1	1,01	Al 15-20-1.0 (0)	43,3203	43,1242	0,1961	0,49	12,36
		0,99	Al 15-20-1.0 (1)	43,5451	43,3853	0,1598	0,49	12,26
		0,98	Al 15-20-1.0 (2)	43,4961	43,3108	0,1853		
		1,02	Al 15-20-1.0 (3)	43,2825	43,1256	0,1569		
	1,5	1,51	Al 15-20-1.5 (0)	43,1015	42,9442	0,1573	0,74	18,47
		1,53	Al 15-20-1.5 (1)	43,3655	43,2431	0,1224	0,73	18,32
		1,48	Al 15-20-1.5 (2)	43,0995	42,9520	0,1475		
		1,47	Al 15-20-1.5 (3)	43,0038	42,8446	0,1592		
	2	2,00	Al 15-20-2.0 (0)	43,3274	43,1996	0,1278	0,98	24,46
		1,99	Al 15-20-2.0 (1)	43,7316	43,6374	0,0942	0,98	24,41
		1,95	Al 15-20-2.0 (2)	43,0907	43,0297	0,0610		
		2,05	Al 15-20-2.0 (3)	43,6764	43,6378	0,0386		
25	1	1,01	Al 15-25-1.0 (0)	43,8778	43,7529	0,1249	0,47	11,63
		0,99	Al 15-25-1.0 (1)	43,2250	43,1178	0,1072	0,46	11,39
		0,99	Al 15-25-1.0 (2)	43,4993	43,3374	0,1619		
		1,00	Al 15-25-1.0 (3)	43,3084	43,1479	0,1605		
	1,5	1,54	Al 15-25-1.5 (0)	43,2760	43,0739	0,2021	0,71	17,73
		1,51	Al 15-25-1.5 (1)	42,9315	42,7624	0,1691	0,69	17,18
		1,47	Al 15-25-1.5 (2)	43,1348	42,9546	0,1802		
		1,48	Al 15-25-1.5 (3)	42,6133	42,4281	0,1852		
	2	2,02	Al 15-25-2.0 (0)	42,1717	42,0056	0,1661	0,94	23,57
		2,01	Al 15-25-2.0 (1)	42,8260	42,7046	0,1214	0,93	23,29
		2,00	Al 15-25-2.0 (2)	42,3993	42,1924	0,2069		
		1,97	Al 15-25-2.0 (3)	42,8123	42,6128	0,1995		

Tabla 7.3.- Continuación

20% de H₂SO₄

Temperatura de anodizado (°C)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Densidad de corriente real (A/dm ²)	Probeta	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Δ Peso (g)	Espesor (mils) milésima de pulgada	Espesor (μm)
15	1	1,03	Al 20-15-1.0 (0)	42,6565	42,6145	0,0420	0,50	12,47
		0,96	Al 20-15-1.0 (1)	42,3971	42,3624	0,0347	0,48	11,98
		0,99	Al 20-15-1.0 (2)	41,9604	41,8452	0,1152		
		1,01	Al 20-15-1.0 (3)	42,0280	41,9093	0,1187		
	1,5	1,49	Al 20-15-1.5 (0)	42,7953	42,7193	0,0760	0,73	18,36
		1,49	Al 20-15-1.5 (1)	42,5515	42,4904	0,0611	0,74	18,46
		1,48	Al 20-15-1.5 (2)	42,8287	42,7004	0,1283		
		1,53	Al 20-15-1.5 (3)	42,8258	42,6965	0,1293		
	2	1,94	Al 20-15-2.0 (0)	42,1544	42,1828	-0,0284	0,97	24,20
		2,03	Al 20-15-2.0 (1)	43,0158	43,0730	-0,0572	1,01	25,18
		2,02	Al 20-15-2.0 (2)	42,2385	42,2112	0,0273		
		2,00	Al 20-15-2.0 (3)	42,1905	42,1587	0,0318		
20	1	0,99	Al 20-20-1.0 (0)	42,2101	42,1258	0,0843	0,46	11,39
		0,99	Al 20-20-1.0 (1)	42,4288	42,3525	0,0763	0,46	11,50
		1,02	Al 20-20-1.0 (2)	42,5848	42,4643	0,1205		
		0,99	Al 20-20-1.0 (3)	42,2532	42,1337	0,1195		
	1,5	1,51	Al 20-20-1.5 (0)	42,3758	42,1425	0,2333	0,73	18,14
		1,47	Al 20-20-1.5 (1)	42,3273	42,1152	0,2121	0,72	18,01
		1,54	Al 20-20-1.5 (2)	42,5307	42,3357	0,1950		
		1,49	Al 20-20-1.5 (3)	42,1988	41,9944	0,2044		
	2	1,98	Al 20-20-2.0 (0)	42,1820	42,0791	0,1029	0,96	24,09
		1,93	Al 20-20-2.0 (1)	42,4404	42,3491	0,0913	0,97	24,33
		2,00	Al 20-20-2.0 (2)	42,7005	42,6105	0,0900		
		2,09	Al 20-20-2.0 (3)	42,4138	42,3345	0,0793		
25	1	1,01	Al 20-25-1.0 (0)	42,3871	42,2450	0,1421	0,45	11,34
		1,02	Al 20-25-1.0 (1)	42,2987	42,1661	0,1326	0,45	11,24
		0,99	Al 20-25-1.0 (2)	42,3475	42,2312	0,1163		
		0,99	Al 20-25-1.0 (3)	42,3365	42,2209	0,1156		
	1,5	1,49	Al 20-25-1.5 (0)	42,0415	41,9212	0,1203	0,71	17,70
		1,44	Al 20-25-1.5 (1)	42,3156	42,2178	0,0978	0,72	17,90
		1,55	Al 20-25-1.5 (2)	42,2384	41,9781	0,2603		
		1,52	Al 20-25-1.5 (3)	42,4386	42,1836	0,2550		
	2	2,01	Al 20-25-2.0 (0)	43,0360	42,7976	0,2384	0,97	24,24
		1,92	Al 20-25-2.0 (1)	42,5122	42,3233	0,1889	0,96	24,12
		2,07	Al 20-25-2.0 (2)	42,8445	42,5632	0,2813		
		2,00	Al 20-25-2.0 (3)	42,9708	42,6852	0,2856		

7.2.5.- Discusión de los resultados experimentales del proceso de anodizado

- 1.- De la Tabla 7.2, se observa que las temperaturas de anodizado son de 15, 20 y 25°C nominalmente; pero la temperatura media, que es la medida real del proceso, se controla alrededor de estas temperaturas nominales en $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Ver ANEXO II.
- 2.- De la Tabla 7.2, se observa que 3 probetas de una condición de operación que entran a sellarse, están a una temperatura de 25°C y son sumergidas en agua desionizada a 95°C durante los 30 minutos que dura el proceso de sellado, para llegar a sellar los poros del óxido de aluminio [9].
- 3.- De la Tabla 7.2, se observa que la densidad de corriente real en cada probeta a diferentes condiciones de operación, es obtenida como se indica en el ANEXO II. Esta densidad de corriente expresa la distribución de la corriente eléctrica (sea este de 4, 6 y 8 amperios) sobre la superficie de la probeta y el espesor de la película de óxido de aluminio que esta genera.
- 4.- El proceso de anodizado se ha realizado controlando y fijando la temperatura a 15°C, 20°C, y 25°C, la concentración de H_2SO_4 a 10%, 15% y 20%, y la densidad de corriente a 1; 1,5 y 2 A/dm^2 ; manteniendo constante el tiempo de anodizado, y la agitación de la solución de H_2SO_4 . Como resultado del anodizado se obtuvieron valores de voltaje y espesores de película del óxido de aluminio.
- 5.- De la Tabla 7.2 y Figura 7.9, se observa que para cada temperatura de 15°C, 20°C y 25°C el voltaje decrece a medida que la concentración del H_2SO_4 aumenta. Lo que nos indica que el electrólito ofrece menos resistencia al paso de la corriente (ítem 3.3.1 y [29]).
- 6.- De la Tabla 7.2 y Figura 7.10, se puede observar para los voltajes de anodizado bajo todas las condiciones de operación, que a medida que la temperatura aumenta el voltaje de anodizado disminuye. La excepción se da a 15% de H_2SO_4 y 15°C con respecto al caso de 10% de H_2SO_4 y 25°C, así como para 20% y 15°C con respecto al caso de 15% de H_2SO_4 y 25°C, como que la temperatura tiene un

mayor efecto sobre el voltaje (ítem 3.3.1 y [29]) dada la resistencia que va se generando por la formación de la película de óxido de aluminio.

7.- De la Tabla 7.2 y las Figuras 7.9 y 7.10, se observa que a medida que aumenta la densidad de corriente aumenta el voltaje de anodizado. Lo que determina que el espesor también aumente como se observa en la Tabla 7.3. En consecuencia, la resistencia de la película de óxido de aluminio también se incrementa (ítem 3.3.1).

8.- Cuando aumenta el voltaje, la cantidad total de electricidad aumenta, por tanto, la cantidad de suministro de energía (cantidades de corriente y voltaje) debe considerarse cuidadosamente. Si la densidad de corriente es excesivamente alta, es probable que la película de óxido de aluminio sea deficiente.

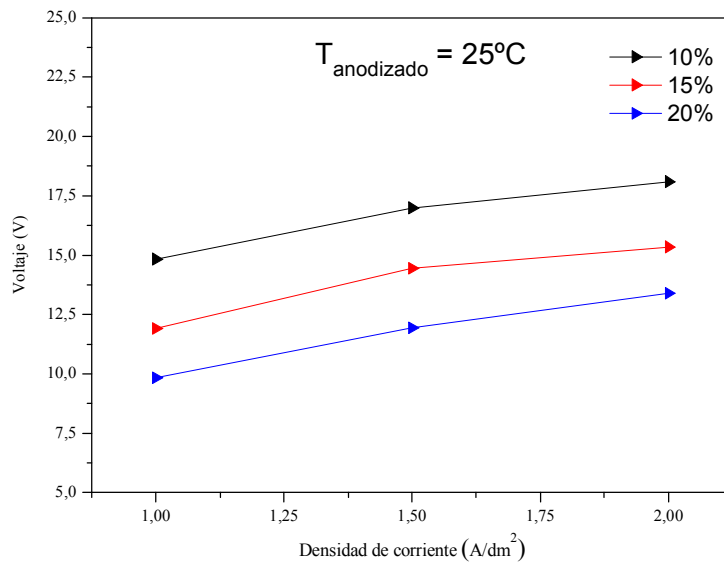
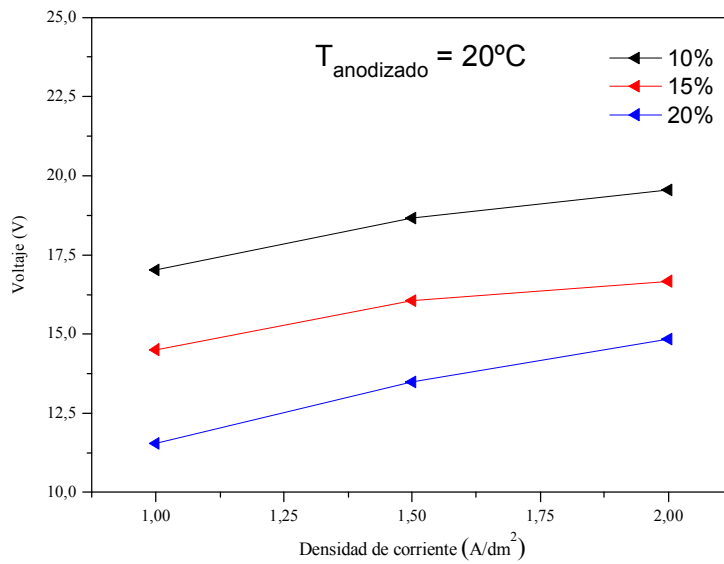
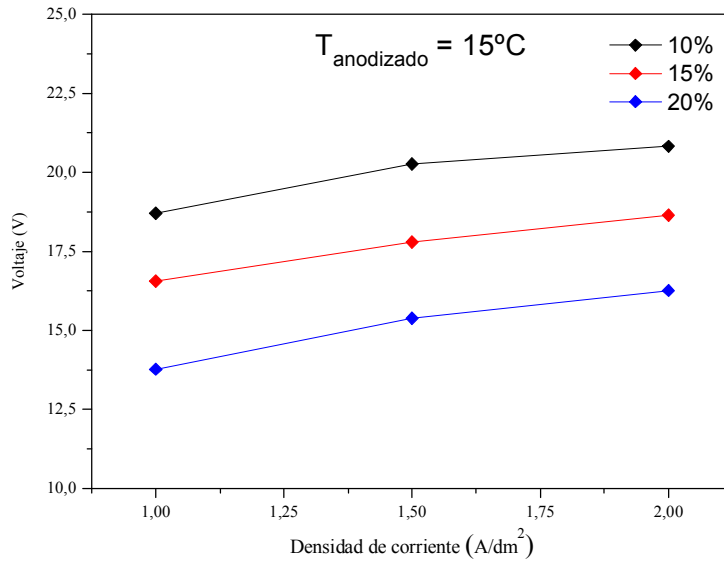


Figura 7.9.- Voltajes del anodizado a cada temperatura, concentración de H_2SO_4 y densidad de corriente

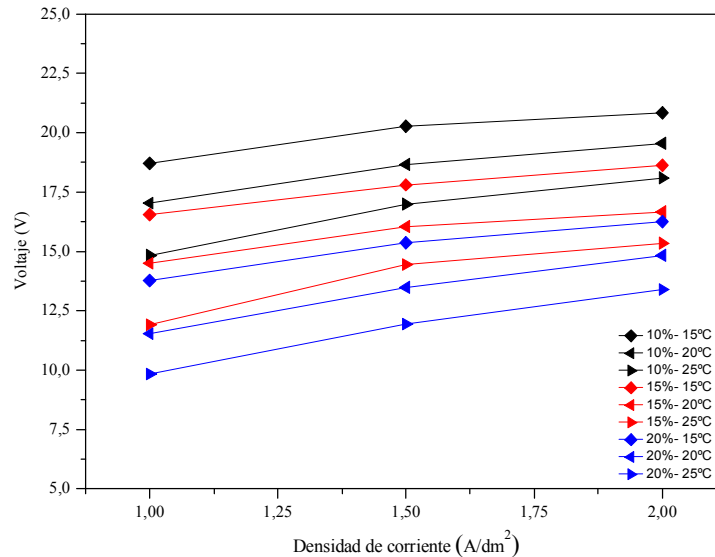


Figura 7.10.- Voltajes del anodizado, de todas las condiciones de operación

- 9.- De la Tabla 7.3, se observa que la variación de peso entre el peso inicial de la probeta (luego de limpiar la probeta y antes de que entre al proceso de anodizado) y el peso final de la probeta (luego de sellar la probeta y secarla), " Δ Peso = Peso inicial – Peso final", casi siempre es positivo; lo que nos indica que en este proceso de anodizado casi siempre hay una pérdida de peso de aluminio que se va a la solución, mayor al peso del óxido de aluminio que se produce.
- 10.- De la Tabla 7.3, se observa que el Δ Peso no es tan uniforme en cada una de las probetas para una misma condición de operación, por lo que estos resultados sirven sólo como referencia para ver que tan diferente estamos tratando la probeta en el proceso hasta antes de entrar al baño electrolítico.
- 11.- De la tabla 7.3, se observa que las mediciones de espesor son uniformes para cada condición de operación y entre las 4 probetas. Ambos lados de la probeta prácticamente tienen espesores medios similares (ver ANEXO III).
- 12.- De la Tabla 7.3 y Figura 7.12, se observa que los espesores para un grupo de probetas, de una misma concentración, a una misma temperatura y a diferentes densidades de corriente, son de orden creciente. Por ejemplo :

Al 15-20-1,0 (0) cuyo espesor es 0,495 mils (12,36 μm)

Al 15-20-1,5 (0) cuyo espesor es 0,740 mils (18,47 μm)

Al 15-20-2,0 (0) cuyo es pesor es 0,980 mils (24,46 μm)

Estos valores de espesor nos indican que el proceso de oxidación del aluminio aumenta por la mayor reacción que se produce al aumentar la densidad de corriente, a pesar del ataque de la solución del H_2SO_4 al óxido de aluminio, que se va produciendo (ítem 3.3.4 y [1]).

13.- De la tabla 7.3 y Figura 7.12, se aprecia que los espesores para un grupo de probetas, siendo la concentración la misma a diferentes temperaturas y a una misma densidad de corriente son de orden decreciente. Por ejemplo :

Al 15-15-1.0 (0) cuyo espesor es 0,525 mils (13,15 μm)

Al 15-20-1,0 (0) cuyo espesor es 0,495 mils (12,36 μm)

Al 15-25-1,0 (0) cuyo espesor es 0,465 mils (11,36 μm)

Este comportamiento se debe a que a medida que aumenta la temperatura la solución de H_2SO_4 ataca más al óxido de aluminio que se va formando, manteniendo una misma densidad de corriente (ítem 3.3.4 y [1]).

14.- Del ANEXO III y la Tabla 7.3, los resultados de espesores a una misma concentración, misma temperatura y una misma densidad de corriente, **nos indican la repetibilidad de la operación de anodizado**, dado que estos valores están dentro de un promedio, más aún tomando en cuenta que la probeta no sellada no se diferencia tanto con las selladas. Por ejemplo :

Al 15-20-1.0 (0) cuyo espesor es 0,495 mils (12,36 μm)

Al 15-20-1,0 (1) cuyo espesor es 0,490 mils (12,25 μm)

Al 15-20-1,0 (2) cuyo espesor es 0,485 mils (12,13 μm)

Al 15-20-1.0 (3) cuyo espesor es 0,500 mils (12,50 μm)

aunque el espesor de las placas no selladas es mayor que las selladas, en casi todas las condiciones de operación.

15.- De la Figura 7.11, se observa que la diferencia entre los espesores medidos, a una misma densidad de corriente, están dentro de un rango de 1,5 - 4 micrones (μm), lo que nos indica poca sensibilidad de diferenciación de los espesores a diferentes condiciones de concentración y temperatura, y a una misma densidad de corriente.

16.- De la Figura 7.12, se observa que a una concentración del 15% de H_2SO_4 existe una relativa diferenciación de los valores de espesor, que no se muestra claramente a las otras de concentraciones de 10% y 20% de H_2SO_4 .

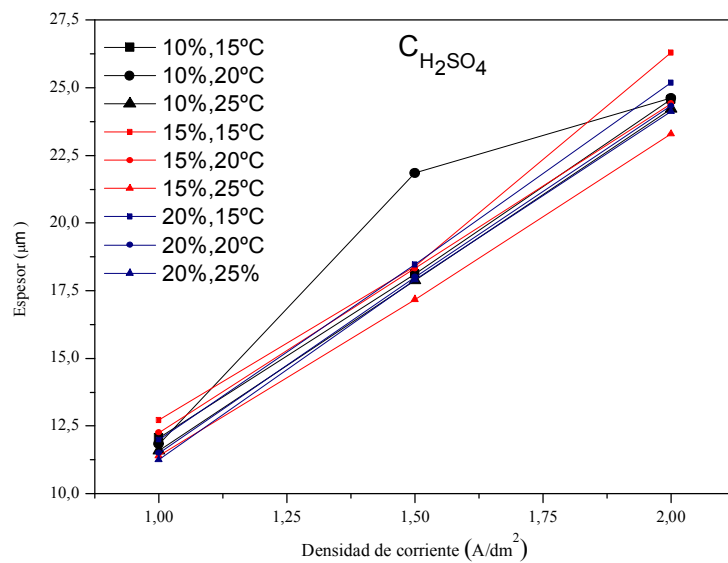


Figura 7.11.- Espesor de la película de óxido de aluminio a diferentes condiciones de operación.

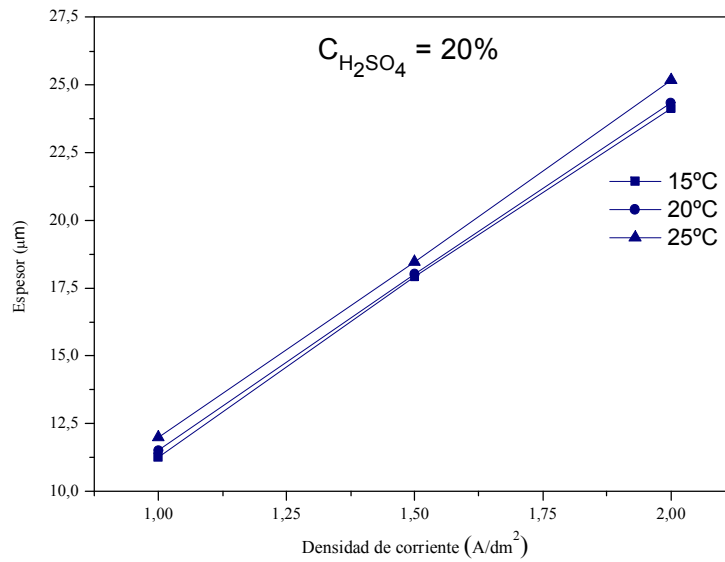
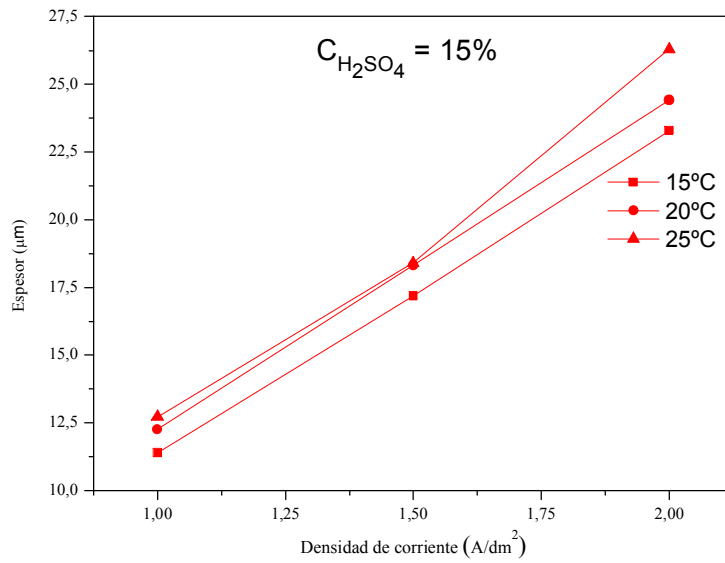
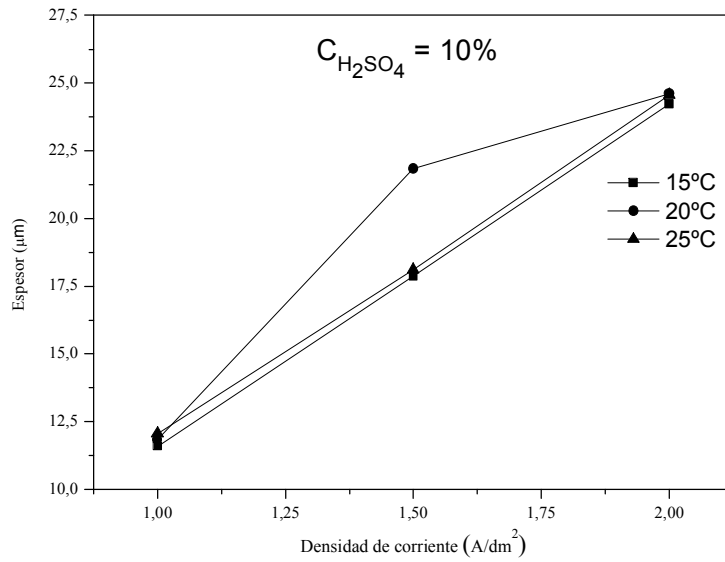


Figura 7.12.- Espesor de la película de óxido de aluminio a diferentes condiciones de concentración de H_2SO_4

CONCLUSIONES

- 1.- Para la aleación Al 6063, a una densidad de corriente de 2 A/dm^2 y tiempo de anodizado de 45 minutos, la Resistencia de Polarización R_p o resistencia a la corrosión de una película de óxido de aluminio sellada, y el espesor de la película de óxido de aluminio, son altas, independientemente para cada temperatura y concentración.
- 2.- Las condiciones de operación de anodizado recomendable, para la aleación Al 6063, son $20^\circ\text{C} \pm 1.5^\circ\text{C}$, 15% de solución de H_2SO_4 y $1,5 \text{ A/dm}^2 \pm 0,25 \text{ A/dm}^2$. A estas condiciones de operación se encuentran los valores más altos de Resistencia de Polarización R_p .
- 3.- Las temperaturas especificadas de 15°C , 20°C y 25°C variaron en la operación de anodizado en alrededor de $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Estos cambios no han influenciado en la tendencia de los valores de Resistencia de Polarización R_p , obtenidos por Impedancia Electroquímica, para la aleación Al 6063.
- 4.- El método de Impedancia Electroquímica, diferencia los valores de R_p con bastante sensibilidad, ante los cambios de condiciones de operación del anodizado para la aleación Al 6063.
- 5.- El voltaje del proceso de anodizado para la aleación Al 6063 aumenta en la medida que la temperatura y concentración del H_2SO_4 disminuye.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- DR. GONZÁLEZ FERNÁNDEZ y otros. "Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión " CENIM – España. Pag. 461. 1984.
- 2.- ASM HANDBOOK. "Surface Engineering". Volume 5. Pag. 1427. 1994.
- 3.- EIICHI SATO. Anodizing. <http://www.mc.mat.shibaura-it.ac.jp> [s.a.]
- 4.- V A. BAUTISTA Y J. A. GONZÁLEZ, . LÓPEZ, E. OTERO, “Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths”, Surf. Coat. Technology. 124. Pag. 76-84. 2000.
- 5.- DAVID TALBOT AND JAMES TALBOT. "Corrosión Science and Technology". CRC Materials Science and Technology. Pag. 222-223. 1998.
- 6.- JEAN SYLVESTRE SAFRANY. "Anodisation de l'aluminium et de ses alliages". Pechiney Centre de Recherches de Voreppe. Pag. 8 [s.a.]
- 7.- R.D. GUMINSKY, J.H. LAMB, P.G. SHEASBY. Trans. Inst. Met. Finishing, 46-44. 1968
- 8.- A.W. BRACE, ROBERT DRAPER. "The Technology of Anodizing Aluminium". Aluminium Laboratories Ltd. Banbury. 1968
- 9.- A.W. BRACE. "The Technology of Anodizing Aluminium". Third Edition. Interall S.R.L. Modena Italy. Pag. 271. 2000.
- 10.- R.C. SPOONER, Journal Electrochemical Society, 102 (4). Pag. 156. 1955.
- 11.- HOAR T.P., WOOD G.C.. "The Sealing of Porous Anodic Oxide Films on Aluminium". Conference on Anodizing Aluminium. London UK. Pag. 186-190. 1961.
- 12.- THOMPSON G.E., WOOD G.C. "Anodic Films on Aluminium". Corrosion : Aqueous Processes and Passive Films, Ed. J.C. Scully, Academic Press. 1983.
- 13.- O'SULLIVAN J.P., WOOD G.C.. Journal Electrochemical Society. 116. Pag. 1351-7. 1969.
- 14.- BRUCE A.W. "Sealing of anodized aluminium". Aluminium Laboratories Ltd. Banbury, UK. Internal Report. 1958
- 15.- BRADSHAW T.G. SHEASBY P.G. BANCROFT G., HACK D.F. Trans. IMF. 50. Pag. 87. 1972.
- 16.- LIZARBE RUIZ R. "Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión" CENIM – España. Pag. 485-507. 1984.

- 17.- CIDA. Recommandations pour l'emploi de l'Aluminium Anodisé en Architecture. 2da. Edition, aout. 1965.
- 18.- UNE 38-011; ISO 1463
- 19.- UNE 38-012; ISO 2106
- 20.- UNE 38-013; ISO2360
- 21.- A. CRUZ, R. LIZARBE,S. ORTI. Revista de Metalurgia. Volumen 13 (1),18. 1977
- 22.- ISO 2931
- 23.- Norma ASTM G-106 – 89. Standard Test Method for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements
- 24.- ASTM B-457 – 1998. Standard Test Method for measurement of impedance of anodic coatings on aluminium
- 25.- S. FELIU JR, J.A. GONZÁLES. "Characterisation of porous and barrier layers of anodic oxides on different aluminium alloys". Journal of Applied Electrochemistry. Published 29 June 2007.
- 26.- HOAR T.P., WOOD G.C. Electrochim Acta 7:333. 1962
- 27.- CELATI N., KEDDAM M., SAINTE CATHERINE M.C., TAKENOUTI H. Materials Science Forum Pag. 192–194:335. 1995
- 28.- BAUTISTA A., GONZÁLEZ J.A., LÓPEZ V., NOVOA X.R., OTERO E.. Journal Application Electrochemical 29:229. 1999
- 29.- I. TSANGARAKI-KAPLANOGLU, S. THEOHARI, DIMOGERONTAKIS ,YAR-MING WANG , HONG-HSIANG KUO, SHEILA KIA "Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum" Surface & Coatings Technology 200 (2006) 2634 – 2641
- 30.- HITZING J, JUTTNER K, LORENZ WJ, PAATSCH W (1984) Corrosion Science 24:94
- 31.- J.H. MANHART Y W.C. COCHRAN. Plating, 58. 1971. 219