

00374.
2ej.
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CONDUCTA DE DISOLUCIÓN ANÓDICA DE UNA ALEACIÓN

Zn - Al (21) - Cu (2) EN MEDIOS ÁCIDOS.

T E S I S

Que para obtener el grado de

MAESTRIA EN METALURGIA

P R E S E N T A

Guillermo Hernández Duque Delgado

México, D. F.

1985.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E .

INTRODUCCION	i
CAPITULO I	
EL ORIGEN DEL ZINALCO	1
CAPITULO II	
ANODIZADO DEL ALUMINIO	10
CAPITULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	38
CAPITULO IV	
RESULTADOS	47
CAPITULO V	
DISCUSION DE RESULTADOS	86
CONCLUSIONES	108
REFERENCIAS	110

RESUMEN .

Es de sumo interés estudiar la conducta de disolución anódica de aleaciones Zn-Al-Cu que sufren un proceso de anodizado, con el fin de definir las condiciones óptimas para lograr la formación de películas anódicas protectoras. En este trabajo, estudiamos la conducta de disolución anódica de la aleación eutectica Zn-Al conteniendo 2% Cu en soluciones de ácido sulfúrico, usando técnicas potenciodinámicas y de voltametría cíclica. Los resultados se compararon con los estudios efectuados en la misma aleación, pero conteniendo diferentes cantidades de elementos de aleación así como también en los metales puros. Se concluyó en particular que la incorporación de Cu confiere a la aleación un carácter muy activo dificultando su protección.

Además la pasivación de la aleación, no ocurre hasta que el contenido de aluminio esté por arriba de un valor crítico de concentración. Por otro lado, la conducta de polarización fue importante y relevante para el desarrollo de tres baños de anodizado efectuados.

A B S T R A C T.

The anodic dissolution behavior of Zn-Al-Cu alloys undergoing anodizing is of interest for the definition of optimum condition for the formation of protective anodic films. In the present work we studied the anodic dissolution of the eutectic alloy Zn-Al with 2% of copper in sulfuric acid solutions by using potentiodynamic and cyclic voltammetry techniques. The results were compared with studies made on the same alloy but with different amount of alloying elements and on the parent metals. In particular, it was concluded that the incorporation of Cu render the alloy very active and difficult to protect. Besides, passivity did not occur until the Al content was above a threshold concentration value. On the other hand the polarization behavior was useful and relevant for the development of a very effective anodizing bath.

I N T R O D U C C I O N .

Actualmente en el renglón de la sustitución del aluminio en México, la aleación zinalco es la que ha ofrecido mejores resultados y la que promete aplicaciones muy importantes y prácticas, principalmente en el terreno de la Ingeniería y de la Industria de la construcción.

Los resultados de las investigaciones de tipo mecánico efectuadas en zinalco, nos conducen a pensar que a esta aleación le espera un futuro brillante, es sin embargo importante pensar en la resistencia a la corrosión que este nuevo material de sustitución ofrecerá ante los medios agresivos a los que usualmente el aluminio se ha enfrentado con éxito.

Es sabido que el aluminio presenta excelentes propiedades en este aspecto y que existen diversos procesos de anodizado que hacen del aluminio un material con muy buenas propiedades tales como resistencia a la corrosión, a la abrasión, dureza, reflectividad etc. Además, el aluminio anodizado tiene muchísimas otras aplicaciones, por lo que es un material muy solicitado en la actualidad de aquí la importancia de conocer y hacer una semblanza del zinalco con el aluminio en lo que a corrosión y protección se refiere.

Recientemente se han reportado 7 resultados de estudios de corrosión efectuados en la aleación zinalco. Se menciona que esta aleación ofrece una buena resistencia a la corrosión y que además durante el proceso de disolución, forma atómica la cual se distingue por presentar una

muy buena resistencia a la corrosión.

El objeto del presente trabajo es el de contribuir al estudio de la aleación zinalco desde el punto de vista electroquímico en aspectos tales como la resistencia a la corrosión, su conducta de disolución y la búsqueda de un baño pasivante adecuado para formar ciertas capas protectoras semejantes a las del aluminio.

Para este fin se trabajó principalmente en tres etapas.

- 1) Conducta del aluminio y zinalco en los medios clásicos de anodizado tradicional.

En esta parte se estudia el comportamiento de anodizado para el aluminio y zinalco en los medios clásicos de anodizado, se obtienen las relaciones corriente-potencial correspondientes a estos dos materiales en los baños mencionados.

- 11) Conducta de disolución del Zinalco.

El objetivo fue el de conocer la disolución selectiva de los elementos que componen la aleación zinalco durante su oxidación anódica en un medio ácido. Se obtuvieron las relaciones corriente-potencial para aluminio y zinalco en soluciones aereadas y deaereadas.

Aleaciones preparadas con diferentes porcentajes de elementos de la aleación zinalco fueron también tratadas en soluciones de anodizado. Se hicieron ensayos de voltametría cíclica tanto en la aleación zinalco como en los metales individuales que la componen, además de análisis por microsonda en algunas muestras oxidadas a diferentes potenciales.

III) Búsqueda de un baño pasivante.

Un objetivo final consistió en la búsqueda de un baño adecuado para crear una capa pasiva en el zincalco a través de electrolitos y condiciones operacionales basadas en información cinética obtenida previamente.

CAPÍTULO I.

CAPITULO I.

EL ORIGEN DEL ZINALCO.

1.1 Antecedentes.

La industria del aluminio en México esta atravesando por una problemática seria debido principalmente a los cambios que ha sufrido nuestro país desde hace algunos años. Estos cambios, principalmente los económicos y políticos han marcado los criterios de régimen en los cuales - se apoyará el país por lo menos en la presente década, de ahí que es importante su observación con el fin de tomar decisiones que sean favorables y adecuadas.

México se caracterizó por ser un país más estable que ahora en el aspecto económico y político. Actualmente vivimos una etapa en la cual ha habido cambios estructurales muy profundos, que hacen que el México de antes sea diferente al de hoy.

Dentro del panorama actual se puede ver que México posee factores que le son favorables y otros que le son desfavorables, la visualización de estos, permite el planteamiento probable del futuro de México y los criterios predominantes de acción.

Analizando los factores que le son favorables, se encuentra que algunos de ellos son:

- Una mejor plataforma industrial y experiencia de este tipo.
- Posee recursos naturales abundantes.

- La riqueza de nuestro suelo nos permite concebir esperanzas en que se puede lograr su explotación de manera inteligente y productiva.

Dentro de los factores que le son desfavorables, se cuentan aquellos socio-económicos y políticos que se viven actualmente.

La industria del aluminio se ha caracterizado por ser muy estable desde los años cuarenta, ha respondido muy bien a las demandas de nuestro País. En la década de los setentas mantuvo su estabilidad, el crecimiento promedio anual del consumo nacional de productos de aluminio fue del 9% superior en 3 puntos porcentuales al crecimiento de la economía.

Pero debido a los cambios sufridos a principios de los ochentas, el año de 1983 marca el comienzo en una nueva etapa en la industria del aluminio. Pasando ésta a una etapa de madurez en la cual existe una mayor diversificación en los productos, reducción de las importaciones de productos semielaborados y un balance mayor entre la oferta y la demanda.

En 1981 alcanzó su nivel más alto con cerca de 200 000 Tons. pero debido a la crítica situación económica de México durante 1982 el consumo sufrió un colapso de cerca de 55 000 Tons. debido a una contracción en la demanda y la restricción en las importaciones. Pero se estima que el crecimiento promedio anual del consumo nacional durante la década de los ochentas será de 4 y 5% debido a:

- Reducción de las importaciones.
- Intensificación de las sustituciones.
- La caída de 1982 y la pronosticada para 1983.

- La reducción del ritmo de crecimiento de los años 82, 83, 84 y 85.

Se prevee que el consumo no volverá a alcanzar los niveles de 1981 sino después de 1985.

El abastecimiento de lingote primario es deficitario en México y se prevee que en lo que resta de la presente década esta situación permanecerá sin cambios por dos razones principales:

- a) La actual crisis económico-financiera por la que atraviesa el país.
- b) El estado asignará recursos financieros a actividades económicas prioritarias que estimulen el empleo.

Como consecuencia de estas restricciones, el aluminio primario será un producto difícil de conseguir, escaseará, esto dará lugar a un surgimiento muy fuerte al aluminio secundario y la industria de este tipo tendrá un desarrollo alto. El segmento de importaciones durante los ochentas se verá deprimido por la carencia de divisas.

1.2 Desarrollo del Zinco.

El aluminio en México, así como en la mayoría de los países latinoamericanos es un producto de importación, su uso se ha extendido al grado de ocupar junto con el acero un lugar vital en el desarrollo de nuestros países.

En México el problema se agudiza debido a que no hay el grupo de minerales que contiene aluminio y además la energía eléctrica involucrada en el proceso de extracción es muy cara. Esto conduce a que se impor

te gran parte del aluminio que se consume en México, aumentando con ello nuestra dependencia con el exterior dificultando así la autosuficiencia.

Revisando las cifras estadísticas¹, muestran que en 1977 México consumió 72 616 Tons. de aluminio, mientras que en 1981 el consumo alcanzó las 199 616 Tons. de las cuales 141 679 fueron de importación y el resto transformadas, a partir de alúmina importada, en plantas nacionales¹.

El consumo máximo de aluminio lo realiza la industria de la construcción, alcanzando un 70% del consumo total nacional, involucrando así una muy fuerte dependencia del aluminio.

El problema no es que el país se enfrente a una escasez mundial de aluminio, el problema es que el aluminio llega a un precio tal, que México ya no puede pagar los incrementos anuales que registra la demanda de aluminio.

Con el fin de resolver este problema, el Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.², propuso a la OEA, en su reunión de coordinación realizada en Brasil en Enero de 1977, un proyecto de investigación que contempla la solución de este problema a través de dos caminos:

- a) Producción de alumina a partir de minerales existentes en el suelo nacional.
- b) Sustitución del aluminio por aleaciones basadas en metales producidos en México.

El proyecto en su primera fase, no ha corrido con mucha suerte,

puesto que los resultados obtenidos hasta ahora, muestran que la extracción de aluminio a partir de minerales no bauxíticos, que se encuentran en el país es muy cara, involucrando principalmente un consumo muy alto de energía eléctrica y la eficiencia del proceso es muy baja.²

En cuanto a la sustitución de aluminio por materiales existentes en México ha tenido mucho más éxito que la primer alternativa, en cuanto a aplicación y alcance.

Se seleccionó la aleación eutectoide Zn-Al. Las propiedades conocidas para esta aleación³ podían predecir su aplicación en la industria de la construcción, en la cual el peso no es un factor muy importante sino más bien su resistencia mecánica y la corrosión es determinante.

Por otra parte México ocupa el quinto lugar mundial en la producción de Zn. La mayor parte de esta producción es exportada en forma de lingotes, es decir en materia prima. Así que la aplicación de esta aleación permitirá disminuir la dependencia de México con respecto al aluminio extranjero, además permitirá el aprovechamiento de una materia prima nacional hasta ahora subutilizada.

1.2.1 Posibilidad de sustituir aluminio por aleaciones de Zn-Al.

En base a los estudios obtenidos con respecto a la caracterización de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de las aleaciones Zn-Al, permiten asegurar que estas aleaciones si tienen las propiedades necesarias para sustituir al aluminio, en una buena parte de las aplicaciones que tiene en la industria de la construcción.

Algunas instituciones de estudios superiores en conjunto con el

Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M.⁴ realizaron estudios y pruebas sobre esta aleación, encontrando resultados muy satisfactorios.

Los primeros estudios fueron sobre las propiedades mecánicas de la aleación Zn-Al a temperatura ambiente, puesto que la mayoría de los reportes hablan de las propiedades mecánicas de esta aleación a temperaturas aproximadas a los 250°C donde se exhiben propiedades de superplasticidad para esta aleación.

Se hicieron pruebas de tensión y compresión para diferentes aleaciones, variando el contenido de Zn en un 60, 70, 78 y 85%, además aplicándoles diferentes tratamientos térmicos⁵.

También se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión en vapor de agua para esta aleación, encontrándose que se genera un óxido protector que contiene alúmina y cuya resistencia a la corrosión es muy alta, de esto se concluye que la aleación puede tener uso en diseños arquitectónicos como ventanas, perfiles etc. Los cuales normalmente están expuestos a la intemperie.

1.2.2 Efectos del Cu en las propiedades de las aleaciones de Zn-Al.

En base a la información de algunos autores^(6, 7) se menciona que el Cu en pequeñas cantidades (menores al .5%) aumenta la resistencia a la corrosión intergranular de la aleación binaria eutécticoide de Zn-Al.

Los primeros resultados acerca de los efectos del cobre fueron los siguientes:

- La resistencia a la corrosión aumenta con la concentración de cobre, (hasta 2%).
- La resistencia mecánica aumenta de manera excelente.

El porcentaje optimo de contenido de Cu para la aleación fue del 2% y es actualmente el zinalco una patente de la U.N.A.M.

En resumen, esta aleación Zn-Al(21)-Cu(2) llamada zinalco, desarrollada bajo este proyecto, presenta muy buenas características para ser aplicada en la industria de la construcción, en sustitución del aluminio.

1.2.3 Consideraciones económicas y energéticas acerca de la aleación Zn-Al-Cu.

La aleación de Zn-Al-Cu tiene las suficientes propiedades físicas; químicas y mecánicas como para que se le considere un sucedáneo potencial de algunas aleaciones base Al.

Se consideraron las aleaciones de aluminio 6063 típicas para perfiles de construcción, que contienen adiciones de Mg y Si y después de extruidas es necesario darles un tratamiento de envejecimiento a fin de aumentar su dureza y su resistencia a la tracción, entre otras propiedades.

La aleación Zn-Al-Cu presenta posibilidades de extrusión en caliente a una temperatura no mayor de 300°C después de la cual las propiedades mecánicas son muy superiores a las de la aleación 6063, con tratamiento térmico y la extrusión se puede hacer luego de la fundición.

En la figura (1) se puede observar el diagrama de flujo para am-

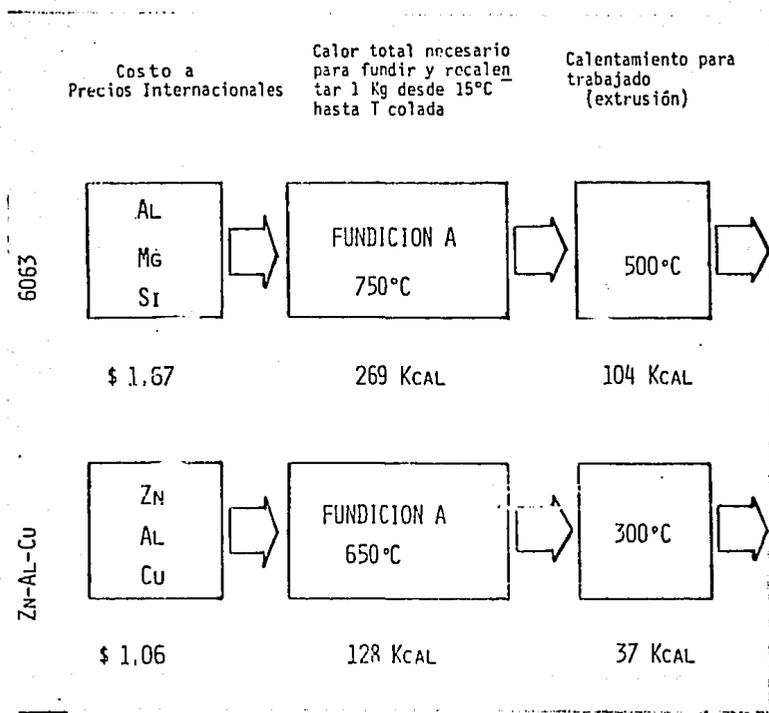


Fig. 1 (1)

bas aleaciones, en el cual aparecen algunos valores muy interesantes.

Se tiene un ahorro en energía térmica del 57% con respecto a la aleación 6063, los valores de la resistencia a la tracción, límite de fluencia y densidad son del orden de 2 veces los valores correspondientes a la 6063. Sólo en densidad esta en desventaja la aleación Zn-Al-Cu pero si se considera que con perfiles más delgados se disminuye la sección y se puede obtener resistencia mecánica aún mayor, y con la misma longitud por peso de material, con un costo de materia prima menor y una baja demanda de energía térmica en el proceso⁸.

También en cuanto a la resistencia a la corrosión y propiedades superplásticas, la aleación ha respondido muy bien, tomando con esto un atractivo muy fuerte.

Considerando entonces la crisis económica que sufre México y en general el mundo, las posibilidades de aplicación de la aleación Zn-Al-Cu son grandes, dado que la materia prima principal se produce en México y que los costos de importación del aluminio son prohibitivos.

Es de esperarse que el costo de la aleación sea menor que el del aluminio, además la aleación posee propiedades que superan a las del aluminio, y su presentación es muy parecida a la del aluminio sin anodizar.

Falta por estudiar las posibilidades de anodizar al zinalco, lo cual es objeto del presente trabajo y en general su conducta anódica y mecanismo de disolución.

CAPITULO II.

C A P I T U L O 11.

ANODIZADO DEL ALUMINIO.

11.1 Introducción.

El aluminio y sus aleaciones tienen una resistencia a la corrosión inherente, debido a una capa de óxido protectora que se forma inmediatamente después que el metal se expone al aire. El espesor de esa capa es aproximadamente $0.1 - 0.4 \times 10^{-6}$ pulg δ $0.25 - 1 \times 10^{-2}$ Mm.

La oxidación anódica o anodizado, es el proceso por el cual se hace crecer esa capa de óxido por métodos electrofíticos, aumentando sus propiedades físicas y químicas y además amplía en gran medida su campo de aplicación.

La película protectora tiene propiedades como resistencia a la corrosión, atmosférica y marina, resistencia a la abrasión, aislador eléctrico, absorción de tintes para un rango amplio de colores. Además, se pueda obtener el aluminio en condiciones muy brillantes que pueden tener uso decorativo.

Los procesos de anodizado fueron establecidos en forma industrial hacia el final del siglo pasado y su desarrollo ha hecho posible la explotación de muchas y muy buenas propiedades del aluminio, de manera que hoy en día el aluminio tiene una importancia al igual que el hierro y el cobre.

Actualmente la mayoría de los países realizan el anodizado del aluminio, principalmente como operación determinada después del maquinado, extrusión, forja etc. En la industria de la construcción luego de la extrusión sigue el anodizado y posteriormente se realiza la operación final como cortar, taladrar, etc.

11.2 Principios del anodizado.

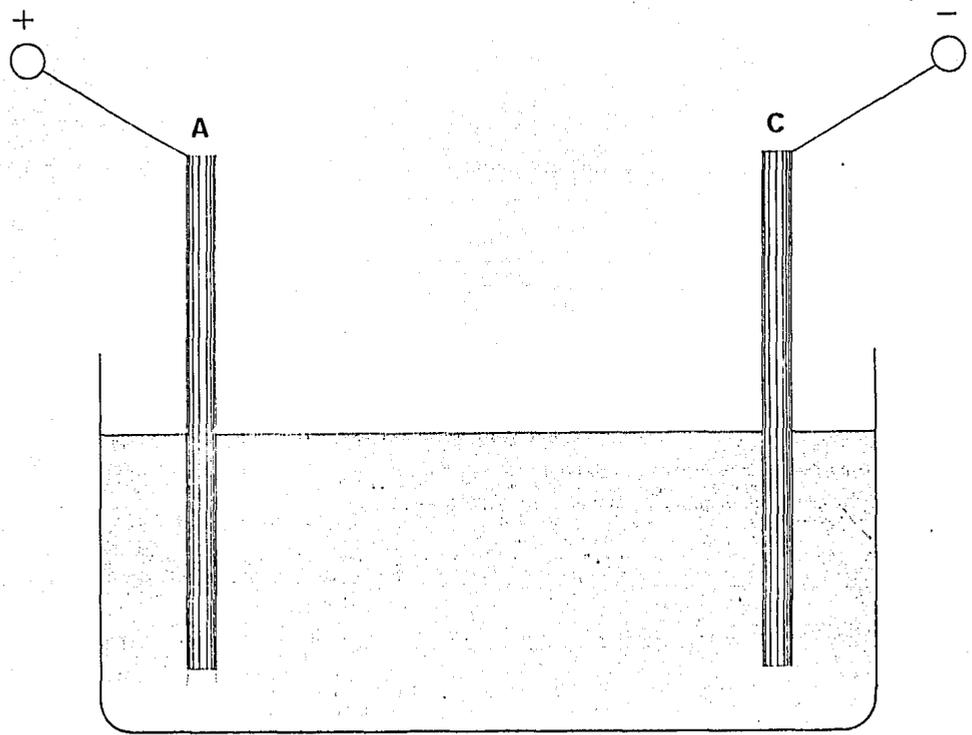
La manera en que el anodizado difiere de otros procesos electro-lífticos industriales, puede ser visto en el siguiente ejemplo.

En la figura (2) si el ánodo es de platino o de cualquier material que no se disuelva en ese sistema, el oxígeno se libera en el ánodo e hidrógeno en el cátodo.

Si el ánodo es de cobre, entonces se disolverá y se redepositará en el cátodo. Esta es la base de la electrodeposición de metales, existiendo en este sistema muy poca evolución de gases tanto en el ánodo y - cátodo.

Cuando el ánodo es aluminio, el cátodo en la práctica comercial es aluminio o plomo, la corriente que pasa por el ánodo de aluminio no disuelve a éste, sin embargo el oxígeno involucrado en la reacción no evoluciona sino que se cambia con el aluminio para formar óxido de aluminio llamado alúmina, el cual es muy resistente. El hidrógeno es liberado en el cátodo. Figura (2).

El grosor de la capa de óxido depende de la densidad de corriente utilizada. La calidad del óxido depende de las condiciones del electrolito y de la electrólisis.



Corriente que entra y sale de la solución en el Anodizado.

Fig. 2.

Algunos electrolitos tienen la propiedad de atacar el óxido formado en la superficie del aluminio, de tal manera que el óxido será poroso. Este tipo de óxidos se obtienen en soluciones de boratos y tartratos.

La estructura del óxido formado como se ve en la figura (3) son columnas hexagonales comprimidas y con poros en el centro.

Las características de estos poros, grosores de capa, tamaño de celda, espesor de pared, son modificados de acuerdo a las características del anodizado como potenciales, corrientes, electrólisis, etc.⁹

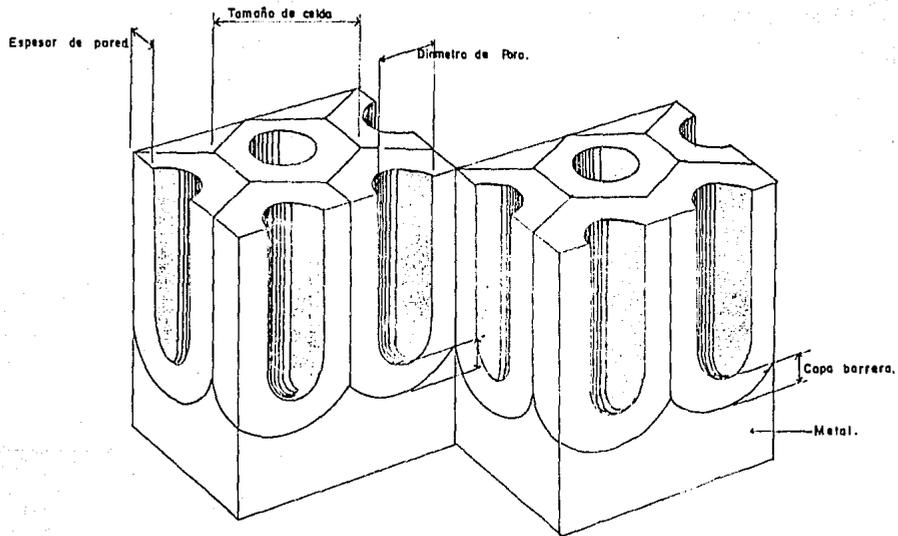
De lo anterior se puede concluir que el anodizado es un proceso por el cual cambian las propiedades superficiales del material, debido al crecimiento de un óxido sobre la superficie del metal.

Después del anodizado continúa la operación de sellado por un proceso de hidratación que minimiza la porosidad inicial, en casos especiales se puede hacer un sellado con material orgánico y si se desea colorearlo, entonces se procede a sumergir en soluciones colorantes, pero esto se deberá hacer antes del sellado.

Para las aleaciones de aluminio, los elementos aleantes son afectados de diferente forma por el anodizado, de ahí que las características del óxido sean diferentes.

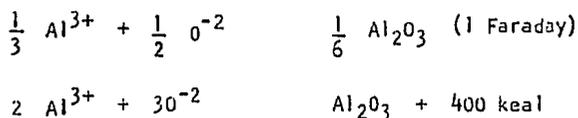
11.3 Proceso de oxidación anódica del aluminio.

Cuando el aluminio es el ánodo en un proceso electrofítico, reacciona con el oxígeno del electrolito para formar Al_2O_3 formando así una capa adherente y compacta. Esta formación obedece a las leyes de



Microestructura de la capa Anódica.

Faraday y la cantidad de óxido esta dada por la corriente que fluye. La reacción es substancialmente exotérmica:⁹



Con el paso de 1 Faraday, 1/3 mol de Al es oxidado para producir 17 gr. de Al_2O_3 . Sin embargo, la alúmina es un aislante eléctrico, sin electrones libres en la banda de conducción.

Para que la capa crezca, los iones deberán moverse dentro del alto campo eléctrico a través de las capas anódicas. Bajo el mecanismo de conducción iónica de alto campo, la velocidad de crecimiento fue determinada por Walkenhorst¹⁰ y fue de $13.7 \text{ \AA}/\text{volt}$, esto corresponde a un alto campo eléctrico en un rango aproximadamente de 10^7 v/cm .

Cuando la capa anódica es tan resistiva que no permite el flujo de corriente anódica, entonces termina el crecimiento, por lo que se hace necesario aumentar el potencial anódico de modo que se mantenga el crecimiento de la película.

Si no hay efecto del solvente sobre la película entonces se puede aumentar el voltaje de manera que se logre un crecimiento adecuado, pero cuidando que no sea excesivo, puesto que de ésta manera el óxido se moverá provocando una deformación del óxido que puede romperlo.

La capa anódica la cual aumenta de espesor linealmente con el voltaje aplicado, es llamada "capa barrera". Esta capa es dieléctrica o sea electricamente aislante, su constante dieléctrica es 8 - 10, el valor no es tan alto, comparado con otros materiales dieléctricos, pero el es-

pesor de la capa puede ser controlado dentro de los valores límites y ob tener así una capacidad electrostática sustancial, esta es la base para capacitar electrostáticamente.

Cuando la capa tiende a disolverse en el solvente, la celda lo - restaura hasta el límite de espesor correspondiente al voltaje aplicado durante el anodizado de aluminio.

Durante este proceso, se establece un balance de manera que la - capa barrera tiende a permanecer constante y la formación de la película continúa, pero formando un óxido poroso, llamado capa duplex. La región es muy porosa y se pueden detectar las porosidades al microscopio elec- trónico.

En este tipo de capas anódicas el crecimiento del óxido se veri- fica a voltajes constantes, este crecimiento es determinado por las rela- ciones entre la formación y disolución en la base del área del poro.

Se pueden obtener para aluminio óxidos porosos con espesores de 100-200 M, estos óxidos con poros cilíndricos han demostrado tener una - resistencia muy baja a la corrosión, debido a que por el poro fluyen co- rrientes eléctricas. Pero el proceso de sellado ha venido a solucionar este problema, puesto que después del anodizado el material es puesto en una autoclave para hidratarlo en vapores y posteriormente con agua hir- viendo, con el fin de que los huecos sean llenados con alúmina hidratada o con hidróxido del metal.

Un esquema de las curvas voltaje-tiempo de aluminio a densidad - de corriente constante y las estructuras superficiales correspondientes, se muestran en la figura (4)¹¹.

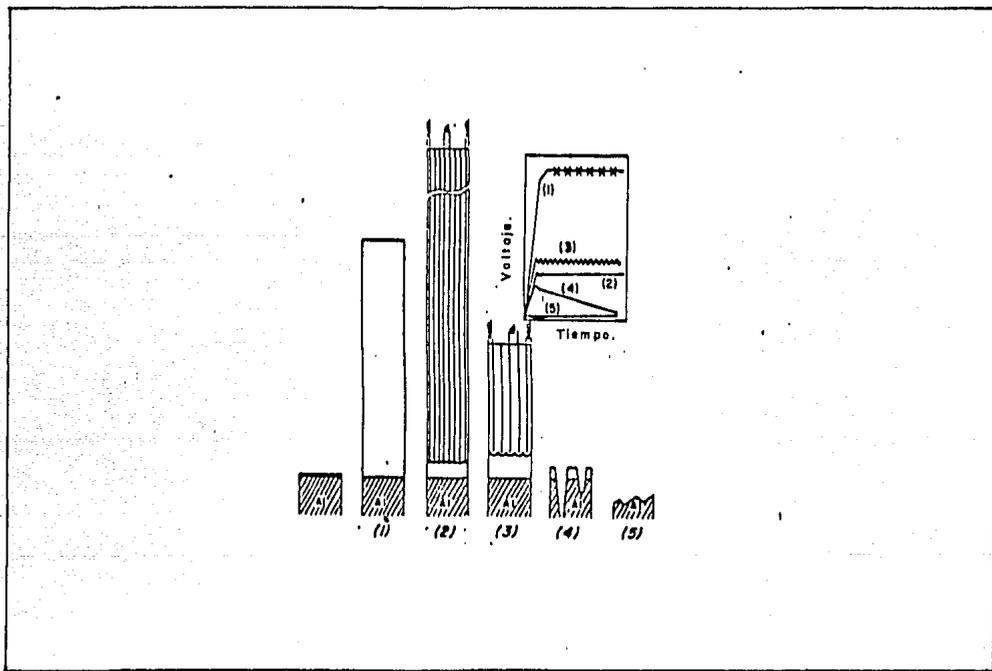


Fig. 4

Hay cinco tipos de curvas: voltaje - tiempo.

1) Para un voltaje de formación dado, la corriente rápidamente alcanza la aproximación a cero y solo una pequeña corriente se mantiene, llamada corriente de escape (corrientes electrónicas a través de impurezas, etc.).

Con el fin de mantener la corriente constante o la velocidad de formación constante, el potencial anódico deberá ser aumentado linealmente con el tiempo (ascenso de voltaje - formación de capa).

2) El voltaje se mantiene constante para una densidad de corriente dada (tipo estacionario). Este tipo de curva se forma cuando hay una concentración adecuada de ácido sulfúrico y oxálico con la temperatura adecuada.

3) El voltaje fluctúa periódicamente para una densidad de corriente dada. Este tipo de curva se presenta cuando se trabaja en ácidos fuertes concentrados o en soluciones alcalinas con acción solvente muy fuerte como ácido sulfúrico, fosfórico, soluciones con fosfato de sodio^{12, 13}. La superficie anódica en este caso es altamente pulida y brillante (electropulido).

4) El voltaje cae gradualmente para una densidad de corriente constante. Este tipo de curva se ve cuando hay una adecuada concentración de ácido fórmico o acético a la temperatura adecuada.

5) Para una corriente dada, el voltaje inicial es muy pequeño y permanece constante, la superficie anódica es atacada ásperamente.

En el caso donde el voltaje desciende el calor de reacción y el

calor acumulado aumentan en la medida en que la capa es más espesa. Pero no puede esperarse que la capa crezca indefinidamente, existe un espesor máximo, de acuerdo con los cálculos estadísticos de Tajima y Shimura¹⁴, 15 la velocidad de crecimiento en ácido sulfúrico:

(15 vol %, H₂SO₄, 1 Amp/dm², 99.99% Al como ánodo) es:

$$d = 0.347 - 10^{(0.025T - 1.943 t^{0.34})} \quad (1)$$

d - es la velocidad de crecimiento, engrosamiento μ /min.

T - Temperatura en °C

t - tiempo de anodizado (min).

La Eq. (1) de la velocidad de crecimiento, para 0.347 μ /min - - (20 μ /h) pero decrece cuando la temperatura es más alta y el tiempo de electrólisis más largo.

Si integramos la eq. (1) tenemos:

$$d = 0.347 t - 10^{(-0.025T - 2.0708 t^{1.34})}$$

Cuando T = 48°C el tiempo necesario para que d = 0 es 16.5 min y cuando t = 10 min. d = 0.52 μ . Esto es, bajo estas condiciones, el óxido anódico crece alcanzando el máximo espesor y a los 16.5 min, permaneciendo constante la capa barrera.

La velocidad de crecimiento para el anodizado en ácido oxálico es:

$$d = 0.347t - 10^{01008T - 1.170}$$

El ácido sulfúrico comercial con concentraciones de 10%-15% y a temperatura de 25°C forma una capa resistente a la corrosión. Entonces el espesor puede variar dentro de un amplio rango dependiendo del proce-

so usado, el electrolito, el tiempo de anodizado y la temperatura.

Tres diagramas esquemáticos de los dominios de corrosión y oxidación en varios electrolitos se muestran en la figura (5), donde el voltaje y la concentración del electrolito representan los ejes de coordenadas de las gráficas y considerando que la densidad de corriente es constante y vale 1 Amp/dm^2 a temperatura ambiente.

11.4 Factores que influyen en la selección de un proceso de anodizado.

Las propiedades del aluminio anodizado dependen de una combinación de los siguientes factores:

- a) La aleación de aluminio.
- b) El proceso de pre-tratamiento.
- c) El proceso de anodizado.
- d) El proceso de pos-anodizado.

Actualmente, para el proceso de anodizado, existen muchas soluciones químicas, por lo regular son ácidos, pero también se han desarrollado algunas alcalinas.

La mayor parte del anodizado del aluminio es efectuado en soluciones de ácido sulfúrico, no obstante existen otros ácidos que son utilizados en escala comercial, obteniendo diversos tipos de recubrimientos.

11.4.1 Acido Sulfúrico.

En todas las aleaciones, excepto en aquellas que contienen constituyentes insolubles en el proceso de anodizado, se producen películas se

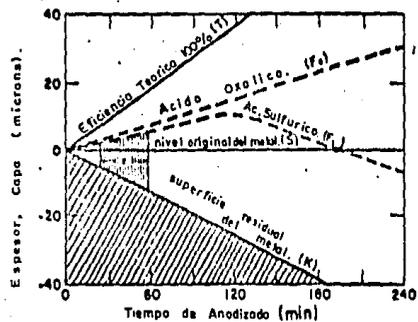


Fig. 5

Este ácido fue usado como el primero en el proceso de anodizado comercial inventado en 1923 por Bengough y Stuart. Produce por lo regular óxidos opacos de color gris opaco. Es muy recomendado para utilizarlo en partes de aviones y en naves espaciales debido a:

- 1) Es una buena base para un subsecuente pintado.
- 2) Una mínima cantidad de aluminio es convertido durante el proceso, reduciendo entonces cualquier pérdida de espesor de metal en componentes de lámina delgada en tensión.
- 3) La pérdida en resistencia a la fatiga es menor que en el caso de ácido sulfúrico.

El anodizado en ácido crómico se usa también para detectar grietas como por ejemplo en el proceso de forja. El electrolito anaranjado-rojo sale de las grietas después del anodizado y colorea el óxido.

11.4.4 Acido Fosfórico.

El anodizado en estas soluciones produce un gran diámetro de poro en comparación con el anodizado convencional en ácido sulfúrico. Por esta razón el mayor diámetro de poro permite una mayor conductividad, y es por esto que el óxido obtenido se ha utilizado como un tratamiento anterior a la electrodeposición. Durante este proceso, el aluminio anodizado es usado como cátodo y electrodepositado, por ejemplo con níquel. El proceso en ácido fosfórico es raramente usado como proceso de terminado.

Un proceso en ácido fosfórico ha sido adoptado recientemente con el objeto de preparar aluminio para uniones en partes de naves espaciales.

11.4.5 Tablas y figuras sobre propiedades del aluminio anodizado.

El aluminio anodizado posee muchas propiedades tanto físicas como químicas, las cuales se obtienen de acuerdo a la solución utilizada en el baño como las condiciones aplicadas durante el anodizado por ejemplo: la temperatura, la corriente, el voltaje.

Las tablas 1, 2 y 3 muestran la relación entre las propiedades de la capa anódica y algunas condiciones utilizadas en el baño como la corriente, temperatura y concentración del electrolito.

La tabla 4 muestra la relación entre la pureza del aluminio y la reflectividad que se obtiene al anodizar.

La tabla 5 da los pigmentos más utilizados en la coloración del aluminio, así como las condiciones usadas durante el proceso.

La tabla 6 relaciona la resistencia al calor del aluminio anodizado en ácido sulfúrico y en ácido crómico con diferentes condiciones de baño.

La figura 6 relaciona el espesor de la capa anódica y el porcentaje reflejado por radiación infra-roja.

La figura 7 muestra la relación típica entre el voltaje, densidad de corriente y temperatura para el anodizado del aluminio en ácido sulfúrico.

Las figuras 8 y 9 muestran la relación entre la densidad de corriente, voltaje y agitación para aluminio anodizado en ácido sulfúrico.

En la tabla 7 se reportan los espesores de las capas anódicas obtenidas en aluminio con diferentes composiciones y con diferentes condiciones de baño usando como solución ácido crómico.

Finalmente dentro de la figura 10 se muestran cuatro ciclos de operación para anodizado de aluminio en ácido crómico.

TABLA (1) Densidad aparente de recubrimientos
anódicos sellados. (20)

Electrolito de ácido sulfúrico				
Temperatura (°C)	Conc. (% en peso)	Densidad de corriente	Espesor de la capa	Densidad aparente
10	15	15.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	18.1 μ	2.54
	30		16.8	2.53
	50		19	2.39
21	5	15.8	16.3	2.66
	15		16.5	2.64
	30		17.1	2.36
	50		18.7	2.08
30	5	15.8	15.6	2.68
	15		15.0	2.53
	30		15.6	2.04
	50		10.0	1.93
50	5	15.8	9.7	1.9
	15		3.4	1.8
21	15	4.6	4.1	2.8
		15.8	14.0	2.68
		33.5	29.7	2.66
		64.2	66.0	2.46
30	15	15.8	14.9	2.5
		33.5	30.5	2.41
		64.2	58.5	2.18
50	15	15.8	2.5	2.1
		33.5	6.5	2.1
		64.2	12.3	2.1

TABLA (2) Efecto de la variación en las condiciones del baño, en las propiedades de las caras anódicas. (20)

Cambio de las condiciones del baño *	Efecto sobre		
	Suavidad porosidad elasticidad y características de absorción	Protecti <u>o</u> vidad	Velocidad de solubilidad del metal en el baño
Aumento en la temperatura del baño	Incrementa	Decrece	Incrementa rápidamente
Incremento en la acidez de la solución	Incrementa	Decrece	Incrementa
Incremento en la densidad de corriente (para la misma duración del proceso)	Los cambios dependen en la temperatura y agitación	Incrementa	Decrece si la agitación es adecuada
Incremento en la duración del tratamiento (a la misma densidad de corriente)	Ligero incremento	Incremento	Incremento
Corriente alterna en lugar de corriente directa.	Incrementa	Decrece	Incrementa

* Se asume que cuando uno de los variables cambia, los demás permanecen constantes.

TABLA (3) Resistencia a la abrasión de
recubrimientos anódicos. (20)

Condiciones de anodizado	Resistencia a la abrasión		Espesor de la capa (μ)	Resistencia a la abrasión específica
	valores	promedio		
Acido Crómico (Bengough - Stuart)	172, 157, 169	166	5	33
20 min. en 3.3 N H_2SO_4 , 21°C, (70°F) 1.5 amp/dm ²	376, 406, 382	388	10	39
20 min. en 7.5 N H_2SO_4 , 21°C, (70°F) 1.5 amp/dm ²	200, 193, 206	200	10	20
20 min. en 3.3 N H_2SO_4 , 15.5°C (60°F) 1.5 amp/dm ²	579, 536, 574	563	10	56

**TABLA (4) Reflectividad del aluminio anodizado
de diferentes purezas.**

Espesor de la capa (μ m)	Pureza %											
	99.9				99.8				99.5			
	Specular		total		Specular		total		Specular		total	
	B	A	O	T	B	A	O	T	B	A	O	T
2	90	87	88	90	88	68	83	89	75	50	70	86
5	90	87	88	90	88	63	85	88	75	36	64	84
10	90	86	88	89	88	58	85	87	75	26	61	81
15	90	85	88	88	88	53	85	86	75	21	57	79
20	90	84	88	88	88	57	85	84	75	15	53	73

B = Reflectividad de la superficie limpia antes del anodizado.

A = Superficie anodizada.

O = Superficie, después de haberse extraído la capa anódica.

T = Reflectividad total después del anodizado.

TABLA (5) Pigmentos orgánicos para aluminio anodizado.

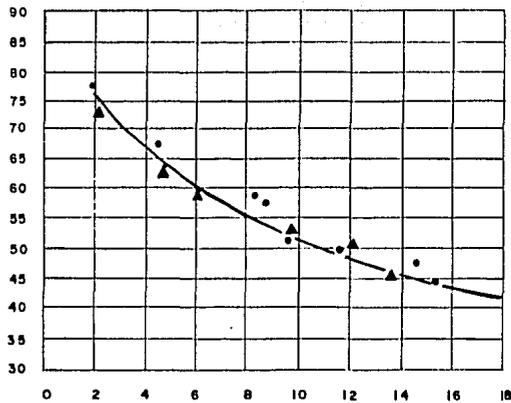
Color	Pigmento	Concentración (g/l)	P H ± .5	Temp. + 5°C	Tiempo (min)
Amarillo	Aluminio amarillo 3 GL	3	5.5	60	20-30
Azul oscuro	Aluminio azul G	5	5.5	60	20-30
Azul turque <u>z</u> a	Aluminio turqueza PLW	12	5.0	60	20-30
Rojo	Aluminio Rojo B 3LW	5	5.5	60	20-30
Negro	Aluminio negro pro- fundo MLW	8	4.5	60	30-40

TABLA (6) Resistencia al calor de Paneles anodizados
en ácido sulfúrico y crómico.

Electrolitos	Espesor de la capa - (μ m)	temperatura ($^{\circ}$ C)				
		90	130	170	350	580
10% CrO ₃ , 30V	6	A	A	A	A	A
54 $^{\circ}$ C (129 $^{\circ}$ F)	8	A	A	A	A	A
150 g/l H ₂ SO ₄ ,	6	A	B	C	C	C
150 $^{\circ}$ C 59 $^{\circ}$ F						
15 amp/pie ²	10	A	B	C	C	C

A = no hay daño aparente B = pequeño daño C = daño.

% Reflejado por radiación Infra-roja (900 °C).



● 99.99 % Aluminio.

▲ 99.50 % Aluminio.

Espesor de Copa Anodica en Micrones.

Fig. 6.

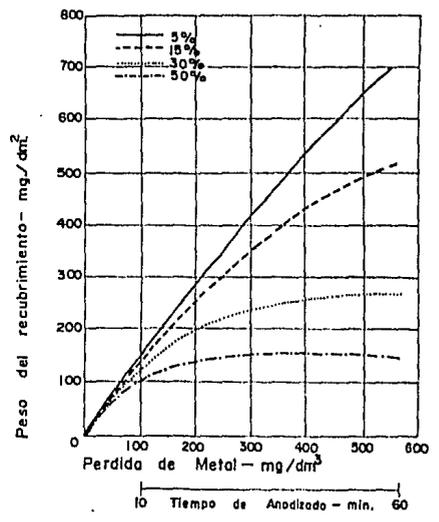
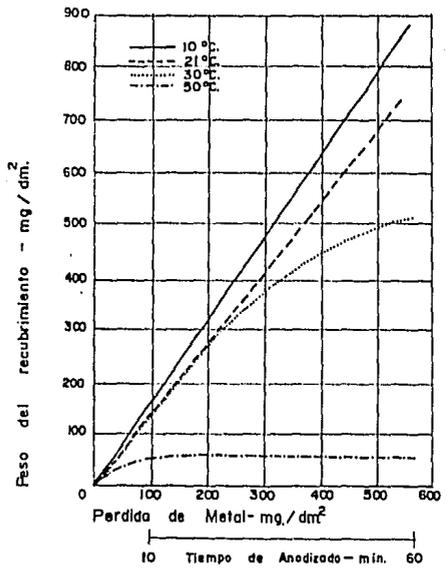


Fig. 7

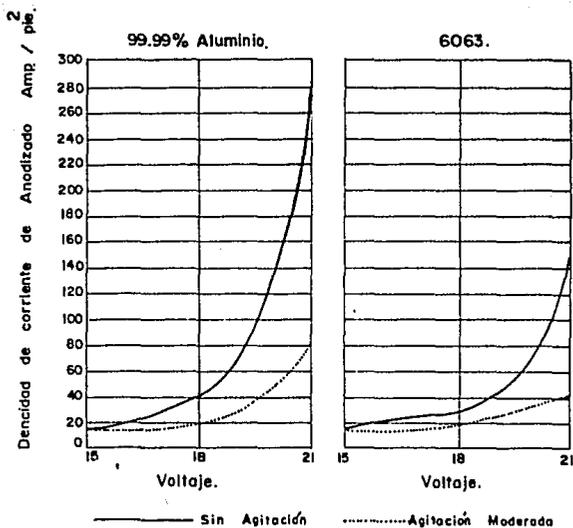


Fig. 8

2
Densidad de corriente de Anodizado Amp./ plé.

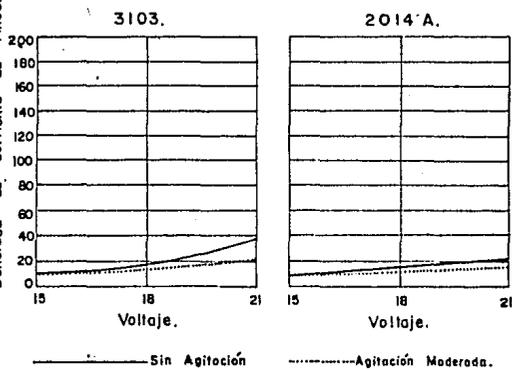
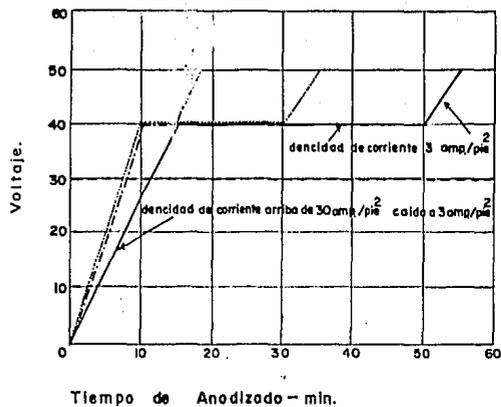


Fig. 9



- Proceso Original.
- Proceso D.E.F. 150.
- Ciclo Corto
- .-.-.-.- Proceso de Acido Cromico 10%.

Fig. 10

TABLA (7) Espesor de la película anódica sobre diferentes aleaciones con varios procesos de ácido crómico.

Material	Espesor de Película (en μ m) producidos por			
	10% CrO ₃	10% CrO ₃	3% CrO ₃	3% CrO ₃
	35 min	60 min	40 min	60 min
	53-55°C 30 V	53-55°C 30 V	40°C* Voltaje para DEF 151	40°C* 40 V
99.99% Al + 1 1/4% Mg	5.9	9.6	7.15	6.4
1080 A - 1/2 H	6.35	9.45	7.75	6.2
1050 A - 1/2 H	6.5	9.9	8.45	6.05
1200 - 1/2 H	6.35	9.3	8.0	6.5
3103	6.35	9.0	6.5	5.75
5251 - 1/2 H	7.3	10.3	8.0	6.2
21014 A	2.4	2.6	1.5	1.6
6061	4.8	5.4	5.6	4.9
6082	6.9	8.85	7.15	6.9

Datos proporcionados por Alumilite y Alzak Ltd.

* 30°C para 2014 A.

El error experimental es del orden de $\pm 7.5\%$

CAPITULO III.

CAPITULO III.

PARTE EXPERIMENTAL.

III.1 Métodos convencionales de anodizado para aluminio y zinalco, y estudio de sus conductas anódicas.

III.1.1 Anodizado.

ELECTRODOS: Para poder establecer una comparación entre el aluminio anodizado en los medios clásicos, y el zinalco, se anodizaron estos materiales en los cuatro baños tradicionales: ácido sulfúrico 15%, ácido oxálico 10%, ácido fosfórico 10% y ácido crómico 3%.

Se prepararon electrodos de aluminio y zinalco de manera que una superficie de aproximadamente 1 cm^2 fuera anodizada. Se cortaron trozos de estos materiales y posteriormente se maquinaron en un torno fresa, con el objeto de obtener un área geométrica medible más uniforme.

La siguiente operación fue la de perforar estos materiales con una broca de 2/32 pulg. de diámetro y luego se roscaron con un machuelo de 2.5/32 pulg. de diámetro, ésto se hizo con el objeto de unir las piezas con varillas metálicas y formar así los electrodos de trabajo, además para poder sumergir la pieza al baño de anodizado.

Posteriormente, para lograr que solamente una cara del material fuera anodizado, se aisló el sistema con hule silicón, dejando a la intemperie una cara del material.

SOLUCIONES: Las soluciones usadas fueron, ácido sulfúrico 15%, -

ácido oxálico 10%, ácido fosfórico 10%, ácido crómico 3%, que son los ácidos más comunmente usados para anodizar.

Se usó agua bidestilada y ácidos grado reactivo marca J. O. Baker, los porcentajes de los ácidos fueron preparados en peso.

PROCEDIMIENTO: Se usó para el anodizado, un potencióstato-galvanostato, una celda electroquímica, electrodos; de trabajo, de referencia y auxiliares, un multímetro digital. Se anodizó a corriente constante.

Antes de realizar el anodizado, se pulió el electrodo de trabajo, aluminio o zinc, logrando un acabado a espejo con alúmina de 0.5 μ m, enseguida se introdujo en la celda electroquímica conteniendo el ácido, por medio del potencióstato se le aplicó la corriente requerida.

Cabe mencionar que las condiciones usadas fueron las indicadas para el anodizado del aluminio, y se aplicaron tanto para el aluminio como para el zinalco.

Con el multímetro digital se midió el potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Las condiciones obtenidas en los anodizados para aluminio y zinalco fueron las siguientes:

Material anodizado	Baño	Densidad de corriente	Voltaje	Temp.	Tiempo
aluminio	ácido sulfúrico 15%	12 amp/pie ²	8.4 V	25°C	45 min
	ácido oxálico 10%	30 amp/pie ²	8.58	25°C	45 min
	ácido fosfórico 10%	20 amp/pie ²	8.59	25°C	45 min
	ácido crómico 3%	30 amp/pie ²	8.52	40°C	45 min
zinalco	ácido sulfúrico 15%	12 amp/pie ²	8.54 V	25°C	45 min
	ácido oxálico 10%	30 amp/pie ²	8.48	25°C	45 min
	ácido fosfórico 10%	20 amp/pie ²	8.59	25°C	45 min
	ácido crómico 3%	30 amp/pie ²	0.53	40°C	45 min

Después del proceso de anodizado para las piezas de aluminio, éstas se sellaron sumergiéndolas en agua hirviendo durante 1/2 minuto.

MEDICIONES: A todas las piezas anodizadas se les midió su velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización en agua de tubería de la ciudad Universitaria de México, D. F.

Para determinar las características del óxido de las muestras, se les hizo tanto una inspección visual como de microscopía óptica. Además, las muestras anodizadas se montaron en frío con el objeto de no estropear el óxido y posteriormente cortarlas con un disco de diamante logrando con esto un corte muy fino que no dañe el óxido y permita la medición de éste.

III.1.2 Comportamiento anódico del zinalco y aluminio en las soluciones de anodizado clásico.

ELECTRODOS: Se prepararon electrodos de aluminio y zinalco, cortando trozos de aproximadamente 1 cm^2 de cara que luego fueron maquinados y montados en baquelita. Posteriormente se perforaron con una broca de 2/32 de pulg. y se roscaron con un machuelo de 2.5/32 de pulg. para acomodar unas varillas metálicas. Por medio de un tubo de vidrio de 3 cm de diámetro, la varilla fue aislada de manera que no existiera ningún contacto entre la varilla y la solución en el momento del experimento.

SOLUCIONES: Se usaron como soluciones los cuatro ácidos mencionados en la sección anterior en forma aereada para el ensayo de las curvas de polarización anódicas.

PROCEDIMIENTO: Se usó en esta parte, un potencióstato/galvanostato, una unidad de barrido, una celda electrolítica y un graficador x-y. Con este equipo se obtuvieron las curvas de polarización del aluminio y zinalco en los cuatro electrolitos usados en el anodizado tradicional.

El electrodo de trabajo fue pulido hasta lija 600 antes de introducirlo a la solución.

El ensayo comenzó a partir del potencial de reposo ($E_{rep.}$) del electrodo de trabajo y se hizo un barrido anódico de 1.5 volts.

Por medio del potencióstato se fijó el potencial de reposo. La unidad de barrido sirvió para barrer los 1.5 volts y en el graficador x-y se obtuvieron las relaciones corriente - potencial para cada material en cada una de las soluciones.

III.2 Conducta de disolución del zinalco.

Con el objeto de conocer la conducta de disolución del zinalco, se hicieron las curvas de polarización de este material y de cada uno de los elementos que lo constituyen en ácido sulfúrico a dos concentraciones diferentes, 15% y 5% en forma deaerada.

Posteriormente se prepararon aleaciones de zinc-aluminio-cobre y zinc-aluminio, con porcentajes diferentes a los que tiene el zinalco, para poder observar en que grado afecta la presencia de un elemento dado en la disolución de la aleación. Se obtuvieron también las curvas de polarización en soluciones deaeradas de ácido sulfúrico al 15% y 5%.

Para poder obtener una mayor información sobre la disolución del zinalco, se hicieron estudios de voltimetría cíclica para zinalco, aluminio, cobre, y zinc en ácido sulfúrico 15%, en forma deaerada.

ELECTRODOS: Para hacer las curvas de polarización, se usaron - - electrodos de zinalco, de aluminio y además se prepararon electrodos de zinc y cobre.

En cuanto a la preparación de los electrodos de las aleaciones con diferente composición, se pensó inicialmente en preparar tres aleaciones: la primera Zn(70)-Al(20)-Cu, la segunda Zn(50)-Al(49)-Cu y la tercera Zn(78)-Al.

Se prepararon un equivalente de 20 gr. de cada una con su correspondiente porcentaje. Se usó para esto una mufla y un crisol de grafito, la fusión se llevó a cabo aproximadamente a 700°C.

Posteriormente, se sometieron las aleaciones a un tratamiento de homogenización y se les hizo un análisis por absorción atómica para de-

terminar sus composiciones que fueron:

- 1) Zn (64) Al (30) Cu (6)
- 2) Zn (54) Al (44) Cu (2)
- 3) Zn (72) Al (28)

Finalmente se prepararon los electrodos de estas aleaciones, (de una forma similar que los explicados en la sección(III.1.2), para ensayos de polarización).

Los electrodos usados en la voltametría cíclica fueron de zinalco, aluminio, zinc y cobre.

SOLUCIONES: Las soluciones que se utilizaron en esta parte, fueron de ácido sulfúrico al 15% y al 5%, para curvas de polarización y ácido sulfúrico al 15%, para voltametría cíclica.

PROCEDIMIENTO: En cuanto a las curvas de polarización, se utilizó un potencióstato, una unidad de barrido, una celda electrofítica y un graficador x-y y nitrógeno.

Se hizo burbujear nitrógeno durante una hora dentro de la celda electrofítica que contenía la solución en la cual se hicieron las curvas de polarización anódicas, esto se hizo como una operación previa a los ensayos. Es importante mencionar que el electrodo de trabajo se pulió hasta lija 600.

El ensayo consistió en hacer un barrido anódico de 1.5 volts a partir del potencial de reposo del sistema en presencia de nitrógeno y obtener la relación corriente - potencial de cada ensayo. Esto se aplicó para aluminio, zinc, cobre, zinalco y las tres aleaciones preparadas, en ácido sulfúrico al 15% y 5%.

En cuanto al ensayo por la técnica de voltametría cíclica, se obtuvieron las voltametrías del zinc, aluminio, cobre y zinalco por medio de un equipo potenciodinámico, un graficador x-y y una celda electroquímica conteniendo ácido sulfúrico al 15% y 5%.

OBSERVACIONES Y MEDICIONES: Se hicieron observaciones analíticas en un microanalizador de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido Jeol 35X-CF con el objeto de analizar zonas de enriquecimiento local del zinalco oxidado a dos potenciales diferentes, con ácido sulfúrico al 15%.

Los resultados se compararon con las observaciones hechas en zinalco sin oxidar.

III.3 Condiciones experimentales de baños pasivantes.

Esta parte consistió en la búsqueda de un baño pasivamente adecuado para anodizar el zinalco. Para ello se estudió cuidadosamente todos los resultados obtenidos en forma de curvas de polarización, anodizados, voltametría cíclica y las observaciones al microscopio electrónico.

Se ensayaron curvas de polarización para el aluminio, zinc, cobre y zinalco en solución de ácido crómico 3% y zinalco en soluciones de 1 N de $\text{CO}_3^{2-} \text{HCO}_3^-$ más .01 molar de cromatos y 1 M de Na_2CO_3 .

Además se hicieron anodizados del zinalco en ácido crómico 3%, en 1 N de $\text{CO}_3^{2-} \text{HCO}_3^-$, y en ácido sulfúrico 20%, dentro del intervalo de potencial en donde el sistema es pasivo.

SOLUCIONES: Las soluciones empleadas fueron: ácido crómico al 3%,

1 M de Na CO_3 1 N de $\text{CO}_3^{=} \text{HCO}_3^-$ y ácido sulfúrico al 20%.

PROCEDIMIENTO: Para las curvas de polarización, se utilizó un potencióstato, una unidad de barrido, un graficador x-y y una celda electrofítica.

Se ensayaron las curvas de polarización para el zinalco, aluminio, zinc y cobre en ácido crómico 3% comenzando del potencial de reposo y haciendo un barrido anódico de 1.5 volts.

En el caso de la curva de polarización del zinalco en solución 1 N de $\text{CO}_3^{=} \text{HCO}_3^-$, se comenzó del potencial de reposo y se hizo un barrido anódico de 3 volts.

En los anodizados, se utilizó un potencióstato, una celda electrofítica y un multímetro digital, el procedimiento fue el siguiente:

En el anodizado del zinalco en ácido crómico al 3%, se seleccionó un potencial pasivamente adecuado, según la relación corriente-potencial obtenida para este sistema que fue de -550 mv. Es importante señalar que el anodizado se realizó a voltaje constante.

La corriente durante el anodizado fue de 9 A los primeros 5 minutos, luego descendió a .1 A donde se mantuvo constante hasta el final, la temperatura fue de 25°C y el tiempo de anodizado de 1 hora.

El anodizado del zinalco en solución 1 N de $\text{CO}_3\text{-HCO}_3$ se verificó a +2.1 volts a partir de su potencial de reposo. Este anodizado se realizó también a voltaje constante. La corriente fue inicialmente de 3.5 amp. y descendió rápidamente hasta 1.63 amp. A los cuatro minutos siguientes, descendió a 0.9 volts y fue bajando poco a poco a lo largo del

anodizado hasta llegar a 0.04 ma. La temperatura fue 25°C y el tiempo de anodizado fue 1 hora.

Atendiendo a una patente de anodizado para aleaciones de zinc-aluminio-cobre, dentro de la cual se encuentran las características del zinalco, se propone un anodizado a una temperatura de 25°C, una corriente constante de 100 MA/cm², un tiempo de permanencia de una hora y usando como electrolítico ácido sulfúrico al 20%.

OBSERVACIONES Y MEDICIONES: A las piezas anodizadas, se les midió la velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización, en agua de tubería.

Posteriormente se montaron en frío y se les hizo un corte muy fino con un disco de diamante, para medir el espesor de la capa de anodizado.

CAPITULO IV.

C A P I T U L O IV.

RESULTADOS.

IV.1 Métodos convencionales de anodizado para aluminio y zinalco y estudio de sus conductas anódicas.

IV.1.1 Anodizado.

Se presenta a continuación algunas de las características más relevantes de las capas obtenidas en los anodizados del aluminio y el zinalco.

Aluminio anodizado en ácido sulfúrico: El óxido formado es brillante, muy uniforme, duro y consistente, reuniendo todas las características esperadas para este tipo de anodizado.

Aluminio anodizado en ácido oxálico: El óxido obtenido es muy bueno, con características similares a las obtenidas en ácido sulfúrico.

Aluminio anodizado en ácido fosfórico: Este óxido es un poco menos brillante que los dos anteriores, pero su consistencia es igual a la de los óxidos obtenidos en ácido sulfúrico y oxálico, es muy difícil rayarlos y además muy resistentes a la abrasión.

Aluminio anodizado en ácido crómico: El óxido obtenido es un poco blanquesino y da algunas coloraciones, semejante a las soluciones jabonosas. El óxido es firme pero no tan compacto y uniforme como los obtenidos anteriormente.

En general las capas obtenidas en los anodizados de aluminio son las esperadas según lo reportado en la literatura.²⁰

Las características de los anodizados en el zinalco son las siguientes:

Zinalco anodizado en ácido sulfúrico: El óxido formado es muy uniforme y liso, de color gris, se ve que la formación de la capa tomó una dirección, no es muy compacto y se desprende con facilidad.

Zinalco anodizado en ácido oxálico: El óxido es parecido al obtenido en ácido sulfúrico, solo que éste es de color gris más claro y además es más compacto y resistente.

Zinalco anodizado en ácido fosfórico: El óxido es de color gris un poco oscuro, con algo de reflectividad, buena consistencia y compactabilidad, de buena apariencia.

Zinalco anodizado en ácido crómico: Siguiendo las especificaciones convencionales para aluminio anodizado en ácido crómico, el óxido formado en zinalco es de color oscuro casi negro mate, no es muy compacto y se desprende fácilmente. Además tiene apariencia arenosa.

En la tabla (8) se muestran las velocidades de corrosión y los espesores para estas capas.

IV.1.2 Curvas de polarización.

Con el fin de obtener mayor información de la relación corriente-potencial tanto para el aluminio, como para el zinalco durante el proceso de anodizado, se procedió a obtener las relaciones $i-V$ para cada uno de -

TABLA (8) Velocidades de corrosión y espesores de óxido para aluminio y zinalco anodizados en diferentes baños.

Material	Baño	Velocidad de Corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Espesor de Óxido
Aluminio	Ac. sulfúrico 15%	.04	—
Aluminio	Ac. oxálico 10%	.014	—
Aluminio	Ac. fosfórico 10%	.053	—
Aluminio	Ac. crómico 3%	.028	—
Zinalco	Ac. sulfúrico 15%	17	—
Zinalco	Ac. oxálico 10%	48	—
Zinalco	Ac. fosfórico 10%	36	—
Zinalco	Ac. crómico 3%	0.5	—
Zinalco	Ac. crómico 3% con las condiciones electroquímicas - propuestas	0.26	—
Zinalco	Sol. Carbonatos-bicarbonatos 1N más .01 molar de cromatos	.09	—
Zinalco	De acuerdo a las condiciones dadas según patente alemana. 21	0.78	—

estos sistemas.

En toda esta serie de curvas se comenzó del potencial de circuito abierto y se hizo un barrido anódico de 1,5 volts.

Las curvas de polarización anódicas para aluminio en los 4 medios clásicos aereados, presentan una conducta activo-pasivo, a excepción de la curva obtenida en crómico, en las cuales la corriente máxima del pico llega a 2.5 ma/cm^2 , ver figs. 11, 12, 13, 14.

Se observa además que el aluminio en ácido oxálico y en ácido fosfórico, presenta corrientes de pasivación más pequeñas y estabilizadas en un intervalo más amplio, de 0.5 ma/cm^2 y 1.3 ma/cm^2 respectivamente, que para el aluminio en ácido sulfúrico y en crómico.

La presencia de este pico de oxidación en 3 de los sistemas estudiados puede ser debido a dos causas:

1) De acuerdo al Diagrama de Pourbai ²² para el sistema Al - H₂O, para condiciones de potencial y PH N 1, el sistema puede presentar inestabilidades temporales en la capa pasivante, durante el proceso de formación.

2) El hidrógeno adsorbido en la superficie de aluminio puede ser oxidado posteriormente.

En lo que respecta a las curvas de polarización anódicas para zinc en los mismos medios, observamos que se tienen corrientes de disolución mucho mayores que las obtenidas para aluminio, ver figs. 15, 16, 17, 18.

Por lo general, estas corrientes son 100 veces mayores, que las

Fig. 11

Aluminio en Acido Sulfúrico.

mV.

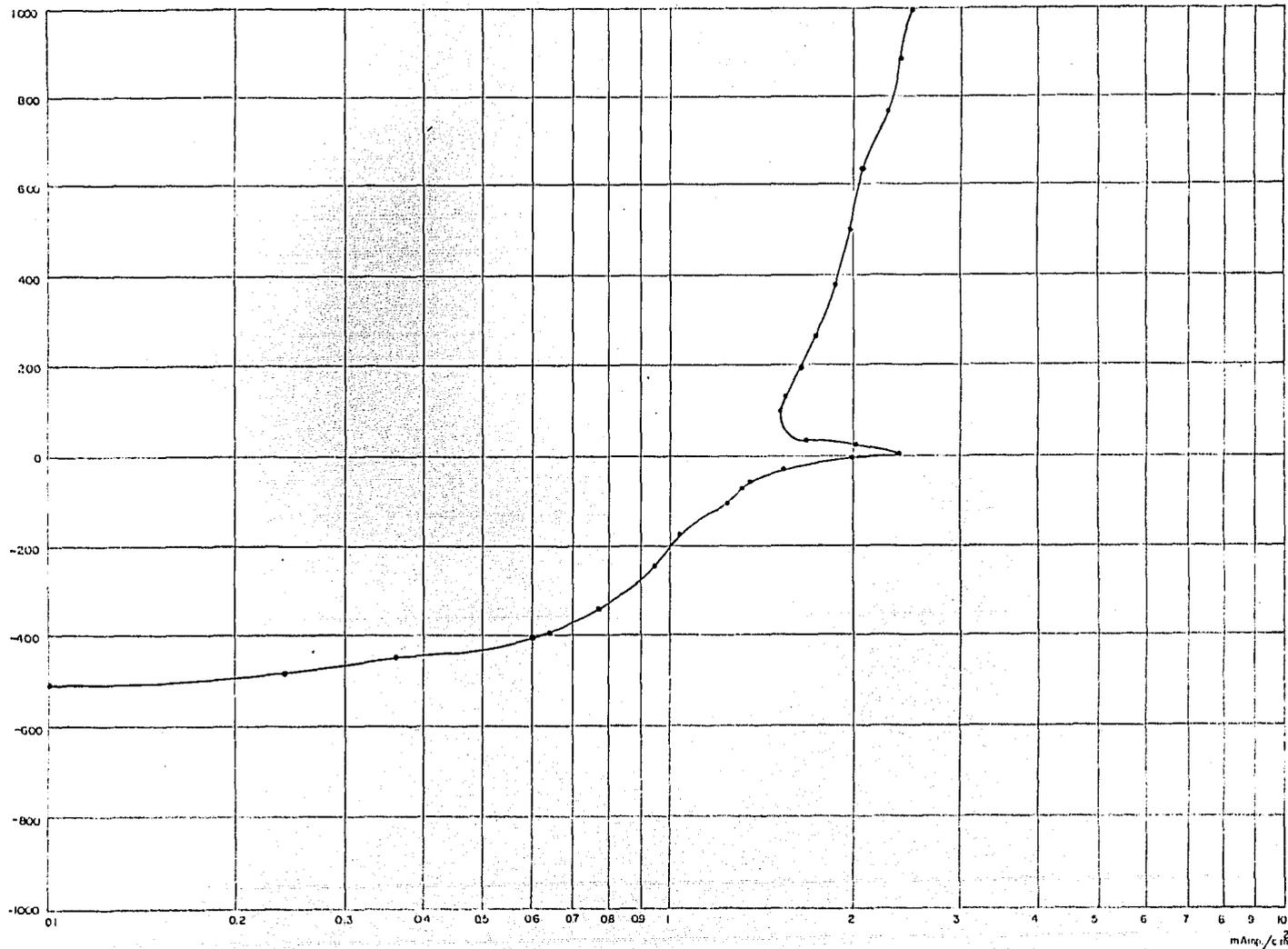
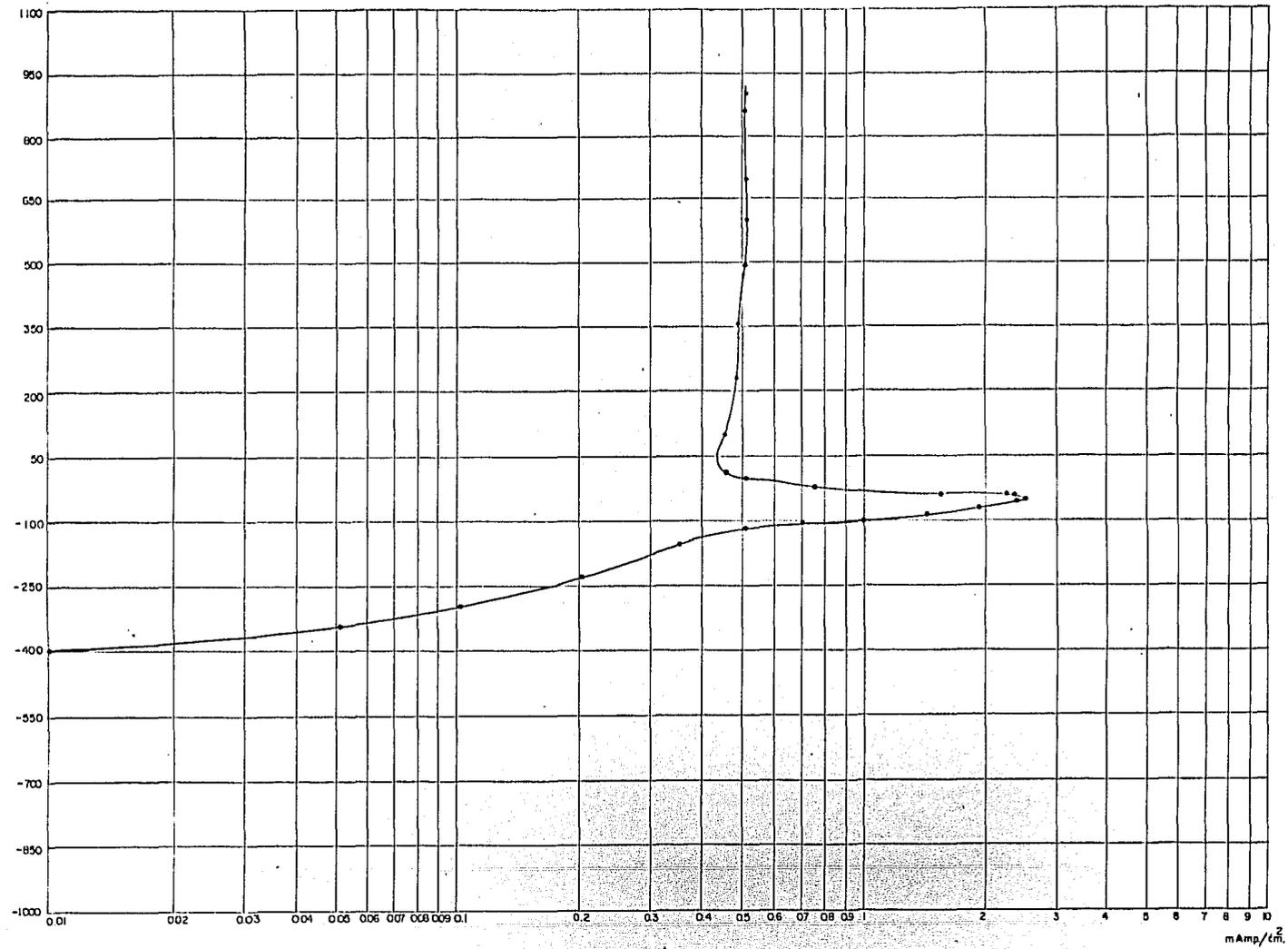


Fig. 12

Aluminio en Acido Oxálico.

mV.



mA/cm²

Fig. 15

Aluminio en Acido Fosfórico.

mV.

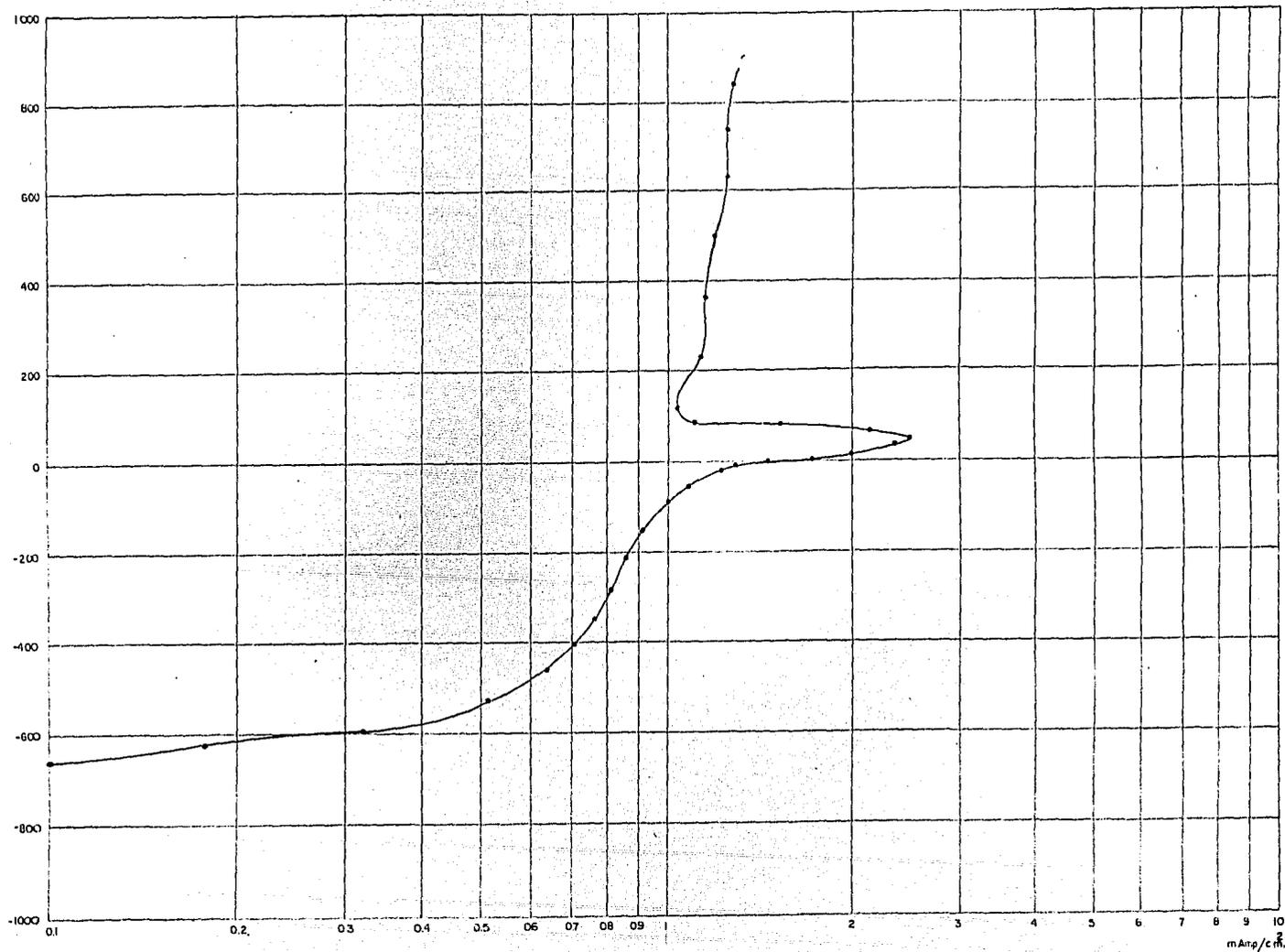


Fig 14

Aluminio en Acido Cromico 3%

mV.

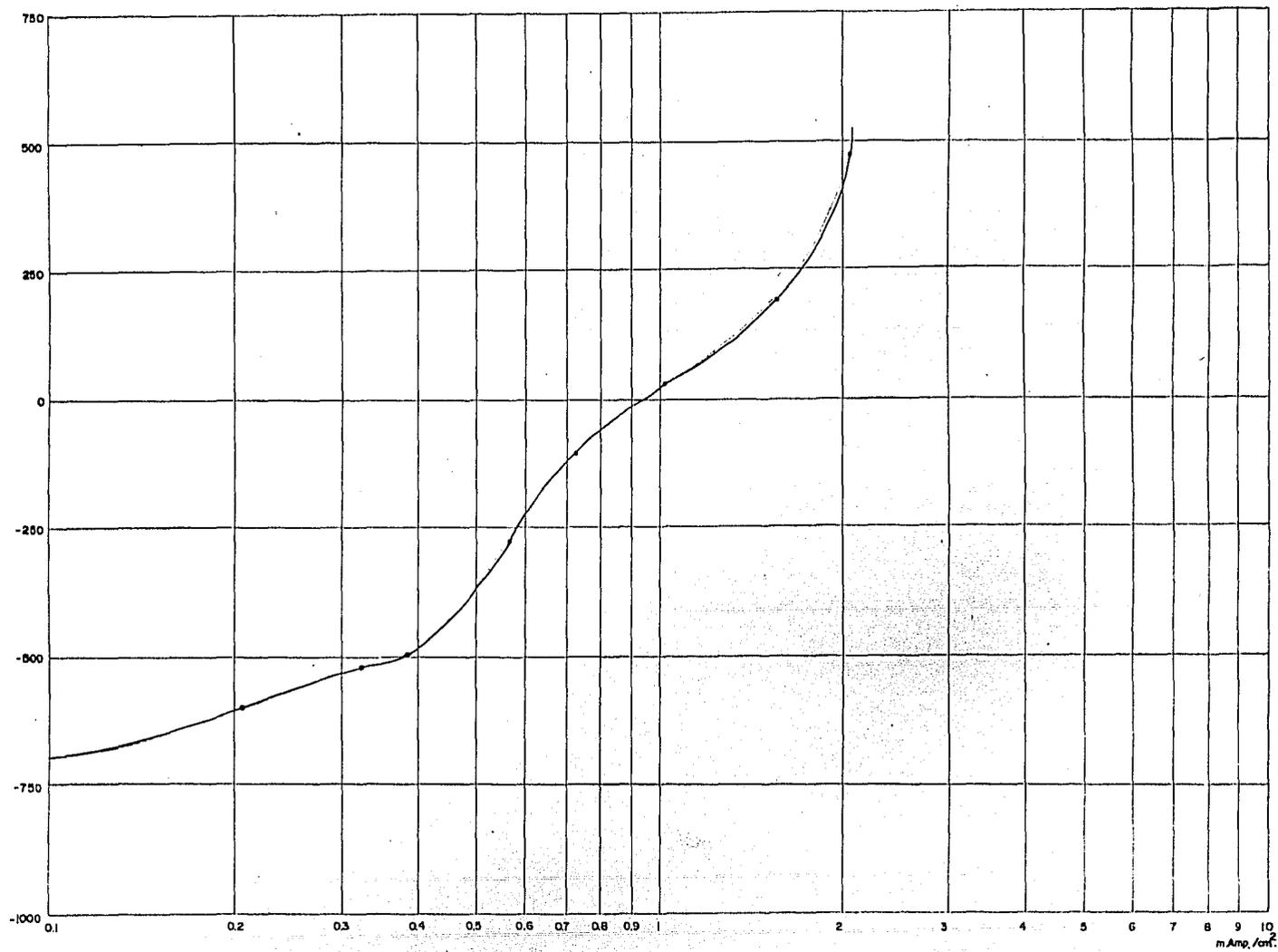
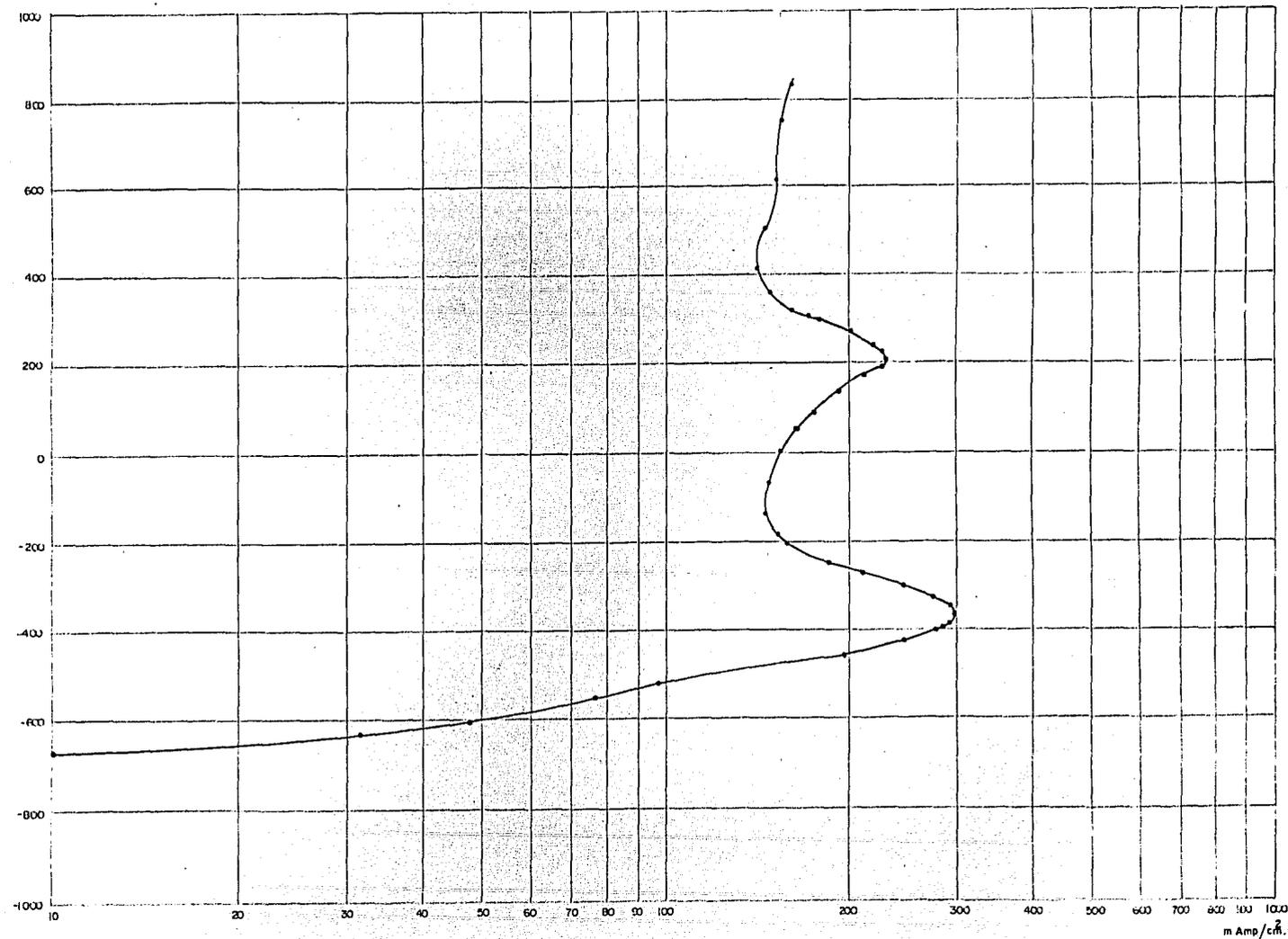


Fig. 15

Zinco en Acido Sulfúrico.

mV.

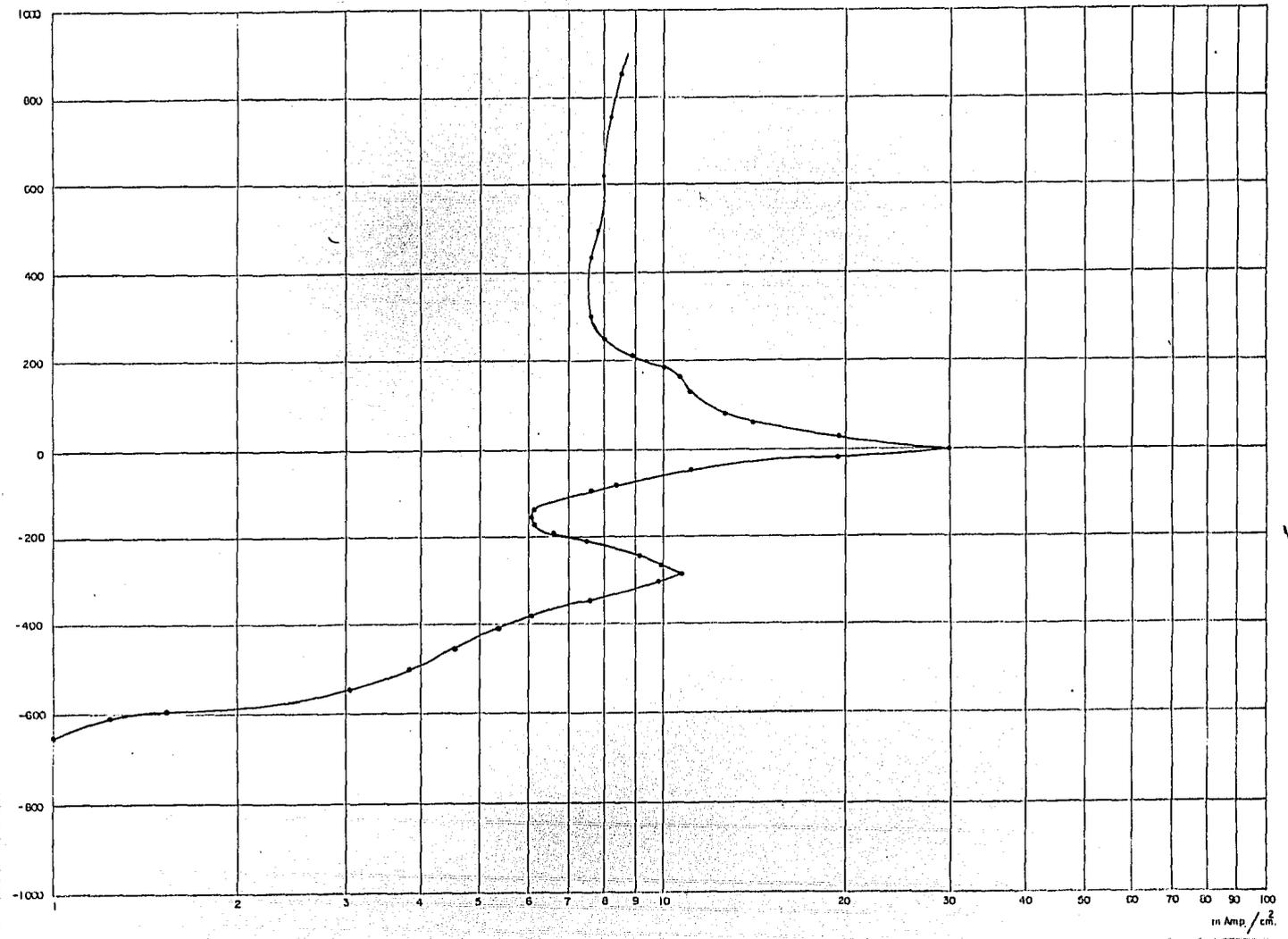


m Amp/cd.

Fig. 1B

Zinco en Acido Oxálico.

mv.

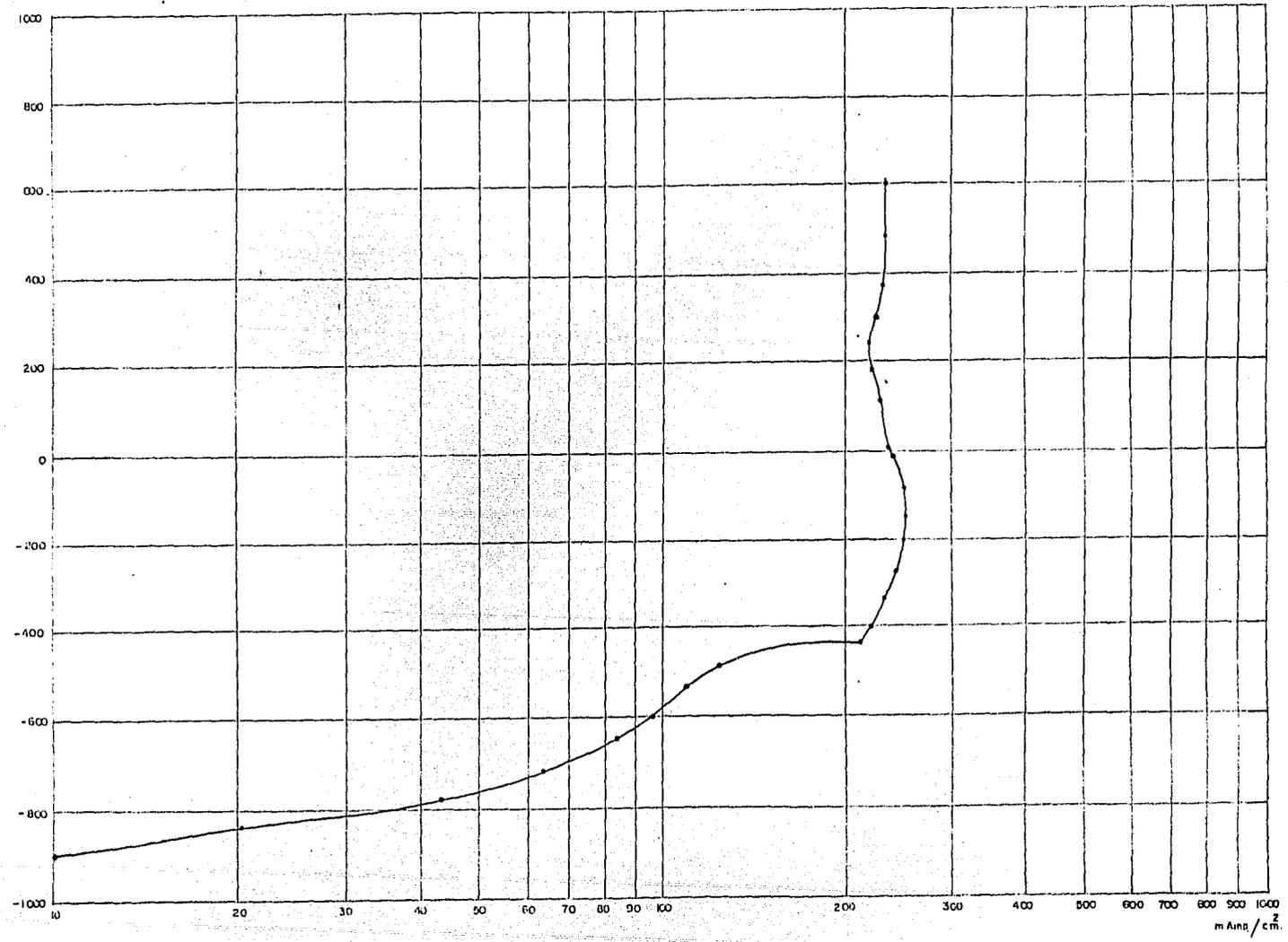


mA/cm²

Fig. 17

Zinco en Acido Fosfórico.

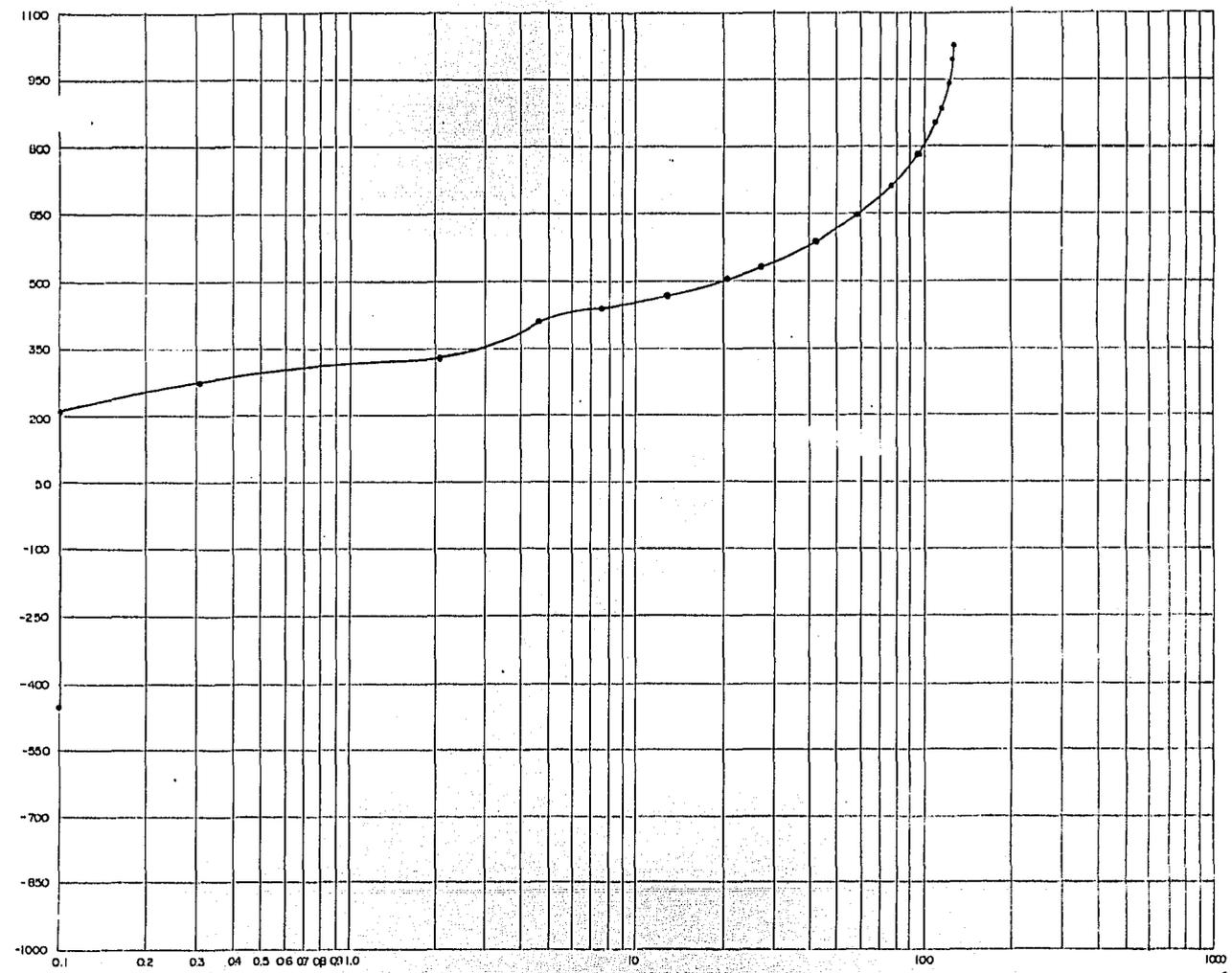
mV



m Ang/cm.

Fig. 18

Zinco en Acido Crómico.



Atm/cm²

obtenidas para el aluminio, a excepción de la curva obtenida para el zinc en ácido oxálico, cuya corriente de disolución es solamente 10 veces mayor que la obtenida del aluminio en ácido oxálico.

Otra observación importante en la conducta anódica del zinc en ácido sulfúrico y oxálico es que presentan 2 picos bien definidos, ver figuras 15, 16. El primero de ellos ocurre a un potencial alrededor de -300 mv en las dos curvas y el segundo ocurriendo a 0 volts en ácido oxálico y a +200 mv en ácido sulfúrico.

Por lo que respecta a las curvas obtenidas en ácido crómico y fosfórico, no se definen tales picos; vale la pena observar que en la figura 18 correspondiente al sistema zinc en ácido crómico, existe un amplio intervalo de potencial, aproximadamente de 600 mv, durante el cual el sistema permanece pasivo con corrientes menores a $.2 \text{ ma/cm}^2$. Para potenciales mayores de +200 mv el sistema se vuelve inestable llegando a alcanzar valores hasta de 100 ma/cm^2 .

IV.2 Conducta de disolución del zinc.

IV.2.1 Curvas de polarización.

Con el objeto de entender mejor la conducta de disolución de la aleación zinc, se procedió a estudiar de manera sistemática el efecto que tiene cada uno de los componentes de esta aleación sobre su disolución. Las condiciones experimentales, fueron las mismas y rigurosamente seguidas para cada sistema analizado; dichas condiciones se encuentran descritas en el capítulo III de la parte experimental.

Se realizaron las curvas anódicas potenciodinámicas en solucio--

nes de ácido sulfúrico al 15% y 5% deaereadas, para zinalco, zinc, aluminio y cobre. Posteriormente se procedió a preparar 3 aleaciones cuyos contenidos de zinc, aluminio y cobre variaron. Estas aleaciones tuvieron la siguiente composición final:

1) Zn (64) Al (30) Cu (6)

2) Zn (54) Al (44) Cu (2)

3) Zn (72) Al (28)

Estos valores fueron reportados por un análisis de absorción atómica que se les hizo a las aleaciones con el objeto de conocer de una manera precisa, sus composiciones.

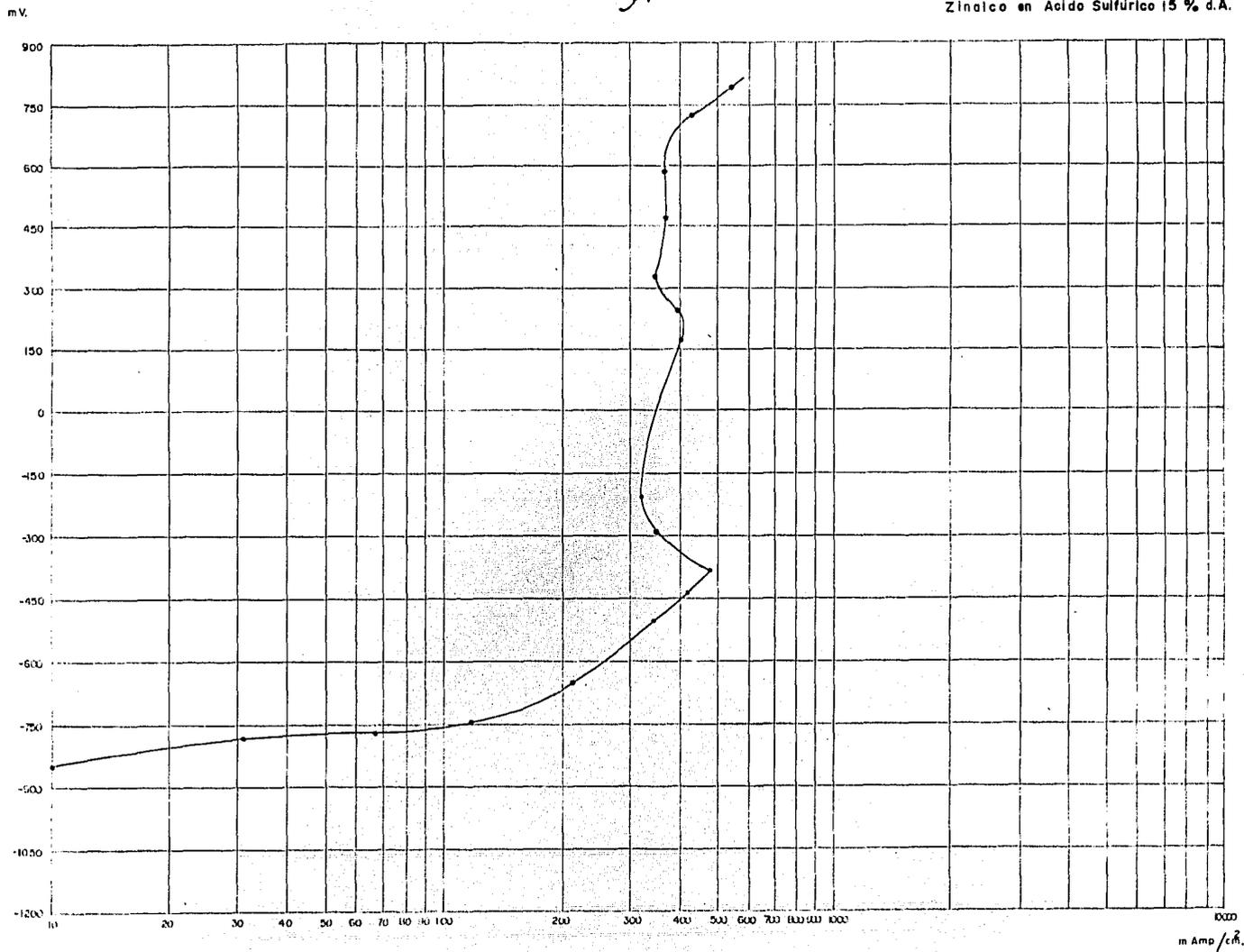
Interesa saber la composición de las aleaciones, para poder así observar el efecto que tiene un incremento en la concentración de aluminio y de cobre, por separado, así como la ausencia de cobre en una de las aleaciones.

La figura 19 muestra la conducta anódica del zinalco en ácido sulfúrico al 15% deaereado; se observa en esta gráfica que la disolución presenta 2 picos de oxidación a potenciales similares a los que ocurrían en el mismo sistema aereado, la magnitud de éstos picos en condiciones deaereadas es mayor que cuando la solución esta aereada.

Para la conducta del aluminio tratado en ácido sulfúrico al 15% deaereado que se muestra en la figura 20, se observa que la velocidad de disolución alcanzada en condiciones deaereadas es notablemente mayor que la alcanzada en condiciones aereadas figura 11; además se detecta la ausencia del pico de oxidación presente en condiciones deaereadas y que ocurre a potenciales próximos a 0 volts.

Fig. 19

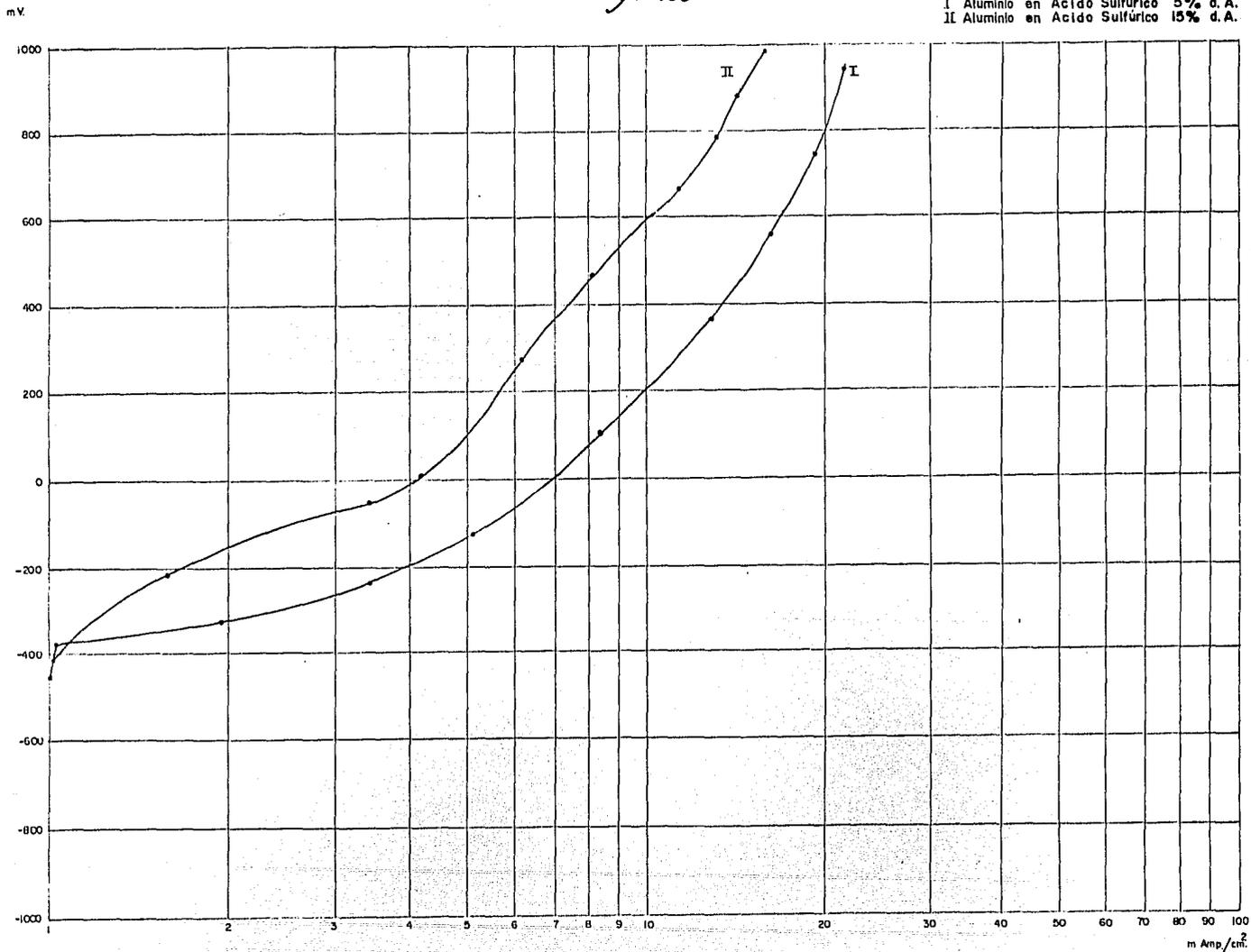
Zinco en Acido Sulfúrico 15 % d.A.



m Amp / c.A.

Fig. 20

I Aluminio en Acido Sulfúrico 5% d. A.
II Aluminio en Acido Sulfúrico 15% d. A.



En la figura 21 se presenta la conducta de disolución para cobre en ácido sulfúrico al 15% deaereado. Un aspecto notorio de esta conducta, lo constituye la rápida disolución del cobre a partir de su potencial de reposo aproximadamente a 0 volts hasta alcanzar valores de disolución de 300 ma/cm^2 a un potencial de +300 mv, para luego pasivarse br_{ve}vemente.

La figura 22 muestra la forma como el zinc reacciona anódicamente en una solución deaereada de ácido sulfúrico al 15%; este metal es el más activo de los tres y presenta un pico máximo de oxidación de -450 ma/cm^2 aproximadamente, para luego pasivarse con una corriente asociada cercana a los 125 ma/cm . Bajo las condiciones de ensayo presentes, el zinc es el que presenta tanto un potencial de reposo como un potencial para transición activo-pasivo más negativos.

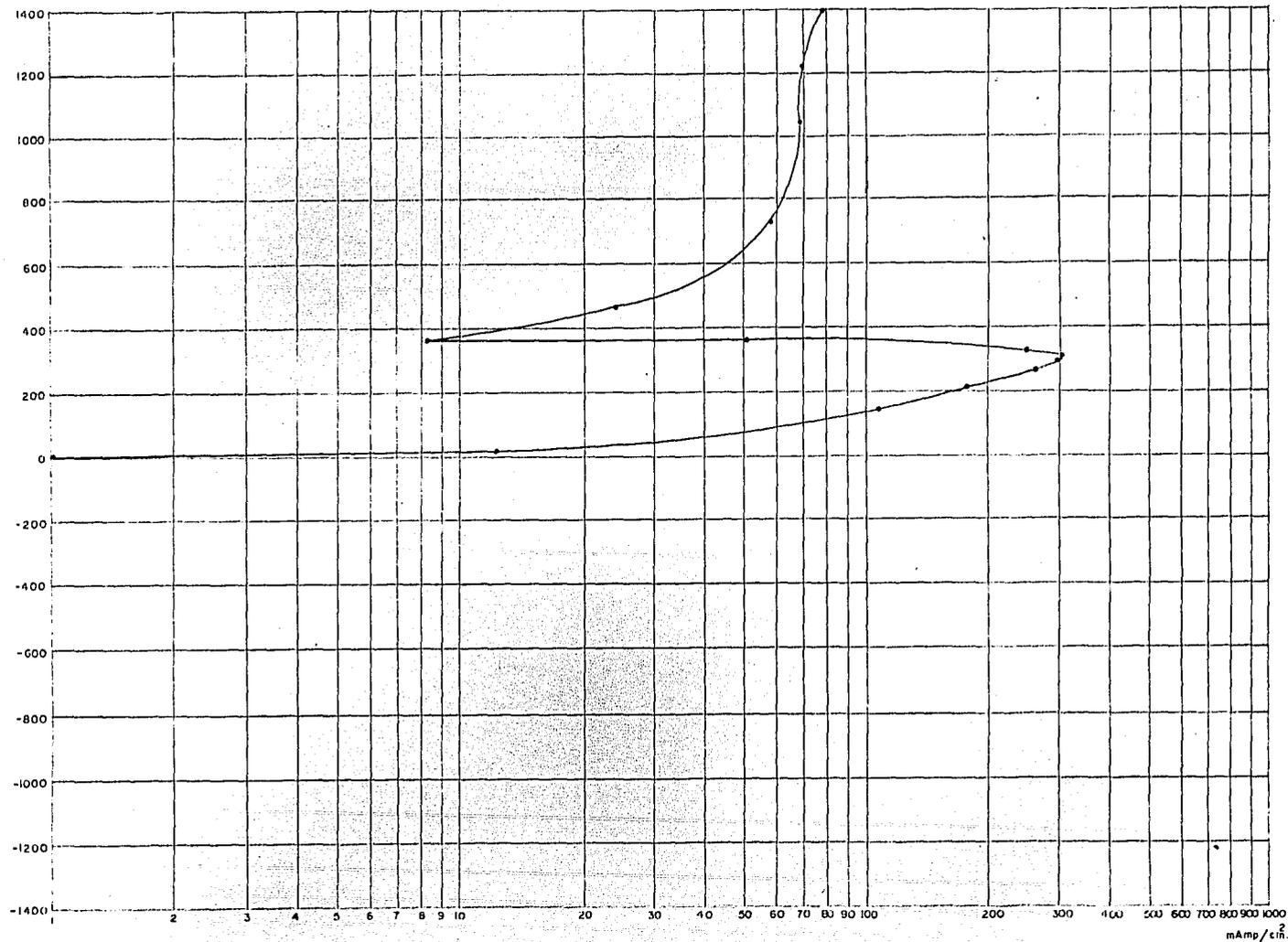
Con respecto a la conducta de disolución anódica para las aleaciones especialmente preparadas, teniendo diversas cantidades de Zn, Al y Cu, estan representadas en las figuras 23, 24, 25, en ácido sulfúrico al 15% deaereado. La figura 23 nos muestra la conducta de la aleación que posee un alto contenido de aluminio (44%), un aspecto notable de esta conducta es la baja velocidad de disolución. Aquí también se presentaron 2 picos de oxidación, el primero aproximadamente a -500 mv y el segundo alrededor de los +100 mv.

Al aumentar el contenido de cobre en la aleación (6%) y aluminio (30%), el resto zinc, se observa un incremento en la velocidad de disolución de esta aleación, representada por la figura 24. Aquí existe un pequeño pico de oxidación no muy bien definido, alrededor de los +600 mv.

Fig. 21

Cobre en Acido Sulfúrico 15 % d.A.

mV.



m.v.

Fig. 22.

Zinc en Acido Sulfúrico 15% d.A.

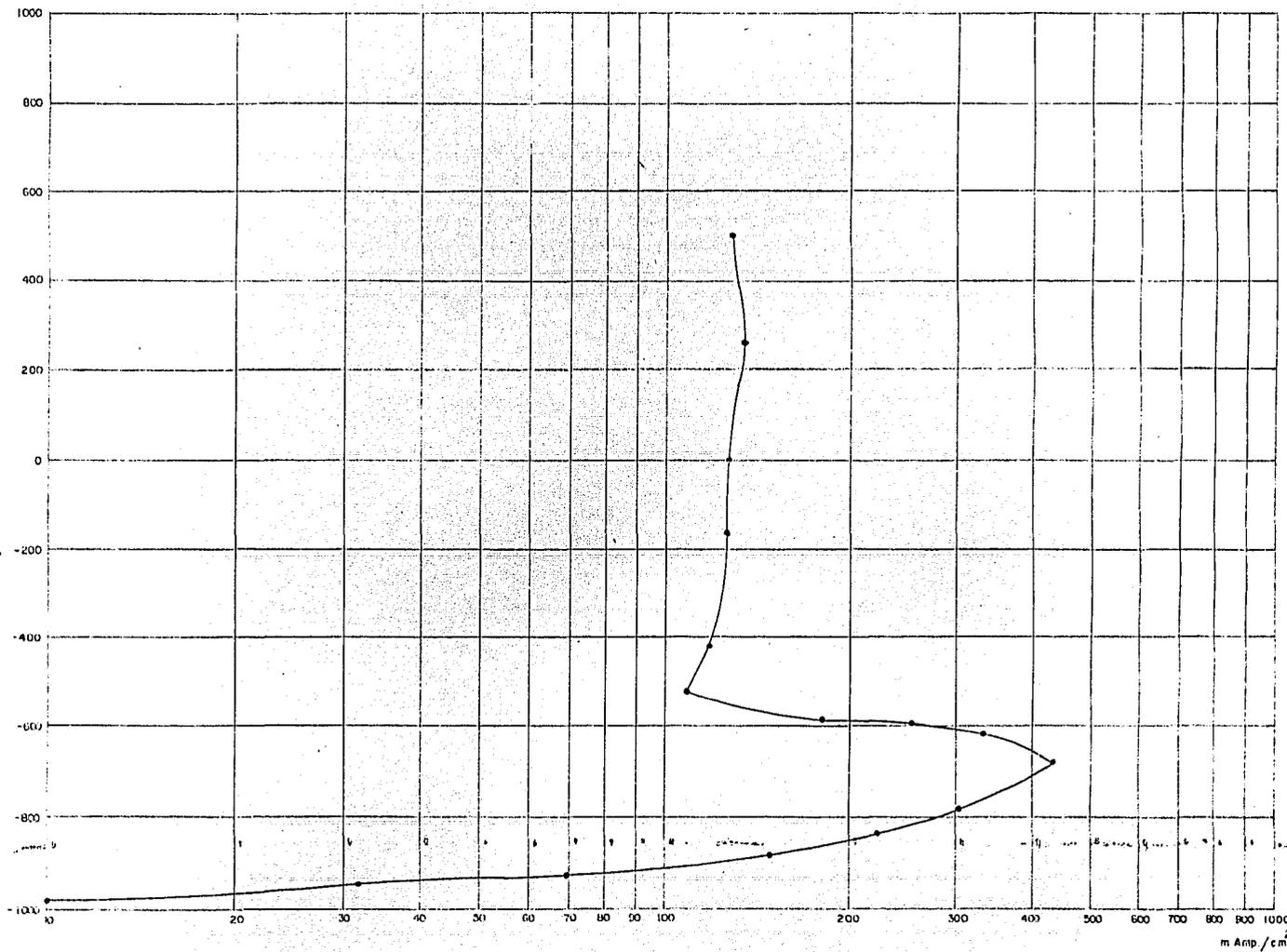
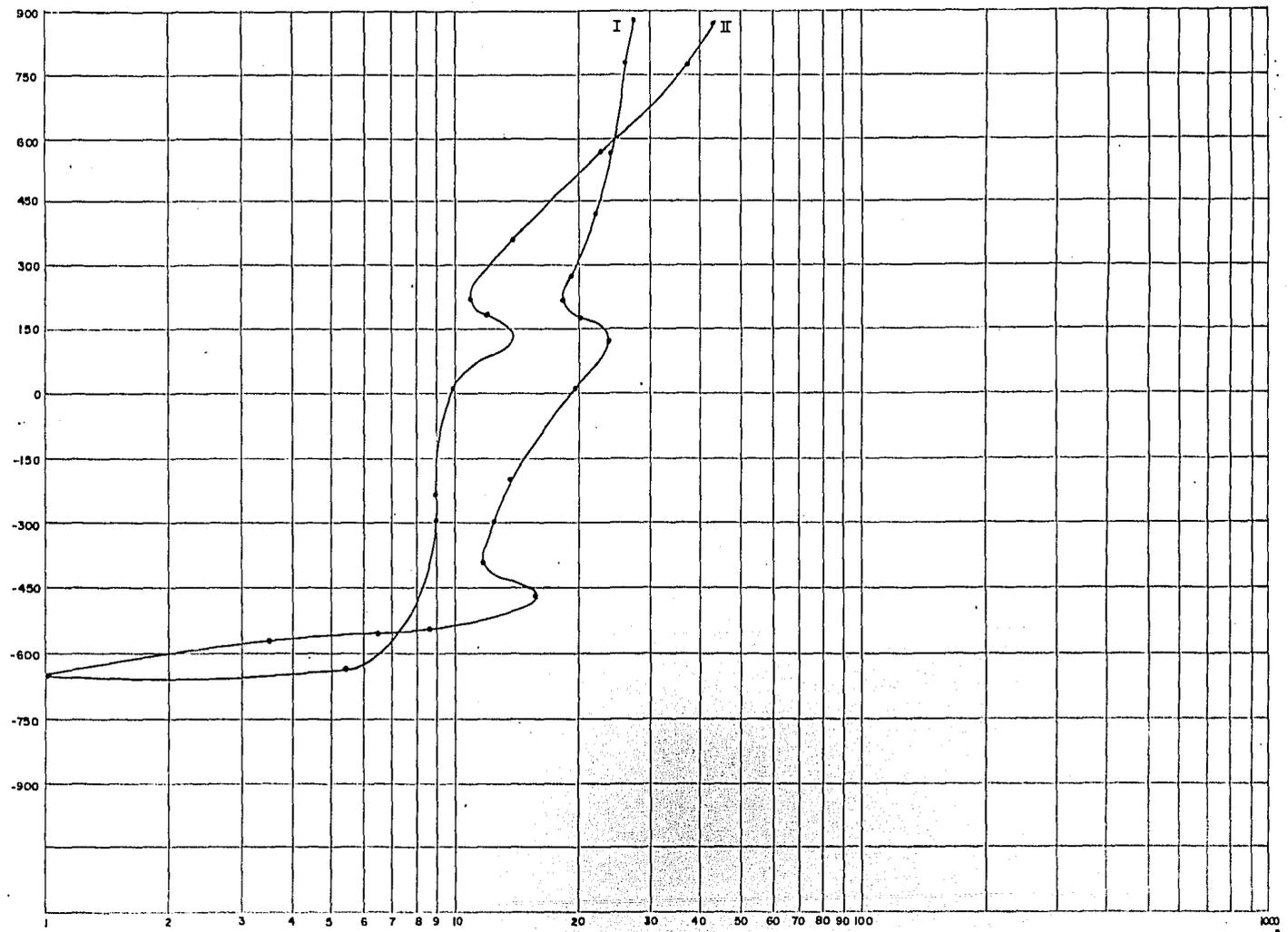


Fig. 25

Aleación Zn.(54) Al.(44) Cu.(2) en Acido Sulfurico 15% d.A.

mV.

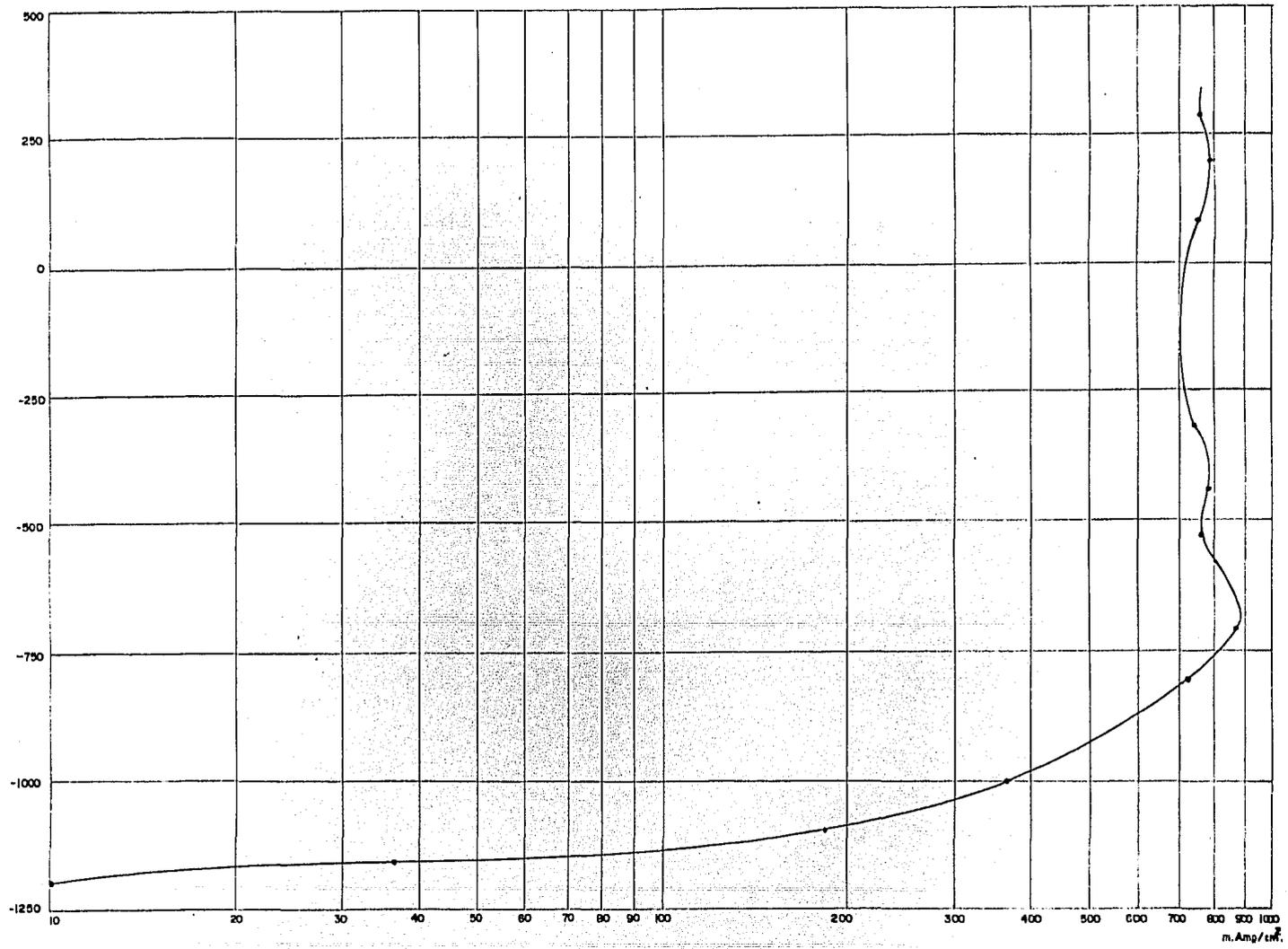


m Amp./cm²

Fig. 24

Aleación Zn(64) Al(30) Cu(6), en Acido Sulfurico 15% d.A.

mV.

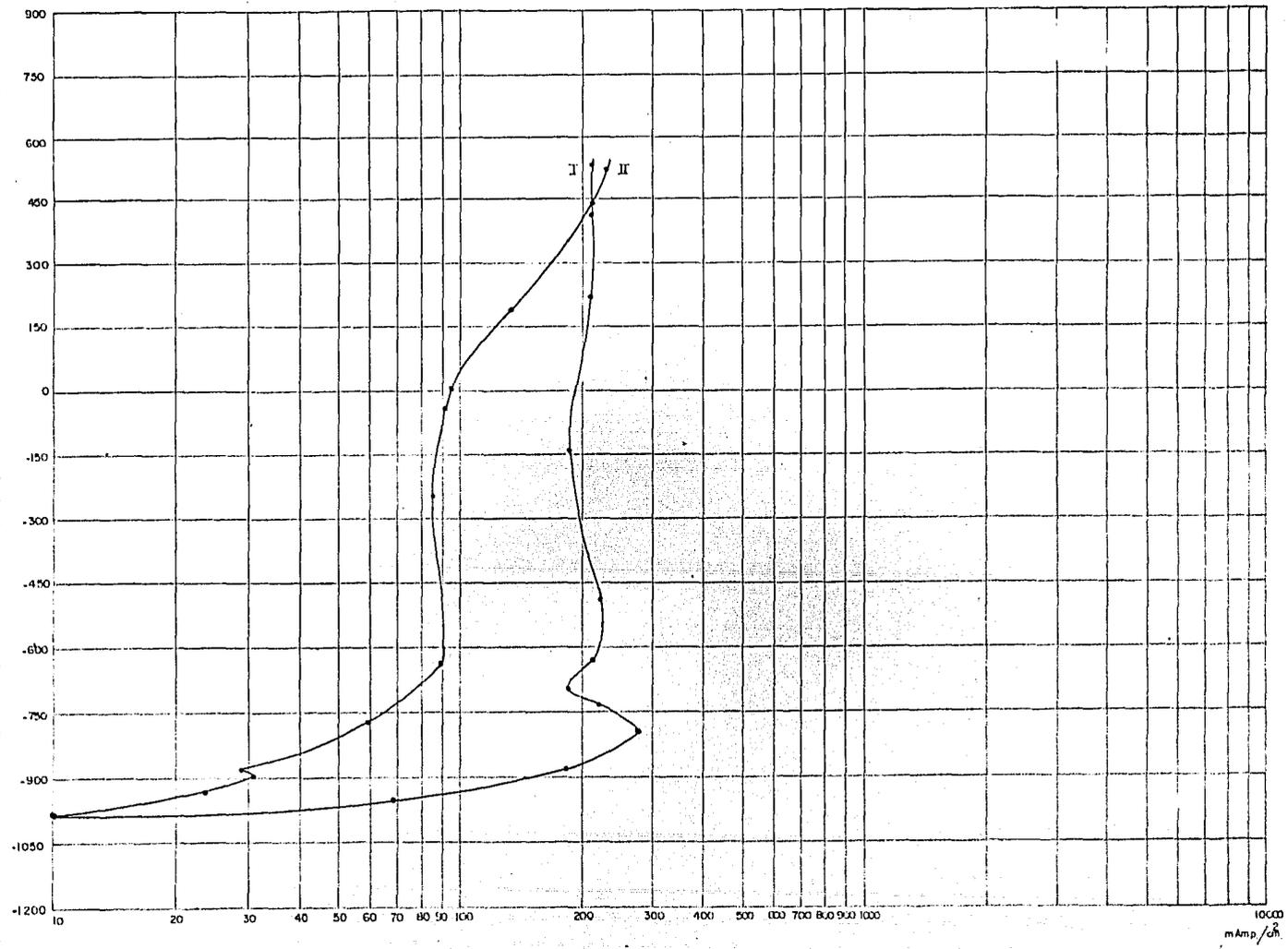


m.Amp/cm².

Fig. 25

Aleación Zn. (72%) Al. (28%) en Acido Sulfúrico 15% d.A.

mV.



mA/cm²

En la aleación en la cual se eliminó el Cu, la velocidad de disolución en ácido sulfúrico 15% deaereado, se abatió aproximadamente 5 veces, esta conducta está representada en la figura 25. Nótese que esta curva presenta sólo un pico de oxidación a -800 mv y que no existe un segundo pico de oxidación a potenciales más positivos.

IV.2.2 Voltametría Cíclica.

Se aplicó la voltametría cíclica para cada uno de los elementos que componen la aleación zinalco y además para esta aleación, en ácido sulfúrico al 15% deaereado.

El objeto del uso de esta técnica es el de proporcionar información útil a cerca de las reacciones de oxidación y reducción de los componentes principales tanto en las aleaciones como para los metales puros junto con la presencia de reacciones intermedias, así como también cambios en la naturaleza química de la superficie después de varios ciclos de barrido (enriquecimiento superficial) reflejadas directamente en la magnitud de los picos de oxidación generados durante las excursiones anódicas.

A través de las reacciones de reducción correspondientes a los procesos de oxidación generados en el barrido anódico se procura discriminar y dilucidar aspectos cinéticos de la disolución del zinalco al compararlos con las conductas que presentan los metales puros por separado.

Los resultados de todos estos ensayos, se muestran en las figuras 26, 27, 28, 29 y 30.

La figura 26 nos muestra la voltametría cíclica ensayada para el

Fig. 26

Zinc en Acido Sulfúrico. 15% d. A.

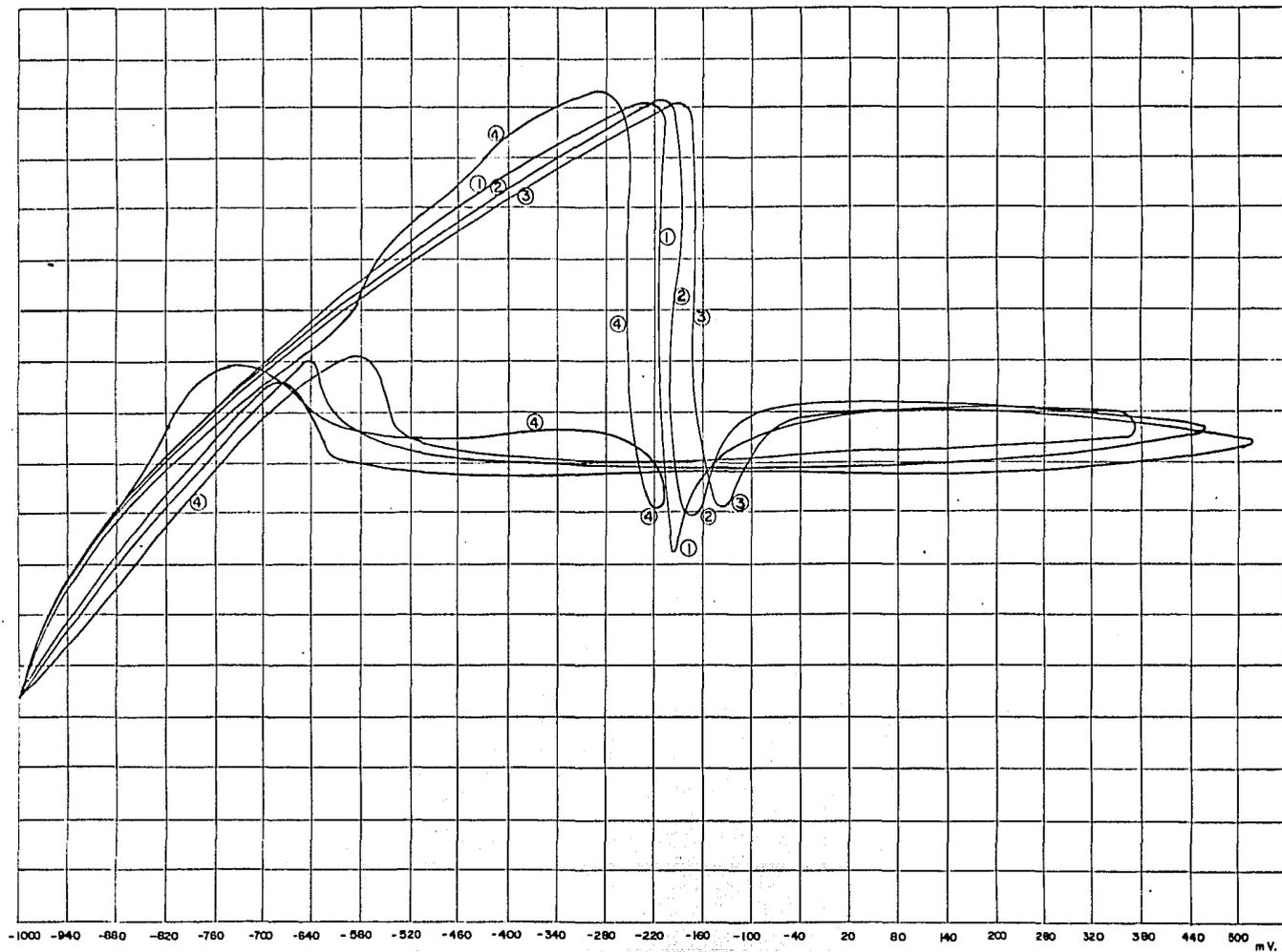


Fig. 27

Cobre en Acido Sulfúrico. 15% d. A.

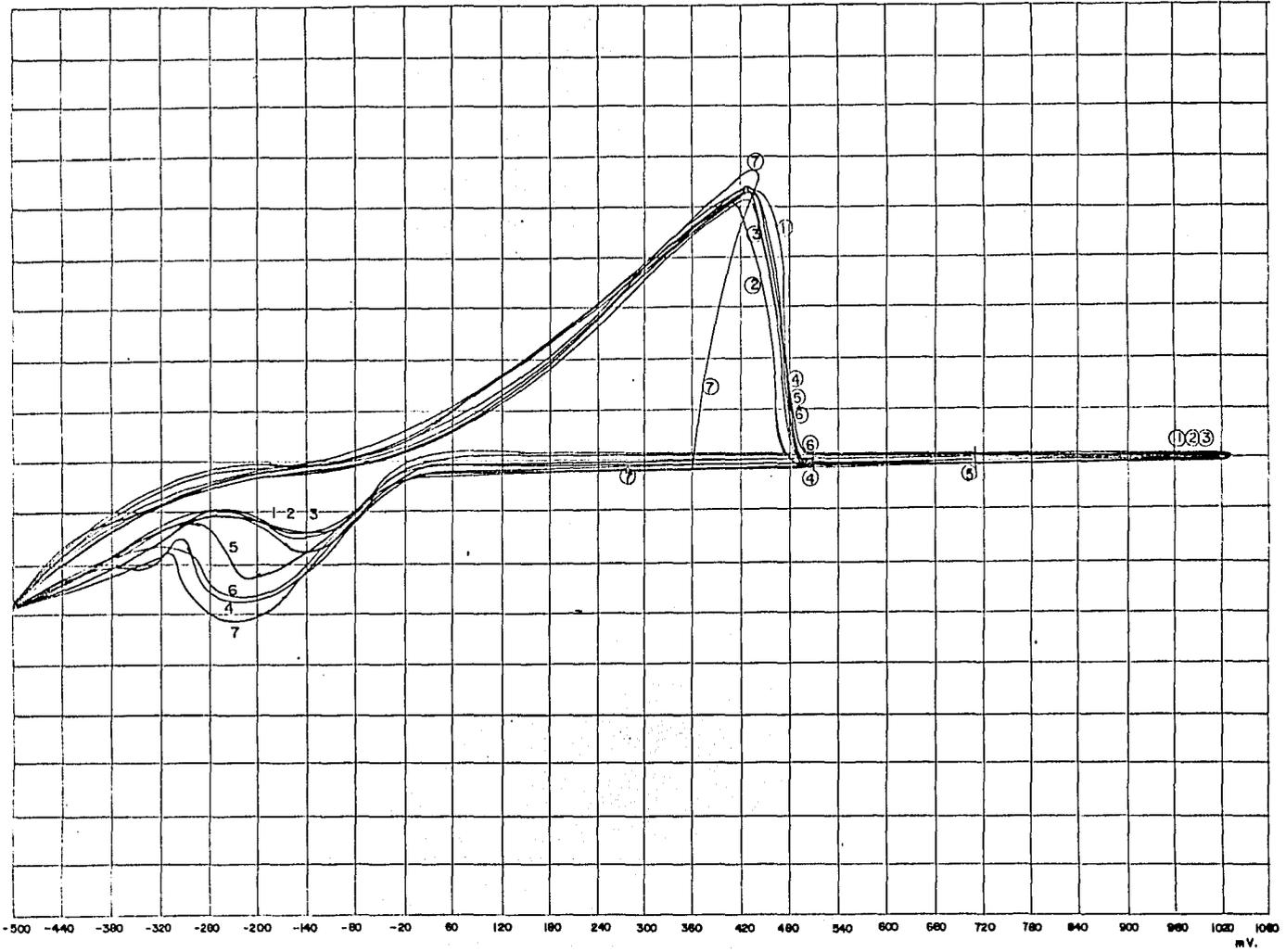


Fig. 20

Aluminio en Acido Sulfúrico 15% d.A.

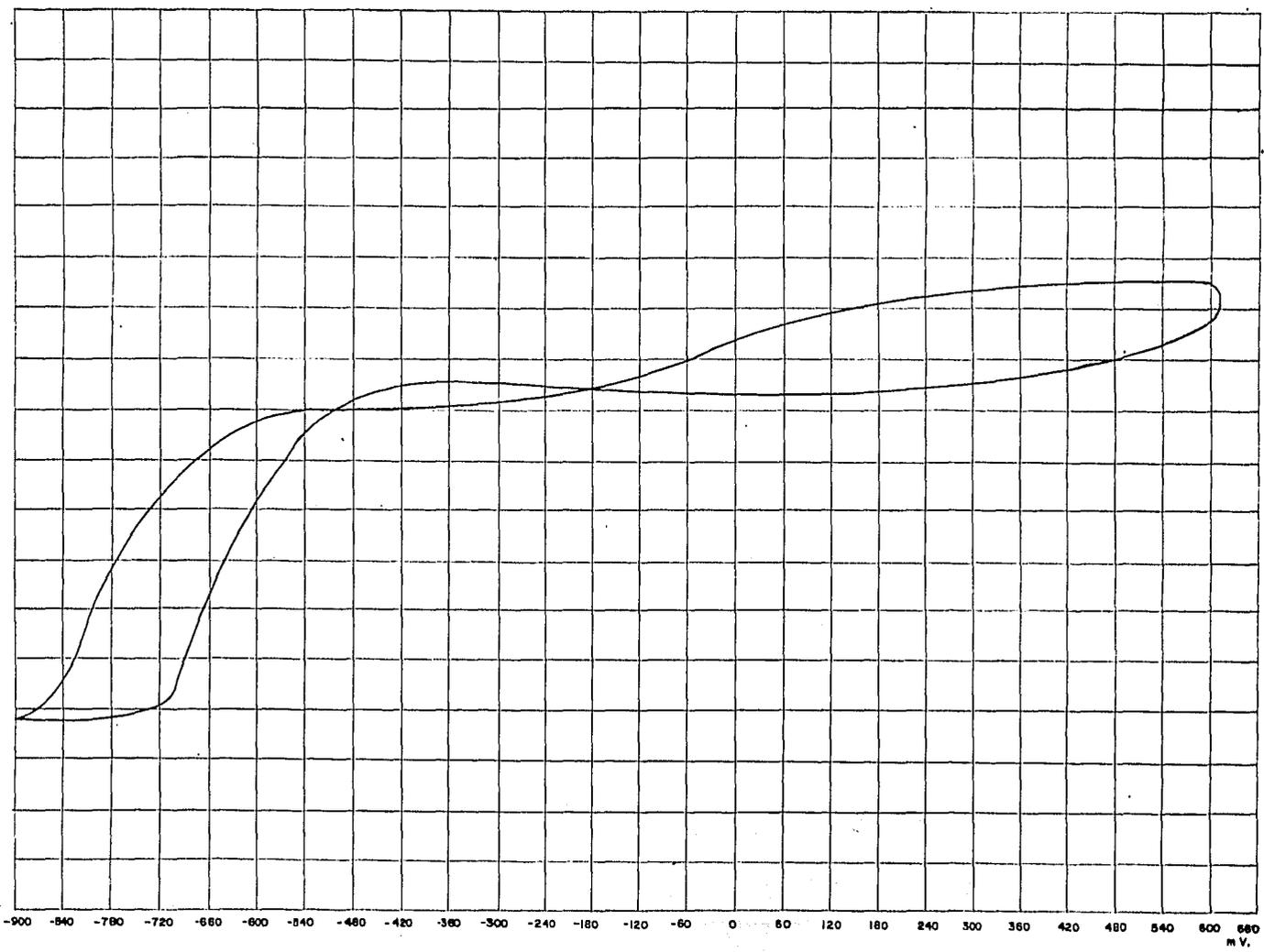


Fig. 29

Zinco en Acido Sulfúrico, 15% d. A.

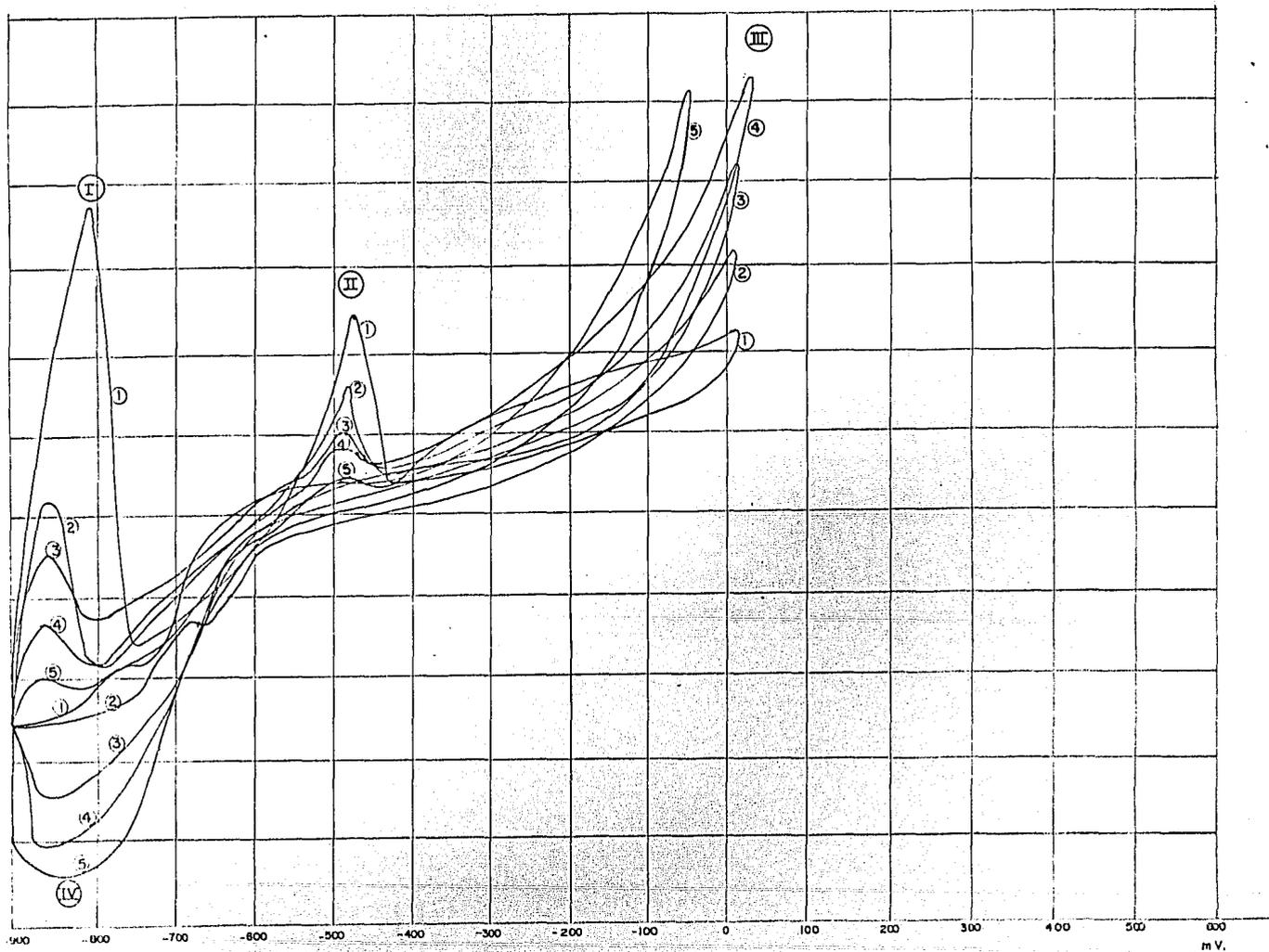
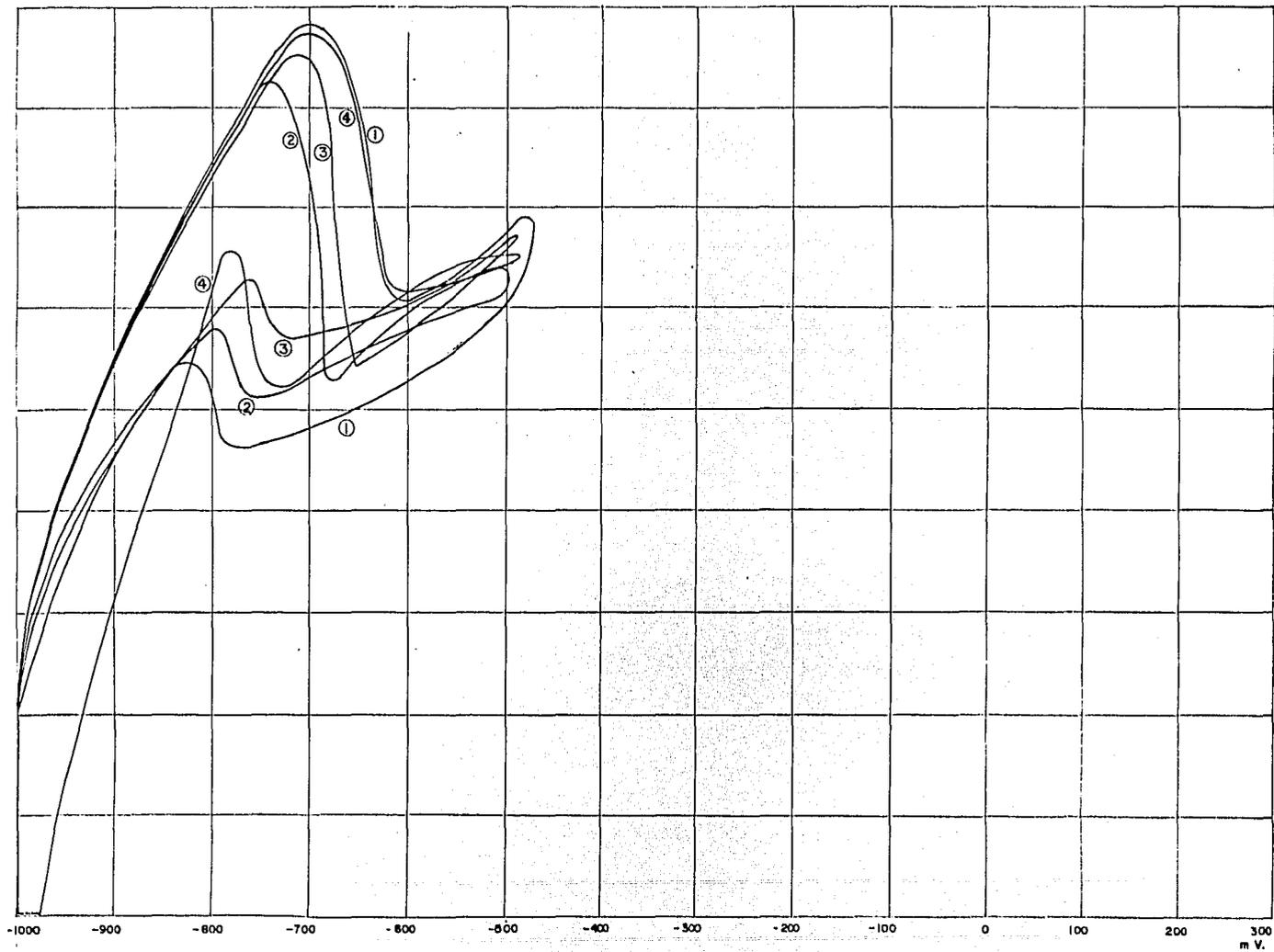


Fig. 30

Zinco en Acido Sulfúrico 15% d A.



zinc puro en una solución deaerada de ácido sulfúrico al 15%. Se puede observar que el zinc presenta una conducta activo-pasivo, disminuyendo - su corriente abruptamente a un potencial aproximado de -250 mv. Durante la excursión catódica aparece una redisolución de la superficie del electrodo de zinc, esta conducta es típica para el elemento zinc.

El potencial al cual ocurre esta redisolución es de -700 mv. Puede observarse también que los picos de redisolución se van haciendo cada vez menores conforme aumenta el número de ciclos anódicos; es importante señalar que para el cuarto ciclo, el barrido no se llevo a cabo hasta +.5 volts, sino que se invirtió el barrido inmediatamente después de la pasivación anódica. En este caso se nota el pico de redisolución más - grande, indicando con esto que la especie que se redisuelve constituye - un producto de oxidación sobre la superficie de zinc.

La figura 27 muestra la voltametría cíclica ensayada para cobre, en ácido sulfúrico al 15% deaerado. Aquí también se observa una conducta activo-pasivo que ocurre a valores de potencial mucho más positivos - que el caso anterior (-420 mv). El producto de oxidación resultante de esta pasivación es reducido a potenciales alrededor de -250 mv.

Se observa la influencia de aplicar diferentes potenciales límites positivos en los picos de reducción catódicos.

La figura 28 presenta la voltametría cíclica hecha para el aluminio, bajo las mismas condiciones experimentales. Se observa de los resultados, que no presentan ningún aspecto importante en su conducta anódica, se podría sugerir que el aluminio difícilmente intervendría en la curva de disolución del zinc.

La figura 29 nos muestra la relación i - E por medio de la voltametría cíclica para zinc en esta misma solución, se observa la presencia de 2 picos de oxidación anódicos (I, II) y un tercer incremento en la corriente que no alcanza a definirse, ya que se llegó al límite superior del potencial de barrido. Este sistema presenta picos de reducción catódicas. Un aspecto interesante de los picos anódicos I y III, es que mientras que la altura disminuye en el pico I para cada nuevo ciclo, la altura para el pico III así como el pico de reducción IV se vuelven más grande, esto se puede deber a 3 causas principales:

1) De que existan estados al no equilibrio relacionados con la participación de los reactivos en las reacciones de electro-oxidación y electroreducción, es decir que las especies superficiales sufren cambios químicos durante la perturbación potenciodinámica.

2) Tal vez se pueda deber a que los cambios en las especies de la superficie influyan en el sobrepotencial de la reacción de descarga de hidrógeno.

3) Este fenómeno puede deberse a un enriquecimiento superficial al disolverse él o los elementos más activos.

Para discernir si la reacción de evolución de H_2 participa en la forma de esta curva potenciodinámica, se procedió a hacer una voltametría cíclica hasta un valor máximo de -500 mv. Partiendo del potencial de equilibrio antes de cada ciclo, el sistema era estabilizado con respecto al tiempo al potencial de circuito abierto.

La figura 30 muestra los resultados de esta experiencia para zi-

nalco en las condiciones experimentales usadas donde se muestra que en la excursión catódica existen conductas de redisolución similares en magnitud y potencial a las observadas para el zinc fig. 26. Esto nos permite sugerir que el primer pico en la disolución del zinalco corresponde al zinc y que la diferencia entre las voltametrías cíclicas ensayadas en zinalco a diferentes intervalos de potencial (figs. 29, 30) radica en lo que respecta a las conductas catódicas de redisolución en el intervalo de -700 mv a -900 mv, se debe para el caso de la fig. 29 a que la superficie anódica ha cambiado químicamente, debido a la reacción anódica del pico III.

IV.3 Condiciones experimentales de baños pasivantes.

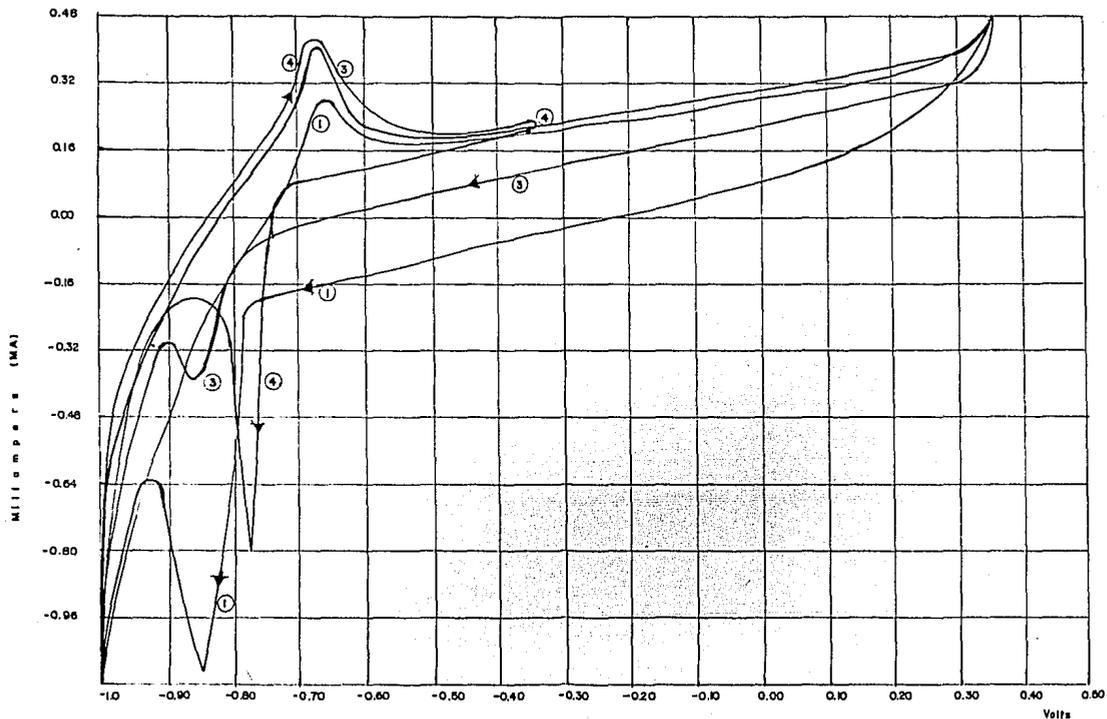
IV.3.1 Comportamiento anódico en ácido crómico.

La observación de las figuras 11 a la 14, que representan la conducta anódica del aluminio en las soluciones convencionales de anodizado, dan información de las regiones anódicas pasivas para el aluminio que están en el intervalo de 0.5 - 3 ma/cm². Así tenemos que para el aluminio en ácido sulfúrico, un valor medio de densidad de corriente, correspondiente a la parte pasiva, es de 2 ma/cm² mientras que en ácido oxálico, el valor de la densidad de corriente es de 0.5 ma/cm². En una solución de ácido fosfórico, la densidad de corriente de pasivación es aproximadamente 1.3 ma/cm. Para el caso del aluminio en ácido crómico, la gráfica no presenta con claridad un intervalo de potencial en el cual el material muestra pasivación, sin embargo podemos decir que en un intervalo de potencial de 1.2 volts a partir del potencial de reposo, el aluminio presenta una densidad de corriente de disolución máxima de 3 ma/cm².

Al comparar la conducta de disolución del zinalco en estos mismos medios, se observa que en todos ellos, a excepción del ácido crómico, presenta intervalos de potencial en donde el sistema se puede considerar pasivo. No obstante, los valores de densidad de corriente para estos intervalos son mucho más elevados que para el aluminio. Así tenemos que el zinalco en ácido sulfúrico presenta una densidad de corriente de pasivación cercana a los 200 ma/cm^2 . En ácido fosfórico este valor se eleva por arriba de los 200 ma/cm^2 , para zinalco en ácido oxálico el intervalo de pasivación corresponde a un valor de densidad de corriente alrededor de 8 ma/cm^2 .

Para el caso del zinalco en ácido crómico encontramos que la situación es completamente diferente. La figura (18) muestra que para un intervalo de potencial de 750 mv por encima del potencial de reposo, la velocidad de disolución del zinalco es apenas 0.3 ma/cm^2 , valor que es inferior que el obtenido para aluminio en ácido oxálico, figura (12). A partir del potencial de 200 mv , el paso de corriente anódica se incrementa rápidamente, probablemente debido a una futura oxidación de especies Cr^{+3} a Cr^{+6} .

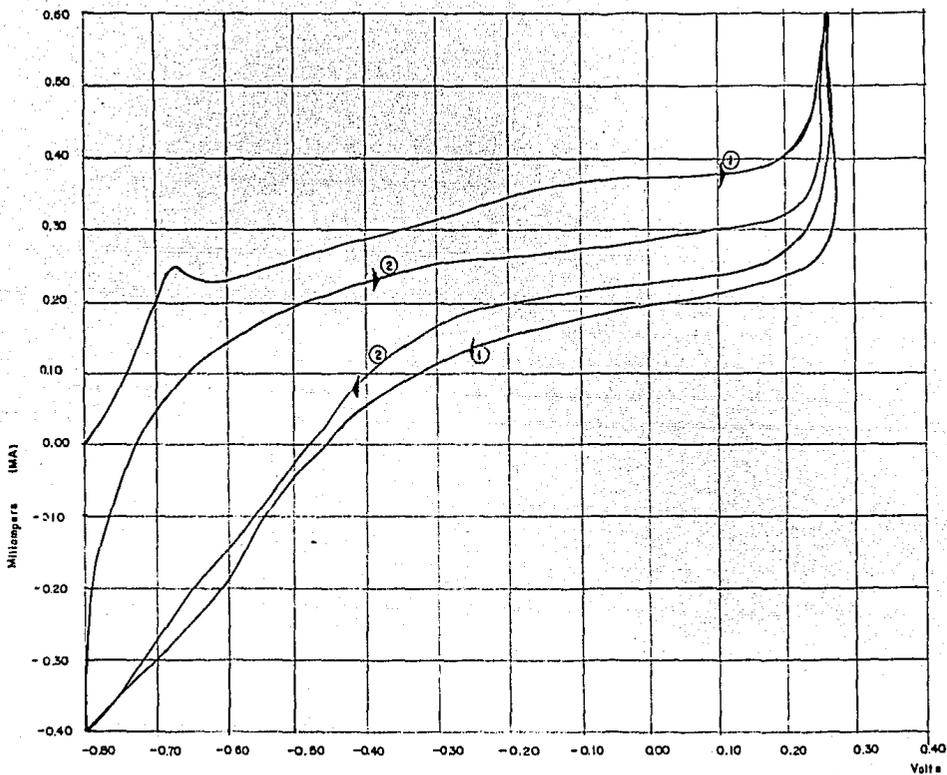
A partir de esta información, se procedió a estudiar la conducta anódica, tanto de la aleación zinalco como de sus componentes, en una solución al 3% de ácido crómico, por medio de curvas de polarización potenciodinámicas. Estas se realizaron con el objeto de establecer las mejores condiciones potencial-corriente, para llevar a cabo un proceso de anodización. Además se quiso conocer si cada uno de los elementos por separado es pasivable en esta solución. Las figuras 31, 32, 33 representan las conductas anódicas del zinc, zinalco y cobre en ácido crómico al 3%.



Zinc en AC. Crómico 3% aerado

Fig. 31

ESTAS TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



Zinco en AC. Crómico 3% aerado

Fig. 32

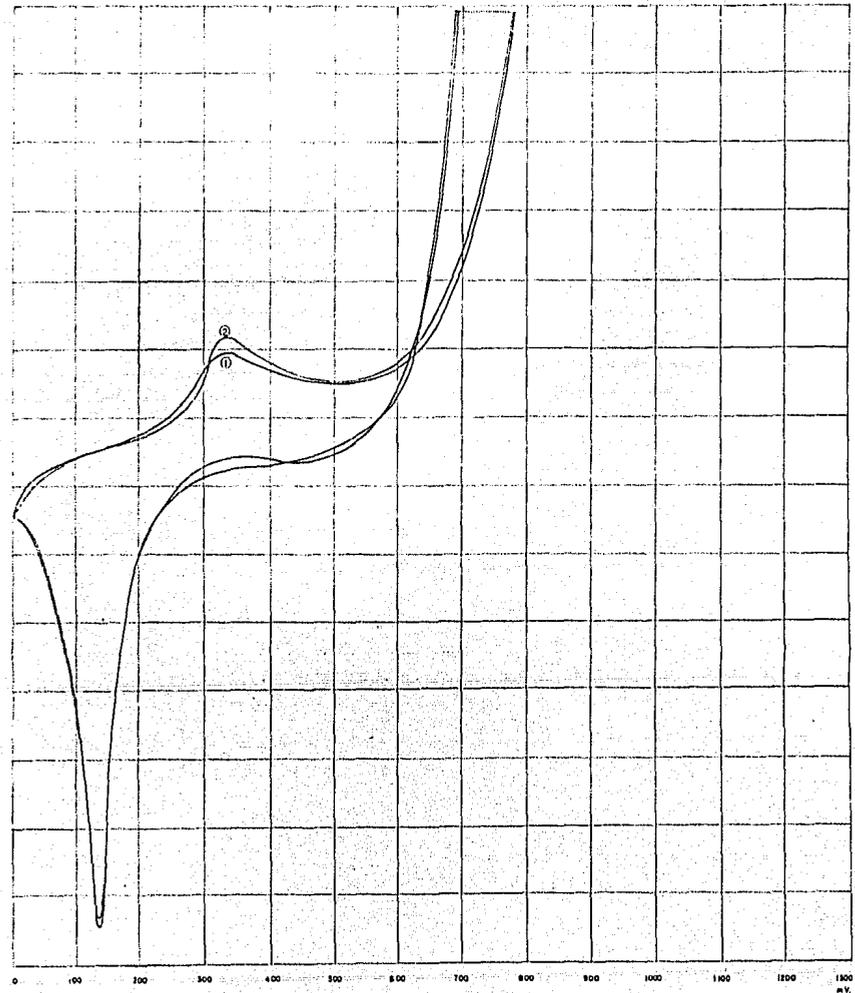


Fig. 33

En todas ellas se aprecia una baja solubilidad dentro de un intervalo de potencial considerado. Así tenemos para el zinalco que a un valor de potencial de -250 mv, el cual está dentro de la zona de pasivación, este valor es de 0.24 ma/cm²; para el cobre la corriente a ese potencial es catódica. Se había reportado en la figura 14 que el aluminio alcanza una velocidad de disolución de 0.38 ma/cm² al potencial de -250 mv. La reproductibilidad de la curva de polarización anódica para el zinalco de la figura 18, es excelente con la representada en la figura 32.

De la información recabada en las figuras 14, 31, 32 y 33 se procedió a desarrollar las condiciones de corriente-potencial para intentar anodizar el zinalco en ácido crómico al 3%. Las condiciones empleadas, así como las propiedades físicas y resistencia a la corrosión de las capas producidas en este baño, se sumarizan en la tabla (8).

Para el mismo sistema electrolítico de anodizado en crómico se realizaron algunas variantes entre las cuales una de las que más resultaron interesantes como posibilidad de aplicación práctica es la siguiente:

Solución de carbonatos bicarbonatos 1 N y .01 molar de cromatos; la figura 34 muestra el comportamiento anódico para la aleación zinalco en este baño. El proceso de anodizado fue realizado con voltaje constante a 2.1 volts anódicos a partir del potencial de reposo. Las condiciones usadas y mediciones de velocidad de corrosión y espesor de óxido se encuentran en la tabla (8).

Otro baño utilizado fue una solución de carbonato de sodio 1 molar, la figura 35 muestra el comportamiento de esta aleación en el medio citado. Las condiciones del anodizado, los resultados de su velocidad de

Fig. 34

Zincato en Carbonatos-Bicarbonatos 1N. y 0.01 Molar de Cromatos

m.v.

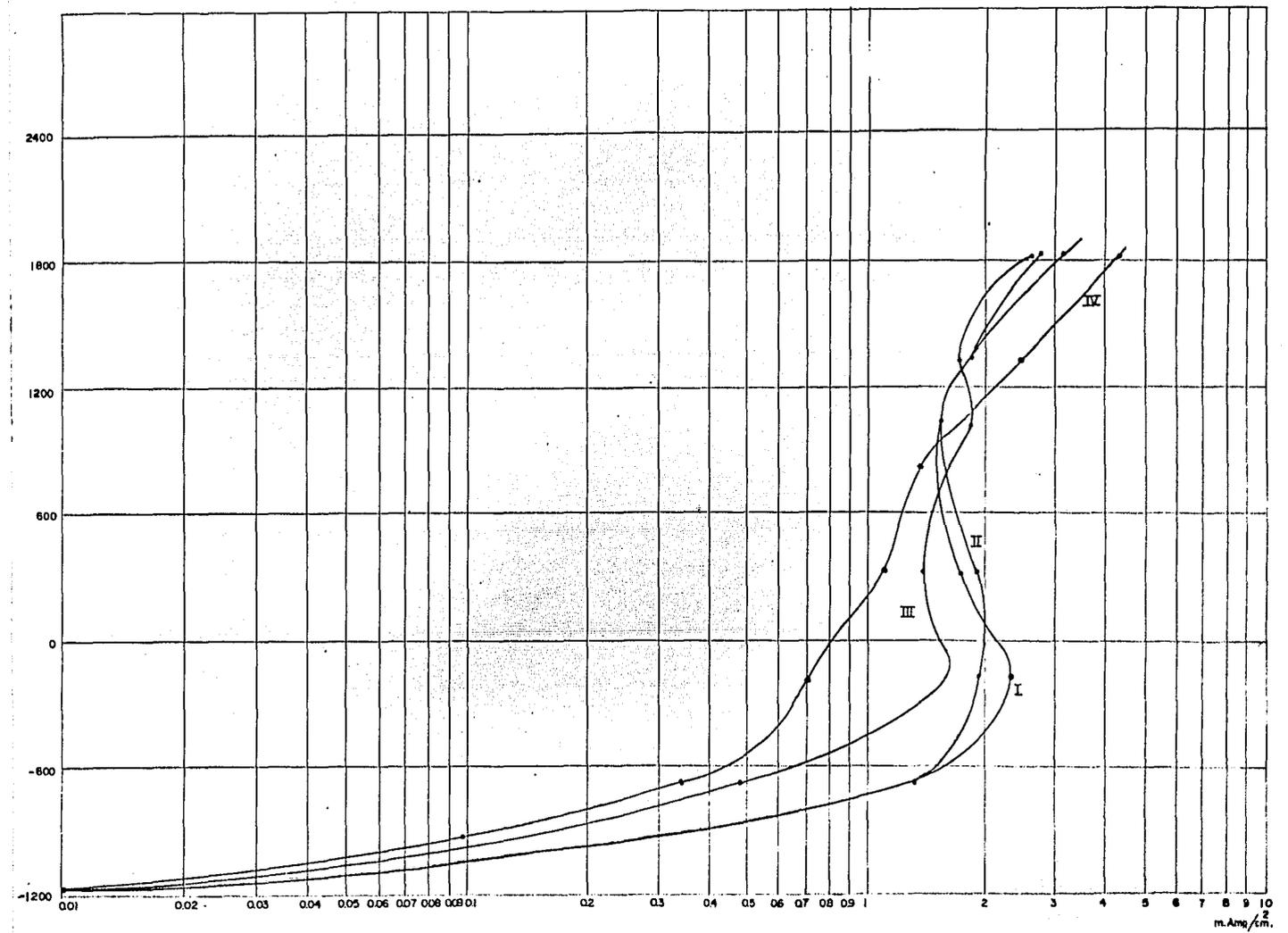
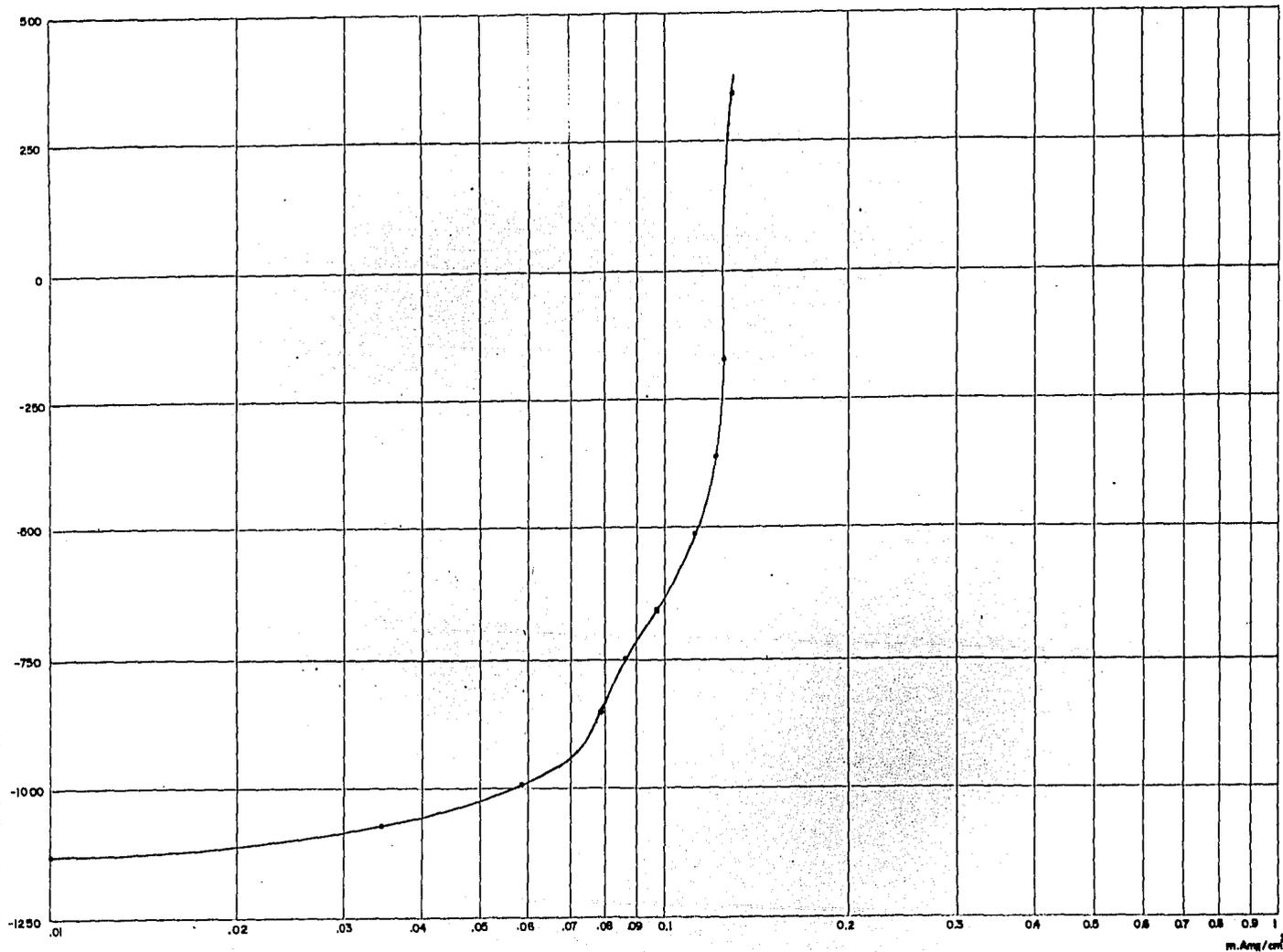


Fig. 35

Zinc en Carbonato de Sodio . 1 Molar.

mV.



m. Atm/cm²

corrosión y medidas de espesor de óxido están expresadas en la tabla (8).

Finalmente un último sistema ensayado proviene de la sugerencia a través de una patente alemana²¹ en donde se proponen ciertas condiciones electrofíticas necesarias para llevar a cabo la formación de un óxido protector en aleaciones de Zn-Al. Al igual que para los baños anteriores, la tabla (8) contiene las condiciones usadas y los resultados de velocidad de corrosión y espesor de la capa.

CAPITULO V.

C A P I T U L O V.

DISCUSION DE RESULTADOS.

La conducta de la disolución anódica de metales y aleaciones sujetos a procesos de anodizado es de interés, debido a la definición de las condiciones óptimas para la formación de las películas anódicas protectoras. En el presente estudio se ha investigado la aplicación de los métodos convencionales o tradicionales de anodizado de aluminio para aleaciones Zn-Al-Cu, así como la disolución anódica de esta aleación de esta aleación en soluciones aereadas y deaereadas de ácido sulfúrico al 15% y 5%. Las aleaciones examinadas de Zn-Al-Cu observaron la siguiente composición:

- 1) Zn (64) Al (30) Cu (6)
- 2) Zn (54) Al (44) Cu (2)
- 3) Zn (72) Al (28).

Usualmente las diferentes tendencias en la disolución de componentes individuales de las aleaciones, presentan una conducta única de polarización que no es observada en metales puros. Esta conducta es a menudo oscurecida en las curvas de polarización por otras reacciones secundarias tales como la evolución de hidrógeno. Además, las condiciones en una aleación son más complicadas ya que la aleación no representa una mezcla de los cristales de los metales puros. Cada fase metálica puede contener un cierto porcentaje de todos los metales presentes.

A continuación, se discutirá la conducta anódica de disolución de

una aleación Zn - Al (21) - Cu (2) bajo los siguientes subcapítulos.

A) Discusión de la aplicación de los métodos convencionales de anodizado en aleaciones Zn-Al-Cu.

B) Efecto que tiene una variación en el contenido de aluminio y cobre en la conducta de disolución de la aleación. Resistencia a la corrosión.

C) Discusión de los resultados obtenidos por voltametría cíclica para zinalco y sus componentes.

D) Etapa que controla la disolución de la aleación Zn - Al (21) - Cu (2) a bajas sobrepotenciales en medios ácidos.

E) Discusión de los posibles baños de anodizado propuestos.

V.1 Discusión de la aplicación de los métodos convencionales de anodizado en aleaciones Zn - Al (21) - Cu (2).

De las figuras 11 a 14 y 15 a 18, se observa que los métodos convencionales de anodizado a corriente constante que fueron utilizados en este trabajo, definitivamente no son aplicables para la aleación zinalco. Su principal inconveniente son las altas corrientes de disolución para zinalco, con la presencia de capas de productos de corrosión no protectoras como resultado de estas corrientes. Así tenemos que mientras se utilizan densidades de corriente de anodizado que van de 0.01 a 3 ma/cm² en aluminio, (figs. 11 a 14), para la aleación zinalco se tienen corrientes desde 0.1 hasta 250 ma/cm².

Además, como se mencionó anteriormente las capas resultantes del proceso anódico en zinalco difieren sustancialmente de las producidas en aluminio, especialmente en lo que a consistencia y resistencia a la corrosión se refiere. La tabla (8) del Capítulo IV ofrece algunas características físicas y valores de velocidad de corrosión en agua de la llave para especímenes de Al y zinalco anodizados por medio de los métodos convencionales. El carácter no protector de las capas formadas sobre zinalco está reflejado en las velocidades de corrosión tan altas obtenidas por el método de polarización lineal en agua de la llave.

Mientras que las velocidades de corrosión del aluminio en los cuatro medios convencionales de anodizado caían en el intervalo de 0.014 a 0.053 A/cm (aprox. de 14×10^{-5} a 53×10^{-5} mm/año), las capas formadas sobre zinalco en estos mismos medios arrojaban velocidades de corrosión de 0.5 a 48 A/cm². Estas capas de anodizado no se pueden considerar protectoras.

El aluminio presenta un pico de oxidación característico alrededor de los 0.0 mv (ESC) durante excursiones anódicas en soluciones acuosas de ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico (figs. 11, 12, 13). En soluciones de ácido crómico (fig. 14) el pico no se define claramente. Es probable que este pico se deba a una inestabilidad en la capa pasiva al variar la concentración de H⁺ a esos potenciales, cambiando así el valor de PH hacia valores ligeramente más altos con una redisolución consecuente de Al₂O₃ ver (diagrama de Pourbaix para Al - H₂O), o bien a una oxidación de H adsorbido sobre el electrodo.

Al efectuar ensayos anódicos en soluciones deacreadas (fig. 20)

se observa que en primer lugar desaparece el pico de oxidación y que además las corrientes de disolución aumentan aproximadamente en 10 veces ($i_{an} = 20 \text{ ma/cm}^2$). Esto se debe primordialmente a que la reacción de reducción para el O_2 ha sido restringida severamente dando como resultado corrientes anódicas netas mucho más grandes. También la presencia del O_2 en el proceso anódico, (figs. 11, 12 y 13), pueden influir en la estabilización de la capa pasiva dando como consecuencia valores de disolución menores. Estas reacciones mencionadas dependerán en mucho para su consecución de los parámetros cinéticos de reacción de O_2 sobre el electrodo.

Por las razones expuestas anteriormente se sugiere que la presencia del pico de aluminio en las soluciones ácidas mencionadas se debe a una inestabilidad temporal de la capa de ácido formada.

La aleación zincolco presenta por otro lado dos picos de oxidación bien definidos en ácido sulfúrico al 15% y en ácido oxálico al 10% figs. (15 y 16). En soluciones de ácido fosfórico y crómico (figs. 17 y 18), la aleación no define claramente ningún pico. El primer pico, el cual ocurre a potenciales electroquímicos bajos, (-500 a -400 mv ESC), es debido a la oxidación del zinc. Esto ha sido concluido de resultados de ensayos de polarización, parámetros cinéticos, de análisis superficiales in situ que más adelante se discutirán en detalle.

El segundo pico de oxidación para la aleación zincolco en ácido sulfúrico y oxálico ocurre a +200 y 0 mv. Este pico se produce a potenciales cercanos a los cuales ocurre el pico de oxidación para Al en ácido sulfúrico y ácido oxálico. Sin embargo, creemos que en este caso se trata de una oxidación debida a la presencia del elemento de aleación Cu.

De hecho la presencia de un pico de oxidación a potenciales alrededor de los + 150 mv ESC no ha sido observado para Cu en soluciones de ácido sulfúrico.²³ Así mismo, en la fig. 36 se presentan las curvas de polarización anódicas correspondientes a Cu puro en soluciones de ácido sulfúrico al 15% y 5%. Nótese que las densidades de corriente de disolución alcanzadas son del orden de los 400 y 450 ma/cm² y que el potencial al cual ocurre la oxidación en la solución al 15% es de aproximadamente + 300 mv.

Por otro lado, las curvas de polarización anódicas para Al muestran densidades de corriente de disolución de apenas 2 ma/cm² (figs. 11 y 12). La fig. 21 muestra la curva de disolución de Cu en ácido sulfúrico deaereado al 15%, exhibiendo una oxidación a + 300 mv y con $i_{pas} = 300$ ma/cm². Además, en condiciones deaereadas, el Al no presenta ningún pico de oxidación como se mencionó anteriormente (figs. 20 y 28) y en cambio el zinalco en soluciones en ausencia de oxígeno aún conserva su segundo pico de oxidación (fig. 19). Con esto se sugiere que la conducta de disolución de aluminio en ácido sulfúrico y oxálico se ve enmascarada por las reacciones de disolución del zinc y del cobre.

Finalmente las figuras 25 y 37 que son las correspondientes a las conductas anódicas de disolución en ácido sulfúrico al 15% de una aleación Zn - Al (28), muestran la desaparición del segundo pico de oxidación debido a la ausencia de Cu en la aleación. Esta conducta puede compararse con la fig. 23 la cual muestra la presencia del segundo pico de oxidación ligada presumiblemente a la oxidación del cobre.

V.2 Efecto de la variación en el contenido de aluminio y cobre en la conducta de disolución de la aleación. Resistencia a la corrosión.

Fig. 36

mV.

I Curva Anódica del Cobre en Acido Sulfúrico 15%.
II Curva Anódica del Cobre en Acido Sulfúrico 5%.

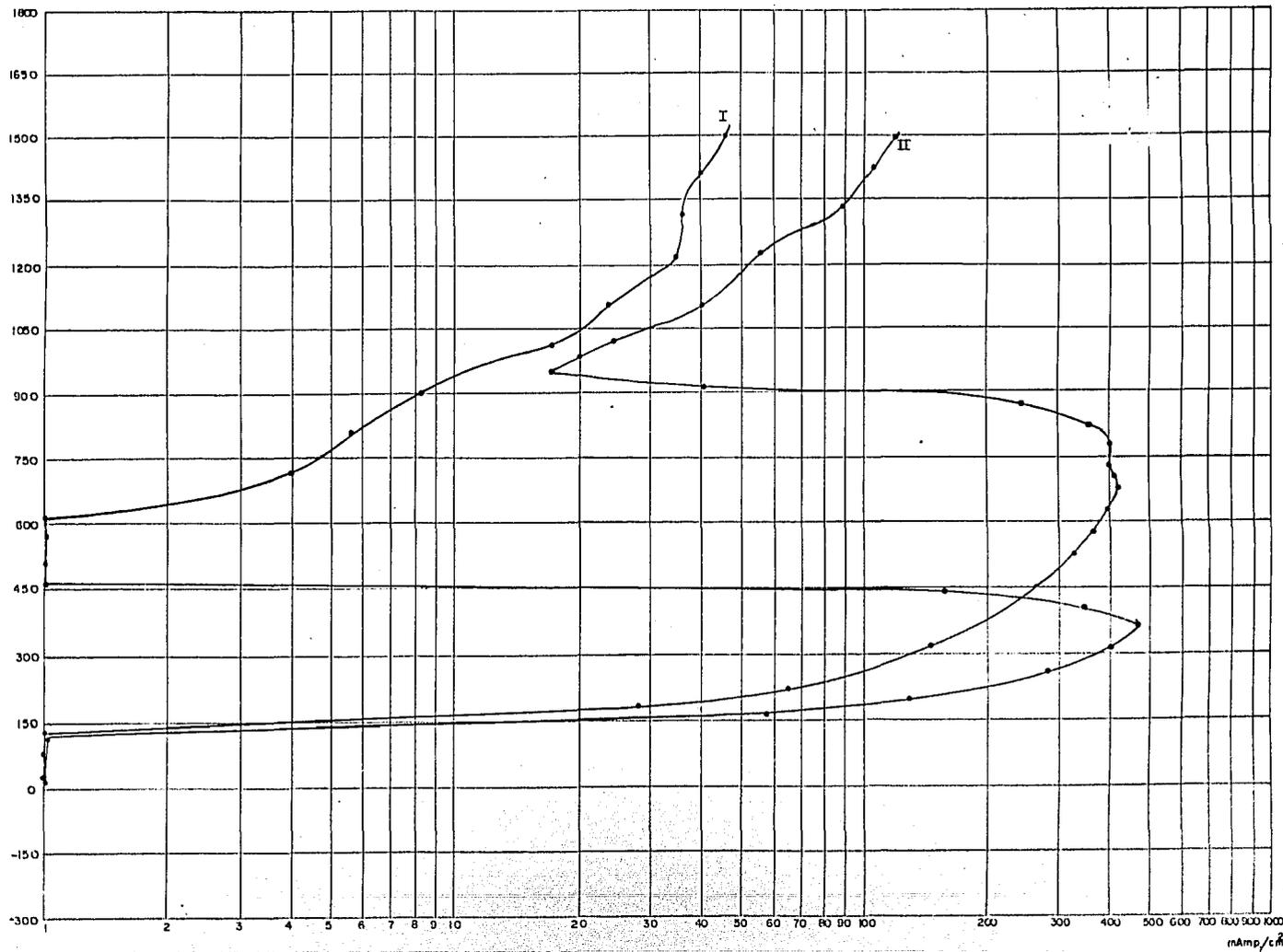
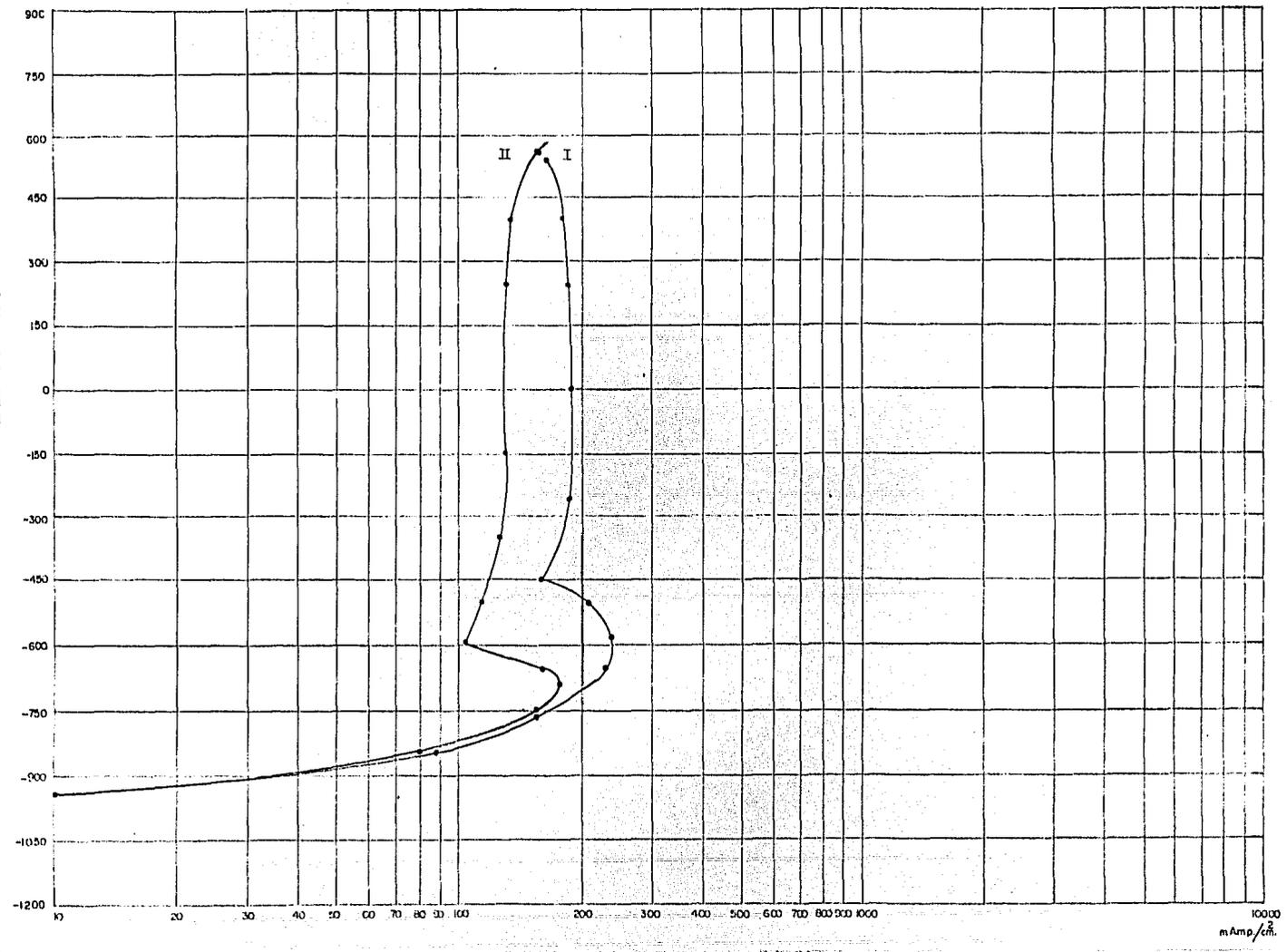


Fig. 37

m.v.

Aleación Zn-Al. en Acido Sulfúrico 5% d. A.



mA/cm²

La respuesta a la pregunta de que si es posible una derivación de la curva de polarización de la aleación a partir de los componentes individuales, asumiendo que la energía libre de los metales involucrados no cambie esencialmente con la aleación, es difícil contestar. Las figuras 9 y 36 constituirían una respuesta afirmativa pero de manera muy parcial a esa pregunta. La conducta de disolución del zinalco representado en la figura 19 nos muestra un potencial de reposo de -775 mv así como la presencia de dos picos de oxidación, una a -325 y el otro a +200 mv, con una densidad de corriente promedio de disolución de 400 ma/cm². Al comparar esta conducta con la que nos ofrecen el cobre, el zinc y el aluminio en la misma solución y bajo las mismas condiciones (figs. 20, 21 y 22), se observa que mucho de la conducta anódica de la aleación se deriva de las conductas individuales de los componentes de la aleación. Sin embargo, existen algunos aspectos que no son tan aparentes o fáciles de explicar. Así se tiene que los picos de oxidación que se presentan en la aleación zinalco corresponden a los picos primarios de oxidación para el cobre (fig. 21) y para el zinc (fig. 22) y que el potencial de reposo para la aleación (-830 mv) se encuentra a un valor intermedio de los valores de reposo para el Cu, Zn y Al es decir, 0, -980 y (+450 mv) respectivamente (figs. 19, 20, 21 y 22). Lo que no es fácil de explicar es porque el 21% de Al contenido en la aleación no ejerce un efecto benéfico de protección.

Tal parece que existe un límite inferior en el contenido de Al en la aleación a partir del cual se comienza a percibir un efecto benéfico en la conducta de disolución de la aleación. La figura 23 muestra que para un incremento en el contenido de Al de 21 a 44% existe una disminución en la velocidad de disolución de la aleación, aproximadamente -

en un 95%. Un contenido de Al de 21% definitivamente no imparte un carácter protector. Así mismo se observa de la fig. 22 que tanto el valor de la densidad de corriente crítica de pasivación como el de pasivación para zinc en ácido sulfúrico al 15%, son menores que los valores de disolución para zinalco (fig. 19). Este efecto es debido probablemente al contenido de cobre en la aleación, el cual establece un par galvánico fuerte con el zinc principalmente, teniendo como consecuencia una mayor disolución de la aleación, específicamente del elemento zinc.

Todo lo anterior parece indicar que la presencia de cobre en la aleación zinalco puede ocasionarle una mayor velocidad de disolución en una solución de H_2SO_4 al 15%. De acuerdo a algunos autores^{6,7}, el Cu en pequeñas cantidades aumenta la resistencia a la corrosión intergranular de una aleación binaria eutectoide Zn-Al. Torres²⁴ hizo investigaciones en las cuales se adicionaron cantidades de cobre de 0.7 a 7% con objeto de ampliar estos estudios. Se reportó un incremento en la resistencia a la corrosión bajo técnicas gravimétricas cuando el material es expuesto a vapor de agua. También se reportó un incremento en la resistencia mecánica de la aleación.

Para proseguir con los estudios del efecto del cobre en la resistencia a la corrosión de la aleación zinalco, se procedió a preparar dos aleaciones de Zn-Al, una sin cobre y la otra conteniendo un 6% de Cu. Los resultados de los ensayos de polarización anódica en soluciones ácidas de H_2SO_4 al 15% y las mediciones de la velocidad de corrosión en agua doméstica por técnicas de polarización lineal se compararon con aquellas obtenidas para el zinalco (contenido de cobre 2%).

La figura 19 muestra la ya mencionada conducta anódica de zinalco en ácido sulfúrico al 15%. La figura 25 se refiere a la conducta de una aleación Zn-Al (28%) sin cobre, en la misma solución. Finalmente la figura 24 muestra el efecto de la curva de polarización anódica de una aleación Zn-Al-Cu conteniendo 6% de cobre.

Se observa de la figura 25 que en ausencia de cobre, la velocidad de disolución se abate aproximadamente en 200 ma/cm². Con un 2% de Cu (Zinalco), fig. 19, la velocidad de disolución se ve incrementada, aunque en menor proporción que cuando la aleación contiene un 6% de Cu (fig. 24). Para esta última aleación se obtienen velocidades de disolución estables para un intervalo grande de potencial del orden de los 800 ma/cm².

Las velocidades de corrosión ensayadas en las aleaciones arriba mencionadas arrojaron los resultados que se enlistan en la tabla 9.

TABLA (9) Ensayos de corrosión por medio de la técnica de polarización lineal usando agua doméstica a 25°C.

	<u>icorr</u> <u>A/cm²</u>
Aleación Zn - Al (22%)	7.9
Aleación Zn - Al (21) - Cu (2%)	15.2
Aleación Zn - Al (30) - Cu (6%)	18.7
Aleación Zn - Al (44) - Cu (2%)	3.1

Resumiendo podríamos decir que en nuestro caso, un aumento de Cu en la aleación Zn-Al-Cu acelera la velocidad de disolución anódica en soluciones ácidas y que además aumenta la velocidad de corrosión en agua.

En el caso del aluminio, se observó que se necesitarían grandes cantidades de Al en la aleación (alrededor del 50%) para poder inducir tanto una reacción en la velocidad de disolución como en su velocidad de corrosión, (en agua doméstica como en el caso ensayado en este estudio).

V.3 Discusión de los resultados obtenidos por voltametría cíclica para zinc y sus componentes.

Para obtener un entendimiento más detallado de las razones de la conducta de la aleación zinc, hemos aplicado la técnica de voltametría cíclica tanto a la aleación zinc como a los metales puros Zn, Al y Cu en una solución deaerada de H_2SO_4 al 15% y a una velocidad de barrido de potencial de 40 mv/seg.

Las figuras 26, 27 y 28 muestran las conductas de Zn, Cu y Al respectivamente para esta técnica. El cobre, (fig. 27), muestra una disolución que se produce en un gran intervalo de potencial conduciendo a una pasivación total al potencial de 500 mv. Obsérvese que la posible especie oxidada de cobre se vuelve más estable y difícil de reducir en tanto mayor sea el valor de potencial al cual se lleva la muestra en la excursión anódica. El cobre presenta claramente una reacción de reducción clara durante el regreso catódico del barrido de potencial. El grado de reducción dependerá de la especie oxidada sobre la superficie, cuya presencia estará sujeta al potencial anódico de regreso. Así pues, entre más lejos se lleve el potencial en la dirección positiva, la especie oxidada de cobre resultante será reducida en menor grado que las especies oxidadas resultantes de la imposición de valores de potencial anódicos - límites menos positivos como el caso de los barridos 5, 4 y 6, 7 etc.

Para el caso del zinc (fig. 26), se obtiene una conducta esperada. Una oxidación del metal seguida por una pasivación para que posteriormente, durante la excursión catódica, tengamos la típica conducta de redisolución de la especie de zinc formada durante su oxidación. El grado de redisolución mostrado en la fig. 26 dependerá también de qué tan lejos llevemos el potencial anódico aplicado. Para potenciales límites superiores situados justo después del proceso de pasivación (barrido IV), se obtienen cantidades de carga de redisolución mayores. Nótese también que por esta técnica de voltametría cíclica, los potenciales a los cuales ocurren la disolución y pasivación de zinc han sido desplazados considerablemente hacia valores más positivos, (comparar con fig. 22).

La conducta del aluminio, tal como la demuestran también otras técnicas, resulta monótona y plana (fig. 28). Todo parece indicar que las bajas corrientes de disolución para este metal son indicativos de una superficie pasivada y que por lo tanto, la ausencia de situaciones activo-pasivas sugieren que el aluminio difícilmente este involucrado en la explicación de la conducta de disolución del zinalco.

La conducta del zinalco bajo la técnica de voltametría cíclica presenta aspectos muy interesantes que valen la pena discutir. La fig. 29 muestra esta conducta, se observan dos picos bien definidos, a -800 y a -450 mv y una reacción de oxidación incompleta a los 0 mv. Al comparar esta conducta con la mostrada por zinalco con técnicas potenciodinámicas a velocidades mucho más lentas fig. 19, se observa que esta última no muestra el primer pico de oxidación mostrado en la fig. 29. El segundo pico de oxidación mostrado para zinalco por voltametría cíclica (fig. 29) podría corresponder al primer pico de zinalco en la fig. 19, el cual

fue sugerido que correspondía a la oxidación y pasivación de zinc. Para desligar la presencia del primer pico, mostrado en la fig. 29, de una posible oxidación de hidrógeno atómico adsorbido sobre el electrodo, se procedió a reproducir el ensayo partiendo del potencial de reposo involucrando tiempos de espera prolongados entre cada ciclo. La respuesta siguió siendo la misma. Mas adelante se verá una razón más por la cual se demuestra que este primer pico no corresponde a ninguna interferencia por parte de la especie hidrógeno. Lo que puede sugerirse es que ambos picos corresponden a la reacción de disolución de zinc, posiblemente a través de especies diferentes y cuyas reacciones de disolución son consecutivas. Se observa de la fig. 29 que los dos primeros picos están ligados uno al otro, ya que conforme se incrementa el número de ciclos anódicos, las reacciones de oxidación involucradas en estos ciclos tienden a desaparecer. Esto se debe posiblemente a una disolución selectiva de zinc sobre la superficie con un enriquecimiento por consiguiente de Al y Cu. Ensayos de la disolución potencioestática en las regiones de potencial de -360 y +200 mv y por medio de observaciones analíticas en un microanalizador de rayos x acoplado al microscopio electrónico de barrido, sugieren que durante un período breve inicial, el metal más reactivo se disuelve selectivamente, aunque también otros metales se disuelven. El grado de disolución selectiva decrece con el tiempo hasta que la superficie de la aleación haya alcanzado un cierto nivel de enriquecimiento en el metal más noble, en el cual el modo de disolución se vuelve no-selectivo, es decir, cuando todos los componentes de la aleación se disuelven a velocidades en la misma proporción como sus fracciones mol en el seno de la aleación.

Así, el tercer pico que se observa en la fig. 29 se debe muy probablemente a cobre. Es interesante observar que el número de ciclos se incrementa, el zinc superficial se disuelve selectivamente dando como consecuencia un enriquecimiento del cobre, el cual para cada nuevo ciclo aumenta su grado de oxidación. Esta conducta de enriquecimiento también se refleja en la parte catódica de reducción. Para el primer ciclo anódico, cuando existe aún una concentración alta de zinc y poco cobre, la conducta de reducción en la excursión catódica no se define claramente - si es debida a la redisolución de las especies de zinc o a la reducción del cobre oxidado. Al ir enriqueciéndose el cobre sobre la superficie, la cantidad de carga necesaria para reducir al cobre se incrementa progresivamente (fig. 29). Tal parece que los productos de oxidación del cobre y su consecuente reducción enmascaran la reacción de redisolución del zinc, la cual es mostrada claramente en el comportamiento del zinc de la fig. 26.

Sin embargo en la fig. 30 se muestra la conducta anódica por voltametría cíclica del zinalco teniendo como límite superior de potencial anódico el valor de -500 mv, valor encontrado justo después del primer pico de oxidación presentado en la fig. 25. Se observa que la conducta de redisolución es la típica obtenida para zinc, dejando claro así que - el primer pico corresponde sin lugar a dudas al proceso de disolución y oxidación del zinc.

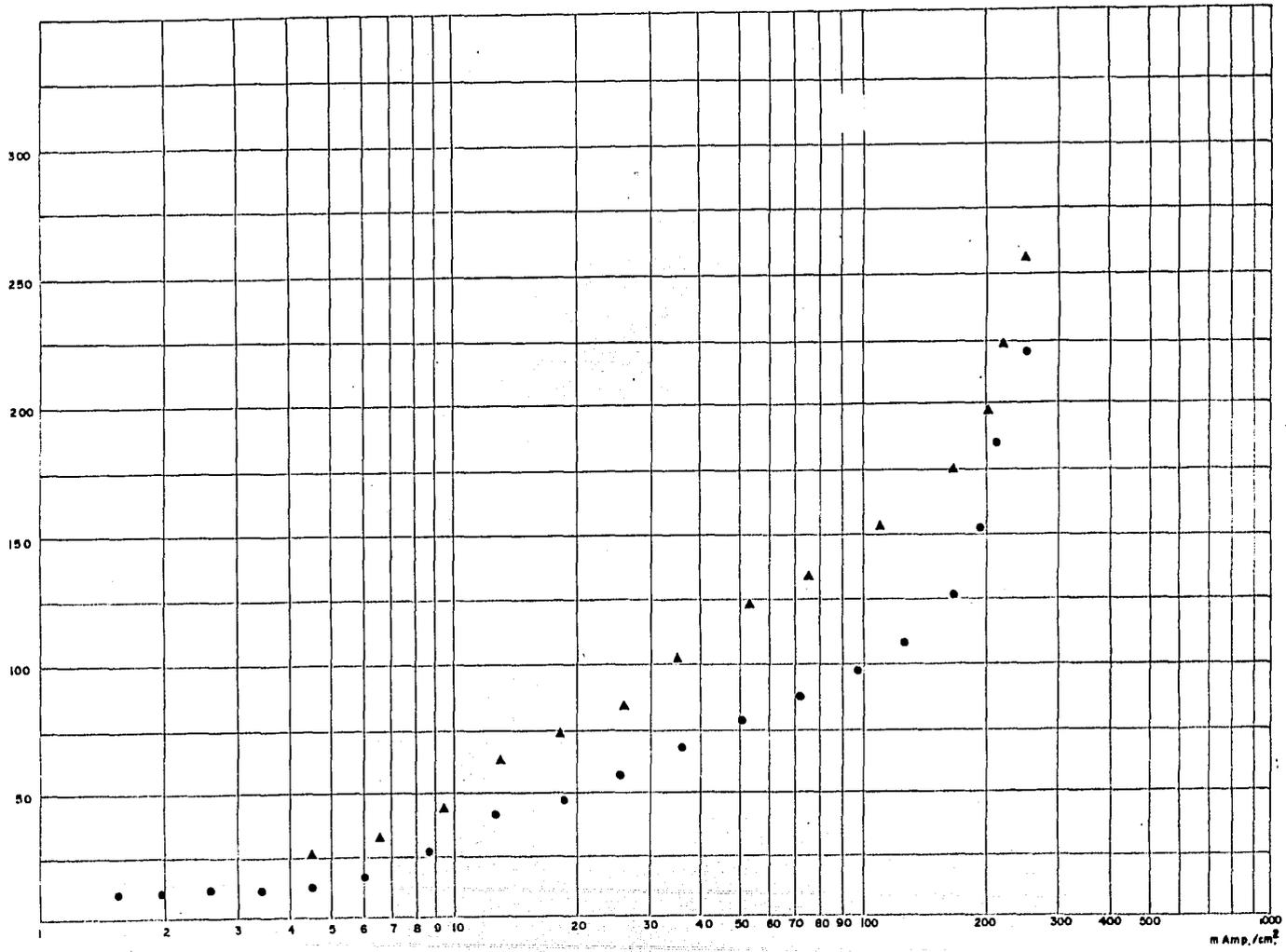
V.4 Etapa que controla la disolución de la aleación Zn - Al (21) - Cu (2) a bajos sobrepotenciales en medios ácidos.

Las figuras 38, 39, 40 y 41 muestran las velocidades de disolu--

Fig. 38

I Zinco en Acido Sulfurico 15% Aereado ▲
II Zinco en Acido Sulfurico 15% Deaereado ●

mV.



m Amp./cm²

Fig. 39

mV.

I Zinc en Acido Sulfurico 15% Aereado. ▲
II Zinc en Acido Sulfurico 15% Deaereado. ●

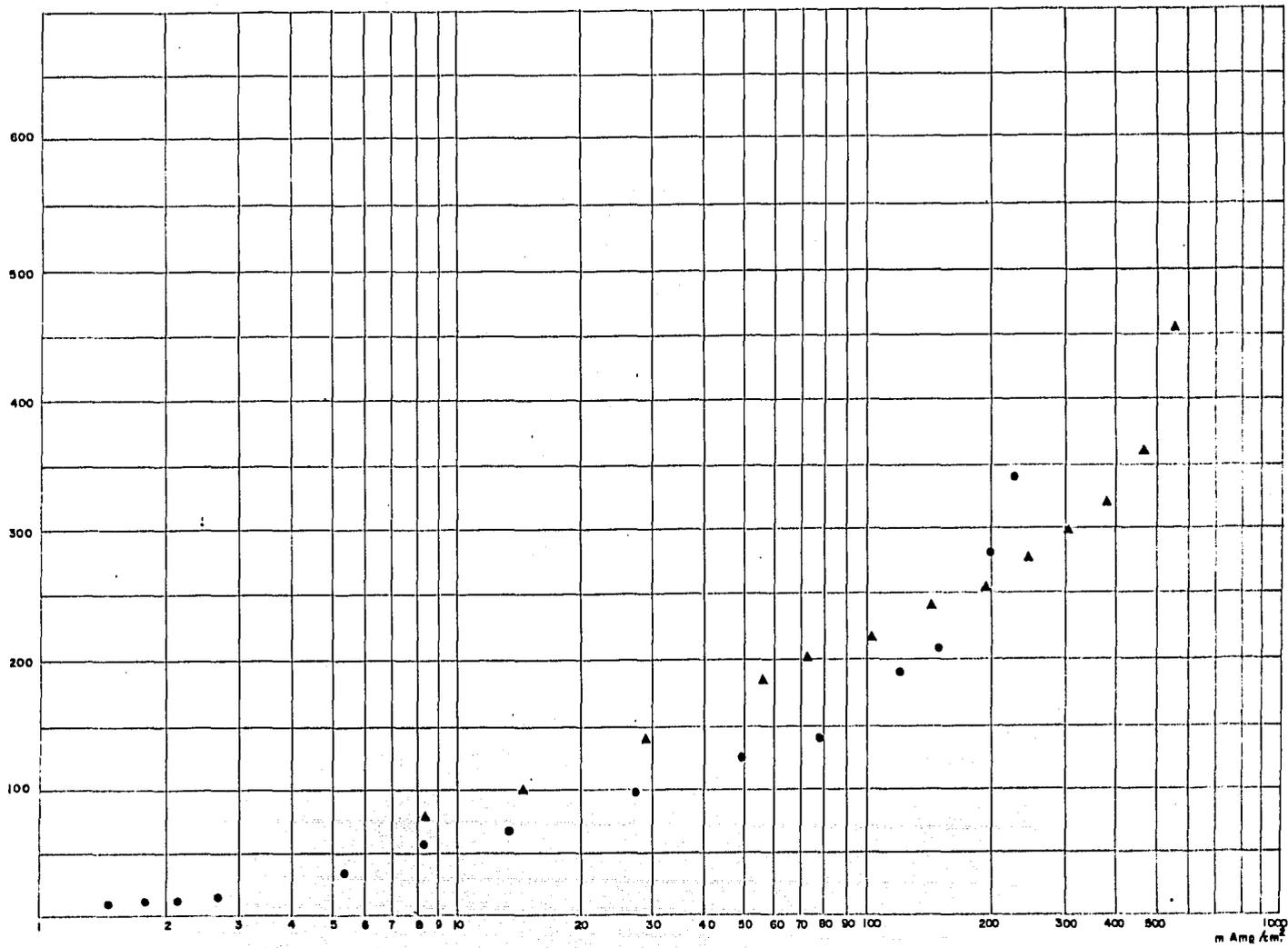
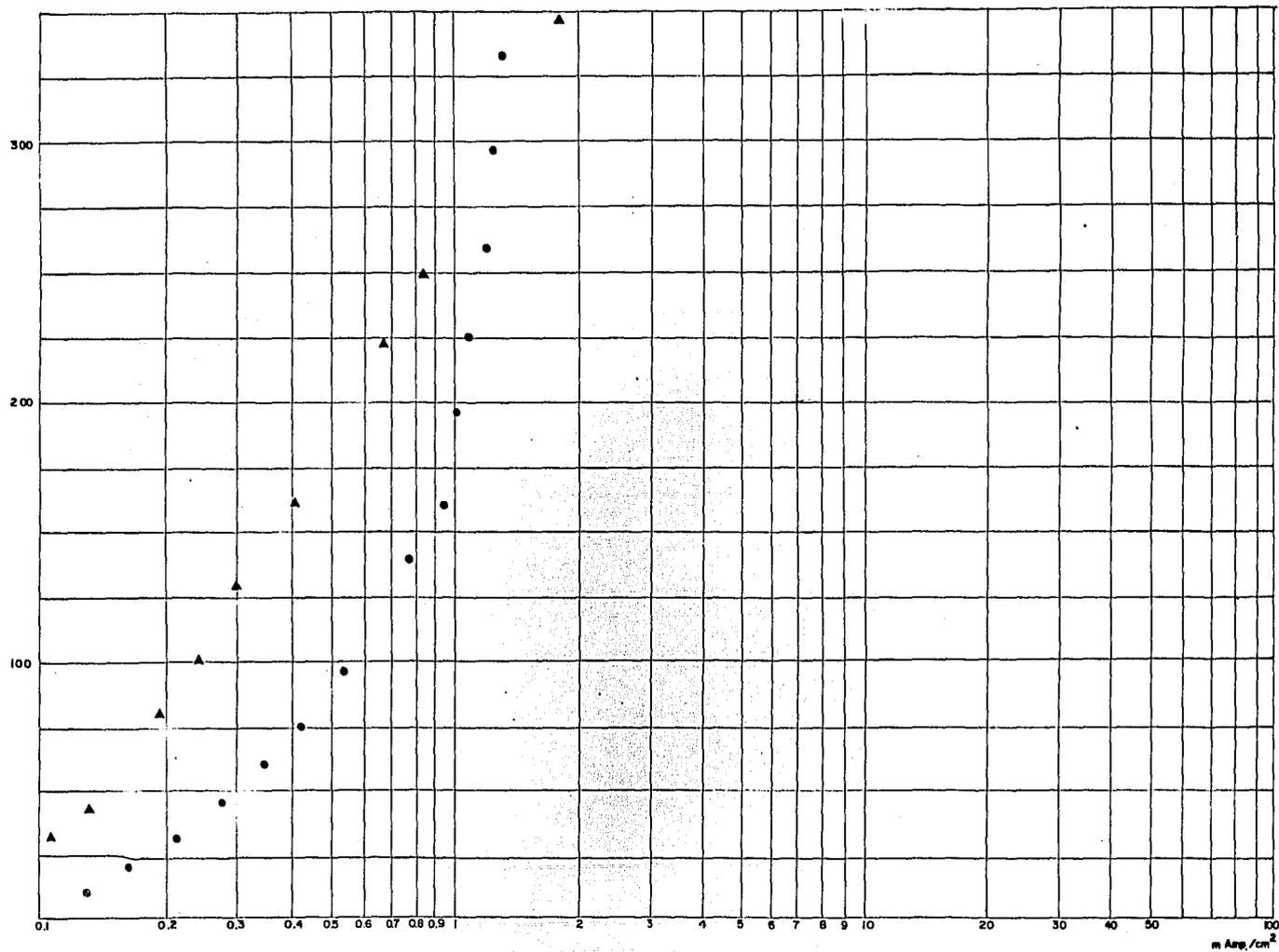


Fig. 40

I Aluminio en Acido Sulfurico 15% Aereado ▲
II Aluminio en Acido Sulfurico 15% Deaerado ●

mV.

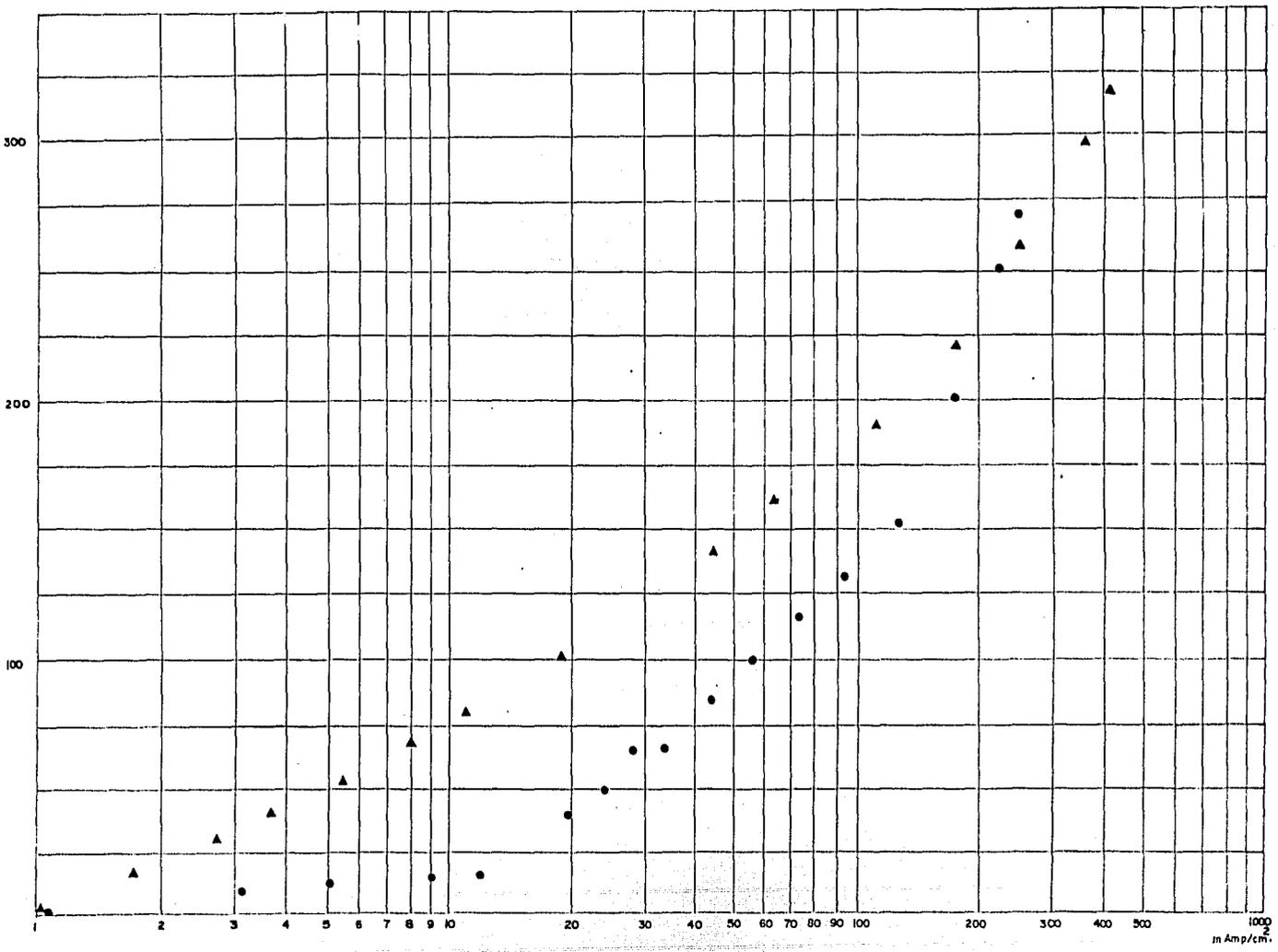


m Amp./cm²

Fig. 41

mV.

I Cobre en Acido Sulfurico 15% Aereado ▲
II Cobre en Acido Sulfurico 15% Desaereado ●



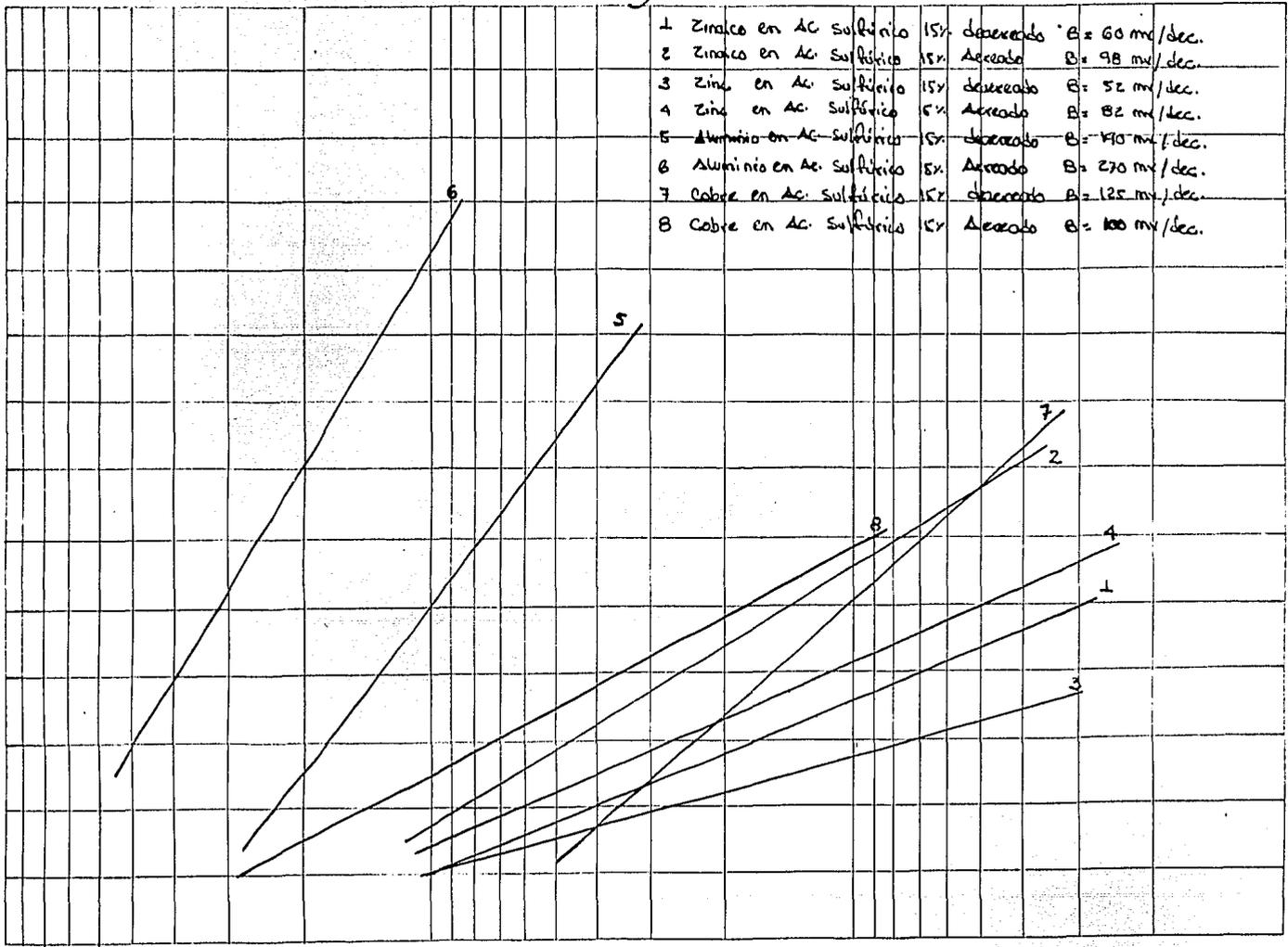
1000
mA/cm²

ción tanto de la aleación zinalco como de los componentes básicos de esta aleación en solución de ácido sulfúrico deaereado al 15% para valores de sobrepotencial anódico que no rebasen los 600 mv. Se observa que para valores de sobrepotencial más negativos que los valores de sobrepotencial a los cuales ocurren las corrientes anódicas críticas de pasivación, el zinc es el elemento que se disuelve más rápido (fig. 38) que el cobre o el aluminio. Los tres metales tienen prácticamente velocidades de disolución diferentes para sobrepotenciales menores que 600 mv. Así tenemos que en soluciones deaereadas, las pendientes de Tafel para las reacciones de disolución de zinalco, zinc, aluminio y cobre son respectivamente de 60, 52, 190 y 125 mv/década, mientras que en soluciones aereadas dichos valores son 98, 80, 270 y 100 mv/década respectivamente (fig. 42).

Las velocidades de disolución del metal zinc y la aleación zinalco son muy similares en el intervalo de potencial examinado bajo condiciones potenciodinámicas. Se puede observar que los datos de la fig. 42 que el parámetro cinético de la pendiente de Tafel para la disolución de la aleación es muy similar al parámetro de disolución del zinc graficado bajo las mismas condiciones (60 y 52 mv/década en soluciones deaereadas y 98 y 80 mv/década en soluciones aereadas respectivamente).

Los datos experimentales arriba reportados indican que la disolución anódica de la aleación zinalco está limitada por la etapa de disolución del constituyente zinc. Parece ser que las etapas iniciales de la disolución de la aleación, el zinc impone su velocidad de disolución más elevada, asumiendo el control del proceso anódico. Estudios recientes²⁵ han indicado efectivamente que la disolución de la aleación zinalco en -

1	Zinco en Ac. Sulfúrico	15%	decrecido	$B = 60$ mv/dec.
2	Zinco en Ac. Sulfúrico	15%	Acreado	$B = 98$ mv/dec.
3	Zinc en Ac. Sulfúrico	15%	decrecido	$B = 52$ mv/dec.
4	Zinc en Ac. Sulfúrico	5%	Acreado	$B = 82$ mv/dec.
5	Aluminio en Ac. Sulfúrico	15%	decrecido	$B = 110$ mv/dec.
6	Aluminio en Ac. Sulfúrico	15%	Acreado	$B = 270$ mv/dec.
7	Cobre en Ac. Sulfúrico	15%	decrecido	$B = 125$ mv/dec.
8	Cobre en Ac. Sulfúrico	15%	Acreado	$B = 100$ mv/dec.



Pendientes de Tafel

medios cloruro es controlada también por la disolución del zinc a través de la especie $Zn(OH)_4^{2-}$

V.5 Discusión de los posibles baños de anodizado propuestos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se han propuesto en este estudio dos baños de anodizado y las condiciones electroquímicas operacionales adecuadas para producir capas protectoras estables sobre la superficie de la aleación zinalco. Dichos baños son:

a) Un baño en ácido crómico al 3% con un potencial constante de -550 mv y un tiempo de 60 min a $T = 25^{\circ}C$.

b) Un baño de carbonatos - bicarbonatos 1N conteniendo cromatos en .01 molar, para un potencial constante de 2.1 volts anódicos a partir del potencial de reposo y un tiempo de una hora a $T = 25^{\circ}C$.

Estos baños fueron desarrollados a partir de información cinética obtenida previamente de curvas de polarización potenciodinámicas - (figs. 32 y 34).

La conclusión de estos baños propuestos es que ambos producen una capa protectora adecuada, la cual es físicamente estable y sobre todo con una buena resistencia a la corrosión. Cabe señalar que aunque dichas capas pasivas de aluminio obtenidas por los métodos clásicos sí presentan una resistencia superior a la capa de anodizado desarrollada a través del método descrito en la patente alemana²¹.

La tabla (8) del capítulo IV presenta las velocidades de corrosión en agua doméstica a $25^{\circ}C$ de los anodizados tanto del aluminio como

como el zinco en los distintos baños empleados. Es de notar la extraordinaria resistencia a la corrosión impartida por el baño de carbonatos-bicarbonatos 1 N con la adición de .01 molar de cromatos que es el solo 0.09 mA/cm², casi tan resistente que el Al anodizado.

C O N C L U S I O N E S .

1.- Los métodos convencionales para anodizar Al no pueden ser empleados para la aleación zinalco. Las capas anodizadas producidas en este último caso son inestables y nada resistentes a la corrosión.

2.- La conducta de disolución de la aleación zinalco en soluciones ácidas diluidas de ácido sulfúrico muestra la presencia de dos picos de oxidación los cuales se sugiere que están relacionados a las reacciones de disolución del zinc y cobre.

3.- La disolución del aluminio es tan insignificante en soluciones ácidas diluidas que su conducta de disolución en la aleación zinalco queda enmascarada por la de los componentes zinc y cobre.

4.- Existe un límite inferior en el contenido de aluminio en la aleación zinalco a partir del cual se comienza a percibir un efecto benéfico en la conducta de disolución de la aleación.

5.- Se ha demostrado en este estudio que un aumento de Cu en la aleación zinalco acelera la velocidad de disolución anódica en soluciones ácidas. La velocidad de corrosión de la aleación también se incrementa.

6.- En base a los estudios electroquímicos de la disolución del zinalco se concluye que ésta disolución es gobernada por la disolución del elemento zinc, en la aleación.

7.- Existe una relación proporcional entre el aumento de porcentaje de cobre y el aumento en la velocidad de corrosión del zinalco.

8.- Se proponen los baños de 1 N de carbonatos-bicarbonatos y .01 molar de cromatos a +1.2 v por encima del potencial de equilibrio y en ácido crómico 3% a -500 mv, como los adecuados para anodizar el zinalco.

R E F E R E N C I A S .

- 1.- Informe Anual, Instituto del Aluminio, A. C. México, D. F. 1981.
- 2.- G. Torres-Villaseñor. Memorias de la VII Conferencia Interamericana en Tecnología de Materiales, México, D. F., 1981.
- 3.- D.M.R. Tlapin, G.L. Dunlop, T.G. Langdon. Ann. Rev. Mater Sci. 9 (1979) 151.
- 4.- J. Negrete Sánchez. "Propiedades Mecánicas de Aleaciones Zn-Al en la región rica en Zinc". Tesis de Maestría, Dpto. de Ciencia de Materiales de la ESF y M del IPN.
- 5.- L. Valdés y G. Torres-Villaseñor, Memorias del VII Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería. Oaxaca, México.
- 6.- M. J. Stewart, Canadian Metallurgical Quarterly 12 (1973) 159.
- 7.- Dollar D., J.A. Clum and R.E. Miller, Corrosion Nace. 28 (1972) 296.
- 8.- A. Saénz, J. Negrete, L. Valdés, G. Torres: "Propiedades Superfísicas a temperatura ambiente de la aleación Zn-Al-Cu., Memoria IV. Encuentro de Investigaciones Metalúrgicas. Saltillo, Coah. 1982.
- 9.- ASTM, Anodized Aluminium (Symposium, Cleveland, 1965), ASTM Special Technical Publications. No. 388 (1965).

- 10.- W. Walkenhorst, Ein einfaches Verfahren Zur Herstellung Strukturloser Trägerschichten aus Aluminiumoxyd, Naturwiss, 34, 373 (1947).
- 11.- S. Tajima, Y. Itoh and T. Fukushima, Anodic Behavior of Higly Pure Aluminium in Organic Acid Bath. Denki Kagaku 23, 395 (1955).
- 12.- N.D. Pullen Brit. 49, 162 (Dec. 17 1934).
- 13.- N.D. Pullen, An anodic treatment for the production of aluminium - reflectors. J. Inst Metals 151 (1936).
- 14.- S. Tajima and M. Shimura, Statistical Analysis of Formation and Dissolution of Anodic Oxide Films on Aluminium. Denki Kagaku 32, 883 (1964).
- 15.- S. Tajima and M. Shimura Electroplating and Metal Finishing. Denki Kagaku, 17, 144 (1964).
- 16.- G.H. Kissin, ed; The Finishing of Aluminium, Reinhold, New York (1963)
- 17.- G.H. Kissin, B.E. Deal and R.V. Paulson, Anodizing Characteristic of Comercial Aluminium Alloys in Sulfuric Acid. Reinhold, New York (1963) pp 13-31.
- 18.--M.N. Tyukina Investigations of the Anodic Oxidation of Al-Cu Alloys in Sulfuric Acid, Zh. Prik. Khim 36, 338 (1968).
- 19.- A.F. Bogozavlevskij, Anodic Oxidation of Aluminium in an Ultrasonic Field, Zh. Prik. Khim. 37, 2256.
- 20.- V.F. Henley. "Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys" U.K. (1982).

- 10.- W. Walkenhorst, Ein einfaches Verfahren Zur Herstellung Strukturloser Trägerschichten aus Aluminiumoxyd, Naturwiss, 34, 373 (1947).
- 11.- S. Tajima, Y. Itoh and T. Fukushima, Anodic Behavior of Highly Pure Aluminium in Organic Acid Bath. Denki Kagaku 23, 395 (1955).
- 12.- N.D. Pullen Brit. 49, 162 (Dec. 17 1934).
- 13.- N.D. Pullen, An anodic treatment for the production of aluminium - reflectors. J. Inst Metals 151 (1936).
- 14.- S. Tajima and M. Shimura, Statistical Analysis of Formation and Dissolution of Anodic Oxide Films on Aluminium. Denki Kagaku 32, 883 (1964).
- 15.- S. Tajima and M. Shimura Electroplating and Metal Finishing. Denki Kagaku, 17, 144 (1964).
- 16.- G.H. Kissin, ed; The Finishing of Aluminium, Reinhold, New York (1963)
- 17.- G.H. Kissin, B.E. Deal and R.V. Paulson, Anodizing Characteristic of Commercial Aluminium Alloys in Sulfuric Acid. Reinhold, New York (1963) pp 13-31.
- 18.-M.N. Tyukina Investigations of the Anodic Oxidation of Al-Cu Alloys in Sulfuric Acid, Zh. Prik. Khim 36, 338 (1968).
- 19.- A.F. Bogozavlevskij, Anodic Oxidation of Aluminium in an Ultrasonic Field, Zh. Prik. Khim. 37, 2256.
- 20.- V.F. Henley. "Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys" U.K. (1982).

- 10.- W. Walkenhorst, Ein einfaches Verfahren Zur Herstellung Strukturloser Trägerschichten aus Aluminiumoxyd, Naturwiss, 34, 373 (1947).
- 11.- S. Tajima, Y. Itoh and T. Fukushima, Anodic Behavior of Higly Pure Aluminium in Organic Acid Bath. Denki Kagaku 23, 395 (1955).
- 12.- N.D. Pullen Brit. 49, 162 (Dec. 17 1934).
- 13.- N.D. Pullen, An anodic treatment for the production of aluminium - reflectors. J. Inst Metals 151 (1936).
- 14.- S. Tajima and M. Shimura, Statistical Analysis of Formation and Dissolution of Anodic Oxide Films on Aluminium. Denki Kagaku 32, 883 (1964).
- 15.- S. Tajima and M. Shimura Electroplating and Metal Finishing. Denki Kagaku, 17, 144 (1964).
- 16.- G.H. Kissin, ed; The Finishing of Aluminium, Reinhold, New York (1963)
- 17.- G.H. Kissin, B.E. Deal and R.V. Paulson, Anodizing Characteristic of Comercial Aluminium Alloys in Sulfuric Acid. Reinhold, New York (1963) pp 13-31.
- 18.--M.N. Tyukina Investigations of the Anodic Oxidation of Al-Cu Alloys in Sulfuric Acid, Zh. Prik. Khim 36, 338 (1968).
- 19.- A.F. Bogozavlevskij, Anodic Oxidation of Aluminium in an Ultrasonic Field, Zh. Prik. Khim. 37, 2256.
- 20.- V.F. Henley. "Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys" U.K. (1982).

- 10.- W. Walkenhorst, Ein einfaches Verfahren Zur Herstellung Strukturloser Trägerschichten aus Aluminiumoxyd, Naturwiss, 34, 373 (1947).
- 11.- S. Tajima, Y. Itoh and T. Fukushima, Anodic Behavior of Higly Pure Aluminium in Organic Acid Bath. Denki Kagaku 23, 395 (1955).
- 12.- N.D. Pullen Brit. 49, 162 (Dec. 17 1934).
- 13.- N.D. Pullen, An anodic treatment for the production of aluminium - reflectors. J. Inst Metals 151 (1936).
- 14.- S. Tajima and M. Shimura, Statistical Analysis of Formation and Dissolution of Anodic Oxide Films on Aluminium. Denki Kagaku 32, 883 (1964).
- 15.- S. Tajima and M. Shimura Electroplating and Metal Finishing. Denki Kagaku, 17, 144 (1964).
- 16.- G.H. Kissin, ed; The Finishing of Aluminium, Reinhold, New York (1963)
- 17.- G.H. Kissin, B.E. Deal and R.V. Paulson, Anodizing Characteristic of Comercial Aluminium Alloys in Sulfuric Acid. Reinhold, New York (1963) pp 13-31.
- 18.--M.N. Tyukina Investigations of the Anodic Oxidation of Al-Cu Alloys in Sulfuric Acid, Zh. Prik. Khim 36, 338 (1968).
- 19.- A.F. Bogozavlevskij, Anodic Oxidation of Aluminium in an Ultrasonic Field, Zh. Prik. Khim. 37, 2256.
- 20.- V.F. Henley, "Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys" U.K. (1982).

- 21.- Karl A. Brose. Verfahren Zur Oberflächenbehandlung Von Metallen, - insbesondere Zur Behandlung Von im Wesentlichen aus Zink und Aluminium bestehenden Legierungen. Patentanwalt No. 2204958.
- 22.- M. Pourbaix "Atlas of Pourbaix".
- 23.- R.L. Martin. Application of Electrochemical Polarization to Corrosion Problems. Petrolite Corporation, 1977.
- 24.- G. Torres "Posibilidad de sustituir al Aluminio" Al en LA. 1982.
- 25.- Eric Vargas, Jean Genesca. Depto. Metalurgia. Fac. Química. Tesis - Licenciatura 1985.
- 26.- J. Lara, E. Vargas, R. Rodríguez, J. Avila, J. Genesca "Corrosión de una aleación Zn - 22% Al - 1% Cu en agua de mar artificial". VI - - Asamblea General del CENIM Madrid España. 1985.