

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



CAPA DE BOEHMITA EN
EL ALUMINIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

AMELIA VELAZQUEZ DELGADO

México, D. F.

373

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CLAS Tesis
AÑO 1975
FECHA _____
PROC. 111

~~370~~ 319



QUINDÍO

	PRESIDENTE	MANUEL GAVALDON MONT
	VOCAL	ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
Jurado	SECRETARIO	GUILLERMO BARRAZA ORTEGA
	1er.SUPLENTE	EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ
	2do.SUPLENTE	MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

Sitio donde se desarrolló

el tema :

FACULTAD DE QUIMICA

Sustentante : AMELIA VELAZQUEZ DELGADO

Asesor : I. Q. MANUEL GAVALDON MONT

En memoria

de mi madre y amiga

Angela

Para mi padre

José Encarnación

A mis hermanos

Nelly

Ismael

Raúl

Enrique

Para mis maestros

Para mis amigos
y compañeros

Una de las numerosas aplicaciones del aluminio es la fabricación de utensilios de cocina, los cuales debido a las características del metal (buena conductividad térmica, peso ligero, agradable apariencia, durabilidad), tienen gran demanda en el mercado.

Para conservar esa agradable apariencia sin alterar el color del metal, se cuenta entre los métodos de protección del aluminio contra la corrosión, el método de formación de boehmita.

Con este método se logran capas incoloras y transparentes que además sirven para evitar el ennegrecimiento del aluminio, causado por el uso de aguas duras.

En este trabajo, se tratará de dar una idea general acerca del método, el cual consiste esencialmente en el reforzamiento de la película de óxido natural, mediante la acción del agua hirviente.

CONTENIDO

Aluminio y su comportamiento frente a la corrosión	7
Protección del aluminio contra la corrosión	11
Película natural del aluminio	16
Alúmina e hidratos de alúmina	19
Alúminas de transición	24
Boehmita	28
Formación de capas de boehmita	31
Determinación del espesor de la capa	35
Parte experimental	39
Conclusiones	61
Bibliografía	63

ALUMINIO Y SU COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSION

El aluminio fué obtenido por vez primera en 1808 por Davy, a partir de la alúmina.

El principal mineral del aluminio es la bauxita (óxido de aluminio hidratado), encontrándose también en minerales como el feldespato y la arcilla.

La obtención del aluminio es por electrólisis de la alúmina (previa extracción y purificación de la bauxita) disuelta en criolita fundida.

De su posición en la serie de los elementos según los potenciales electroquímicos (potencial normal frente al hidrógeno = -1.67 V, y también del valor de calor de formación de su óxido :

$2 \text{ Al } + 3 \text{ O } \rightarrow \text{ Al}_2 \text{ O}_3 + 380 \text{ kcal}$), se observa que el aluminio es un elemento activo y fácilmente oxidable.

Sin embargo, a pesar de esa actividad se presenta como un metal resistente a la corrosión (tanto en la forma de aluminio puro, como en sus aleaciones). Esta resistencia a la corrosión se atribuye a la capa de óxido (compacta e insoluble en agua) que cubre al aluminio.

Se denomina corrosión, al deterioro sufrido por un metal cuando reacciona al medio que lo rodea. Se puede subdividir en dos grupos principales: uniforme y local. La corrosión uniforme es la forma más común y la menos difícil de medir y controlar ; en cambio el segundo tipo se presenta en diversas formas de corrosión que son más difíciles de predecir y controlar.

Respecto al comportamiento del aluminio y sus aleaciones frente a la corrosión química, hay que tomar en cuenta varios factores entre los que figuran los siguientes :

1) Efecto de la composición. Se considera aluminio purísimo cuando contiene 99.99 % ó más de aluminio y aluminio puro cuando contiene de 99.0% a 99.8% de aluminio.

Cuanto más puro es el metal, tanto más resistente es a la corrosión, salvo casos especiales como

aquellos en los cuales ciertas impurezas aumentan la resistencia (como ocurre con la adición de magnesio como aleante, frente a soluciones alcalinas o de sal común).

Es decir, que si mediante aleaciones se consiguen nuevas propiedades, al mismo tiempo se baja la resistencia a la corrosión.

Cabe señalar que los estados heterogéneos del aluminio y sus aleaciones son más peligrosos que los homogéneos frente a la corrosión (ya que en los primeros, los elementos metálicos se encuentran sin disolver), por lo que pueden dar lugar al funcionamiento de pilas locales.

Por ejemplo, el silicio contenido en el aluminio y sus aleaciones, no ataca al metal si se encuentra disuelto. De lo contrario, se precipita del aluminio como elemento y fomenta la corrosión por su potencial más noble que el del aluminio.

Lo mismo sucede para el cobre, el cual afecta más en estado heterogéneo. El ataque es frecuentemente localizado y en los materiales que han recibido tratamiento térmico, la corrosión es a veces intercrystalina.

El cinc no es perjudicial cuando su contenido -

queda dentro de los límites permisibles de impureza.

El magnesio mejora la resistencia frente a soluciones alcalinas y de sal común. Sólo que se encuentre en elevada proporción, lo debilita frente a soluciones ácidas.

De los metales pesados, el plomo no es peligroso si su contenido queda (como en el caso del cinc), dentro de los límites permisibles de impureza.

2) Efecto de la superficie. Las películas de óxido que se forman sobre las aleaciones, son menos continuas que las formadas sobre el metal puro. Incluyen partículas de metales extraños, sobre las que puede iniciarse el ataque. Es especialmente peligrosa la presencia de partículas de metales más nobles sobre la superficie del aluminio, ya que por un lado dificultan la formación de una película de óxido homogénea, y por otro conducen a la formación de pilas locales en presencia de un electrólito.

Otros factores que afectan a la película son : temperatura, tiempo de ataque, deformación del material (por laminación, estirado, extrusión), frotamiento.

PROTECCION DEL ALUMINIO CONTRA LA CORROSION

Para evitar ó disminuir al menos, el ataque sobre el aluminio y sus aleaciones en condiciones _determinadas, se puede recurrir a los siguientes procedimientos :

- I Adición de inhibidores al medio agresivo.

- II Tratamiento superficial del metal para reforzar la capa de óxido mediante :
 - 1) Acción del agua hirviente ó del vapor, formación de boehmita (pág. 28)
 - 2) Oxidación química
 - 3) Cromatado
 - 4) Fosfatado

- 5) Protección anódica
- 6) Protección catódica
- 7) Barnices y pinturas

I Adición de inhibidores. Se utilizan en tratamientos de conversión química, en los que estabilizan la reacción, evitando una corrosión a expensas de la formación de la película. Se emplean también en funciones específicas, por ejemplo como refrigerantes de agua.

Cuando los productos de corrosión son poco solubles, el ataque de un electrólito puede inhibirse. Los inhibidores funcionan dando lugar a productos de reacción insolubles, ó bien son absorbidos fuertemente por la superficie metálica. Pueden ser anódicos ó catódicos.

Los inhibidores empleados en el aluminio son normalmente anódicos, empleándose tanto compuestos solubles como insolubles. Como ejemplos se tienen los cromatos de cinc, bario y estroncio.

2), 3), 4). Los procedimientos mediante oxidación química, cromatado y fosfatado se realizan por inmersión, proyección con brocha ó cepillo sobre el aluminio a diferentes temperaturas. Se emplean soluciones alcalinas ó ácidas, a las que se añaden

cromatos y fosfatos.

Las películas así obtenidas, presentan diversos colores (gris, amarillo, verde) debido a las sales utilizadas. Son más blandas y menos estables químicamente que las capas obtenidas por oxidación anódica. Se utilizan como base adherente para pinturas.

5) Protección anódica. La finalidad de la oxidación anódica ó electrolítica de las aleaciones de aluminio, consiste lo mismo que en la oxidación química, en la formación de una capa de óxido artificial.

La ejecución de los métodos de oxidación anódica exige en general el establecimiento de fuentes de corriente eléctrica y de instalaciones especiales.

El método usado más frecuentemente es el método G.S., en el cual las piezas a oxidar son sometidas a la corriente eléctrica continua (por ejemplo en un electrólito que contenga ácido sulfúrico), conectándolas al polo positivo de la fuente de corriente formando los ánodos. De aquí también el nombre de oxidación anódica.

Como electrólitos además del ácido sulfúrico, se usan el ácido oxálico, ó también el ácido crómico, con diferentes adiciones.

6) Protección catódica. Cuando una corriente eléctrica circula entre el ánodo y el cátodo en la superficie de un metal que se corroe, mientras más grande es la corriente más rápido se corroen las áreas anódicas. La protección catódica consiste en aplicar una corriente opuesta para nulificar la corrosión.

Para proteger el aluminio se emplea como ánodo al magnesio y también a veces el cinc.

7) Barnices y pinturas. Se pueden emplear después de un tratamiento químico ó electrolítico de la superficie.

Respecto a la naturaleza de las películas obtenidas por los procesos indicados, se ha observado que el tratamiento químico aumenta el caráctercrystalino de la estructura, en tanto que el tratamiento anódico eleva principalmente la estructuraamorfa de la película.

La naturaleza amorfa de estas películas ha sido indicada por un exámen de rayos X sobre aluminio de alta pureza. En ese exámen se sugiere también una diferencia entre las películas anódicas obtenidas en diferente electrólito. Por ejemplo, la película obtenida en ácido crómico es prácticamente anhidra, en tanto que el análisis de las películas obtenidas en ácidos oxálico y sulfúrico pone de manifiesto la presencia de agua.

Se ha observado que la contaminación de las películas anódicas por el ácido del anodizado, es más fuerte en las películas formadas en ácidos oxálico y sulfúrico que en los electrólitos conteniendo ácido crómico. Los resultados comparativos indican la presencia de un 3 % de ácido oxálico y un 13 % de sulfato, respectivamente, en tanto que la película formada con ácido crómico contiene 0.1 % de cromo.

PELICULA NATURAL DE ALUMINIO (ALUMINA)

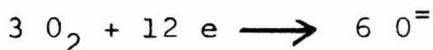
Cuando el aluminio recientemente cortado se expone a la atmósfera, se cubre inmediatamente de una fina película de óxido, la cual es producidau por la reacción del aluminio con el oxígeno del aire (por lo que también recibe el nombre de pelícuula de óxido del aire). Este óxido corresponde a la alúmina ($Al_2 O_3$).

Los informes acerca de la estructura de la pelíucula indican que es amorfa.

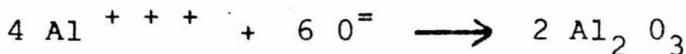
La película de óxido natural de aproximadamente 0.01 micra, es incolora, puede conducir la electriucidad y funcionar así como electrodo (pudiendo indicar potenciales oxidantes y reductores de una solución) en medidas de potencial.

La rotura de la película se puede ocasionar por

varios procedimientos, por ejemplo mecánicamente. Su reaparición normalmente es instantánea y tiene lugar de acuerdo a las siguientes reacciones :



Suponiendo que el $O^=$ pueda existir en la película, los dos productos iónicos se difunden a través de la pequeña distancia que separa el ánodo del cátodo, y se combinan para dar el óxido :



Se ha encontrado que la velocidad de formación de la película sigue una ley exponencial.

La importancia del oxígeno en el aumento del valor protector de la capa de óxido en solución alcalina, se puso de manifiesto cuando el aluminio de 99.9 % de pureza se sumergió (después de haberle decapado para eliminar la película de alúmina) en hidróxido de amonio en presencia de aire, observándose que la velocidad de ataque decae a proporcio

nes mínimas en el transcurso de unos días.

Se ha llegado a la conclusión de que la película de óxido natural consiste en una capa de alúmina, cuyo espesor depende de la temperatura (por ejemplo la película de la fundición ó la que se forma cuando las chapas se calientan al rojo), a la cual se ha llamado capa barrera, y que el óxido formado térmicamente llamado boehmita consiste en una capa porosa que se forma por la acción de la humedad y la temperatura sobre la capa barrera.

ALUMINA E HIDRATOS DE ALUMINA

La alúmina e hidratos de alúmina han sido objeto de varias investigaciones por su importancia comercial e interés científico.

Un óxido importante del aluminio es el trióxido (Al_2O_3), el cual recibe el nombre de alúmina.

Se encuentra ampliamente distribuída en la naturaleza en combinación con la sílice (por ejemplo en la arcilla, la cual es importante en la fabricación de cerámica). Cristalina constituye en la naturaleza el corindón (este mineral es la sustancia más dura, exceptuando el diamante).

El corindón y el corindón impuro (esmeril), se emplean como abrasivos. Las piedras preciosas son también corindón (en forma cristalina, conteniendo además pequeñas cantidades de otros óxidos metáli-

cos).

Los cristales sintéticos de corindón usados como abrasivos, se designan como óxido de aluminio ó se venden bajo nombres comerciales. Generalmente, como polvo se le denomina alúmina.

La alúmina se puede obtener en forma pura a partir de la bauxita (a través de la solución de aluminato de sodio, obtenida por digestión de la bauxita con solución de sosa cáustica). También se obtiene alúmina por combustión del aluminio ó por calcinación del hidróxido.

Es de color blanco, amorfa, insoluble en agua. Finamente dividida (alúmina activa), se usa como agente deshidratante y como catalizador.

Existen también las formas hidratadas de la alúmina, las cuales constituyen minerales que corresponden al trihidrato y al monohidrato (con dos formas cristalinas cada uno).

Una de las formas trihidratadas aparece en la naturaleza como gibsita ó hidrargilita, la cual es también encontrada en algunos tipos de bauxitas (bauxita de la India y bauxita de Malaya).

La gibsita corresponde al gama trihidrato



Otra forma trihidratada de alúmina es el alfa trihidrato de alúmina ó bayerita ($\alpha \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2 \text{ O}$).

Respecto a la forma monohidratada de la alúmina, existe una designada como diáspora, correspondiente al alfa monohidrato ($\alpha \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{ O}$), la cual se encuentra por ejemplo en la alúmina arcillosa del norte de China.

La segunda forma monohidratada recibe el nombre de boehmita, la cual corresponde al gama monohidrato ($\gamma \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{ O}$), se encuentra en algunos tipos de bauxitas (francesas principalmente).

Respecto a la bauxita, se le considera como óxido de aluminio hidratado. Puede darse el caso de que no sea una verdadera especie mineral, sino una variedad del tipo de la diáspora ó de la gibsitita, impurificada por hierro y otros minerales.

Mediante investigaciones se ha encontrado, que de acuerdo al procedimiento seguido, diversas formas de hidróxido de aluminio pueden ser obtenidas de una solución álcali - aluminato.

Se tiene así por ejemplo, que la rápida introducción de dióxido de carbono en la solución de aluminato diluida, produce hidróxido de aluminio amorfo.

Si por el contrario, el dióxido de carbono se hace pasar con lentitud a temperatura ordinaria en la solución de aluminato, se obtiene en pocos días bayerita.

Si además se hace pasar lentamente el dióxido de carbono a temperatura ordinaria, el envase conteniendo la solución de aluminato permanece expuesto al aire, se obtiene entonces gibsita. También puede obtenerse gibsita en una forma más rápida, haciendo pasar el dióxido de carbono en una solución de aluminato calentada a $96 - 100^{\circ}\text{C}$.

La boehmita se puede obtener por calentamiento de gibsita en solución de sosa a 170°C durante 20 horas.

También se puede obtener boehmita a partir de la gibsita, cuando ésta se calienta en aire a 600°C y, el producto deshidratado es entonces digerido en agua con sosa a 150°C durante 15 horas.

Cuando el trihidrato se calienta bajo presión, el tiempo de conversión se reduce, lo cual fué ob-

servado por Böhm, quien encontró que el gel de alúmina se convierte en el monohidrato (boehmita), cuando es calentado bajo presión en presencia de agua ó solución de amoníaco. Lo anterior también ha sido estudiado por otros autores, quienes obtuvieron boehmita por calentamiento de una mezcla de bayerita y gibsita en un autoclave en presencia de agua a 200°C durante dos horas.

Se observó sin embargo, que la velocidad de conversión de la bayerita en boehmita era mayor que la de la hidrargilita en boehmita, lo cual se atribuye a la naturaleza más inestable de la bayerita comparada con la gibsita. La bayerita y la gibsita, fueron preparadas por precipitación de solución de aluminato con dióxido de carbono.

Respecto al alfa monohidrato ó diáspora, se ha encontrado mediante experimentos hidrotérmicos que sólo puede ser obtenido si el material que inicia la reacción es sembrado con una pequeña cantidad de diáspora natural. En caso contrario se obtiene boehmita preferentemente (a lo cual no han podido encontrar explicación los autores).

ALUMINAS DE TRANSICION

Las alúminas de transición son obtenidas por _ deshidratación de los hidratos de alúmina (gibsi- ta, bayerita, boehmita, diáspora), de acuerdo a va- rias secuencias de descomposición.

Entre las razones para el interés en este cam- po, se tienen las grandes áreas superficiales y _ las propiedades catalíticas mostradas por las alú- minas de transición.

La activación es producida por calentamiento de los trihidratos ó del monohidrato de alúmina res- - pectivamente, a temperaturas que se encuentran en- tre 500 - 900°C.

Las principales alúminas de transición usadas _ en catalizadores son las especies η , γ .

Las especies se caracterizan por las dimensiones de la célula unidad y por algunas indicaciones de su sistema cristalográfico.

El estado microcristalino de estas sustancias y la baja calidad de sus patrones de difracción de rayos X, impide la aplicación de otros métodos de determinación. Por otra parte, algunas investigaciones han mostrado que la combinación de factores como velocidad de calentamiento, tipo de partícula y presión, producen varias secuencias de descomposición y de este modo complicadas mezclas de formas de transición.

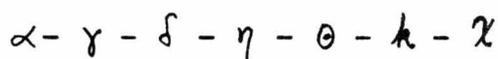
Existe un trabajo acerca de las alúminas η y γ , en donde se ha llegado a la conclusión de que la alúmina η difiere de la alúmina γ en su distribución tipo poroso y además en el hecho de que el contenido de agua en la alúmina γ es mayor que en la alúmina η .

Estas observaciones sugieren diferenciación estructural, sin embargo, el conocimiento acerca de estas estructuras es pobre.

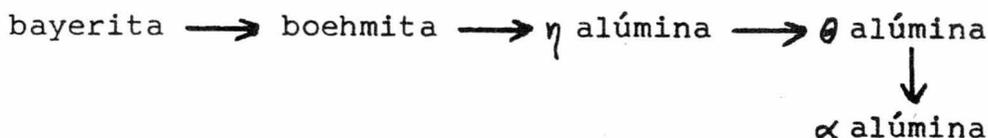
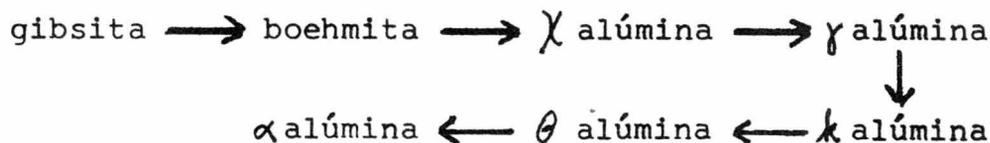
Mediante otras experiencias se ha llegado al conocimiento de siete formas cristalinas de alúmina anhidra, como productos de descomposición térmica de los hidratos de alúmina. Para ello, las mues--

tras de hidrato de alúmina fueron preparadas en la forma siguiente: por precipitación de solución de aluminato de sodio en el caso de los trihidratos, la boehmita fué preparada por digestión de gibsita en agua a 200°C y, como muestra de diáspora se utilizó una muestra natural.

Las alúminas encontradas son :



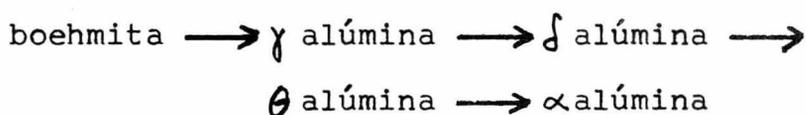
Las secuencias de las transformaciones que ocurren en aire seco ó en vapor, cuando los trihidratos de alúmina son calentados a temperaturas sucesivamente altas son :



Es decir, que el mecanismo de transformación de

los trihidratos es que ambos pierden agua con formación de boehmita y después prosiguen las transformaciones conforme la temperatura es aumentada.

Se ha encontrado que la boehmita cuando es obtenida a partir de la gibsita produce por deshidratación :



La diáspora se transforma directamente a alfa alúmina.

Se ha observado que las temperaturas de transformación de los hidratos de alúmina dependen del hidrato de que se trate y de su pureza. Por otra parte, aunque las alúminas resultantes del calentamiento son consideradas como anhidras, contienen una pequeña cantidad de agua. Respecto a su estructura, las alúminas η , γ poseen estructura cúbica; y la alúmina alfa es romboédrica.

B O E H M I T A

- A) Antecedente histórico
- B) Formación de capas de boehmita
- C) Determinación del espesor de la capa
- D) Campos de aplicación

A) Antecedente histórico. Böhm, junto con otros investigadores habían observado ya por 1924, que a alta temperatura el hidróxido de aluminio precipitado de una solución de sulfato de aluminio con hidróxido de amonio, daba un diagrama de rayos X desconocido hasta el momento.

Un año más tarde, Böhm publicó la reproducción de una fotografía de rayos X, la cual mostraba la red de un hidróxido de aluminio muy puro, el cual

difería tanto del de la diáspora como del trihidrato y del óxido de aluminio; con la composición $Al_2 O_3 \cdot H_2 O$

Una preparación idéntica a ésta, fué obtenida por Böhm a partir de diversas preparaciones de hidróxido de aluminio en un autoclave con vapor sobrecalentado a $200^{\circ}C$ la cual, fué denominada como isómero de la diáspora.

Más tarde se observó que ésto no sucede con la bauxita mineral encontrada en la naturaleza, la cual contiene este monohidrato como el compuesto de aluminio predominante y que puede contener otros hidratos como la diáspora y la gibsite.

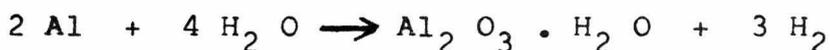
Por ello, a sugerencia de otro investigador, a este isómero de la diáspora descubierto por Böhm, le fué dado el nombre de boehmita.

De acuerdo con la designación de otro investigador acerca de los hidróxidos de aluminio, se tiene que aquellos hidróxidos de aluminio que por eliminación de agua dan el γ óxido se denominan γ óxidos. A este grupo pertenecen la boehmita, la gibsite y la bayerita. En cambio, los hidróxidos de aluminio que por eliminación de agua dan alfa alúmina se denominan como pertenecientes a las series

alfa, lo cual es observado solamente en el caso de la diáspora.

B) Formación de capas de boehmita

Mientras que por reacción de agua fría sobre las superficies de aluminio se forma el alfa trihidrato ó bayerita ($\alpha \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$), por la acción del agua hirviente ó del vapor se forma boehmita e hidrógeno :



La capa de boehmita crece de forma análoga a como lo hace la película de óxido que cubre al aluminio (por ello las capas de boehmita son clasificadas como pertenecientes al grupo " capas de óxido natural de elevado grosor ").

Ellas son así descritas porque no hay línea divisoria pronunciada entre las capas naturales(las cuales son hidratadas accidentalmente, como es el caso del aluminio expuesto al medio ambiente), y aquellas capas donde la hidratación es obtenida intencionalmente, como es el caso de las capas de boehmita. El resultado final del tratamiento con agua hirviente es la formación de capas de boehmita con espesores hasta de dos micras.

Es decir, que las películas de boehmita pueden superar ampliamente el espesor de la película de óxido natural (aproximadamente 0.01 micras).

La boehmita es cristalina, mientras que las capas de óxido producidas electrolíticamente son amorfas. Posee estructura rómbica (la cual fué obtenida por comparación de los valores obtenidos por difracción electrónica con los apuntados en el A.S.T.M.).

Las capas de boehmita son incoloras, insípidas y completamente inocuas desde el punto de vista higiénico.

La inmersión de aluminio anodizado en agua hirviente ha sido ampliamente usada como un método para sellar películas producidas anódicamente, denominándose película selladora a la película obtenida en esta forma.

Respecto al por qué el tratamiento con agua hirviente puede aumentar la protección, existen trabajos que atribuyen el aumento de protección a un bloqueo de los poros.

Este bloqueo puede ser causado por hinchazón de la película ya existente a través de la hidratación de la alúmina ó por precipitación de boehmita

en los poros.

Mediante algunas investigaciones, se ha observado que la boehmita se encuentra presente en las superficies después de la inmersión en agua hirviente.

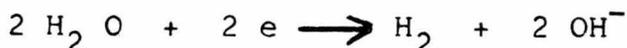
Esas investigaciones muestran que el agua hirviendo sobre la superficie del aluminio (después de haberla limpiado) produce burbujas de gas (hidrógeno) y también una sustancia cristalina detectada por difracción de electrones como boehmita.

Además se indica que la boehmita surge por combinación de los iones aluminio y los iones hidroxilo que se encuentran en movimiento sobre la superficie del metal, efectuándose las siguientes reacciones :

- 1) Ataque anódico sobre el metal, abajo del óxido.



- 2) Producción de hidrógeno a la interfase óxido-líquido.



- 3) Precipitación, donde los iones se encuentran.



La primera reacción ocurre en los poros de la capa ya existente de óxido y más tarde en el exterior de la superficie.

Considerando que el tamaño de un ion aluminio es menor que el de un ion hidroxilo, la migración de aniones hacia dentro es menos probable que la migración de cationes hacia el exterior.

Es decir, que el hecho de que la boehmita aparezca en la superficie exterior de la película ya existente amorfa, hace notorio el tipo de movimiento exterior. La fuerza motora es proporcionada por la fuerza electromotriz de la relación aluminio / celda de hidrógeno.

C) Determinación del espesor de la capa.

1) . Método microscópico. Estos métodos actúan con la máxima exactitud, si bien exigen instalaciones costosas.

Se trata en este caso de una determinación óptica de los espesores de las capas (de las secciones transversales) con ayuda de un micrómetro ocular, que exige destruir la pieza al realizar el ensayo, ó mediante el método de estratificación ó de las diferencias.

En este caso se enfoca el microscopio una vez sobre la cara superior de la capa de óxido y la otra en la cara inferior de la misma. La diferencia de las dos posiciones, es decir, el espesor de las capas puede deducirse de la lectura del tornillo micrométrico del microscopio.

2) Ensayo por perforación eléctrica. Los resultados dependen de varios factores como por ejemplo , del material, la estructura de la capa, la humedad del aire.

3) Por aumento de peso. El espesor de la capa se deduce a partir de la diferencia de peso.

Cálculo del peso de la capa :

Fórmula $G = g \cdot 1.82$

en donde $G =$ peso de la capa (g)

$g =$ diferencia de peso (g)

Cálculo del espesor de la capa a partir de su peso

Fórmula $d = \frac{G \cdot 10}{F \cdot s}$

en donde $d =$ espesor de la capa (micras)

$F =$ área cubierta por la capa (cm^2)

$s =$ peso específico del óxido (g/cm^3)

4) Ensayo basado en la inducción eléctrica. Un aparato basado en la inducción eléctrica es el Isómetro.

Utiliza varias bobinas de contacto que son recorridas por una corriente de alta frecuencia. El

campo de corriente alterna que se produce bajo la influencia de esta corriente, actúa a su vez sobre las bobinas del aparato, tanto más débilmente cuanto mayor sea la distancia entre la microbobina y la superficie metálica, es decir, cuanto más gruesa sea la capa de óxido aislante.

El espesor de la capa puede leerse directamente en la escala del aparato, el cual milésimas de milímetro (micras).

En las superficies curvas se corrige la lectura, siendo esta corrección dependiente del radio de curvatura. En ciertos casos conviene realizar varias medidas en la misma pieza, tomando después el valor promedio.

D) Campos de aplicación.

Las capas de boehmita ofrecen ventajas en casos en los que la estabilidad química de la capa de óxido producida por el aire es insuficiente.

Por ejemplo, protegen en las atmósferas industriales ligeramente agresivas, evitan el ennegrecimiento causado por aguas duras, se utiliza en la industria del hule (como agente coagulante para el látex), como soporte inerte, para blanquear aceites vegetales, para cosméticos (la boehmita de Du Pont es llamada alúmina coloidal), para obtener catalizadores (alúminas de transición).

PARTE EXPERIMENTAL

Se puede obtener boehmita por deshidratación de los trihidratos de alúmina (gibbsite y bayerita), ó por acción del agua hirviente.

La obtención de boehmita en los experimentos_ realizados en el laboratorio, fué por acción del a gua hirviente sobre el aluminio :



Las experiencias realizadas fueron con el objeto de observar la influencia de algunos factores_ (tiempo de tratamiento, tipo de agua, pH, pureza), en el grosor de la capa de boehmita :

PARTE EXPERIMENTAL

Se puede obtener boehmita por deshidratación de los trihidratos de alúmina (gibsita y bayerita), ó por acción del agua hirviente.

La obtención de boehmita en los experimentos realizados en el laboratorio, fué por acción del agua hirviente sobre el aluminio :



Las experiencias realizadas fueron con el objeto de observar la influencia de algunos factores (tiempo de tratamiento, tipo de agua, pH, pureza), en el grosor de la capa de boehmita :

- A Efecto del tiempo de tratamiento
- B Efecto del tipo de agua
- C Efecto del pH
- D Efecto de la pureza

Se utilizaron los siguientes tipos de aluminio: aluminio de 99.8 % de pureza, aluminio 5005 y aluminio 3003.

Estos tres tipos de aluminio poseen las especificaciones siguientes :

- | | |
|------------------------|---|
| Al de 99.8 % de pureza | Pertenece a las series 1000. Hierro y silicio son sus principales impurezas. Estas aleaciones se caracterizan por la elevada resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, débiles propiedades mecánicas y facilidad de moldeo. Posee muchas aplicaciones, especialmente en los campos eléctrico y químico. |
| Al 5005 | El magnesio es su principal elemento aleante, el cual actúa como |

endurecedor. Posee buenas características de soldadura y resistencia a la corrosión en atmósfera marina. Se utiliza como material arquitectónico, para conductores eléctricos, para recipientes.

Al 3003

El manganeso es su principal elemento aleante. Esta aleación es muy usada en aplicaciones que requieren de moderada fuerza y facilidad de moldeo. Se utiliza para utensilios de cocina, tanques de almacenamiento y equipo.

Las muestras consistieron en pequeñas láminas rectangulares de dimensiones : 11.6 cm (largo), 3.4 cm (ancho), 0.07 cm (espesor).

Para obtener el espesor de la capa de boehmita se utilizó el método por aumento de peso, en donde el espesor de la capa se deduce a partir de la diferencia de peso (antes y después del tratamiento) Para ello se hicieron los cálculos basados en las siguientes fórmulas :

Cálculo del peso de la capa :

Fórmula $G = g \cdot 1.82$

G = peso de la capa (g)

g = diferencia de peso (g)

Cálculo del espesor de la capa a partir de su peso :

Fórmula $d = \frac{G \cdot 10}{F \cdot s}$

en donde d = espesor de la capa (micras)

F = área cubierta por la capa
(80.98 cm²)

s = peso específico de la boehmita
(3.41 g/cm³)

Los valores promedio del espesor de la capa de boehmita formada en aluminio de 99.8 % de pureza, obtenidos en cada una de las experiencias (TABLAS: A.2; B.2; C.2; D.2), se reunieron en una gráfica final.

TRATAMIENTO PREVIO

Para que la capa de boehmita fuera homogénea, se les aplicó primero un decapado a las muestras.

El tipo de decapado utilizado, fué el de hidróxido de sodio. Para ello se prepararon dos soluciones (una de hidróxido de sodio al 5 % y otra de ácido nítrico al 50 %).

El decapado se realizó a temperatura ambiente en la siguiente forma :

Las muestras después de desengrasarse con acetona, se sumergieron en la solución de hidróxido de sodio durante dos minutos, lavándose entonces con agua. Después de secar las muestras, se introdujeron en la solución de ácido nítrico durante treinta segundos, siendo lavadas nuevamente y luego secadas.

A EFECTO DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO

Para observar la influencia del tiempo de tratamiento en el grosor de la capa de boehmita, se utilizó aluminio de 99.8 % de pureza y agua destilada (pH de 5.9) hirviente.

Para ello las muestras (previo tratamiento) se pesaron y cuando el agua destilada estaba hirviendo se sumergieron todas las muestras, sacándose dos cada hora (el tiempo total de tratamiento fué de seis horas).

Se pesaron nuevamente y se calculó entonces el espesor de la capa de boehmita, de acuerdo con la fórmula señalada.

Los resultados se reúnen en la TABLA A.1 y, los valores promedio en la TABLA A.2

TABLA A.1 Espesor capa de boehmita - Tiempo de tratamiento

Tiempo (h)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
1	8.8463	8.8503	0.004	0.263632
1	9.193	9.1972	0.0042	0.2768136
2	8.9254	8.9304	0.005	0.39954
2	8.8512	8.856	0.0048	0.316358
3	8.904	8.9104	0.0064	0.4218112
3	9.1425	9.1487	0.0062	0.4086296
4	9.3403	9.3467	0.0064	0.4218112
4	9.2014	9.208	0.0066	0.4349928
5	9.4015	9.409	0.0075	0.49431

5	9.3203	9.3268	0.0065	0.428402
6	8.903	8.9105	0.0075	0.494331
6	8.7901	8.798	0.0079	0.5206673

TABLA A.2 Espesor promedio capa de boehmita - Tiempo de tratamiento

Tiempo (h)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
1	9.0196	9.0237	0.0041	0.27022
2	8.8883	8.8932	0.0049	0.322949
3	9.02325	9.02955	0.0063	0.4152204
4	9.27085	9.27735	0.0065	0.428402
5	9.3609	9.3679	0.007	0.461356
6	8.8465	8.8542	0.0077	0.5074916

B EFECTO DEL TIPO DE AGUA

Para observar la influencia del tipo de agua en el grosor de la capa de boehmita, se utilizó a aluminio de 99.8 % de pureza y agua potable(pH de 7.5) hirviente, realizándose el experimento en igual forma que el de agua destilada.

Los resultados se reúnen en la TABLA B.1 y, los valores promedio en la TABLA B.2

TABLA B.1 Espesor capa de boehmita - Tipo de agua

Tiempo (h)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
1	9.1412	9.145	0.0038	0.2504504
1	8.945	8.9492	0.0042	0.2768136
2	8.76	8.765	0.005	0.32954
2	8.8014	8.806	0.0046	0.3031768
3	9.1529	9.159	0.0061	0.402038
3	8.8133	8.82	0.0067	0.4415836
4	9.17205	9.17875	0.0067	0.4415836
4	9.1229	9.13	0.0071	0.4679468

TABLA B.2 Espesor promedio capa de boehmita - Tipo de agua

Tiempo	Peso Inicial	Peso Final	Diferencia de peso	Espesor de la capa
(h)	(g)	(g)	(g)	(micras)
1	9.0431	9.0471	0.004	0.26362
2	8.7807	8.7855	0.0048	0.3163584
3	8.9831	8.9895	0.0064	0.4218112
4	9.14747	9.1543	0.0069	0.4547652

C EFECTO DEL pH

Otra experiencia fué realizada para observar la influencia del pH en el grosor de la capa de boehmita, para lo cual se utilizó aluminio de 99.8% de pureza e hidróxido de amonio (0.1 N).

El pH de la solución fué de 10 (antes de hervir las muestras) y posteriormente de 6 (al final del tratamiento).

Los resultados se reúnen en la TABLA C.1 y, los valores promedio en la TABLA C.2

TABLA C.1 Espesor capa de boehmita - pH

Tiempo (h)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
1	9.3204	9.326	0.0056	0.3690848
1	8.9552	8.9604	0.0052	0.3427216
2	8.9432	8.95	0.0068	0.4481744
2	8.8415	8.8479	0.0064	0.4218112
3	9.10295	9.11009	0.00714	0.47058312
3	8.8238	8.8307	0.0069	0.4547652
4	9.1592	9.1672	0.008	0.527264
4	9.3122	9.32	0.0078	0.5140824

TABLA C.2 Espesor promedio capa de boehmita - pH

Tiempo (h)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
1	9.1378	9.1432	0.0054	0.3559032
2	8.8923	8.8989	0.0066	0.434928
3	8.96337	8.97039	0.00702	0.4626741
4	9.2357	9.2436	0.0079	0.520673

D EFECTO DE LA PUREZA DEL METAL

Para observar la influencia de la pureza del metal en el grosor de la capa de boehmita, se realizó una experiencia con los tres tipos de aluminio. Para ello se puso a hervir agua destilada en una olla de presión y cuando el agua estaba hirviendo se introdujeron las muestras y se tapó la olla. El tiempo de tratamiento fué de una hora.

Los resultados se reúnen en la TABLA D.1 y, los valores promedio en la TABLA D.2

TABLA D.1 Espesor capa de boehmita - Pureza del metal

Tipo de Aluminio	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
5005	9.2314	9.237	0.0056	0.3690848
5005	9.2132	9.2186	0.0054	0.355903
3003	9.1949	9.2	0.0051	0.3361308
3003	9.2213	9.2266	0.0053	0.3493124
99.8%	9.245	9.2507	0.0057	0.3690848
99.8%	9.2021	9.208	0.0059	0.395448

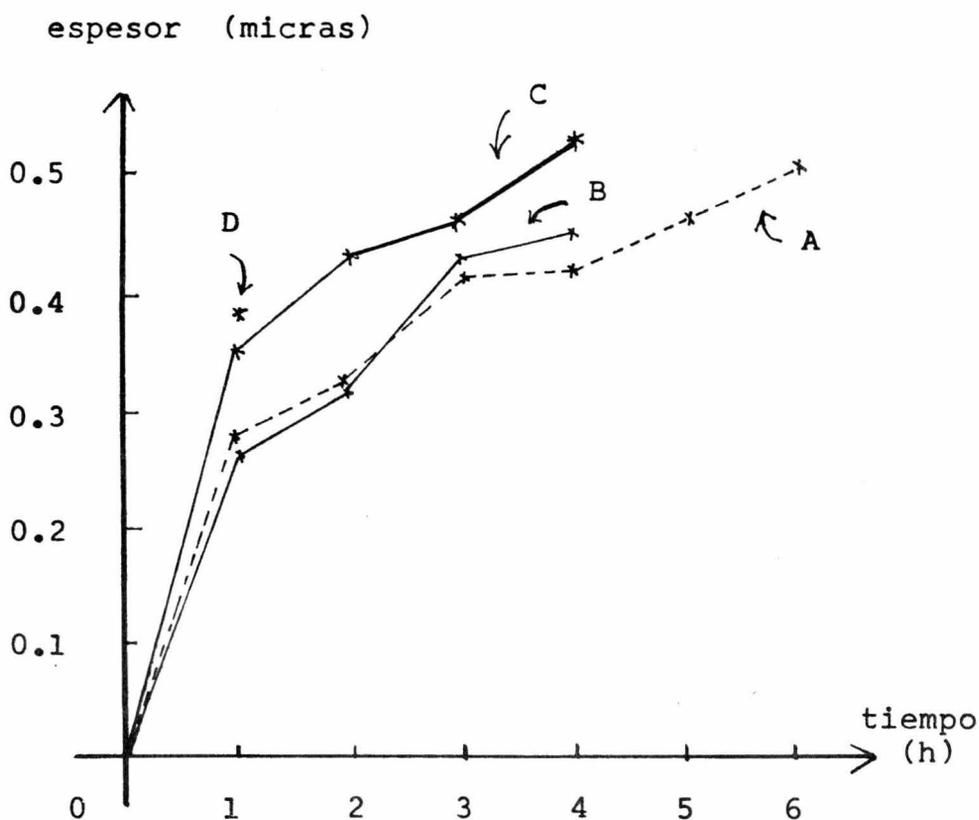
TABLA D.2 Espesor promedio capa de boehmita - Pureza del metal

Tipo de Aluminio	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia de peso (g)	Espesor de la capa (micras)
5005	9.2223	9.2278	0.0055	0.362494
3003	9.2081	9.2133	0.0052	0.3427216
99.8%	9.2235	9.2293	0.0058	0.3822664

Existe semejanza en los valores obtenidos para los tres tipos de aluminio, aunque con un poco mayores para el aluminio de 99.8 % de pureza.

EFFECTO DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO, TIPO DE AGUA,
pH EN EL ESPESOR DE UNA CAPA DE BOEHMITA

(EN ALUMINIO DE 99.8% DE PUREZA)



A Tiempo de Tratamiento (agua destilada)

B Tipo de Agua (potable)

C pH (hidróxido de amonio)

D Con vapor de agua destilada

De los datos anotados en la gráfica se observa que tanto para agua destilada, como para agua potable e hidróxido de amonio, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento aumenta el espesor de la capa de boehmita.

Aunque no en la misma proporción, ya que para un mismo tiempo se obtienen espesores diferentes según el medio en que se forme la boehmita.

Así se tiene que el tiempo de formación de una capa de boehmita, se reduce al emplear un medio alcalino.

Para observar la resistencia de las capas de boehmita obtenidas en el laboratorio, frente al agua dura, se puso ésta a hervir (agua mineral con sulfato de calcio) y entonces se sumergieron dos muestras sin tratamiento alguno. Las muestras se mancharon después de media hora de ebullición.

Posteriormente se repitió la experiencia con muestras con capa de boehmita obtenidas en los diferentes medios. Los resultados fueron los siguientes :

Con capas formadas en agua destilada. De las muestras elegidas con espesor (0.263632 micras , 0.49431 micras, 0.316358 micras). Permaneció inalterable la segunda muestra.

Con capas formadas en agua potable. Se escogieron las muestras con espesor (0.276813 micras , 0.32954 micras, 0.402038 micras). Permaneció inalterable la tercera muestra.

Con capas formadas en hidróxido de amonio. Se escogieron las muestras con espesor (0.369084 mi-

cras, 0.47058 micras, 0.514082 micras). En este caso permanecieron inalterables las dos últimas muestras.

Con capas formadas en vapor de agua destilada. Se eligieron las muestras de espesor (0.355903 micras, 0.336130 micras, 0.369084 micras). Las tres muestras se mancharon un poco.

Es decir, que las muestras que resistieron la acción del agua dura tenían un espesor cercano a 0.4 micras.

También se realizó una experiencia de resistencia a la corrosión de las capas de boehmita, para lo cual se utilizó ácido clorhídrico 0.05 N

Para ello se sumergieron las muestras en la solución del ácido y se dejaron a temperatura ambiente durante un día; entonces se pesaron y nuevamente se dejaron en el ácido otro día, pesándose finalmente.

Se observó en todos los casos que la pérdida de peso era pequeña y aumentaba poco para las muestras con espesor (0.52066micras,0.527264micras).

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

De acuerdo con las experiencias realizadas en el laboratorio en agua destilada, agua potable e hidróxido de amonio se observa que el grosor de la capa de boehmita aumenta de acuerdo con el tiempo de tratamiento, aunque no en la misma proporción, ya que para un mismo tiempo se obtienen grosores diferentes, según el medio en que sea formada la boehmita. Así por ejemplo, se tiene que el tiempo de formación de una capa de boehmita se reduce al emplear un medio alcalino.

Frente a la acción del ácido clorhídrico, las muestras con espesor cercano a 0.5 micras muestran un ataque lento, lo cual indica cierta protección a la corrosión.

En comparación con los otros métodos de protec-

ción contra la corrosión, se observa que las capas formadas mediante cromatado y fosfatado son coloridas, mientras que las capas de boehmita son transparentes, lo cual es conveniente cuando se requiere que el aluminio conserve su aspecto.

Con respecto a las capas formadas por anodizado, se encuentra que aunque son más resistentes a la corrosión, el procedimiento es muy costoso, por lo que para una protección más ligera es conveniente utilizar una capa de boehmita.

B I B L I O G R A F I A

Alexanian C.

Derivation of Aluminas

Compt. rend., 24 (1965)

Altenpol D. G.

Use of Boehmite Films for Corrosion Protection
of Aluminum

Metall., 9 (1965)

Brady G. S.

Manual de Materiales

Editorial Limusa Wiley

México, (1970)

British Aluminum Company. Ltd.

Aluminum in the Chemical and Food Industries

London, (1959)

Clark & Hawley
Aluminio y sus aleaciones
Ediciones Omega
Barcelona, (1961)

•
Draley J. E.
Aluminum in water
J. Electrochem. Soc., 11, 4 (1967)

Edwards J. D. and Tosterud M.
The oxides and hydrates of Aluminum
J. Phys. Chem., 37 (1963)

Evans U. R.
Metallic Corrosion
Editorial Arnold
New York, (1960)

Hart R. K.

Study of Boehmite formation on Aluminum surfaces
by electron diffraction

Trans. Faraday Soc., 50 (1964)

Lancker Marc van

Metallurgy of Aluminum Alloys

Chapman and Hall

London, (1967)

Lapparent J. de

The Hydrated Alumina of Bauxites

Compt. rend., 18 (1961)

Laubengayer A. W. and Weiz R. S.

A Hydrothermal study of equilibria in the system
alumina - water

J. American Chem., 65 (1966)

Lehl H.

Boehmite and Bayerite

J. Phys. Chem., 40, 1 (1954)

Leonard A. J., Cauwelaert F. van, and Fripiat J.

Hydrated Aluminas and Transition Aluminas

J. Phys. Chem., 71, 3 (1968)

Sato T.

Hydrothermal Reaction of Alumina Trihydrate

J. appl. Chem., 10 (1960)

Shreir L.

Corrosion of metals and alloys

Editorial George Newnes. Ltd.

New York, (1963)

Stumpf H. C. and Russell A. S.

Thermal transformation of Aluminas and Aluminas hydrates

Ind. Engng. Chem., 42, 7 (1960)

Técnicas y Operaciones Industriales

Problemas de corrosión

Industria Mexicana, 14, 4 (1973)

Tödt F.

Corrosión y Protección

Editorial Aguilar

Madrid, (1959)

Wernick S. y Pinner R.

Tratamientos superficiales y acabados del Aluminio y sus aleaciones

Editorial River

Madrid, (1969)

Zeerleder A.

Aleaciones Ligeras

Editorial Aguilar

Madrid, (1965)

Zentrale Aluminum

Manual de Aluminio

Editorial Reverté

Barcelona, (1959)