

4
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Control de Calidad del Sellado
del aluminio anodizado**

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico Metalúrgico

P r e s e n t a n:

**Bernardo José Bulnes Villegas
Pablo Iván Rosales Lombardi**

México, D. F. Junio de 1992

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.

RESUMEN.

En el presente trabajo se ha estudiado la técnica de impedancia faradaica como medio de control de calidad del sellado del aluminio anodizado.

Los resultados obtenidos muestran como la técnica de impedancia faradaica permite discernir entre el aluminio anodizado, mal y bien sellado.

La técnica de Impedancia faradaica demuestra su eficacia como método de control de calidad, ya que es una prueba no destructiva, confiable y rápida a frecuencias grandes (mayores a 1 K Hz); además permite distinguir los diferentes niveles de sellado del aluminio anodizado.

ABSTRACT.

This work shows the possibilities of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (E.I.S) as a control technique for the quality of the sealing of anodized aluminum.

The results gotten here prove as the E.I.S let discern between the anodized aluminum, good and deficiently sealed.

The E.I.S shows its efficiency as a way of quality control, since it is a non destructive, trusty and rapid proof to high frequencies; also let recognize among the differents levels of the anodized aluminum.

INDICE.

I. INTRODUCCION	1
II. MARCO TEORICO	3
Anodizado de Aluminio.....	3
Procesos para anodizado de aluminio	6
Naturaleza de las películas anódicas formadas sobre aluminio	11
Sellado del aluminio anodizado	21
Resistencia a la corrosión	24
Técnica de Impedancia Faradaica	26
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL: METODOLOGIA	32
Determinación de condiciones experimentales	32
Perfil de tiempo de sellado	39
Celdas Industriales	40
Influencia del diseño de la celda	45
IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES	46
Aluminio anodizado.	48
Tiempo de sellado.....	50
Control del sellado del aluminio anodizado.	54

V. DISCUSION DE RESULTADOS	66
Circuitos eléctricos equivalentes.	66
Tiempo de sellado.	70
Celdas Industriales.	73
Limitaciones del Equipo.	75
La impedancia como técnica de control.	75
VI. CONCLUSIONES	77
BIBLIOGRAFIA CITADA	79
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	80

CAPITULO I

INTRODUCCION.

Ante la apertura de mercados cada vez más competitivos, el desarrollo de nuevos procesos y técnicas de control de calidad se ha vuelto una necesidad imperiosa en el sector industrial, y la industria del aluminio no es la excepción.

El aluminio y sus aleaciones presentan una buena resistencia a la corrosión atmosférica; al ser anodizado el aluminio, ésta resistencia aumenta debido a las características de la capa de alúmina formada sobre el aluminio natural durante el proceso electroquímico del anodizado.

Esta capa de naturaleza porosa aumenta sus propiedades anticorrosivas al ser sellados los poros; el sellado de la capa porosa se logra al sumergir el aluminio anodizado en agua en ebullición por algunos minutos.

De aquí la importancia de controlar el sellado del aluminio anodizado.

Hoy en día, se buscan nuevos métodos de control de calidad, los cuales sean, además de confiables, rápidos; técnicas como la Impedancia faradaica cumplen con estos requisitos.

Esta técnica de Impedancia ha cobrado impulso en años recientes debido a las ventajas que presenta en comparación con las técnicas tradicionales de control de calidad del sellado de aluminio anodizado.

Algunas de las ventajas de la Impedancia faradaica son: el ser una prueba no destructiva, confiable y rápida; además se puede utilizar esta técnica como control en artículos coloreados.

En el presente trabajo, se muestra la aplicación de la técnica de Impedancia faradaica a probetas de aluminio anodizado sellado obtenidas tanto en laboratorio como en un proceso industrial y la diferencia palpable entre los diferentes niveles de sellado por esta técnica.

CAPITULO II

MARCO TEORICO

Anodizado de Aluminio.

La oxidación anódica o anodizado aplicado a superficies metálicas es el producto de un recubrimiento, generalmente un óxido sobre la superficie por tratamiento electrolítico en un medio adecuado, siendo el metal el ánodo. El anodizado es un método para producir una capa de óxido de espesor determinado en aleaciones de aluminio por medios electrolíticos. No obstante el número de metales que pueden formar dicha capa anódica (Al, Mg, Ta, Ti, V, Zr), sólo el aluminio y sus aleaciones y el magnesio en menor medida son anodizados en escala comercial para protegerlos de la corrosión.

La oxidación anódica del magnesio no produce normalmente una capa que posea la suficiente resistencia a la corrosión al estar expuesta al medio sin protección adicional (pinturas) y las soluciones usadas son mezclas compuestas que contienen fosfatos, fluoruros y cromatos. En el caso del aluminio, un tratamiento relativamente simple produce una capa

de óxido dura, compacta y fuertemente adherente, la cual provee un incremento considerable en la protección contra cualquier ataque corrosivo.

Una ventaja adicional de este proceso radica en las posibilidades decorativas de la capa de óxido, la cual puede ser casi completamente transparente para el aluminio de alta pureza (99.99%Al) y ciertas aleaciones de aluminio con pureza semejante, protegiendo así la superficie sin oscurecer su textura. En metales y aleaciones de menor pureza, la capa de óxido puede llegar a ser ligeramente lechosa, de color gris, o amarillo. Sin embargo el deterioro es aparentemente notorio con purezas por debajo de 99.7%Al.

La tendencia del aluminio a formar una capa superficial ha sido conocida por muchos años.

El aluminio expuesto a aire seco desarrolla una película, la cual posee algunas propiedades protectoras pero no resiste por completo condiciones de alta humedad.

No fue sino hasta 1924 que el primer proceso para producir un espesor relativo de un recubrimiento anódico sobre aluminio fue patentado. Este proceso, conocido como proceso ácido crómico de Bengough & Stuart¹, fue desarrollado para proteger las partes de duraluminio de los hidroplanos de la corrosión del agua de mar y actualmente es todavía

utilizado en varias partes del mundo, pero ha sido sustituido por los procesos de ácido sulfúrico ("Aluminita") y ácido oxálico ("Eloxal").

La capa anódica del aluminio se produce mejor en soluciones ácidas. Dependiendo de las características del electrolito pueden prevalecer tres diferentes condiciones durante el tratamiento anódico:

1. Primero.- El óxido formado es sustancialmente insoluble en el electrolito, dando lugar a una capa relativamente impermeable y delgada. Este comportamiento se observa en electrolitos como soluciones de ácido bórico y boratos. El principal uso de este tipo de recubrimientos es en condensadores electrolíticos y rectificadores.

2. Segundo.- El óxido formado es lentamente disuelto por el electrolito. Una cubierta porosa permeada por el electrolito es formada y el crecimiento de la capa continúa mientras pase la corriente. Los recubrimientos de este tipo se forman en electrolitos como las soluciones de ácido sulfúrico, oxálico o crómico.

3. Tercero.- El óxido puede disolverse en el electrolito tan rápido como se forma. Controlado adecuadamente este tipo de tratamiento anódico resulta en un abrillantado electrolítico o un electropulido de la superficie. Una solución de ácido fluobórico es un electrolito empleado para este propósito con el aluminio.

Los electrolitos del segundo tipo son generalmente empleados para la producción de capas delgadas para la protección del aluminio contra la corrosión. Los recubrimientos de este tipo pueden ser controlados tanto en espesor como en porosidad y a través de varios tratamientos posteriores pueden ser sellados de tal forma que ofrecen una protección a la corrosión aun mayor.

Procesos para anodizado de aluminio.

Acido crómico.

En los primeros años de este proceso se utilizaba una solución de ácido crómico al 3% y se mantenía entre 40 y 45°C; se requerían chaquetas enfriadoras debido a la liberación de calor en esta operación. Una vez en operación el voltaje alcanzaba los 40 V durante 15 minutos, se mantenía allí y se subía a 50 V. El tiempo total que se tomaba era cercano a una hora. La densidad de corriente aplicada oscilaba entre 0.27 y 0.43 amperes por decímetro cuadrado.

El tiempo utilizado en el proceso de ácido crómico ha sido reducido empleando concentraciones mayores y un voltaje constante.

Las condiciones típicas de este proceso hoy en día son las siguientes:

- 30 minutos
- 40 V
- 35°C
- 40 g de CrO_3 / l
- pH = 5

Es esencial que el electrolito esté libre de iones cloruro ya que ellos interfieren en la formación adecuada de la capa anódica.

Los recubrimientos formados en ácido crómico son relativamente blandos pero exhiben una buena resistencia a la corrosión. En apariencia los recubrimientos del proceso en ácido crómico son ligeramente grises en el caso del aluminio puro y de color gris oscuro a negro para aleaciones de aluminio con silicio y cobre.

Los espesores se encuentran normalmente en el orden de 0.0025 a 0.0050 mm.

El proceso de ácido crómico se prefiere en donde el electrolito pudiera ser atrapado en las grietas, pues es un inhibidor para el aluminio.

Las propiedades no conductoras de la película confieren una buena capacidad para interactuar con el electrolito aun en las partes mas remotas de un artículo con forma complicada. El color amarillo del ácido crómico ayuda a detectar fisuras.

El proceso de ácido crómico da buenos resultados para aluminio y sus aleaciones con bajos contenidos de aleantes, pero las dificultades aumentan si el contenido de metales pesados excede entre 4 y 5%. Además la necesidad de incrementar gradualmente el voltaje en este proceso es una desventaja.

En cuanto a la resistencia a la corrosión, las películas obtenidas en el baño de ácido crómico son probablemente mejores que las otras; los residuos de cromatos son más descabidos desde el punto de vista de la corrosión que los residuos de sulfato, aunque pueden producir manchas.

Acido oxálico.

El proceso "Eloxal", desarrollado en Alemania y Japón, utiliza un baño de 2 a 6% de ácido oxálico el cual se mantiene a una temperatura entre 15 y 30°C y un voltaje entre 60 y 100 V. Se puede utilizar tanto corriente alterna como corriente directa para alcanzar este voltaje. Los recubrimientos del proceso "Eloxal", que pueden tener un espesor de 0.006 mm

o más, son de color amarillo dorado y algunas veces transparente. Estos recubrimientos presentan una dureza y resistencia excelentes.

Acido sulfúrico.

El proceso anódico más ampliamente empleado es el proceso de "Alumilita" que usa ácido sulfúrico como electrolito. Entre sus ventajas esta su bajo costo, su rapidez, voltaje bajo de operación y la producción de una capa transparente con un rango amplio de propiedades físicas.

Una desventaja de este proceso es el peligro de atrapar ácido sulfúrico en las uniones de vuelta, en los agujeros ciegos u otras cavidades con un efecto adverso en el servicio. Para estos casos se utiliza el proceso de ácido crómico.

La formación de la capa en un electrolito típico de ácido sulfúrico varía de acuerdo con la aleación que se trate, siendo el espesor de la capa una función del tiempo de anodizado. La densidad de corriente se mantiene constante a 129 A / m^2 .

El baño de ácido sulfúrico tiene especial importancia debido a la variedad de propiedades de la capa obtenida de acuerdo a una selección adecuada de la concentración

del ácido, de la temperatura, densidad de corriente y tiempo de tratamiento; los baños usualmente contienen glicol o glicerina.

Las objeciones para el baño de ácido sulfúrico desaparecen si el recubrimiento es sellado posteriormente. En ausencia del sellado la porosidad de las películas formadas en los baños de ácido sulfúrico parecen exceder aquellas formadas en ácido crómico o ácido oxálico.

Electrolito	Operación	Observaciones
Acido crómico 3%	40-50 V, 32 A/m ²	Recubrimiento gris 0.0025 mm espesor
Acido oxálico 3%	65 V, 32 A/m ²	Recubrimiento co- lor crema 0.025 mm espesor
Acido sulfúrico 15%	15 V, 129 A/m ²	Recubrimiento blanco o transparente 0.025 mm espesor

Tabla 1.Comparación de los métodos de anodizado de aluminio.

La selección del proceso de anodizado dependerá del propósito para el cual la película se espera que funcione en servicio. Las películas que son útiles para la resistencia a la corrosión son aquellas que llevan una capa barrera compacta y una capa porosa mas espesa, la cual servirá para propósitos clave si una capa protectora externa se aplica o si será sellada por tratamiento con vapor o agua hirviendo.

Naturaleza de las películas anódicas formadas sobre aluminio.

Excepto para ciertas condiciones específicas de formación, se ha encontrado por métodos de rayos X y difracción de electrones que los recubrimientos anódicos de aluminio presentan una estructura amorfa de alúmina (Al_2O_3).²

Los recubrimientos sobre aluminio puro son películas substancialmente continuas cuyo espesor es de 100 a 1000 veces el espesor de la película natural que se forma sobre el metal puro. La superficie del óxido amorfo en presencia de humedad es transformada gradualmente en un óxido cristalino monohidratado, el cual puede ser medido por patrones de difracción de electrones sobre la superficie del óxido.

Existe evidencia de la formación de alúmina cristalina a voltajes muy grandes, es decir, mayores a 100 volts.

La película anódica contiene normalmente aniones provenientes del electrolito, la alúmina y algún enlace de hidrógeno.

Se ha encontrado que las películas formadas sobre aluminio puro en soluciones de ácido sulfúrico al 10% y a una temperatura de 20°C contienen 13% de SO_4 , así como un pequeño porcentaje de agua¹; la cantidad depende de la densidad de corriente, la concentración del ácido y la temperatura de operación.

La concentración de aluminio en una película típica ha sido reportada como del 37%.

Algunos elementos aleantes en el aluminio pueden alterar la naturaleza de la película. Ciertos constituyentes anódicos disueltos como el CuAl_2 dejan una discontinuidad en el recubrimiento.

Otros elementos como el FeAl_3 , que son parcialmente oxidados, producen una superficie heterogénea.

Elementos tales como el silicio solo afectan la coloración del recubrimiento. El cromo en algunas aleaciones produce un color amarillento cuando son anodizadas.

El color adquirido por la presencia de los elementos aleantes es usado en aplicaciones en arquitectura, lo cual presenta una gran ventaja.

El proceso "Kalcolor"⁴ provee más de diez tonalidades tenues sin la utilización de colorantes.

Algunas nuevas aleaciones han sido desarrolladas para dar color al anodizado, un ejemplo es el proceso "Duranódico".

Los recubrimientos anódicos porosos formados en ácido sulfúrico, ácido crómico y ácido oxálico consisten de celdas de óxidos hexagonales cercanamente empacadas, cada una presenta un poro producido por la acción del disolvente sobre el electrolito. Los poros no se extienden hacia abajo del metal, ya que están separados de este por una capa continua de óxido (capa barrera) cuyo espesor es determinado por el potencial aplicado.

El espesor total del recubrimiento es una función de la corriente y tiempo aplicados; estando sujeto a la limitación impuesta por el efecto del disolvente del electrolito.

El diámetro del poro es característico del electrolito y no depende del voltaje de formación. Las siguientes tablas muestran algunos valores para el diámetro de poro y el número de poros para diferentes condiciones de operación.

Electrolito	Diámetro de poro(m ¹⁰)
Acido fosfórico 4%, 24°C	330
Acido oxálico 2%, 24°C	170
Acido crómico 3%, 38°C	240
Acido sulfúrico 15%, 10°C	120

Tabla 2. Diámetro de poro para los diferentes procesos de anodizado.

Electrolito	Voltaje	Poros/cm ² *10 ⁹
Acido sulfúrico 15%, 10°C	15	77
"	20	52
"	30	28
Acido oxálico 2%, 24°C	20	36
"	40	12
"	60	6
Acido crómico 3%, 49°C	20	17
"	40	8
"	60	4
Acido fosfórico 4%, 24°C	20	19
"	40	8
"	60	4

Tabla 3.Densidad de poros en recubrimientos de Al.

De esta manera se puede seleccionar el electrolito adecuado para obtener ciertas propiedades específicas. Por ejemplo, en el caso de recubrimientos sobre metales que van a ser electropulidos posteriormente al anodizado, deben tener poros de diámetro grande, por lo que sería adecuado utilizar un baño de ácido fosfórico.

En el caso de la resistencia a la abrasión en donde el área del óxido sólido debe ser grande o para la resistencia a la corrosión en donde los poros son sellados, el diámetro del poro debe ser pequeño. De aquí que se utilice para este fin electrolito de ácido sulfúrico o de ácido oxálico.

La naturaleza de la conducción a través de películas en crecimiento durante el anodizado ha sido objeto de diversos estudios teóricos y experimentales, pero la identidad de la carga portadora primaria es todavía incierto.

El área superficial real de las películas porosas ha sido medido por adsorción y desorción de isopentano, kriptón o butano. La relación de área verdadera contra área geométrica para un recubrimiento de aluminio con 99.99% de pureza anodizado en ácido sulfúrico al 15% es del orden de 300-400.

En el caso de las películas formadas en ácido crómico y ácido oxálico se encontró que esta relación es menor.

El espesor de recubrimientos a base de óxidos electrolíticos para usos comerciales es del orden de 0.00254 mm a 0.0508 mm, utilizándose recubrimientos con mayor espesor cuando se requiere una alta resistencia a la abrasión.

Los beneficios de utilizar recubrimientos con mayor espesor se observan en la siguiente tabla.

Aleación	t anod.	Acido sulfúrico		Acido crómico	
		Espesor	Revolucs	Espesor	Revolucs
3003	20 min	0.006mm	855	0.001mm	57
3003	40 min	0.012mm	2480	0.002mm	143
3003	60 min	0.020mm	4748	0.003mm	278
2024	20 min	0.005mm	688	0.001mm	39
2024	40 min	0.011mm	1745	0.002mm	114
2024	60 min	0.018mm	3460	0.003mm	176

Tabla 4. Resistencia a la abrasión para películas de óxido de aluminio sin sellar.
(Rueda a 70 rpm).

El espesor puede ser medido microscópicamente utilizando un micrómetro con foco ajustado, por medida directa de una sección transversal, por caída de voltaje, por disolución del recubrimiento o por la técnica de la corriente de Eddy.

También se puede determinar el espesor pesando el recubrimiento antes de ponerlo en contacto con una solución de ácido fosfórico y ácido crómico a 100 °C. Por la pérdida de peso se determina el espesor del recubrimiento.

La dureza de las capas anódicas normales se encuentra entre 7 y 8 en la escala de Mohs, pero depende del tipo del recubrimiento, así como de la distancia hacia la superficie externa.

Mecanismo de formación de recubrimientos porosos de óxido.

Se ha establecido que en el caso de electrolitos como el ácido bórico o el fosfato de amonio en solución en los cuales el óxido de aluminio es insoluble, ésta pasivación anódica es debida a la formación de una capa delgada y compacta de óxido de aluminio cuyo espesor es proporcional al voltaje aplicado.

En electrolitos en los cuales la película tiene solubilidad moderada el crecimiento de la película es posible a voltajes más

bajos debido a que la velocidad de formación del óxido es mayor que la velocidad de disolución y la corriente continua fluyendo debido a la diferente estructura de la capa de óxido. El diámetro de los poros parece ser función de la naturaleza y concentración del electrolito y su temperatura, siendo más grandes en una solución con gran actividad de disolvente, mientras que el número de poros por unidad de área varía inversamente con el voltaje de formación.

Considerando el relativamente alto potencial requerido para mantener la corriente se sugirió que una delgada capa barrera, similar a la formada en electrolitos no disolventes, está presente por debajo de la capa porosa. Como en el caso de los electrolitos que producen películas barrera se ha encontrado que el espesor es proporcional al voltaje de anodizado y varía con las condiciones de anodizado.

La estructura de la película anódica se muestra como un diagrama en la figura 1.

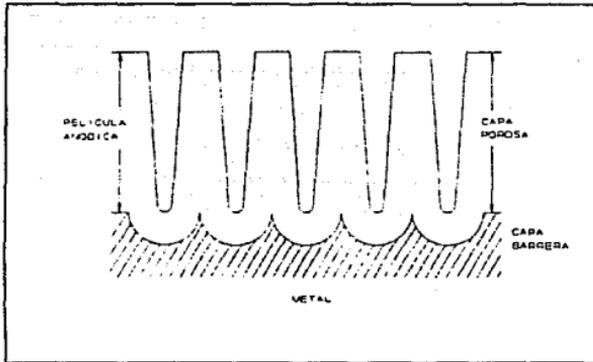


Figura 1. Estructura de la película anódica.

El patrón más o menos regular de poros sugiere una estructura celular en la película con celdas aproximándose a hexágonos con un poro central mientras que la base, formada por la capa barrera, está redondeada. La superficie del metal por debajo de la película, por tanto, consiste de un arreglo empaçado de depresiones casi hemisféricas, las cuales aumentan en tamaño con el voltaje de anodizado. El espesor de las paredes de las celdas individuales es aproximadamente igual al de la capa barrera.

Debido a su posición en la serie electromotriz se esperaría que el aluminio fuera rápidamente atacado aun por soluciones diluidas de ácidos relativamente débiles. De hecho, la velocidad de ataque químico es lenta, debida a la presencia sobre el aluminio de una

delgada película compacta de óxido formado con el aire. Cuando un voltaje es aplicado a un ánodo de aluminio hay una repentina onda inicial de corriente, seguida por una rápida caída a un valor más bajo. Parece que esto es debido a la formación de una capa barrera. Antes de que se alcance el espesor límite, la acción del disolvente del electrolito inicia un sistema de poros en puntos débiles o discontinuidades en la capa barrera de óxido.

La formación de los poros parece empezar a lo largo de los límites de grano del metal, seguidos por el desarrollo de poros adicionales dentro de los granos. El crecimiento de óxido continua en series de frentes hemisféricos centrados en las bases de los poros, asegurando que el espesor efectivo de la capa barrera entre la superficie del metal y el electrolito dentro de los poros, representado por el radio, es menor que 1.4 nm/V .

Como la oxidación anódica procede a una velocidad constante se produce un paquete compacto de células hexagonales. Es muy claro que el espesor de las paredes de las células individuales no puede exceder el espesor de la capa barrera si columnas de metal sin cambio no permanecen por debajo de la película anódica. La relación inversa entre el número de poros y el voltaje de anodizado también indica que las células con paredes mucho más delgadas no pueden formarse. El crecimiento de poros en exceso del número límite parece ser inhibido en una etapa temprana del desarrollo, pero el mecanismo real está todavía en duda.

La acción prolongada de electrolitos ácidos en capas espesas puede causar que los poros cambien a una sección cónica, ampliando la superficie de la película. Por esto será necesario imponer un límite mayor para los espesores en electrolitos disolventes.

Sellado del aluminio anodizado.

En la condición de pos-anodizado, las capas formadas en el ácido sulfúrico, crómico u oxálico son altamente porosas. Cuando el anodizado va a ser barnizado o pintado, los poros no son fatales y los más grandes hasta ayudan a la adhesión del barniz y ciertamente, la porosidad es bienvenida cuando la superficie va a ser entintada. Una vez coloreada, el recubrimiento anódico es tratado para sellar los poros para proveer una superficie continua y de fácil limpieza con alta resistencia a la corrosión. La permanencia del color en los recubrimientos entintados es también aumentada en gran manera por el sellado.

Sin embargo, a pesar de lo útiles que pudieran parecer los poros, es preferible para la mayoría de los usos sellarlos, y para ésto, se conocen muchos procesos químicos.

El más común de los tratamientos de sellado consiste en exponer a la pieza anodizada a agua hirviendo o a vapor de agua durante un tiempo cercano al de duración del proceso de anodizado. Durante éste tratamiento el óxido de aluminio anhídrico en la superficie se

convierte en alfa-monohidrato cristalino ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) llamado bohemita. El producto hidratado es esencialmente el mismo que el que forma el aluminio al reaccionar con agua en las mismas condiciones.

Las capas delgadas serán completamente hidratadas, incluyendo la capa barrera, pero las capas normales, en las cuales el diámetro del poro es pequeño en comparación con su profundidad no serán hidratadas por completo. Existe una cantidad de agua considerable en las películas selladas además de la que forma parte del monohidrato.

La operación del sellado debe ser controlada cuidadosamente para obtener un producto uniforme. Si se utiliza vapor, temperaturas excesivas, desde 100 a 200°C, dependiendo de la naturaleza de la capa, pueden causar que la película anódica se descomponga exponiendo a la superficie aluminio sin anodizar, lo cual elimina el objetivo del anodizado.

Las impurezas presentes en el agua y el pH tienen un efecto significativo en el rendimiento de las capas selladas con agua. Las impurezas presentes en el agua en más de 50-100 ppm pueden quedar atrapados dentro del sellado de la capa. Las impurezas orgánicas son particularmente peligrosas pues pueden arder subsecuentemente dejando discontinuidades que actúan como puntos focales en el ataque, disminuyendo así la resistencia a la corrosión.

Realizar el sellado con agua desmineralizada proporciona una mejor protección que la que se obtiene utilizando agua corriente a un correspondiente pH.

Si no importa que la capa sellada presente color amarillo, puede proporcionarse una mayor resistencia a la corrosión sellando la capa anódica porosa en una solución que contenga cromatos o dicromatos mantenidos a 90-95°C. El cromo hexavalente, que funciona como inhibidor, es incorporado al interior de los poros y retenido allí por la presencia del monohidrato. El sellado en soluciones de cromato o dicromato se realiza más rápidamente que en agua sola; el sellado sólo requiere unos cuantos minutos (5-10).

Los sellados dobles han mostrado tener efectos benéficos en la resistencia a la corrosión del aluminio anodizado. Presellando en alquil-aril-polietilenglicol o en acetato de níquel y sellando en una solución de dicromato de sodio aumenta en gran medida la resistencia a la corrosión comparándose con un sellado sencillo en solución de dicromato.

Las soluciones de silicato de sodio a 90-100°C han sido también utilizadas para realizar sellados.

Los sellados que utilizan soluciones de acetato de níquel o cobalto a 90°C son ideales para sellar capas entintadas. Las sales son hidrolizadas y precipitadas como hidróxidos, que son incoloros, y ayudan a estabilizar el color.

En la producción de capas de óxido que van a ser coloreadas, es preferible emplear películas que sean relativamente suaves y porosas, las cuales se logran utilizando altas concentraciones de ácido a temperaturas más elevadas. Los colorantes utilizados pueden ser tintes o pigmentos minerales. Usualmente los colorantes ácidos, del tipo alizarina, son empleados; éstos son aplicados por inmersión de la pieza anodizada por unos minutos en una solución tibia del tinte. La capa entintada es entonces sellada en agua caliente o en solución diluida de acetato de níquel caliente también, ésta última para mejorar la permanencia del tinte. Los pigmentos minerales son aplicados por precipitación dentro de los poros de la capa anodizada. Por ejemplo, un color amarillo puede ser producido tratando primero con una solución de dicromato de potasio, enjuagando con agua, y luego tratando con una solución de acetato de plomo.

Resistencia a la corrosión.

Como la pasividad natural del aluminio es debida a una delgada capa de óxido formada por la acción de la atmósfera, no es extraño que una capa más espesa formada por oxidación anódica brinde una considerable protección contra las influencias corrosivas, suponiendo que la capa de óxido es continua y libre de macroporos. La acción protectora de la película es considerablemente aumentada por un sellado efectivo, que cierra las bocas de los microporos formados durante el curso normal del anodizado con óxido hidratado, y todavía la resistencia a la corrosión puede aumentarse por la incorporación de inhibidores,

como dicromatos, en la solución de sellado. Las películas obtenidas con ácido crómico, a pesar de ser delgadas, muestran gran resistencia a la corrosión.

La acción protectora de las películas formadas con ácido sulfúrico es principalmente controlada por las condiciones de anodizado; películas compactas formadas a temperaturas por debajo de 20°C en soluciones de ácido sulfúrico 7% resultan más resistentes que las películas formadas a altas temperaturas en soluciones más concentradas. Esta última condición produce poros más amplios, con menor protección, pero se prefiere para realizar entintados.

El monohidrato de alúmina es poco reactivo, siendo rápidamente atacado sólo por ácido sulfúrico caliente o soluciones de NaOH. La capa anodizada muestra características similares. La presencia en la película de macroporos debidos a impurezas localizadas o imperfecciones en el metal pueden ocasionar una rápida penetración localizada en los puntos vulnerables.

Como la resistencia a la corrosión de las películas anódicas de aluminio depende marcadamente de la eficacia del sellado (partiendo que el espesor de la capa a sellar sea el óptimo para las condiciones de servicio), pruebas para evaluar la calidad del sellado deben ser empleadas regularmente para evaluar la resistencia del anodizado a la corrosión.

En el presente trabajo, se propone una nueva técnica a ser utilizada como norma de calidad en la evaluación del sellado del aluminio anodizado, que pretende mejorar a las ya existentes, las cuales son:

- 1.- Prueba del tinte.
- 2.- Cámara de niebla salina.
- 3.- Prueba de la gota ácida.

Técnica de Impedancia Faradaica.

Generalidades.

Los sistemas electroquímicos como el aluminio, el aluminio anodizado y el aluminio anodizado sellado en contacto con una solución, pueden ser representados y tratados como circuitos eléctricos.(Figura 2).

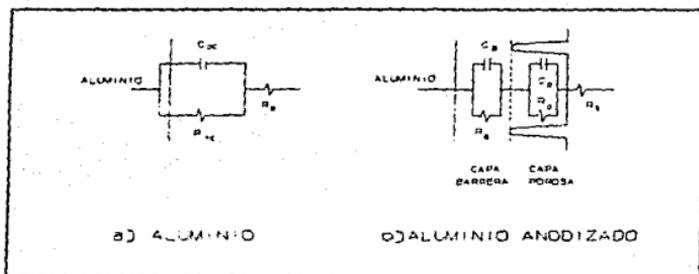


Figura 2. Representación con circuitos eléctricos equivalentes.

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado barrido de frecuencias, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ése intervalo de frecuencias (respuesta de frecuencias).

La impedancia es una forma generalizada del concepto de resistencia utilizado en circuitos eléctricos, y en éste caso, es una función que relaciona matemáticamente el voltaje y la corriente alterna del circuito. Esto es:

$$\frac{V}{I} = \frac{(\text{fasor de voltaje})}{(\text{fasor de corriente})} = (\text{módulo de } Z, \text{ ángulo de fase } \phi)$$

Se obtiene el módulo de la impedancia, ya que ésta es un número complejo que no varía con el tiempo y el ángulo de fase para cada instante.

Las representaciones más usuales de las respuestas de frecuencia para un sistema físico lineal son:

1. Diagrama de Nyquist.- Son generalmente curvas semicirculares que representan la variación de las partes real e imaginaria de la impedancia con respecto a los cambios en la frecuencia. En muchas ocasiones es necesario un barrido de frecuencias bastante amplio, de lo contrario, sólo se observa un pequeño segmento de la curva esperada (Figura 3).

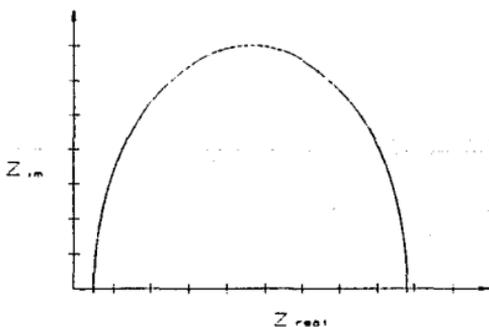


Figura 3. Diagrama de Nyquist.

2. Diagrama de Bode.- Representa la variación del módulo de la impedancia con respecto a la frecuencia, graficada en un plano log-log. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales, mientras que los capacitores originan pendientes negativas y si existen inductores, éstos causan pendientes positivas. Generalmente, éstos diagramas tienen forma de s invertida cuando el circuito no contiene inductancias.

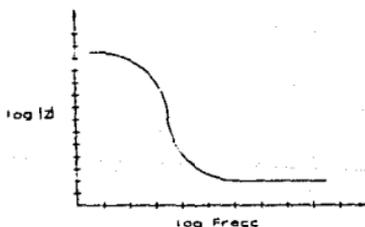


Figura 4. Diagrama de Bode.

3. Diagrama de fase.- Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos en las curvas que se obtienen.

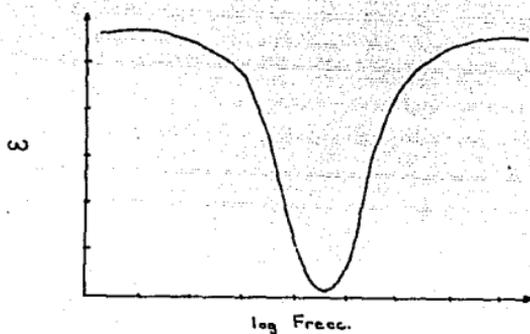


Figura 5. Diagrama de Fase.

Técnica de impedancia electroquímica.

La técnica de la impedancia electroquímica es una de las contadas técnicas disponibles para la caracterización de una interfase *in situ* y consiste en la medición de la respuesta de corriente de un electrodo al que se aplica una diferencia de potencial senoidal de amplitud pequeña (5 a 10 mV). Si la amplitud de la señal de entrada es lo

suficientemente pequeña para estar dentro de un intervalo lineal de la curva de polarización, la respuesta de corriente es también senoidal y de la misma frecuencia del voltaje aplicado.

Esta técnica se basa en el análisis de la respuesta de frecuencia de una interfase por medio de sus diagramas de impedancia.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL: METODOLOGIA.

Determinación de condiciones experimentales.

El control del sellado del aluminio se realizó utilizando la técnica de impedancia faradaica. El material de estudio de esta tesis fue proporcionado por la compañía Anodizado Industrial y Artístico, S.A. de C.V., que incluía aluminio sin anodizar, aluminio anodizado mal sellado y aluminio anodizado bien sellado.

El desarrollo experimental se llevó a cabo sobre electrodos de aluminio puro (sin anodizar), aluminio anodizado sin sellar, aluminio anodizado mal sellado y aluminio anodizado bien sellado. Por medio de la técnica de Impedancia Faradaica se trató de encontrar una forma de poder controlar la calidad del sellado del aluminio anodizado.

Para construir los electrodos de aluminio se cortaron pequeñas placas de aluminio sin anodizar del material proporcionado. Se delimitó una superficie de 1 cm^2 de cada lado de la placa; para lograr este propósito se utilizó resina anticorrosiva. Se realizó una perforación a cada placa para poder unirla a un alambre conductor. El alambre conductor que se utilizó era de cobre. (Figura 1).

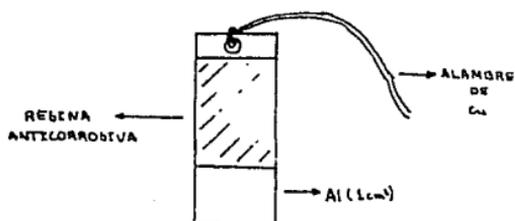


Figura 1. Probetas de Aluminio.

Una vez hechos los electrodos de aluminio se procedió a anodizar el área expuesta de cada electrodo empleando el dispositivo mostrado en la figura 2. Los electrodos de aluminio (e.t.) se anodizaron utilizando ácido sulfúrico al 15% como electrolito. Se empleó una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 y 40 minutos para cada electrodo de aluminio. El anodizado del aluminio se realizó en un Potenciostato-Galvanostato Par modelo 173 (figura 3). Durante el anodizado se utilizaron electrodos de grafito como auxiliares (e.a.), colocados simetricamente alrededor del e.t., y como referencia se utilizó un Electrodo de Calomelanos Saturados (E.C.S.).

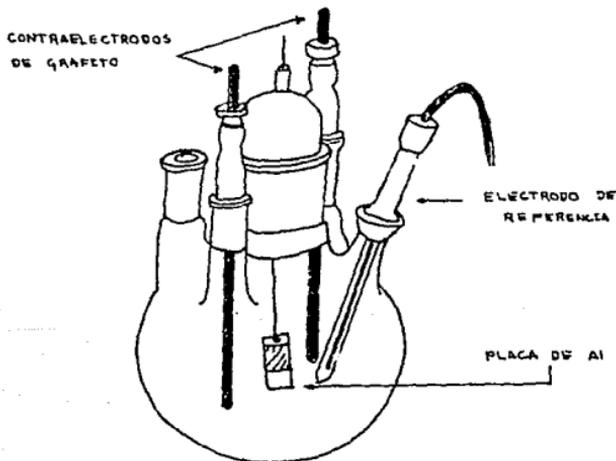


Figura 2. Dispositivo de anodizado.

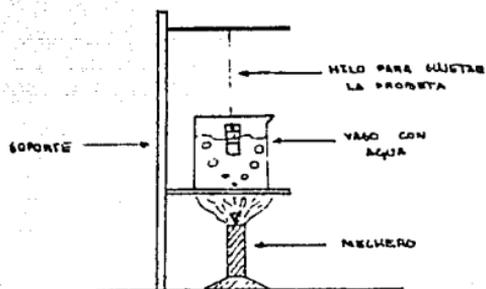


Figura 4. Dispositivo para sellado de probetas.

Las pruebas de Impedancia Faradaica se realizaron con un analizador digital de respuesta en frecuencia VOLTECH TF2000 (figura 5). Este analizador digital está acoplado a una interfase potencioestática CAPCIS MARCH (figura 6).

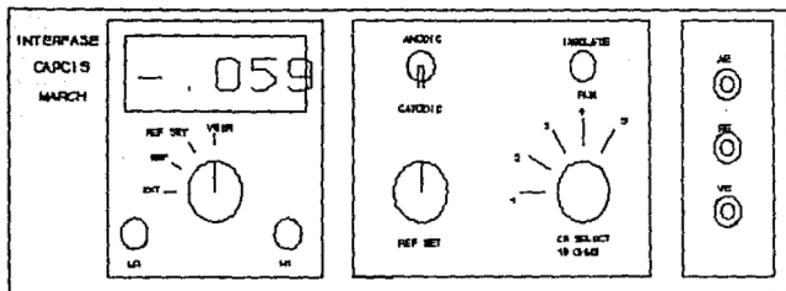


Figura 6. Interfase Potenciostática.

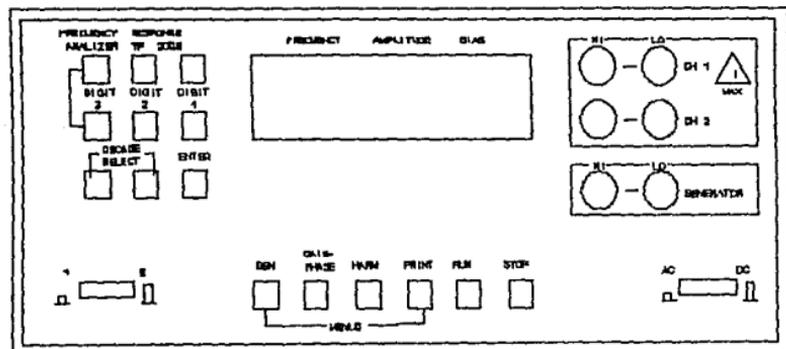


Figura 5. Equipo de impedancia.

Los resultados experimentales se obtuvieron mediante una computadora PC GAMA XTS conectada a los equipos anteriores a través de una interfase RS232, utilizando un software proporcionado por la Universidad de Manchester, cuyo nombre comercial es SHEILA Corrosoft TM.

Por medio de la interfase potencioestática se mantuvo el potencial de reposo. La amplitud de la señal excitadora fue de 20 mV. En las pruebas se hizo un barrido de 30 puntos, de frecuencias de 100 kHz a 100 mHz.

Antes de iniciar una prueba concluyente era necesario conocer las condiciones experimentales del sistema, las cuales se determinaron previamente.

Resistencia externa de referencia :

Por medio de esta resistencia el equipo mide la respuesta de corriente obtenida, por lo que ésta debe ser del orden de las resistencias involucradas en el sistema en estudio. Se determinó que para el aluminio la resistencia adecuada era de 1000 ohms.

Amplitud de la señal excitadora :

Para lograr que la perturbación al sistema sea mínima la amplitud de la señal excitadora debe ser pequeña. Así mismo, esta señal debe tener un valor determinado para que el equipo pueda captar la respuesta. En el caso del aluminio anodizado se determinó que la amplitud óptima era de 20 mV.

Intervalo de frecuencia de barrido :

El intervalo de frecuencia utilizado para cada una de las pruebas fue de 100 mHz a 100 kHz. El utilizar frecuencias más bajas a 100 mHz provocaba fuertes distorsiones al sistema en estudio.

Con éstas condiciones, se procedió a realizar una primera evaluación de la técnica, cuyos resultados se presentan al principio del capítulo de resultados.

Perfil de tiempo de sellado.

Para poder comprobar la sensibilidad de la técnica propuesta, a continuación se anodizaron varias probetas y se sellaron con diferentes tiempos (0, 10, 20, 30 y 40 minutos)

para poder realizar un perfil que ilustrara los cambios que ocurren conforme aumenta el tiempo de sellado.

Ya obtenidas las probetas con las condiciones requeridas, se evaluaron con la técnica propuesta para determinar sus niveles de sellado.

La celda para éste propósito se montó en un matraz de tres bocas, cuya capacidad es de un litro. Se utilizó como electrolito sulfato de potasio al 3.5%, electrodos de grafito como electrodos auxiliares y un Electrodo de Calomelanos Saturados como electrodo de referencia. El uso de dos electrodos auxiliares se emplea para mantener uniformes las líneas de corriente en el electrolito. Prácticamente era el mismo dispositivo utilizado para anodizar. (Figura 2).

Celdas Industriales.

El siguiente paso fue construir una celda, la cual pudiera ser utilizada a nivel industrial. Para lograr esto se trató de diseñar una celda portátil, con el objeto de no tener la necesidad de cortar algún pedazo de la pieza de aluminio anodizado sellado ya terminada. El hecho de tener una celda portátil representa muchas ventajas, ya que es una prueba no destructiva y por medio de la técnica de Impedancia Faradaica existe un mayor control sobre el sellado del aluminio anodizado.

Una vez determinadas las condiciones de operación para las pruebas de Impedancia Faradaica para cada uno de los diferentes electrodos de trabajo, se aplicó la técnica de Impedancia Faradaica en tres celdas de trabajo diferentes.

En los tres diferentes tipos de celdas portátiles se empleó sulfato de potasio como electrolito y un electrodo de calomelanos saturados como electrodo de referencia.

El tiempo aproximado de cada barrido de frecuencia fue de 40 minutos por cada prueba.

La respuesta del sistema al aplicar la técnica de Impedancia Faradaica se registró en la computadora por medio del software citado (Sheila Corrosoft TM).

Celda 1.

El primer diseño de celda portátil utilizó un tubo de metacrilato de 4.5 cm de diámetro y 6 cm de altura como celda de operación. Esta celda se colocó sobre 1 cm² de una placa de aluminio. El área de trabajo se delimitó con cinta plástica de aislar. El siguiente paso fue sellar la unión del tubo de la celda con la placa, para esto se empleó silicón. Ya

sellada la celda se vierte el electrolito (sulfato de potasio 3.5%) y se coloca el electrodo de referencia (calomelanos saturados). Como electrodo auxiliar se uso un alambre de acero inoxidable por comportarse como inerte en el sistema y ser más barato que el grafito, este alambre se colocó formando un anillo alrededor del electrodo de calomelanos saturados. Una vez diseñada la celda se aplicó la técnica de Impedancia Faradaica a las placas de aluminio sin anodizar, aluminio anodizado mal sellado y aluminio anodizado bien sellado proporcionadas por la Compañía antes mencionada. (Figura 8)

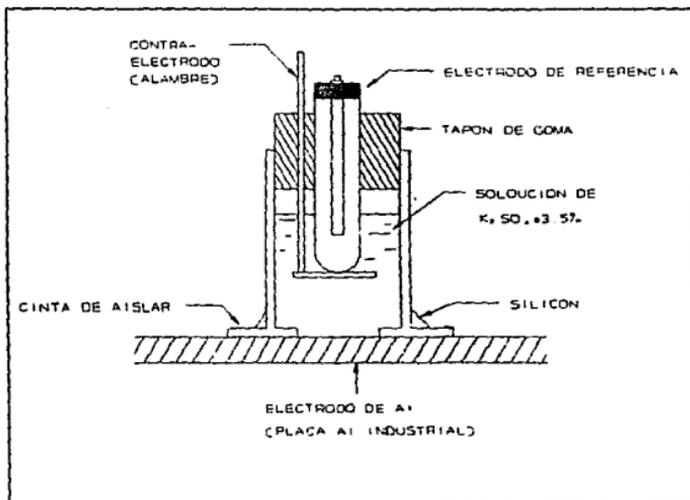


Figura 8. Celda 1.

Celda 2.

El segundo tipo de celda utilizó el mismo tubo de metacrilato, la variante fue emplear una placa de acero inoxidable de 3 cm de largo por 1.5 cm de ancho como electrodo auxiliar (contraelectrodo). El electrolito nuevamente fue sulfato de potasio al 3.5%. (Figura 9).

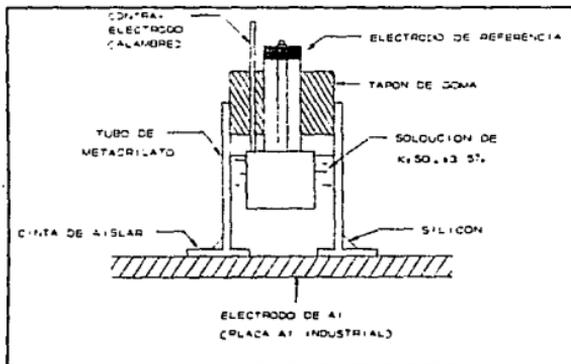


Figura 9. Celda 2.

Celda 3.

El tercer tipo de celda se formó con tubo de acero inoxidable 304 que se usó como celda y electrodo auxiliar al mismo tiempo. Las dimensiones del tubo de acero inoxidable fueron de 6.5 cm de largo por 3 cm de diámetro. (Figura 10).

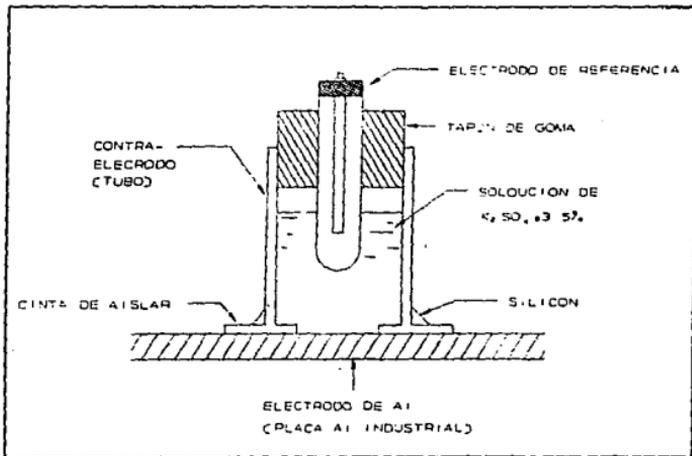


Figura 10. Celda 3.

El siguiente paso fue determinar la influencia del diseño de celda en los resultados experimentales.

Influencia del diseño de la celda.

Al obtenerse los diagramas de impedancia para cada una de las celdas empleadas, se compararon entre sí y se evaluó su reproducibilidad y variabilidad para poder determinar cual de los diseños propuestos resultaba ser el más indicado para ser utilizado como celda en la industria.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Resultados.

Los resultados obtenidos en esta tesis se presentan en el diagrama de Bode, el cual consiste un diagrama log-log de frecuencia contra impedancia. Debido a que se representa en forma log-log se suaviza la respuesta del sistema. El diagrama de Nyquist es el más sensible de los tres; el diagrama de fase es de sensibilidad limitada y no es susceptible a los cambios resistivos del sistema.

La parte experimental se dividió en las siguientes secciones :

- **Anodizado :**

Por medio de la técnica de Impedancia Faradaica es posible distinguir un aluminio sin anodizar de un aluminio anodizado.

Esta técnica también permite discernir entre un aluminio mal sellado y un aluminio bien sellado.

- Sellado del Aluminio :

En este apartado se ve la influencia del tiempo de sellado en las probetas de aluminio. Con los resultados obtenidos se puede encontrar el tiempo óptimo de sellado para una probeta de aluminio.

- Control de calidad del sellado del aluminio anodizado :

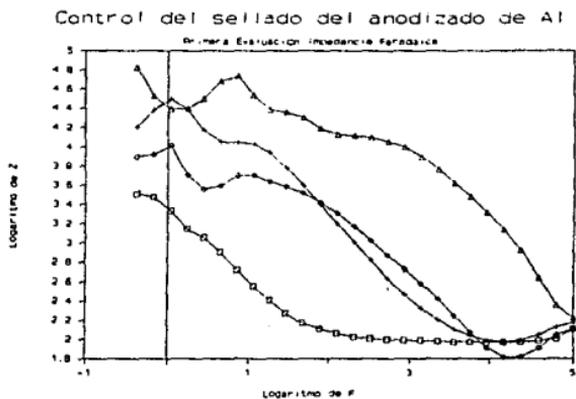
En esta sección se observa la aplicación de la técnica de Impedancia Faradaica como control de calidad del sellado de aluminio anodizado. Para lograr este propósito se construyeron diferentes tipos de celdas y con cada una se aplicó la prueba de Impedancia Faradaica.

- Influencia del diseño de celda :

En este apartado se muestra el efecto en las respuesta del sistema al aplicar la técnica de Impedancia a los diferentes tipos de celdas. Se utilizaron celdas de laboratorio (Matraz de tres bocas) y celdas portátiles ("industriales"). En esta sección se ve el efecto del diseño y material de celdas utilizadas.

1. Aluminio anodizado.

La técnica de Impedancia Faradaica permite discernir fácilmente entre un aluminio sin anodizar, un aluminio anodizado, un aluminio anodizado mal sellado y un aluminio anodizado bien sellado.



- Al sin anodizar.
- + Al anodizado sin sellar.
- ◇ Al anodizado mal sellado.
- △ Al anodizado bien sellado.

Figura 1. Primera evaluación.

En la figura anterior se muestra la primera evaluación realizada con la técnica de Impedancia Faradaica para diferenciar los diferentes estados del aluminio sin anodizar, aluminio anodizado sin sellar y aluminio anodizado mal sellado y bien sellado.

La línea más baja representa el diagrama de Bode para el comportamiento de un aluminio sin anodizar. La línea que le sigue, de abajo hacia arriba, exhibe el mismo diagrama pero obtenido para aluminio anodizado sin sellar, por encima aparece la representación de un aluminio anodizado mal sellado y en la parte más alta, se puede apreciar el comportamiento del aluminio anodizado bien sellado.

El hecho de que las líneas del aluminio anodizado sin sellar y el aluminio anodizado mal sellado lleguen a cruzarse y a presentar un comportamiento similar, es debido a que el sellado de la segunda sólo se realizó por 5 minutos, que son casi nada comparados con los 40 minutos del aluminio anodizado bien sellado.

El propósito de ésta gráfica es puramente ilustrativo, pues es el resultado de las primeras pruebas que se corrieron para evaluar el sellado del aluminio con ésta técnica.

2. Tiempo de sellado.

El control del tiempo de sellado es de suma importancia, ya que existe un tiempo óptimo en el cual el aluminio anodizado presenta las propiedades buscadas por el sellado.

Un mayor tiempo de sellado implica mayor costo de energía por lo que encontrar éste punto óptimo es de mucha utilidad.

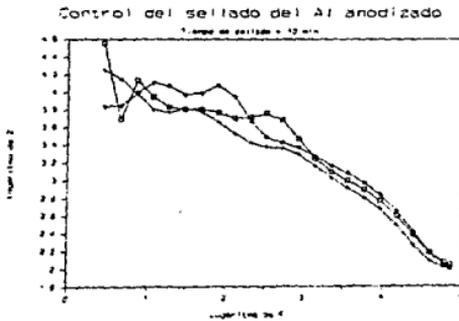
Una vez comprobado que los niveles de sellado del aluminio eran perfectamente diferenciables utilizando la Impedancia Faradaica, se procedió a realizar un perfil de tiempos de sellado. Para ésto, se eligieron tiempos de sellado de 0, 10, 20, 30 y 40 minutos y se anodizaron tres probetas para sellarlas con cada tiempo, es decir, para realizar las pruebas por triplicado y evaluar su reproducibilidad.

Las pruebas se realizaron en la celda de tres bocas con contraelectrodos de grafito y un ECS como referencia.

A continuación, las figuras 2 a 6 muestran los resultados de las pruebas realizadas a un electrodo de aluminio anodizado con diferentes tiempos de sellado.



La figura anterior muestra el diagrama de Bode para el aluminio anodizado sellado durante 0 minutos.



La figura 3 presenta el diagrama de Bode para el aluminio anodizado sellado 10 minutos.

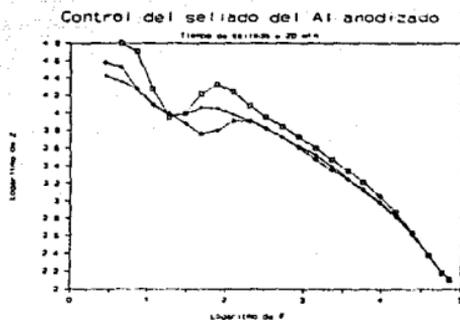


Figura 4. Aluminio anodizado sellado 20 minutos.

La figura anterior representa el diagrama de Bode para el aluminio anodizado sellado 20 minutos.

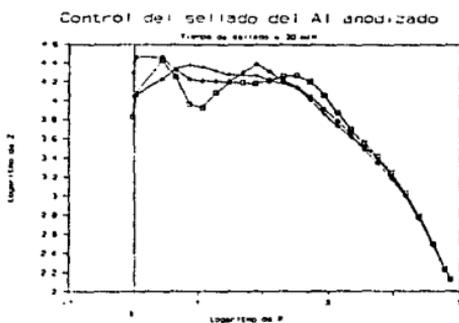


Figura 5. Aluminio anodizado sellado 30 minutos.

La figura 5 nos muestra el comportamiento de un aluminio anodizado sellado 30 minutos.

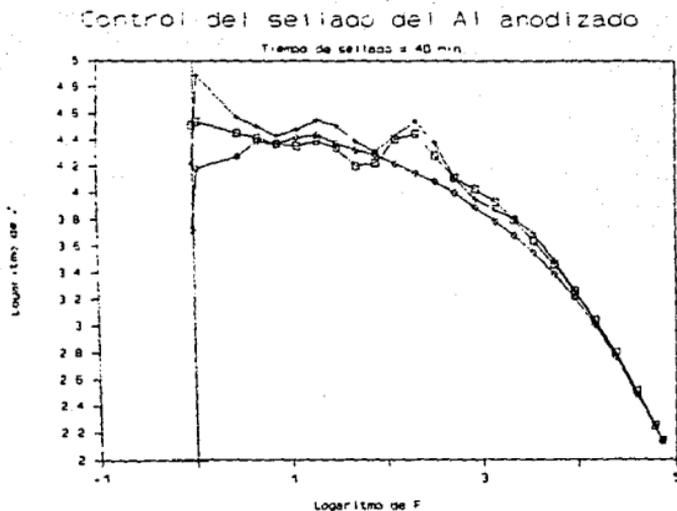
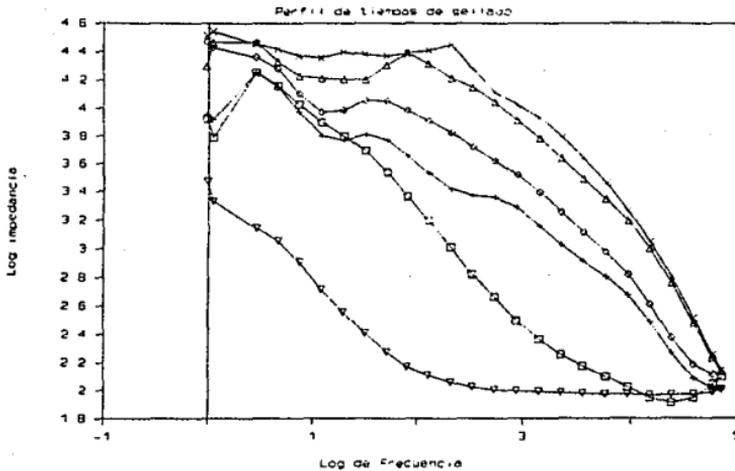


Figura 6. Aluminio anodizado sellado 40 minutos.

La figura anterior presenta el diagrama de Bode para el aluminio anodizado sellado 40 minutos.

Por último, reuniendo los resultados anteriores en una sola gráfica para poder comparar y evaluar los diferentes niveles de sellado, se construyó la siguiente, que es en realidad un perfil de tiempos de sellado.

Control del sellado del Al anodizado



- ▽ Al sin anodizar.
- Al anodizado sin sellar.
- + Al anodizado sellado 10 min.
- ◇ Al anodizado sellado 20 min.
- △ Al anodizado sellado 30 min.
- × Al anodizado sellado 40 min.

Figura 7. Perfil de tiempo de sellado.

De la gráfica se observa que a mayor tiempo de sellado, más pronunciada es la pendiente en sentido negativo.

Al perfil anterior se le añadió el diagrama de Bode del aluminio sin anodizar, que es la línea más baja, para ser tomada como referencia.

3. Control del sellado del aluminio anodizado.

Celda I.

Utilizando la primera celda industrial propuesta, con un alambre de acero inoxidable como contraelectrodo, se obtuvieron los siguientes diagramas de Bode que representan al aluminio industrial proporcionado por la Compañía Anodizado Industrial y Artístico S.A. de C.V.

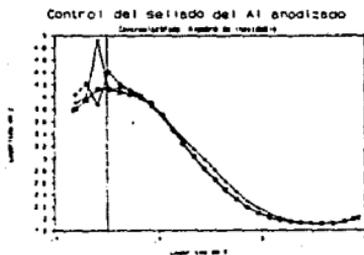


Figura 8. Aluminio industrial sin anodizar.

La figura anterior muestra los diagramas de Bode obtenidos para el aluminio industrial sin anodizar utilizando la Celda 1.

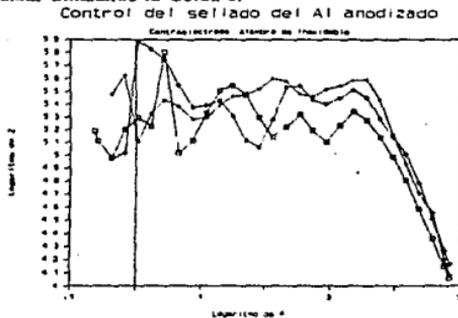


Figura 9. Aluminio industrial anodizado mal sellado.

La figura 9 presenta los diagramas obtenidos para el aluminio industrial anodizado mal sellado utilizando la Celda 1.

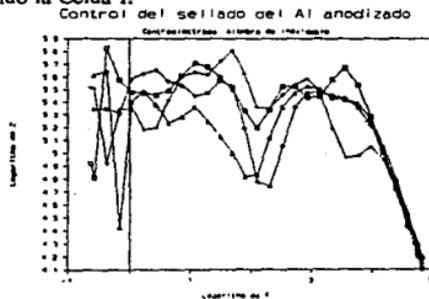


Figura 10. Aluminio industrial anodizado bien sellado.

La anterior figura muestra los diagramas de Bode obtenidos con la Celda 1 para el aluminio industrial anodizado bien sellado.

A continuación, se presenta un perfil de nivel de sellado para el aluminio utilizado en la citada Compañía habiéndose utilizado la Celda 1.

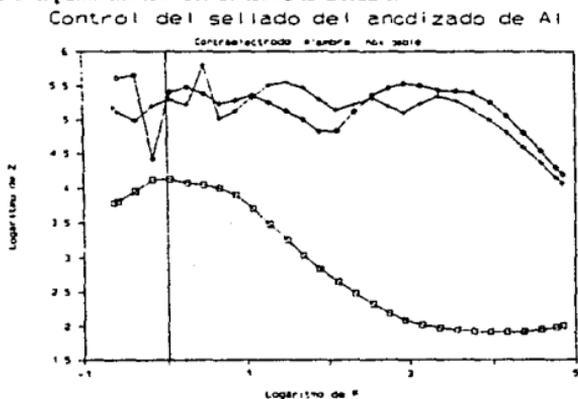


Figura 11. Niveles de sellado con Celda 1.

En la figura 11 el diagrama más bajo es del aluminio sin anodizar, arriba de éste el del aluminio anodizado mal sellado y por encima de todos, el del aluminio anodizado bien sellado.

Celda 2.

Los siguientes diagramas se obtuvieron utilizando la celda industrial propuesta como número 2.

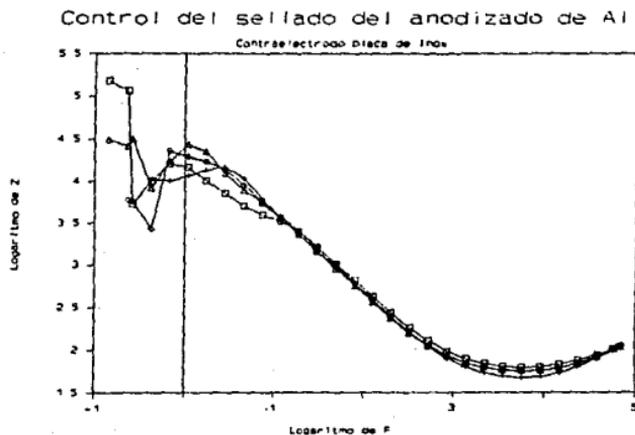


Figura 12. Aluminio industrial sin anodizar Celda 2.

La figura anterior presenta los diagramas de Bode obtenidos para el aluminio industrial sin anodizar usando la Celda 2.

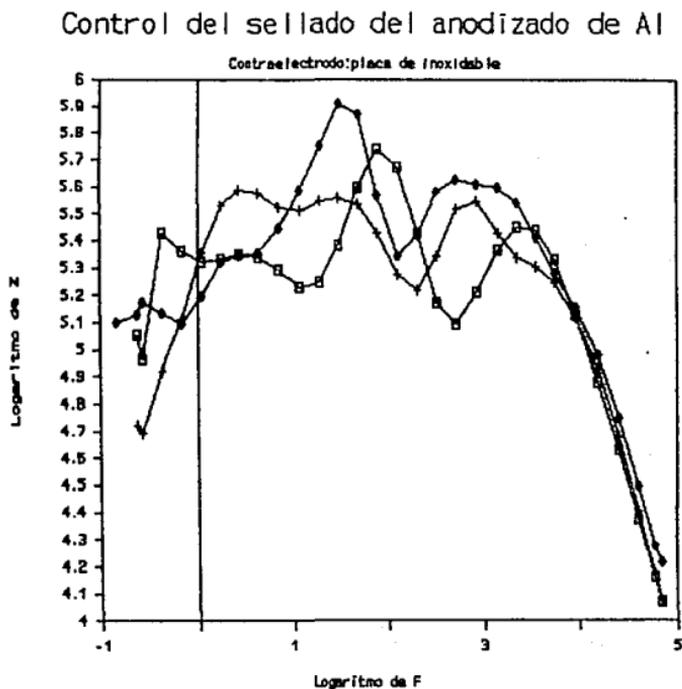


Figura 13. Aluminio industrial anodizado mal sellado Celda 2.

La figura anterior muestra los diagramas de Bode para el aluminio industrial anodizado mal sellado empleando la Celda 2.

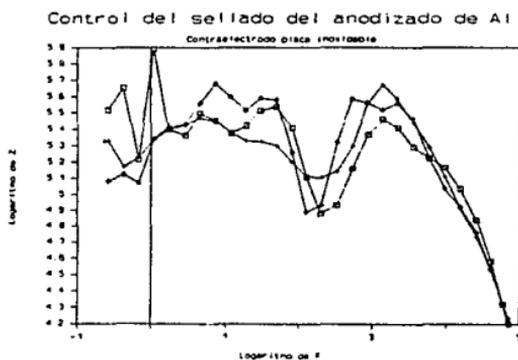
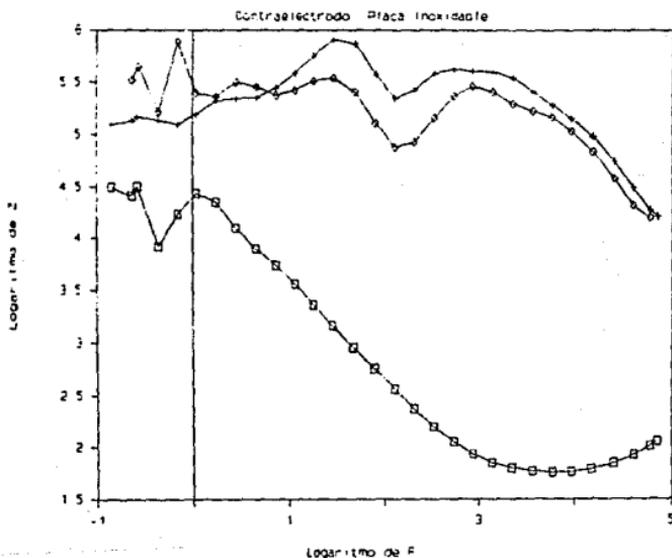


Figura 14. Aluminio industrial anodizado bien sellado Celda 2.

La figura 14 representa los diagramas de Bode obtenidos con la Celda 2 para el aluminio industrial anodizado bien sellado.

A partir de las gráficas anteriores, se construyó el perfil de niveles de sellado utilizando la Celda 2.

Control del sellado del anodizado de Al



- Al sin anodizar.
- ◇ Al anodizado mal sellado.
- + Al anodizado bien sellado.

Figura 15. Perfil de niveles de sellado. Celda 2.

En la figura 15, de abajo hacia arriba, se distinguen los diagramas del aluminio sin anodizar, del aluminio anodizado mal sellado y del aluminio anodizado bien sellado.

Celda 3.

Los diagramas siguientes se obtuvieron con el empleo de la celda industrial propuesta como Celda 3.

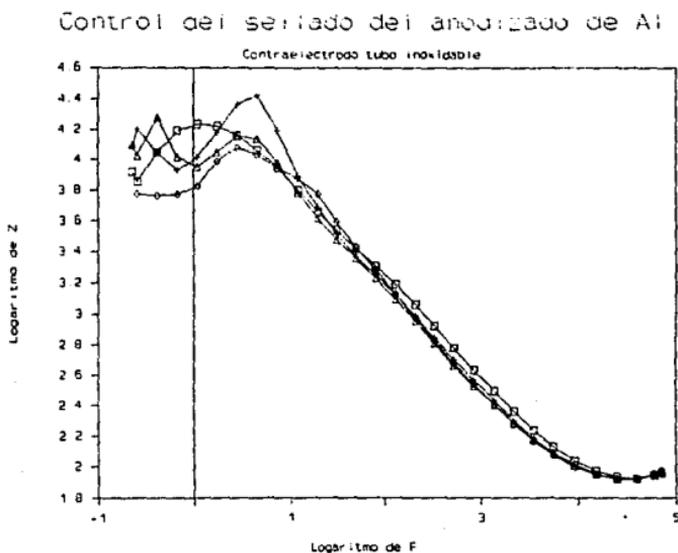


Figura 16. Aluminio industrial sin anodizar. Celda 3.

La figura 16 representa los diagramas de Bode obtenidos con la Celda 3 para el aluminio industrial sin anodizar.

Control del sellado del anodizado de Al

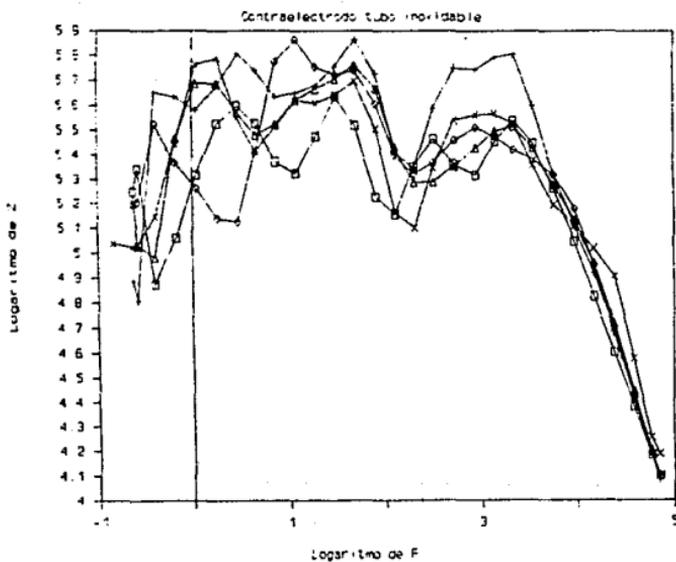


Figura 17. Aluminio industrial anodizado mal sellado. Celda 3.

La figura anterior muestra los diagramas de Bode para el aluminio industrial anodizado mal sellado obtenidos con la Celda 3.

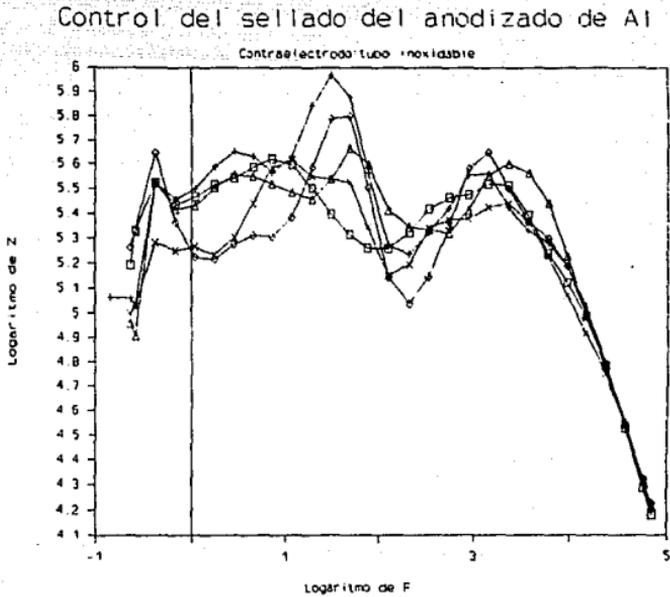


Figura 18. Aluminio industrial anodizado bien sellado. Celda 3.

La figura 18 presenta los diagramas de Bode obtenidos con la Celda 3 para el aluminio industrial anodizado bien sellado.

Por último, a partir de las gráficas anteriores, se construyó el perfil de niveles de sellado para la Celda 3.

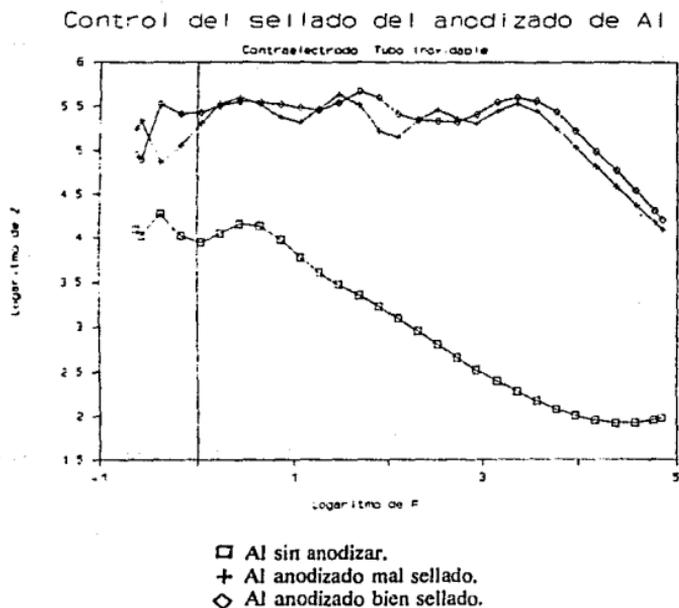


Figura 19. Perfil de niveles de sellado para la Celda 3.

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS.

Circuitos eléctricos equivalentes.

De los Diagramas de Bode obtenidos por medio de la Técnica de Impedancia Faradaica, se puede observar que aparecen tres zonas a lo largo del diagrama del aluminio sin anodizar y sin sellar. (Figura 1).

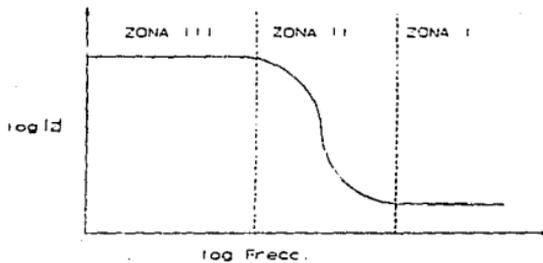


Figura 1. Diagrama de Bode.

En la zona I, que comprende a las altas frecuencias, se observa una meseta que indica un comportamiento resistivo; la zona II, que corresponde a las frecuencias intermedias, presenta una pendiente negativa señala la existencia de un capacitor; la zona III, de bajas frecuencias, muestra de nueva cuenta un comportamiento resistivo.

La resistencia que aparece en la zona I corresponde a la resistencia del electrolito y la resistencia observada en la zona III es la suma de la resistencia del electrolito mas la resistencia al transporte de carga.

De la pendiente que aparece en la zona II se puede conocer el valor del capacitor debido a la doble capa, de acuerdo a la fórmula de la pendiente:

$$m = \frac{1}{\omega c}$$

En donde c es el valor del capacitor, m es el valor de la pendiente y omega representa el valor de la frecuencia.

Esto puede ser representado de forma congruente por medio de un circuito eléctrico equivalente que incluya todos los componentes que han sido señalados. (Figura 2).

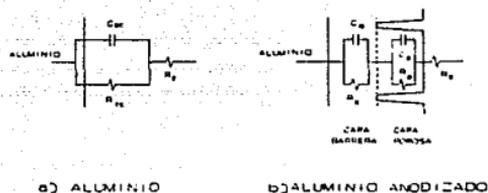


Figura 2. Circuito de Randles.

El valor de la resistencia al transporte de carga o resistencia a la polarización, está relacionado con la velocidad de corrosión para el sistema.

El hecho de anodizar produce cambios en el diagrama de Bode: desaparece la zona I y se transforma de inmediato en una zona de comportamiento capacitivo.

Aparece una segunda zona que pese a la dispersión de los resultados experimentales, puede pensarse como de un comportamiento pseudo resistivo.

Este comportamiento puede ser debido al mecanismo de crecimiento de la capa porosa durante el anodizado. (Ver figura 1 en Introducción).

De acuerdo a ésto, el aluminio anodizado puede ser representado siguiendo el modelo citado por R. Lizarbe⁵, de acuerdo a la figura 3.

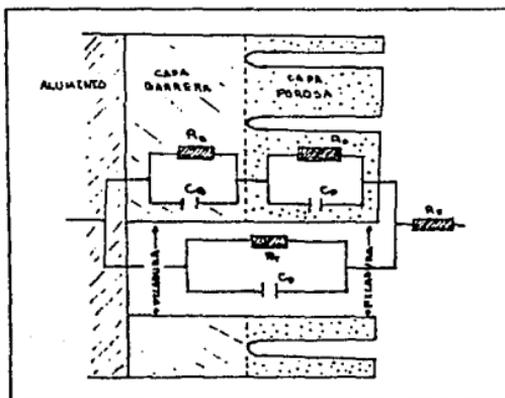


Figura 3.

En el cual puede decirse que la capacitancia de la película porosa ejerce el control a altas frecuencias, como se aprecia en los resultados experimentales, en donde la reactancia es muy baja.

De acuerdo con la figura 7 del Capítulo de Resultados Experimentales, se observa que para un mismo valor de frecuencia, dependiendo del nivel de sellado del aluminio, aumenta el valor de la impedancia. Lo mismo se puede apreciar en las figuras 11, 15 y 19 del mismo Capítulo.

Utilizando la analogía de la ley de Ohm para corriente alterna:

$$V=IZ$$

se observa que, para que el voltaje se mantenga constante, al haber un aumento en el valor de la impedancia, debe ocurrir un decremento en el valor de la corriente del sistema.

De acuerdo a éste modelo, al aumentar la impedancia aumenta el valor de la capacitancia, recordando que para los circuitos de corriente alterna la impedancia es el valor global de las resistencias y las capacitancias que se encuentren dentro del circuito.

Tiempo de sellado.

De las gráficas que presentan los perfiles en el capítulo anterior, se puede deducir que existe cierta tendencia a un valor máximo de impedancia de acuerdo al incremento en el tiempo de sellado. (Gráficas 7, 11, 15, 19 del Capítulo de Resultados Experimentales).

Los datos experimentales obtenidos (figura 7) indican que la mayor variación en las curvas se da en el intervalo de frecuencias altas y medias, que deben ser por consiguiente, los relacionados con las propiedades de la capa porosa, la única que sufre transformaciones sustanciales durante el proceso del sellado. Al aumentar el tiempo de sellado, el diagrama se desplaza hacia valores mayores de impedancia.

En la siguiente tabla se resume la información obtenida a partir de los diagramas de impedancia.

ti de sellado	0	10	20	30	40
Z(ohm)	199.5	1995.3	3162.3	7943.3	10000
Cp(farad)	1.30E-5	1.01E-5	2.50E-6	3.94E-9	2.2E-9
Rp(ohm)	15749	19853	19922	25019	25197

Conforme a lo anterior, se puede determinar un tiempo óptimo de sellado utilizando la siguiente gráfica:

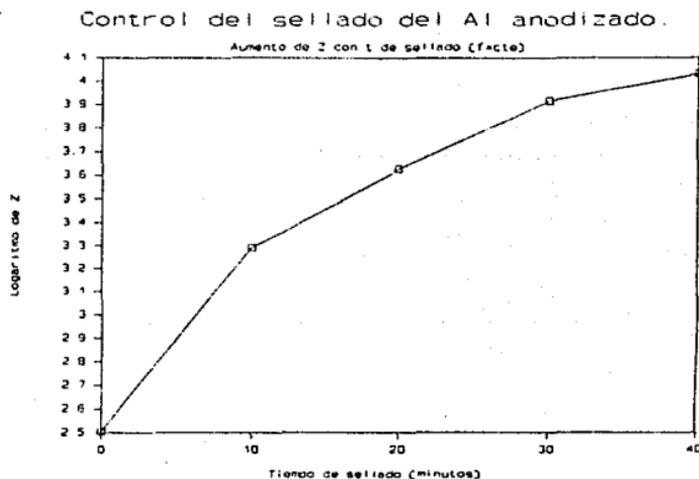


Figura 4. Aumento de Z con el tiempo de sellado para una misma frecuencia.

El primer punto corresponde al aluminio anodizado sellado 0 minutos, el segundo al aluminio anodizado sellado 10 minutos, el tercero al de 20 minutos, el cuarto al de 30 y el quinto al sellado 40 minutos.

Se observa aquí más claramente la tendencia a alcanzar un punto máximo en el nivel de impedancia del sellado ya que las diferencias del valor de Z conforme aumenta el tiempo de sellado se hacen menos notorios por ejemplo entre los puntos del sellado de 30 y el de 40 minutos.

Debido a la diferencia en los valores de Z , esta variación permite discernir entre un buen y mal sellado. Por ejemplo, entre el sellado de 10 y 30 minutos hay una diferencia de 5948 ohms, por lo que esta técnica presenta una sensibilidad adecuada para el control del sellado del aluminio anodizado.

Celdas Industriales.

Del análisis de los diagramas obtenidos para cada celda propuesta, se puede ver claramente que un diseño presenta mayor reproducibilidad y menor variabilidad que otro, por lo cual, basándonos en ésta cuestión, podemos deducir que los modelos de celda propuestos, de acuerdo a su confiabilidad, en orden de mayor a menor confiabilidad son:

1. Celda 3 .- Contraelectrodo de tubo de acero inoxidable.
2. Celda 2 .- Contraelectrodo de placa de acero inoxidable.
3. Celda 1 .- Contraelectrodo de alambre de acero inoxidable.

Esto es debido a la distribución de las líneas del campo eléctrico que se forma en la celda.

Realizando un análisis un poco más profundo del comportamiento de la celda de tubo de acero inoxidable (celda 3), se encontró una significativa similitud con un capacitor, ya que su diseño asemeja muy claramente éste dispositivo, de acuerdo con la figura siguiente.

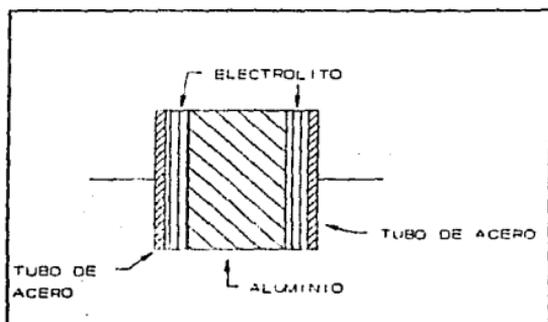


Figura 5. Celda 3 como capacitor.

Limitaciones del Equipo.

El equipo utilizado para realizar los barridos de frecuencia presenta una característica muy especial: teniendo en cuenta que para que un diagrama de impedancia presente las formas ideales es necesario que la resistencia externa tenga un valor del mismo orden que el que presenta la impedancia del sistema para la frecuencia a la cual se va a realizar la medición. En el equipo empleado se utilizó un único valor de resistencia externa por lo que al no ajustar la resistencia conforme aumentaba la impedancia surgieron las altas variaciones que se presentan de medias a bajas frecuencias. Afortunadamente, la técnica que se propone, únicamente utiliza altas frecuencias ya que son muy constantes y su tiempo de medición es bastante menor.

La impedancia como técnica de control.

Desde un punto de vista práctico, orientado a un control de calidad del sellado, a ser posible en planta, los ensayos electroquímicos con corriente alterna se pueden comparar muy ventajosamente con los tradicionales de exposición en cámara de niebla salina, pues en pocos minutos se pueden diferenciar el buen sellado del incorrecto; éste del Alumnio sin

anodizar, mientras que en la cámara de niebla salina se requieren centenares de horas para obtener datos significativos con un mal sellado y miles de horas para productos de buena calidad.

Así, los ensayos realizados con la técnica de Impedancia electroquímica resultan prometedores, ya que no requieren tiempos de espera y no resultan destructivos, diferenciando bien las diferentes situaciones, especialmente frecuencias superiores a 1 KHz.

Resultan por tanto una alternativa a los ensayos tradicionales para el control en planta, con el inconveniente de requerir una instrumentación cara y compleja, pero con la ventaja de poderse aplicar a los anodizados coloreados.

En el marco de un mercado cada vez más competitivo, las aplicaciones del aluminio anodizado, principalmente en arquitectura y decoración, dependen decisivamente del sellado, cuya calidad debe ser cuidadosamente controlada.

De hecho, para exportar aluminio anodizado a la Comunidad Económica Europea (CEE), los productos deben poseer la marca de calidad EWWA - EURAS, una garantía de espesor adecuado y sellado de las capas de óxido. Ello hace cada vez más necesario disponer de ensayos de control de calidad rápidos, fiables y no destructivos, como el propuesto en éste trabajo.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 1.- La técnica de Impedancia electroquímica permite diferenciar al Aluminio del Aluminio anodizado, bien o mal sellado.
- 2.- Como técnica para el control de calidad del sellado del Aluminio anodizado, la gran diferencia en los valores de Z permite garantizar una sensibilidad elevada.
- 3.- Se ha comprobado que la técnica de Impedancia presenta una buena reproducibilidad en todas las situaciones estudiadas.

4.- Dado que los cambios en el valor de Z para los diferentes tiempos de sellado se dan a altas frecuencias, esto permite asegurar la rapidez en el control de calidad del sellado.

5.- La técnica propuesta es de naturaleza no destructiva, con lo que mejora los ensayos actualmente disponibles.

6.- Si bien la técnica no permite obtener directamente el valor de la velocidad de corrosión, sí indica la existencia de una mayor o menor resistencia a la corrosión.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

BIBLIOGRAFIA CITADA.

- 1.- Burns & Bradley
Protective Coatings for Metals
Third Edition
Reinhold Publishing Corporation
pp 594, 595.

- 2.- Ibidem, pp 604

- 3.- Ibidem

- 4.- Ibidem, pp 605

- 5.- R. Lizarbe, W. López, E. Otero y J.A. González
Revista de Metalurgia
Número 26, Volumen 6
Madrid 1990
pp 359 - 367.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.

1.- Evans U. R.

The corrosion and oxidation of metals: principles and practical operations.

Edward Arnold publishers Ltd.

Great Britain, 1977.

pp 241-252.

2.- Burns R. R., Bradley W. W.

Protective coating for metals.

Third Edition

Reinhold publishing corporation.

U. S. A., 1967.

pp 549-611.

3.- Uhling H. H.

The corrosion handbook.

John Wiley & Sons Inc.

U. S. A., 1976.

pp 857-862.

4.- Fontana M. G., Greene N. D.

Corrosion Engineering.

2nd Edition.

McGraw-Hill.

Singapore, 1984.

pp 216-217.

5.- National Association of Corrosion Engineers.

Corrosión básica.

Nace.

U. S. A., 1984.

pp 258.

6.- Shreir L. L.

Corrosion.

V.2. Corrosion Control.

Newnes-Butterworths.

Singapore, 1979.

Chap 16, 1.

7.- Evans U. R.

An Introduction to Metallic Corrosion.

Third Edition

Edward Arnold Publishers Ltd.

Great Britain, 1982.

pp 181-182.