

290



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MECANISMOS DE ENVEJECIMIENTO DE
ALUMINIO EN ATMOSFERA MARINA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A:

VERONICA AYALA ROMAN



TEJES CON México, D. F.
FALLA DE ORIGEN

1993



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 el sistema aluminio anodizado expuesto a las condiciones ambientales de una atmósfera marina, por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica. Dicho estudio se llevó a cabo con la finalidad de proponer posibles mecanismos de envejecimiento (corrosión) del aluminio, bajo condiciones simuladas de una atmósfera marina. Así como también, poder trabajar con modelos físicos para la representación de tales mecanismos junto con su simulación. Los modelos propuestos en éste trabajo representan en primer lugar, una película de óxido de aluminio homogénea, bien sellada y libre de defectos; posteriormente se considera la formación de "Picaduras Pasivas" y "Picaduras Activas" como posibles mecanismos de envejecimiento del aluminio en una atmósfera marina. Dichos modelos fueron propuestos tomando en consideración los datos experimentales obtenidos por la técnica de Impedancia Electroquímica, la cual proporciona una herramienta poderosa para obtener una detallada información sobre las propiedades de las capas porosa y barrera, de las que depende el comportamiento frente a la corrosión. De la comparación de los datos experimentales y de la simulación de los modelos propuestos se obtiene lo siguiente: 1) La Técnica de Impedancia Electroquímica demostró ser una herramienta muy poderosa en la caracterización de la película de óxido de aluminio, corroborando la presencia de la capa barrera y de la capa porosa, caracterizadas éstas por su espesor, constante dieléctrica y conductividad eléctrica. 2) Los diferentes diagramas de Impedancia que fueron obtenidos experimentalmente, pueden ser descritos por medio de modelos (circuitos eléctricos equivalentes), incluyendo la presencia de heterogeneidades en la superficie ("Picaduras Pasivas" y "Picaduras Activas"). 3) Tanto la simulación como los datos experimentales bajo condiciones artificiales de

deterioro de la película, se encuentran acorde con la teoría.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el aluminio anodizado tiene una gran variedad de aplicaciones técnicas, donde la principal característica necesaria es su gran resistencia a la corrosión. La aeronáutica, arquitectura y línea blanca son tan sólo algunas áreas donde la demanda de aluminio anodizado es significativa, debido principalmente a que el tratamiento de anodizado del aluminio resulta ser fácil, económico y perdurable. A grandes rasgos puede decirse que el tratamiento de anodizado es un proceso electroquímico donde se crea una película de óxido de aluminio, la cual sirve como aislante entre el metal y el medio ambiente, protegiéndolo así de la corrosión. Dicha película está constituida por una capa barrera y una capa porosa, las dimensiones y propiedades de ambas capas dependerán del tipo de material, del voltaje, de la densidad de corriente, de la temperatura, concentración del electrolito, duración del tratamiento y procesos de sellado [6].

En México a nivel industrial, el proceso de anodizado más ampliamente utilizado es el proceso de "Aluminita", el cual utiliza como electrolito una solución de ácido sulfúrico al 18 % en peso, una temperatura de 20°C y una densidad de corriente de 0.015A/cm². Dicho proceso crea una película de óxido incolora y adherente, que con un tratamiento de sellado adquiere una excelente resistencia a la corrosión.

Durante varios años se han realizado análisis morfológicos así como mediciones electroquímicas con corriente directa sobre la película de óxido de aluminio [7], con el objeto de estudiar sus propiedades eléctricas más importantes, como capacitancias y resistencias de las capas barrera y porosa; desafortunadamente esto no se ha logrado debido a que el sistema de estudio es altamente resistivo, principal limitante para la técnicas electroanalíticas convencionales. En el presente trabajo se estudió el sistema aluminio

anodizado mediante la técnica de Impedancia Electroquímica, tratándose de salvar las posibles limitaciones que hasta ahora se han presentado, ya que en trabajos anteriores de investigación dicha técnica demostró ser una herramienta poderosa para el estudio de la película de óxido de aluminio [1],[6],[7],[10]. Los datos de Impedancia Electroquímica son comúnmente discutidos en términos de varios circuitos eléctricos equivalentes, consistiendo de combinaciones en serie o en paralelo de resistencias ohmicas y capacitancias, por lo que cada sistema electrolítico puede ser representado por medio de circuitos eléctricos equivalentes.

En lo que respecta a la parte experimental, por un lado se intentó reproducir las condiciones ambientales de una atmósfera marina bajo las cuales el aluminio anodizado puede ser dañado, ya sea sólo superficialmente (Picaduras Pasivas) o un ataque mucho más severo (Picaduras Activas) y al mismo tiempo determinar el efecto del autosellado de la capa porosa sobre la resistencia a la corrosión.

Los datos experimentales de Impedancia permitieron conocer el grado de deterioro de la película de óxido, dependiendo de los cambios o variaciones de los diagramas obtenidos por esta técnica. La interpretación de los resultados experimentales se realizó utilizando modelos físicos conocidos como circuitos eléctricos equivalentes, con lo que se diseñaron programas en lotus 123 para intentar simular la respuesta del sistema aluminio anodizado en las condiciones estudiadas. Los circuitos eléctricos equivalentes propuestos consideran la presencia de "Picaduras Pasivas" para el caso en que no existe deterioro alguno sobre la capa barrera, sólo en la capa porosa. Así como la presencia de "Picaduras Activas" para el caso en que ambas capas (barrera y porosa) son dañadas, con la consecuente corrosión del aluminio.

Por último, esta investigación da clara evidencia que la Impedancia Electroquímica sobre un gran intervalo de frecuencias puede distinguir entre las propiedades de la capa barrera y la capa porosa, dependiendo de las condiciones de formación y sellado. Además

permitió simular por medio de circuitos eléctricos equivalentes, el comportamiento de ambas capas según el mecanismo de envejecimiento que prevaleció en cada situación experimental, objetivo fundamental para esta investigación.

OBJETIVOS

1. Obtener por medio de la Técnica de Impedancia Electroquímica, diagramas de Bode para los sistemas:
 - (A) Aluminio anodizado y sellado.
 - (B) Aluminio anodizado, sellado y atacado con cloruros.
 - (C) Aluminio anodizado sin sellar y atacado con cloruros.
2. A partir de los diagramas obtenidos proponer un modelo (circuito eléctrico equivalente) que simule el comportamiento de cada uno de los sistemas electroquímicos mencionados anteriormente.
3. Determinar el efecto del autosellado sobre la resistencia a la corrosión en comparación con el tratamiento "tradicional" de sellado.

Contenido

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	iii
OBJETIVOS	vi
Contenido	vii
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
1 GENERALIDADES	1
1.1 Limpieza y preparación de la superficie por anodizar.	1
1.1.1 Desengrasado	1
1.1.2 Limpiadores alcalinos	2
1.1.2.1 Limpiadores alcalinos cáusticos	2
1.1.2.2 Limpiadores alcalinos suaves	2
1.1.2.3 Enjuague de la superficie.	3
1.1.2.4 Acabado mecánico.	3
1.2 Tratamiento de Anodizado.	3
1.2.1 Algunos procesos para anodizado de aluminio.	5
1.2.1.1 Anodizado con Acido crómico.	5
1.2.1.2 Anodizado con Acido oxálico	6

1.2.1.3	Anodizado con Acido sulfúrico o proceso de "Aluminita".	6
1.2.1.4	Apariencia y color de la película de óxido.	7
1.2.1.5	Preparación de la superficie.	8
1.2.1.6	Espesores de la película de óxido.	9
1.2.2	Procesos de sellado	10
1.2.3	Película de óxido de aluminio.	12
1.2.3.1	Mecanismo de formación de la película de óxido.	14
1.2.4	Propiedades y características de la película de óxido.	16
1.2.4.1	Propiedades térmicas.	16
1.2.4.2	Características eléctricas	16
1.2.4.3	Propiedades mecánicas	17
1.2.4.4	Resistencia a la corrosión	18
1.3	Impedancia Faradaica.	19
1.3.1	Definición.	19
1.3.2	Generalidades	20
1.3.2.1	Respuesta de frecuencia.	20
1.3.3	La Impedancia como técnica electroquímica.	24
1.4	Función de transferencia senoidal.	24
1.5	Mediciones de Impedancia en películas de óxido de aluminio corroídas.	26
2	DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1	Determinación de condiciones experimentales.	29
2.1.1	Anodizado.	29
2.1.1.1	Tiempos de anodizado, de sellado y espesores de la película de óxido.	30
2.1.2	Ensayo de Impedancia Electroquímica.	31

2.2	Experimentación.	34
3	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	36
3.1	Prueba 1. Efecto del tiempo de anodizado sobre los diagramas de Bode. .	36
3.2	Prueba 2. Efecto del ataque con cloruros en superficies de aluminio anodizadas y selladas, sobre los diagramas de Bode.	43
3.3	Prueba 3. Efecto del ataque superficial y del autosellado sobre los diagramas de Bode.	48
4	DISCUSION DE RESULTADOS	53
4.1	Prueba 1. Efecto del tiempo de anodizado sobre los diagramas de Bode. .	53
4.2	Prueba 2. Efecto del ataque con cloruros en superficies de aluminio anodizadas y selladas, sobre los diagramas de Bode.	57
4.3	Prueba 3. Efecto del ataque superficial y del autosellado sobre los diagramas de Bode.	61
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66
	Bibliografía	68

Lista de Tablas

1.1	Diámetro de poro para los diferentes procesos de anodizado.	13
1.2	Densidad de poros en películas de óxido de aluminio.	13
4.3	Parámetros experimentales correspondientes a la prueba 1	57
4.4	Parámetros experimentales correspondientes a la prueba 2	61
4.5	Parámetros experimentales correspondientes a la prueba 3. ($C_{dl} = 3 \cdot 10^{-5}$, R_{corr} es de la misma magnitud que R_p)	65

Lista de Figuras

1.1 Efecto de la temperatura del electrolito y tiempo de oxidación sobre el espesor de la película de óxido de aluminio. Electrolito de un 15% en peso de ácido sulfúrico y con una densidad de corriente de $.013A/cm^2$	10
1.2 Sección transversal de la película de óxido. (mostrando su estructura).	15
1.3 Diagrama de Nyquist.	21
1.4 Diagrama de Bode.	22
1.5 Diagrama de Fase.	23
1.6 Función de Transferencia.	25
1.7 Modelo de una película de óxido aluminio con "Picaduras Pasivas" y su correspondiente circuito eléctrico equivalente.	27
1.8 Modelo de una película de óxido de aluminio con "Picadura Activa" y su correspondiente circuito eléctrico equivalente.	28
1.9 Modelo de una película de óxido uniforme y libre de defectos.	28
2.10 Dispositivo de anodizado.	29
2.11 Potenciostato-Galvanostato PAR, utilizado como fuente de poder.	30
2.12 Dispositivo utilizado para los ensayos de impedancia.	31
2.13 Analizador digital de respuesta de frecuencia VOLTECH TF2000.	32
2.14 Interface Potenciostática CAPCIS MARCH.	32
3.15 Diagrama de Bode correspondiente a aluminio sin anodizar.	37
3.16 Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 10 minutos. (tiempo de sellado 10 minutos.)	38

3.17	Diagra de Bode correspondiente a aluminio anodizado 30 minutos. (tiempo de sellado 30 minutos.)	39
3.18	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 50 minutos. (tiempo de sellado 60 minutos.)	40
3.19	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 70 minutos. (tiempo de sellado 90 minutos.)	41
3.20	Perfil de Aluminio anodizado 10, 30, 50 y 70 minutos. ((1), (2), (3) y (4) respectivamente)	42
3.21	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 10 minutos, sellado y atacado. (En sol. de NaCl al 3% , con condiciones de humedad de un 100%.)	43
3.22	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 30 minutos, sellado y atacado. (Mismas condiciones).	44
3.23	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 50 minutos, sellado y atacado. (Mismas condiciones).	45
3.24	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 70 minutos, sellado y atacado. (Mismas condiciones).	46
3.25	Perfil de Aluminio anodizado 10, 30, 50 y 70 minutos, sellado y atacado. ((1), (2), (3) y (4) respectivamente)	47
3.26	Diagrama de Bode correpondiente a aluminio anodizado 10 minutos, sin sellar y atacado. (En sol. de NaCl al 3% , con condiciones de humedad de un 100%.)	48
3.27	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 30 minutos, sin sellar y atacado. (Mismas condiciones.)	49
3.28	Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 50 minutos, sin sellar y atacado. (Mismas condiciones.)	50

3.29 Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 70 minutos, sin sellar y atacado. (Mismas condiciones.)	51
3.30 Perfil de Aluminio anodizado 10, 30, 50 y 70 minutos, sin sellar y atacado. ((1), (2), (3) y (4) respectivamente)	52
4.31 Representación esquemática de la película de óxido sobre aluminio. (A) Circuito eléctrico correspondiente (B). El subíndice b denota la capa barrera y p la capa porosa.	53
4.32 Simulación del Diagrama de Bode para el circuito eléctrico equivalente en la fig. 4.31. Parámetros: $R_p = 10^5 \Omega$, $C_p = 5 \cdot 10^{-9} \text{ AsV}^{-1}$, $R_b = 10^7 \Omega$, $C_b = 5 \cdot 10^{-7} \text{ AsV}^{-1}$, $R_{sol} = 10^2 \Omega$	54
4.33 Comparación entre el diagrama de Bode experimental y el obtenido por el modelo para una película de óxido sin picaduras.	56
4.34 Representación esquemática de una película de óxido sobre aluminio con una "Picadura Pasiva"(A). Y el correspondiente circuito eléctrico equivalente.(B).	59
4.35 Simulación del Diagrama de Bode para el circuito eléctrico equivalente en la fig. 4.34. Parámetros: $R_p = 10^5 \Omega$, $C_p = 10^{-9} \text{ AsV}^{-1}$, $C_b = 5 \cdot 10^{-7} \text{ AsV}^{-1}$, $R_{sol} = 20 \Omega$, $\Theta = 1$ (1), 0.95 (2). 0.5 (3); $R_b(\Omega) = 10^8$ (4), 10^7 (5), 10^6 (6) para toda θ y R_p	59
4.36 Comparación entre el diagrama de Bode experimental y el obtenido por el modelo para "Picaduras Pasivas".	60
4.37 Representación esquemática de una película de óxido sobre aluminio con una "Picadura Activa"(A). Y el correspondiente circuito eléctrico equivalente (B).	62

4.38 Simulación del Diagrama de Bode para el circuito eléctrico equivalente en la fig. 4.37. Parámetros: $R_p = 10^5 \Omega$, $C_p = 10^{-9} \text{AsV}^{-1}$, $C_b = 5 \cdot 10^{-7} \text{AsV}^{-1}$, $R_{sol} = 20 \Omega$, $R_{corr} = 10^5$, $C_{dl} = 3 \cdot 10^{-5}$, $\Theta = 1$ (1), 0.999 (2), 0.99 (3), 0.92 (4).....	63
4.39 Comparación entre el diagrama de Bode experimental y el obtenido por el modelo para "Picaduras Activas".....	64

Capítulo 1

GENERALIDADES

1.1 Limpieza y preparación de la superficie por anodizar.

Una superficie limpia es el primer requerimiento para obtener éxito en cualquier operación de acabado [2].

En los procesos de acabado, tales como: el anodizado, electropulido, porcelanizado, esmaltado, pintado o recubrimientos por conversión; se tienen que hacer ciertas operaciones de limpieza -desengrasado, decapado, pulido, etc.- con el objeto de eliminar los últimos vestigios de aceites, grasas, óxidos, abrasivos o cualquier suciedad sobre la superficie a tratar. (pretratamiento de la superficie).

1.1.1 Desengrasado

El desengrasado elimina aceites y compuestos grasos de la superficie del metal, a través del uso de detergentes, emulsificadores y/o solventes aplicados por inmersión, atomización o cepillado. La combinación del agente desengrasante y el modo de aplicación seleccionado para un trabajo particular, debe ser de acuerdo al tipo de suciedad encontrada, la cantidad de grasa que debe ser eliminada y la condición final deseada de la superficie.

1.1.2 Limpiadores alcalinos

Los limpiadores alcalinos disuelven o dispersan gran variedad de aceites sobre la superficie de aluminio. Son también usados como agentes de limpieza primarios en un sistema de acabado o en otros casos pueden ser usados como una operación de limpieza final, seguido de un desengrasado para remover residuos de películas.

1.1.2.1 Limpiadores alcalinos cáusticos

Los limpiadores agresivos son requeridos para eliminar aceites absorbidos o para limpiar superficies rugosas o porosas y cuando una superficie con apariencia mate sea tolerada. El control de la uniformidad de ataque es más confiable cuando las superficies están relativamente limpias y cuando las operaciones de limpieza y ataque se realizan por separado.

1.1.2.2 Limpiadores alcalinos suaves

Este tipo de limpiadores son usados cuando no se desea una superficie con apariencia opaca y atacada. Su uso es para superficies pulidas para obtener un acabado brillante.

Ciertos compuestos alcalinos básicos, tales como el carbonato de sodio, metafosfato de sodio, borax u ortosilicato de sodio, pueden ser usados por sí mismos como limpiadores alcalinos pero limpiadores más alcalinos para uso industrial son productos propiamente hechos a partir de una mezcla de estos compuestos básicos en combinación con detergentes, inhibidores y agentes humectantes.

Los silicatos se adicionan a los limpiadores alcalinos para incrementar el efecto de detergente e inhibir el ataque del metal. El polifosfato de sodio desempeña un papel como suavizador de agua, aunque gluconatos, tartratos, y citratos reducen los problemas asociados con el óxido de aluminio hidratado precipitado durante el ataque cáustico en

su papel secuestrante. Los limpiadores alcalinos suaves, como ya se ha mencionado, usan silicatos para inhibir el ataque. Por ejemplo, el carbonato de sodio y fosfato trisódico son inhibidos por disilicato de sodio.

1.1.2.3 Enjuague de la superficie.

El enjuague de la superficie es requerido después de su limpieza. Y concluido éste, se aconseja eliminar el exceso de agua por medio de aire a presión.

1.1.2.4 Acabado mecánico.

El acabado mecánico se refiere a la operación bajo la cual se altera una parte de la superficie del aluminio por medios físicos, tales como esmerilado, limpieza abrasiva con arena (tumbling), pulido o lijado. El propósito del acabado mecánico varía desde un simple decapado y lijado hasta un mejor pulido, el cual produce una superficie pulida a espejo.

1.2 Tratamiento de Anodizado.

El anodizado es la operación de acabado que esta más estrechamente relacionada con el aluminio. Esencialmente la operación de anodizado es simplemente una reacción electroquímica que crea una película de óxido transparente y dura sobre la superficie de artículos de aluminio. Aunque el proceso es fácil de describir y generalmente entendible, hay muchos factores interactuando que influyen en la reacción de anodizado, en las características de la película de óxido y en la apariencia final del artículo anodizado.

Los constituyentes de la aleación, la composición y la concentración del electrolito. la temperatura del electrolito, densidad de corriente y tiempo de anodizado son factores que influyen en el espesor densidad, color, y dureza de la película de óxido.

En la composición de las aleaciones, los constituyentes y las impurezas afectan el color de la película de óxido. Las películas más transparentes -y por ende las más utilizadas para colorear- son obtenidas con aluminio reactivamente puro o de aleaciones aluminio-magnesio. Aleaciones conteniendo cobre, zinc, manganeso y/o silicio exhiben colores característicos cuando son anodizadas. La apariencia gris de la película de óxido sobre aleaciones de silicio son usadas en partes arquitectónicas.

El electrolito (solución de anodizado) también influye sobre el color, dureza y densidad de la película de óxido. Electrolitos de ácido sulfúrico producen la película más transparentes, usadas para trabajos más limpios y practicamente todos los trabajos para decoración. Electrolitos de ácido crómico son usados sobre montajes relativamente complejos, debido a que los residuos de éste electrolito que quedan atrapados dentro de huecos en un montaje no iniciarán o promoverán corrosión. Así el proceso es seleccionado cuando una total garantía en contra de la corrosión sea necesaria y cuando la total neutralización de un electrolito de ácido sulfúrico no pueda ser garantizada. El anodizado por ácido crómico produce una película con un color gris mate, la cual no debe ser usada para aleaciones conteniendo más de un 5% cobre, 8% silicio ó un total de un 8% de elementos aleantes en cualquier combinación.

El anodizado con ácido bórico algunas veces es usado para componentes eléctricos porque el ácido débil tiene una pequeña acción solvente y la película de óxido resultante tiene poca porosidad y alta resistencia dieléctrica.

Operando bajo condiciones especificadas para cualquier operación de anodizado se deben obtener resultados consistentes. En general, los electrolitos más concentrados producen mayor porosidad y películas muy suaves. Densidad de corriente, temperatura del electrolito, y otras variables influyen enormemente las características del acabado anódico.

El anodizado duro a baja temperatura ó recubrimiento duro, usa una alta densidad de

corriente y relativamente una baja temperatura, para producir películas anódicas densas, duras y resistentes a la humedad. El flujo tan alto de corriente genera grandes cantidades de calor, el cual puede ser eliminado con facilidad con una eficiente refrigeración.

Ultimamente se han desarrollado electrolitos con ácidos orgánicos conteniendo muy pequeñas cantidades de ácido sulfúrico que han tenido un uso en la producción de películas anódicas duras y coloreadas integralmente a temperaturas convencionales de anodizado. Estos procesos son usados principalmente para acabados arquitectónicos, pero su relativa economía y alta dureza les permite estar dentro de muchas áreas donde se requiere mayor resistencia a la corrosión.

1.2.1 Algunos procesos para anodizado de aluminio.

1.2.1.1 Anodizado con Acido crómico.

Las condiciones con las cuales se opera con este electrolito en la actualidad son las siguientes:

- El tiempo total del proceso es de aproximadamente 30 minutos.
- El voltaje requerido es de 40 V.
- La temperatura del electrolito debe ser de 35°C.
- La concentración del electrolito es de 40 g de CrO_3/l .
- Y a un $pH = 5$

Como ya se mencionó anteriormente los recubrimientos formados con ácido crómico son blandos pero exhiben una buena resistencia a la corrosión. Suelen presentar un color gris para el caso de aluminio puro y de un color gris oscuro a negro para aleaciones de aluminio con silicio y cobre. Y los espesores de la película, por medio de este proceso, se

encuentran en el orden de 0.0025 a 0.0050 mm. En cuanto a la resistencia a la corrosión, las películas obtenidas en el baño de ácido crómico son probablemente mejores que las obtenidas por otros electrolitos, ya que los residuos de los cromatos son más deseables desde el punto de vista de la corrosión que los residuos de los sulfatos, aunque pueden producir manchas [2].

1.2.1.2 Anodizado con Acido oxálico

El proceso se denomina "Eloxal" y fué desarrollado en Alemania y Japón. Las condiciones de operación son:

- La concentración del electrolito es de un 2 a un 6%.
- La temperatura es de 15 a 30°C.
- Y un voltaje entre 60 y 100V. (Utilizando tanto corriente alterna como directa).

Los espesores de los recubrimientos del proceso "Eloxal", pueden tener un espesor de 0.006 mm ó más, son de color amarillo dorado y algunas veces transparente. Estas películas presentan una dureza y resistencia a la corrosión excelentes [2].

1.2.1.3 Anodizado con Acido sulfúrico o proceso de "Aluminita".

El proceso de "Aluminita" incluye una variedad de electrolitos para el proceso de oxidación, pero uno de los más usados generalmente es una solución conteniendo alrededor de un 15 a 25% en peso de ácido sulfúrico. El uso de ácido sulfúrico como electrolito produce una película de óxido incolora, dura, resistente a la corrosión, etc. Apartir de las condiciones de operación este electrolito es económico, durable, y opera a un voltaje satisfactorio. La concentración de ácido sulfúrico empleado tiene un importante efecto en las características de la película de óxido producida por este proceso. Generalmente

la combinación de las características de mayor importancia de la película es asegurada con un electrolito conteniendo alrededor de 15 al 18% de ácido sulfúrico en peso. Para propósitos especiales puede obtenerse una película dura con un electrolito conteniendo cerca de un 7% de ácido sulfúrico, y suaves pero más porosas y adsorbentes con electrolitos conteniendo más de 25% de ácido sulfúrico. Además, como se explicará después, las condiciones de operación, y particularmente la temperatura del electrolito, tienen una importante influencia en las características de la película de óxido. El proceso de "Aluminita" utiliza otros electrolitos aparte del ácido sulfúrico; pero no tienen un gran campo de aplicación aunque ofrecen ciertas ventajas para propósitos especiales por ejemplo para películas protectoras y decorativas que se pueden hacer en electrolitos de ácido crómico con una apropiada selección de concentración y de operación. Los electrolitos de "Aluminita" conteniendo ácido sulfúrico y ácido oxálico pueden ser usados cuando una película dura y de alta resistencia sea deseada. Sin embargo otros electrolitos se aprovechan al encontrar condiciones especiales.

1.2.1.4 Apariencia y color de la película de óxido.

La película formada en la oxidación electrolítica del aluminio está compuesta sustancialmente por óxido de aluminio. El óxido de aluminio es relativamente incoloro, pero la película de óxido en aluminio comercial y sus aleaciones puede ser teñida debido a la presencia de impurezas o constituyentes de aleación o por sustancias presentes en el electrolito. El color natural de la película de óxido puede ser modificada por elementos aleantes adicionados al metal o también por la presencia de mínimas impurezas, que durante el proceso de oxidación anódica pueden ser retenidas u ocluidas dentro de la película y modificar su apariencia. El silicio por ejemplo, presente como impureza en aluminio comercial puede dar una apariencia de color café pardo o gris en la película de

óxido, a no ser que todo el silicio este substancialmente en solución sólida o extremadamente bien disperso. Donde cantidades relativamente grandes de silicio estan presentes en ciertas aleaciones, la película de óxido puede tener un color que va de café a negro debido al silicio. adicionar aleantes como cobre, magnesio, silicio, maganeso y cromo son adecuados para dar color a la película de óxido.

Defectos producidos durante el proceso de solidificación tales como: porosidad en la superficie, inclusiones de escoria o pequeñas grietas por contracción del metal al solidificar, son acentuadas por el tratamiento de "Aluminita" dando a la superficie una apariencia manchada. Aunque la apariencia heterogénea que resulta a causa de estas condiciones pueden ser minimizadas por el uso de un adecuado acabado mecánico, tales como: Limpieza abrasiva con arena (sandblasting) o estos defectos también pueden ser eliminados durante la fundición con un mejoramiento en los procesos de moldeo o vaciado del metal.

1.2.1.5 Preparación de la superficie.

La apariencia final de una superficie anodizada dependerá del pretratamiento de limpieza realizado sobre la misma. La superficie puede tener un pulido muy suave para dar uniformidad o un gran brillo o presentar cierto ataque para darle una apariencia mate. Un gran brillo y relativa uniformidad también pueden ser producidos por ciertos tratamientos de ataque químico y una limpieza abrasiva con arena (sandblasting) es usada frecuentemente como un acabado de superficies de piezas fundidas las cuales van a ser tratadas con el proceso de "Aluminita".

- **Electropulido.** Las superficies de aluminio pueden ser pulidas electrolíticamente en un electrolito de composición especial y bajo condiciones de operación específicas. Uno de los más importantes resultados de este tratamiento es el gran brillo que logra

sobre la superficie eliminando completamente todos los compuestos enclavados en el metal durante los procesos de lijado y pulido. La superficie pulida de esta forma tiene una excelente condición para acoger una película de óxido por el proceso de "Aluminita".

- Acabado brillante por inmersión. Para obtener una superficie brillante y lisa se necesitan tratamientos químicos especiales. Dos de estos tratamientos son los conocidos como Alcoa R4 y Alcoa R5. El proceso de brillo por inmersión se aplica cuando el pulido normal y el electropulido no son económicamente convenientes.

1.2.1.6 Espesores de la película de óxido.

Los espesores de la película de óxido están limitados por la cantidad de corriente empleada. Con una densidad de corriente de $.013 A/cm^2$, la película de óxido formada en un electrolito con un 15% en peso de ácido sulfúrico y a $20^{\circ}C$, tiene un espesor de aproximadamente 0.001 cm después de 30 minutos de tratamiento. El espesor de la película a períodos de oxidación intermedios es directamente proporcional a la cantidad de corriente suministrada. El último óxido formado está siempre entre el metal y el óxido formado previamente, en tanto la superficie exterior está en contacto con el electrolito desde el comienzo del tratamiento y si el electrolito tiene alguna acción apreciable de solvente como es el caso del ácido sulfúrico bajo ciertas condiciones, esto provocará que la película de óxido se disuelva hasta cierto grado, lo cual reducirá el espesor total de la película de óxido y también puede modificar sus propiedades, tales como resistencia a la abrasión y porosidad. Por estas razones, el espesor de la película no siempre es proporcional a la densidad de corriente, particularmente cuando se utilizan tiempos de anodizado muy prolongados o cuando el electrolito es calentado sustancialmente.

Los efectos del tiempo de oxidación y temperatura del electrolito sobre el espesor de

la película de óxido son ilustrados en la figura 1.1 .

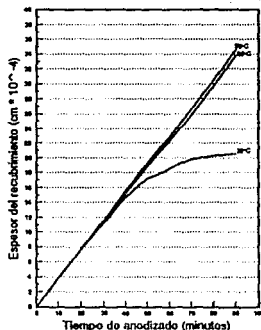


Figura 1.1: Efecto de la temperatura del electrolito y tiempo de oxidación sobre el espesor de la película de óxido de aluminio. Electrolito de un 15% en peso de ácido sulfúrico y con una densidad de corriente de $.013 \text{A}/\text{cm}^2$.

1.2.2 Procesos de sellado

La película de óxido es esencialmente porosa, debido a que el electrolito penetra la película para que exista un paso continuo de corriente a través de la misma, al aplicar un voltaje adecuado. Esta porosidad sin embargo decremanta la resistencia a la corrosión de la película. El término "sellado" ha sido aplicado a los tratamientos por los cuales se obtiene una película impermeable (no adsorbente), el proceso de sellado más ampliamente utilizado es el tratamiento con agua hirviendo. Las películas altamente absorbentes selladas por este proceso llegan a ser muy resistentes al manchado. Estudios hechos por

medio de rayos X sobre la película de óxido antes y después de ser sellada con agua caliente muestran que el óxido amorfo (Al_2O_3) se transforma en alúmina monohidratada ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) [2], posiblemente esta reacción toma lugar dentro de los poros. También es posible asumir que el óxido monohidratado va acompañado de un incremento en volumen, esto ayuda a cerrar los poros y decrementar la superficie disponible para adsorción. El color y la apariencia de la película de óxido no son cambiadas apreciablemente por este tratamiento de sellado con agua caliente, es importante señalar que debe utilizarse agua destilada entre un pH = 5.5 a 6.5. Un sellado completo puede ser obtenido más rápidamente por el uso de agua hirviendo, esto es generalmente más práctico, sin embargo sellar en agua a una temperatura más baja, digamos $98^\circ C$, requiere un mayor tiempo de inmersión. Los poros también pueden ser sellados en soluciones conteniendo níquel o acetato de cobalto y a cierta temperatura, este tratamiento de sellado no es recomendado para películas sin colorear.

En forma general se puede decir que el proceso anódico más ampliamente utilizado es el proceso de "Aluminita", el cual resulta ser económico, rápido con un voltaje de operación bajo y con la producción de una capa transparente con un amplio rango de propiedades físicas.

La principal desventaja de este proceso es el riesgo de que residuos de electrolito queden atrapados en grietas, en las uniones de vuelta ó en agujeros ciegos u otras cavidades con un efecto adverso en el servicio. Por lo que se recomienda el proceso con ácido crómico.

La formación de la capa en un electrolito de ácido sulfúrico varía de acuerdo con la aleación que se trate, siendo el espesor una función del tiempo de anodizado.

El baño de ácido sulfúrico tiene especial importancia debido a la variedad de propiedades de la capa obtenida de acuerdo a una adecuada selección de la concentración del ácido, de la temperatura, densidad de corriente y tiempo de tratamiento; los baños generalmente

contienen glicol ó glicerina.

Las objeciones para el electrolito de ácido sulfúrico desaparecen si la película es sellada posteriormente. En ausencia del sellado la porosidad de la película formada en el ácido sulfúrico parecen exceder aquellas formadas en los electrolitos de ácido crómico o ácido oxálico.

El proceso de sellado dependerá del propósito para el cual la película de óxido 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 densa, la cual proporcionará una mayor adherencia, si una capa protectora externa se aplica o si será sellada por inmersión en agua fría o hirviendo.

1.2.3 Película de óxido de 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), que al entrar en contacto con humedad se transforma gradualmente en un óxido cristalino monohidratado como ya se ha mencionado anteriormente, y el cual puede ser medido por patrones de difracción de electrones sobre la superficie de óxido [2].

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 disolvente del electrolito. Los poros no se extienden hacia abajo del metal, ya que están separados de este por una capa continua de óxido, que comunmente se le llama "capa porosa" y cuyo espesor es determinado por el potencial aplicado. Y el espesor total del recubrimiento, es decir, tomando en cuenta la presencia de la capa barrera como la de la capa porosa, será una función de la cantidad de corriente suministrada así como también del tiempo de anodizado junto con la posible

acción disolvente del electrolito.

En cuanto al diámetro de los poros, se ha encontrado que éste es característico del tipo de electrolito, ya que no depende del voltaje de formación. La tabla 2.1 y 2.2 muestran, respectivamente, algunos valores para el diámetro de poro y el número de poros para diferentes condiciones de formación.

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 1.1: Diámetro de poro para los diferentes procesos de anodizado.

Electrolito	Voltaje	Poros/cm ²
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 1.2: Densidad de poros en películas de óxido de aluminio.

De esta manera es posible seleccionar el tipo de electrolito que resulte más adecuado según el tipo de propiedades requeridas en la película. Por ejemplo para obtener una mayor resistencia a la corrosión se necesita que todos los poros esten perfectamente bien

sellados, por lo que el diámetro de los poros debe ser pequeño. Por lo que se recomienda utilizar un electrolito de ácido sulfúrico o de ácido oxálico.

El espesor de la película puede ser medido microscópicamente utilizando un micrómetro con foco ajustado, por medida directa de un asección transversal, por caída de voltaje, por disolución del recubrimiento o por las técnica de la corriente de Eddy. La dureza de las películas anódicas se encuentra entre 7 y 8 en la escala de Mohs, pero depende del tipo de recubrimiento, así como de la distancia hacia la superficie externa.

1.2.3.1 Mecanismo de formación de la película de óxido.

El crecimiento de las películas anódicas en electrolitos que poseen una solubilidad moderada, es posible a voltajes bajos en comparación con electrolitos donde se favorezca la formación de una capa delgada pero muy compacta que pasiva el crecimiento de la misma (por ejemplo en electrolitos de ácido bórico), esto es debido a que la velocidad de formación del óxido es mayor que la velocidad de disolución y la corriente continúa 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 la existencia de una delgada capa barrera, por debajo de la capa porosa. En el caso de electrolitos que producen películas barrera se ha encontrado que el espesor de la capa barrera es proporcional al voltaje de anodizado y varía con las condiciones de anodizado. En la figura 1.2 se muestra la estructura de la película de óxido de aluminio.

El patrón más o menos regular de poros sugiere una estructura celular en la película con celdas aproximándose a la forma de hexágonos con un poro central mientras que la base, formada por la capa barrera esta redondeada. La superficie del metal por debajo de

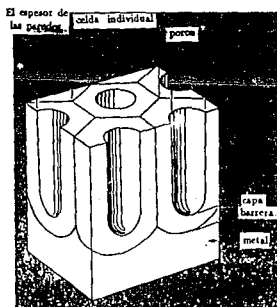


Figura 1.2: Sección transversal de la película de óxido. (mostrando su estructura).

la película, por tanto, consiste de un arreglo empaquetado de depresiones casi hemisféricas, las cuales aumentan el tamaño con el voltaje de anodizado. El espesor de las paredes de las celdas individuales es aproximadamente igual al de la capa barrera. 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 electrolito como disolvente 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 los poros adicionales dentro de los granos. El crecimiento del óxido continúa 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 $1.4 \mu\text{m}/\text{V}$. Como la oxidación anódica procede a una velocidad constante se produce un paquete compacto de celulas 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 del 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 todavía esta en duda.

1.2.4 Propiedades y características de la película de óxido.

1.2.4.1 Propiedades térmicas.

El óxido de aluminio es muy estable cuando esta expuesto a altas temperaturas y superficies cubiertas con óxido de aluminio sujetas a un calentamiento considerable, permaneceran sin deterioro alguno, sin embargo un calentamiento por encima de ciertas temperaturas, puede causar grietas sobre la superficie. El aluminio metálico posee un mayor coeficiente de expansivilidad que el óxido y cuando la diferencia en expansión de el metal y el óxido comienza a ser mayor, empiezan a aparecer pequeñas grietas en la película de óxido. La temperatura a la cual resultan estas grietas dependerá del método de anodizado utilizado en la formación de la película.

1.2.4.2 Características eléctricas

El óxido de aluminio es un buen dieléctrico y algunos usos de las películas de óxido han sido como aislantes entre el medio ambiente y el aluminio. Una característica muy

importante de la película de óxido como aislante es que permanece estable a altas temperaturas.

1.2.4.3 Propiedades mecánicas

La película de óxido de aluminio puede romperse por deformación pero el óxido es adherente y no se fracturará, ya que las grietas puede que no sean objetables bajo ciertas circunstancias y su efecto sobre la resistencia a la corrosión puede ser minimizado por un buen proceso de sellado. Muchas películas de óxido parecen ser flexibles simplemente porque las grietas que se forman bajo severas condiciones de trabajo no se muestran tan fácilmente, por lo que de ser posible, cualquier trabajo mecánico de un pieza deberá hacerse antes de realizar el tratamiento de anodizado. El espesor de la película de óxido puede tener un efecto adverso sobre la flexibilidad de la misma cuando a ciertos espesores comienzan a aparecer grietas como resultado de una flexión, originando una concentración de esfuerzos en un punto que puede causar una ruptura. Sin embargo para muchos propósitos es práctica común realizar operaciones de acabado por deformación (bending) sobre placas de aluminio después de haber sido anodizadas. El espesor de la placa, el espesor del óxido, y el radio de curvatura pueden ser correlacionados apropiadamente para realizar una operación de acabado con éxito. El método de sellado deberá ser adaptado para esta aplicación particular.

Películas de óxido de 0.001 cm de espesor, formadas en un electrolito de ácido sulfúrico sobre una placa de aluminio con un espesor de 0.16 cm no presenta efecto alguno sobre sus propiedades tales como: Esfuerzo de tensión, esfuerzo a la cedencia y elongación. Pero el ensayo de fatiga a la flexión realizado sobre las placas, indica que la película de óxido decremента ligeramente en su tiempo de vida útil a altos esfuerzos y un incremento en su tiempo de vida a bajos esfuerzos. La resistencia a la fatiga de un placa de aluminio es incrementada cerca de 1.034×10^7 a 1.38×10^7 Pa, por medio de un recubrimiento

anódico.

1.2.4.4 Resistencia a la corrosión

Algunas de las aplicaciones más importantes de las películas de óxido de Aluminita están principalmente en el campo de la estructura y de la arquitectura. La película de óxido formada naturalmente ofrece una substancial protección contra el agua, aunque cualquier ataque sobre una superficie de aluminio desnudo es usualmente pequeño y por sí mismo llega a detenerse por la formación natural de la película de óxido, la rugosidad de la superficie la deja en condición para coleccionar suciedad con mayor facilidad, con lo que se fomentaría dicho ataque. Una fina pero dura película de óxido de aluminio minimiza la corrosión de la superficie y si esta sucia o polvosa, puede ser limpiada por procesos de mantenimiento ya que el brillo y la limpieza de la superficie puede ser mantenida, fácilmente.

El sellado de la película de óxido incrementa su poder de protección. El proceso de sellado más simple y más utilizado es el tratamiento con agua hirviendo, pero el grado de sellado o protección obtenida dependerá del grado de porosidad de la película de óxido de aluminio.

En el campo de la aviación, las películas de óxido generalmente tienen que ser utilizadas en combinación con pintura. La película de óxido proporciona a la superficie pasividad y resistencia a la corrosión, y cuando es protegida además por un sistema de pintura resistente a la humedad, el grado de protección alcanzado es significativo. Películas anódicas formadas en electrolitos de ácido crómico o en ácido sulfúrico seguidas de un tratamiento de sellado con cromatos, resulta ser una buena preparación de la superficie para la aplicación de pintura comprendiendo un cromato de cinc como primer con una recubierta de pigmento de aluminio en un vehículo de resina sintética, lo cual proporciona una buena protección para placas delgadas de duraluminio u otras aleaciones

de aluminio. El mismo tipo de tratamiento puede ser aplicado sobre piezas forjadas o fundidas.

En general, la resistencia química de las películas de óxido de aluminio es mucho mayor en soluciones neutras. Si la concentración del ión hidrógeno de la solución en contacto con la película de óxido decrece hasta un punto de apreciable alcalinidad es probable a ser atacada (Alcalis fuertes disuelven la película). Hay un gran rango de estabilidad sobre el lado de los ácidos, y excepto donde la solución tiene una específica acción de solvente para el óxido de aluminio (por ejemplo, ácido cítrico) su utilidad es usualmente excelente cuando el pH de la solución no este por debajo de 4 a 5.

1.3 Impedancia Faradaica.

1.3.1 Definición.

Puede pensarse que la impedancia es el equivalente en corriente alterna a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua. Un conocimiento más a fondo nos muestra que en realidad la resistencia es un caso particular de la impedancia, la cual resulta ser un termino más amplio [8],[17]. En forma generalizada la impedancia es una función que realaciona matemáticamente el voltaje y la corriente alterna de un circuito eléctrico; es decir, cuando una señal senoidal de voltaje $V(t) = V_m \cdot \text{sen}(\omega t)$ que involucra una frecuencia $f = \omega/2\pi$, se aplica a un circuito eléctrico; la corriente resultante en el estado estacionario será una señal senoidal de corriente $i(t) = I_m \cdot \text{sen}(\omega t + \theta)$, donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, que para el comportamiento simplemente resistivo vale cero y para el caso de capacitores o inductores si existirá cierto desfaseamiento entre el voltaje aplicado y la corriente resultante (reactancia capacitiva o reactancia inductiva).

Se puede definir entonces la impedancia convencionalmente como:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (1.1)$$

Cuya magnitud o módulo es:

$$|Z(\omega)| = \frac{Vm}{Im} \quad (1.2)$$

Y su ángulo de fase es: $\theta(\omega)$.

1.3.2 Generalidades

El concepto de impedancia eléctrica fué introducido por Oliver Heaviside aproximadamente el 1880 y se desarrolló posteriormente en términos de diagramas vectoriales y representación compleja por A.E. Kennelly y especialmente por C.P. Steinmetz [13]. La impedancia es un número complejo que no varía con el tiempo y el ángulo de fase para cada instante. Por lo que puede ser representada de la siguiente forma:

$$\bar{Z}(\omega) = \bar{Z}' + j\bar{Z}'' \quad (1.3)$$

Donde \bar{Z}' , representa la R equivalente de la rama o circuito. \bar{Z}'' es la diferencia entre la reactancia inductiva y la reactancia capacitiva ($X_L - X_C$), o reactancia equivalente de la rama o circuito.

1.3.2.1 Respuesta de frecuencia.

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 ese intervalo de frecuencias. (respuesta de frecuencias). Y las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema físico lineal, son:

Diagrama de Nyquist. En este diagrama se representa la parte real contra la parte imaginaria de la impedancia. El resultado, son por lo general curvas de forma senicircular como se muestra en la figura 1.3. Debe mencionarse que en ocasiones es necesario un barrido de frecuencias bastante amplio, de lo contrario sólo se observa un pequeño segmento de la curva esperada.

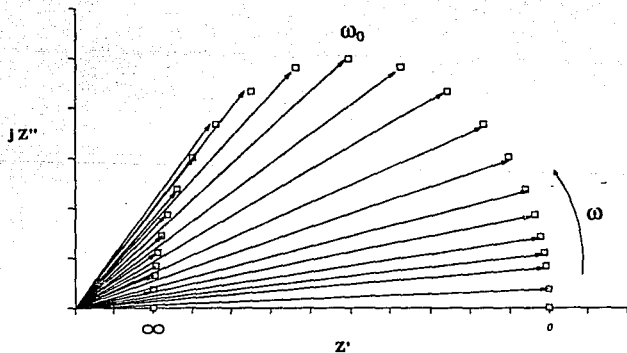


Figura 1.3: Diagrama de Nyquist.

Diagrama de Bode. En este diagrama se representa el log. de la frecuencia contra el log. del módulo de la impedancia ($\log |\bar{Z}|$ vs. $\log f$). Obteniéndose ya sea, mesetas (presencia de resistencias) o pendientes negativas (presencia de capacitores) y a veces pendientes positivas (presencia de inductores). Generalmente éstos diagramas tienen forma de "s" invertida cuando el circuito en estudio no contiene inductancias.

Figura 1.4.

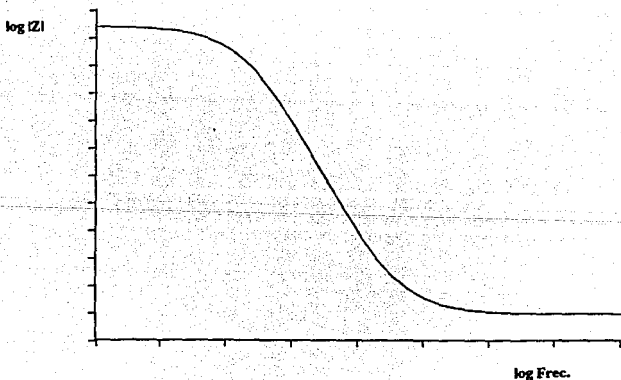


Figura 1.4: Diagrama de Bode.

Diagrama de Fase. En este diagrama se representa la variación del ángulo de fase con respecto al log. de la frecuencia (ϕ vs. $\log f$). Obteniéndose una curva con máximos (presencia de inductancias) y mínimos (presencia de capacitores). Figura 1.5.

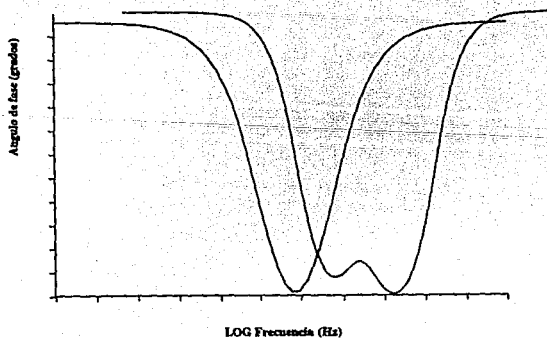


Figura 1.5: Diagrama de Fase.

1.3.3 La Impedancia como técnica electroquímica.

Los sistemas electroquímicos como el aluminio, aluminio anodizado y el aluminio anodizado sellado en contacto con una solución, pueden ser representados y estudiados como circuitos eléctricos. En la realidad los sistemas electroquímicos y de corrosión no presentan capacitores, resistencias o inductores, pero sí se observa una respuesta en impedancia que corresponde a la que se obtendría por el hecho de obtener circuitos en los que estén involucrados los componentes eléctricos mencionados. Es decir, mediante el empleo de la impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en una interfase electroquímica o en un proceso de corrosión y asignarles valores de resistencias y capacitancias. La forma de trabajar con ésta técnica es sencilla en principio si se cuenta con el equipo adecuado. Se trata de realizar una perturbación mediante una onda de voltaje senoidal que se superpone a una señal de continua, la amplitud de la perturbación, V_m , debe ser mínima porque se sigue la sugerencia de Stern y Geary respecto a la linealidad cerca del potencial de corrosión [13]. Al introducir una señal senoidal de voltaje se obtiene una respuesta senoidal de corriente. La respuesta en corriente normalmente no muestra el mismo ángulo de fase que presenta la señal que se alimentó a el sistema, con ello se puede obtener información sobre el comportamiento eléctrico de dicho sistema, que a su vez permite modelar su comportamiento electroquímico mediante circuitos eléctricos equivalentes.

1.4 Función de transferencia senoidal.

Conociendo la relación que existe entre una perturbación y la respuesta en un sistema dinámico, se puede deducir una relación entrada salida para un mismo sistema pero en el dominio de Laplace, denominada función de transferencia [17]. Esta función se simboliza como $G(s)$. En un sistema lineal es el cociente entre la transformada de Laplace de la

variable de entrada, considerando nulas las condiciones iniciales. Ver figura 1.6.

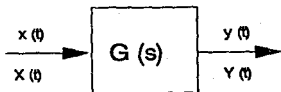


Figura 1.6: Función de Transferencia.

Así, la función de transferencia será:

$$G(s) = \frac{V(s)}{i(s)}$$

Donde, la variable imaginaria s es igual a $j\omega$.

$G(s)$ coincide para cualquier sistema con la impedancia compleja $\bar{Z}(w)$, conocida también como función de transferencia senoidal. El procedimiento que emplea directamente el concepto de impedancia equivalente nos permite obtener en forma sencilla la función de transferencia senoidal de un circuito eléctrico. De esta manera, no es necesario el planteamiento de sus ecuaciones diferenciales ni la transformada de Laplace correspondiente, utilizando la función de impedancia compleja podemos representar fácilmente la respuesta de un sistema físico sencillo.

1.5 Mediciones de Impedancia en películas de óxido de aluminio corroídas.

Las películas porosas de óxido de aluminio producidas por oxidación anódica de aluminio y aleaciones de aluminio en ácido sulfúrico han sido investigadas por muchos años. Generalmente se acepta que estas películas esten constituidas por una delgada capa barrera y una capa porosa. La estructura de estas películas han sido caracterizadas en primer lugar por Keller, Hunter y Robinson [7], como un empaquetamiento de celdas columnares de forma hexagonal, cada una conteniendo un poro central normal a la superficie del sustrato (metal), y separada de este por una capa barrera. Las dimensiones y propiedades de ambos tipos de capas dependen de las condiciones de formación, principalmente del tipo de metal como del electrolito y concentración del electrolito; también influye la cantidad de corriente suministrada, la temperatura y procesos de sellado [6]. Mediciones de Impedancia hechas sobre películas de óxido de aluminio han sido de gran ayuda en el estudio de la películas de óxido de aluminio, como también en los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la interfase metal-electrolito. Científicos como J. Hitzig, K. Jutter, y W. J. Lorenz del instituto de Física, Química y Electroquímica, de la Universidad de Karlsruhe, Alemania; han hecho diversos estudios sobre las películas de óxido de aluminio utilizando como herramienta de estudio la técnica de Impedancia Electroquímica, obteniendo grandes avances en la caracterización de dichas películas. Apartir de sus investigaciones se ha encontrado que el aluminio anodizado dependiendo del tipo de atmósfera en la cual este expuesto así como también del espesor de la película de óxido, es posible simular su comportamiento ante el deterioro de la misma por medio de circuitos eléctricos equivalentes, dichos circuitos toman en cuenta la presencia de dos tipos de picaduras sobre la película de óxido de aluminio y que son:

"Picaduras Pasivas". Con el deterioro de la capa porosa pero sin el deterioro de la capa barrera. (Figura 1.7).

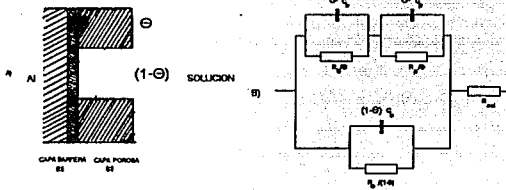


Figura 1.7: Modelo de una película de óxido aluminio con "Picaduras Pasivas" y su correspondiente circuito eléctrico equivalente.

"Picaduras Activas". Con el deterioro de ambas capas, porosa y barrera. (Figura 1.8).

Para el caso de una película de óxido uniforme, perfectamente bien sellada y libre de defectos (picaduras), dichos autores proponen el siguiente modelo.

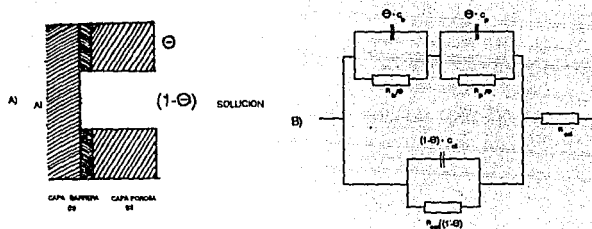


Figura 1.8: Modelo de una película de óxido de aluminio con "Picadura Activa" y su correspondiente circuito eléctrico equivalente.

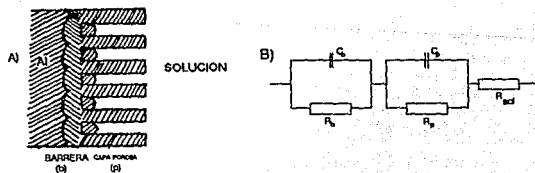


Figura 1.9: Modelo de una película de óxido uniforme y libre de defectos.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Determinación de condiciones experimentales.

2.1.1 Anodizado.

Las probetas de aluminio, con las cuales se trabajó, tenían un área de trabajo de un cm^2 , la cual estaba pulida y desengrasada como pretratamiento de la superficie. (Siendo necesario cubrir el resto de la probeta con resina anticorrosiva). Dichas probetas fueron anodizadas bajo condiciones industriales, es decir, con una densidad de corriente de $15 mA/cm^2$, una solución de ácido sulfúrico al 18% y a una temperatura de $20^\circ C$. El anodizado del aluminio se realizó en el dispositivo mostrado en la figura 2.10 y utilizando como fuente de poder un Potenciostato-Galvanostato PAR Modelo 173, como el que se muestra en la figura 2.11; esto fue con el objeto de tener un control más preciso en la salida de corriente.

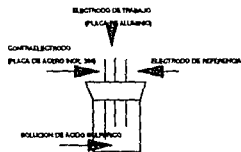


Figura 2.10: Dispositivo de anodizado.

Para el proceso de anodizado se utilizaron como contraelectros, placas de acero inoxidable 304, con un área de 10 cm^2 . Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomelanos Saturado. (E.C.S.).

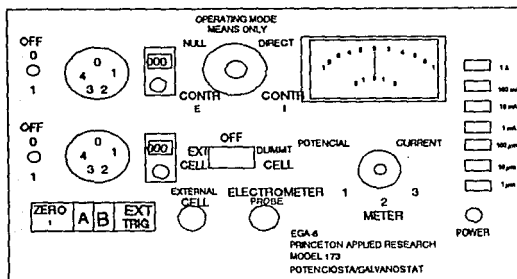


Figura 2.11: Potenciostato-Galvanostato PAR, utilizado como fuente de poder.

2.1.1.1 Tiempos de anodizado, de sellado y espesores de la película de óxido.

Para obtener diferentes espesores de la película de óxido se trabajó con distintos tiempos de anodizado: 0, 10, 30, 50, y 70 minutos. Cabe señalar que se hicieron tres probetas por cada tiempo de anodizado con el objeto de que los espesores fueran reproducibles. Las probetas que debían ser selladas se sumergieron en agua hirviendo por un tiempo acorde a su espesor, en la literatura consultada se recomendaban 3 minutos por μm de espesor [7].

2.1.2 Ensayo de Impedancia Electroquímica.

Para las pruebas de impedancia electroquímica, se usó una celda de vidrio de un litro de capacidad, con entradas para varios electrodos, con una solución de K_2SO_4 al 3.5%, a temperatura ambiente [7]. Como contraelectrodo se utilizó un electrodo de grafito y como de referencia un Electrodo de Calomelanos Saturado. (E.C.S.). Ver figura 2.12.

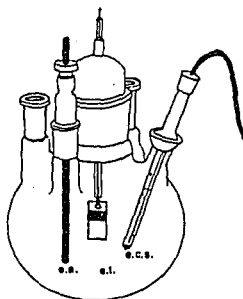


Figura 2.12: Dispositivo utilizado para los ensayos de impedancia.

Las pruebas de Impedancia Faradaica se realizaron con un analizador digital de respuesta de frecuencia VOLTECH TF2000, bajo control potencioestático (CAPCIS MARCH). En la figuras 2.13 y 2.14 se muestran respectivamente ambos equipos.

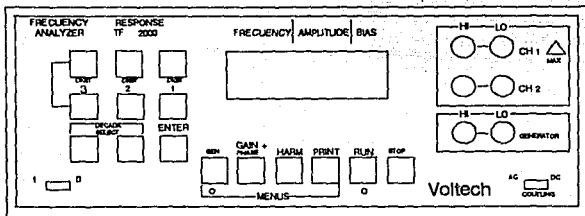


Figura 2.13: Analizador digital de respuesta de frecuencia VOLTECH TF2000.

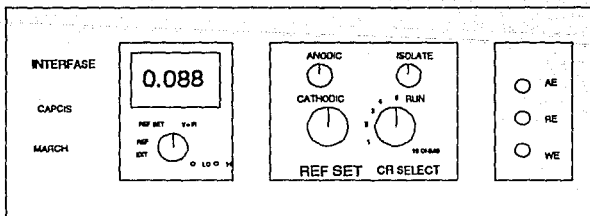


Figura 2.14: Interface Potenciostática CAPCIS MARCH.

Los datos experimentales del analizador de frecuencia fueron controlados por un sistema de adquisición de datos, consistiendo este de una computadora PC GAMA XTS con una interfase RS232 y un software proporcionado por la Universidad de Manchester, cuyo nombre comercial es SHEILA Corrosoft TM. Por medio de los cuales se obtuvieron los diagramas experimentales de impedancia. Los resultados presentados fueron medidos en el potencial de reposo, con una amplitud de la señal excitadora de 100 mV (0.08 VRMS) y con un barrido de 10 KHz a 100 mHz, con una lectura de 30 puntos por experiencia.

Las condiciones experimentales anteriores fueron determinadas previamente.

- La resistencia externa de referencia por medio de la cual el equipo mide la respuesta de corriente obtenida, debe ser del orden de las resistencias involucradas en el sistema de estudio. Para el caso de la película de óxido de aluminio se encontró que para los tiempos de anodizado de 10 a 50 minutos la resistencia adecuada era de 1 kOhms. Y para un tiempo de 70 minutos la adecuada era de 10 kOhms. Debido a que conforme aumenta el espesor de la película su resistencia se incrementa.
- La amplitud de la señal excitadora la cual debe ser pequeña para que la perturbación del sistema sea mínima, pero también lo suficientemente grande para ser captada por la sensibilidad del equipo, se encontró que la más adecuada para este sistema era de 100 mV. Amplitudes menores a ésta no lograban caracterizar a la película de óxido y amplitudes mayores, causaban grandes distorsiones en los diagramas obtenidos.
- En el intervalo de frecuencias de barrido se trabajó con 10 kHz como límite superior y 100 mHz como límite inferior. Aún cuando se presentaron distorsiones en los diagramas pero que eran debidas a limitaciones del equipo.

Una vez que se determinaron las condiciones de trabajo se realizaron tres experiencias por

experimento con el objeto de comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

2.2 Experimentación.

La parte correspondiente a experimentación puede ser dividida en las siguientes tres pruebas:

- **Prueba 1.** Efecto del tiempo de anodizado sobre los diagramas de Bode. Donde probetas de aluminio fueron anodizadas bajo distintos tiempos de anodizado y de sellado como se mencionó anteriormente.
- **Prueba 2.** Efecto del ataque con cloruros en superficies de aluminio anodizadas y selladas, sobre los diagramas de Bode. Dicha prueba consistió en que probetas de aluminio también fueron anodizadas y selladas como en la prueba 1, pero fueron sometidas a un ataque superficial con una solución de NaCl al 3% y en una atmósfera con 100 % de humedad.
- **Prueba 3.** Efecto del ataque superficial y del autosellado sobre los diagramas de Bode. En la cual, probetas de aluminio anodizadas de igual manera pero sin sellar, fueron sometidas a las mismas condiciones experimentales que para la prueba 2.

Las probetas de cada prueba fueron sometidas al ensayo de Impedancia Electroquímica, obteniéndose los correspondientes diagramas de Bode y de Nyquist.

Por otro lado, se obtuvieron las funciones de transferencia senoidal de los siguientes circuitos equivalentes:

1. Para representar una película de óxido de aluminio homogénea y bien sellada.
2. Para representar una película de óxido de aluminio deteriorada por la presencia de "Picaduras Pasivas".

3. Para representar una película de óxido de aluminio deteriorada por la presencia de "Picaduras Activas".

Ya que de acuerdo a la bibliografía consultada, los tres circuitos anteriores, eran los más factibles para modelar los sistema en estudio. Con las ecuaciones resultantes se elaboraron programas en lotus 123, con el objeto de tratar de simular la respuesta de frecuencia de los sistemas antes mencionados.

Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Como se mencionó anteriormente, la parte experimental de este trabajo se dividió en tres pruebas, por lo que los resultados serán presentados de acuerdo al orden de las mismas. Cabe señalar que por cada prueba se realizaron tres experiencias para asegurar que los resultados fueran reproducibles. Hecho lo anterior, se eligió para todos los casos la experiencia número uno como la prueba más representativa de cada juego y a la cual se le hizo un ajuste matemático por medio del mismo paquete utilizado para Impedancia.

Por otro lado, en algunas gráficas se tuvo que disminuir cierto intervalo de puntos (principalmente a bajas frecuencias), debido a que era imposible obtener alguna información referente al comportamiento del sistema. Los diagramas de Impedancia obtenidos en cada sección se muestran a continuación.

3.1 Prueba 1. Efecto del tiempo de anodizado sobre los diagramas de Bode.

Para la prueba 1 se obtuvieron diagramas de Impedancia de probetas de aluminio que fueron anodizadas con distintos tiempos de anodizado y con un tiempo de sellado que varió de acuerdo al espesor de la película de óxido formada. (figuras 3.15 a la 3.20).

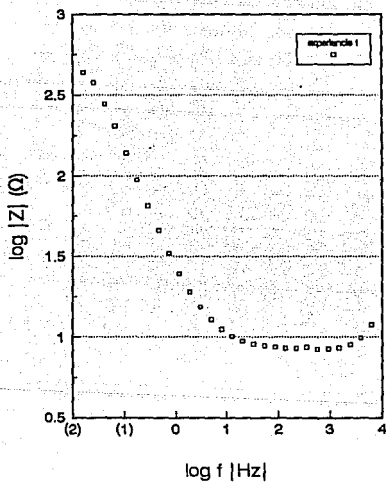


Figura 3.15: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio sin anodizar.

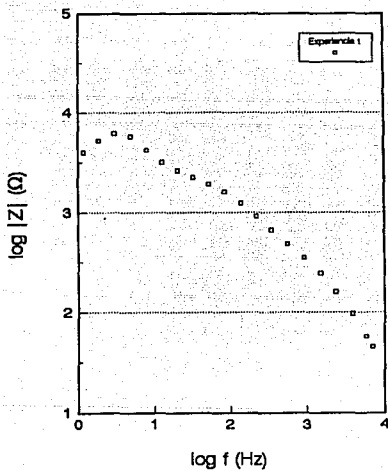


Figura 3.16: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 10 minutos. (tiempo de sellado 10 minutos.)

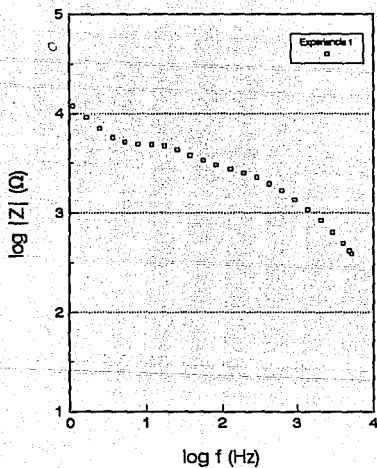


Figura 3.17: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 30 minutos. (tiempo de sellado 30 minutos.)

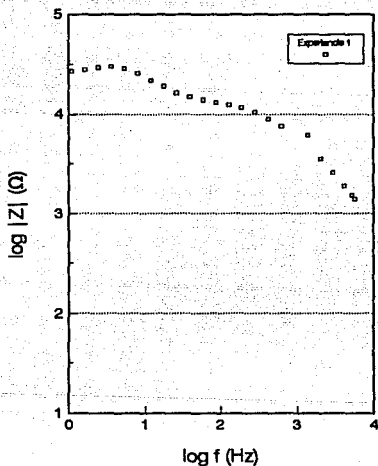


Figura 3.18: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 50 minutos. (tiempo de sellado 60 minutos.)

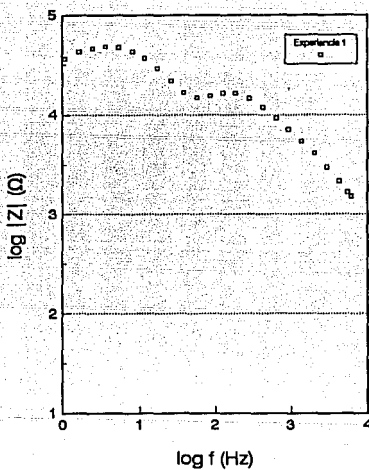


Figura 3.19: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 70 minutos. (tiempo de sellado 90 minutos.)

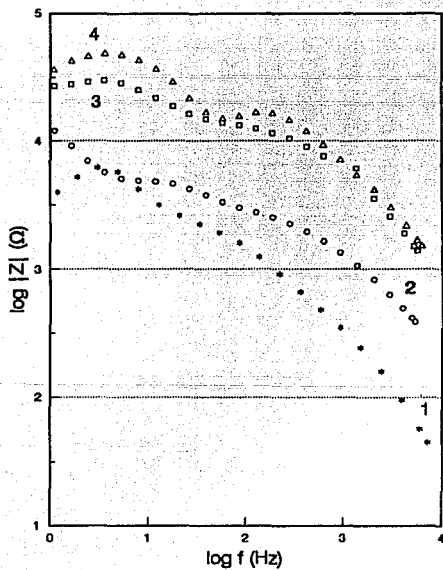


Figura 3.20: Perfil de Aluminio anodizado 10, 30, 50 y 70 minutos. ((1), (2), (3) y (4) respectivamente)

3.2 Prueba 2. Efecto del ataque con cloruros en superficies de aluminio anodizadas y selladas, sobre los diagramas de Bode.

Para la prueba 2 se obtuvieron diagramas de Impedancia de probetas de aluminio anodizadas y selladas de la misma forma que para la primera parte, pero sometidas a un ataque superficial con una solución de NaCl al 3% y en una atmósfera con un 100% de humedad. El tiempo durante el cual las probetas estuvieron expuestas a estas condiciones, fué por espacio de siete días. (figuras 3.21 a la 3.25).

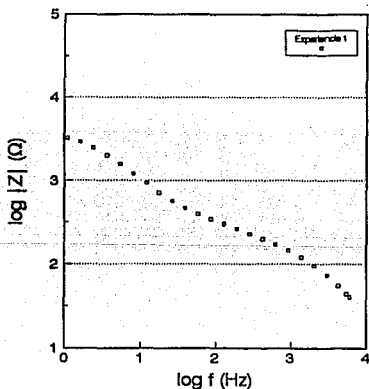


Figura 3.21: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 10 minutos, sellado y atacado (En sol. de NaCl al 3% , con condiciones de humedad de un 100%.)

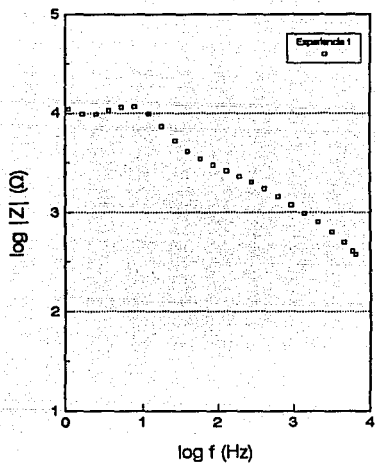


Figura 3.22: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 30 minutos, sellado y atacado. (Mismas condiciones).

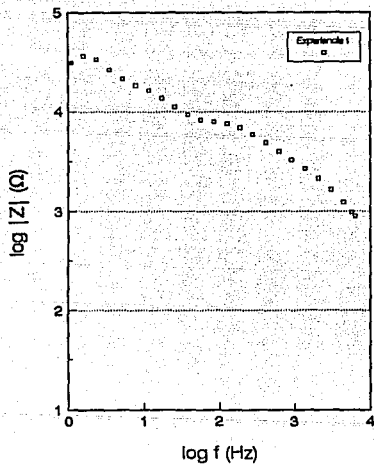


Figura 3.23: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 50 minutos, sellado y atacado. (Mismas condiciones).

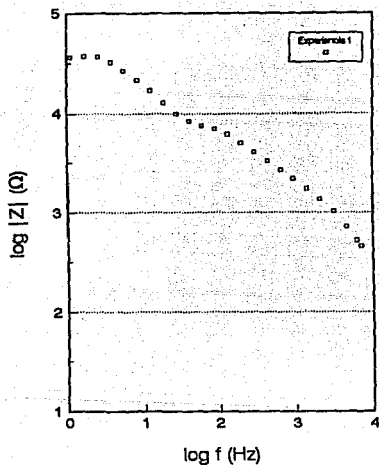


Figura 3.24: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 70 minutos, sellado y atacado. (Mismas condiciones).

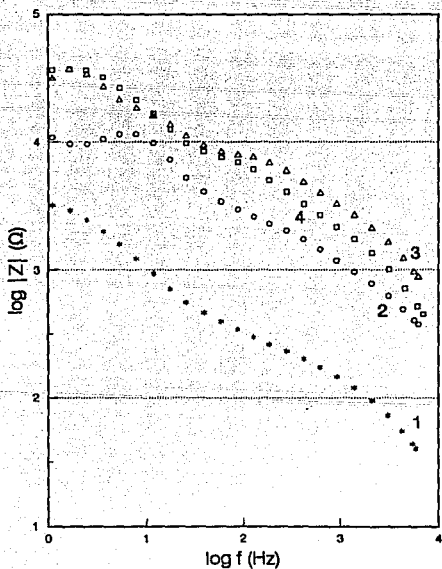


Figura 3.25: Perfil de Aluminio anodizado 10, 30, 50 y 70 minutos, sellado y atacado. ((1), (2), (3) y (4) respectivamente)

3.3 Prueba 3. Efecto del ataque superficial y del autosellado sobre los diagramas de Bode.

Para la prueba 3 también se obtuvieron los diagramas de Impedancia de probetas de aluminio anodizadas bajo las mismas condiciones que para la primera y segunda parte pero con la diferencia de que estas últimas no fueron selladas antes de haber sido atacadas con la solución de cloruros. (figuras 3.26 a la 3.30).

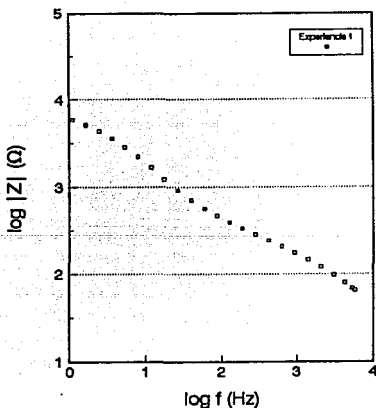


Figura 3.26: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 10 minutos, sin sellar y atacado. (En sol. de NaCl al 3%, con condiciones de humedad de un 100%.)

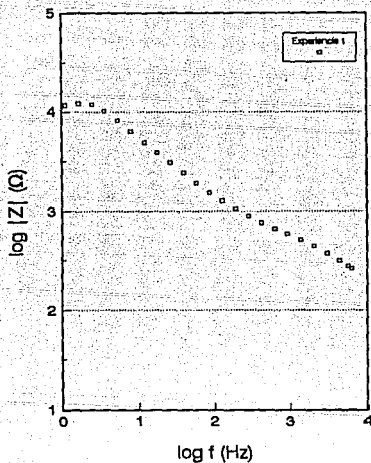


Figura 3.27: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 30 minutos, sin sellar y atacado. (Mismas condiciones.)

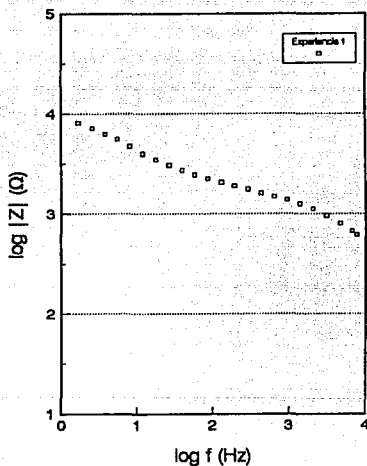


Figura 3.28: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 50 minutos, sin sellar y atacado. (Mismas condiciones.)

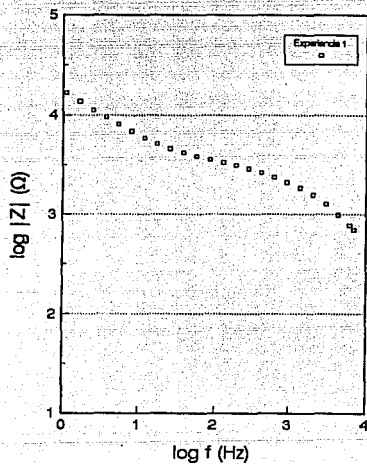


Figura 3.29: Diagrama de Bode correspondiente a aluminio anodizado 70 minutos, sin sellar y atacado. (Mismas condiciones.)

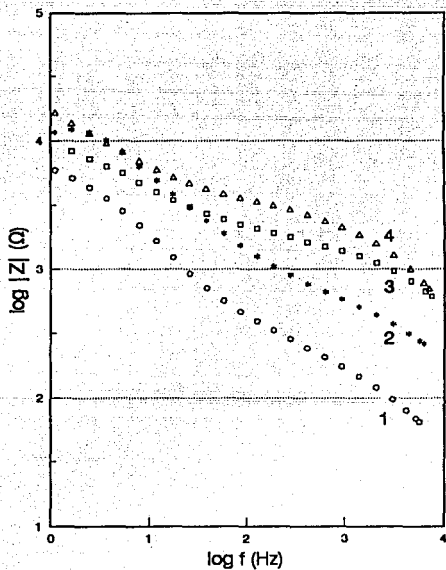


Figura 3.30: Perfil de Aluminio anodizado 10, 30, 50 y 70 minutos, sin sellar y atacado. ((1), (2), (3) y (4) respectivamente)

Capítulo 4

DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Prueba 1. Efecto del tiempo de anodizado sobre los diagramas de Bode.

Como primer punto, se presentan los resultados obtenidos con el modelo 1. El cual fué propuesto para el sistema aluminio anodizado bien sellado y presuponiendo una película de óxido homogénea, como se ha mencionado anteriormente (bases teóricas). La película de óxido de aluminio consiste de una muy delgada capa barrera y una capa porosa, la cual está parcialmente hidratada en la superficie y su espesor dependerá del tiempo de anodizado, como se muestra en la figura 4.31.

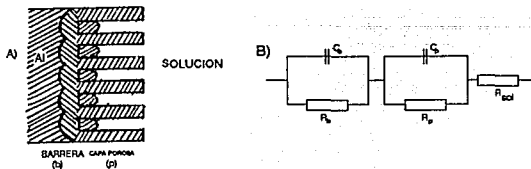


Figura 4.31: Representación esquemática de la película de óxido sobre aluminio. (a) Circuito eléctrico correspondiente (b). El subíndice b denota la capa barrera y p la capa porosa.

Para determinar el comportamiento de impedancia de este sistema, ambas capas son consideradas como fases de óxido cuasi-homogéneas. Las propiedades físicas de cada capa pueden ser caracterizadas por una capacitancia, C , y una resistencia, R , en paralelo describiendo su comportamiento dieléctrico y eléctrico. La correspondiente función de transferencia de la película de óxido Z_L , este dada por:

$$\bar{Z}_L(s) = \bar{Z}_{bp}(s) = \bar{Z}_b(s) + \bar{Z}_p(s) \quad (4.4)$$

Donde C_b, C_p denotan las capacitancias y R_b, R_p las resistencias de la capa barrera (b) y porosa (p) respectivamente. En el caso de perturbación sinusoidal, la variable compleja $s = j \omega$, con $\omega = 2 \pi \cdot f$ y $j = (-1)^2$

Esta función de transferencia corresponde al circuito eléctrico equivalente de la figura 4.31. donde la resistencia de la solución R_{sol} , se suma directamente. La simulación de este modelo en la forma de diagrama de Bode se muestra en la figura 4.32.

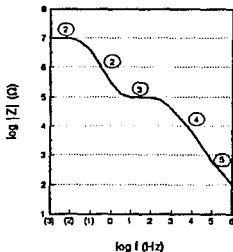


Figura 4.32: Simulación del Diagrama de Bode para el circuito eléctrico equivalente en la fig. 4.31. Parámetros: $R_p = 10^5 \Omega$, $C_p = 5 \cdot 10^{-9} \text{ AsV}^{-1}$, $R_b = 10^7 \Omega$, $C_b = 5 \cdot 10^{-7} \text{ AsV}^{-1}$, $R_{sol} = 10^2 \Omega$.

Bajo estas condiciones las diferentes partes de la representación de $\log |Z|$ vs. $\log f$, son relacionadas con los parámetros del sistema como se indica a continuación.

$$|Z| = \begin{cases} R_{sol} + R_p + R_b & (1) \\ (\omega C_b)^{-1} & (2) \\ R_{sol} + R_p & (3) \\ (\omega C_p)^{-1} & (4) \\ R_{sol} & (5) \end{cases}$$

Usando valores apropiados de los diferentes parámetros del sistema, obtenidos de resultados experimentales previos. Este modelo fué sucesivamente aplicado para explicar cuantitativamente las propiedades de las capas barrera y porosa, dependiendo de las condiciones de formación y de sellado. Encontrándose que simulaba por completo el comportamiento del sistema aluminio anodizado bien sellado con una película de óxido relativamente homogénea.

En la figura 4.33 se muestra la simulación del Diagrama de Bode correspondiente a la película de aluminio anodizado 70 minutos y sellado, y el correspondiente Diagrama de Bode experimental.

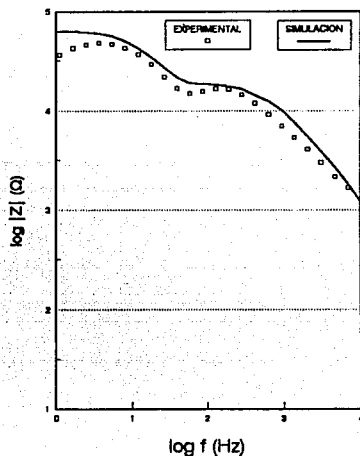


Figura 4.33: Comparación entre el diagrama de Bode experimental y el obtenido por el modelo para una película de óxido sin picaduras.

Para la simulación, se tomaron los parámetros experimentales correspondientes a un tiempo de anodizado de 70 minutos.

En la tabla 4.3 se reportan los valores experimentales de C_p , R_p , C_b y R_b para cada tiempo de anodizado.

t de anodizado	0	10	30	50	70
C_p (farad)	-	$8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
R_p (ohm)	-	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^4$
C_b (farad)	$5 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
R_b (ohm)	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^4$

Tabla 4.3: Parámetros experimentales correspondientes a la prueba 1

De la tabla 4.3, pueden distinguirse principalmente tres aspectos de gran interés.

- El valor de R_p aumenta conforme aumenta el tiempo de anodizado.
- El valor de C_p decrece conforme aumenta el tiempo de anodizado. (definición de capacitor)
- Los valores de R_b y C_b , conservan el mismo comportamiento.

4.2 Prueba 2. Efecto del ataque con cloruros en superficies de aluminio anodizadas y selladas, sobre los diagramas de Bode.

Como segundo punto se analizarán los resultados obtenidos de las muestras de aluminio anodizado y sellado, pero que fueron sometidas a un ataque superficial con NaCl al 3% y bajo condiciones de humedad de un 100% (simulación de las condiciones de una atmósfera marina).

Partiendo de los diagramas de Bode obtenidos del primer conjunto de probetas, es decir, sin atacar; los diagramas de Bode obtenidos del segundo conjunto de probetas (con ataque), presentaron desviaciones significativas en el espectro de Impedancia. Por lo que el comportamiento de dicho sistema ya no pudo ser simulado con el mismo modelo. Dichas

desviaciones consistieron principalmente en el desvanecimiento de la meseta relacionada a R_p (correspondiente a la parte 3 de la figura 4.32.) Heterogeneidades en la superficie debida a defectos dentro de la película de óxido, pueden tomarse como una primera explicación para las desviaciones mencionadas arriba. Tales heterogeneidades pueden ser producidas por corrosión localizada. Por ejemplo, formación de picaduras, donde dos casos pueden ser distinguidos:

(i) formación de "Picaduras Pasivas" permaneciendo inmune la capa barrera.

(ii) formación de "Picaduras Activas" con corrosión del aluminio en presencia de un medio agresivo.

Los efectos de tales heterogeneidades sobre el comportamiento de la impedancia requiere una simple modificación del modelo 1, introduciendo un parámetro de superficie Θ representando la fracción de la superficie cubierta con una película "perfecta" de óxido de aluminio. El modelo modificado de una película de óxido de aluminio con "Picaduras Pasivas" se muestra en la figura 4.34 (A). La impedancia total de la capa de óxido, Z_L , resulta de la combinación en paralelo de las impedancias de la parte "perfecta" (libre de defectos) y la parte alterada de la superficie, de acuerdo a la siguiente función de transferencia.

$$1/\bar{Z}_L(s) = \bar{Y}_L(s) = \Theta \bar{Y}_{bp}(s) + (1 - \Theta) \bar{Y}_b(s) \quad (4.5)$$

Donde \bar{Y}_L , \bar{Y}_{bp} y \bar{Y}_b denotan la admitancia total, la admitancia de la película perfecta y la admitancia de la película alterada, respectivamente. El correspondiente circuito equivalente esta dado en la figura 4.34 (B).

Para $\Theta = 1$, el modelo de la figura 4.34 corresponde al del modelo discutido en la primera parte, es decir, para una película de óxido perfecta y bien sellada. Por otro lado

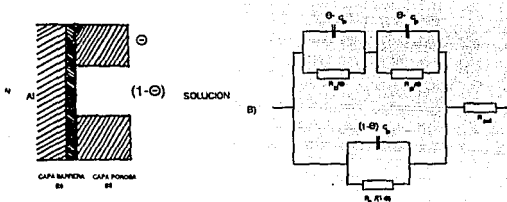


Figura 4.34: Representación esquemática de una película de óxido sobre aluminio con una "Picadura Pasiva"(A). Y el correspondiente circuito eléctrico equivalente.(B).

cuando $\Theta = 0$, la superficie esta solamente cubierta por una capa barrera homogénea. La simulación del modelo de la figura 4.34 con un conjunto de parámetros apropiados de R_p, C_p, R_b, C_b y R_{sol} ; son mostrados en la figura 4.35. Observándose que para un decremento en Θ la meseta a medias frecuencias va desapareciendo. (R_p).

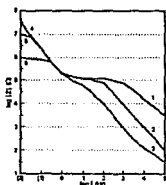


Figura 4.35: Simulación del Diagrama de Bode para el circuito eléctrico equivalente en la fig. 4.34. Parámetros: $R_p = 10^5 \Omega$, $C_p = 10^{-9} \text{ AsV}^{-1}$, $C_b = 5 \cdot 10^{-7} \text{ AsV}^{-1}$, $R_{sol} = 20 \Omega$, $\Theta = 1$ (1), 0.95 (2), 0.5 (3); $R_b(\Omega) = 10^8(4), 10^7(5), 10^6(6)$ para toda θ y R_p .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La validez de este modelo fué probada experimentalmente por mediciones de impedancia sobre probetas anodizadas bajo condiciones industriales y con tiempos de sellado de 3 min. por cada μm de espesor.

La figura 4.36 muestra la simulación del Diagrama de Bode correspondiente la película a aluminio anodizado 70 minutos, sellado y atacado con solución de NaCl al 3% y el correspondiente Diagrama de Bode experimental.

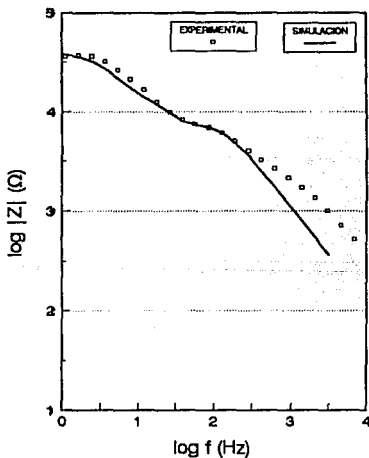


Figura 4.36: Comparación entre el diagrama de Bode experimental y el obtenido por el modelo para "Picaduras Pasivas"

De igual forma que para la prueba 1, la simulación se llevo a cabo tomando valores experimentales. ($\Theta = 0.5$)

En la tabla 4.4 se reportan los valores experimentales de C_p, R_p, C_b y R_b para cada tiempo de anodizado.

t de anodizado	10	30	50	70
C_p (farad)	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$
R_p (ohm)	$8 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$
C_b (farad)	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$
R_b (ohm)	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$

Tabla 4.4: Parámetros experimentales correspondientes a la prueba 2

De la tabla 4.4, puede distinguirse principalmente que R_p fué el único parámetro que sufrió cambios apreciables en comparación con los demás. Apartir de estos resultados, se puede observar que la capa porosa fué la parte dañada de la película de óxido de aluminio, ya que los valores de R_p caen drásticamente (ver tabla). Lo cual confirma la presencia de "Picaduras Pasivas" para este caso, en el cual tratamiento sellado (previo al ataque) evitó el deterioro de la capa barrera. Confriréndole una mayor resistencia a la corrosión.

En general para la prueba 2, puede decirse que:

- El valor de R_p decrece drásticamente en todos los tiempos de anodizado.
- Los valores de C_p, R_b y C_b , no sufren un cambio significativo.

4.3 Prueba 3. Efecto del ataque superficial y del autosellado sobre los diagramas de Bode.

En esta sección muestras de aluminio anodizado pero sin sellar fueron sometidas a las mismas condiciones de ataque y humedad que para las probetas de la segunda parte,

mencionadas anteriormente.

Como primera observación, los diagramas de Bode obtenidos aquí, mostraron un comportamiento diferente, ya que la parte 1 correspondiente a la figura 4.32, comienza a desplazarse hacia abajo de los diagramas obtenidos para la segunda parte experimental.

Este desplazamiento es debido a un decremento de R_0 , indicando cierto deterioro en la capa barrera.

Entonces se puede plantear la siguiente hipótesis de trabajo: Un modelo modificado de una película de óxido de aluminio pero con "Picaduras Activas", el cual se muestra en la figura 4.37.

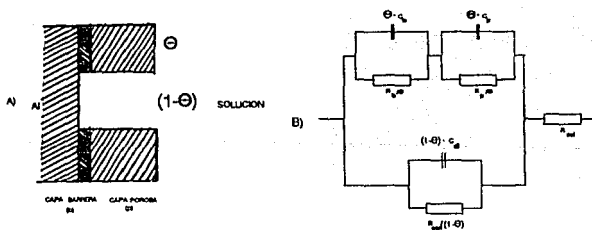


Figura 4.37: Representación esquemática de una película de óxido sobre aluminio con una "Picadura Activa" (A). Y el correspondiente circuito eléctrico equivalente (B).

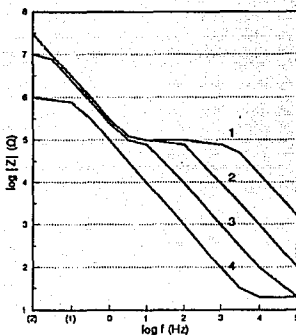


Figura 4.38: Simulación del Diagrama de Bode para el circuito eléctrico equivalente en la fig. 4.37. Parámetros: $R_p = 10^5 \Omega$, $C_p = 10^{-9} \text{AsV}^{-1}$, $C_b = 5 \cdot 10^{-7} \text{AsV}^{-1}$, $R_{sol} = 20 \Omega$, $R_{corr} = 10^5$, $C_{dl} = 3 \cdot 10^{-5}$, $\Theta = 1$ (1), 0.999 (2), 0.99 (3), 0.92 (4).

En este caso, la capacitancia de la doble capa C_{dl} y la resistencia a la corrosión fueron tomadas de partes descubiertas de aluminio activo (corroído). Para este modelo la admitancia es determinada por:

$$1/\bar{Z}_L(s) = \bar{Y}_L(s) = \Theta \bar{Y}_{b+p}(s) + (1 - \Theta) \bar{Y}_{corr}(s) \quad (4.6)$$

Donde, \bar{Y}_{corr} denota la admitancia de una superficie activa de aluminio.

La figura 4.39 muestra la simulación del Diagrama de Bode correspondiente la película a aluminio anodizado 70 minutos. sin sellar y atacado con solución de NaCl al 3% y el correspondiente Diagrama de Bode experimental.

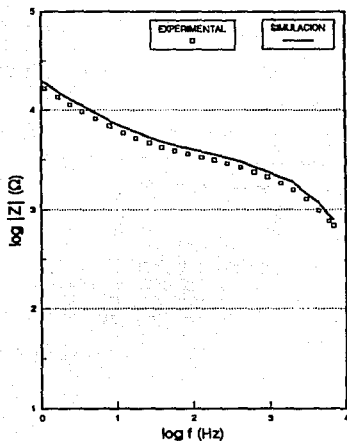


Figura 4.39: Comparación entre el diagrama de Bode experimental y el obtenido por el modelo para "Picaduras Activas".

Para la simulación, se tomaron los parámetros experimentales correspondientes a un tiempo de anodizado de 70 minutos y con $\Theta = 0.999$

En la tabla 4.5 se reportan los valores experimentales de C_p, R_p, C_b y R_b para cada tiempo de anodizado.

t de anodizado	10	30	50	70
C_p (farad)	$2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$
R_p (ohm)	$3 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$
C_b (farad)	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
R_b (ohm)	$2.6 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$

Tabla 4.5: Parámetros experimentales correspondientes a la prueba 3. ($C_{dl} = 3 \cdot 10^{-5}$, R_{corr} es de la misma magnitud que R_p)

Como se puede observar, R_b y R_p son los únicos parámetros experimentales que muestran cierto decremento en sus valores: en comparación de C_p y C_b . Puede pensarse en primer instancia, que tanto la capa barrera como la porosa fueron dañadas por los cloruros. Con lo cual, la resistencia contra la corrosión conferida por el autosellado resultó ser mínima, ya que existe clara evidencia de que los cloruros lograron atravesar la capa porosa al igual que la capa barrera hasta alcanzar la superficie del metal y en consecuencia, atacarlo. Es posible que los poros sin sellar resulten ser puntos preferenciales para la formación de picaduras, las cuales pueden dañar la capa barrera y terminar por convertirse en "Picaduras Activas" antes de ser frenadas por el efecto del autosellado.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. En este trabajo la Técnica de Impedancia Electroquímica demostró ser una herramienta muy poderosa en la caracterización de la película de óxido de aluminio. Corroborando la presencia de la capa barrera y de la capa porosa, caracterizadas éstas por su espesor, constante dieléctrica y conductividad eléctrica.
2. Por medio de dicha técnica es posible diferenciar entre una superficie anodizada libre de defectos y otra en la cual, la película de óxido esté deteriorada; ya sea por la presencia de "Picaduras Pasivas" (deterioro de la capa porosa) ó por la presencia de "Picaduras Activas" (deterioro de la capa barrera y con la consecuente corrosión del aluminio).
3. El hecho de que por un lado, sólo se haya promovido la formación de picaduras pasivas, se relaciona directamente con el efecto del tratamiento de sellado de las probetas antes de haber sido atacadas con los cloruros. Ya que esto proporcionó una mayor resistencia a la corrosión, formándose tan sólo "Picaduras Pasivas". Por el otro lado, las probetas que no fueron selladas antes de ser atacadas con la misma solución de cloruros, no presentaron la misma resistencia a la corrosión, aunque existió un mecanismo de autosellado, indudablemente éste fué más lento que la difusión de los cloruros a través de los poros de la película hasta el metal, dando origen a la formación de "Picaduras Activas". Con lo cual, para garantizar una mayor resistencia contra la corrosión, el proceso de sellado resulta ser un factor de gran peso, independientemente de la calidad del tratamiento de anodizado.
4. Los diferentes diagramas de Impedancia que fueron obtenidos según el tipo de

prueba, pueden ser descritos adecuadamente por medio de modelos (circuitos eléctricos equivalentes) relativamente simples, incluyendo también, la presencia de heterogeneidades en la superficie ("Picaduras Pasivas" y "Picaduras Activas").

5. Tanto la simulación como los datos experimentales bajo condiciones artificiales de deterioro de la película, se encuentran acorde con la teoría.
6. Estos estudios muestran claramente que por medio de la Técnica de Impedancia Faradaica es posible obtener información muy valiosa de la película de óxido de aluminio para uso técnico, referente a su resistencia a la corrosión.
7. Para trabajos futuros se recomienda dividir los diagramas de Bode en tres partes (altas, medias y bajas frecuencias), variando la resistencia externa de referencia de acuerdo al intervalo de frecuencias, con la finalidad de aminorar las distorsiones observadas en los mismos.

Bibliografía

- [1] Bulnes Villegas, Bernardo José y Rosales Lombardi, Pablo Iván. (1992). Control de la Calidad del Sellado de Aluminio Anodizado. Tesis de licenciatura. México, Facultad de Química. UNAM.
- [2] Burns R. R., Bradley W. W. Protective Coating for Metals. Reinhold publishing corporation. pp. 27-54, 549-611, U.S.A., 1967.
- [3] D'Azzo, John & Constantine H. Houppis. Feed back Control System Analysis and Synthesis. 2a. ed. Tokyo, International Student edition, Mcgraw-Hill.
- [4] Desoer, Charles A. & Ernest S. K. Basic Circuit Theory. Tokyo, International Student Edition, Mcgraw-Hill.
- [5] Evans U. R. The corrosion and oxidacion of metals: principles and practical operations. Edward Arnold publishers Ltd. pp. 241-252. Great Britain, 1977.
- [6] J. Hitzig, K. Juttner, W. J. Lorenz y W. Paatsch. AC-Impedance Measurements on Porous Aluminium Oxide Films. Corrosion Science, Vol. 24, No. 11/12, pp. 945-952, 1984.
- [7] J. Hitzig, K. Juttner y W. J. Lorenz. AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. J. Electrochem. Soc. ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Vol. 133, No. 5, pp. 887-892, 1986.
- [8] K. Hladky, L. M. Callow and J. L. Dawson. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. Br. Corros. J., 1980. Vol. 15, No. 1.

- [9] Kerchner, Russell M., y George F. Corcoran. Circuitos Eléctricos de Corriente Alternada. 1988.
- [10] R. Lizarbe, W. López, E. Otero y J.A. González. Control de la calidad de sellado del aluminio anodizado mediante espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Revista de Metalurgia. Madrid, 26 (6) 1990.
- [11] Materials Performance. Corrosion/92 Plenary Lecture. Anodized Aluminium, Electrolytic Coloring, and Organic Dyeing. Magazine, Vol. 31, No. 5, pp. 32-33, 1992.
- [12] Reynolds. Aluminum Finishes Process Manual.
- [13] Rodríguez Gómez, Francisco J. (1990). Evaluación del proceso de corrosión en acero galvanizado pintado. Tesis de Maestría. México, Facultad de Química, UNAM.
- [14] Shreir L. L. Corrosion. Newnes-Butterworths. Corrosion Control. Vol. 2, Chap 16. Singapore, 1979.
- [15] Swokowski, E. Algebra Universitaria. Marquette University. C.E.C.S.A. Capítulo 8, México, 1982.
- [16] Uhlig H. H. The Corrosion Handbook. John Wiley & Sons Inc. pp. 857-862, U.S.A., 1976.
- [17] Valverde Valdés, José Manuel. (1992). Impedancia Electroquímica de la galena en las condiciones de flotación. Tesis de licenciatura. México, Facultad de Química. UNAM.
- [18] Wilson, J.D. Física con Aplicaciones. Interamericana. México, 1987.