

20
2-90



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO POR IMPEDANCIA
ELECTROQUIMICA DEL PROCESO DE
SELLADO DEL ALUMINIO ANODIZADO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

RICARDO SANTOS PADILLA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

INDICE.....	1
CAPITULO I; INTRODUCCION.....	3
CAPITULO II; MARCO TEORICO.....	6
Anodizado del Aluminio.....	8
Mecanismos de formación de películas porosas de óxido.....	11
Sellado del Aluminio Anodizado.....	13
Impedancia Electroquímica.....	16
Concepto de Impedancia.....	16
Concepto de Circuito Equivalente.....	22
CAPITULO III; TECNICAS DE CONTROL DE CALIDAD DEL SELLADO DEL ALUMINIO ANODIZADO.....	25
Norma de control de calidad ASTM B-136.....	26
Variante del ensayo de la gota de tinte de colorante.....	32
Norma Española de control de calidad UNE 38-08.....	33
CAPITULO IV; DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
Determinación de las condiciones experimentales.....	37
Experimentación.....	45

Indice

CAPITULO V; RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	47
Tiempos de sellado.....	48
Perfiles de sellado.....	53
Tendencia de la Impedancia con el Tiempo de sellado a un valor de frecuencia.....	56
Resultados de los ensayos tradicionales.....	57
 CAPITULO VI; ANALISIS DE RESULTADOS.....	 66
 CAPITULO VII; CONCLUSIONES.....	 72
 ANEXO.....	 75
 BIBLIOGRAFIA.....	 82

CAPITULO I

INTRODUCCION

CAPITULO I

INTRODUCCION

El aluminio anodizado no habría alcanzado la importancia que tiene si no se aplicara algún método con el cual se mejorara su resistencia a la corrosión. Este método es el sellado del aluminio anodizado el cual, consiste en exponer la pieza anodizada a una solución (agua hirviendo, solución de cromatos etc;) durante un periodo de tiempo, con lo que el óxido de aluminio de la superficie, formado al anodizar el aluminio, se transforma en óxido de aluminio monohidratado (bohemita) elevando la eficacia aislante de la barrera de óxido. El proceso aplicado al aluminio anodizado permite reducir la porosidad del recubrimiento (barrera de óxido) con lo que se alcanza el aumento en la resistencia mencionado. Es claro entonces que el control de las variables del proceso de sellado del aluminio anodizado juega un papel muy importante en la calidad de este material. El presente trabajo emplea la técnica de Impedancia Electroquímica como una herramienta de control del proceso de sellado.

Las técnicas de control del sellado del aluminio anodizado que actualmente se utilizan en la industria nacional, son comparadas con la técnica de Impedancia Electroquímica; de esta forma se observan claramente las ventajas que proporciona ésta

última, sobre las anteriores, al emplearla como alternativa para el control de calidad del proceso de sellado.

Dichas técnicas de control de calidad son las siguientes:

Ensayo de la gota de tinte de colorante.

Ensayo de resistencia a la disolución ácida.

Estos son los ensayos estandarizados, pero, en la industria nacional se utiliza mucho una variante, no estandarizada, de la gota de tinte de colorante. Esta técnica de control es tomada en cuenta por su amplia aplicación.

Las técnicas mencionadas con anterioridad, además de ser destructivas presentan desventajas como: el tiempo requerido para realizar los ensayos es considerable, además, el ensayo de resistencia a la disolución ácida es tóxico y los ensayos de la gota de tinte de colorante y su variante no pueden ser usados en recubrimientos coloreados que no contrasten con el tinte.

Las principales ventajas que presenta la técnica de Impedancia Electroquímica sobre las otras técnicas son:

Es un ensayo no destructivo.

Su unidad de medición es cuantitativa y no cualitativa como en algunos casos de las técnicas tradicionales. Con esto se elimina cualquier incertidumbre que pudiese presentarse; y

Es un ensayo rápido y confiable.

Esta técnica de control es entonces un camino más, propuesto a la industria nacional para ser considerado.

CAPITULO II

MARCO TEORICO

CAPITULO II

MARCO TEORICO

El aluminio y sus aleaciones son resistentes a la corrosión en un amplio rango de medios ambientes y compuestos químicos. Por consecuencia el aluminio, junto con el acero inoxidable, es el metal más buscado por la gente y la comunidad ingenieril cuando es considerada la resistencia a la corrosión a baja temperatura.

El aluminio, en virtud de su posición en la serie de fuerza electromotriz, es un metal altamente reactivo. Únicamente el magnesio, entre los metales estructurales comunes, es más reactivo. El aluminio debe su excelente resistencia a la corrosión a una barrera de óxido que forma el metal, casi inmediatamente, en un amplio rango de medios ambientes. Aunque la película de óxido instantáneamente formada sobre la superficie del aluminio es delgada (1 nm) es efectiva en la protección contra la corrosión. Una subsecuente exposición a atmósferas normales, o cuando es mejorada mediante un proceso artificial de crecimiento (anodizado), la película llega a ser gruesa. La película de óxido ofrece adecuada protección al aluminio a elevadas temperaturas, pero es más efectiva a bajas temperaturas en atmósferas o condiciones acuosas corrosivas. La película de óxido es virtualmente transparente, dura, adherente y continua.

ANODIZADO DEL ALUMINIO.

El anodizado es un proceso para producir una película de óxido engrosada por medios electroquímicos. La tendencia del aluminio para formar una película superficial cuando funciona como ánodo de una celda electroquímica ha sido conocida por muchos años. Las características unidireccionales de esta película fueron presentadas por Wheatstone en 1855, pero no fue hasta 1924 que el primer proceso para producir un espesor de un recubrimiento anódico sobre aluminio fue patentado. Este proceso, conocido como proceso ácido crómico de Bengoug & Stuart⁽¹⁾ fue desarrollado para proteger partes de hidroplanos, hechas con duraluminio, de la corrosión con agua de mar y actualmente es utilizado todavía en varias partes del mundo, pero ha sido sustituido por los procesos de ácido oxálico (Eloxal) y ácido sulfúrico (Aluminita).

El electrolito usado determina la naturaleza del recubrimiento anódico. La capa anódica de aluminio se produce mejor en soluciones ácidas. Dependiendo de la naturaleza del electrolito pueden prevalecer tres diferentes condiciones durante el tratamiento anódico:

- 1.- 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. El principal uso de este tipo de recubrimientos es en condensadores eléctricos y rectificadores.

2.- 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 crómico, oxálico o sulfúrico.

3.- El óxido puede disolverse en el electrolito tan rápido como se forma. Controlando adecuadamente este tipo de tratamiento resulta en un electropulido de la superficie. Una solución de ácido fluobórico es empleado para este propósito.

Los electrolitos del segundo tipo son generalmente aplicados en la producción de capas para la protección del aluminio contra la corrosión. Los recubrimientos de este tipo pueden ser controlados tanto en espesor como en porosidad, pudiéndose sellar tales poros mediante un proceso posterior al anodizado, con lo cual se tiene una mayor protección del aluminio.

Existen diversos procesos para el anodizado del aluminio. Como ya se mencionó, el proceso Bengoug & Stuart utiliza ácido crómico como electrolito, el proceso Eloxal emplea ácido oxálico

y el proceso Aluminita requiere ácido sulfúrico, este último es el más utilizado; entre sus ventajas está su bajo costo, su rapidez, voltaje bajo de operación y la producción de una capa transparente con un rango amplio de propiedades físicas.

Una limitación comercial del proceso ácido crómico es que no puede ser aplicable en aleaciones de aluminio que contengan más de 4.5% de metales pesados. El proceso de ácido sulfurico no está sujeto a estas limitaciones, casi todas las aleaciones importantes de aluminio, sea forjado o colado, pueden ser tratadas.

Una desventaja de este proceso es el peligro de atrapar ácido sulfurico en uniones u otras cavidades con un efecto adverso durante el servicio.

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

El electrolito de ácido sulfurico tiene especial importancia debido a la variedad de propiedades de la capa obtenida de acuerdo con una selección adecuada de la concentración del ácido; temperatura, densidad de corriente y tiempo de tratamiento.

Las objeciones para el proceso de ácido sulfurico desaparecen si el recubrimiento es sellado posteriormente. En ausencia del sellado la porosidad de las películas formadas en

el proceso de ácido sulfúrico parece ser mayor que aquellas formadas en ácido crómico u oxálico.

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 más gruesa, la cual es de gran importancia si una capa protectora externa (pinturas) se aplica o si dicha capa porosa es sellada.

MECANISMO DE FORMACION DE PELICULAS POROSAS DE OXIDO.

En electrolitos en los cuales el óxido de aluminio es insoluble se presenta una pasivación anódica, esta 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 de óxido 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. El diámetro de los poros parece ser función de la naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, aumentando de tamaño en una solución la cual disuelva con mayor velocidad la película formada. Por otro lado, el número de poros por unidad de área varía inversamente con el voltaje de formación.

Considerando el potencial requerido para mantener la corriente durante el anodizado se sugiere que una delgada capa barrera, similar a la formada en electrolitos no disolventes, se encuentra presente por debajo de la capa porosa. En el caso de electrolitos que producen capa barrera se ha encontrado que el espesor de ésta es proporcional al voltaje de anodizado. La estructura de la película anódica se muestra esquemáticamente en la figura 1.

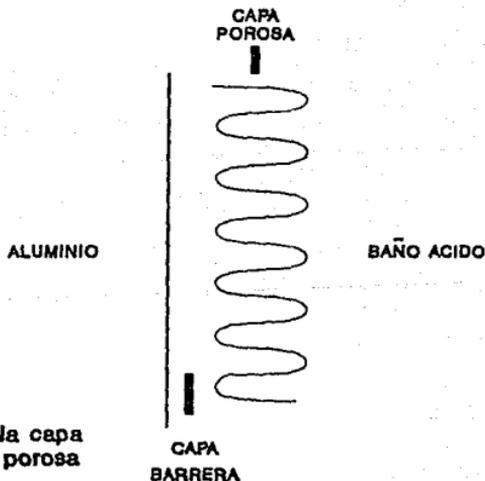


Fig. 1

Descripción de la capa barrera y capa porosa

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

La formación de los poros parece empezar a lo largo de los límites de grano del metal, y continuar con el desarrollo de poros adicionales dentro de los granos. El crecimiento de óxido tiene lugar en frentes hemisféricos centrados en la base de los poros.

La acción prolongada de electrolitos ácidos en capas gruesas puede ocasionar que los poros cambien a una sección cónica, ampliando la superficie de la película, por lo que será necesario imponer un límite máximo para los espesores en electrolitos disolventes.

SELLADO DEL ALUMINIO ANODIZADO.

Las capas anódicas formadas en electrolitos como ácido crómico, oxálico o sulfúrico, son altamente porosas. Cuando el

aluminio anodizado se pinta, los poros no son perjudiciales, de hecho ayudan a la adhesión de la pintura, además la porosidad es bienvenida cuando la superficie va a ser entintada. Una vez coloreado, el recubrimiento anódico se trata para sellar los poros proporcionándose con esto una superficie continua, de fácil limpieza y de alta resistencia a la corrosión.

No obstante, a pesar de lo útil que pudiesen parecer los poros, es preferible, para la mayoría de los usos sellarlos.

El más común de los tratamientos de sellado consiste en exponer a la pieza anodizada en agua a ebullición o a vapor de agua durante un tiempo cercano a la de duración del proceso de anodizado. Durante este proceso el óxido de aluminio de la superficie se transforma en óxido de aluminio monohidratado. El producto hidratado (bohemita) es esencialmente igual al que forma el aluminio al reaccionar con agua en las mismas condiciones.

La operación del sellado debe ser controlada cuidadosamente para obtener un producto uniforme cuando se utiliza vapor a temperaturas elevadas, de 100 a 200 °C, dependiendo de la naturaleza de la película, ésta puede descomponerse exponiendo a la superficie aluminio sin anodizar, con lo cual el proceso de anodizado no funcionará como es requerido.

Las impurezas presentes en el agua y el pH de ésta tienen un efecto significativo en la calidad de las películas selladas con

agua a ebullición. Las impurezas presentes en el agua en más de 50 ppm pueden quedar atrapadas dentro de la película al ser sellada. Las impurezas orgánicas son particularmente peligrosas puesto que pueden arder subsecuentemente, creando de esta forma discontinuidades que actúan como puntos de inicio de ataque, disminuyendo así la resistencia a la corrosión. Por tanto realizar el sellado con agua desmineralizada proporciona una mejor protección que la que se obtiene utilizando agua no desmineralizada a un correspondiente pH.

Si no importa que la película sellada presente una coloración amarillenta, puede obtenerse mayor protección a la corrosión sellando la capa anódica en una solución que contenga cromatos o dicromatos a 90-95 °C. El cromo hexavalente, el cual funciona como inhibidor, es incorporado al interior de los poros y mantenido allí por la presencia del óxido de aluminio monohidratado. El sellado en soluciones de cromatos o dicromatos se realiza en menor tiempo que el realizado en agua a ebullición, solo requiere de 5 a 10 minutos.

Los sellados dobles han proporcionado efectos benéficos en la protección contra la corrosión de aluminio anodizado. Un sellado inicial de acetato de níquel seguido por un sellado con una solución de dicromato de sodio aumenta en un buen grado la resistencia a la corrosión de dicho aluminio, comparado con el sellado únicamente en una solución de dicromatos.

IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Ultimamente se ha tenido un interés cada vez mayor por el uso de mediciones de impedancia para obtener velocidades de corrosión, sin embargo esta técnica no solo se limita a este tipo de evaluaciones. Un ejemplo es el presente trabajo, en el cual, la impedancia electroquímica se utiliza como una herramienta de control de calidad del proceso de sellado del aluminio anodizado.

CONCEPTO DE IMPEDANCIA

Las interfases electroquímicas, tales como el aluminio anodizado y sellado en contacto con una solución, pueden ser interpretadas como una combinación de elementos de un circuito eléctrico, como las resistencias, capacitancias e inductancias.

Si un voltaje alterno se aplica a ese circuito, la corriente resultante puede ser determinada usando la ley de Ohm:

$$V = I R$$

a condición de que la resistencia R sea remplazada por la expresión apropiada de reactancia, X , del elemento en cuestión, es decir,

$$V_{\text{pico}} = I_{\text{pico}} X$$

La reactancia de un capacitor o de un inductor puede ser expresada de varias formas. La más conveniente de usar probablemente sea usando números complejos.

$$j = \sqrt{-1}$$

$$X_R = R$$

$$X_C = 1/j \omega C$$

$$X_L = j \omega L$$

donde ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), R la resistencia, C la capacitancia y L la inductancia. Esta notación hace posible representar cualquier reactancia, o la impedancia de una combinación de reactancias, como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argrand. fig 2

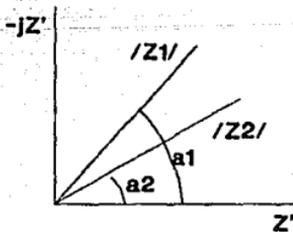


Fig. 2

Diagrama de Argrand

Entonces una impedancia Z puede ser completamente definida especificando la magnitud $|Z|$ y el ángulo θ , o bien, especificando las magnitudes de las componentes real Z' e imaginaria Z'' . Los dos procedimientos son equivalentes ya que:

$$Z' = Z \cos \theta \qquad Z'' = Z \sin \theta$$

o en notación de números complejos:

$$Z = Z' + jZ''$$

Debido a que la expresión anterior contiene a ω , la cual es la frecuencia angular de la onda aplicada, la magnitud y ángulo de fase del vector que representa a la impedancia varía como función de ω .

Algunas formas útiles para representar esta variación con la frecuencia son:

1.- Diagrama de Bode: Representa la variación del módulo de la impedancia respecto a la frecuencia, sobre el gráfico de 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 estos diagramas tienen forma de "S" invertida cuando el circuito no contiene inductancias. fig. 3

Para obtener este tipo de diagramas es necesario como requisito indispensable que todas las condiciones experimentales

del sistema sean óptimas, tales como: Resistencia externa de referencia, Amplitud de la señal excitadora, intervalo de barrido de frecuencia, etc. En dado caso que dichas condiciones no sean las adecuadas el gráfico obtenido no tendrá una forma adecuada y su interpretación no podrá realizarse de una manera correcta, dificultando el empleo de esta técnica para lo que se requiere utilizar, ya sea determinar velocidades de corrosión o utilizarla como control de materiales etc.

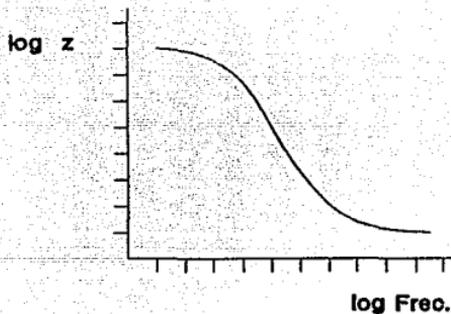


Fig. 3
Diagrama de Bode

2.- 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, fig 4, es decir, de nuevo se necesitan las condiciones óptimas del sistema para poder obtener los diagramas adecuados.

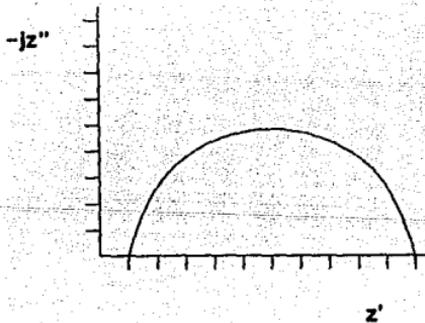


Fig. 4
Diagrama de Nyquist

3.- Diagrama de fase: Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada en las curvas que se obtienen, fig 5 los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos.

Este tipo de gráficos es el menos utilizado de los tres no obstante es una alternativa para representar la variación antes mencionada.

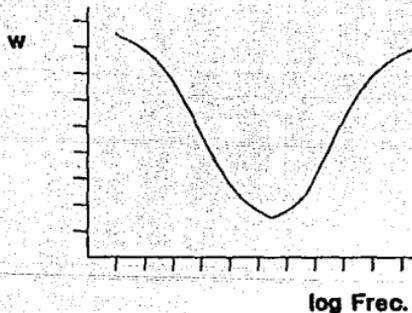


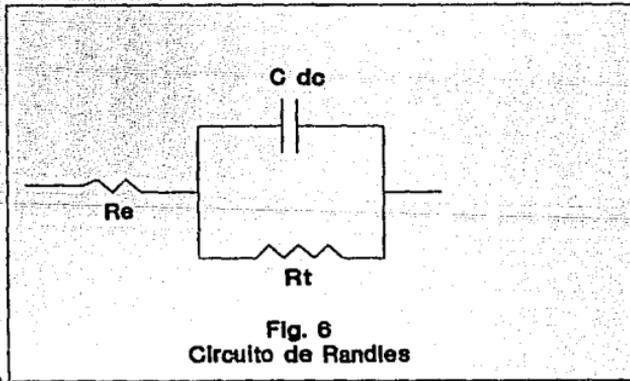
Fig. 5
Diagrama de fase

En resumen, la impedancia puede ser entendida como la resistencia de un circuito a una onda alternante. A diferencia de una resistencia pura, esta no sólo tiene magnitud, sino también dirección.

CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

Con el propósito de apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica en función de la frecuencia, es conveniente considerar un circuito hipotético equivalente; es decir una combinación de elementos eléctricos del circuito que se comportan en forma similar al electrodo en estudio. El circuito equivalente propuesto por Randles (fig. 6) se ha encontrado que tiene una gran aplicación a muchos sistemas electroquímicos. La resistencia R_s representa a la solución, la combinación paralela de resistor R_t y capacitor C_{dc} representa a la superficie del electrodo. C_{dc} es la capacidad de la doble capa electroquímica que resulta de los iones y moléculas de agua adsorbidas, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última cantidad, es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En sistemas controlados por activación es la cantidad medida por la técnica de resistencia a la polarización, es decir, R_t es equivalente a R_p , la resistencia a la polarización lineal.

En la práctica R_t y C_{dc} son elementos no lineales, es decir, sus valores numéricos dependen de la magnitud del voltaje aplicado. Esa dificultad puede ser superada considerando la respuesta de la celda a un voltaje sinusoidal de frecuencia conocida, ω , y una amplitud lo suficientemente pequeña para que la no linealidad de la respuesta de celda sea despreciable. Esto es análogo al uso de la perturbación de 10-20 mV D.C. usado en la técnica de polarización lineal.



El comportamiento del circuito equivalente, en términos de la gráfica de Bode se muestra en la fig. 3. El eje horizontal (abscisa) es la variación de la frecuencia, y el eje vertical (ordenada) representa la variación del módulo de la impedancia.

A elevadas frecuencias, generalmente mayores a 10 KHz, el capacitor C_{dc} conduce fácilmente y minimiza o elimina a R_1 ; solo el efecto de la resistencia de la solución es el registrado. Este punto marca la primera meseta (partiendo de altas frecuencias a bajas frecuencias) del diagrama mostrado en la figura 3. Conforme la frecuencia disminuye C_{dc} conduce cada vez menos y la respuesta sigue la forma de una recta con pendiente negativa. A bajas frecuencias, es decir, a frecuencia cero o una aproximación a la corriente directa, el capacitor deja de conducir y la impedancia de la celda se hace la suma de R_0 y R_1 . Esto corresponde a la segunda meseta del diagrama mostrado en la misma figura.

CAPITULO III

TECNICAS DE CONTROL DE CALIDAD DEL SELLADO DEL ALUMINIO ANODIZADO

CAPITULO III

TECNICAS DE CONTROL DE CALIDAD DEL SELLADO DEL ALUMINIO ANODIZADO

Actualmente el control del sellado del aluminio anodizado se realiza por medio de diferentes técnicas. Las principales son descritas en este capítulo, con el fin de poder mostrar cuales son las desventajas de dichas técnicas con respecto a las ventajas que ofrece la técnica de Impedancia Electroquímica como herramienta de control de calidad del sellado del aluminio anodizado.

Norma de control de calidad ASTM B 136-72

METODO ESTANDAR PARA MEDIR LA RESISTENCIA AL MANCHADO DE RECUBRIMIENTOS ANODICOS DE ALUMINIO (ENSAYO DE LA GOTA DE TINTE DE COLORANTE).

1.- Aplicación:

1.1 Este método intenta determinar si recubrimientos anódicos de aluminio y sus aleaciones, a las cuales se les realizó un tratamiento de sellado se encuentran adecuadamente selladas, es decir, evalúa la calidad del sellado.

1.2 Este método es aplicable a recubrimientos anódicos pensados para aplicaciones donde serán expuestos al agua, o para propósitos de protección en un medio corrosivo, donde la resistencia al manchado es importante.

Nota 1: Esta prueba predice únicamente la susceptibilidad al manchado por tintes. No deberá ser utilizada para predecir otros factores como picaduras o corrosión general.

1.3 En el caso de los recubrimientos coloreados, donde la estimación de la intensidad de cualquier mancha residual de tinte es difícil, la interpretación de esta prueba está basada en si el color original ha sido afectado por la acción de la prueba o no.

1.4 Este método no es aplicable a:

Recubrimientos anódicos del tipo ácido crómico.

Recubrimientos anódicos en aleaciones de aluminio que contengan más de 2% en peso de Cu o 4.5% en peso de Si.

Recubrimientos anódicos que han sido sellados únicamente en soluciones de dicromato.

Recubrimientos que han sufrido un tratamiento para hacerlos hidrofóbicos.

2.- Sumario del método:

2.1 El método consiste en la observación de un recubrimiento anódico sin sellar o previamente sellado que es

atacado por un ácido y fácilmente coloreado por un tinte, mientras que, un recubrimiento adecuadamente sellado no es apreciablemente atacado y no retiene ninguna mancha de tinte.

3.- Reactivos:

3.1 Los reactivos que serán usados en todas las pruebas son de grado químico, a menos que se indique otra cosa, se intenta que todos los reactivos se ajusten a las especificaciones del "Committee on Analytical Reagents de la American Chemical Society". Otros grados pueden ser usados para suplir a los primeros asegurándose de que el reactivo sea de una pureza suficientemente alta para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación.

3.2 Solución de Acido Nítrico: Preparar una solución de ácido nítrico (HNO_3) de 40 - 5 % en peso en agua destilada o desionizada.

Nota: Una vía conveniente es adicionar 70 % de un determinado volumen de HNO_3 (SP GR 1.41 A 20 °C) a un volumen igual de agua, mientras se agita, teniendo las precauciones normales para el manejo de ácidos fuertes.

3.3 Solución de tinte especial: Disolver 1 g de tinte Azul de aluminio 2LW en 50 ml de agua destilada o desionizada, el pH de la solución de tinte de prueba deberá ser ajustado a 5.0

* 0.5 y mantenido a este valor con adiciones adecuadas de ácido acético o hidróxido de sodio.

Nota: Las soluciones de tinte contaminadas con fosfatos solubles tienen reducida su capacidad de manchar los recubrimientos anódicos no sellados o pobremente sellados. La solución de tinte de prueba deberá tener menos de 20 ppm de fósforo como PO_4^{3-} . Esto corresponde a un contenido de fósforo menor a 0.05% en peso en el tinte en polvo. Bajo algunas condiciones de almacenaje y uso, las soluciones de tinte de prueba pueden ser contaminadas o deterioradas con el tiempo. Para checar la calidad de una solución de tinte de prueba usada o envejecida, esta deberá ser aplicada al mismo tiempo que una recién preparada, sobre un recubrimiento anódico de aluminio no sellado para confirmar que producirá una mancha permanente y profundamente coloreada en la película anódica.

4.- Procedimiento:

4.1 Ejecutar la prueba en una área que no ha sido contaminada por el manejo de la probeta.

4.2 Aplicar una gota de HNO_3 y permitir que permanezca ahí por 2 min. \pm 5 seg. La temperatura del HNO_3 y de la probeta deberá ser 25 ± 5 °C.

4.3 Lavar el área de prueba cuidadosamente con agua

corriente y secar con un paño limpio. La temperatura del agua deberá ser 25 ± 5 °C.

4.4 Aplicar una gota de la solución de tinte en el área de prueba y permitir que permanezca ahí por 5 min. \pm 10 seg., la temperatura de la solución de tinte y de la probeta deben ser 25 ± 5 °C.

4.5 Enjuagar el Área de prueba cuidadosamente con agua corriente, entonces frotar con piedra pómez en polvo de grado NF y un paño limpio humedecido con agua para finalmente enjuagar con agua y secar con un paño limpio. La temperatura del agua debe ser 25 ± 5 °C

5.- Interpretación de resultados:

5.1 Si no hay coloración visible de tinte en el área de prueba deberá considerarse que la probeta pasa la prueba. Cualquier retención de colorante es considerado una falla.

5.2 En el caso de recubrimientos anódicos coloreados con sombras profundas, para las cuales una detección visual de cualquier mancha de tinte residual es difícil o imposible, el criterio para el pase de la prueba deberá es que no se tenga un cambio visible en el color del recubrimiento desde el inicio de la prueba.

Nota: Algunas veces el intervalo de tiempo entre el sellado y la aplicación de la prueba de mancha influye en los resultados. En cada caso, el comprador y el sellador deberán estar de acuerdo en el tiempo límite para la aplicación de esta prueba después de la operación del proceso de sellado.

Comentario:

Ante la dificultad de conseguir el tinte azul de aluminio 2LW debido a su alto costo, por ser un producto de importación, y mínima utilización en la industria nacional, se utilizó un tinte muy parecido para realizar los ensayos de la gota de tinte de colorante, este tinte es Anilinzul turquesa PLW proporcionado por la compañía OXAL S. A. y sus condiciones de operación son:

Concentración: 5 g/lit

Acidez: pH 4.5

Esto no afecta los resultados que podrían obtenerse con el tinte especificado en la norma ya que el principio básico del ensayo sigue siendo el mismo.

En la industria nacional se utiliza mucho una variante, no estandarizada, del ensayo mencionado arriba, esta variante es tomada en cuenta debido a su amplia aplicación y es por esta última razón que se describe en este capítulo.

VARIANTE DEL ENSAYO DE LA GOTTA DE TINTE DE COLORANTE

Esta variante consiste en tener una probeta de aluminio anodizada y sellada a la cual se le aplica un "rayón" en el área de prueba con un plumón de color azul haciendo semejanza con la prueba de tinte de colorante, solo que en este caso la tinta aplicada es removida con etanol.

Interpretación de resultados:

Debido a que esta variante se basa en el mismo principio que la prueba estandarizada, la interpretación de resultados es la misma que para esta última, es decir, se considera que la probeta pasa la prueba si no hay coloración visible de tinta en el área de prueba de dicha probeta.

Existe una técnica más para llevar a cabo el control del proceso de sellado del aluminio anodizado, esta técnica es el método de inercia a la disolución química que puede ser realizado en dos diferentes medios: el ac. fosfórico y el ac. acético. En el presente trabajo se utilizó este último por razones, principalmente, de seguridad.

Norma Española de control de calidad UNE 38-018-82

METODO DE INERCIA A LA DISOLUCION QUIMICA EN MEDIO ACETICO.

1.- Objetivo

La presente norma tiene por objetivo definir un método para la evaluación de la calidad del sellado de la capa de óxido obtenida por anodización del aluminio, por estimación de la inercia a la disolución química en medio acético.

2.- Método de ensayo

Las capas de óxido no selladas, o defectuosamente selladas, se disuelven con relativa facilidad en una disolución de acético-acetato hirviente, mientras que si la capa está perfectamente sellada resiste la acción de esta disolución sin experimentar pérdida de peso. Por tanto, la medida de la pérdida de peso de una capa de óxido sometida a este ensayo sirve para calificar la calidad del sellado.

3.- Procedimiento operatorio

Para efectuar el ensayo se parte de una superficie conocida de preferencia 1 dm^2 sin tener en cuenta que existan partes no

recubiertas si la superficie de ellas es inferior al 5 % de la superficie total.

La probeta se pesa después de desengrasada y seca. A continuación se sumerge durante 15 min. en una disolución mantenida a ebullición que tenga:

Acido acético glacial 100 ml

Acetato de sodio 0.5 g

Agua destilada hasta 1000 ml

Posteriormente la probeta, después de lavada y seca, vuelve a pesarse. La pérdida de peso se interpreta de acuerdo con el siguiente cuadro:

Pérdida de peso mg/dm ²	Calidad del sellado
0 a 5	Excelente inercia química
5 a 10	Muy buena inercia química
10 a 20	Buena inercia química
20 a 30	Regular inercia química
Mayor de 30	Mala inercia química

4.- Observaciones

Este método se podrá aplicar sobre capas de óxido aún cuando estén intensamente coloreadas.

No se usará en el caso de aleaciones con más de 2 % de

Técnicas de control

cobre, ni en capas selladas con dicromato.

Este método podrá servir de arbitraje.

5.- Correspondencia con otras normas

Esta norma se corresponde con la siguiente: NF A-91-407

Como se podrá ver más adelante, todos estos ensayos presentan algunas desventajas debido a las cuales se propone a la Impedancia Electroquímica como una herramienta para el control de calidad del sellado del aluminio anodizado.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Determinación de las condiciones experimentales:

Para determinar las condiciones experimentales óptimas del equipo de Impedancia Electroquímica (I. E.) se realizó el siguiente trabajo:

El material de estudio fué proporcionado por la compañía: Anodizado Industrial y Artístico, S.A. de C.V; el cual era aluminio puro, sin anodizar y sin sellar. Los electrodos (probetas) de aluminio se construyeron a partir de este material. Se cortaron placas de 4 cm de largo por 1 cm de ancho y se delimitó una superficie de 1 cm² de cada lado de la placa; utilizando una resina anticorrosiva. Se realizó una perforación a cada placa para poder unirla a un alambre conductor (fig. 7).

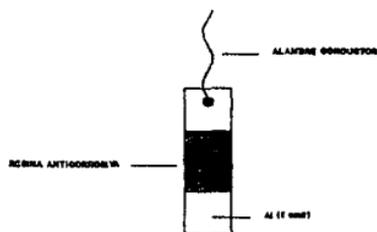


Fig. 7

Probeta de aluminio.

Desarrollo experimental

Se determinó si las probetas tenían que ser preparadas superficialmente, es decir, si tenían que lijarse o podría utilizarse el material tal y como se nos proporcionó, para esto se prepararon dos probetas, una se lijó (probeta 1) mientras que otra no (probeta 2), se realizó la prueba de I. E. para ambas, con un analizador digital de respuesta de frecuencia VOLTECH TF 2000 fig. 8a, acoplado a una interfase potencioestática CAPCIS MARCH, fig. 8b. Los resultados experimentales se obtuvieron mediante una computadora PC GAMA XTS conectada a los equipos mencionados mediante una interfase RS 232 utilizando un paquete cuyo nombre comercial es SHEILA Corrosoft TM. El electrolito utilizado fué una solución de K_2SO_4 3.5% en peso. Se observó que el diagrama de Bode obtenido para la probeta lijada era mejor que el de la probeta no lijada ya que el primero presentaba menor dispersión de las mediciones a bajas frecuencias. Las condiciones del equipo de I. E. que se tomaron como base fueron: Resistencia (R) 100 Ohm, Amplitud (Amp.) 0.02 VRMS, Frecuencia (Frec.) de 100 Khz a 100 mHz y 30 mediciones, estas condiciones se obtuvieron de un trabajo previo⁽²⁾.

A continuación se variaron las condiciones del equipo de I.E. quedando R en 100 Ohm, la Amp. en 0.08 VRMS, el intervalo de frecuencia de 10Khz a 100 mHz, con 30 mediciones. Estas condiciones se tomaron de estudios anteriores⁽³⁾ y con ellas se realizó la prueba de I. E. a dos nuevas probetas, una lijada (probeta 3) y otra no (probeta 4).

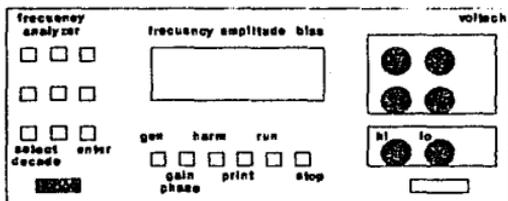


Fig. 8a

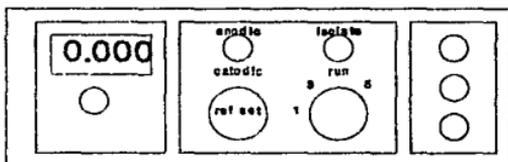


Fig. 8b

Fig. 8a Analizador digital de respuesta de frecuencia.
 Fig. 8b Interfase potencioestatica.

Desarrollo experimental

Comparando los resultados de estos cuatro experimentos se observó que el mejor diagrama de Bode obtenido corresponde a la probeta lijada con las nuevas condiciones (probeta 3), nuevamente, debido a que presenta menor dispersión de las mediciones a bajas frecuencias.

Hasta este momento ninguna probeta había sido anodizada ni sellada por lo tanto se procedió a preparar cuatro probetas (dos lijadas y dos sin lijar), las cuales fueron anodizadas durante 40 minutos y posteriormente selladas durante un tiempo similar, con este tiempo de anodizado y sellado se obtuvieron probetas bien anodizadas y perfectamente selladas. El proceso de anodizado se realizó de la siguiente forma:

Una vez hechos los electrodos se procedió a anodizar el área expuesta de cada uno de ellos empleando una solución de ácido sulfúrico al 18 % en peso como electrolito. Se utilizó una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 siendo el tiempo de anodizado como ya se mencionó de 40 minutos, lo que proporciona un espesor aproximado de 30 micras de la capa anódica formada para cada probeta anodizada., Como contra electrodos se utilizaron electrodos de grafito colocados simétricamente alrededor del electrodo de trabajo, el sistema empleado se muestra en la fig. 9. El anodizado se realizó utilizando como fuente de poder un Potenciostato/Galvanostato modelo PG-2EV fig. 10.

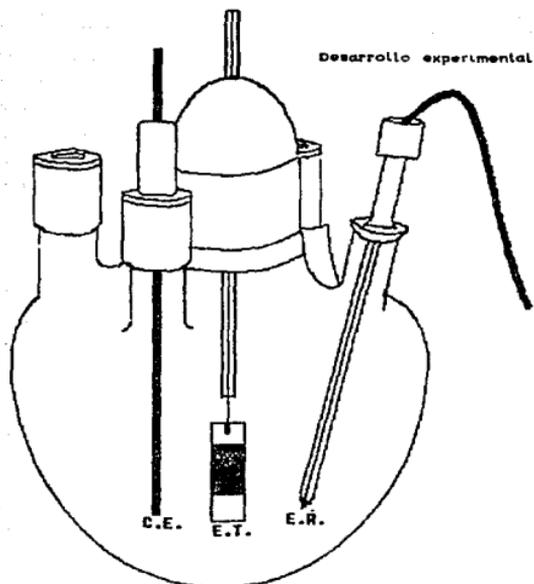


Fig. 9
Celda para anodizado y pruebas de impedancia

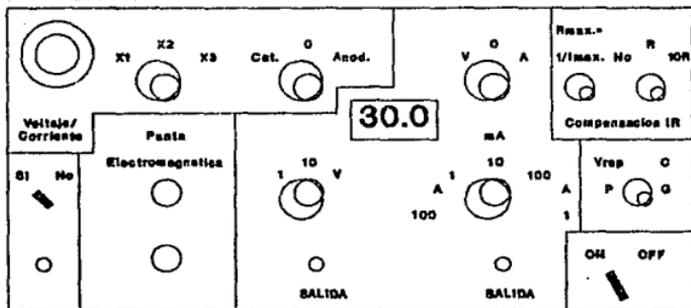


Fig. 10
Potenciostato/Galvanostato.

Desarrollo experimental

El sellado del aluminio anodizado se realizó sumergiendo las probetas, una vez anodizadas, en agua hirviendo y durante distintos tiempos empleando el sistema mostrado en la fig. 11.

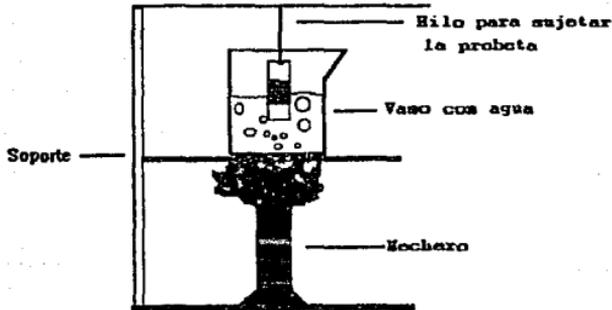


Fig. 11

Dispositivo para sellado de probetas

Con las cuatro probetas anodizadas y selladas se realizó la prueba de I. E. quedando las condiciones de la siguiente manera:

Probeta número	Lijada	Anod. min.	Sellado min.	Resist. Ohm	Amp. VRMS	Frec. Hz	Mediciones
5	Si	40	40	100	0.08	$1e^4$ a $1e^{-1}$	30
6	Nc	40	40	100	0.08	$1e^4$ a $1e^{-1}$	30
7	Si	40	40	100	0.02	$1e^5$ a $1e^{-1}$	30
8	No	40	40	100	0.02	$1e^5$ a $1e^{-1}$	30

Al comparar los resultados se determinó que las mejores condiciones correspondían a las de la probeta 5.

Con el afán de obtener una menor dispersión de las mediciones a bajas frecuencias, se propuso variar el valor de la resistencia de dos formas:

Para la probeta número 9 se dividió el diagrama en dos secciones. A altas frecuencias (de 10 KHz a 1 Hz) se utilizaron las condiciones de la probeta 5 ya que en este rango de frecuencias las mediciones en el diagrama de Bode prácticamente no presentaban ninguna dispersión. Para bajas frecuencias (de 1 Hz a 100 mHz) se utilizaron las mismas condiciones de la probeta 5, pero, con una resistencia mayor $R = 1000$ Ohm. Debido a las limitaciones del equipo, este aumento en la resistencia no se

Desarrollo experimental

puede realizar cuando el ensayo con las primeras condiciones se está llevando a cabo, por lo tanto, se hicieron dos diagramas para la probeta 9 uno a altas frecuencias (15 mediciones) y otro a bajas frecuencias (15 mediciones).

El primer diagrama (altas frecuencias) resulta muy limpio, pero el segundo diagrama (bajas frecuencias) presentó una alta dispersión de las mediciones por lo tanto esta opción fue rechazada.

Otra forma de variar la resistencia fue cambiando ésta desde un principio, es decir, en lugar de colocar 100 Ohm se colocaron 1000 Ohm con lo que ya no se debía dividir el diagrama, por lo tanto para la probeta 10 las condiciones utilizadas fueron las mismas que las de la probeta 5 pero, con una resistencia de 1000 Ohm.

Comparando los resultados obtenidos en la probeta 5, los cuales habían sido los mejores, con los de la probeta 10, resulta que para esta última el diagrama de Bode es mejor que el de la primera.

Con esto quedaron establecidas las condiciones óptimas para utilizar el equipo de I. E. como herramienta de control del proceso de sellado del aluminio anodizado, y éstas son las de la probeta número 10:

PROBETAS: LIJADAS

RESISTENCIA: 1000 Ohm.

AMPLITUD: 0.08 VRMS

FRECUENCIA: DE 10 KHz A 1000 mHz

MEDICIONES: 30

NOTA: Los diagramas de Bode mencionados en esta sección son mostrados en el Anexo.

Una vez establecidas las condiciones óptimas del equipo se procedió a realizar el siguiente trabajo, con el fin de implementar esta técnica como herramienta de control del proceso de sellado del aluminio anodizado:

En un principio se anodizaron cinco probetas con una área de prueba de 1 cm^2 , el tiempo de anodizado fué de 40 minutos, las probetas fueron selladas con distintos tiempos, 5, 10, 20, 30 y 40 minutos. Posteriormente se realizó la prueba de impedancia para cada tiempo de sellado y se obtuvieron los diagramas de Eode.

Para realizar los ensayos tradicionales, el mismo número de probetas se anodizó y se selló, de la forma mencionada arriba, es decir se anodizaron y sellaron cinco probetas para el ensayo de la gota de tinte de colorante, cinco para su variante y cinco para el método de inercia a la disolución química. Cada ensayo se

Desarrollo experimental

realizó siguiendo paso a paso las indicaciones mencionadas en el capítulo III del presente trabajo.

Al comparar los resultados que se obtuvieron del ensayo de la gota de tinte de colorante con los de su variante se notó que dicha variante arrojaba los mismos resultados que el ensayo estandarizado y que el tiempo de sellado óptimo según estos ensayos se encontraba entre 20 y 30 minutos. Por tanto se decidió incluir otros tiempos de sellado en este intervalo de tiempo para comparar la sensibilidad de ambas pruebas, entonces se sellaron probetas previamente anodizadas (40 min.) con tiempos de 22, 24, 26 y 28 minutos, haciéndose lo mismo para los demás ensayos y una vez más se obtuvieron los diagramas de Bode en el caso de Impedancia Electroquímica, dándose de esta forma por terminado el desarrollo experimental.

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos de la prueba de Impedancia Electroquímica se presentan en la forma de diagrama de Bode y principalmente enfocados a distinguir un aluminio mal sellado de uno bien sellado, de esta forma se puede realizar el control de calidad del sellado del aluminio anodizado por medio de esta técnica. Para esto, como ya se mencionó, se sellaron varias probetas previamente anodizadas con distintos tiempos, 5, 10, 20, 22, 24, 26, 28, 30 y 40 minutos. A continuación, las figuras 12 a 20 muestran los resultados de las pruebas realizadas.

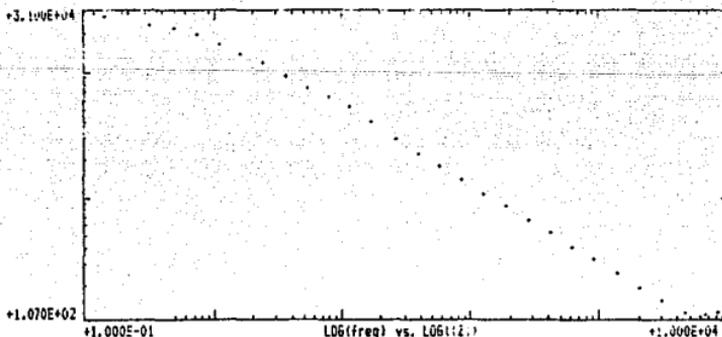


Fig.12 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 5 min.

Resultados experimentales

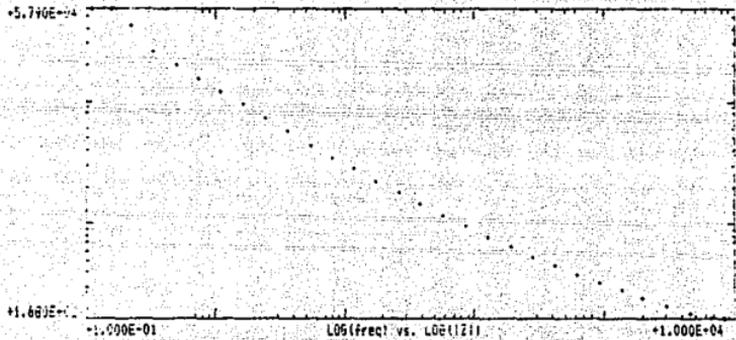


Fig. 13 Aluminio anodizado. tiempo de sellado 10 min.

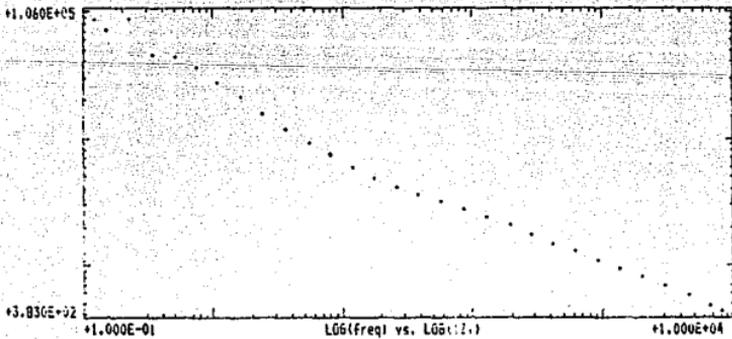


Fig. 14 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 20 min.

Resultados experimentales

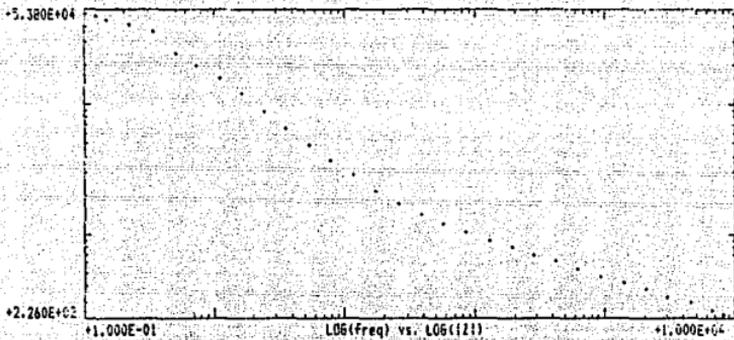


Fig. 15 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 22 min.

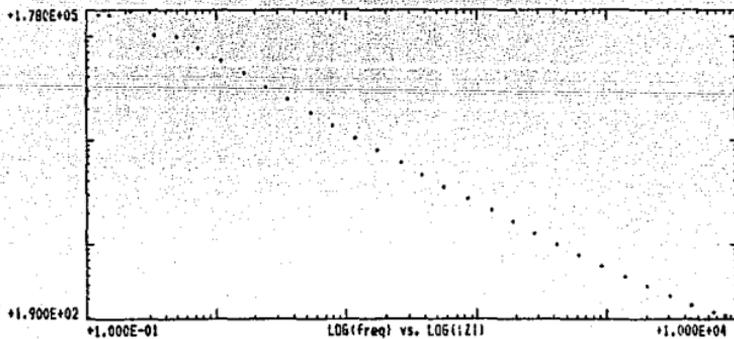


Fig. 16 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 24 min.

Resultados experimentales

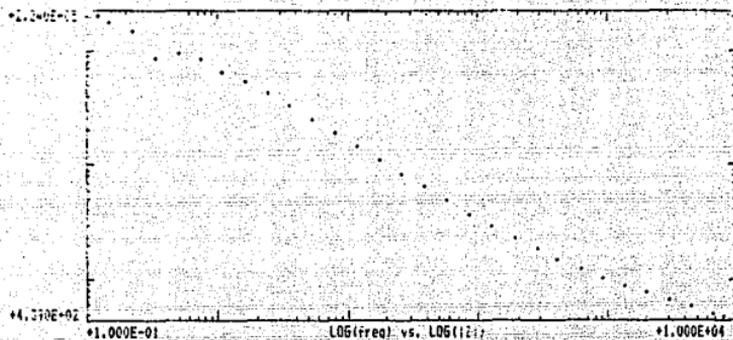


Fig. 17 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 26 min.

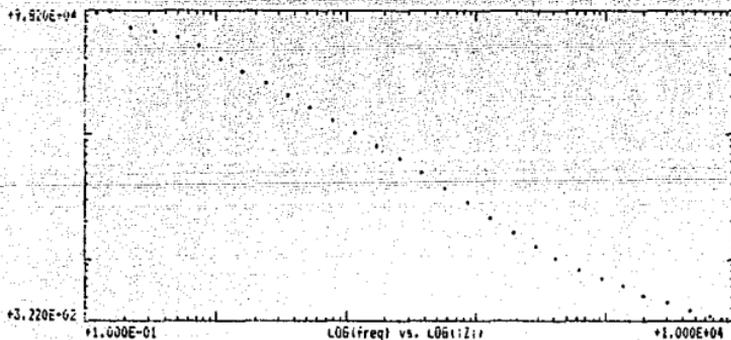


Fig 18 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 28 min.

Resultados experimentales

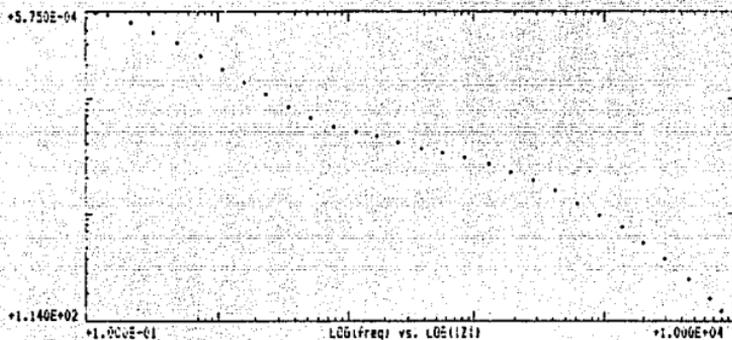


Fig. 19 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 30 min.

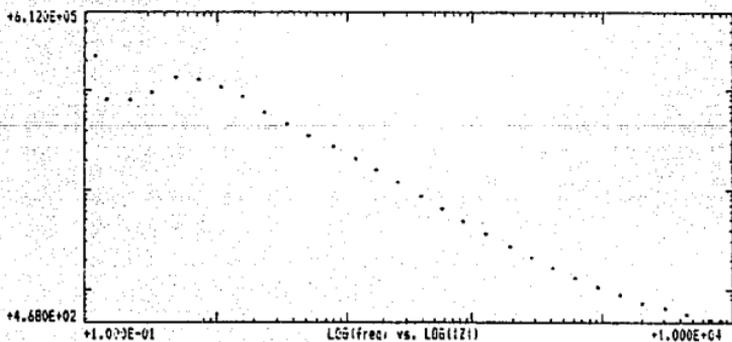


Fig 20 Aluminio anodizado, tiempo de sellado 40 min.

Resultados experimentales

Reuniendo los resultados anteriores en una sola gráfica (fig. 21) es posible observar que se pueden identificar los distintos niveles de sellado del aluminio anodizado.

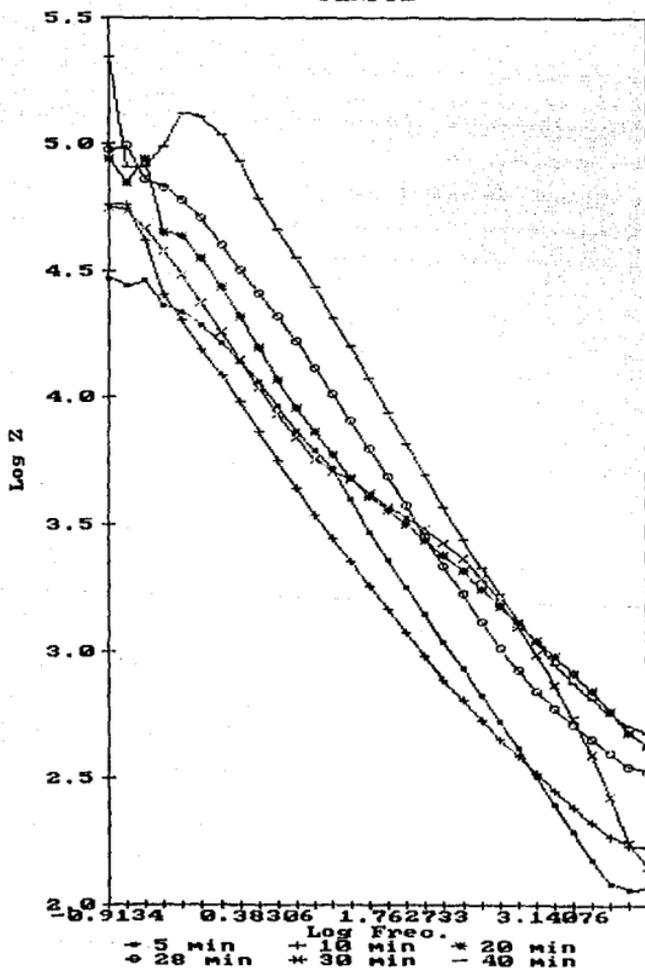
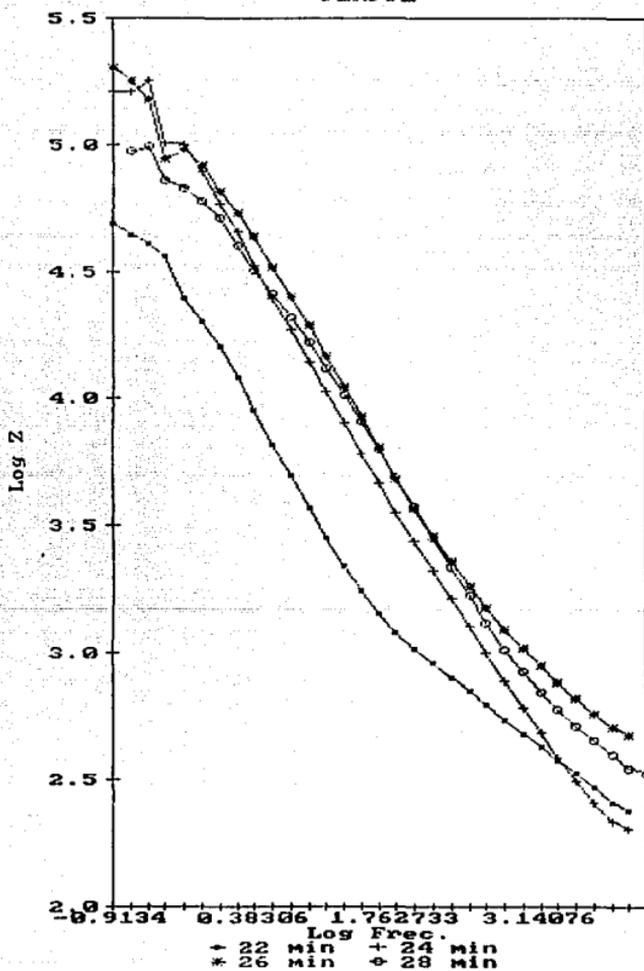
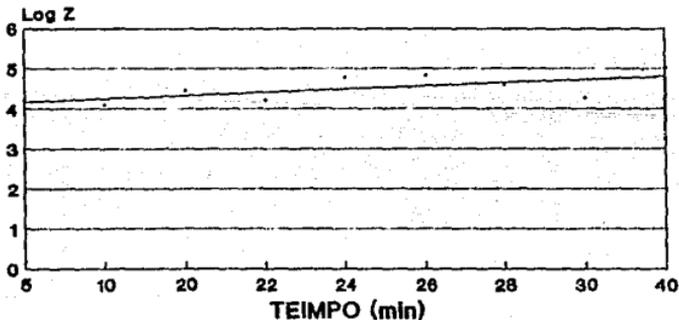
Fig 21 a
PERFIL

Fig 21 b
PERFIL

Resultados experimentales

De la gráfica se observa que los valores de impedancia para cada valor de frecuencia (en medias y bajas frecuencias) aumentan al incrementarse el tiempo de sellado. En un trabajo previo⁽²⁾ se estableció que a 1 Hz de frecuencia se tenía una diferencia bastante apreciable en el valor de la impedancia entre cada tiempo de sellado, dándose un aumento en el valor de dicha impedancia conforme el tiempo de sellado se incrementa, como se comprueba en la gráfica de la fig. 22.

Log Z vs TIEMPO DE SELLADO A 1 Hz DE FRECUENCIA



— Fig. 22

Los resultados de los ensayos tradicionales se muestran en las siguientes tablas:

Ensayo de la gota de tinte de colorante:

Tiempo de sellado (min.)	Observaciones
5	Completamente mal sellado mancha de tinte permanente.
10	Completamente mal sellado mancha de tinte permanente.
20	Mal sellado mancha de tinte permanente pero más tenue que las anteriores.
22	Mal sellado mancha de tinte permanente pero más tenue que las anteriores.
24	Mal sellado mancha de tinte permanente pero más tenue que las anteriores.

Resultados experimentales

Continuación:

Tiempo de sellado (min.)	Observaciones
26	Para este tiempo de sellado no se tenía una clara definición de si la probeta retuvo o no tinte.
28	Bien sellado sin mancha apreciable.
30	Bien sellado sin mancha apreciable.
40	Bien sellado sin mancha apreciable.

Interpretación:

Tiempo de sellado (min.)	Pasa la prueba
5	No
10	No
20	No

Resultados experimentales

Continuación:

Tiempo de sellado (min.)	Pasa la prueba
22	No
24	No
26	?
28	Si
30	Si
40	Si

Variante del ensayo de la gota de tinte de colorantes

Tiempo de sellado (min.)	Observaciones
5	Completamente mal sellado mancha de plumón permanente.
10	Completamente mal sellado mancha de plumón permanente.

Resultados experimentales

Continuación:

Tiempo de sellado (min.)	Observaciones
20	Mal sellado mancha de plumón permanente pero más tenue que las anteriores.
22	Bien sellado sin mancha de plumón.
24	Bien sellado sin mancha de plumón.
26	Bien sellado sin mancha de plumón.
28	Bien sellado sin mancha de plumón.
30	Bien sellado sin mancha de plumón.
40	Bien sellado sin mancha de plumón.

Interpretación:

Tiempo de sellado (min.)	Pasa la prueba
5	No
10	No
20	No
22	Si
24	Si
26	Si
28	Si
30	Si
40	Si

Método de inercia a la disolución química:

Tiempo de sellado	Peso inicial	Peso final	Dife- rencia	mg/dcm ²
5 (min)	0.2250	0.2180	7E-3	350
10 (min)	0.2258	0.2198	6E-3	300

Resultados experimentales

Continuación:

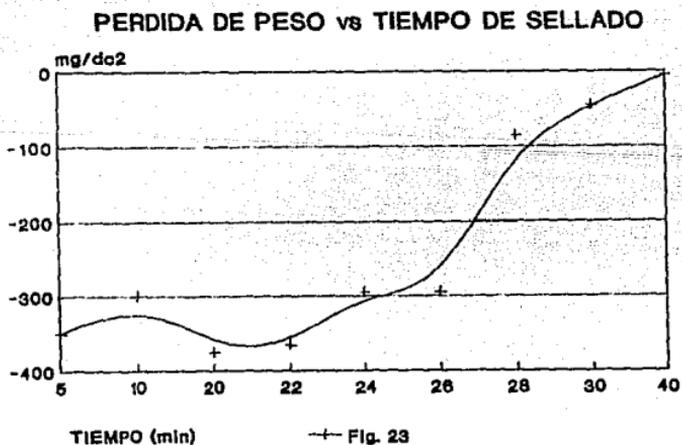
Tiempo de sellado	Peso inicial	Peso Final	Diferencia	mg/dcm ²
20 (min)	0.1982	0.1907	7.5E-3	375
22 (min)	0.1899	0.1826	7.3E-3	365
24 (min)	0.2001	0.1942	5.9E-3	295
26 (min)	0.1905	0.1846	5.9E-3	295
28 (min)	0.1912	0.1896	1.7E-3	85
30 (min)	0.2065	0.2180	9E-4	45
40 (min)	0.1923	0.1922	1E-4	5

Interpretación:

Tiempo de sellado (min.)	Inercia química
5	Mala
10	Mala
20	Mala
22	Mala
24	Mala

Continuación:

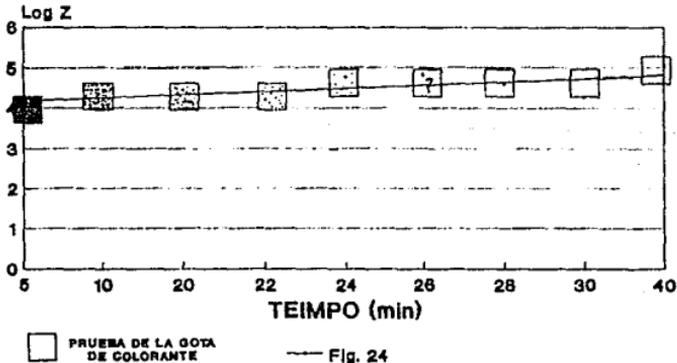
Tiempo de sellado (min.)	Inercia química
26	Mala
28	Mala
30	Mala
40	Excelente



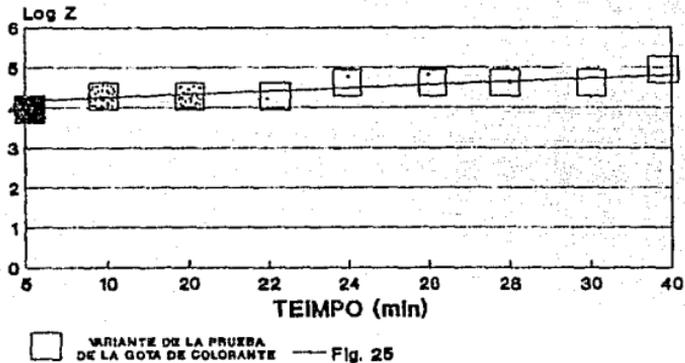
Resultados experimentales

En seguida se presenta la confrontación de los resultados obtenidos en las pruebas tradicionales con los obtenidos en el ensayo de Impedancia Electroquímica, para que de alguna forma se pueda establecer un valor de impedancia a determinada frecuencia a partir del cual pueda aceptarse o rechazarse el sellado del aluminio anodizado.

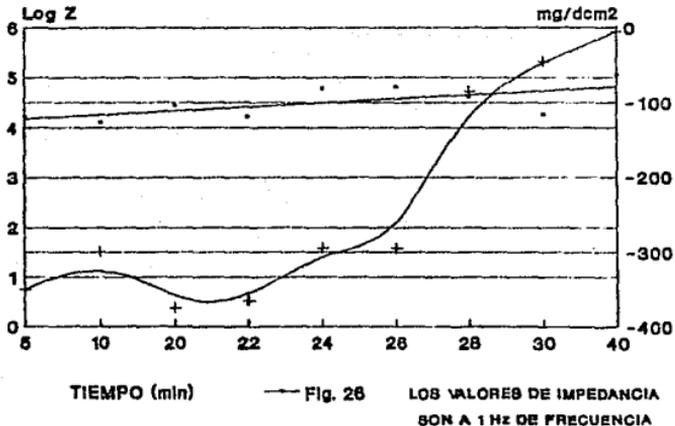
Log Z vs TIEMPO DE SELLADO A 1 Hz DE FRECUENCIA



Log Z vs TIEMPO DE SELLADO A 1 Hz DE FRECUENCIA



Log DE Z vs TIEMPO DE SELLADO vs PERDIDA DE PESO



CAPITULO VI

ANALISIS DE RESULTADOS

CAPITULO VI

ANALISIS DE RESULTADOS

Como puede verse, en la fig. 24 está superpuesta la prueba de tinte de colorante sobre el gráfico $\log |Z|$ vs tiempo (min.) a 1 Hz de frecuencia y notamos que para los tiempos de sellado 5, 10, 20, 22, y 24 el área de prueba resultó con una coloración causada por el tinte, la intensidad de esta coloración disminuye conforme se aumenta el tiempo de sellado, no obstante ninguna de estas probetas pasaron las pruebas por presentar dicha coloración. En el caso de la probeta con 26 min. de sellado no se tiene una clara definición de si retiene o no tinte. Para 28, 30 y 40 minutos de sellado el área de prueba no presenta coloración, por lo tanto, se dice que estas probetas pasan las pruebas.

En la variante del ensayo de la gota de colorante (Fig. 25) se obtuvo que para los tiempos de sellado 5, 10 y 20 min. las probetas no pasaron la prueba, mientras que a diferencia del ensayo estandarizado los tiempos 22, 24 y 26 si la pasaron, lo mismo que los tiempos 28, 30 y 40.

El método de inercia a la disolución química (Fig. 26) resultó ser más estricto que las pruebas de mancha, dando como resultado que la única probeta que pasa la prueba es la de mayor tiempo de sellado, es decir la de 40 min.

Analisis de resultados

Las dos primeras pruebas mencionadas arriba no son cuantitativas, de hecho son muy subjetivas; por ejemplo, en los casos en que el aluminio anodizado está casi bien sellado encontramos que la retención del colorante por la probeta, para algunos puede ser observado a simple vista mientras que para otros no. Esto causa incertidumbre en la medición ya que ésta está basada en algo cualitativo siendo esto una desventaja; otra es que estos ensayos son de carácter destructivo y además no pueden ser utilizados para recubrimientos coloreados con los cuales el tinte no contraste. En el caso del ensayo de inercia a la disolución química se tiene como desventaja principal que es un ensayo destructivo y relativamente tardado en comparación con las pruebas de colorante, además de que es utilizado principalmente como arbitraje cuando en el ensayo de la gota de tinte de colorante se tiene duda en la interpretación de resultados.

Otro aspecto importante en relación a las pruebas tradicionales es que al hacer la comparación entre los resultados de la prueba de tinte de colorante y su variante, se obtiene que esta última proporciona la misma información que el ensayo estandarizado siempre y cuando la probeta se encuentre completamente mal sellada o perfectamente bien sellada, no siendo válida esta aseveración para los casos en que el aluminio anodizado se encuentre en un estado intermedio de sellado.

Con base en este análisis podemos notar que los ensayos actualmente utilizados para el control de calidad del sellado del aluminio anodizado, en resumen, presentan como desventajas:

Algunas pruebas no son cuantitativas sino subjetivas.

Estas últimas causan incertidumbre en la medición por basarse en algo cualitativo.

Todos los ensayos tradicionales son de carácter destructivo.

Estos ensayos no pueden utilizarse en aleaciones de aluminio con más de 2% de Cu o 4.5% en peso de Si, ni en aleaciones selladas con dicromatos.

En la gráfica de la figura 21 (a y b) se presentan los distintos niveles de sellado del aluminio anodizado, esta gráfica es importante porque nos permite observar, mediante la técnica de Impedancia Electroquímica, el comportamiento del mencionado material al variar el tiempo de sellado. En primer término podemos notar que todas las curvas a altas frecuencias (10 KHz) tienden a un mismo valor de impedancia, se observa la tendencia de un comportamiento resistivo, este valor de impedancia corresponde a la resistencia del electrolito. A frecuencias medias (10 KHz - 1 Hz), el comportamiento de las curvas es en

general el de una línea recta con pendiente negativa, esto corresponde a un comportamiento capacitivo debido a la doble capa electroquímica, para los casos de 20 y 30 min de sellado dicho comportamiento no es tan ideal. A bajas frecuencias (0.5 Hz - 1 mHz), para el caso de 40 min. de sellado notamos dispersión en las mediciones esto puede deberse a la resistencia externa de referencia, es decir, dicha resistencia no es del orden de magnitud de la resistencia del sistema para este tiempo de sellado, con lo cual la respuesta de corriente obtenida y el cálculo posterior de impedancia realizado por el equipo es en cierto modo problemático. Esta limitante del equipo fue mencionada en su momento en el capítulo IV.

Los demás tiempos de sellado también presentan una cierta dispersión pero en menor grado.

Una recomendación hecha en la referencia 3 propone dividir los diagramas de Bode y variar la resistencia externa de referencia de una manera adecuada, es decir, a menores frecuencias mayor resistencia, con la finalidad de disminuir las distorsiones que presentan dichos diagramas. Al realizar esto, no resultó ser recomendable ya que no nos aporta ningún beneficio, en cuanto a la limpieza de los diagramas lo cual era el objetivo de dicha división. Es más recomendable incrementar la resistencia desde el comienzo del ensayo de Impedancia Electroquímica.

No obstante los resultados puntuales mostrados en la figura 21 indican una oscilación de los valores de impedancia a 1Hz de frecuencia conforme aumentamos el tiempo de sellado. La relación de dicha impedancia con el mencionado aumento en el tiempo de sellado es proporcional, como se comprueba en la gráfica de la fig. 22, es decir que un aumento en el tiempo de sellado produce un incremento en el valor de la impedancia.

Según los resultados del ensayo de la gota de tinte de colorante a los 28 minutos se obtiene el sellado adecuado mientras que el ensayo de inercia a la disolución química nos dice que dicho sellado se tendrá a los 40 min. Los valores correspondientes de $\log |Z|$ leídos a partir de la gráfica de tendencia, figs. (22, 24, 25, 26) son:

$$\log |Z| (28 \text{ min}) = 4.6$$

$$\log |Z| (40 \text{ min}) = 4.8$$

Entonces estos dos puntos son nuestro límite inferior y superior respectivamente. A partir de estos dos valores podemos suponer que un valor óptimo de $\log |Z|$ es 4.7 y si fijamos este valor tenemos que para una frecuencia de 1 Hz la impedancia que debemos obtener para decir que el sellado del aluminio anodizado es bueno, deberá ser igual o mayor a 50 Kohm.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir que:

1.- La sensibilidad de la variante del ensayo de la gota de tinte de colorante es mucho menor que la del ensayo estandarizado, por lo tanto se puede decir que dicha variante no es un camino adecuado para el control del sellado del aluminio anodizado.

2.- Los ensayos tradicionales utilizados actualmente en la industria nacional para el control de calidad del sellado del aluminio anodizado presentan desventajas tales como ser de carácter destructivo, ser cualitativas y necesitar tiempos de realización relativamente elevados.

3.- La técnica de Impedancia Electroquímica registra para un valor de frecuencia un valor de impedancia, se puede fijar un valor de impedancia arriba del cual se apruebe el sellado del aluminio anodizado mientras que por debajo de este se rechace dicho sellado. El valor propuesto es de 50 Kohm a 1 Hz de frecuencia.

Conclusiones

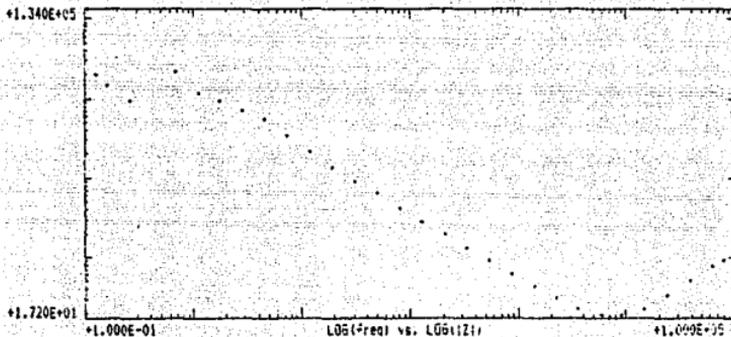
4.- La obtencion de la impedancia de una muestra X puede realizarse in-situ y en poco tiempo ya que los cambios de Z para los diferentes tiempos de sellado se dan a frecuencias medias.

5.- La prueba de Impedancia Electroquímica no es destructiva y lo más importante es que elimina cualquier incertidumbre posible ya que la unidad de medición en la que se basa es cuantitativa.

6.- La Impedancia Electroquímica elimina todas las desventajas de los ensayos tradicionales, por lo tanto nos proporciona ventajas bastante apreciables con respecto a estas últimos.

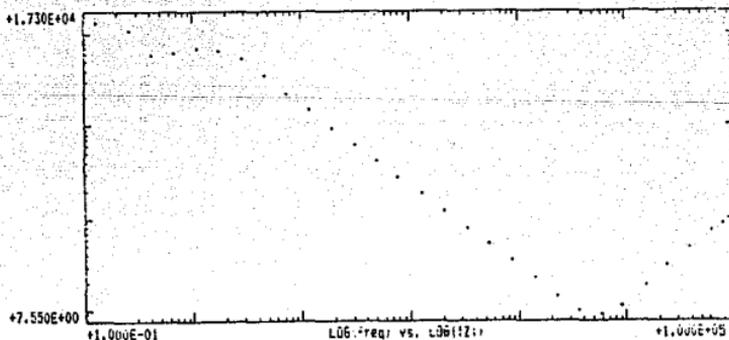
7.- La Impedancia Electroquímica es una alternativa que puede ser usada como herramienta de control de calidad para el sellado del aluminio anodizado y se propone a la industria nacional para ser tomada en consideración.

ANEXO



Probeta 1 Aluminio sin anodizado ni sellado, lijado.

R=100 Ohm, Amp. 0.02 VRMS



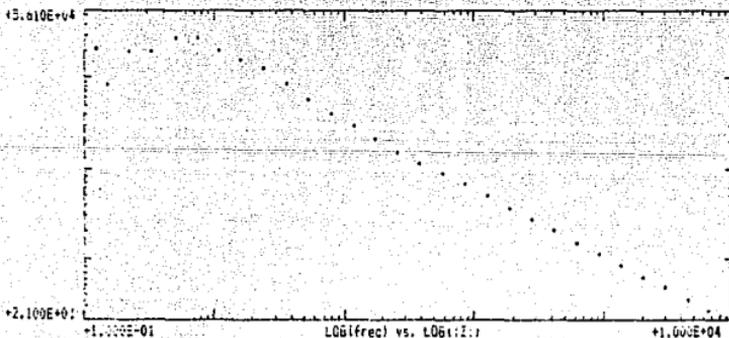
Probeta 2 Aluminio sin anodizado ni sellado, no lijado

R=100, Amp. 0.02 VRMS



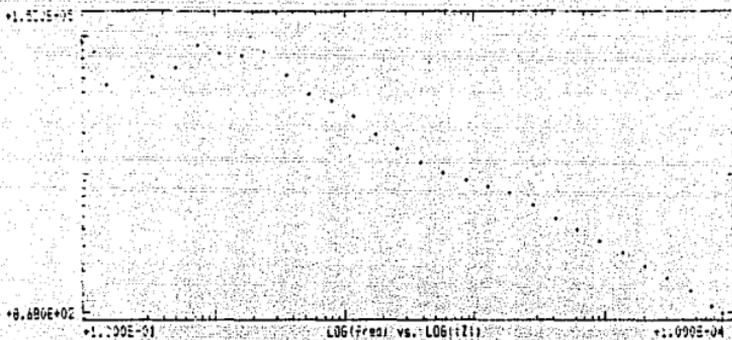
Probeta 3 Aluminio sin anodizado ni sellado, lijada

R=100, Amp. 0.08 VRMS



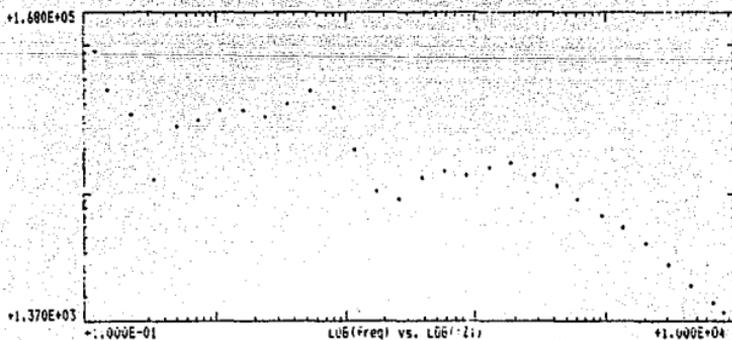
Probeta 4 Aluminio sin anodizado ni sellado, no lijada

R=100, Amp. 0.08 VRMS



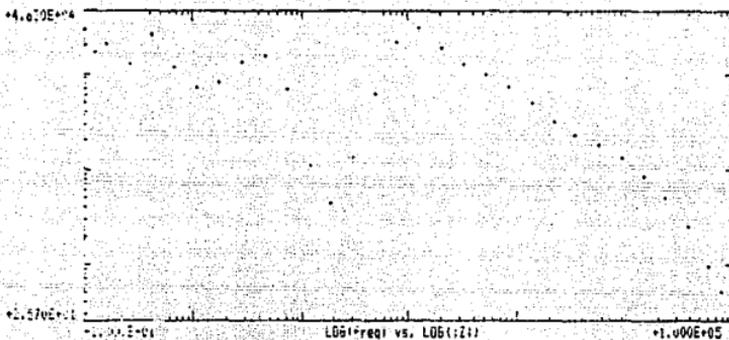
Probeta 5 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min., lijada

R=100, Amp. 0.08 VRMS

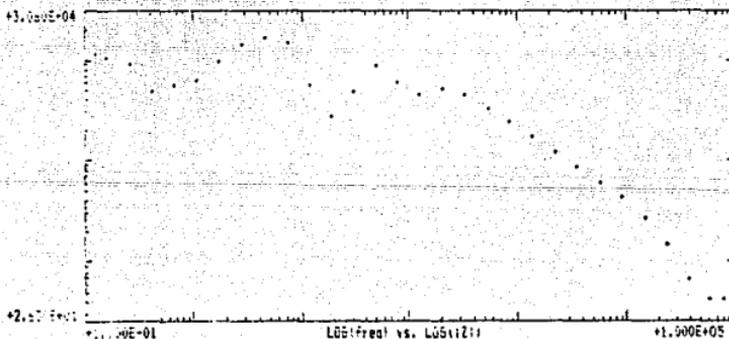


Probeta 6 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min. no lijada

R=100, Amp. 0.08 VRMS

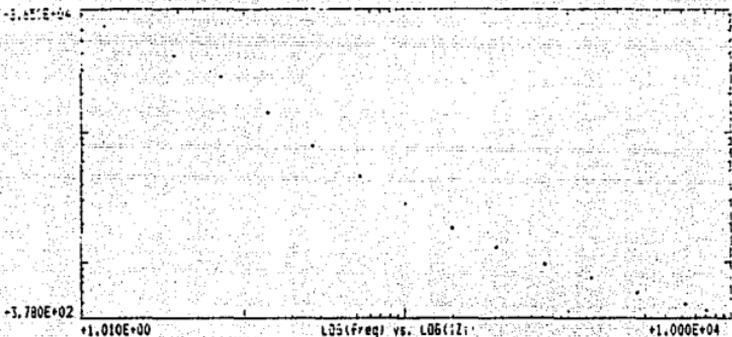


Probeta 7 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min. lijada
R=100, Amp. 0.02 VRMS



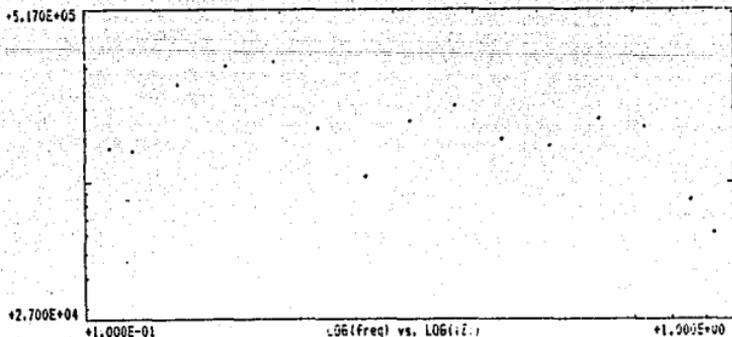
Probeta 8 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min. no lijado
R=100, Amp. 0.02 VRMS

Anexo



Probeta 9 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min. lijada altas frec.

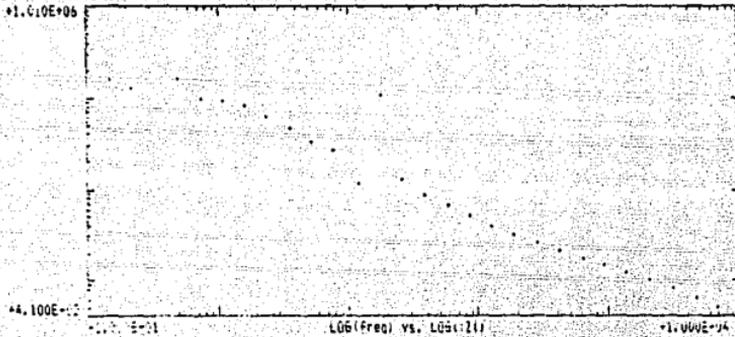
R=100, Amp. 0.08 VRMS



Probeta 9 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min. lijada bajas frec.

R=100, Amp. 0.08 VRMS

Anexo



Probeta 10 Aluminio anod. 40 min. sellado 40 min. lijada R=1000 Ohm
R=1000, Amp. 0.08 VRMS

BIBLIOGRAFIA

- [1] Burns, R. R; Bradley, W. W. Protective Coating for Metals. Reinhold Publishing Corporation. pp. 594-611. U. S. A; 1967.
- [2] Bulnes, V. B; Rosales, L. P. Control de Calidad del Sellado del Aluminio Anodizado. Tesis de licenciatura. México, Facultad de Química. UNAM; 1992.
- [3] Ayala, R. V. Mecanismos de Envejecimiento de Aluminio en Atmósferas Marinas. Tesis de licenciatura. México, Facultad de Química. UNAM; 1993.
- [4] ASM International. Handbook of Corrosion Data. ASM International. pp. 16, U. S. A; 1989.
- [5] Uhling, H. H. The Corrosion Handbook. John Wiley & Sons Inc. pp. 857-862, U. S. A; 1976.
- [6] Evans, U. R. The Corrosion and Oxidation of Metals: Principles and Practical Operations. Edward Arnold Publishers Ltd. pp. 241-252, Great Britain, 1977.
- [7] Hladky, K, Callow, L. M, Dawson, J. L. Corrosion Rates from Impedance Measurement: An Introduction. *Br. Corros. J.* 15 (1), 20-25 (1980).
- [8] Hitzig, J, Juttner, K, Lorenz, W. J; Paatsch, W. AC - Impedance Measurement on Porous Aluminium Oxide Films. *Corrosion Science.* 4 (11/12), 945-952 (1986).

Bibliografía

- [9] Hitzig, J, Juttner, K, Lorenz, W. J. AC - Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. *Soc. Electrochemical Science and Technology* 133 [5], 687-692 (1986).
- [10] Norma ASTM B-136, Measurement of Stain Resistance of Anodic Coating on Aluminum. 1972.
- [11] Norma UNE 38-018. Evaluación de la Calidad del Sellado de la Capa de Óxido del Aluminio Anodizado: Método de Inercia a la Disolución Química en Medio Acético.