

22
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EVALUACION ELECTROQUIMICA DE LOS
SISTEMAS DE PROTECCION DEL ALUMINIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

CESAR RODRIGUEZ MORALES



MEXICO, D. F.
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

Vocal Prof. ARGANIS JUÁREZ CARLOS ROSENDO

Secretario Prof. RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS

1er. Suplente Prof. GONZÁLEZ SANCHEZ JORGE ANTONIO


2do. Suplente Prof. DIAZ ARRIAGA ANTONIO ALONSO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión Edificio "D"

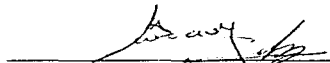
Fac. de Química UNAM

Asesor del Tema :



RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

Sustentante :



RODRÍGUEZ MORALES CÉSAR

Dedicatorias

A mi madre, por su apoyo incondicional y confianza en mí, siempre.

A mis hermanos, por todos estos años juntos.

A mi cuñado Vicente que me brindó su ayuda cuando la necesité.

A mi abuelita Petrita, por consentirme.

A todos aquellos que me tendieron la mano y creyeron en mí.

Y por el simple hecho de existir y de que nuestras vidas se hayan cruzado a : Raúl, Hugo, Javier, Pepe, Elías, Noel, Janette, Ricardo, Alfonso, Armando, Maribel, Carlos, Nicolás, Manuel, Enrique, Edgar, Elena, Marco, Paco, Martiniano, Verónica, Luis Antonio y Oscar.

Agradecimientos

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por su increíble disposición y paciencia para ayudarme en todo momento.

A mis profesores por todas sus enseñanzas dentro y fuera de clase, que contribuyeron a mi formación.

Finalmente a la Universidad Nacional Autónoma De México, especialmente a la Facultad de Química, por haberme dado tanto.

INDICE

Resumen

Introducción

Objetivos

Capítulo 1 Fundamentos teóricos

	página
1.1 Definición de corrosión	1
1.2 Anodizado del aluminio	1
1.3 Procesos de anodizado de aluminio (con ácido crómico, oxálico, sulfúrico)	4
1.4 Limpieza y preparación de la superficie por anodizar	6
1.4.1 Desengrasado	7
1.4.2 Limpiadores (alcalinos, alcalinos cáusticos, alcalinos suaves)	8
1.4.3 Enjuague de la superficie	10
1.4.4 Decapado	10
1.5 Apariencia y color de la película de óxido obtenidas anódicamente	12
1.6 Sellado del aluminio anodizado	13
1.7 Recubrimientos	14
1.7.1 Clasificación de los recubrimientos	16
1.7.2 Recubrimientos Industriales en aluminio	19
1.7.3 Recubrimientos Alquidáticos	20
1.8 Preparación de la superficie	21
1.9 Aplicación de la pintura	29
1.10 Técnica de Impedancia Faradaica	33

Capítulo 2 Desarrollo Experimental

2.1 Anodizado de Aluminio	38
2.2 Sellado de Aluminio	40
2.3 Pintado de Aluminio	40
2.4 Medición de Impedancia Electroquímica	40

Capítulo 3 Resultados Experimentales

3.1 Diagramas de Impedancia	43
3.2 Gráficas y Tablas de Resultados	56

Capítulo 4 Análisis de Resultados

4.1 De Aluminio Desnudo	61
4.2 De Aluminio Anodizado	63
4.3 De Aluminio Anodizado Sellado	65
4.4 De Aluminio Pintado	66
Capítulo 5 Conclusiones	68

Bibliografía

RESUMEN

Tres sistemas de protección del aluminio y el aluminio desnudo fueron probados en una solución de Na_2SO_4 en condiciones ambientales evaluando sus propiedades de resistencia a la corrosión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se emplearon tres probetas para cada caso bajo las mismas condiciones de operación, realizando un monitoreo durante 30 días y seleccionando al final de la prueba la más representativa de cada sistema.

Para cada sistema se emplearon condiciones industriales inclusive para el caso del aluminio pintado este fue proporcionado por la compañía NERVION S.A. La pintura utilizada fue una alquídica para ver que respuesta tiene bajo las condiciones antes mencionadas.

Los sistemas fueron energizados por una corriente alterna (AC) con la finalidad de eliminar los efectos de polarización y tener una mejor respuesta de los recubrimientos.

En los diagramas de Nyquist se observa la presencia de dos respuestas , un primer semicírculo a bajas frecuencias representativo del recubrimiento y el segundo referido a la transferencia de carga.

INTRODUCCIÓN

Como una medida de interferir con el mecanismo de corrosión del aluminio se han utilizado recubrimientos protectores que aíslan al metal del medio agresivo, dentro de estos recubrimientos se encuentran las pinturas y los recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal (anodizado) que son los que se tratarán en detalle en los posteriores capítulos.

Para obtener buenos resultados con los recubrimientos, hay que tener en cuenta una serie de operaciones que deben llevarse a cabo con anterioridad a la aplicación del recubrimiento.

La limpieza y puesta a punto de la superficie del aluminio antes de la aplicación de un recubrimiento son operaciones indispensables, sea cual sea el procedimiento de aplicación escogido. De la calidad de la preparación de la superficie dependerá la adherencia y en consecuencia, la eficacia de la capa protectora, ya que si esto no se lleva a cabo adecuadamente, tanto el anodizado como la pintura no cumplirán con los requerimientos para los cuales están dispuestos.

Para evaluar estos sistemas de protección se utiliza la espectroscopia de impedancia electroquímica la cual monitorea los cambios que sufren tanto las superficies metálicas como los recubrimientos orgánicos y metálicos expuestos a una variedad de ambientes agresivos.

La técnica está basada en el empleo de modelos de circuitos eléctricos equivalentes consistentes de varios arreglos de resistores y capacitores que representan el comportamiento eléctrico y electroquímico de algunos sistemas.

Objetivos:

- Uso de la técnica de impedancia electroquímica como una herramienta en el estudio del sistema aluminio-medio agresivo.
- Obtener por medio de la técnica de impedancia electroquímica, diagramas de Niquist y Bode para los sistemas de protección del aluminio.
- Comparar los sistemas de protección del aluminio en una solución de Na_2SO_4 .
- Determinar el fenómeno que participa en el proceso de corrosión.

1.1.- Definición de corrosión

El término de corrosión se aplica a la alteración destructiva de un material metálico, originada por un proceso electroquímico en el cual se lleva a cabo un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y el conductor electrolítico.

Los productos de corrosión pueden ser solubles en el medio corrosivo, observándose un ataque muy rápido. En la mayoría de los casos, los productos de corrosión son insolubles y forman escamas poco adherentes sobre la superficie del metal o bien forman películas protectoras estrechamente adheridas y que sofocan el proceso de corrosión.

1.2.- Anodizado del Aluminio

El anodizado se define como un proceso electrolítico que sirve para engrosar y estabilizar las películas superficiales de óxidos sobre el metal base.

Estas películas son el resultado de cierta pasividad y reducen, una vez formadas, considerablemente la velocidad de corrosión del metal en medios corrosivos; sin embargo, la capa de recubrimiento así obtenida, a menudo presenta un aspecto más o menos irregular. Precisamente en algunos casos esta irregularidad se aprovecha para facilitar el anclaje superficial de lubricantes, colorantes y de otros sistemas de protección (pinturas).

El proceso de anodizado u oxidación anódica consta, en realidad, de tres etapas: la oxidación del metal de aluminio y formación sobre su superficie de una película dura de

óxido, la disolución del metal aluminio en el electrolito y el desprendimiento de oxígeno en el ánodo.

A continuación se describe brevemente las reacciones que tienen lugar en la celda electroquímica:

1) Descomposición del agua. En el cátodo se genera hidrógeno y en el ánodo oxígeno.

Disolución parcial del aluminio del ánodo. El líquido de la celda electroquímica se va enriqueciendo en iones aluminio.

2) Oxidación superficial del aluminio como ánodo. Este fenómeno se traduce en la formación de una película continua y porosa, principalmente de óxido de aluminio. La importancia de esta película es doble: por un lado, la posibilidad de protección frente a la corrosión en los medios naturales a un metal tan electroquímicamente activo como es el aluminio y, por otro lado, la posibilidad de colorear esta capa y conseguir aspectos tan interesantes como decorativos para aplicaciones del aluminio en arquitectura.

La capa porosa presenta una estructura celular hexagonal con un poro central cilíndrico (Figura 1). Poro que termina de forma redondeada en la capa barrera y repete en ella de tal modo que la prolongación de la base del poro en el metal base presenta, también, intercalara redondeada.

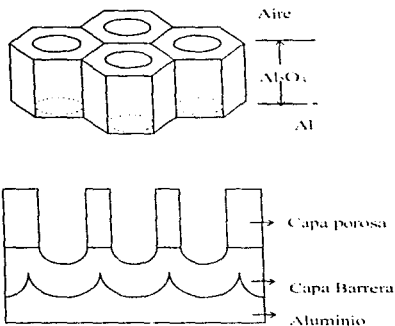


Figura No.1.- Capas presentes en el aluminio después de sometido al procedimiento de la anodización. Estructura celular de la capa porosa del aluminio anodizado.

Durante el proceso electrolítico el oxígeno que va formándose en el ánodo es el que va oxidando al aluminio dando lugar a una capa de hidróxido de aluminio que contiene cierta porosidad, esta resistencia eléctrica, aumenta la temperatura de esta zona y se produce una deshidratación parcial de la misma capa, originándose la denominada capa barrera. La capa barrera, alcanza un valor límite y sobre ella va creciendo una capa de óxido de aluminio más deshidratada y porosa que la capa barrera, pero también continúa. Este carácter poroso le da nombre a la capa (capa porosa) y permite que su espesor crezca con el tiempo, mientras que el espesor de la capa barrera prácticamente permanece constante.

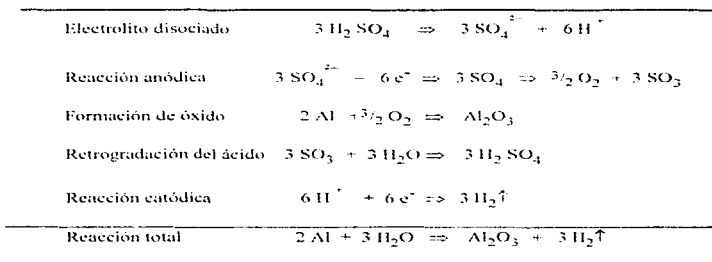
1.3.- Procesos de anodizado de aluminio

Los procedimientos de anodizado a destacar por su utilización industrial, son los siguientes: el que emplea ácido sulfúrico, el que usa ácido crómico y el que utiliza ácido oxálico.

Anodizado con ácido sulfúrico

El procedimiento que utiliza ácido sulfúrico es, sin lugar a dudas, el más extendido industrialmente. Ello es así, en primer lugar, por el bajo costo del electrolito y, en segundo lugar, porque permite obtener películas de óxido de aluminio de gran dureza y de considerable estabilidad a los agentes atmosféricos.⁽¹⁾

Los procesos de la oxidación anódica en electrolitos acuosos, conteniendo ácido sulfúrico se pueden representar, de modo simplificado, como sigue:



Uno de los tratamientos anódicos usados extensamente es el proceso "Alumínita" que emplea ácido sulfúrico como electrolito. Entre sus ventajas están: bajo costo, rápido, bajo voltaje de operación y la producción de películas coloreadas y transparentes con un amplio intervalo de propiedades físicas en aluminio puro y una variedad extensa de aleaciones de aluminio. La desventaja de este proceso es el peligro de atrapamiento de ácido en uniones, huecos y otras cavidades, con un efecto adverso al que fue destinado el material.

Anodizado con ácido oxálico

El proceso llamado "Eloxal" utiliza un baño de :

- 2% a 6% de ácido oxálico
- Una temperatura de 15 a 30°C
- Voltaje de operación de 60 a 100 volts

Tanto AC como DC pueden utilizarse para obtener propiedades específicas. El espesor del recubrimiento obtenido mediante este proceso puede ser de 0.006 mm. o más, el cual puede presentar ya sea un color amarillo dorado o una superficie transparente, mostrando una excelente dureza y resistencia a la corrosión. La velocidad de formación de la película es menor en soluciones más concentradas, y el espesor de la película de óxido, es también más bajo.

Anodizado con ácido crómico

El proceso original usaba sesenta minutos, pero recientes progresos han reducido el tiempo total del proceso de ácido crómico manteniendo el voltaje constante. Las condiciones típicas son:

-
- Tiempo de operación 30 min.
 - Voltaje de 40 volts
 - Temperatura de 35°C
 - Electrolito de 40 gramos de CrO_3 por litro de solución
 - $\text{pH} \approx 0,5$

Los recubrimientos formados con ácido crómico son relativamente suaves, pero muestran una buena resistencia a la corrosión. Presentan normalmente un color gris claro en aluminio puro, pero van de gris oscuro a negro en aleaciones con silicio y cobre. Los espesores son por lo regular del orden de 0.0025 a 0.0050 mm.

Una de las limitaciones comerciales del proceso de ácido crómico, es que no se puede aplicar a las aleaciones de aluminio que contienen más de 4% a 5% en metales pesados.

1.4.- Limpieza y preparación de la superficie por anodizar

El requerimiento más importante previo a la aplicación de un recubrimiento protector es la limpieza de la superficie a la cual será aplicado el recubrimiento.

La presencia de grasa, aceite, productos de corrosión, mugre u otros materiales extraños diseminados sobre la superficie del metal afectan la adherencia, continuidad, y generalmente la durabilidad del recubrimiento, por lo que, la producción de recubrimientos protectores de buena calidad, dependerán de la aplicación y acabado de la superficie del metal base.

Generalmente hay dos etapas en la preparación de la superficie de un metal por recubrir. Estas tienen como primer objetivo remover las sustancias orgánicas tales como aceites y grasas provenientes de las operaciones de conformado y tratamiento térmico, y el segundo, materiales inorgánicos como son escoriillas metálicas, productos de corrosión y sustancias minerales formadas en los tratamientos mecánicos y térmicos. Estas etapas consisten de procesos de *desengrase y decapado*.

La remoción de óxidos, sulfuros, y otros productos de corrosión de metales no ferrosos tales como el titanio, aluminio, cobre, zinc y otras aleaciones, se pueden realizar con el uso de limpiadores alcalinos y soluciones ácidas.⁴

Cuando es necesario eliminar el material extraño que se adhiere a la superficie, un lavado y desengrasado es lo más usual, pero si el metal ha sufrido un cambio químico, la operación puede ser mecánica o química, o una combinación de ambas.⁴

1.4.1. *Desengrasado*

Las partes metálicas durante el proceso de acabado, se contaminan de grasa como resultado de la aplicación de aceites lubricantes que se utilizan ya sea por proteger temporalmente al material mientras se encuentra almacenado o como componente empleado en los procesos de laminación, maquinado, desbaste, trefilado y otras operaciones.

Los aceites en general se dividen en dos clases, los de origen animal o vegetal y los de origen mineral. Los primeros se eliminan con alcalinos fuertes y la otra clase es removida por emulsificación con jabones o detergentes sintéticos. ¹³

Disolventes Orgánicos

Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. Se emplea principalmente para piezas pequeñas, ya que el procedimiento se encarece mucho para grandes dimensiones. Los disolventes más empleados son el tricloroetileno y el percloroetileno.

El proceso de desengrasado se clasifica, atendiendo el estado físico del disolvente, en fase vapor, fase líquida, mixta y proyección.

El equipo para el desengrasado con vapor resulta muy eficiente para este fin. Estos solventes también pueden usarse para limpiar por inmersión pero la pérdida por escurrimiento hace que el procedimiento no resulte económico para grandes cantidades, en comparación con el procedimiento a vapor. ¹⁴

1.4.2. Limpiadores

Limpiadores alcalinos (desengrase alcalino)

Es un antiguo método de desengrase y está basado en el uso de alcalinos, elimina todos los restos de aceites y grasas que hayan podido quedar en el proceso anterior.

eliminando a la vez la película que siempre dejan los vapores de percloroetileno, se maneja un pH no demasiado elevado para no atacar la superficie.

Las propiedades de un buen limpiador alcalino son:

- Fuerte disolvente y alta alcalinidad
- Buena dispersión para sólidos
- Fuerte poder emulsificante para líquidos
- Limpiador
- Baja tensión superficial y propiedades humectantes
- Estabilizador
- Buena conductividad en caso de una operación electrolítica
- Baja concentración
- Libre de toxicidad

Limpiadores alcalinos cáusticos

Estos alcalinos fuertes son extensamente usados por su alta alcalinidad y porque son beneficiosos en la saponificación de aceites animales y vegetales, pero cuentan con la desventaja de que tienen poca humectabilidad y son difíciles de lavar.

Limpiadores alcalinos suaves

El carbonato de sodio es un alcalino suave ampliamente usado en la limpieza de superficies metálicas. Es de ayuda en la producción de jabones que favorecen la emulsión de aceites y son muy buenos detergentes. El ortofosfato de sodio, es uno de los componentes más

comunes en la limpieza de metales: juega un papel importante en la humectabilidad y acción emulsificadora, ayuda en la acción saponificadora y es un excelente desenguantante.

Los pirofosfatos tienen propiedades detergentes y son frecuentemente adicionados en limpiadores ya que tienen la habilidad de suavizar el agua.¹³

1.4.3. *Enjuague de la superficie*

Es recomendable después del proceso de anodizado enjuagar la superficie con el fin de eliminar alguna porción del electrolito que pueda quedar retenido en ranuras estrechas, pequeñas concavidades o juntas y pueda corroerlas posteriormente. Se aconseja eliminar el exceso de agua mediante aire a presión.

Aunque la limpieza con álcalis es un método efectivo de dejar el metal químicamente limpio, no se podrá usar para eliminar manchas.

El Aluminio puede mancharse por contacto con algún producto químico agresivo en servicio, o por la acción de los gases en el horno durante el tratamiento térmico, o por la acción del agua. La corrosión en hendiduras forma una película blanca irregular que se graba en la superficie, la eliminación de todos los tipos de manchas significa remoción de la capa de metal afectado, lo que se hace puliendo mecánicamente o por medio de una solución ácida.¹⁴

1.4.4. *Decapado*

Una vez eliminados los residuos grasos de la superficie de la pieza, se procede a la eliminación de los óxidos metálicos mediante el decapado.

El decapado puede efectuarse por dos procedimientos, el químico y el mecánico, y a su vez el decapado químico se puede realizar en soluciones alcalinas o ácidas.¹

Decapado alcalino

Elimina todas las inclusiones inorgánicas, metálicas o no metálicas, de la capa de aluminio. Produce Al_2O_3 , deja restos de Mg, Si, Cu. Puede modificar las cotas del material base, cuestión a tener en cuenta antes de elegir el tipo de decapado. El Al_2O_3 , Mg, Si y Cu deben eliminarse en los procesos siguientes.^[1]

También las disoluciones alcalinas de permanganato potásico tienen buen uso como ablandadores de las cascarillas metálicas antes de un decapado ácido, de modo que el proceso de disolución es más completo y se eliminan los residuos de cascarilla.

Decapado ácido

Se utilizan ácidos inorgánicos; los más empleados son el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, aunque a veces se emplea el fluorhídrico y el fosfórico. La elección de uno u otro se realiza, normalmente, en función del costo y de la duración del baño.^[1]

El decapado ácido elimina la posibilidad de formación de sales inorgánicas, que se producen en las diferentes aleaciones de aluminio. El ácido solubiliza los distintos óxidos posibles y, al mismo tiempo, ataca el metal base. Esta etapa ocasiona pérdidas de material, eleva el consumo de ácido y, el desprendimiento de hidrógeno puede originar difusiones a

través del material, produciendo fragilización. Su presencia y extensión pueden controlarse mediante el empleo de inhibidores durante el proceso de decapado.

Decapado mecánico

El óxido se elimina por procedimientos mecánicos. No es necesario un desengrase previo ya que suelen ser los decapados más profundos que se practican.

Si el óxido superficial se ha desarrollado lo suficiente para influir de tal manera en la superficie metálica que ha ocasionado grandes entrantes y salientes, se aplicarán materiales abrasivos. En casos menos drásticos se emplearán discos de fieltro impregnados de abrasivos como corindón, carborundo, granate, dolomita tostada, piedra pómez, etc., o, sencillamente, discos de tela más o menos duros como flescolan, fieltro o lana.¹

1.5.- Apariencia y color de la película de óxido obtenidas anódicamente

La estructura homogénea del material produce al anodizar, capas de óxido transparentes e incoloras. Las heterogeneidades disminuyen la transparencia y provocan enturbiamiento y alteraciones en el color. Cuanto más elevado es el grado de pureza tanto mejor es, en consecuencia, la transparencia de la capa.

Existen ciertos elementos de aleación que influyen en el aspecto y características de las capas de óxido obtenidas anódicamente:

El magnesio, adicionado a la aleación entre un 3 ó 4% disminuye poco la transparencia y la decoloración de la capa. Sólo cuando sobrepasa el 5% aparece un enturbiamiento.

El zinc, en proporción superior al 2%, produce enturbamientos insignificantes y ninguna coloración digna de señalar.

El manganeso, en cantidades superiores al 0,2% aproximadamente, provoca, según el tamaño y el grado de distribución de los compuestos intermetálicos, enturbamiento o matizados de color.

El cromo, a partir del 0,1% provoca la aparición de puntos amarillos.

La presencia de silicio en cantidades apreciables produce una película anódica gris cuyo tono oscuro dependerá del porcentaje de silicio y del espesor de la película; por su parte el cobre, en cuantía de aproximadamente el 0,2% no tiene apenas influencia en el color.

La composición química de la aleación no es la única consideración que afecta su adaptabilidad para anodizar. La condición metalúrgica que resulta de los métodos de fabricación o en la fundición influyen en la uniformidad del efecto que se obtiene.²

1.6.- Sellado del aluminio anodizado

La capa de óxido de aluminio poroso y anhidro no constituye una barrera suficientemente protectora para evitar la corrosión del aluminio base. En cambio sí protege la capa obtenida por la transformación de este óxido monohidratado en otro mucho menos poroso y más protector, ya que se ha originado un aumento de volumen.¹⁴

Las capas de óxido de aluminio presentan unas celdillas hexagonales con un poro en el centro. Después de una hidratación de las capas de óxido de aluminio, ésta se transforma en $\text{AlO}(\text{OH})$, llamada bohemia.

Los métodos más usados para el sellado son el agua destilada a una temperatura de 98°C. El tiempo de sellado de las capas de óxido de aluminio es el mismo que el empleado para el anodizado.⁶

Parece que el mecanismo del sellado se realiza en tres etapas:

- 1) Adsorción de moléculas de agua en la superficie más externa de los poros.
- 2) Formación de cristales de agua en la superficie externa del anodizado.
- 3) Monocristalización en el fondo de los poros.¹¹

1.7.- Recubrimientos.

Para necesidades concretas se recubre el aluminio, en muchos casos, con capas de metal o de pintura. De esta manera se mejoran la acción protectora contra la corrosión y el aspecto decorativo o se obtienen superficies funcionales desde el punto de vista técnico. Mediante el recubrimiento por capas se trasladan al material base las ventajas características del metal de recubrimiento. Así se ofrecen al aluminio, como consecuencia del recubrimiento, otros campos de aplicación que no alcanzaría de no ser por aquel.¹²¹

Los recubrimientos anticorrosivos aplicados en forma líquida, construyen una barrera entre el metal y su medio ambiente y, por lo tanto, la corriente no puede fluir.

Los recubrimientos anticorrosivos son el método comúnmente empleado para combatir la corrosión y trabajan sobre el principio de separar completamente al metal del agente corrosivo, retardando la reacción que pueda ocurrir entre ellos.

Por regla general, los recubrimientos no son empleados para proteger contra los agentes químicos concentrados, pero con frecuencia encuentran aplicación en medios naturales como son las atmósferas exteriores, agua y terreno. Los revestimientos metálicos y los recubrimientos de lámina de plástico son la excepción a esto. Estas barreras son las armas principales dentro del arsenal del ingeniero en corrosión o de mantenimiento. Debido a que cada una de ellas tiene su área de uso propio, es necesario un análisis cuidadoso de los problemas de corrosión particulares, a fin de escoger el sistema de recubrimiento más efectivo y económico.

Como se mencionó, los recubrimientos proporcionan una barrera capaz de evitar que las reacciones de corrosión continúen a través de la película. Puesto que el proceso de la corrosión depende del paso o la transferencia de los electrones, otro de los requisitos de un buen recubrimiento es que no sea conductor de la electricidad. La mayoría de las resinas con que se fabrican los recubrimientos son materiales dieléctricos.¹⁶¹

Actualmente el uso de recubrimientos orgánicos es uno de los métodos más ampliamente utilizados para proporcionar protección contra la corrosión e incrementar el

tiempo de vida útil de las estructuras que sufren de este fenómeno. Un recubrimiento orgánico aplicado a un material susceptible de corrosión puede definirse como una barrera que impide el contacto del material con el medio que le rodea y por lo tanto limita en cierto grado la actuación de pilas electroquímicas que pudieran llegar a formarse. La efectividad de los recubrimientos para impedir el contacto del material con el medio depende de varios factores, entre los cuales se encuentran: calidad del recubrimiento (composición química), forma de aplicación, espesor de la película, etc.¹⁷¹

1.7.1. Clasificación de los recubrimientos

Los recubrimientos se pueden clasificar en 3 grupos:

1.-Recubrimientos metálicos:

Recubrimientos por inmersión en caliente (Zn, Sn)

Recubrimientos por difusión (cementación, proyección metálica)

2.-Recubrimientos inorgánicos:

Recubrimientos de óxido y por conversión química (anodizado, cromatado)

3.-Recubrimientos orgánicos:

Recubrimientos no metálicos (pinturas, lacas, plásticos)

La pintura es una suspensión que, al aplicarse sobre una superficie, en forma de capas finas, por evaporación o por reacción, se convierte en una capa más o menos impermeable que aísla al objeto recubierto del medio exterior.

Las pinturas ejercen tres tipos distintos de protección sobre los objetos metálicos que son los siguientes:

1) *Carácter aislante*. El efecto protector de la capa de pintura se limita al efecto barrera que aquella ejerce debido a la impermeabilidad a los reactivos del medio que rodea a la superficie pintada.

2) *Inhibidor*. Algún componente de la pintura actúa formando una película de material, la cual puede estar adsorbida físicamente o absorbida, dificultando el contacto entre el metal a proteger y el sistema agresivo.

3) *Protección catódica*. Algún componente de la pintura es más activo electroquímicamente que el metal protegido y esto se traduce en facilidad para corroerse este componente en el medio ambiente protegiendo al metal base.

COMPONENTES.

Los componentes básicos de las pinturas son: el *vehículo* (resina), formado por el disolvente o el diluyente y el aglutinante, componente que al secarse la pintura polimeriza o reacciona formando una capa sólida; *los pigmentos*, que dentro de las pinturas tienen distintas funciones: los hay inertes, los hay que son anticorrosivos, ignífugos, dispersantes, plastificantes, etc., *el solvente* que ajusta las propiedades de viscosidad para la aplicación y *aditivos*.^[1]

La formación de la película envuelve la evaporación del solvente y en particular la conversión del aceite secante (hidrocarburos o bien disolventes oxigenados) a un estado "pastoso". Esta conversión es debida a una reacción de oxidación que ocurre a temperatura ambiente. La oxidación o secado es generalmente acelerada con la adición de pequeñas cantidades de catalizadores conocidos como secantes. El aceite secante puede ser parcialmente polimerizado o reactivado con resinas sintéticas que incrementan la tenacidad de la película y agilizan el proceso de secado.^(1,3)

CLASIFICACIÓN:

Las pinturas se clasifican según su composición, según la aplicación a que va destinada, según la finalidad de la capa de pintura, según el procedimiento de aplicación empleado, etc.

Composición. Las pinturas se clasifican según el aglutinante, según el disolvente y según el pigmento. Así se habla de pinturas epoxi, de pinturas al agua y de pinturas antiincrustantes, respectivamente.

Aplicación. Existen pinturas anticorrosivas, decorativas, pinturas para superficies férricas, para superficies de aluminio, etc.

Finalidad. La finalidad de una pintura puede ser inhibidora, aislante, protección catódica, ignífuga, imprimación, etc.

Procedimiento de aplicación empleado. Las pinturas se pueden aplicar en brocha, por inmersión, por electroforesis, por secado al horno, etc.

TIPOS DE PINTURAS

Dentro de los tipos de pinturas se encuentran: Al aceite, imprimación, óleo-resinas, alquídicas, amínicas, fenólicas, vinílicas, epoxídicas, epoxi-alquitran de hulla, poliuretanos, clorocaucho, bituminosas, zinc-silicatos, siliconas, antiincrustantes. ¹

1.7.2. Recubrimientos industriales en aluminio

El aluminio se puede recubrir con todos los metales que se depositan galvánicamente (electrolíticamente) por ejemplo, cobrear, níquelar, cromar, cincar, estañar, latonar, platear y dorar. Se requieren capas intermedias de otros metales en el caso en que no sea posible obtener un recubrimiento directo.

El recubrimiento del aluminio se realiza, o bien para fines decorativos o para protegerlo contra la corrosión. Los materiales plásticos ofrecen una amplia gama cromática que influye sobre el aspecto superficial. Al mismo tiempo ejercen una función protectora frente a la corrosión, debido a que resisten los ataques corrosivos químicos más fuertes. ^[2]

Aunque en la mayoría de las condiciones el aluminio sin pintar brinda servicio perfectamente satisfactorio, una capa de pintura puede aplicarse para proveer mejor apariencia o para aumentar aún más su resistencia a la corrosión, sin embargo, es necesario usar pinturas especiales que no se ensucien, porque las pinturas corrientes tienen sales de mercurio y cobre que son agresivas al aluminio. ^[4]

Los productos y medios de pintura apropiados para el aluminio son materiales a base de betunes (alquitranes, asfaltos naturales) y breas de hulla. Las breas de lignito, las breas de resina y las de grasa no deben usarse. Los betunes, como materiales de base, y la brea de hulla no deben contener ningún componente que hierva por debajo de 275°, debido a que los componentes que hierven a temperatura baja atacan al aluminio. El betun pigmentado contiene polvo de aluminio, cuyas laminitas forman una superficie cerrada de color claro plateado. Así se consigue una protección adicional frente a la humedad.

En el pintado de la construcción naval suelen aplicarse sistemas de pintura a base de poliuretano, epóxido y alquitrán-epóxido.

Entre los recubrimientos que más se emplean en la industria para proteger al aluminio se pueden citar a los vinílicos, los epóxicos, los fenólicos y los acrílicos por mencionar algunos.²³

1.7.3. Recubrimientos Alquidálicos

Fueron descubiertos por Roy Kientle y actualmente son los más empleados en la industria de los recubrimientos. Estos sobrepasan a los demás tipos de recubrimientos en cuanto a versatilidad y proporcionan una amplia gama de funcionamiento. Los alquidales son el producto de una reacción entre un ácido polibásico o anhídrido, con polialcoholes o alcoholes polihídricos y un ácido graso monobásico, y tales combinaciones producen un número infinito de resinas alquidálicas.¹⁶⁸⁴

Generalmente estos materiales son usados para la protección atmosférica en áreas que no se consideran fuerte o severamente corrosivas.

Los ácidos grasos saturados, derivados de aceites , como el aceite de coco son usados para fabricar alquidálicos usados como plastificantes o para ser usados en combinación con resinas amínicas. Estos alquidales no reaccionan con el oxígeno para entrecruzarse a través de un mecanismo de oxidación. Los ácidos grasos no saturados derivados de aceites vegetales (aceite de soya y aceite de linasa, etc.) son usados para fabricar alquidales de secado al aire.¹⁸

Las pinturas alquidíicas han desplazado a las pinturas al aceite en el mantenimiento en ambiente marino. Presentan un secado más rápido, mayor dureza, mejor retención del brillo y mayor resistencia al agua.¹⁹

1.8.- Preparación de la superficie

Cuando el aluminio se expone al aire, se forma una superficie de óxido que protege el metal en muchos ambientes. Desafortunadamente, el óxido natural no es uniforme y puede ocurrir una corrosión localizada. Tampoco el óxido es estable con pH bajo o alto. La solubilidad con pH elevado, crea problemas debajo de la pintura

Pretratamiento

Una de las formas de mejorar la resistencia a la corrosión del aluminio pintado, es tratar la superficie químicamente para hacerla más pasiva. El pre-tratamiento o capas de conversión producen una reacción en la superficie, convirtiendo el óxido en una película relativamente inerte que proporciona una buena adhesión para la pintura y mejora la

resistencia contra la corrosión. Esta película puede ser amorfa o cristalina, dependiendo del pre-tratamiento utilizado.

Efecto de la aleación

La razón final de cualquier producto de pretratamiento, es de consideración determinante en la selección de un sistema de pretratamiento y pintura. El ambiente de utilización (en el exterior o en el interior) y la expectativa de duración para su uso son factores clave. En el aluminio, su uso final afecta, también, la selección de la aleación correcta. Elementos de aleación se añaden al aluminio para mejorar sus propiedades mecánicas y físicas.

La presencia de elementos de aleación puede afectar la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, aunque se usa el cobre para aumentar la resistencia mecánica, ello disminuye la resistencia de corrosión del aluminio, más que ningún otro elemento de aleación. Asimismo, ciertos elementos de aleación forman una mancha negra al limpiarlo con alcalinos. El metal manchado puede requerir una fase separada de desoxidación con ácido, antes del pre-tratamiento. Por ello, debe conocerse el tipo de aleación y el fin para el que va a ser utilizado.

Limpieza

Los contaminantes en la superficie del aluminio varían según la aleación y el proceso de fabricación utilizados para manufacturar la pieza. Las piezas hechas a máquina, taladradas, cortadas, agujeradas o formadas, tienen aceite o rebabas en la superficie. Antes

de poder aplicar un pretratamiento, estos contaminantes deben ser retirados para que el pretratamiento de base acuosa pueda mojar completamente la superficie. Si no está mojado por completo, el resultado será una película sin uniformidad de baja calidad. Esto ocurre en especial con aleaciones que contengan cobre, magnesio o silicio que pueden producir manchas durante la limpieza. Las manchas (óxidos de alcalinos insolubles de elementos de aleación), si no son eliminadas, producen una película de pretratamiento desigual o sin adherencia.

Productos de desengrase que dejan marcas "Etching"

Los desengrases alcalinos pueden ser clasificados como los que dejan marcas "Etching" o sin dejar marcas non-etching. Un desengrase que deja marcas aprovecha las ventajas de la solubilidad del aluminio con un elevado pH. Además de quitar suciedad orgánica, un desengrase de este tipo disuelve la película de óxido de la superficie y quita algo de la base metálica. Las imperfecciones de la superficie, tales como arañazos o manchas de agua pueden efectivamente quitarse con este método.

Para productos con pocos contaminantes o superficie inorgánica una limpieza muy efectiva puede conseguirse con una simple formulación (hidróxido de sodio) y un agente aislante para evitar la precipitación del aluminio. Sin embargo, se requieren desengrases muy sofisticados para superficies mucho más sucias. Los complejos de fosfatos, tales como pirofosfatos y tripolifosfatos, proporcionan agua blanda y mejoran las propiedades de los detergentes y el aclarado de los productos de desengrase. Los tensoactivos emulsionan la suciedad para evitar su redeposición.

El tiempo de desengrase es otro factor importante en la formulación del producto de limpieza. Donde el tiempo de contacto es breve, un producto de limpieza muy formulado con varios tensoactivos puede necesitarse. Ello asegura que el desengrase rompe cualquier aceite rápidamente, con lo que puede obtenerse un dibujo etching uniforme.

Desengrasantes sin marcas non-etching.

En algunas aplicaciones, tales como la limpieza de una superficie de aluminio pulimentada, es preferible la limpieza sin apagar el brillo del pulido. Los desengrasantes sin marcas producen una superficie limpia sin disolver el metal de la superficie.

El metasilicato es un formulación de limpieza que inhibe con efectividad el ataque, por medio de la formación de una capa protectora en la superficie del aluminio durante la limpieza. El pH de la solución desengrasante parece jugar un papel importante en la habilidad del silicato para inhibir el ataque. El silicato no puede eliminar completamente las marcas en productos de limpieza con una base de hidróxido de sodio. Por ello, los productos desengrasantes que no dejan marcas contienen un balance equilibrado de ceniza de sosa, fosfatos y metasilicatos. La selección de tensoactivos es básica para tener éxito, porque la acción de limpieza no implica ataques agresivos de la superficie interna del aluminio.

Desoxidantes

Debido a que la limpieza con soluciones de base alcalina puede producir manchas y una superficie de óxido desigual, se han utilizado desde hace tiempo desoxidantes/quita

manchas en algunas operaciones de pretratamiento para completar la limpieza de la superficie de aluminio. Por ejemplo, se requiere un tratamiento desoxidante para convertirlo en un recubrimiento bicromatado para aplicaciones aeroespaciales.

Las mezclas de ácido nítrico o de ácido nítrico/ácido sulfúrico pueden utilizarse para eliminar los óxidos, pero estos ácidos fuertes no desoxidan uniformemente la superficie, propiciando partes que son más susceptibles a la corrosión por picaduras (pitting). Los desoxidantes con una base de cromo han sido utilizados con éxito desde 1940 para desoxidar apropiadamente las superficies de aluminio. El cromo sirve para inhibir los ataques agresivos de la superficie, al tiempo que oxida la base de aluminio para formar una capa delgada de óxido en la superficie del metal. Sin embargo, el aumento de las disposiciones restrictivas ambientales sobre el cromo, han forzado a las empresas a recubrimientos químicos cromatizados y a buscar alternativas ambientales menos perjudiciales, tales como productos basados en sulfato de hierro y desoxidantes de persulfato/bisulfato. Estas alternativas sin cromo no son comparables en su comportamiento con todas las aleaciones de los materiales con base de cromo.

Pretratamientos

Los pretratamientos para el aluminio son ácidos y aprovechan la baja solubilidad del aluminio y su óxido. Como se ha indicado anteriormente, ello se produce al convertir la capa de óxido de la superficie en una forma más pasiva.

Los sistemas de pretratamiento que se usan pueden ser de las siguientes categorías.

-
- Tratamientos convencionales de cromatizado y fosfato de cromo
 - Tratamiento de cromo sin aclarado.
 - Tratamientos de zinc o fosfato de hierro para aplicación en metales múltiples.

Tratamientos convencionales con base de cromo

Los procesos convencionales para aluminio-fosfato de cromo y cromatizados utilizan una solución de ácido crómico para atacar la superficie de óxido y oxidar la base del metal. El ácido se consume al reaccionar, dando como resultado un aumento localizado del pH en la superficie y las intercaras de las capas. Tal aumento del pH conduce a la precipitación de una película con base de cromo. La composición del recubrimiento y su comportamiento difieren significativamente en los dos procesos.

Fosfato de cromo

Es la opción predominante en el pretratamiento del aluminio extruido. La solución del proceso contiene cromo hexavalente, fosfato de cromo y ácido fluorhídrico. Cuando la solución entra en contacto con la superficie, actúa inicialmente como un desoxidante, continuando inicialmente el proceso de limpieza. La acción desoxidante puede quitar imperfecciones de la superficie que hayan sido causadas durante el proceso de extrusión y manchas formadas durante la limpieza.

Los análisis efectuados en recubrimientos de fosfato de cromo indican que el recubrimiento es una mezcla de fosfato de cromo y fluoruro de aluminio y óxidos. Las

muestras de cromo son dominantes en las capas más externas del recubrimiento, encontrándose aluminio trivalente en la interfase del metal-pre-tratamiento. La concentración de fluorhídrico es el parámetro más importante para controlar con éxito la aplicación.

Un aumento de la concentración de fluorhídrico aumenta la actividad de la solución del tratamiento permitiendo que se forme un recubrimiento más pesado. Para aplicación en extruidos, el peso del recubrimiento normalmente es de 160 a 240 mg/cm² para un comportamiento óptimo. Cuando el recubrimiento es más pesado, éste tiende a ser polvoriento y la adhesión de la pintura puede resentirse. Para aplicaciones en stock de latas, de 15 a 30 mg/cm² es lo normal.

Cromatizado

Aunque los recubrimientos de cromatizado producen excelente adhesión para la pintura, tienen sin pintar una baja resistencia a la corrosión.

La solución de tratamiento, aspecto y composición del recubrimiento, difiere significativamente por el proceso de cromatizado. La solución de tratamiento contiene cromo hexavalente, fluoruro y un activador para acelerar la formación promedio de recubrimiento. Actualmente, se utilizan como activadores metales de transición (Zn, Mo, W). Los recubrimientos son de un color irisado/dorado en comparación con los recubrimientos de fosfato de cromo irisados/verde.

Cromo sin aclarado

Los procesos con cromo sin aclarar se desarrollan para procurar la calidad de las películas con base de cromo. Como indica el nombre, el tratamiento se aplica sin el uso de aclarados posteriores.

Para aplicaciones de pintura en productos, los aclarados sin cromo han alcanzado desde hace mucho tiempo las normas para la construcción.

Proceso sin cromo

La industria de envases metálicos ha reemplazado con éxito el tratamiento de fosfato de cromo para las latas de bebidas por el de complejos de ácido fluorhídrico.

Los tratamientos sin aclarado basado en ácido fluoritanico con polímeros de marca ha demostrado comportamientos equivalentes a los tratamientos de cromo sin aclarado.

Proceso de anodizado

Actualmente también se aplica por cuestión ambiental y la corrosión filiforme, el anodizado con base de ácido sulfúrico convencional con desengrase satinado si lo precisara-desoxidante con sulfuro más aditivo, por el problema que representan los nitratos y nitritos en el medio ambiente y un anodizado de 5 μ en que la capa porosa y no porosa hacen un gran anclaje y no se ve afectada la capa barrera, pues de esta manera se abre mucho más el poro.

Para aplicaciones en metal fabricado, el tratamiento a escoger viene dado principalmente por el hecho de que la aplicación sea interior o exterior. Para aplicaciones de gran calidad exterior de piezas de automoción, puede aplicarse un recubrimiento de fosfato de zinc en los tres sustratos: si hay suficiente fluorhídrico presente en el baño de tratamiento para aislar el aluminio disuelto. Para aplicaciones menos importantes o críticas, en las que la adhesión de la pintura no es una preocupación esencial, un proceso de fosfato de hierro puede utilizarse.⁹⁷

1.9.- Aplicación de la pintura

Existe un buen número de métodos para aplicar un recubrimiento anticorrosivo, variando desde la inmersión hasta la electrodeposición; pero en el campo, normalmente el trabajo se realiza mediante brocha, rodillo, pistola u otra técnica.

BROCHA. Aunque los aceites y algunos alquídicos se aplican fácilmente con brocha, los vinílicos, los hules clorados, los epóxicos, los uretanos y los inorgánicos de zinc generalmente no se prestan para éste tipo de aplicación, a excepción de cuando se van a retoquear. Estos recubrimientos secan rápidamente y se vuelven muy pegajosos en un corto espacio de tiempo, resistiéndose al corrimiento de la brocha. Por lo tanto, una vez aplicadas, estas pinturas no deben repintarse excesivamente. En la mayoría de los casos, se recomienda que la primera capa de imprimación se aplique a brocha. Ello es debido a que la pintura moja adecuadamente el sustrato y penetra más profundamente en la superficie preparada.

El mejor procedimiento será cargar abundantemente la brocha, y extender la pintura sobre la superficie de manera uniforme. Los mejores resultados se obtienen extendiendo la pintura desde el sustrato todavía sin pintar hacia las zonas previamente pintadas.

RODILLO. Los rodillos trabajan bien con algunos recubrimientos, pero con otros no. Algunos productos secan en los rodillos y no se disuelven al sumergirlos nuevamente en los recubrimientos, lo cual hace que en poco tiempo los rodillos se vuelvan muy pesados. Aunque algunos vitílicos y hules clorados se pueden aplicar perfectamente con rodillo, la aplicación mediante este método puede reblandecer a la película anterior.⁽⁸⁾

Hay dos métodos básicos para el recubrimiento con rodillo (roll coating) que son directo e inverso. En el directo la pieza se hace pasar entre los rodillos con el rodillo aplicador girando en la misma dirección que el sustrato. La aplicación inversa con rodillo también recibe el nombre de recubrimiento rolado (coil coating). Esta última técnica recubre con un rodillo aplicador que gira en dirección opuesta al del producto que será recubierto.⁽⁹⁾

PISTOLA. Ciertamente que los más grandes volúmenes de recubrimientos usados para mantenimiento se aplican mediante pistola. Este método de aplicación, además de ser más rápido que los demás, excepto la inmersión, proporciona la formación de películas más uniformes en cuanto a espesor.

El objetivo de aplicar con pistola es el de formar una niebla de partículas finamente dispersadas en la superficie a proteger, formando un patrón uniforme para después fluir o correrse, dando una película continua.

En la protección industrial se emplean dos tipos de equipos: 1) atomización convencional con aire y 2) atomización sin aire (airless) o mediante presión hidráulica. ^[8]

1.-Espreado con aire: Esta técnica utiliza la pistola de espreado que atomiza la pintura al mezclarla con aire comprimido lo que produce un espreado muy fino que se proyecta al sustrato. ^[8]

2.- Pulverización hidráulica o aplicación sin aire (airless spray): Actualmente está consiguiendo gran aceptación un nuevo tipo de equipos de pulverización hidráulicos, llamados también "sin aire" .En estos equipos no se emplea el aire para la atomización del fluido. La pulverización se obtiene simplemente forzando el paso de la pintura, sometida a alta presión, a través de un orificio extremadamente pequeño.Cuando el material atraviesa el orificio, se expande y es proyectado sobre la superficie a pintar en forma de gotas muy pequeñas. ^[1]

ELECTRODEPOSITACIÓN

La electrodepositación de las pinturas trabaja con el mismo principio que el cromado de los metales. Las partículas de pintura son cargadas electricamente y depositadas sobre un producto conductor de carga opuesta. Una limitación obvia de este sistema es que el sustrato debe ser conductor.

El objeto que va a ser recubierto se sumerge en el tanque de electrodepositación al mismo tiempo que se hace pasar una corriente. Esto causa que los sólidos de la pintura se

depositen sobre el sustrato formando una película. Durante esta operación la pintura recubre cualquier superficie conductiva sin importar su forma, obteniéndose una película muy uniforme, por lo que el espesor puede ser controlado con mucha precisión. La pintura actúa como un aislante que reduce la atracción hacia la misma pintura para evitar que se siga engrosando o depositando. ⁸

1.10.- Técnica de Impedancia Faradica

La técnica de impedancia electroquímica ha sido utilizada por su facilidad para monitorear los cambios que presenta una superficie metálica o un recubrimiento ya sea orgánico o inorgánico aplicado sobre un metal cuando son expuestos a una variedad de ambientes agresivos.

El método consiste de un modelado con el uso de circuitos analógicos y la elaboración de predicciones a partir de sus magnitudes para obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión.

La técnica generalmente utiliza tres electrodos, el de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo (grafito, acero inoxidable o un metal noble) ensamblados en una celda electroquímica. Cuando se aplica una pequeña magnitud de AC tanto al electrodo de trabajo como al contraelectrodo, uno puede medir la impedancia del electrodo bajo estudio y obtener los valores para un cambio de fase sobre un amplio rango de frecuencia en AC.

Esta información es interpretada basándose en una variedad de modelos de un circuito eléctrico equivalente, es decir, una combinación de elementos eléctricos del circuito que se comportan en forma similar al electrodo en estudio. Comúnmente el modelo de circuito eléctrico equivalente, que representa a un recubrimiento aplicado sobre una superficie metálica sumergida en un electrolito es mostrado en la figura 2.

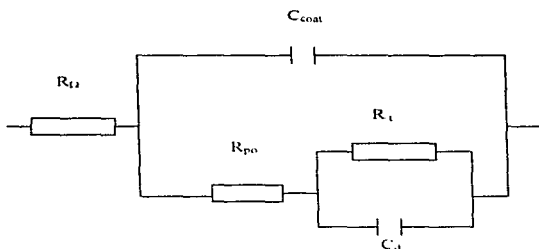


Figura No.2.- Modelo general de un circuito electrico equivalente para un sistema metal-recubrimiento-solución.

Donde:

R_s = Resistencia de la solución (Ω).

R_{po} = Resistencia del poro ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

R_t = Resistencia a la transferencia a la carga ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

C_{coat} = Capacitancia del recubrimiento (F).

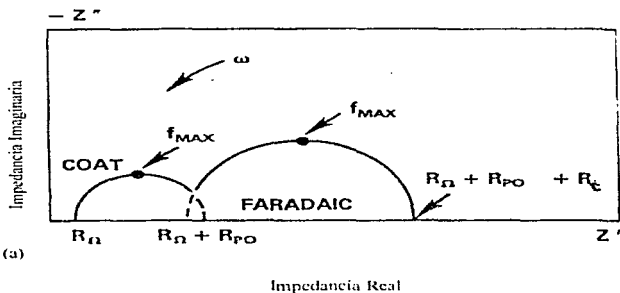
C_d = Capacitancia de la doble capa limite (F).

El recubrimiento orgánico en si presenta una capacitancia (C_{coat}), comportamiento normalmente observado en un alto rango de frecuencia (10^3 — 10^5 Hz). Si el metal se pone en contacto con el electrolito y el recubrimiento presenta defectos como puede ser una grieta, la corrosión del metal inicia y la intercara metal-solución responde como un circuito resistor- capacitor (R-C). Esta corrosión en un circuito R-C se observa en una región de baja frecuencia (10^{-3} - 10^1 Hz). Algunos investigadores han reportado que el elemento

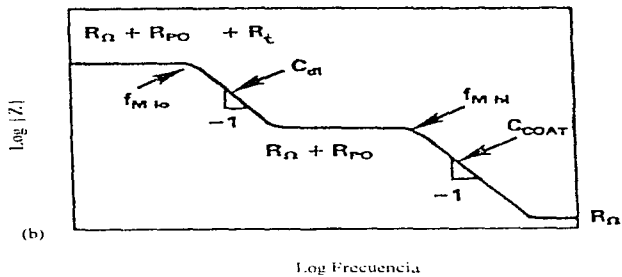
resistivo (R_s [Figura 2]) es inversamente proporcional a la corriente de corrosión metálica y es considerada como la resistencia a la polarización, reportada en unidades de resistencia por unidad de área, es decir, $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

En muchos diseños de celdas, la técnica de impedancia electroquímica ha medido la resistencia de la solución (R_{Ω}) entre el electrodo de trabajo y el de referencia a muy altas frecuencias. Un resistor adicional (R_{PO}), es la resistencia a la migración iónica a través del recubrimiento entre el electrolito y el sustrato. El valor de R_{PO} es por lo general mas grande que la R_{Ω} .

Los tres diagramas más comunes, generados por la información de impedancia electroquímica para el circuito presentado en la figura 2 son mostrados en la figura 3. La figura 2a presenta los valores de impedancia en un diagrama de Nyquist (como un vector en el plano real-imaginario) donde los valores de impedancia a cada frecuencia son determinados en términos de la parte real y la parte imaginaria.



Donde $\omega = 2 \pi f$, f = Frecuencia (ciclos/seg), Z = Impedancia



Donde $f_{M lo}$, $f_{M hi}$ son la frecuencia para cada semicírculo.

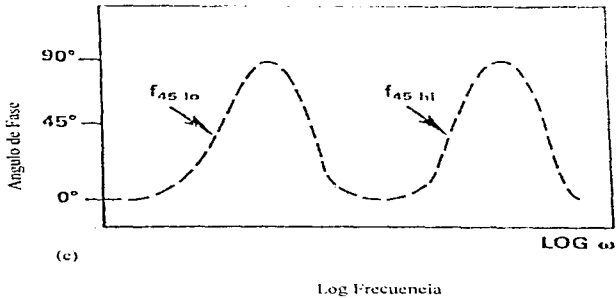


Figura No. 3.- (a) Diagrama de Nyquist, (b) Magnitud de Impedancia en un diagrama de Bode, y (c) Angulo de fase en un diagrama de Bode.

El modelo de la figura 2 predice dos semicírculos que se encuentran representados en el eje de la impedancia real en tres puntos. Como puede apreciarse, a una alta frecuencia,

el primer semicírculo (parte izquierda de la figura 2a) está asociado con el recubrimiento el cual intercepta a R_{ct} y R_{po} más R_{ct} . La capacitancia del recubrimiento puede ser determinada usando la frecuencia en el punto máximo (f_{max} en Hz) del semicírculo y de la diferencia entre las dos resistencias mencionadas empleando la ecuación siguiente.

$$C_{cov} = \frac{1}{2 \pi (f_{max}) (R_{po})}$$

Cuando en los diagramas de Nyquist se presenta cierta incertidumbre sobre el comportamiento que sigue el material de trabajo se suele apoyar de los diagramas de Bode (Figuras 2b y 2c) porque presentan la información en zonas horizontales como se presenta en la figura 2b las cuales están asociadas con tres elementos resistivos y pendientes negativas asociadas a elementos capacitivos. En general los valores de resistencia eléctrica de un buen recubrimiento son $> 10^8$ ohm-cm² mientras que los recubrimientos pobres están asociados con mediciones $< 10^6$ ohm-cm².

Los recubrimientos pobres tienden a mostrar una disminución en la resistencia, debido a la presencia de poros y al incremento de la superficie metálica que reacciona.

El uso de la técnica de impedancia electroquímica para determinar la impedancia/resistencia de un recubrimiento en un sistema metálico usualmente requiere de mediciones hechas a bajas frecuencias (es decir, 10^2 — 10^3 Hz) las cuales consumen más tiempo de medición que a altas frecuencias.⁽¹⁰⁾

Capítulo 2 Desarrollo Experimental

2.1 Anodizado de Aluminio

Para la realización del anodizado del aluminio se cortaron placas de 6cm de largo por 5cm de ancho a partir de una lámina de aluminio comercial; se delimitó una área de 25cm² y se marcó una contraseña para su identificación.

La reproducibilidad de la información es muy importante, por lo que los tratamientos se realizan por triplicado para cada tipo de evaluación que a continuación se indica.

- Aluminio
- Aluminio Anodizado
- Aluminio Anodizado Sellado
- Aluminio Pintado

Con el fin de asegurar un contacto íntimo entre la solución y el sustrato, las placas son sometidas a una limpieza. Inicialmente se realiza un decapado mecánico, es decir, las placas se pulen con lija del número 400 (carburo de silicio) para eliminar los óxidos y las marcas mecánicas producidas durante el corte.

Una vez realizada la primera operación, se enjuaga el material con agua destilada y se desengrasa con acetona teniendo cuidado de no tomar las placas con la mano para después aplicar una capa de barniz en una de las caras de la placa con el objeto de exponer únicamente una cara.

El proceso de anodizado se realizó inicialmente bajo condiciones industriales, es decir, se trabajó con una solución de ácido sulfúrico al 18% en peso, una densidad de corriente de 1.5 A/dm^2 , a una temperatura de 25°C y un tiempo de 20 minutos utilizando una placa de acero inoxidable como cátodo.^{11,12}

El sistema empleado para llevar a cabo el anodizado se hizo de acuerdo al dispositivo mostrado en la figura 4, teniendo lo más cerca posible a los electrodos con la finalidad de disminuir la resistencia y utilizando como fuente de poder un Potenciostato/Galvanostato marca Vimar modelo PGI-2EV para mantener una salida de corriente constante.

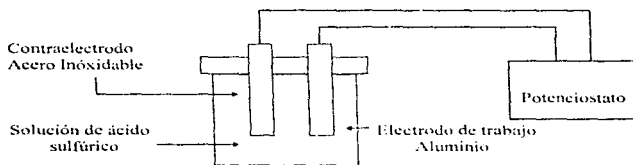


Figura No.4.- Dispositivo para Anodizado.

Utilizando las condiciones industriales para anodizar no se presentaba cambio alguno en la apariencia superficial de la probeta, por lo que se tuvo que modificar el tiempo de operación de 20 min a 30, 40 y 60 min observándose que conforme aumentaba el tiempo, a la superficie se le formaba una capa de ceniza la cual se difundía a través de las celulas hexagonales formadas durante el proceso, produciendo una tonalidad oscura. Para

evitar el problema se optó por realizar un tiempo de anodizado de 60 minutos removiendo cada 20 minutos la capa de ceniza, obteniéndose una superficie grisácea uniforme.

2.2 Sellado de Aluminio

En el proceso de sellado únicamente se introduce la pieza anodizada previamente enjuagada a un recipiente con agua destilada hirviendo donde permaneció con un tiempo igual al del anodizado.

2.3 Pintado de Aluminio

Otro de los sistemas por evaluar es el aluminio pintado; las placas empleadas fueron proporcionadas por la fábrica de pinturas NERVION S.A DE C.V. , por lo que la preparación de la superficie metálica y la aplicación de la pintura se realizó bajo sus especificaciones. La pintura utilizada fue un alquidálico comercial.

2.4 Medición de Impedancia Electroquímica

Para las mediciones de impedancia fue necesario montar un tubo de metacrilato con un área de 8.65cm^2 en cada una de las placa por analizar y sellar la unión con silicón para evitar posibles fugas; todo esto con la finalidad de que exista un contacto permanente entre la solución que se agrega y la muestra de estudio y asemeje condiciones reales.

Para realizar las mediciones de impedancia electroquímica se utilizó una solución 0.1 M de Na_2SO_4 anhidrido a temperatura ambiente, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia (E.C.S.) como se muestra en la figura 5.

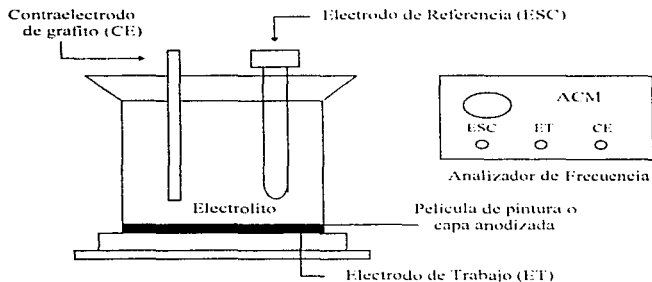


Figura No.5.- Dispositivo utilizado para los ensayos de impedancia.

La información generada por el sistema fue procesada en una computadora 486 DX 266 con un coprocesador matemático integrado y ambiente Windows 95, un paquete de instalación con el programa Auto A.C. versión 3.01 y un analizador de frecuencias (FRA) con potenciostato integrado adaptado a tres conexiones propias para el sistema bajo estudio.

Las condiciones de operación del equipo de impedancia electroquímica que se tomaron como base fueron: una amplitud de la señal excitadora de 10 mV., un barrido de

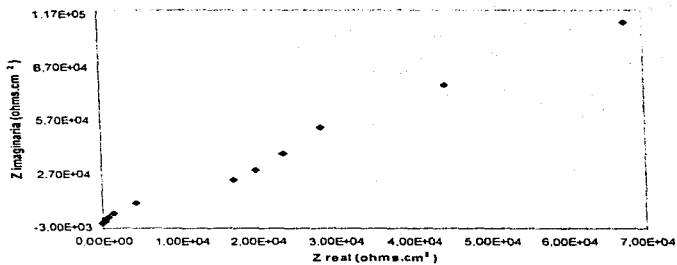
0.01 Hz a 10,000 Hz y una lectura de 30 puntos por probeta, mediante los cuales se obtuvieron los respectivos diagramas de Nyquist y Bode.

Capítulo 3 resultados experimentales

3.1 Diagramas de Impedancia

Durante la realización de la experimentación se evaluaron paralelamente tres muestras para cada sistema con la finalidad de asegurar que los resultados fueran reproducibles. Al término de la experimentación se evaluó a todas para determinar cuál sería la más representativa de cada juego. Los diagramas de Nyquist y Bode para los diferentes sistemas de aluminio se presentan a continuación.

a)



b)

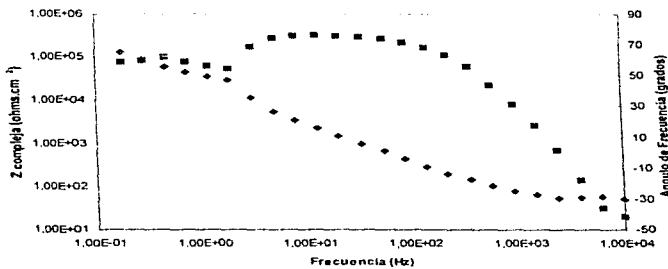
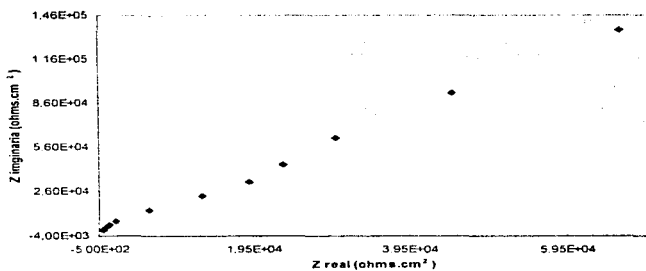


Figura 1.- Espectro de Impedancia, en (a) Nyquist y (b) Bode correspondiente a Aluminio desnudo en Na_2SO_4 0.1 M a temperatura ambiente durante 5 días

a)



b)

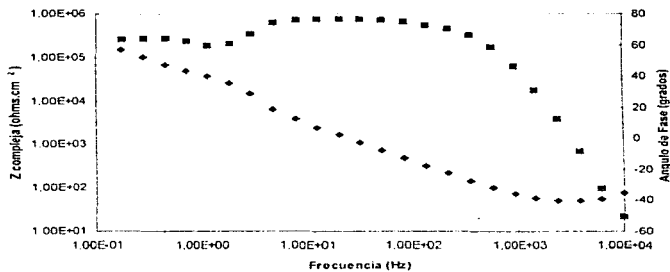
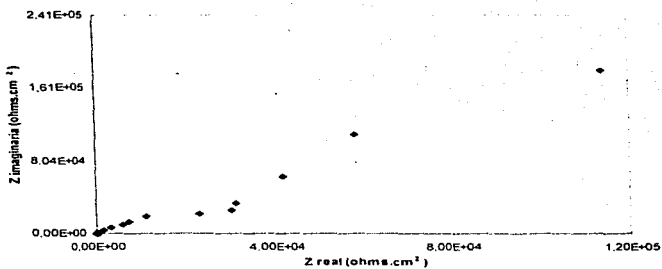


Figura 2.- Espectro de Impedancia, en (a) Nyquist y (b) Bode correspondiente a Aluminio desnudo en Na₂SO₄ 0.1 M a temperatura ambiente durante 15 días.

a)



b)

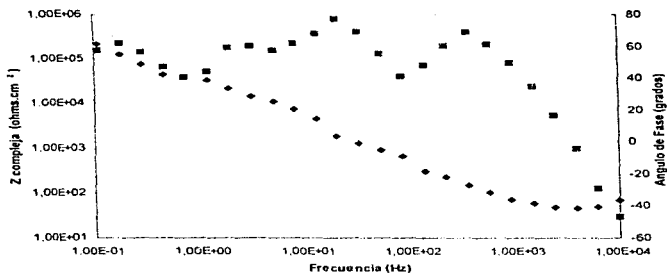
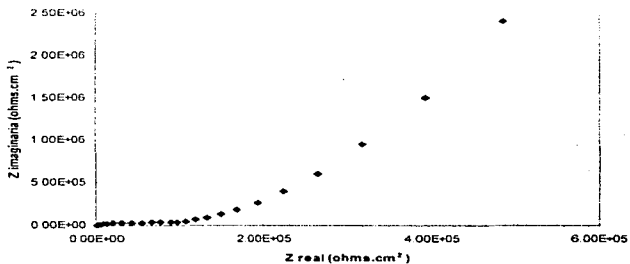


Figura 3.- Espectro de Impedancia, en (a) Nyquist y (b) Bode correspondiente a Aluminio desnudo en Na₂SO₄ 0.1 M a temperatura ambiente durante 30 días.

Se obtuvieron diagramas de impedancia a partir de probetas de Aluminio anodizado de la misma forma en que se seleccionaron las de Aluminio. El tiempo al cuál estuvieron expuestas a estas condiciones fue por un lapso de 50 días.

a)



b)

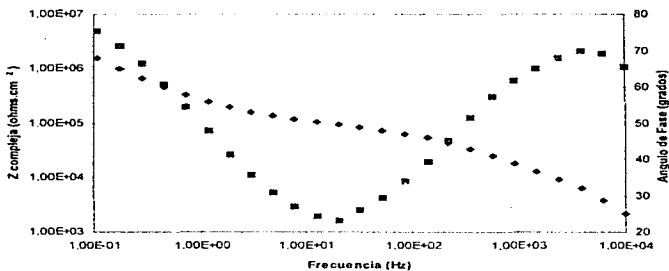


Figura 4.- Espectro de Impedancia, en (a) Nyquist y (b) Bode correspondiente a Aluminio anodizado en Na_2SO_4 0.1 M a temperatura ambiente durante 5 días.

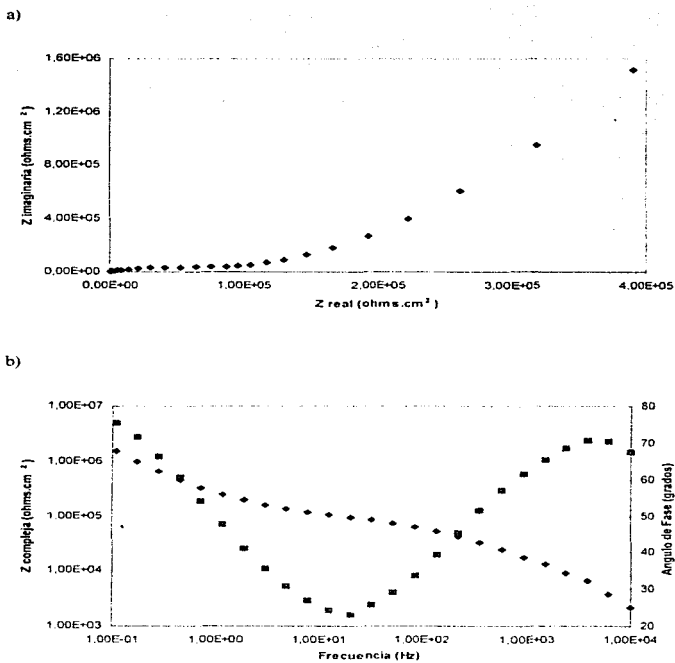
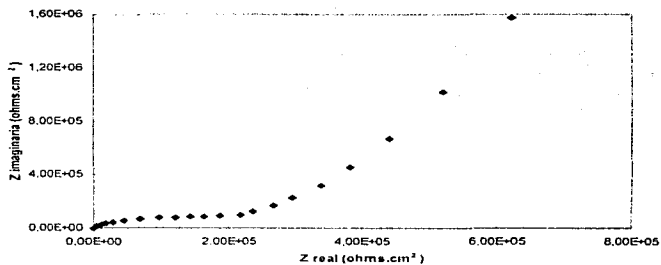


Figura 5.- Espectro de Impedancia, en (a) Nyquist y (b) Bode correspondiente a Aluminio anodizado en Na_2SO_4 0.1 M a temperatura ambiente durante 15 días.

a)



b)

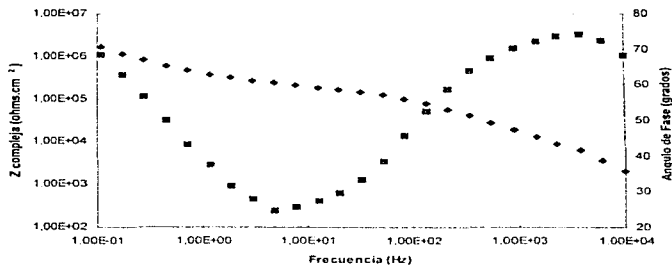
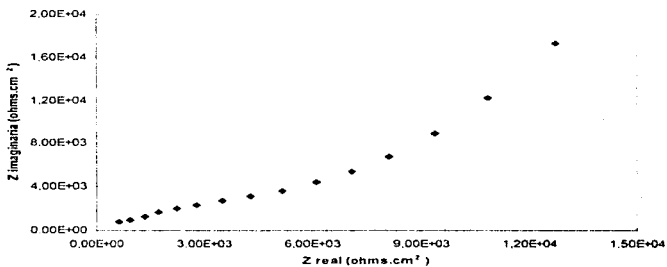


Figura 6.- Espectro de Impedancia, en (a) Nyquist y (b) Bode correspondiente a Aluminio anodizado en Na₂SO₄ 0.1 M a temperatura ambiente durante 30 días.

Para Aluminio anodizado sellado se obtuvieron los diagramas de impedancia de la misma forma en que se realizó para las anteriores muestras.

a)



b)

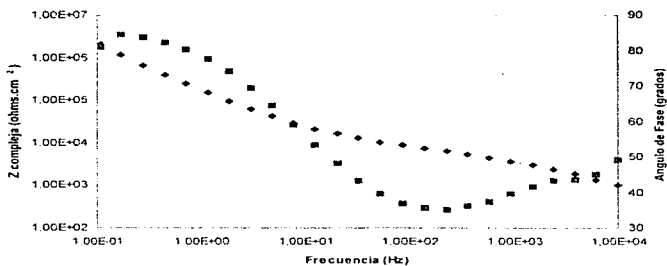
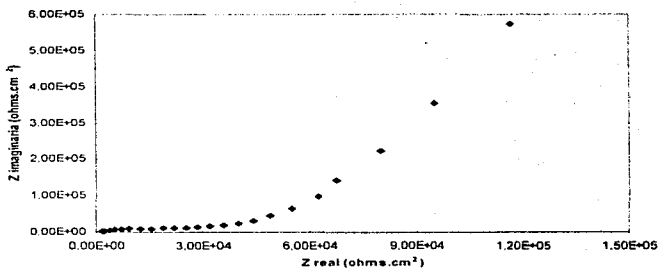


Figura 7.- Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) para el sistema de aluminio anodizado sellado en contacto con una solución de Na_2SO_4 0.1 M en condiciones ambientales durante 5 días de prueba.

a)



b)

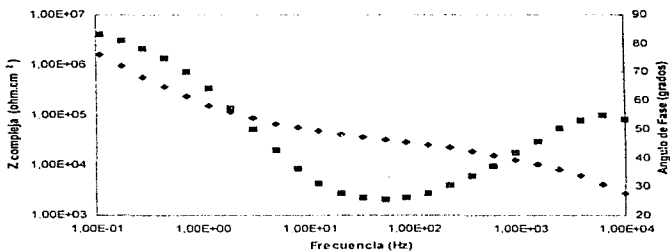
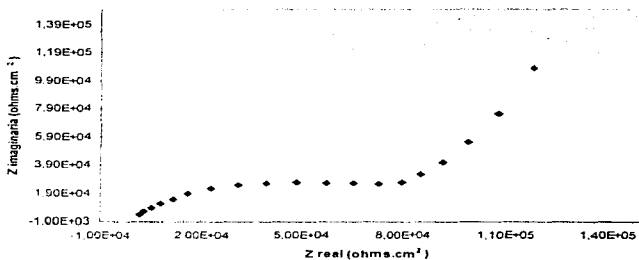


Figura 8.- Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) para el sistema de aluminio anodizado sellado en contacto con una solución de Na_2SO_4 0.1 M en condiciones ambientales en un periodo de 15 días.

a)



b)

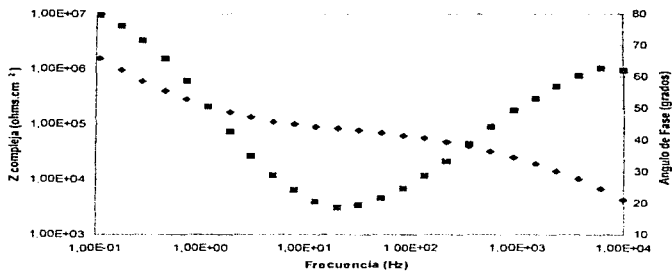
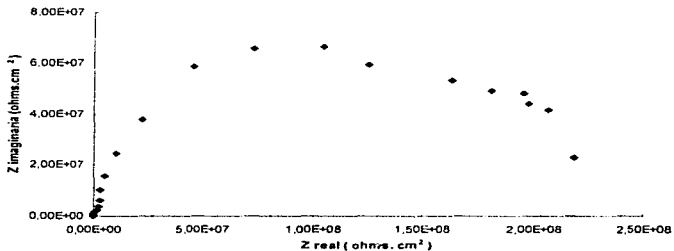


Figura 9.- Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) para el sistema de aluminio anodizado sellado en contacto con una solución de Na_2SO_4 0.1 M en condiciones ambientales durante 30 días.

Otro de los sistemas evaluados fue el del aluminio pintado expuesto al mismo electrolito de las pruebas anteriores, obteniéndose los siguientes diagramas de impedancia.

a)



b)

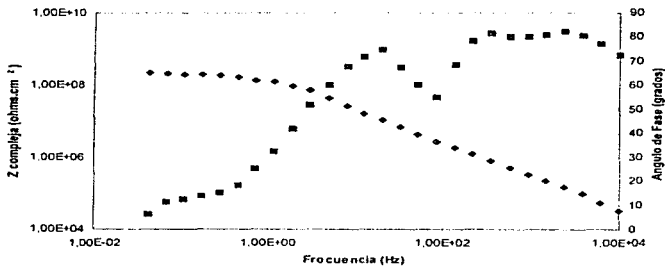
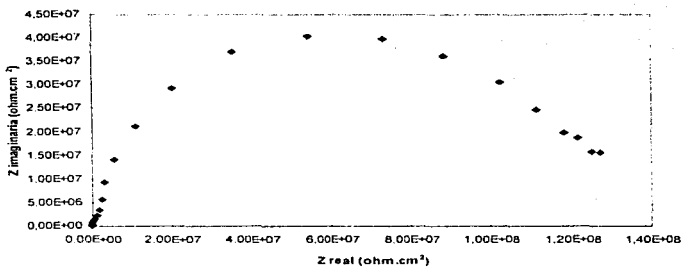


Figura 10.- Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) para el sistema de aluminio pintado en contacto con una solución de Na_2SO_4 0.1 M a temperatura ambiente y 10 mV de amplitud durante 5 días..

a)



b)

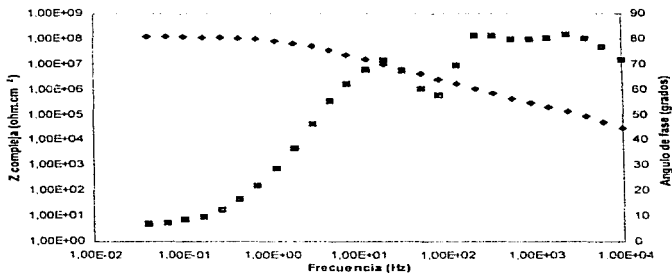


Figura 11.- Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) para el sistema de aluminio pintado en contacto con una solución de Na_2SO_4 0.1 M a temperatura ambiente y 10 mV de amplitud durante 15 días.

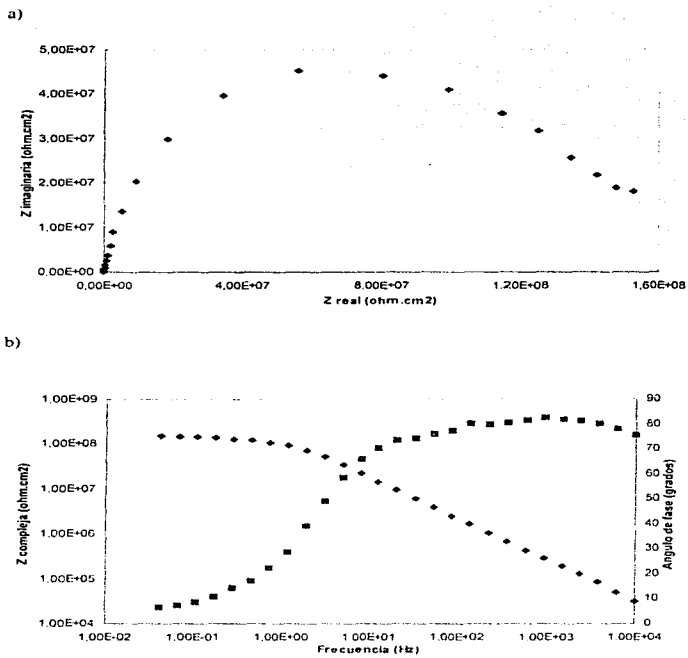


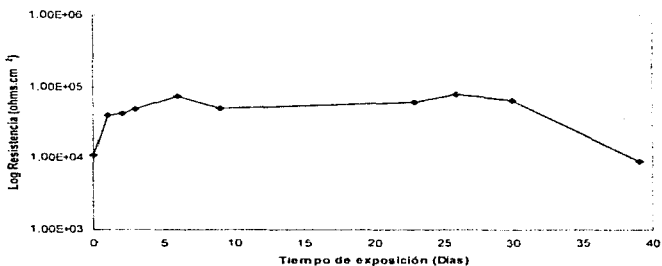
Figura 12.- Diagrama de Nyquist (a) y Bode (b) para el sistema de aluminio pintado en contacto con una solución de Na_2SO_4 0.1 M a temperatura ambiente y 10 mV de amplitud durante 30 días.

3.2.- Gráficas y Tablas de Resultados

Los siguientes resultados se obtuvieron a partir de un programa diseñado para simular con base en circuitos eléctricos el comportamiento del sistema en estudio.

Respuesta de la película de óxido formado espontáneamente para aluminio desnudo (1^{er} semicírculo)

DIA	R-1	R-2	C-1	n
0	9,34E+01	1,11E+04	6,96E-06	0,8998
1	7,17E+01	4,00E+04	8,85E-06	0,7771
2	4,04E+01	4,27E+04	9,01E-06	0,903
3	6,01E+01	4,92E+04	9,02E-06	0,8099
6	4,53E+01	7,45E+04	1,01E-05	0,8658
9	3,33E+01	4,97E+04	6,63E-06	0,9293
23	6,31E+01	6,17E+04	7,45E-06	0,8961
26	4,09E+01	7,88E+04	7,37E-06	0,8858
30	2,89E+01	6,53E+04	6,51E-06	0,7969
39	1,54E+02	9,09E+03	3,09E-06	1,0813



Gráfica 1.- Log Resistencia vs Tiempo representativa de la respuesta de la película de óxido

Donde:

R-1 = Resistencia del electrolito. (Ω)

R-2 = Resistencia de la película de óxido. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

C-1 = Capacitancia de la película de óxido (F)

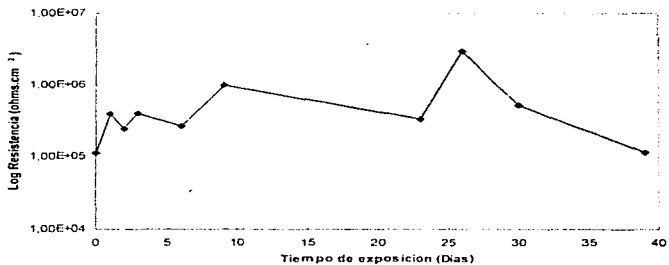
n = Factor de Correlación

Respuesta de corrosión (2^o semicírculo)

DIA	R-2	C-1	n
0	1.11E+05	6.96E-06	0.8998
1	4.00E+05	8.85E-06	0.771
2	2.45E+05	7.01E-06	1.0285
3	3.92E+05	9.02E-06	0.8099
6	2.64E+05	6.38E-06	0.9597
9	1.01E+06	8.18E-06	0.8259
23	3.31E+05	5.63E-06	0.9307
26	2.98E+06	6.09E-06	0.7481
30	5.23E+05	7.76E-06	0.9631
39	1.14E+05	5.58E-06	0.9062

Donde:

R-2 = resistencia a la corrosión.



Gráfica 2.- Log resistencia vs Tiempo representativa de la respuesta a la transferencia de carga.

Respuesta de la capa porosa para aluminio anodizado (1^{er} semicírculo)

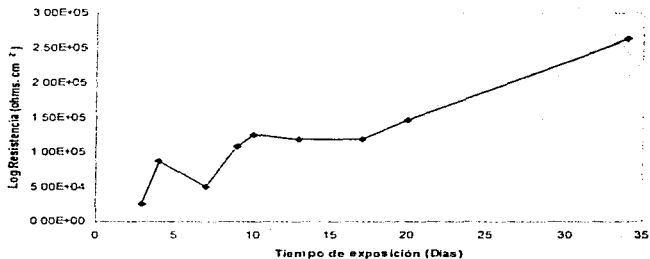
DIA	R-1	R-2	C-1	n
3	-2.87E+04	2.51E+04	1.21E-11	1.8005
4	-9.36E+04	8.75E+04	2.04E-12	1.7769
7	1.59E+02	5.02E+04	9.47E-08	0.7592
9	-3.54E+00	1.09E+05	7.70E-08	0.7544
10	-6.75E+01	1.26E+05	7.55E-08	0.7551
13	-7.96E+01	1.19E+05	8.74E-08	0.7368
17	-9.72E+01	1.19E+05	8.82E-08	0.7353
20	-5.32E+01	1.47E+05	7.47E-08	0.7499
34	-2.23E+01	2.64E+05	6.76E-08	0.7555

Donde:

R-1 = Resistencia del electrolito. (Ω)

R-2 = Resistencia de la capa anodizada. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

C-1 = Capacitancia de la capa anodizada. (F)



Gráfica 3.- Log resistencia vs Tiempo representativa de la resistencia de la capa anodizada.

Respuesta de la capa sellada para aluminio anodizado sellado (1^{er} semicírculo)

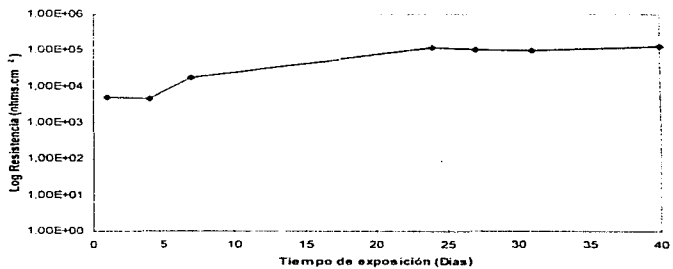
DIA	R-1	R-2	C-1	n
1	-4.77E+05	4.76E+03	1.63E-12	1.5406
4	-5.68E+03	4.45E+03	1.66E-10	1.8837
7	-1.81E+04	1.70E+04	2.22E-11	1.7497
24	-1.82E+03	1.13E+05	5.69E-07	0.4789
27	-3.92E+02	1.03E+05	1.30E-07	0.6494
31	-3.69E+02	9.81E+04	1.03E-07	0.6594
40	-8.31E+02	1.24E+05	1.07E-07	0.6413

Donde:

R-1 = Resistencia del electrolito. (Ω)

R-2 = Resistencia de la capa sellada. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

C-1 = Capacitancia de la capa sellada. (F)



Gráfica 4.- Log Resistencia vs Tiempo representativa de la resistencia de la capa sellada.

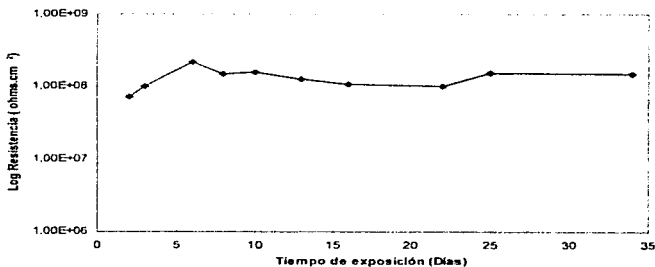
Datos tomados de la gráfica de Nyquist para aluminio pintado referidos al fenómeno de resistencia a la transferencia de carga. (2^o semicirculo)

DIA	R-1	f max	C-1
2	70915402.93	3.039195	6.39E-09
3	101113329.3	1.887392	7.21E-09
6	215826993.2	1.172102	5.44E-09
8	146247855.4	1.887392	4.99E-09
10	155761830.2	1.172102	7.54E-09
13	125343896.3	1.887392	5.82E-09
16	106779236.6	1.887392	6.83E-09
22	99549161	1.887392	7.33E-09
25	149748710.9	1.172102	7.84E-09
34	146757131.3	1.887392	4.97E-09

Donde:

R-1 = Resistencia a la transferencia de carga. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

C-1 = Capacitancia de la doble capa límite. (F)



Gráfica 5.- Log Resistencia vs Tiempo representativa de la resistencia a la transferencia de carga.

Capítulo 4 Análisis de Resultados

4.1 De Aluminio Desnudo:

♦ Inicialmente el sistema de aluminio desnudo se asemeja al circuito típico de Randles para superficies metálicas sin recubrimiento alguno, mostrando un semicírculo el cual indica la presencia de una celda electroquímica donde inicia el proceso de degradación del aluminio y en donde la resistencia del electrolito es prácticamente imperceptible, dominando a bajas frecuencias la resistencia a la transferencia de carga cuyo valor se encuentra del orden de $1.05 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$.

Aunque se esperaría que la película de óxido en la superficie del aluminio fuera la responsable de la aparición del semicírculo por ser la primera intercara que tiene contacto con el medio acuoso no es así, ya que ésta capa barrera formada espontáneamente es muy delgada y porosa, por lo que se considera que las especies iónicas pasan a través de estos poros entrando en contacto con la superficie del aluminio e iniciando un proceso de intercambio entre el oxígeno del agua y la especie metálica.

A partir del tercer día de exposición se observa la tendencia de un segundo semicírculo que representa a la capa de óxido la cual al estar en contacto con las especies iónicas forma un óxido de mayor espesor que el que tenía inicialmente antes de estar en contacto con el electrolito.

Siguiendo la tendencia de los dos semicírculos se obtiene un valor aproximado de $4.3 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ para la película de óxido, mientras que la resistencia a la transferencia de carga aumentó a un valor de $1.45 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ resultado del crecimiento de la película de óxido.

Cinco días después de iniciada la prueba se observa la misma trayectoria, disminuyendo la resistencia de la película de óxido, lo cual indica que la película ha presentado un desgaste que propicia que la distancia entre el metal desnudo y la solución disminuya permitiendo que las especies iónicas entren en contacto más rápidamente con el sustrato, aspecto que se puede ver en el posible caso de que se formara un segundo semicírculo que siguiendo su tendencia presentaría un valor de resistencia a la transferencia de carga de $1.19 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ el cual indica que el material presenta zonas de corrosión en puntos donde la película de óxido ha sufrido un deterioro por lo que ha disminuido su resistencia al paso de especies iónicas como se muestra en la figura 1, del diagrama de Nyquist.

La figura 2, muestra los diagramas a los quince días de iniciada la prueba donde la resistencia de la película de óxido disminuyó a un valor de $2.9 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$, esta tendencia probablemente se debe a que la película de óxido no es muy uniforme propiciando zonas más activas donde se produce la corrosión, además se debe considerar que el material utilizado no es 100% puro, lo que trae como consecuencia una disminución en la resistencia a la transferencia de carga cuyo valor para este periodo es del orden de $1.02 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$.

Una vez transcurridos treinta días las dudas sobre si se formaba una respuesta atribuible a la difusión se pueden ver opacadas con el apoyo de los diagramas de Bode en el que se ve claramente la presencia de dos respuestas capacitivas, la primera corresponde a la película de óxido (semicírculo izquierdo) y la segunda está referida a la respuesta de

corrosión, con una resistencia de $5.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Este aumento significativo posiblemente es debido a que los productos de corrosión que se formaron durante los primeros quince días recubrieron las zonas porosas o imperfecciones de la película de óxido impidiendo el contacto íntimo entre el sustrato y el agente oxidante. Aún así se puede apreciar que la corrosión se efectúa muy lentamente pues los valores de resistencia a la transferencia de carga no varían en más de un orden de magnitud.

De acuerdo a la simulación realizada por el Boukamp los valores para la respuesta de la película de óxido se encuentran sensiblemente constantes ya que se encuentran del mismo orden de magnitud mostrando una buena resistencia, por lo que a la capacitancia se refiere, ésta indica que el flujo de carga es prácticamente nulo en la intercara metal-solución como lo reflejan los valores tan pequeños. Lo mismo sucede con la respuesta a la corrosión en la que los valores están oscilando de acuerdo al tiempo, pero se mantienen en el mismo orden de magnitud lo cual indica que el proceso de corrosión se está llevando lentamente; esto dicho se puede apoyar de la relación $C = dQ / dE$ en la que al disminuir el flujo de carga a un potencial constante la capacitancia disminuye, caso que se presenta para el sistema de aluminio desnudo en el que se obtienen valores mínimos de capacitancia.

4.2 De Aluminio Anodizado:

♦ Inicialmente a altas frecuencias se presenta la tendencia de un semicírculo que indicaría la presencia de una celda electroquímica en la capa de óxido creada químicamente bajo condiciones oxidantes, esta capa como se dijo anteriormente consiste de una muy delgada capa barrera y una capa porosa consistente de celdas hexagonales. Su resistencia tres días después de iniciada la prueba se encuentra del orden de $4.59 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ mayor a

la que presenta el óxido formado naturalmente en la probeta de aluminio desnudo, mientras que la tendencia de un segundo semicírculo a bajas frecuencias representaría a la capa barrera cuya resistencia es del orden de $1.33 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por su parte la resistencia del electrolito es muy pequeña, lo cual indica que la solución muestra buenas propiedades de conductividad y facilita el transporte de las especies iónicas.

Durante los primeros seis días (figura 4.) la resistencia de la capa porosa fue aumentando esto debido a los productos de corrosión que sellaron los poros de las celdas hexagonales, este efecto también favoreció a la capa barrera ya que estos productos de corrosión presentan un obstáculo al paso de especies iónicas disminuyendo su contacto con éste: el valor en el que se encuentra la resistencia de la capa barrera es del orden de $3.96 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La tendencia de la resistencia de la capa porosa como de la capa barrera siguen la misma trayectoria ascendente como se puede ver en la figura 5. del diagrama de Nyquist mostrando resistencias del orden de $1.47 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente.

Aunque el diagrama de Nyquist presenta un semicírculo seguido de una recta con pendiente positiva que podría significar la presencia de una difusión, no es así ya que con el apoyo de los diagramas de Bode se puede apreciar que la tendencia es la de formar dos semicírculos por lo cual se ha mencionado que el segundo semicírculo corresponde a la respuesta de corrosión en la capa barrera.

Al término de la prueba (figura 6.) la resistencia de la capa porosa alcanzó valores de $2.64 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ que en comparación con el aluminio desnudo presentó mejor resistencia a este medio de prueba, lo cual indica que a pesar de ser porosa la película de óxido, presenta mejores características que la que se forma espontáneamente en la superficie del metal.

De acuerdo a los resultados generados en el Boukamp muestran un aumento en la resistencia de la capa barrera. Este aumento es debido a los productos de corrosión que rellenan los poros de las celdas dificultando el acceso de especies iónicas a la capa barrera.

Por lo que se refiere a la capa porosa, presentó buena resistencia pues el óxido formado de alguna forma es más uniforme, por lo que se podría decir que durante su inmersión en el electrolito, este óxido creció en lugar de deteriorarse.

Por su parte los valores de capacitancia del aluminio anodizado fueron más pequeños con respecto al aluminio desnudo lo que refleja que hubo un menor flujo de carga y en consecuencia una mayor resistencia a la corrosión.

4.3 De Aluminio Anodizado Sellado:

A los cinco días de iniciada la prueba se ve la presencia de un semicírculo a altas frecuencias, el cual está referido a la respuesta de la película de hidróxido de aluminio formada durante el sellado. Siguiendo la tendencia del primer semicírculo en el diagrama de Nyquist se obtiene un valor aproximado de resistencia del orden de $6.9 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ seguido aparentemente de una difusión, situación que se desmiente al verificar el diagrama de Bode que confirma la presencia de dos semicírculos en Nyquist.

Aunque se esperaba que la resistencia de la capa de hidróxido de aluminio fuera más grande que los anteriores sistemas para este caso no sucede así, una causa puede ser que el desarrollo operativo no se realizó adecuadamente, resultando una capa delgada.

Sin embargo, se ve una tendencia ascendente en los valores de resistencia de la capa hidratada como se aprecia en la figura 8, indicando un valor de $4.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a los quince días de exposición, esto debido al crecimiento de la capa hidratada que gradualmente se transforma en una película menos porosa y más protectora.

A los treinta días se sigue observando la misma tendencia ascendente (figura 9.) : por su parte el primer semicírculo que representa a la capa de hidróxido de aluminio terminó dando un valor de $9.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que el aparente segundo semicírculo que representaría a una celda electroquímica se encontraría del orden de $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en términos de la impedancia compleja.

En lo que se refiere a la capacitancia se aprecia que el flujo de carga es pequeño debido a la buena protección que ofrece la película de hidróxido de aluminio. Por otra parte, los valores que se obtienen en la simulación con el Boukamp muestran que la película alcanza valores de hasta $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, aunque con más tiempo de exposición, pero conservando la tendencia de una buena respuesta protectora.

4.4 De Aluminio Pintado:

• Los primeros días se observa la presencia de dos semicírculos, el primero que responde al recubrimiento (pintura alquídica) y el segundo a la corrosión del sustrato, fenómeno que inicialmente presenta una alta resistencia a la transferencia de carga que es del orden de $7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la del recubrimiento presenta un semicírculo muy pequeño cuya resistencia es del orden de $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La aparición de dos semicírculos en Nyquist dos días después de estar en contacto el recubrimiento con el electrolito indican que el recubrimiento presenta defectos y que la corrosión fue tomando lugar bajo el proceso de transferencia de carga.

Subsecuentemente el bloqueo de estos defectos con los productos de corrosión causa que la resistencia a la transferencia de carga se incremente y el semicírculo de respuesta a la corrosión domine en Nyquist. Los cambios en la resistencia a la corrosión como se muestra en la gráfica 5 se deben a que hay nuevos sitios de corrosión y al bloqueo de productos de corrosión.

A los seis días la presencia del circuito RpCp se hace menos notorio prevaleciendo el fenómeno de resistencia a la transferencia de carga Rt con valores de $2.15 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$ (fig 10) , estos valores son debidos a los productos de corrosión que recubren los poros de la pintura.

La disminución de la resistencia a la corrosión quince días después se debe a los sitios activos causados por los defectos del recubrimiento que aún con esto la resistencia a la corrosión es de un valor de $1.06 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$ (fig 11).

El término de la prueba se realizó a los treinta días observándose un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (figura 12) que en términos generales se encontró muy alta, factor que indica que la película de pintura tenía pocos defectos y que estos fueron ocupados por productos de corrosión que protegieron al sustrato.

Capítulo 5. Conclusiones

El estudio se realizó con la finalidad de ver la respuesta que tiene el aluminio y sus sistemas de protección en un ambiente agresivo, empleando para tal evaluación la técnica de impedancia electroquímica, obteniéndose de ella las siguientes conclusiones:

- De acuerdo a los resultados generados por la técnica de impedancia electroquímica el sistema que presentó una mayor resistencia a la corrosión fue el de la aplicación de una pintura alquídica sobre el aluminio anodizado sellado
- Con la ayuda de los diagramas de Nyquist y Bode se puede determinar qué fenómeno controla los procesos de corrosión para que con esta información se pueda actuar para prevenir dicho fenómeno.
- La técnica de impedancia electroquímica es una herramienta confiable y rápida que permite evaluar el estado físico y químico del aluminio en un ambiente acuoso.
- En general todos los sistemas de protección del aluminio muestran un aumento en la resistencia a la corrosión conforme aumenta el tiempo, inclusive el aluminio desnudo.
- A los treinta días de prueba el diagrama de Nyquist para el aluminio desnudo muestra dos respuestas que son la resistencia de la capa barrera a altas frecuencias y la formación de una celda electroquímica entre el aluminio y las especies iónicas difundidas a través de la capa barrera.
- Durante la etapa de evaluación, la capa porosa del aluminio anodizado creció gradualmente como resultado de los productos de corrosión que sellaron los poros de las celdas hexagonales.

• La capa hidratada que se deseaba formar para el sellado del aluminio anodizado al parecer no se formó debido a una mala preparación de la superficie, de manera que se encontraron resistencias menores a la del aluminio anodizado.

• Los defectos que presentó el recubrimiento después de la inmersión producen dos respuestas en Nyquist, la primera que se realiza a altas frecuencias está referida al recubrimiento, mientras que a bajas frecuencias se presenta la respuesta a la corrosión.

• Al término de la prueba se aprecia en el diagrama de Nyquist un solo semicírculo a bajas frecuencias el cual representa a la película de pintura sellada con productos de corrosión ocluidos en los poros de ésta provocando el aumento en la resistencia a la transferencia de carga.

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

Bibliografía

- 1) Recubrimientos de los Metales
Pere Molera Solá
Ed. Marcombo, S.A. Barcelona (España), 1989
- 2) Manual del Aluminio
W. Hufnagel
2a. Edición
Ed. Reverté, S.A. Barcelona (España), 1992
- 3) Protective Coatings for Metals
Burns R.R. and W.W. Bradley
Third. Edition, New York (U.S.A), 1967
Reynold Publishing Corporation
- 4) Manual del Aluminio
Aluminio Industrial Mexicano, S.A. ALMEXA
Edición única, México, D.F.
- 5) Corrosión Industrial
José Antonio Ortega Marquez
Ed. Marcombo, S.A. Barcelona (España), 1990
- 6) Recubrimientos Anticorrosivos. Su Selección. Aplicación e Inspección
Cliserio Ramírez Bonilla
1a. Edición
- 7) Estudio del Proceso de Degradación del Acero Pintado con un Primario Mediante la Técnica de Impedancia Electroquímica.
José Mojica Gómez
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México D.F., 1993
- 8) Introducción a la Tecnología de Recubrimientos
Alan Brandau
Series de la Federación en Tecnología de Recubrimientos, México D.F., 1994

-
- 9) Preparación del Aluminio para Pintarlo
Dr. Javier Alborn Ventura
Pinturas y Acabados Industriales. Noviembre-Diciembre 1994. Vol. XXXVI
- 10) Testing Organic Architectural Coatings in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS.
J.N. Murray and H.P. Hack
Corrosion. 1992, Vol.48, No. 8
- 11) Metals Handbook. Ninth Edition
American Society for Metals
Vol. 5, Surface Cleaning, Finishing, and Coating (1982)
- 12) Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas
Vers. J. Climent Beltran.
Ed. Alhambra, Madrid (España), 1975
- 13) Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals
M. Kendig and J. Scully
Corrosion. 1990, Vol.46, No.1
- 14) Interpreting Nyquist Responses From Defective Coatings on Steel Substrates
I. Thompson and D. Campbell
Corrosion Science, Vol. 36, No. 1, pp. 187-198, 1994
- 15) Rapid Corrosion Screening in Poorly Defined Systems by Electrochemical Impedance Technique
D.C. Silverman
Corrosion, 1990, Vol. 46, No.7
- 16) Application of Paints and Coatings.
Sidney B. Levinson
Federation Series on Coatings Technology, Philadelphia, August 1988
-