



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE SELLADO DE ALUMINIO 6061
ANODIZADO A TRAVÉS DE RUIDO
ELECTROQUÍMICO**

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

Presenta:

Juan Carlos Quiroz Cuéllar



Ciudad Universitaria, Ciudad de México

2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



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	Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez
VOCAL	Profesor: Sergio López León
SECRETARIO	Profesor: Paola Roncagliolo Barrera
1er. SUPLENTE	Profesor: José Fernando Flores Álvarez
2° SUPLENTE	Profesor: Araceli Espinoza Vázquez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Química, UNAM

Asesor del Tema:

M. en I. Paola Roncagliolo Barrera

Sustentante

Juan Carlos Quiroz Cuéllar

RESUMEN

El anodizado de aluminio es un procedimiento industrial que tiene por objeto aumentar el espesor de la capa de alúmina (Al_2O_3) para incrementar las propiedades anticorrosivas.

Los óxidos que se obtienen por este proceso son demasiado porosos y tienden a absorber suciedad y iones agresivos, es por esto que las piezas anodizadas se someten a un proceso de sellado.

El proceso de sellado consiste a grandes rasgos, en hidratar la alúmina para así aumentar su volumen específico y cerrar las porosidades propias del anodizado. Las piezas se sumergen en agua destilada o desionizada a punto de ebullición, aunque existen otras soluciones en las que se encuentran presentes otros tipos de iones que precipitan en la boca de los poros al igual que la alúmina hidratada, teniendo entonces un mejor sellado.

El trabajo que se presenta a continuación utiliza la técnica de ruido electroquímico como una herramienta para la evaluación del sellado de aluminio anodizado, esta técnica tiene como ventaja que no requiere una perturbación externa (sobre potencial), además de no ser destructiva y brinda información acerca del mecanismo de corrosión.

Se comparan los resultados con lo obtenido por espectroscopia de impedancia electroquímica únicamente por validación y así cerciorarse de tener resultados confiables.

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
OBJETIVO.....	6
HIPÓTESIS	6
1. ANTECEDENTES	7
1.1 Aluminio	7
i. Propiedades físicas.....	7
ii. Propiedades químicas	8
iii. Propiedades mecánicas	9
1.2 Anodizado	11
i. Sellado	15
ii. Coloreado	16
1.3 Corrosión	17
i. Corrosión por picaduras	18
1.4 Técnicas electroquímicas para determinar el sellado.....	18
i. Ruido electroquímico (EN)	18
a) Series de tiempo.....	19
b) Resistencia de ruido (Rn).....	20
c) Índice de localización (IL).....	21
ii. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	21
a) Circuitos equivalentes para aluminio anodizado	24
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
2.1 Caracterización de la aleación	25
2.2 Anodizado, coloreado y sellado	25
2.3 Evaluación electroquímica por ruido electroquímico	26
i. Análisis estadístico.....	26
2.4 Validación a través de espectroscopia de impedancia electroquímica.....	26
2.5 Caracterización microestructural.....	26
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	27
3.1 Ruido electroquímico (EN).....	27
i. Series de tiempo en corriente de aluminio testigo	27
ii. Series de tiempo en corriente de aluminio anodizado.....	30

a)	Aluminio anodizado sellado	30
b)	Aluminio anodizado sin sellar	32
c)	Aluminio anodizado comparativo	34
iii.	Series de tiempo en corriente de aluminio coloreado.....	36
a)	Aluminio coloreado sellado	36
b)	Aluminio coloreado sin sellar	38
c)	Aluminio coloreado comparativo	39
iv.	Series de tiempo en corriente para probetas selladas	41
v.	Análisis estadístico.....	43
a)	Resistencia de ruido (R_n).....	43
b)	Índice de localización (IL).....	46
3.2	Validación del sellado por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .	49
i.	Parámetros electroquímicos obtenidos de circuitos eléctricos equivalentes	51
ii.	Diagrama de Nyquist para probetas selladas	54
3.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	55
i.	Micrografías de probetas anodizadas	55
ii.	Micrografías de probetas coloreadas	58
iii.	Análisis químico puntual y espesor de anodizado	61
4.	CONCLUSIONES.....	64
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	65

OBJETIVO

Evaluar el aluminio anodizado 6061 a través de la técnica de ruido electroquímico para identificar por medio del índice de localización el mecanismo de corrosión y relacionarlo con el sellado que presenta.

HIPÓTESIS

El aluminio anodizado estará sellado si el índice de localización (IL) presenta valores asociados a un mecanismo de corrosión homogéneo (0.001 a 0.01) como resultado de una película de óxido homogénea y sin defectos.

El sellado del óxido formado en el aluminio anodizado se ve afectado por la presencia de colorantes al no permitir que se forme una película homogénea.

1. ANTECEDENTES

1.1 Aluminio

Elemento químico de símbolo Al y número atómico 13, el aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre (litósfera), si bien a principios de siglo el aluminio no era muy empleado debido a su ligereza, ductilidad y poca resistencia mecánica, fue aislado por primera vez en 1825 presentando un inconveniente muy grande, la gran cantidad de energía eléctrica que se requería, sin embargo, fue hasta 1915 cuando la industria intentó introducir el aluminio a un mercado más abierto.

Si bien el aluminio presenta un fenómeno de oxidación en contacto con el medio ambiente, formando capas de óxido muy finas que van de los 40 a 50 angstroms y confiriéndole al metal una película pasiva, protegiéndolo contra la corrosión, fue hasta la presencia/creación del duraluminio que se le comenzó a dar mayor importancia, ya que éste cuenta con un mayor rango en las resistencias mecánicas debido a la presencia del envejecimiento natural que sufre. Ahora el aluminio está muy presente en la industria aeronáutica, automotriz, química, entre muchas otras[1].

Las propiedades más importantes que presenta el aluminio son su alta conductividad eléctrica y térmica, comportamiento no magnético, excelente resistencia a la corrosión y su ligereza[2].

i. Propiedades físicas

En la tabla 1.1 se observan a detalle las propiedades físicas más importantes y características del aluminio, las cuales varían de acuerdo al contenido de impurezas que presenta la aleación[1-3].

Tabla 1.1 Propiedades físicas del aluminio[1-3].

Propiedad	Valor o característica
Color	Blanco- plata
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras (FCC)
Parámetro reticular a 25°C	0.40414 nm
Densidad a 20°C	2.699 g/cm ³
Temperatura de fusión	660.2°C
Temperatura de ebullición	2057°C – 2480°C
Calor específico a 20°C	930 J
Conductividad térmica a 100°C	207 W/m*K
Resistividad eléctrica a 20°C	2.75 $\mu\Omega$ *cm

ii. Propiedades químicas

Como se mencionó anteriormente, tanto el aluminio puro como sus aleaciones presentan un fenómeno de oxidación superficial cuando está en contacto con el medio ambiente presentando una gran resistencia a la corrosión. Al formarse esta delgada película impermeable se impide el paso del oxígeno hacia el metal base, es por esto por lo que aumenta su resistencia a la corrosión; si se desea que dicha resistencia crezca aún más se puede aumentar el espesor de la película de manera artificial mediante un proceso denominado anodizado, del cual se hablará más adelante.

Dentro del panorama de los elementos aleantes, los que tienen un mayor impacto sobre la resistencia a la corrosión en el aluminio son los siguientes[2]:

- Cromo, magnesio y manganeso son utilizados para mejorar la resistencia a la corrosión.
- Cobre, hierro, níquel, estaño, plomo y cobalto son utilizados para aumentar las propiedades mecánicas, sin embargo se compromete la resistencia a la corrosión.
- Silicio, titanio, zinc, antimonio, cadmio y circonio no afectan de manera considerable.

El aluminio además de tener alta resistencia a la corrosión atmosférica, la tiene frente a sustancias químicas corrosivas como el ácido acético, ácido cítrico y los ácidos grasos, peróxido de hidrógeno, formaldehído y aceites[3].

iii. Propiedades mecánicas

El problema principal que tiene el aluminio puro es su baja resistencia mecánica, sin embargo, esta pasa a segundo plano ya que reacciona fácilmente a los mecanismos de endurecimiento, mejorando así las propiedades mecánicas ya sea por medio de elementos aleantes y/o procesos termo-mecánicos.

Entre las propiedades mecánicas importantes del aluminio se tiene que:

- Es fácil de maquinar.
- Debido a su alta maleabilidad y ductilidad es muy fácil la producción de láminas muy delgadas y filamentos.
- Tiene un límite de resistencia a la tracción de 160-200 MPa en su estado puro y cuando se encuentra aleado tiene un intervalo de 140-600 MPa.
- Forma aleaciones con otros metales para mejorar las propiedades mecánicas.

Existen dos grupos en que se clasifican las aleaciones de aluminio, los cuales son: directamente vaciados (cast alloys) y los trabajados por conformado (wrough alloys). Ambos grupos están registrados por la “*Aluminum Association*” dentro de la estándar ANSI H35, y las cuales se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Clasificación de aleaciones de aluminio[4].

CONFORMADAS		DE COLADA	
1xxx	Al comercialmente puro(>99% Al)	1xx.x	Al comercialmente puro(>99% Al)
2xxx	Al-Cu y Al-Cu-Li	2xx.x	Al-Cu
3xxx	Al-Mn	3xx.x	Al-Si con Cu y/o Mg
4xxx	Al-Si y Al-Mg-Si	4xx.x	Al-Si
5xxx	Al-Mg	5xx.x	Al-Mg
6xxx	Al-Mg-Si	7xx.x	Al-Zn
7xxx	Al-Mg-Zn	8xx.x	Al-Sn

8xxx	Al-Li, Sn, Zr o B	9xx.x	Otros
-------------	-------------------	--------------	-------

La ANSI identifica mediante un código de 4 dígitos cada aleación trabajada por conformado; el primero representa los principales elementos aleantes, el segundo su modificación y los restantes se refieren a la composición específica de la aleación.

Para las aleaciones de colada, la ANSI también emplea un código de 4 dígitos, pero incorpora un punto decimal antes del último para diferenciarlas del grupo anterior. El primer dígito indica el grupo de la aleación, el segundo y tercer dígitos en la serie 1xx.x indican el porcentaje mínimo de pureza que excede al 99%, mientras que en las demás series no tiene un significado especial aparte de identificar una aleación de otra y el último dígito, después del punto decimal indica la forma del producto, xxx.0 indica que la aleación fue vaciada directa al molde y xxx.1 que fue vaciada en lingotes[5].

En esta variedad de aleaciones de aluminio se encuentra la 6061; la cual presenta elementos aleantes magnesio y silicio, aunque es posible encontrar pequeñas concentraciones de impurezas de otros elementos, tales como Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn, Ti, entre otros (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Composición química del aluminio 6061 (% en masa)[6].

Aleación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
6061	0.40	0.70	0.30	0.15	1.20	-	0.25	-	bal

La aleación 6061 normalmente presenta un tratamiento térmico de solución y envejecido natural (T4) y hasta un tratamiento térmico de solución con envejecido artificial (T6). Así se logran resistencias mecánicas menores a las obtenidas por aleaciones 2xxx o 7xxx, pero con una mejor resistencia a la corrosión, buena formabilidad y buena capacidad para ser mecanizada (tabla 1.4)[7].

Tabla 1.4 Propiedades típicas de la aleación 6061 a 20°C [7].

Módulo elástico N/mm²	Peso espec. g/cm³	Intervalo de fusión °C	Coef. De dilat. Lineal 1/10⁶K	Conduc. Térmica W/m K	Resistividad eléctrica a 20°C μΩ	Pot. de disol V
70000	2.7	580-650	23	T4- 155 T6- 166	T4- 4.3 T6- 4.0	-0.83

Esta aleación es muy utilizada para la fabricación de perfiles extruidos, cuadros y piezas en general de bicicletas, envases de bebidas y alimentos, en la manufactura de troqueles, remaches, tornillos, tuercas y en la industria naval y de aeronaves en la fabricación de piezas “no críticas y no estructurales”.

1.2 Anodizado

El anodizado es una técnica electroquímica utilizada para modificar la superficie del aluminio; hace referencia a la formación de una capa o película de óxido de aluminio (alúmina) para conseguir mayores resistencias y durabilidad del aluminio. La protección del aluminio dependerá del espesor de dicha capa la cual es superior a la formada de manera natural[2].

El nombre del proceso deriva del hecho de que la pieza a tratar es conectada como ánodo del circuito eléctrico, mientras que como cátodo se utiliza una hoja de plomo, placas de acero inoxidable, entre otros.

Al momento de que ocurre el paso de corriente, el oxígeno en lugar de liberarse como un gas se combina con el aluminio para formar una capa de óxido de aluminio poroso; dicha película formada tiene una alta adsorción y es susceptible a la aplicación de un coloreado.

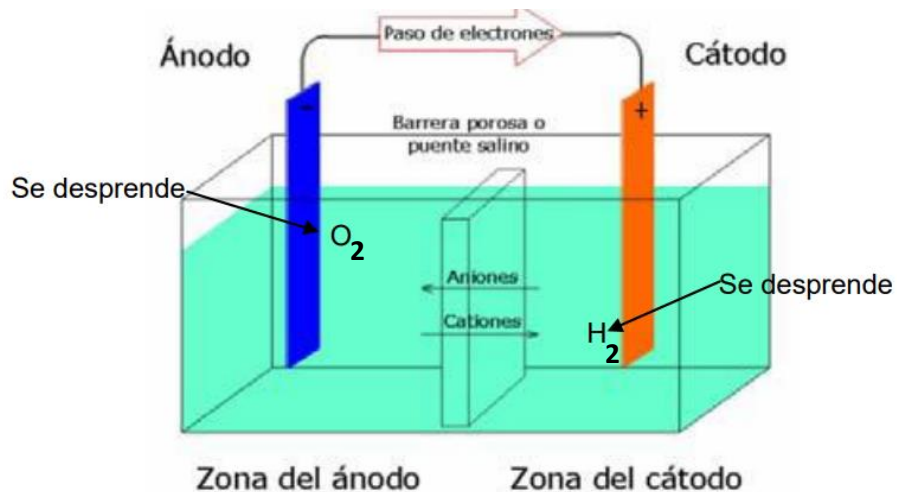
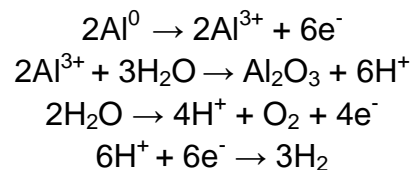


Figura 1.1 Esquema general del proceso de anodizado[2]

El proceso general del anodizado se esquematiza en la figura 1.1, donde ocurren dos reacciones de suma importancia: en el ánodo se desprende el oxígeno, se disuelve el metal y se da origen a la película (continua y porosa), mientras que en el cátodo se desprende hidrógeno y se reducen las especies oxidadas.

Se tiene entonces las siguientes reacciones:



Las capas de óxido obtenidas mediante el anodizado presentan propiedades características entre las cuales están:

- Acción protectora frente a la corrosión, debido a que mejoran la capacidad resistiva de la superficie del aluminio con respecto a las influencias externas atmosféricas y al ataque de sustancias químicas.
- Se trata de una unión sólida con el metal base, es decir, las capas formadas se unen estructuralmente con el metal.

- Las capas de óxido producidas por anodizado presentan una alta capacidad de coloración e impregnación permitiendo la admisión de diversos colorantes tanto orgánicos como inorgánicos.
- La película formada presenta una alta respuesta aislante[1].

Si bien el anodizado es la técnica electroquímica para desarrollar una capa o película de óxidos superficial, existen diferentes tipos dependiendo del espesor de dicha capa, dejando de lado el tipo de electrolito utilizado.

Una clasificación general de los tipos de anodizado es la siguiente[2]:

- **Anodizado blando:** Se caracteriza por tener espesores de capa $\leq 30 \mu\text{m}$ y se utilizan comúnmente como piezas decorativas y estéticas.
- **Anodizado duro:** Este tipo de anodizado tiene espesores de capa que van de los $30 \mu\text{m}$ hasta los $100 \mu\text{m}$ y son piezas utilizadas mayormente de manera industrial.

La estructura de la capa de óxido comprende columnas hexagonales con un poro central formando un panel; se presentan dos tipos de capas, una base (o de barrera) la cuál es muy delgada, dieléctrica, compacta y casi libre de poros, y la otra de recubrimiento (o exterior) la cual presenta dichos poros centrales y que se va formando por una redisolución química en el electrolito. La capa barrera se genera mediante la transformación de aluminio a óxido de aluminio, y a su vez a partir de ella se genera la capa exterior; manteniendo el mismo espesor la capa barrera mientras que la exterior es la que va creciendo.

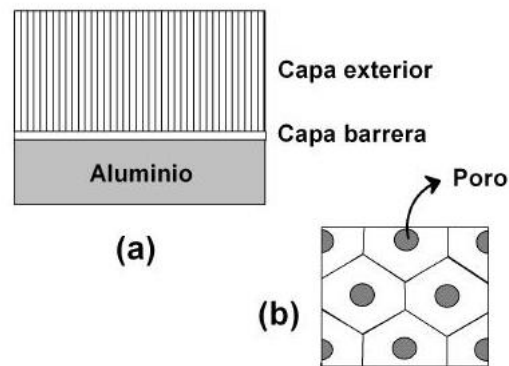


Figura 1.2 Esquema de la capa de óxido donde se diferencian la capa barrera y exterior (a) y el aspecto superficial de la capa exterior (b)[8]

La velocidad de formación de la capa depende de la concentración del electrolito; es menor en soluciones más concentradas y el peso final, o espesor de la película también es menor. Otras de las variables para la formación de la capa de óxidos es la composición química y estructura del metal base, el tratamiento superficial previo al anodizado y las condiciones operativas del mismo (tipo de corriente, densidad de corriente, tiempo, concentración y temperatura del electrolito).

Se pueden utilizar varios electrolitos para producir la oxidación del metal base, el cual determina la naturaleza del recubrimiento anódico, siendo a condiciones ácidas un mejor anodizado. Los más utilizados son ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido crómico (H_2CrO_4).

➤ Anodizado con ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Es el electrolito más utilizado para el proceso de anodizado, con una concentración que va del 5 al 20% en peso, un rango de temperatura de baño de anodizado de 18-25°C y una duración aproximada de 60 minutos para así obtener espesores que van de los 5 a 30 μm . Con respecto a la densidad de corriente, oscila entre 1 y 1.8 A/dm^2 y un voltaje de 14 a 20V. Los recubrimientos obtenidos son incoloros sobre aluminio sin alear y parte de las aleaciones Al-Mg, volviéndose grisáceos con el aumento en el porcentaje de Mn y/o Si.

Las ventajas de este proceso sobre los demás son su bajo costo de operación, la facilidad y rapidez para la formación de la capa anódica, así como un bajo voltaje de operación.

➤ Anodizado con ácido fosfórico (H_3PO_4)

Los baños de anodizado de ácido fosfórico producen en la estructura de panal del recubrimiento, poros de mayor diámetro en comparación a los obtenidos con otro tipo de ácido. Las condiciones operativas varían de igual forma dependiendo del espesor deseado.

➤ Anodizado con ácido crómico (H_2CrO_4)

Fue el primer proceso de anodizado que se utilizó, el cual se desarrolló en Inglaterra en 1932 para la protección de hidroplanos contra la corrosión del agua de mar. Para el baño de anodizado se utilizan concentraciones que van del 3 al 10% en peso del ácido a una temperatura de 40°C , formando capas delgadas pero con alta adherencia.

➤ Anodizado con ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)

Se utiliza ácido oxálico en concentraciones del 3 al 5% en peso, en rangos de temperatura de 15 a 40°C y utilizando de 30 a 100V. El tiempo de anodizado va de 10 a 100 minutos y tiene la tendencia de producir recubrimientos duros, amarillentos, traslúcidos y con espesores aproximados de 0.1 mm[3].

i. Sellado

Como se mencionó anteriormente, las capas o películas de anodizado formadas con electrolitos como ácido crómico, oxálico y sulfúrico son altamente porosas, lo cual es una ventaja al momento de querer aplicar un barnizado o coloreado ya que los poros, entre más grandes sean, ayudan a una mejor adhesión del pigmento. Sin embargo, a pesar de lo útiles que pueden ser dichos poros, es mejor sellarlos.

Existen diferentes métodos de sellado de anodizado siendo el más común el que consiste en exponer la pieza anodizada en agua a punto de ebullición o vapor de agua durante un tiempo cercano a la duración del proceso de anodizado. El fenómeno que ocurre es la hidratación del óxido de aluminio (Al_2O_3) formando así la bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); dicho proceso se debe realizar de manera controlada para que el resultado sea de manera uniforme. Las impurezas en el agua utilizada deben estar por debajo 100 ppm ya que pueden quedar atrapadas en los poros de la capa anódica y si son de tipo orgánicas, una vez depositadas pueden corromper la continuidad de la película creando puntos más susceptibles a presentar corrosión localizada

Si el sellado se realiza en agua a punto de ebullición se le puede adicionar sales de cromatos o dicromatos, mantenidos a una temperatura entre los 90-95°C, debido a que el cromo hexavalente precipita en los poros y es retenido ahí por acción de la hidratación sellando de manera más rápida la superficie que únicamente con agua destilada hirviendo, sin embargo, la capa anódica presenta una coloración amarillenta posterior al sellado.

Para superficies coloreadas las soluciones de acetato de níquel o cobalto a 90°C son ideales para realizar el sellado; las sales son hidrolizadas y precipitan en los poros como hidróxidos, los cuales son incoloros y de igual forma, ayudan a estabilizar el color[9, 10].

ii. Coloreado

El coloreado o teñido es la precipitación o adsorción de un pigmento sobre la película anódica. En la producción de películas o capas que van a ser coloreadas es preferible que sean relativamente suaves y porosas, las cuales se logran con altas concentraciones en los baños de anodizado a temperaturas elevadas. Los colorantes utilizados pueden ser de tipo orgánicos e inorgánicos; usualmente se utilizan colorantes ácidos los cuales son aplicados mediante la inmersión de las piezas anodizadas a un baño tibio con el tinte.

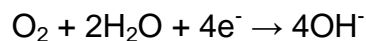
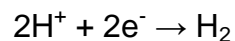
La capa coloreada también se tiene que sellar, para esto se utiliza un baño de agua a punto de ebullición o en una solución de acetato de níquel caliente, asegurando así también la estabilización del color[9].

1.3 Corrosión

Existen muchas definiciones para la corrosión, siendo una de ellas y la más común: el deterioro de los metales por reacción química o electroquímica en un ambiente agresivo. La corrosión es un proceso de oxidación químico o electroquímico en el cual existe una transferencia de electrones, es un proceso natural de formación de un compuesto más estable (óxido). El ambiente en el que se lleva a cabo el proceso puede ser líquido, gas o un híbrido sólido-líquido, llamados electrolitos ya que son ellos los que conducen los electrones para su transferencia.

La corrosión electroquímica siempre tendrá una zona anódica (la que sufre corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo estos tres elementos imprescindibles (además de una buena conexión ánodo-cátodo) para que la corrosión se lleve a cabo.

Las reacciones que pueden tener lugar en este tipo de corrosión son las siguientes:



La reacción anódica es el equivalente a la reacción de oxidación, es decir, ocurre una pérdida de electrones, contraria a la reacción catódica que acepta o gana electrones siendo análoga a la reacción de reducción[11, 12].

Algunos tipos de corrosión son los siguientes:

- Corrosión uniforme: La reacción actúa sobre toda la superficie que está expuesta; el espesor del metal disminuye considerablemente y en consecuencia, falla. Representa la mayor destrucción del metal
- Corrosión galvánica: Dos metales diferentes generan una diferencia de potencial entre ellos, el menos resistente a la corrosión pasa a ser ánodo y el más resistente pasa a ser cátodo.
- Corrosión localizada: Implica que las partes de una superficie expuesta se corroen en sitios específicos.

i. Corrosión por picaduras

La corrosión por picaduras es una forma de corrosión localizada en grado extremo, en la cual ciertas áreas de una superficie metálica pasiva se rompen localizadamente como un resultado de un ataque preferencial por iones agresivos en un ambiente corrosivo. Así mismo, se describe a la picadura como un tipo de corrosión localizada en la cual el metal es removido preferentemente desde áreas vulnerables en la superficie.

Es una de las formas más destructivas, sin embargo, la pérdida de peso es muy poca. A veces requiere tiempos largos para actuar (meses o años) y generalmente crece en dirección a la gravedad[12, 13].

1.4 Técnicas electroquímicas para determinar el sellado

i. Ruido electroquímico (EN)

A finales de los años sesenta, se pudo establecer que los sistemas en corrosión electroquímica producen por sí mismos señales en forma de pequeñas variaciones estocásticas en potencial y corriente, suministrando, así, valiosa información

característica de los mecanismos de corrosión. A dicho fenómeno se le conoce como Ruido electroquímico[14].

Según los métodos electroquímicos tradicionales, se considera a la corrosión como un proceso que se encuentra en equilibrio y de cinética constante, mientras que, en el ruido electroquímico, se registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos.

También, se puede definir como ruido electroquímico a las fluctuaciones de potencial y de corriente que se logran identificar por un pulso de carga eléctrica constante a través del tiempo, en la intensidad de la señal (transitorios), las cuales poseen una determinada frecuencia[15].

Algunas de las ventajas que tiene la técnica de ruido electroquímico se enlistan a continuación:

- No necesita una perturbación o excitación externa.
- Arroja información referente a la velocidad de corrosión.
- Morfología del tipo de corrosión.
- Mecanismo del tipo de corrosión.

a) Series de tiempo

Si bien existen diferentes métodos para analizar los registros de ruido electroquímico, la forma más directa de hacerlo es mediante el dominio en el tiempo. Muchas veces una inspección visual y directa de la representación gráfica del fenómeno (series de tiempo) permite obtener información precisa y característica relativa del sistema, sin embargo, ésta no se puede cuantificar por lo que es necesario complementarla con técnicas matemáticas y estadísticas.

El uso de los valores medios de potencial (V) y corriente (I) inmersos en las series de tiempo se puede calcular con el uso de la media aritmética normal la cual se

define como el valor característico de una serie de datos cuantitativos, es decir, el promedio. Se calcula de la siguiente manera.

$$\bar{\chi} = \frac{\sum_{n=1}^N X_n}{N} \quad (1)$$

Donde $\bar{\chi}$ es la media aritmética normal, N es el número total de puntos de la serie temporal y X representa la señal de potencial o corriente.

Al tener los valores medios de potencial y corriente, es posible obtener diagramas V-t e I-t, los cuales si proporcionan información de la evolución del potencial y la corriente con el transcurso del tiempo.

b) Resistencia de ruido (Rn)

Otro parámetro estadístico involucrado es la desviación estándar (σ), la cual es utilizada principalmente para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones, siendo esta la raíz cuadrada positiva de la varianza (χ_{σ^2}) que se define de la siguiente manera.

$$\sigma = \sqrt{\chi_{\sigma^2}} \quad (2)$$

El uso de las desviaciones estándar tanto en corriente como en potencial se pueden interpretar individualmente, sin embargo, hacerlo de manera conjunta trae mejores resultados. Si se determina el cociente de ambas desviaciones estándar, se calcula lo que se denomina resistencia de ruido (Rn)[16].

$$Rn = \frac{\sigma_V}{\sigma_I} \quad (3)$$

Siendo la desviación estándar con remoción de tendencia en potencial (σ_V) y la desviación estándar con remoción de tendencia en corriente (σ_I).

La resistencia de ruido evalúa la facilidad que tiene el paso de la transferencia de carga a través de la superficie de los electrodos de trabajo. La razón por la cual se

correlacionaron ambas desviaciones surgió porque existe una buena correlación entre los registros de ruido entre potencial y corriente.

c) Índice de localización (IL)

Por otro lado, el índice de localización (IL) se utiliza para comparar el valor de la corriente medida en relación a la magnitud de las fluctuaciones, determinando así los mecanismos de corrosión presentes en el sistema. El índice de localización puede tener valores entre 0 y 1, cuando es cercano a 1 será referente a mecanismos de corrosión localizada mientras que, conforme vaya disminuyendo en valor, el mecanismo de corrosión presente será homogénea[17].

Se calcula de la siguiente manera, donde σ_I es la desviación estándar con remoción de tendencia en corriente y $\bar{\chi}$ es la media aritmética normal.

$$IL = \frac{\sigma_I}{i\sqrt{\bar{\chi}^2}} \quad (4)$$

ii. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los sistemas electroquímicos como el aluminio, aluminio anodizado y aluminio anodizado sellado en contacto con una solución pueden ser tratados y representados por un sistema eléctrico.

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

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

$$\frac{V}{I} = \frac{(\text{Fasor del voltaje})}{(\text{Fasor de corriente})} = (\text{Módulo de } Z, \text{ ángulo de fase } \varphi) \quad (5)$$

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

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica consiste en la medición de la respuesta de corriente de un electrodo al que se aplica una diferencia de potencial sinusoidal de amplitud pequeña (5 a 10 mV). Si la amplitud de la señal de entrada es lo suficientemente pequeña para estar dentro de un intervalo lineal de la curva de polarización, la respuesta en corriente es también sinusoidal y de la misma frecuencia del voltaje aplicado.

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

- 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 frecuencia (Fig. 1.3).

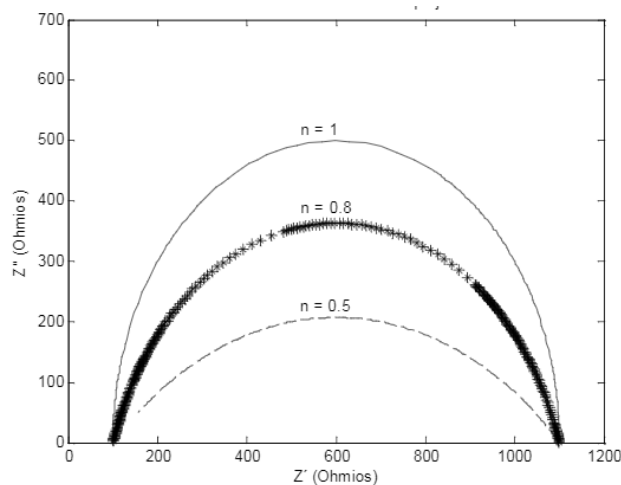


Figura 1.3 Diagrama de Nyquist representativo[18]

- Diagrama de Bode Módulo: Representan la variación del módulo de la impedancia con respecto a la frecuencia, graficada en un plano log-log. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales, mientras que los capacitores origina pendientes negativas y si existen inductores, pestos causan pendientes positivas (Fig 1.4).

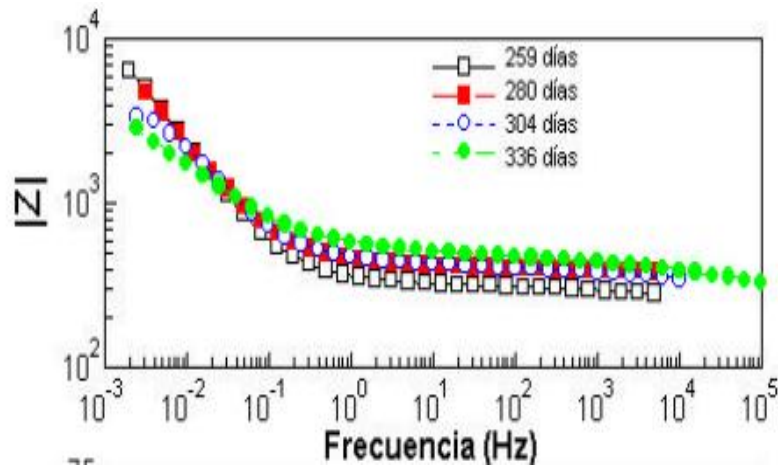


Figura 1.4 Diagrama de Bode Módulo representativo[19]

- Diagrama de Bode Fase: Representa la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada. Los capacitores producen mínimos y las inductancias son máximos en las curvas (Fig 1.5).

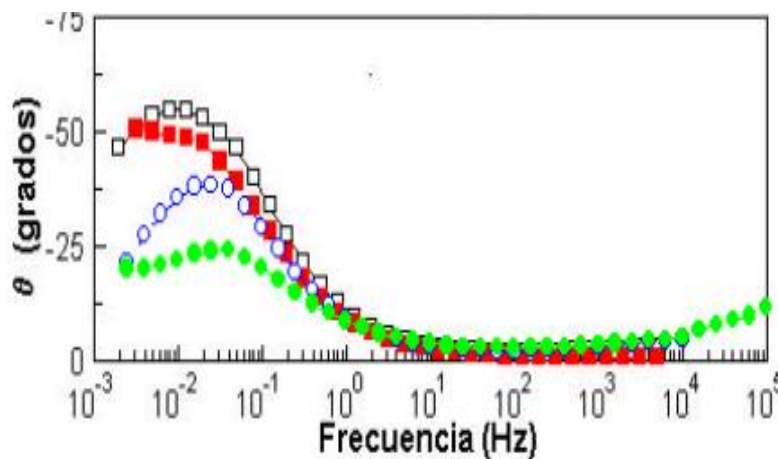


Figura 1.5 Diagrama de Bode Fase representativo[19]

a) **Circuitos equivalentes para aluminio anodizado**

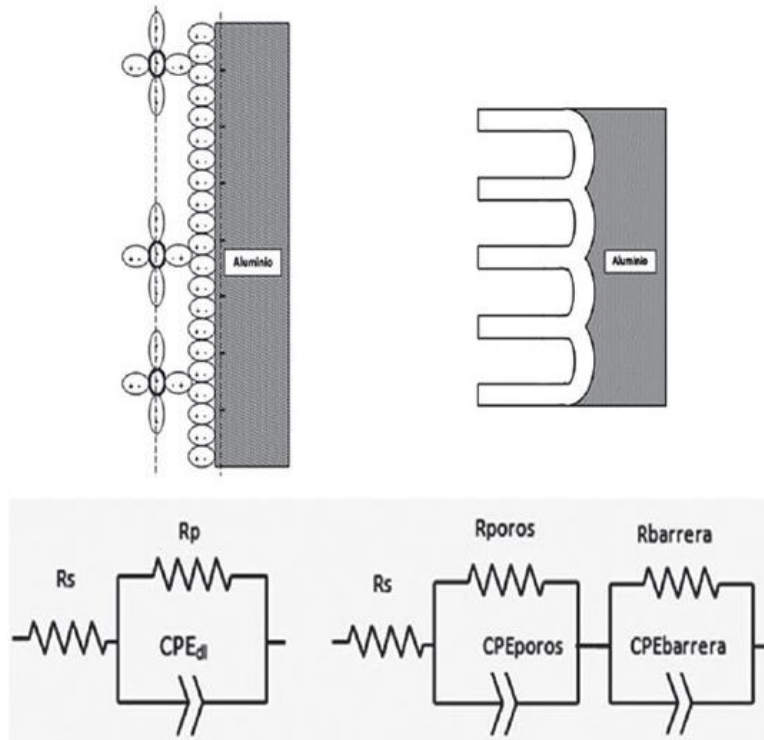


Figura 1.6 Representación de circuitos equivalentes de aluminio y aluminio anodizado[20]

La representación de los circuitos equivalentes para el anodizado de aluminio (fig. 1.6) es una herramienta que ayuda a la descripción tanto de la capa pasiva como lo que ocurre en la interfase electrolito-metal facilitando su interpretación. Para este caso está compuesto por la resistencia de poros (R_{poros}), resistencia a la transferencia de carga ($R_{Trans\ carga}$) y las capacitancias del recubrimiento y de la doble capa.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de la aleación

Se utilizaron 5 probetas de aluminio 6061 de geometría cilíndrica ($\varphi=2.5\text{cm}$, $h=2\text{cm}$), se preparó la superficie de una cara, realizando un desbaste mecánico con papel abrasivo hasta lija grano número 1000, limpieza superficial y secado de cada probeta previo al anodizado.

2.2 Anodizado, coloreado y sellado

Se anodizaron 4 piezas; dicho proceso se llevó a cabo en un baño de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 20% m/m, aplicando un potencial de 12V y una densidad de corriente de 1.5 A/dm^2 durante 40 minutos, utilizando como cátodo acero inoxidable 316 L. Una vez anodizadas, las probetas se enjuagaron con agua destilada para retirar el exceso de H_2SO_4 y se clasificaron de la siguiente manera:

Tabla 2.1. Clasificación de las probetas anodizadas.

Probeta	Designación
Anodizada sellada	Probeta que se anodizó y selló
Anodizada sin sellar	Probeta que se anodizó pero no se selló
Coloreada sellada	Probeta que se anodizó, coloreó y selló
Coloreada sin sellar	Probeta que se anodizó, coloreó y no se selló

El sellado se llevó a cabo con agua destilada a punto de ebullición teniendo cuidado que la capa de óxidos formada no quedara en contacto directo con el recipiente teniendo una duración de 60 minutos.

Para realizar el coloreado se utilizó colorante comercial a base de anilina diluido en agua destilada a punto de ebullición. La probeta coloreada sellada permaneció 60 minutos en dicho baño, mientras que la probeta coloreada sin sellar tuvo un tiempo de permanencia de 15 minutos en dicho baño. Posterior al coloreado, las

probetas se enjuagaron con agua destilada para eliminar excesos de colorante y se secaron con aire forzado.

2.3 Evaluación electroquímica por ruido electroquímico

Las mediciones de ruido electroquímico se realizaron en una celda con dos electrodos nominalmente idénticos, utilizando NaCl 3.5 mol/L para evaluar el sellado. El sistema comprende los electrodos nominalmente idénticos de aluminio 6061 anodizado y/o coloreado y como referencia un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). La adquisición de datos se realizó cada 0.5 segundos, registrando 2048 datos en total en un amperímetro de resistencia cero (ZRA) Gill AC.

i. Análisis estadístico

Se realizó un análisis estadístico de series de tiempo en corriente con remoción de tendencia con ayuda de un ajuste polinomial, para determinar el índice de localización (IL) y resistencia de ruido (Rn) en función del tiempo.

2.4 Validación a través de espectroscopia de impedancia electroquímica

Además, se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica bajo norma ASTM B457 con un intervalo de frecuencias de 10^4 Hz a 10^{-2} Hz y una amplitud de 10mV, en una celda típica de 3 electrodos donde el electrodo de trabajo es el aluminio, contraelectrodo de barra de grafito y un electrodo de referencia Ag/AgCl. Se realizó una comparación con los resultados obtenidos de ruido electroquímico, validando así el sellado de las piezas.

2.5 Caracterización microestructural

Posterior a las pruebas de ruido electroquímico, se realizó un análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con el fin de identificar la morfología y densidad de las picaduras. Así como un análisis químico elemental

utilizando espectroscopia de rayos x de energía dispersada (EDS), para esto, las piezas tuvieron una limpieza en cuba ultrasónica durante 15 min sumergidas en alcohol isopropílico y fueron recubiertas con grafito, logrando así una superficie limpia y conductora de electricidad.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las series de tiempo en corriente, con tendencias removidas, para cada una de las probetas estudiadas. Posteriormente se expondrá el análisis estadístico y se finalizará con la validación por espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.1 Ruido electroquímico (EN)

i. Series de tiempo en corriente de aluminio testigo

Con las series obtenidas es posible conocer los valores medios de corriente y potencial, por lo que se puede realizar un análisis temporal o comúnmente denominado series de tiempo. Gracias a estas, es posible obtener gráficos (V vs t e I vs t) que contienen información sobre la amplitud en la intensidad de la señal, traduciéndose en las interacciones que tienen lugar en la superficie del material, en este caso aluminio, lo que da un primer panorama del fenómeno de corrosión.

Para este análisis solo se presentan las series de tiempo en corriente ya que están relacionadas directamente con el LI, parámetro que será analizado más adelante.

Partiendo de aluminio 6061 a las condiciones establecidas en el apartado de *caracterización de la aleación*, se muestran las series de tiempo en corriente en la figura 3.1 donde a las 2 horas de exposición se aprecia un transitorio a cortos tiempos que posteriormente cambia de amplitud, disminuyendo.

Este cambio súbito en la intensidad de la señal o fluctuación se asocia a la presencia de un fenómeno localizado en la superficie de uno de los electrodos, para finalizar con valores de amplitud más cercanos a los iniciales.

En términos cuantitativos se tiene una desviación estándar de $2.88 \times 10^{-5} \text{mA/cm}^2$, la cual representa la amplitud y los cambios en la intensidad con la que se presenta la señal de corriente.

A las 4 horas de exposición se observa que la amplitud en la intensidad de la señal se mantiene uniforme a lo largo de todo el intervalo de tiempo, presentando un único transitorio y una desviación estándar de $7.73 \times 10^{-6} \text{mA/cm}^2$, siendo ésta más pequeña en comparación con el tiempo anterior, debido a que los impulsos registrados son más homogéneos.

Mismo fenómeno ocurre a las 6 horas ya que las series de tiempo son muy parecidas; no se presentan fluctuaciones en todo el intervalo de tiempo y el valor de la desviación estándar es muy similar ($8.08 \times 10^{-6} \text{mA/cm}^2$), teniendo que a largos periodos de exposición las series de tiempo arrojan comportamientos más uniformes y de menor amplitud, debido a la presencia de un fenómeno más homogéneo.

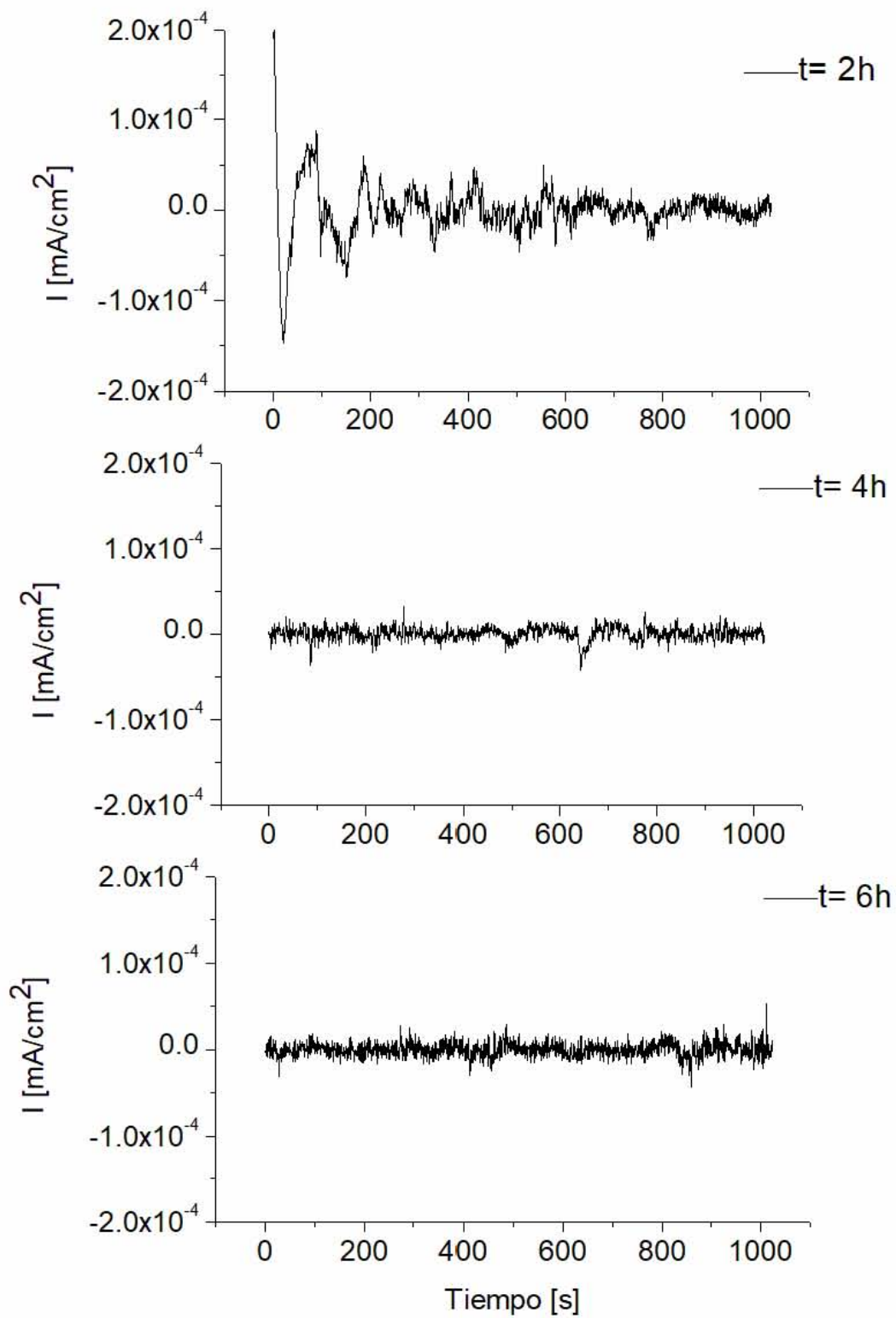


Figura 3.1 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio testigo

ii. Series de tiempo en corriente de aluminio anodizado

a) *Aluminio anodizado sellado*

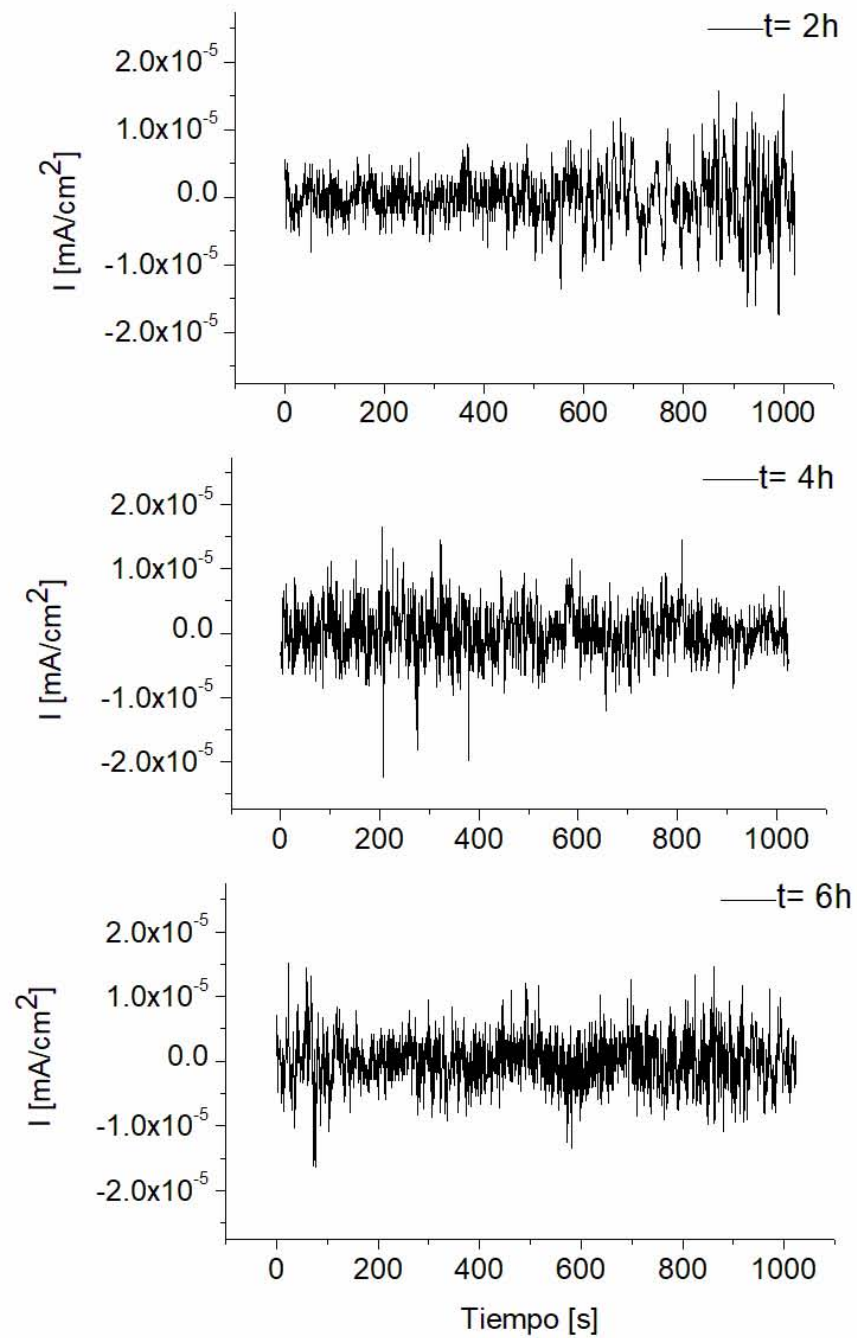


Figura 3.2 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio anodizado sellado

En la figura 3.2 se muestran las series de tiempo en corriente para aluminio anodizado sellado a diferentes tiempos de exposición. En la parte superior se observa el comportamiento a las 2 horas, donde la amplitud en la intensidad de la señal es constante desde el inicio hasta los 500s, para posteriormente presentar un transitorio con una amplitud mayor en comparación a los valores iniciales, lo que puede ser indicativo de la presencia de un fenómeno localizado en la superficie. Para este caso la desviación estándar es de $3.90 \times 10^{-6} \text{mA/cm}^2$.

Al pasar el tiempo, el fenómeno que se presenta a las 4 horas de exposición sobre la amplitud de la señal es mayor; se observa un transitorio más amplio a lo largo de todo el intervalo de tiempo, teniendo en este caso una desviación estándar de $3.78 \times 10^{-6} \text{mA/cm}^2$, que en comparación a las 2 horas es mayor, lo que puede ser indicativo a la propagación del fenómeno localizado. Así mismo, se puede apreciar en que a las 6 horas el comportamiento de la serie de tiempo es muy similar, la desviación estándar en este caso es de $3.93 \times 10^{-6} \text{mA/cm}^2$ y se asume que la propagación del fenómeno localizado ha terminado, teniendo que a tiempos largos de exposición la amplitud en la intensidad de la señal será mayor y con un comportamiento más uniforme a lo largo de todo el tiempo debido a la presencia en mayor medida de fenómenos localizados.

b) Aluminio anodizado sin sellar

Por otro lado, en la figura 3.3 se presentan las series de tiempo para aluminio anodizado sin la aplicación de sellado; al igual que las figuras pasadas, primero se observa el comportamiento a las 2 horas de exposición donde la amplitud en la intensidad de la señal tiene un valor de 5.64×10^{-6} mA/cm² presentando un transitorio en un pequeño lapso de tiempo (400 a 500 segundos) asociándose a la nucleación de algún fenómeno localizado, y como dicho transitorio se manifiesta en ambas direcciones se asume que se presenta en ambos electrodos de trabajo.

La serie de tiempo a las 4 horas es muy diferente, para este caso comienza con una amplitud en la intensidad de la señal muy pequeña, que posteriormente cambia súbitamente presentando un pico característico de la propagación de dicho fenómeno previamente visualizado, esto en el intervalo de los 200 a 400 segundos. Al observar la serie de tiempo la amplitud de la señal es mucho menor en comparación a las 2 horas, teniendo un valor de 3.85×10^{-6} mA/cm².

Para el caso de lo registrado a las 6 horas de experimentación se observa una amplitud de señal mayor a la reportada a las 2 y 4 horas (7.03×10^{-6} mA/cm²) presentando un único transitorio en todo el intervalo de tiempo, lo cual es debido a que como la pieza no cuenta con sellado hay mayor número de defectos superficiales donde pueda nuclear y propagarse un fenómeno localizado, aumentando en gran medida la amplitud de la señal.

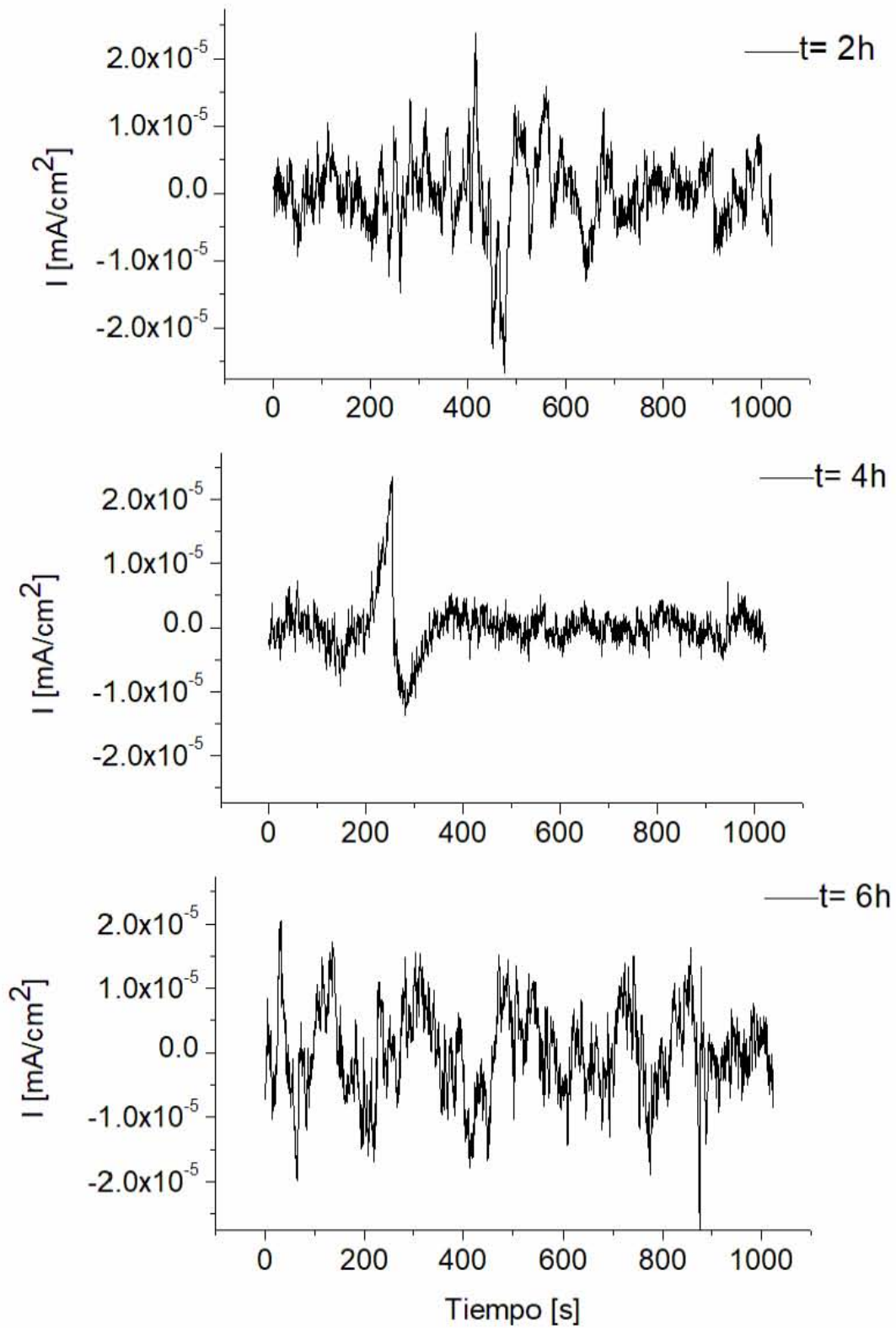


Figura 3.3 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio anodizado sin sellar

c) *Aluminio anodizado comparativo*

Una vez que se tiene un análisis temporal individual, se pretende estudiar la comparación entre probetas anodizadas con y sin sellado, para este caso únicamente analizando tiempos representativos que brinden información sobre la calidad del sellado, los cuáles son a las 2 y 6 horas de exposición presentados en la figura 3.4.

El principal propósito de aplicar el sellado es aumentar las resistencias obtenidas por el anodizado, evitando o disminuyendo así la localización de la corrosión mediante la formación de la bohemita que elimina o reduce la porosidad presente en la superficie, propiciando entonces una corrosión homogénea.

Para el caso de las probetas a las 2 horas de exposición podemos observar que la sellada presenta una amplitud en la intensidad de la señal menor y uniforme, teniendo un solo transitorio al final de la corrida, en comparación con la probeta que no se selló donde la amplitud es mayor en todo el intervalo de tiempo.

A las 6 horas de exposición este fenómeno es más notorio, ya que se observa una amplitud en la intensidad de la señal en corriente más pequeña y homogénea para la probeta con sellado frente a la que no se selló, ya que en esta última el transitorio es de mayor amplitud y se presentan picos en diferentes direcciones, lo que se traduce en la presencia de fenómenos localizados en ambos electrodos de trabajo.

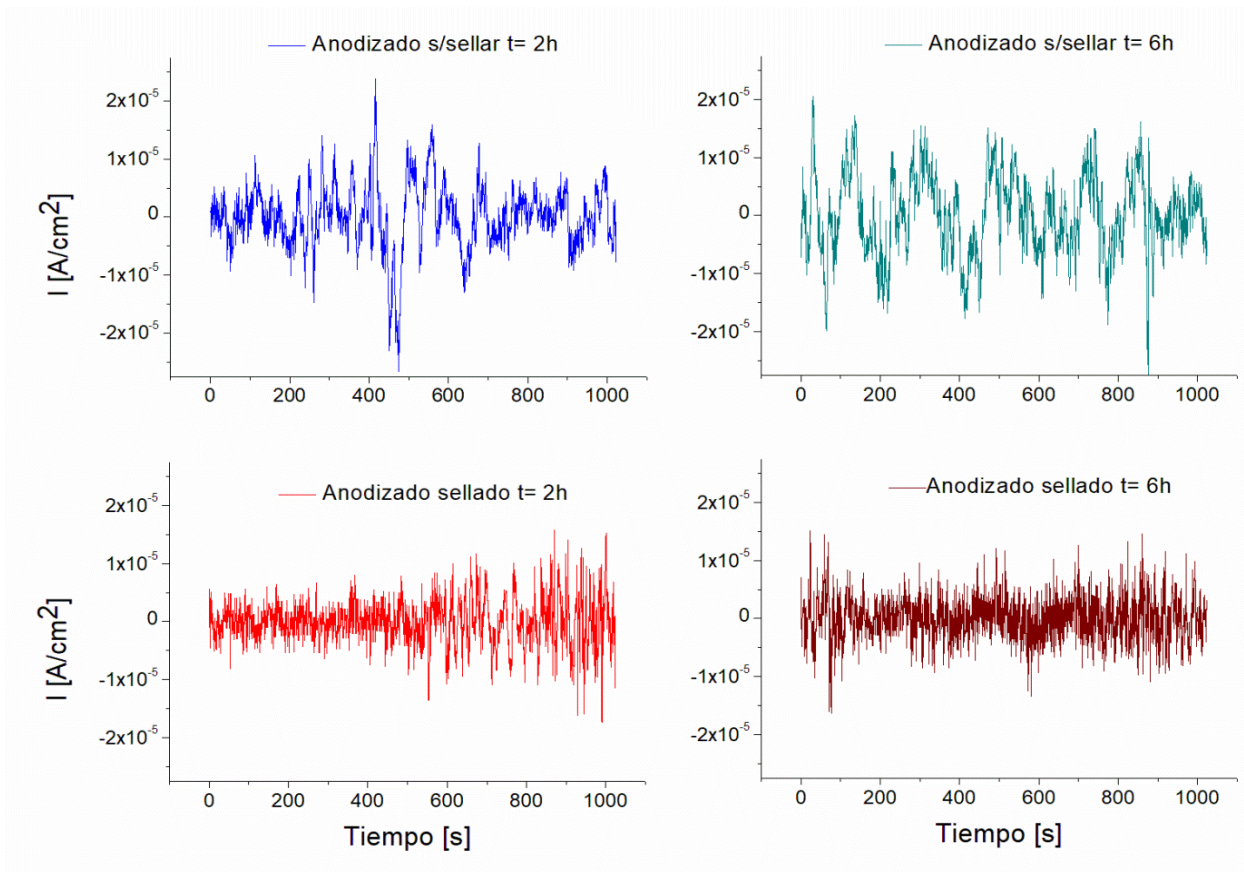


Figura 3.4 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio anodizado

Cuantitativamente se puede apreciar de mejor manera esta comparación en la tabla 3.1 donde se presentan los valores de desviación estándar.

Tabla 3.1 Valores estadísticos para probetas anodizadas.

Tiempo	Desviación estándar [mA/cm ²]	
	Anodizada sellada	Anodizada sin sellar
2 horas	3.90×10^{-6}	6.64×10^{-6}
6 horas	3.93×10^{-6}	7.03×10^{-6}

La desviación estándar es un buen indicativo de la calidad del sellado aplicado o no en probetas anodizadas; los valores son menores para anodizado sellado lo que indica una mayor cercanía entre los puntos de toda la serie de tiempo, frente al anodizado sin sellar que en este caso las fluctuaciones o transitorios fueron los encargados de elevar dicho valor. Teniendo entonces que mientras menores sean los valores de la desviación estándar la superficie se encontrará más uniforme y por lo tanto sellada.

Gracias al análisis anterior, se tiene entonces que las series de tiempo en corriente con remoción de tendencia son un buen indicativo para verificar que el sellado aplicado al aluminio anodizado se haya efectuado de manera exitosa, teniendo amplitudes mayores para el caso de probetas sin sellado y desviaciones estándar menores para probetas selladas.

iii. Series de tiempo en corriente de aluminio coloreado

a) Aluminio coloreado sellado

Ahora bien, en la figura 3.5 se presentan las series de tiempo en corriente para piezas de aluminio anodizado coloreado a las cuáles se les aplicó un sellado. En la parte superior se observa que a las 2 horas de exposición se presenta una amplitud uniforme teniendo transitorios en cortos intervalos de tiempo, los cuales se asocian a la nucleación sobre la superficie de algún fenómeno localizado. Para este caso el valor de la amplitud es de 1.12×10^{-5} mA/cm², en comparación con lo que ocurre a las 4 horas donde la amplitud en la intensidad de la señal tiene un valor de 1.24×10^{-5} mA/cm², siendo muy similares entre sí, por lo que el comportamiento en la serie de tiempo también hace referencia a una nucleación, teniendo la presencia de fluctuaciones significativas a partir de los 700s.

Todo esto culminando a las 6 horas, donde la amplitud en la intensidad es considerablemente menor teniendo un valor de 7.89×10^{-6} mA/cm², siendo un orden

de magnitud menor que las anteriores, debido a la propagación sobre la superficie de dichos fenómenos anteriormente nucleados.

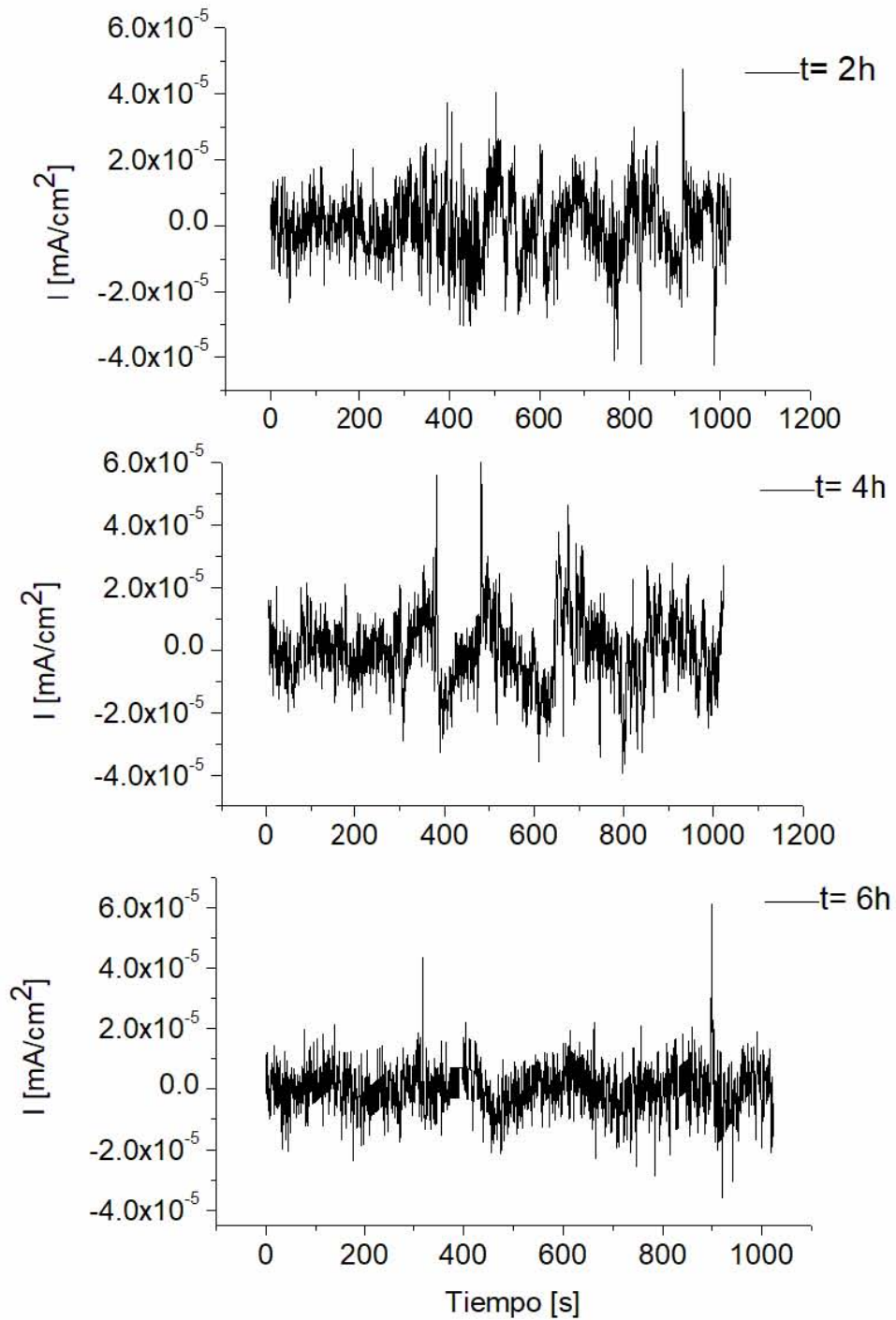


Figura 3.5 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio coloreado sellado

b) Aluminio coloreado sin sellar

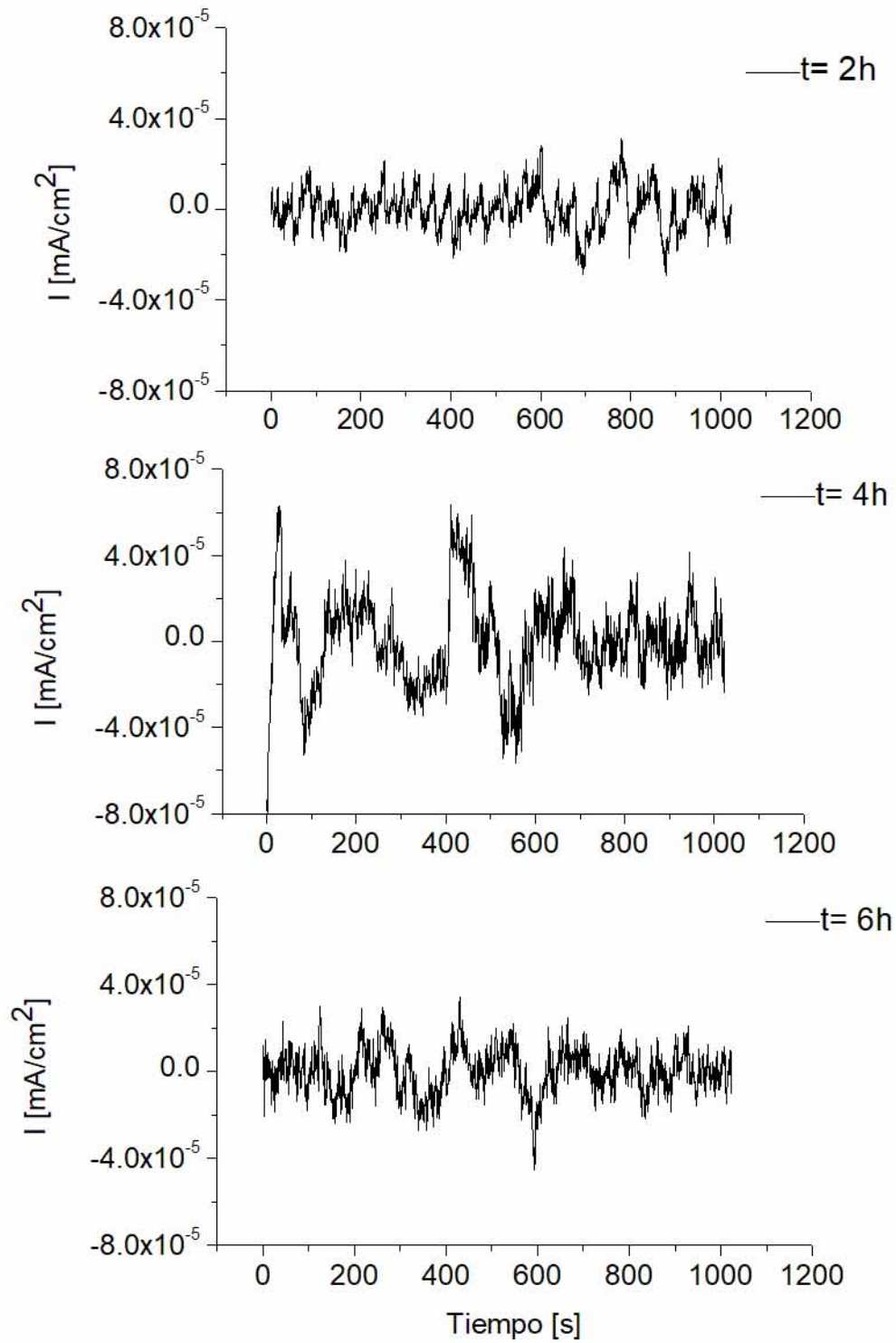


Figura 3.6 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio coloreado sin sellar

Una vez que se analizó la probeta sellada, en la figura 3.6 se muestran las series de tiempo en corriente para la probeta coloreada sin sellar; a las 2 horas podemos observar que la amplitud en la intensidad de la señal es muy uniforme durante todo el intervalo de tiempo ($\sigma=9.58 \times 10^{-6}$ mA/cm²) y no se presentan fluctuaciones ni alteraciones. Es hasta las 4 horas que aparecen transitorios con una amplitud mayor ($\sigma=2.05 \times 10^{-5}$ mA/cm²) desde los 0 hasta los 600s, para después regresar a valores cercanos a los iniciales, este comportamiento se asocia a la nucleación de fenómenos localizados en la superficie. Por último, el comportamiento a las 6 horas de exposición se visualiza homogéneo con una desviación estándar de 1.05×10^{-5} mA/cm² durante todo el intervalo de la prueba, la cual es menor que en el tiempo pasado, lo que indica la propagación del fenómeno antes nucleado.

c) Aluminio coloreado comparativo

Las series de tiempo pueden ser comparadas entre sí para obtener información sobre la calidad del sellado que presenta la pieza y las diferencias (en términos de amplitud en la intensidad de la señal) que se observan en función al tiempo de exposición.

La figura 3.7 muestra dicha comparación a dos diferentes tiempos de exposición para probetas coloreadas. A las 2 horas se observa que para la probeta coloreada sellada presenta una amplitud en la intensidad de la señal muy parecida a la probeta coloreada sin sellar, presentando fluctuaciones muy pequeñas. Mientras tanto, a las 6 horas de exposición se observa claramente que dicha amplitud es mayor para la probeta sin sellado, lo cual indica que en esta pieza la nucleación y propagación de fenómenos localizados es mucho más susceptible frente a la probeta sellada que no presenta transitorios tan marcados.

En la tabla 3.2 se observan los valores de la desviación estándar de las cuatro series de tiempo; para la probeta coloreada sellada disminuyó su amplitud de

señal en comparación a la probeta sin sellado, como se había comentado anteriormente, la desviación estándar indica que tan homogénea se encuentra la superficie del anodizado, por lo que entre más pequeña sea, la superficie será menos porosa y esto indicará que se encuentra sellada, en comparación a valores más altos que indicarían una superficie más heterogénea y por consiguiente, sin sellado.

Tabla 3.2 Valores estadísticos para probetas coloreadas.

Tiempo	Desviación estándar [mA/cm²]	
	Coloreada sellada	Coloreada sin sellar
2 horas	1.12×10^{-5}	9.58×10^{-6}
6 horas	7.89×10^{-6}	1.05×10^{-5}

Se reafirma que el análisis de las series temporales en corriente con remoción de tendencia son un buen indicativo para comprobar que la superficie haya recibido un sellado, teniendo amplitudes en la intensidad de la señal más grandes para probetas sin sellado y desviaciones estándar más pequeñas para probetas selladas.

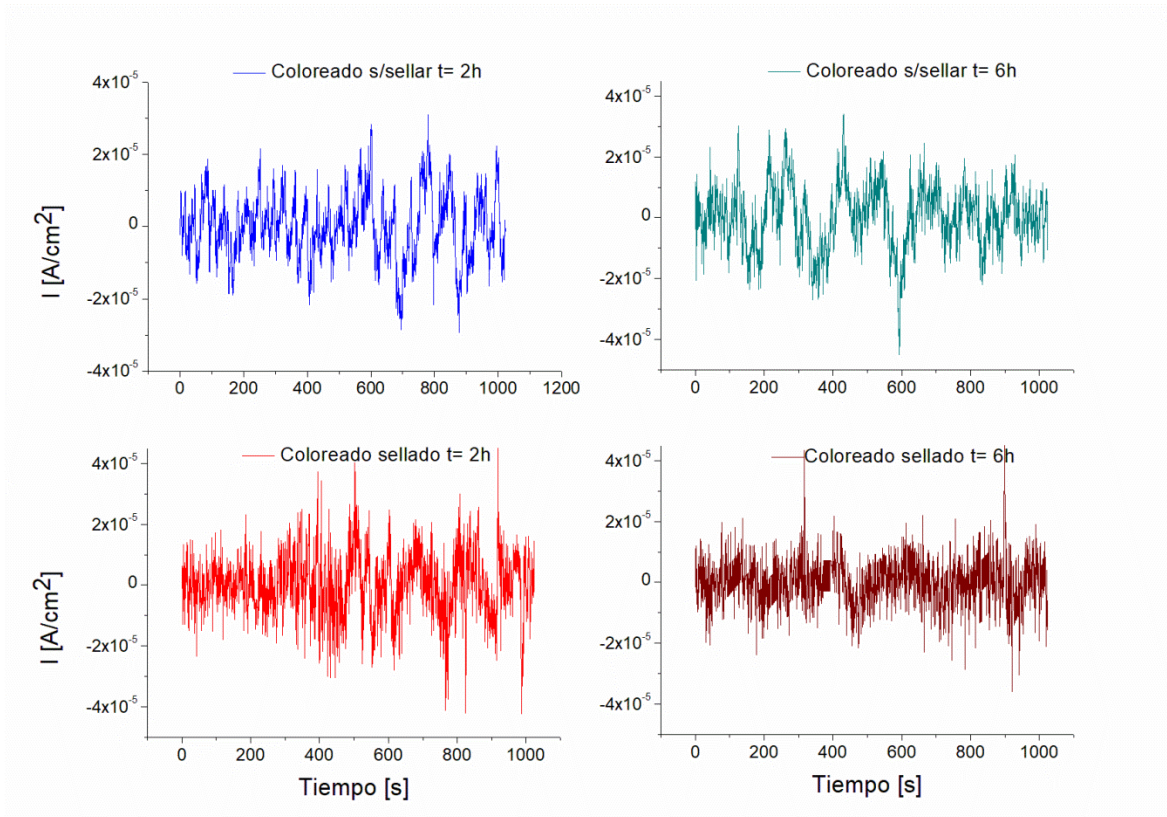


Figura 3.7 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para aluminio coloreado

iv. Series de tiempo en corriente para probetas selladas

Por otro lado, se pretende estudiar el comportamiento del sellado en probetas anodizadas frente a las coloreadas, para determinar el comportamiento que presenta el anodizado al colorearse.

En la figura 3.8 se presentan las series de tiempo a las 2 y 6 horas de exposición; en la parte superior izquierda se muestra lo referente a las 2 horas para la probeta anodizada la cual en comparación a la coloreada (inferior izquierda) presenta una amplitud en la intensidad de la señal menor, si bien ambas presentan transitorios en cortos intervalos de tiempo, en la probeta coloreada es mucho mayor que la anodizada. Mismo comportamiento se observa a las 6 horas; la amplitud en la intensidad de la señal en corriente es mayor para la probeta coloreada

presentando fluctuaciones y propagación de algún fenómeno superficial localizado, mientras que la probeta anodizada tiene un comportamiento más uniforme a lo largo de la prueba.

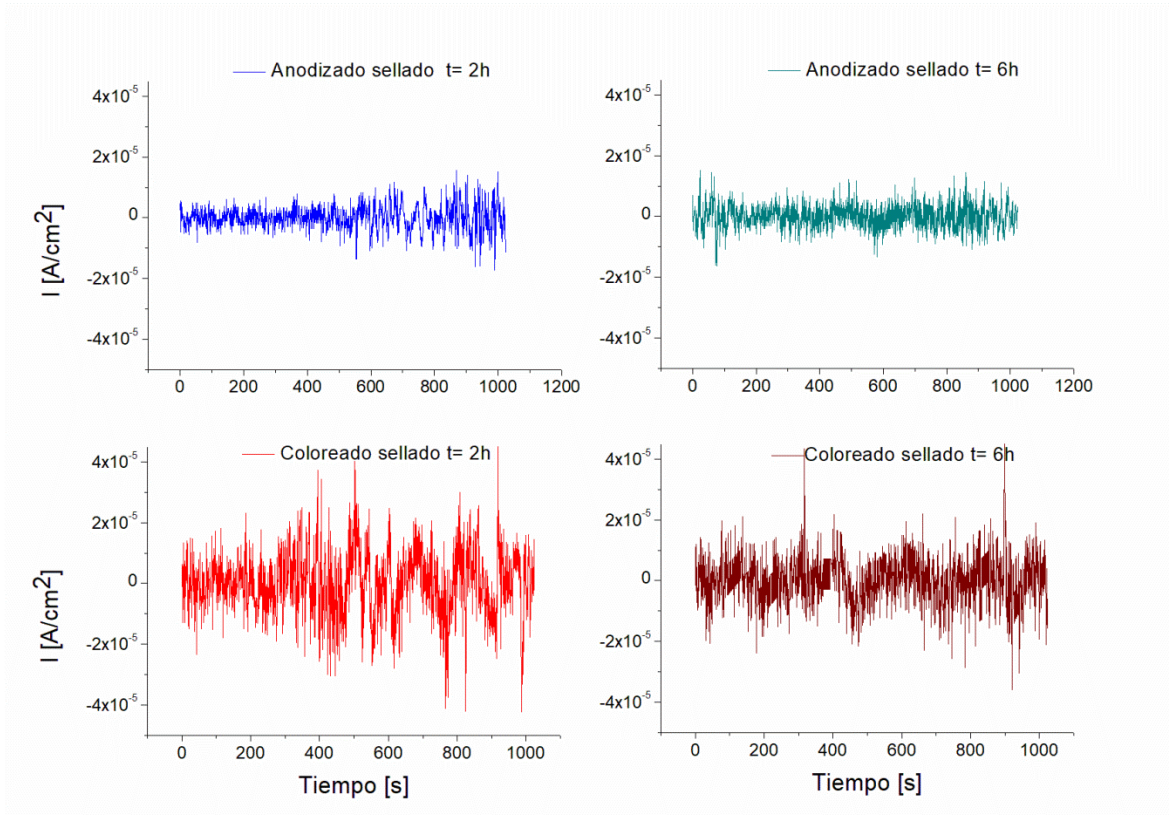


Figura 3.8 Series de tiempo en corriente con remoción de tendencias para probetas selladas (anodizada y coloreada)

Al sellar la capa de óxidos se aísla la superficie del aluminio anodizado, homogeneizando la rugosidad del mismo evitando tener puntos de nucleación de picaduras por lo que la respuesta en series de tiempo se ve reflejada en una amplitud pequeña, lo que implicaría entonces que el colorear las piezas con colorante orgánico a base de anilina propicia una mayor desviación estándar, siendo más susceptibles a que se presenten picaduras metaestables a cortos y largos tiempos de exposición. Dicho colorante compromete la formación e hidratación homogénea del óxido y a su vez la uniformidad de la superficie porosa.

v. Análisis estadístico

Una vez que se analizaron los registros emitidos por ruido electroquímico mediante el dominio temporal, se procede a realizar un análisis estadístico utilizando parámetros importantes como la media y la descripción de la desviación estándar en potencial y corriente (con y sin remoción de tendencias) para calcular la resistencia de ruido (R_n) y el índice de localización (IL), los cuales brindan información acerca del comportamiento resistivo y el tipo de mecanismo de corrosión presente en la capa pasiva.

a) Resistencia de ruido (R_n)

La resistencia de ruido (R_n) se define como el cociente entre las desviaciones estándar con remoción de tendencia de voltaje y corriente. Al tratarse de una resistencia, se espera que las probetas con un peor acabado superficial tengan una oposición al paso del flujo más bajas, lo que implicaría que no se encuentren selladas, mientras que ésta irá en aumento si el anodizado se efectuó de manera correcta y se encuentra sellado.

Se muestra en la figura 3.9 el gráfico del logaritmo de la resistencia de ruido (R_n) en función del tiempo para cada probeta; se parte de la probeta testigo, la cual tiene la resistencia más baja, debido a que no cuenta con ningún recubrimiento superficial teniendo un área efectiva de contacto mayor para el paso de la densidad de corriente y por consiguiente una baja resistencia.

Conforme aumenta el aislamiento aumenta la resistencia de ruido, teniendo valores mayores en probetas selladas frente a las que no se sellaron, gracias a la función principal del sellado, que como se ha comentado, es cerrar todas las porosidades o cavidades que se presentan como consecuencia del anodizado teniendo superficies más homogéneas, con menor área efectiva de contacto y aumentando sus propiedades.

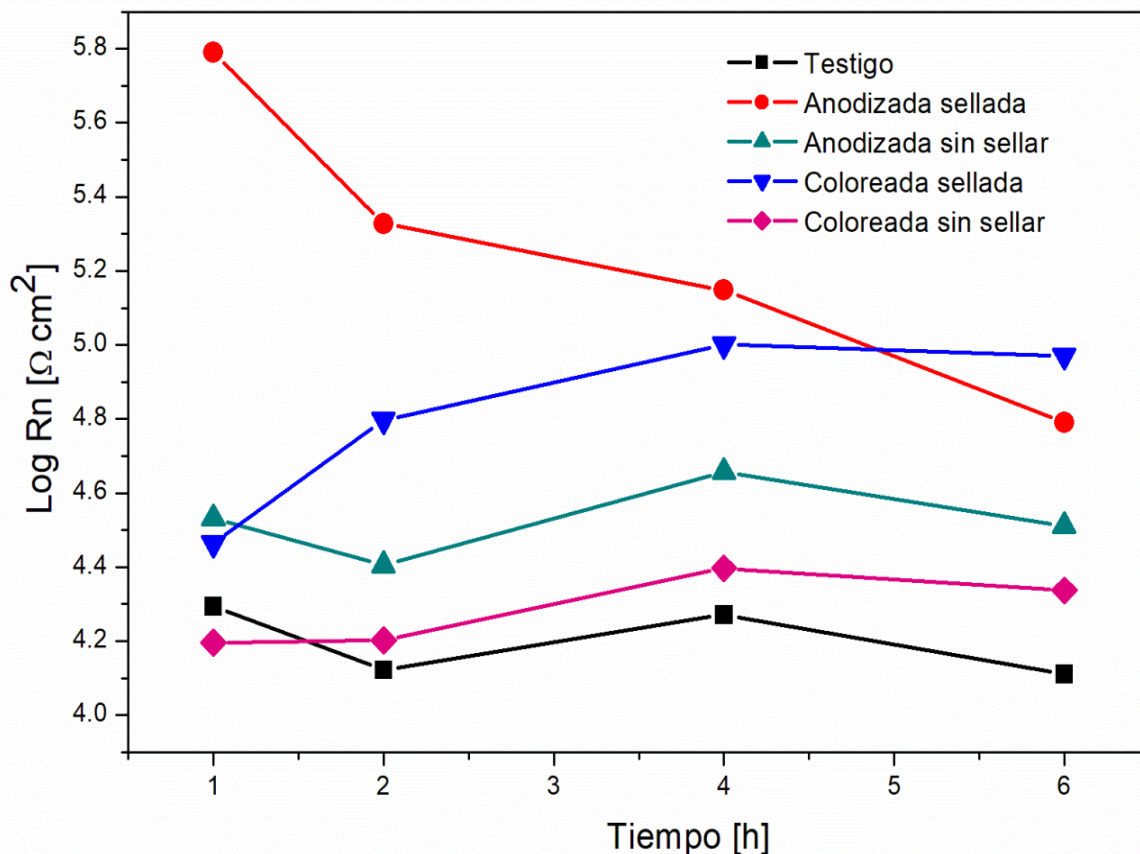


Figura 3.9 Evolución del logaritmo de la resistencia de ruido (R_n)

Cabe mencionar que las probetas coloreadas tienen una resistencia de ruido media, esto sucede porque el colorante es a base de anilina y no permite que el sellado del anodizado se realice de manera completa debido al gran tamaño de las moléculas, dejando una superficie parcialmente sellada con poros susceptibles a presentar corrosión localizada.

La tabla 3.3 muestra los valores obtenidos de $\log R_n$ a las distintas condiciones de trabajo; se tiene que con el paso de tiempo para la probeta testigo los cambios no son muy significativos teniendo un promedio de $4.16 \Omega\text{cm}^2$.

Un comportamiento parecido presenta la probeta coloreada sin sellar teniendo valores de $\log R_n$ que oscilan entre los 4.19 a los $4.33\Omega\text{cm}^2$, siendo ligeramente

mayores al material al desnudo. Continuando con la probeta anodizada sin sellar que tiene un intervalo mayor que va de 4.53 a 4.65 Ωcm^2 .

Tabla 3.3 Valores de log Rn a las distintas condiciones evaluadas.

Tiempo / h	Log Rn / Ωcm^2				
	Testigo	Anodizada sellada	Anodizada sin sellar	Coloreada sellada	Coloreada sin sellar
1	4.29	5.78	4.53	4.46	4.19
2	4.12	5.32	4.40	4.79	4.20
4	4.27	5.14	4.65	5.00	4.39
6	4.11	4.79	4.51	4.97	4.33

Mientras que las probetas sin sellado tienen un valor promedio cercano a los $4\Omega\text{cm}^2$, las probetas que se sellaron están cercanas a los $5\Omega\text{cm}^2$, esto se debe a que la hidratación que sufre la alúmina al momento de aplicar el sellado, transformándola en bohemita, empareja la superficie y aumenta su resistencia, teniendo un área de contacto efectiva menor. Para la probeta anodizada sellada se tiene un valor promedio de $5.26\Omega\text{cm}^2$ y la coloreada sellada $4.80\Omega\text{cm}^2$, comprobando nuevamente que el colorear las piezas compromete el sellado y en este caso, brinda una menor resistencia al material.

b) Índice de localización (IL)

Otro de los parámetros estudiados es el índice de localización (IL), el cual se define como la relación que existe entre la desviación estándar con remoción de tendencia y la raíz cuadrada de la media cuadrática de las fluctuaciones en corriente, se puede utilizar como parámetro para determinar el mecanismo de corrosión presente y monitorear su evolución respecto al tiempo.

El índice de localización puede tomar valores entre 0 y 1; en intervalos de 1 a 0.1 el mecanismo de corrosión presente será localizado, para 0.1 a 0.01 el mecanismo será mixto y de 0.01 a 0.001 será homogéneo[21].

Entonces si la película de óxido fue sellada el valor del índice de localización será menor de 0.01 y como consecuencia el mecanismo de corrosión será homogéneo.

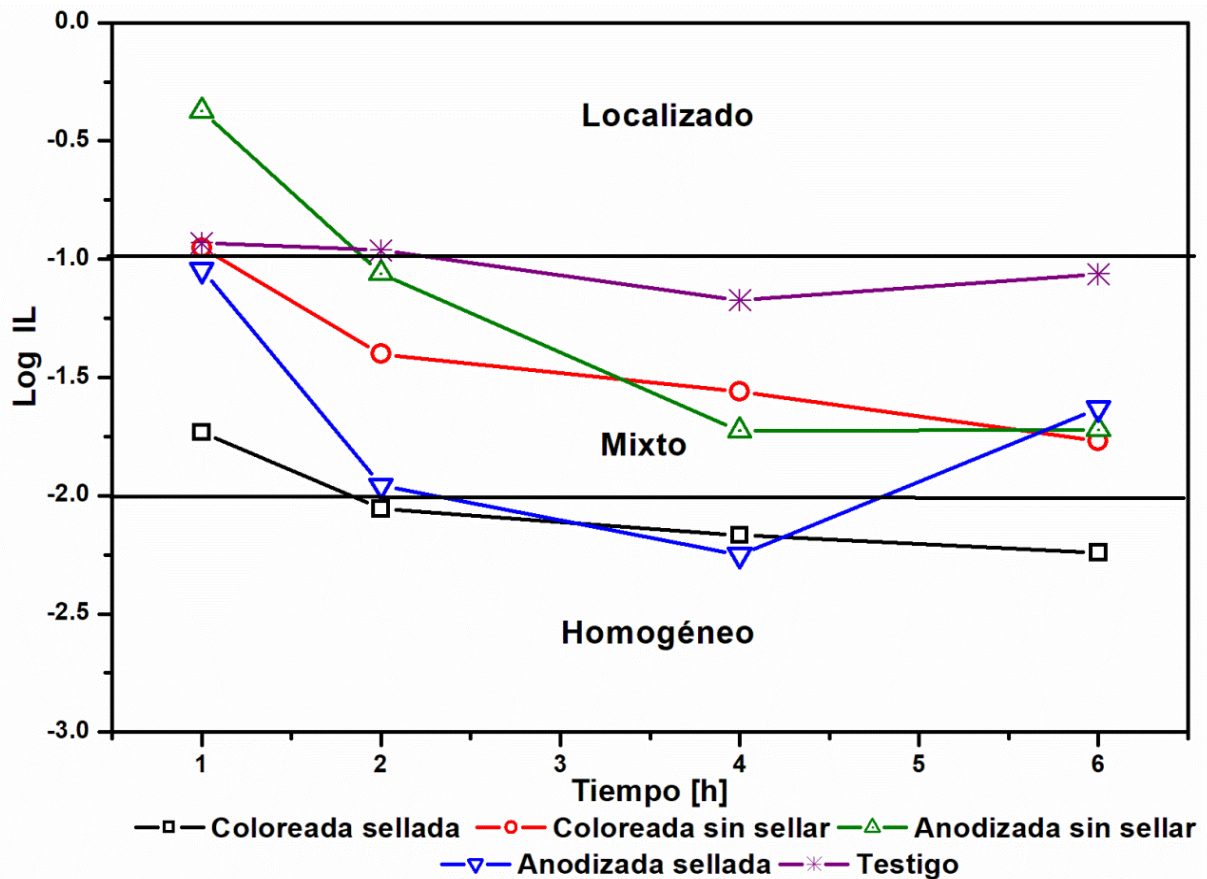


Figura 3.10 Evolución del logaritmo del índice de localización (IL)

Se presenta en la figura 3.10 la evolución del logaritmo del índice de localización con respecto al tiempo de exposición, indicando el mecanismo de corrosión que se presenta. Para 1 hora de exposición se visualiza que las probetas anodizada sellada y coloreada sellada comienzan con valores intermedios indicando que el mecanismo de corrosión presente es de tipo mixto y conforme transcurre el tiempo el valor se vuelve más negativo, llegando a valores típicos de un mecanismo homogéneo. La respuesta obtenida en la superficie hace referencia a una capa pasiva la cual presenta un mecanismo homogéneo, evitando la nucleación de picaduras. Este efecto se ve incrementado en la superficie de la probeta testigo debido a que carece de capa pasiva que lo proteja de la corrosión, presentando un mecanismo más mixto que tiende a ser localizado durante todo el intervalo de evaluación.

Para las probetas que no cuentan con un sellado el mecanismo de corrosión comienza más localizado teniendo valores de logaritmo de índice de localización más positivos, los cuales se mantienen con el transcurrir del tiempo terminando en un mecanismo mixto, se espera que la superficie de la capa pasiva tenga mayores conglomerados de picaduras, mismas que nuclearon en los poros o cavidades generadas por el colorante aplicado y a la ausencia del sellado.

Tabla 3.4 Valores de Índice de localización a las distintas condiciones evaluadas.

Tiempo [h]	Índice de localización				
	Testigo	Anodizada sellada	Anodizada sin sellar	Coloreada sellada	Coloreada sin sellar
1	0.1173	0.0901	0.4226	0.0185	0.1118
2	0.1091	0.0110	0.0868	0.0088	0.0397
4	0.0671	0.0056	0.0188	0.0068	0.0275
6	0.0866	0.0234	0.0190	0.0057	0.0170

La tabla 3.4 presenta los valores referentes al índice de localización; la probeta testigo tiene los valores más grandes ubicándose en un principio en un mecanismo localizado (0.1173 y 0.1091) sin tener muchas variaciones con respecto a los puntos que se ubican en un mecanismo mixto (0.0671 y 0.0866) comprobando que el material al desnudo es más susceptible a presentar corrosión localizada por picaduras.

Entre las probetas que se anodizaron, la que se selló presenta valores más cercanos a cero que van de 0.0901 a 0.0056 alcanzando a ubicarse en la zona propia de un mecanismo homogéneo, frente a la probeta sin sellar teniendo un intervalo de 0.4236 a 0.0190 ubicándose en la zona de un mecanismo mixto-localizado. Por otro lado, las probetas coloreadas presentan esta misma tendencia; al aplicarse un sellado el intervalo va de 0.0185 a 0.0057 situándose en la zona de un mecanismo homogéneo en comparación a la probeta sin sellado que únicamente se ubicó en un mecanismo mixto (0.1118 a 0.0170).

Si el tiempo de exposición aumentara, la tendencia diría que las probetas que no tienen sellado presenten más rápido un mecanismo de corrosión localizada frente a las probetas que sí se sellaron, que también lo presentarían únicamente que tardarían más.

3.2 Validación del sellado por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para validar los resultados obtenidos mediante la técnica de ruido electroquímico se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica a las mismas condiciones evaluadas. Se presenta en la figura 3.11 los diagramas de Nyquist a los diferentes tiempos de exposición.

Se observa a las 2 horas, el cambio en la impedancia en función del sellado del aluminio anodizado, dando una respuesta más capacitiva a la probeta anodizada sellada seguida de la coloreada sellada, este resultado apoya el análisis previamente expuesto en ruido electroquímico. Cuando el aluminio anodizado es coloreado disminuye la respuesta aislante característica de un anodizado sellado dando como resultado que el agregar un colorante orgánico base anilina compromete la formación homogénea del óxido. Cuando no se realizó el sellado, la impedancia disminuye drásticamente y la respuesta depende solamente de las características resistivas de capa formada sobre la superficie, teniendo una respuesta más alta para la probeta anodizada sin sellar sobre la coloreada sin sellado.

Posteriormente a las 4 horas de exposición, todas las probetas presentan la misma tendencia que el tiempo anterior; la probeta anodizada sellada muestra una respuesta más capacitiva, seguida de igual forma de la probeta coloreada sellada. En este caso en comparación al tiempo anterior, los gráficos están más desplazados hacia la derecha repercutiendo de manera directa en el sellado de las probetas, disminuyendo su capacidad aislante debido al mayor tiempo de exposición. Para las probetas que no se sellaron las tendencias son de la misma forma, la impedancia es mucho menor con el paso del tiempo y al no tener sellado hay un mayor flujo de electrones hacia la interfase metálica teniendo una respuesta más resistiva.

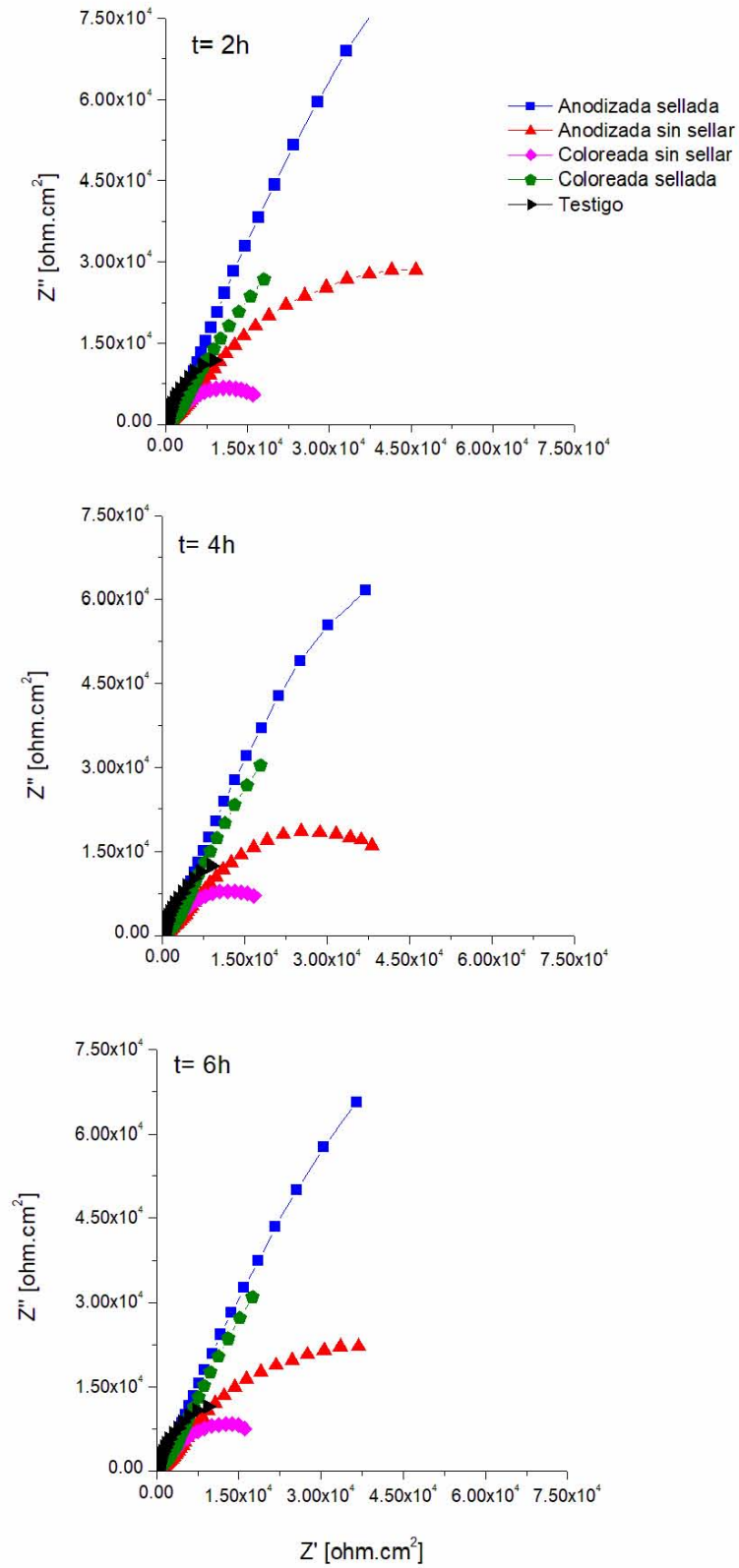


Figura 3.11 Diagramas de Nyquist a distintos tiempos de exposición

Por último, a las 6 horas el comportamiento que presenta el diagrama es el mismo observado en los tiempos anteriores; la probeta con mayor impedancia es la anodizada sellada, seguida de la coloreada sellada, pasando a las probetas sin sellado, anodizada y por último coloreada.

La inclusión de los diagramas de Nyquist y su interpretación validan el análisis obtenido por ruido electroquímico; el aplicar el sellado en probetas de aluminio anodizado incrementa su comportamiento como una capa aislante (capacitivo) al cerrar porosidades y cavidades propias del anodizado, así como el utilizar un colorante orgánico compromete la formación homogénea del óxido y por ende las propiedades disminuyen.

i. Parámetros electroquímicos obtenidos de circuitos eléctricos equivalentes

Gracias a la analogía por circuitos eléctricos equivalentes se pueden obtener parámetros para la evaluación tanto de la capa pasiva como lo que ocurre en la interfase electrolito-metal. El análisis siguiente comprende únicamente las probetas anodizadas para validar el sellado (asumiendo que las probetas coloreadas siguen este mismo comportamiento), bajo norma ASTM B457 “Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum” teniendo que para superficies selladas se requieren valores de capacitancia del orden $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [22].

Tabla 3.5 Parámetros electroquímicos obtenidos por simulación de circuitos equivalentes para probetas anodizadas

	Tiempo [h]	R _{po} [Ω]	Q _{óxido} [F.s]	n ₁	R _{tc} [Ω]	Q _{doble capa} [F.s]	n ₂
Anodizada sellada	1	5 160	9.63x10 ⁻⁷	0.726	615 286	9.63x10 ⁻⁶	0.726
	2	4 870	6.12x10 ⁻⁷	0.811	135 072	9.24x10 ⁻⁶	0.712
	4	6 770	7.87x10 ⁻⁷	0.829	692 428	1.08x10 ⁻⁵	0.742
	6	4 006	6.09x10 ⁻⁷	0.867	439 387	1.22x10 ⁻⁵	0.734
Anodizada sin sellar	1	16 055	3.53x10 ⁻⁶	0.990	77 874	1.39x10 ⁻⁵	0.604
	2	25 288	1.82x10 ⁻⁶	0.687	71 805	1.87x10 ⁻⁵	0.578
	4	25 875	1.98x10 ⁻⁵	0.840	78 529	3.18x10 ⁻³	0.669
	6	1 913	2.06x10 ⁻⁵	0.708	81 732	2.47x10 ⁻³	0.584

En la tabla 3.5 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos por la simulación de circuitos equivalentes; se tiene la resistencia de poros la cual es mayor para la probeta anodizada sin sellar, ya que al no aplicarse el sellado se tiene mayor cantidad de defectos superficiales por donde la corriente puede fluir aumentando así la resistencia de poros al tener mayor área de poros.

Por otro lado, los valores de resistencia a la transferencia de carga son mayores para las probetas que fueron selladas, ya que la oposición al flujo de corriente hasta la interfase metálica se incrementa al disminuir los defectos de la película.

Al observar los gráficos de Nyquist (fig. 3.11) se nota que las probetas no presentan una respuesta de un capacitor ideal, por lo que se recurre al uso de un elemento de fase constante (denominado Q) que es una aproximación de capacitor ideal el cual, junto con n, ayuda a determinar el grado de depresión que presenta dicho capacitor. A altas frecuencias la respuesta que se obtiene depende únicamente de la resistencia del electrolito (10⁴ Hz), sin embargo, conforme disminuye la frecuencia se presentan la respuesta del óxido (10³ Hz) y en bajas frecuencias (10¹ Hz) la interfase metálica. Al ser el óxido de aluminio una capa

aislante con propiedades dieléctricas, el comportamiento que presenta es más capacitivo, acumulando y disipando la corriente antes de que se tenga una respuesta en la interfase, es por esto que la $Q_{\text{óxido}}$ disminuye la salida de corriente para la pieza anodizada sellada, debido a que presenta menor cantidad de sitios donde la corriente pueda pasar antes de ser disipada por ser un recubrimiento muy compacto.

Lo mismo sucede con $Q_{\text{doble capa}}$, la cual brinda información sobre la capa pasiva, entre más pequeña sea se tendrá menor cantidad de defectos superficiales y se asume que el sellado permanece. Para el caso de la probeta anodizada sellada se tiene un orden de magnitud de $10^{-6} - 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por lo que se asocia a un sellado vigente, mientras que la probeta anodizada sin sellar tiene órdenes de magnitud de $10^{-5} - 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y se asocia a la pérdida del sellado en la pieza.

ii. Diagrama de Nyquist para probetas selladas

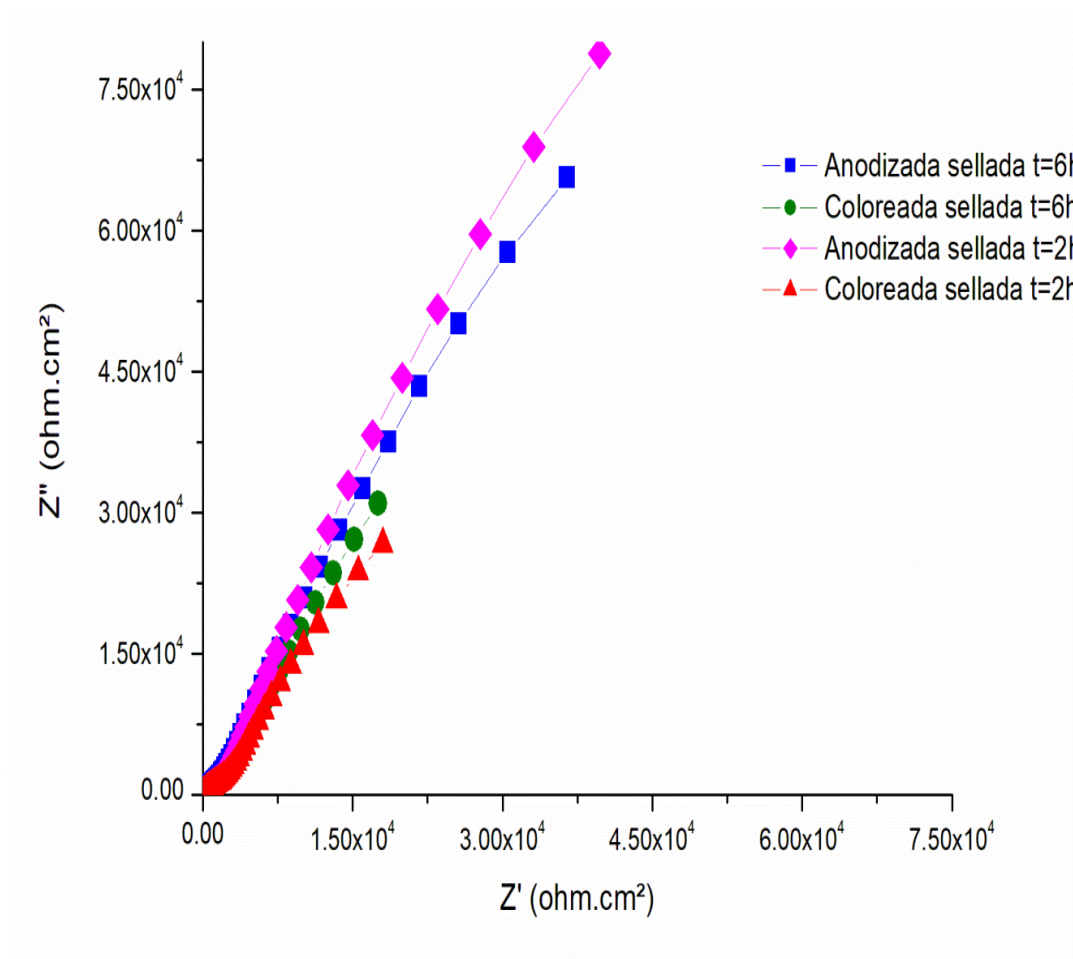


Figura 3.12 Diagrama de Nyquist comparativo de probetas selladas

Por último, se presenta el diagrama de Nyquist para probetas que se sellaron (fig. 3.12) analizando con respecto al tiempo; la curva color rosa indica la impedancia de la probeta anodizada sellada a las 2 horas de exposición la cual es mayor en comparación a la curva azul referente a la misma probeta a 6 horas de exposición, teniendo que a mayor tiempo de exposición la impedancia disminuye, tomando un comportamiento más resistivo al disminuir el aislamiento del óxido por formación de picaduras. La probeta coloreada presenta una tendencia similar, teniendo en este caso una mayor impedancia a las 6 horas de exposición (curva verde) en comparación a lo reportado a las 2 horas (curva roja), por lo que se asume que

para esta probeta el sellado no se efectuó de manera exitosa debido al colorante añadido.

3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie del anodizado se presentan a continuación.

i. Micrografías de probetas anodizadas

Para las probetas anodizadas selladas (figura 3.13) la distribución de la corrosión es de manera aleatoria, no se visualiza el límite de grano sobre la superficie y las picaduras presentan un tamaño y morfología irregular. El sellado de las piezas provoca que la superficie metálica este aislada por el óxido compacto, lo que refleja un ataque localizado y es por esta razón que no se visualiza el límite de grano.

Ahora bien, en la figura 3.14 se presentan las micrografías que se tomaron de la superficie de la probeta anodizada sin sellar; a 500x se observa que el anodizado sí presenta una delimitación del grano, ya que al no sellar el anodizado se tiene una capa de óxido heterogénea, siendo más grande en espesor en unas zonas con respecto a otras y es por esto que en las fronteras de grano (que son concentradores de esfuerzos) se tiene un comienzo de nucleación de picaduras, las cuales tampoco presentan un tamaño ni morfología definida.

En comparación a la probeta sellada, la densidad de picaduras es muy similar, sin embargo su ubicación es diferente, siendo de manera aleatoria para la probeta sellada y en los límites de grano para la que no se selló. Al no aplicarse el sellado, se tiene un ataque más homogéneo debido a que la superficie cuenta con menor área aislada y la densidad de corriente, que es un flujo, pasa más fácilmente por la superficie.

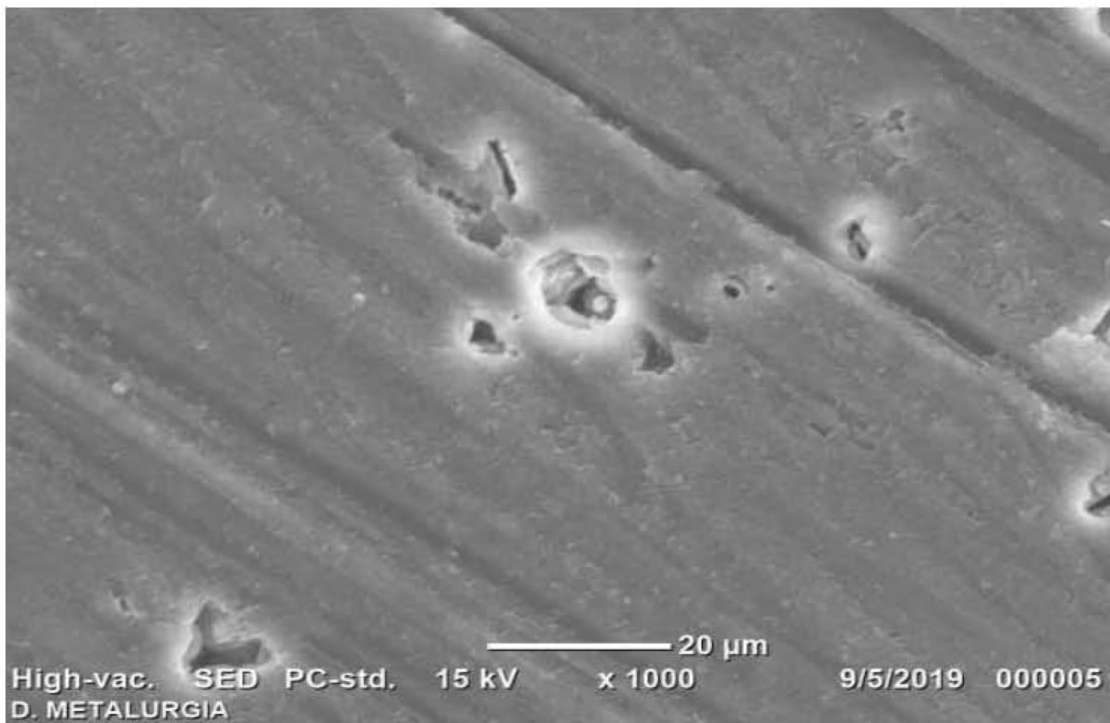
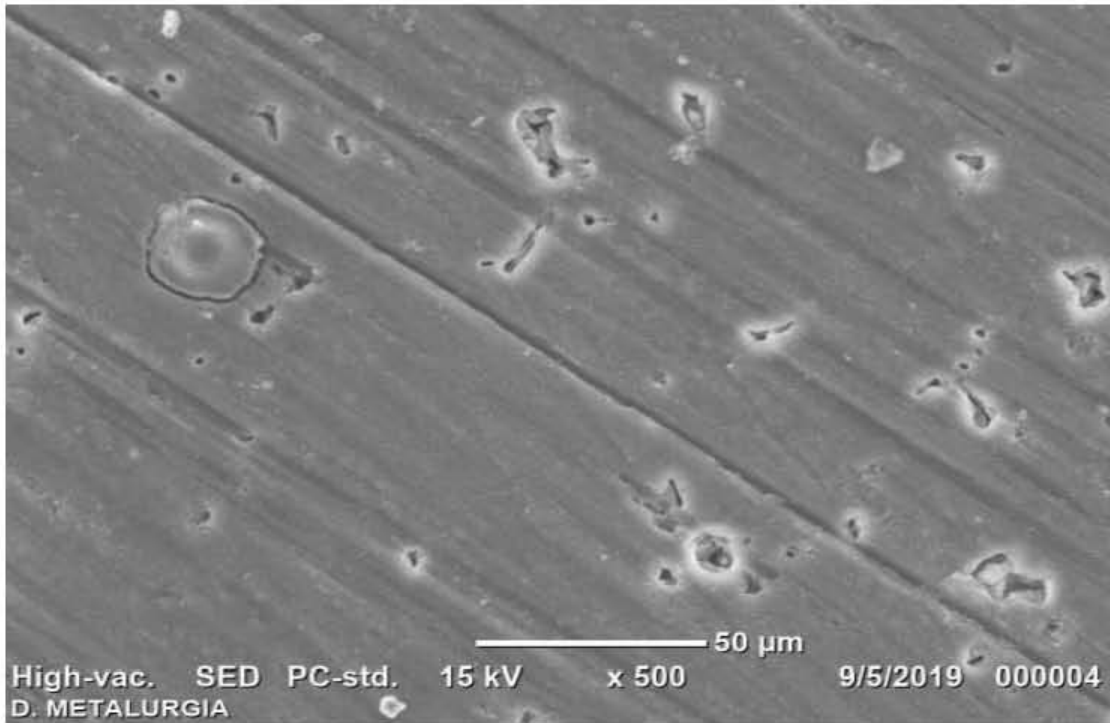


Figura 3.13 Micrografías de aluminio anodizado sellado al término de la prueba de ruido electroquímico

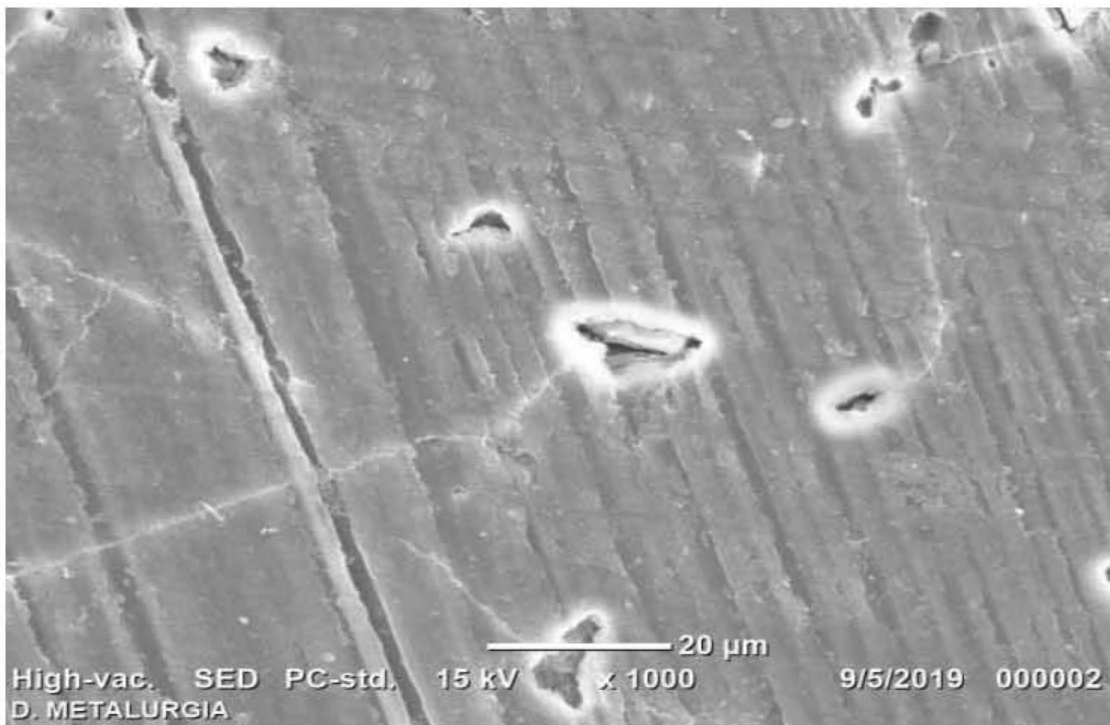
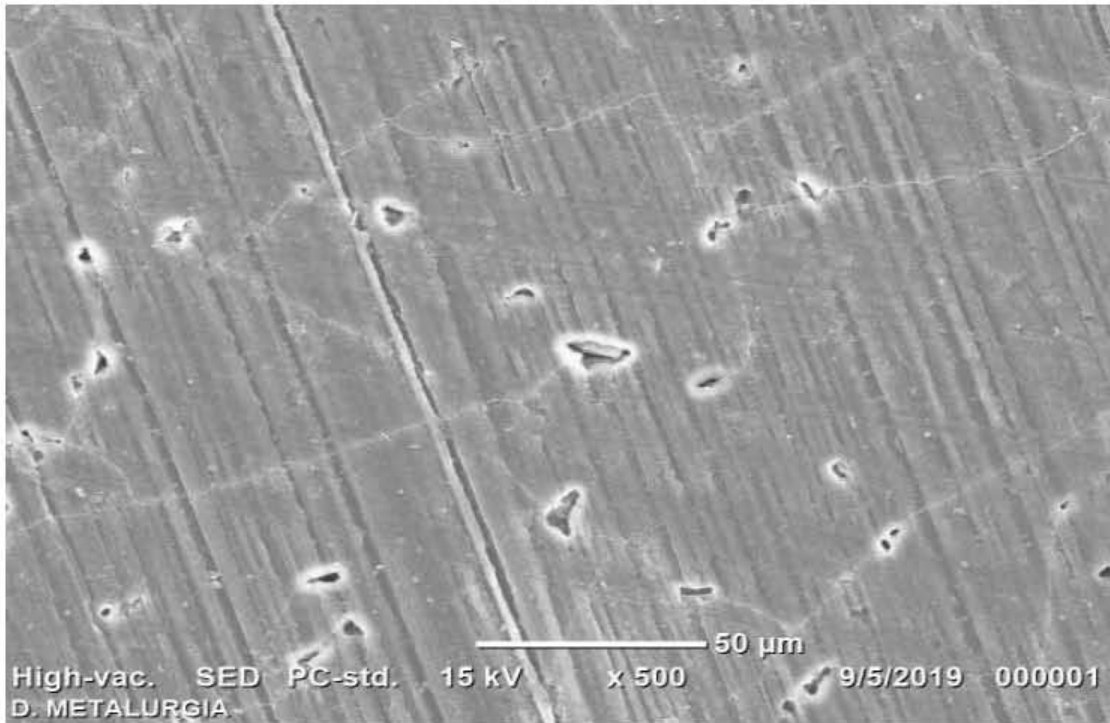


Figura 3.14 Micrografías de aluminio anodizado sin sellado al término de la prueba de ruido electroquímico

ii. Micrografías de probetas coloreadas

En la figura 3.15 se presentan a diferentes aumentos lo referente a la superficie de la probeta coloreada sellada al término de la prueba de ruido electroquímico; a 500x se observa tenuemente la delimitación del grano teniendo nucleación de picaduras en éste mismo, a 1000x se visualiza de mejor forma el grano y las picaduras, siendo éstas también de tamaño y forma no definida.

En la probeta anodizada sellada (figura 3.13) no se visualizaba el límite de grano gracias a que el sellado aplicado fortalecía la capa de óxidos logrando una película homogénea, compacta y aislante; en este caso sí se observa, aunque la pieza también cuente con sellado, rectificando entonces que el colorante utilizado, compromete en gran medida tanto el sellado de la superficie como el aislamiento de la misma.

Finalmente se tienen las micrografías tanto a 500x como a 1000x de la probeta coloreada sin sellar; para este caso el límite de grano es más visible que en la probeta sellada, como se dijo anteriormente el colorante utilizado compromete tanto la formación del óxido y si aunado a eso no se aplica sellado, se tiene una superficie heterogénea con muchas cavidades y porosidades comprometiendo el poder aislante de la capa pasiva. Las picaduras se observan también en los límites de grano con la misma morfología y rango de tamaños que las probetas pasadas.

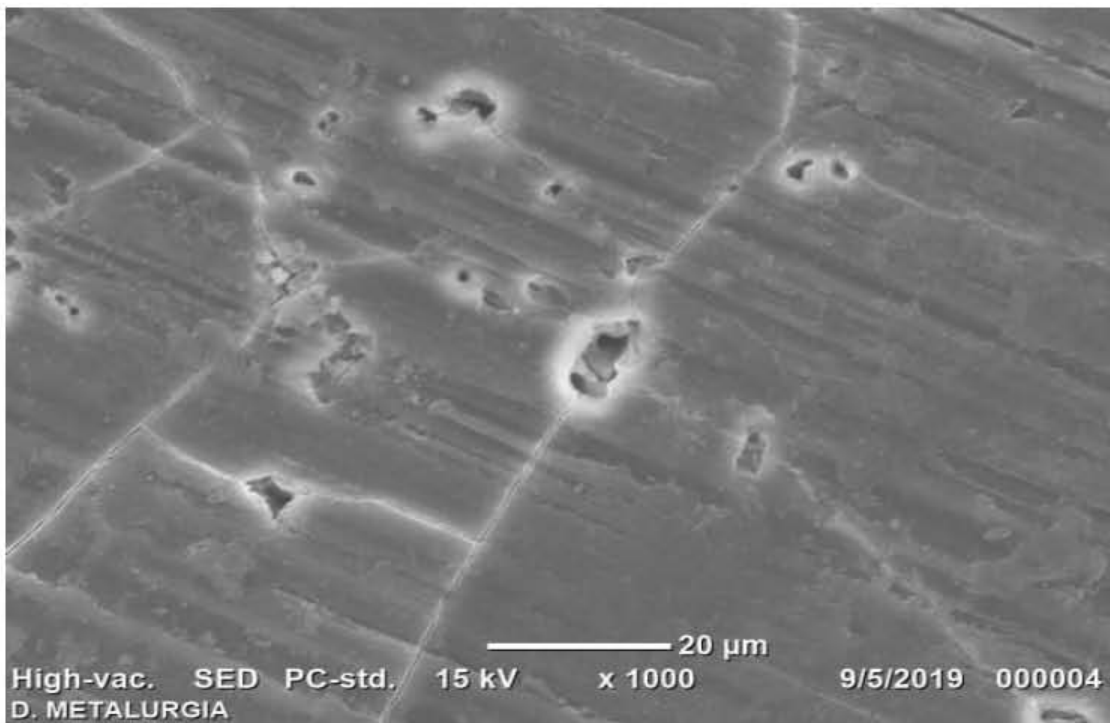
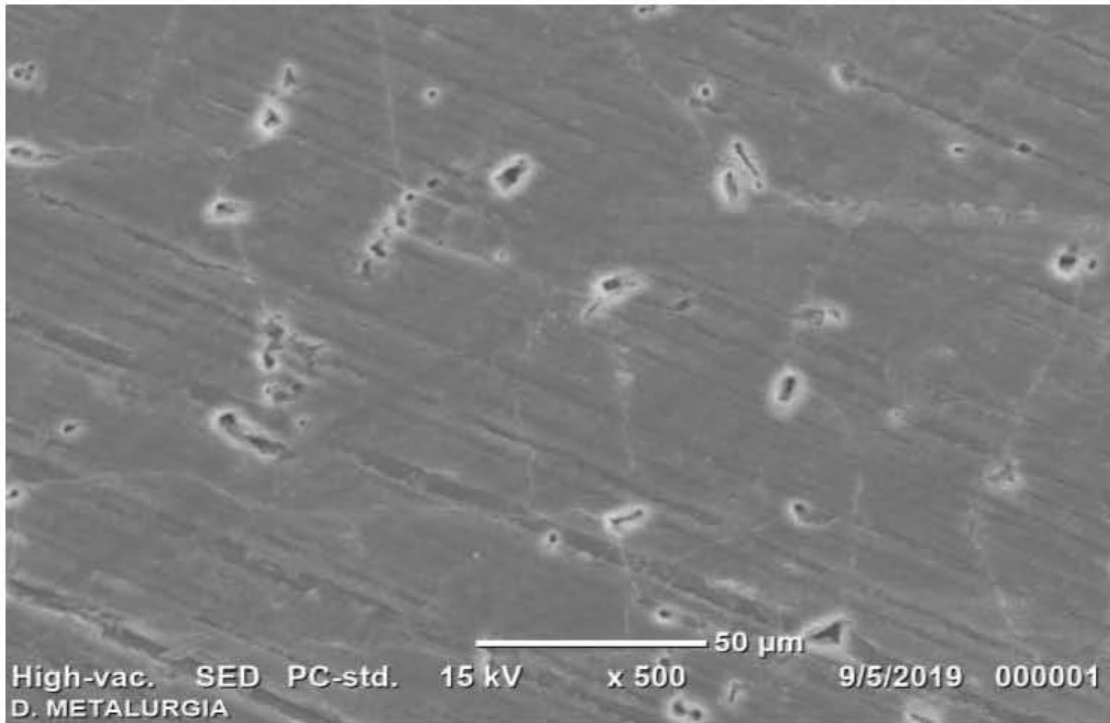


Figura 3.15 Micrografías de aluminio coloreado sellado al término de la prueba de ruido electroquímico

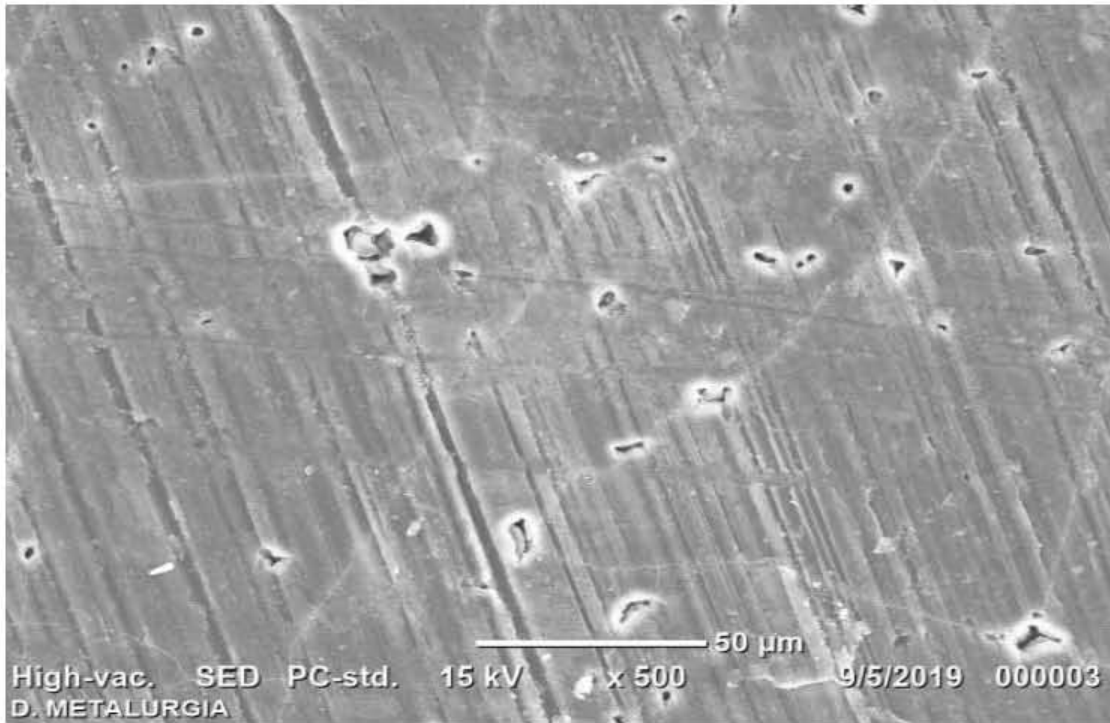


Figura 3.16 Micrografías de aluminio coloreado sin sellado al término de la prueba de ruido electroquímico

iii. Análisis químico puntual y espesor de anodizado

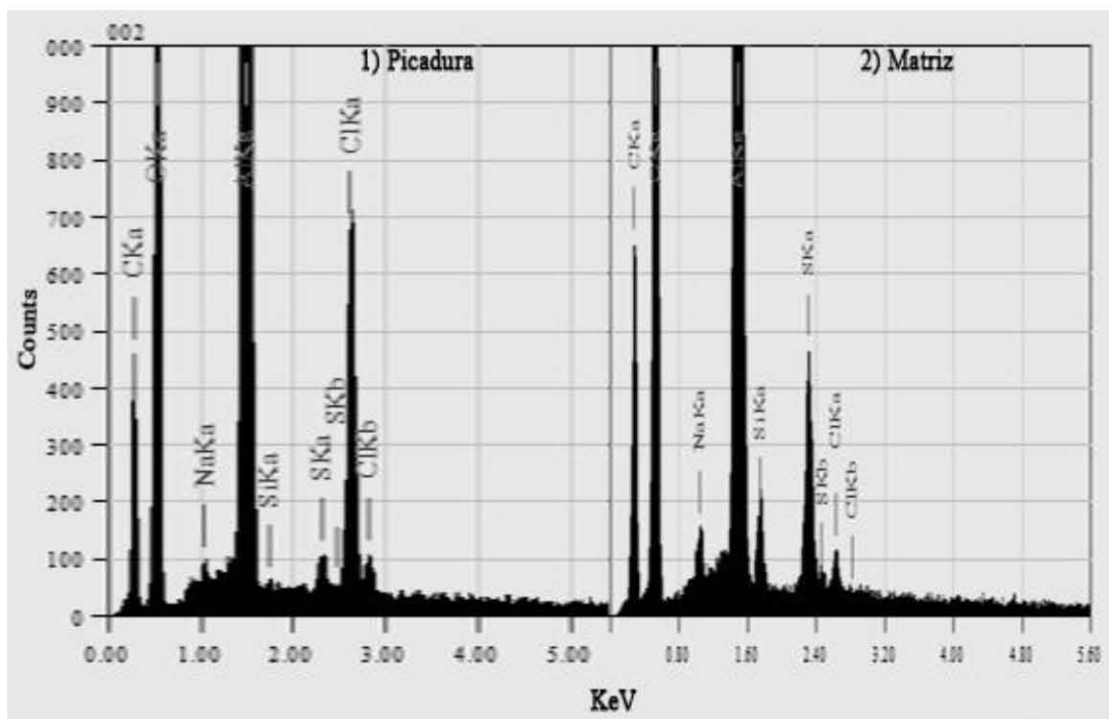
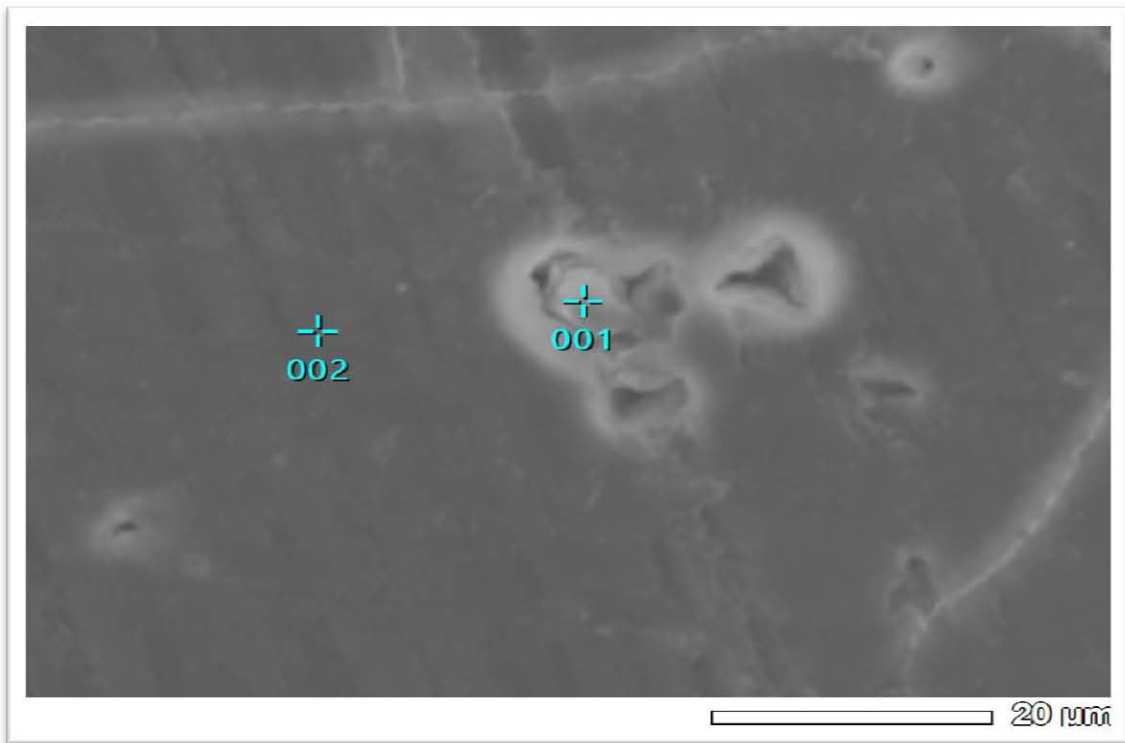


Figura 3.17 Análisis químico puntual

Al realizarse el análisis químico puntal (fig. 3.17) se tiene que en el centro de la picadura (punto 001) el pico con mayor señal es el referente al aluminio, siendo mayor tanto en tamaño como en grosor, seguido del oxígeno y el carbono, propios de la alúmina formada por el anodizado y del metal base, respectivamente.

En el punto 002 se localiza la matriz; los elementos presentes en mayor cantidad son el aluminio y el oxígeno los cuales componen la alúmina (Al_2O_3) y tiene sentido, ya que en esa zona no hay presencia de corrosión y únicamente se analizó la película de óxido.

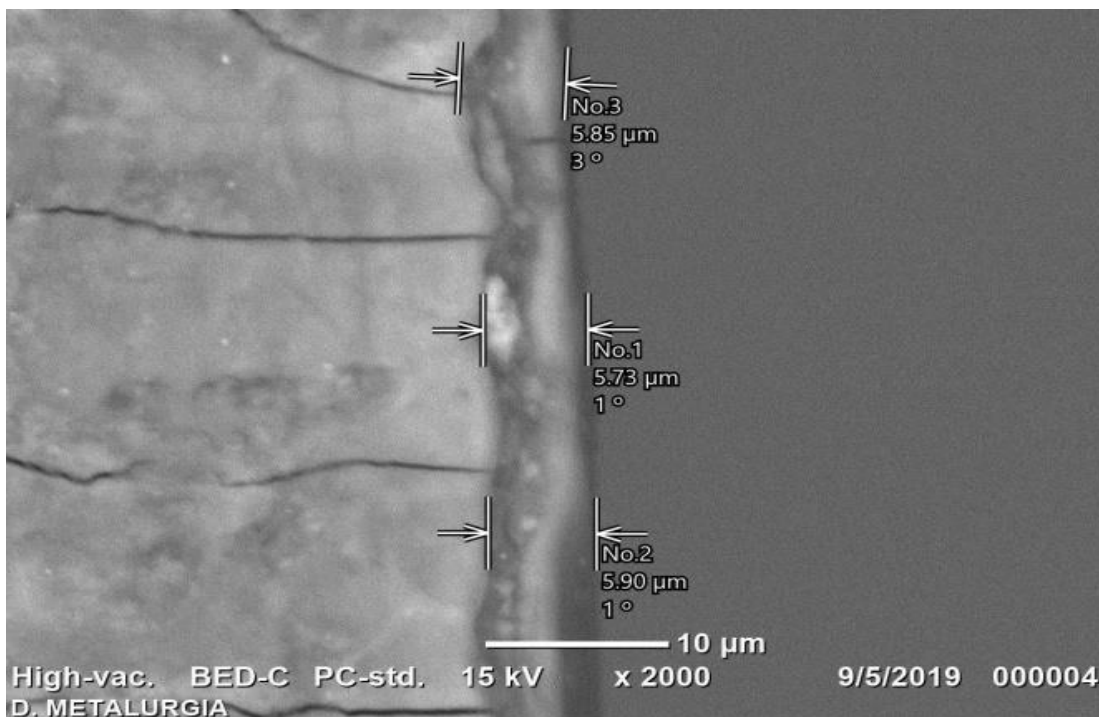


Figura 3.18 Espesor de la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) por contacto con el aire

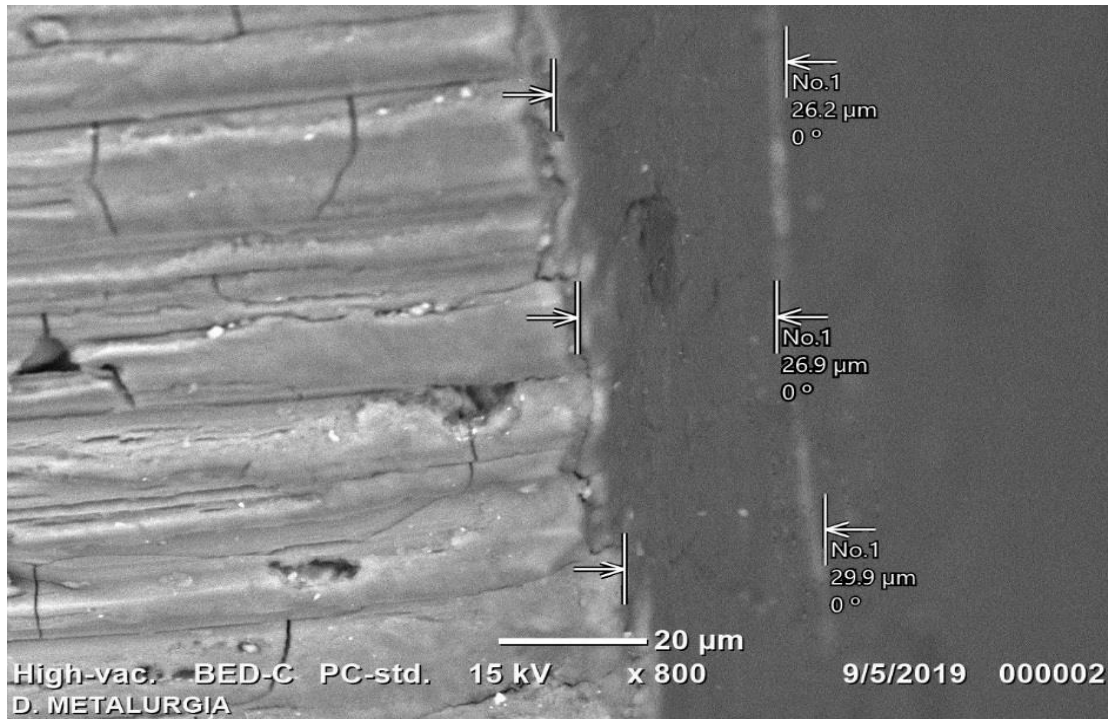


Figura 3.19 Espesor de anodizado

El aluminio al momento de estar en contacto con el oxígeno del aire forma una pequeña capa de óxido en su superficie, misma que puede tomarse como un anodizado natural; el aluminio 6061 tiene un espesor de película promedio de $5.83\mu\text{m}$ (fig. 3.18) en comparación al espesor promedio después de ser anodizado de $27.67\mu\text{m}$ (fig. 3.19), comprobando así que las pruebas anteriores se realizaron sobre una película de óxido que permite la formación de picaduras, además, permite identificar los cambios de mecanismo de corrosión al garantizar que la respuesta electroquímica descrita como localizada es efectivamente por el rompimiento de dicha película y la nucleación de picaduras.

4. CONCLUSIONES

- En series de tiempo de corriente con remoción de tendencias, si la amplitud en la intensidad de la señal es mayor con respecto a los valores iniciales la capa de óxidos no presenta sellado.
- El índice de localización obtenido del análisis estadístico de ruido electroquímico determina si el anodizado se encuentra sellado, teniendo que se presenta un mecanismo de corrosión homogéneo en probetas selladas y mecanismo localizado para probetas sin sellar, siendo suficientemente sensible.
- El anodizado coloreado presenta un acabado superficial más estético y decorativo, sin embargo el adicionar colorante compromete la formación y sellado de la capa de óxido, reduciendo sus resistencias y localiza el mecanismo de corrosión.
- El uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica valida los resultados obtenidos mediante ruido electroquímico, teniendo una respuesta más capacitiva en probetas selladas (diagramas de Nyquist), valores de 10^{-6} A cm⁻² para superficies selladas según $Q_{\text{óxido}}$ y valores de 10^{-5} en $Q_{\text{doble capa}}$ presentando mecanismo de corrosión homogéneo también referente a superficies selladas.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Hernández Méndez, G., *Desarrollo de películas hidrofóbicas en aluminio mediante la técnica de anodizado*, in *Facultad de Ingeniería*. 2017, UNAM.
2. Beltrán Martínez, A.M., *Estudio sobre el proceso de anodizado de aluminio y una aleación Al-Mg-Si / 2014*, in *Facultad de Ingeniería*. 2014, UNAM.
3. Cisneros Hernandez, E. and A. Flores Flores, *Análisis de riesgos en una planta de anodizado de aluminio*, in *Facultad de Química*. 1995, UNAM.
4. Elizalde Huitrón, S.A., *Estudio microestructural y mecánico de la aleación de aluminio 6061 procesado por corrugado y planchado (RCS)*, in *Instituto de Investigaciones en Materiales*. 2018, UNAM.
5. Cavazos García, J.L., *Tratamiento térmico de una aleación de aluminio 6063*. 1998, Universidad Autónoma de Nuevo León.
6. De Salazar Gomez, J.M., et al., *Soldadura TIG y MIG de las aleaciones de aluminio 6061 y 7020. Estudios microestructurales y de propiedades mecánicas*. *Revista de Metalurgia*, 1998. **34**(Extra): p. 276-280.
7. González Gutiérrez, A.G., *Desarrollo de platos bipolares empleando aluminio 6061 como sustrato con un recubrimiento de Ni-P para su aplicación en una celda de combustible tipo PEM*. . 2017, UNAM: Instituto de Energías Renovables.
8. Castaño, J.G. and F. Echeverría, *Estudio de la degradación de la capa de sellado en perfiles de aluminio anodizado*. *Ingeniería y Desarrollo*, 2010(28): p. 1-14.
9. Bulnes Villegas, B., *Control de calidad del sellado del aluminio anodizado*, in *Facultad de Química*. 1992, UNAM.
10. Santos Padilla, R., *Estudio por impedancia electroquímica del proceso de sellado del aluminio anodizado*, in *Facultad de Química*. 1993, UNAM.
11. Mejía Mireles, J., *Corrosión localizada en aleaciones de aluminio 2024 y 7075*, in *Facultad de Química*. 2014, UNAM.
12. Roncagliolo Barrera, P., *Tratamientos de conversión química en aluminio con agua oxigenada*, in *Facultad de Química*. 2009, UNAM.
13. Cázares Ibañez, E.A., *Estudio de sistemas caóticos y su relación con el fenómeno de corrosión por picadura en un sustrato metálico en presencia de iones cloruro y sulfato* in *Facultad de Química*. 2005, UNAM.
14. Sarmiento Klapper, H., J. Goellner, and A. Heyn, *Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión*. *Ingeniería y Desarrollo*, 2007(21).
15. Sánchez Segura, V.M., *Desarrollo de instrumentación virtual para el estudio de la corrosión por medio de la técnica de ruido electroquímico*. 2008, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. IPN.
16. Sánchez, A., et al., *Análisis estadístico de los registros de ruido electroquímico obtenidos en la corrosión del aluminio*. *Revista de metalurgia*, 2005. **41**(5): p. 330-339.
17. Mansfeld, F. and Z. Sun, *Localization index obtained from electrochemical noise analysis*. *Corrosion*, 1999. **55**(10): p. 915-918.

18. Morales, U.P., E.V. López, and C.O. Otálora, *Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica*. Dyna, 2010. **77**(162): p. 13-19.
19. Pérez, T., *Aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto*. Programa de corrosión del Golfo de México, 2002: p. 1-29.
20. Rincón Rentería, I.A., S.J. Vergara García, and P. Skeldon, *Estudio de películas anódicas de aluminio formadas en ácido crómico por espectroscopía de impedancia electroquímica*. Revista ION, 2012: p. 45-51.
21. ASTM, *ASTM International, G 199-09, Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*. 2009.
22. ASTM, *ASTM International, B 457, Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum*. 2014.

23. Almeraya-Calderón, F., et al., *Análisis de los transitorios de ruido electroquímico para aceros inoxidable 316 Y-DUPLEX 2205 en NaCl Y FeCl*. Revista de metalurgia, 2012. **48**(2): p. 147-156.
24. Estupiñan, F., J. Tristancho, and F. Almeraya, *Análisis de los transitorios en ruido electroquímico para aceros inoxidable que presentan corrosión por picaduras*. Scientia et technica, 2010. **3**(46): p. 34-39.
25. Nieto Herreras, D., *Análisis de los tránsitos de ruido electroquímico para aceros inoxidable en medios con cloruros*. 2018.
26. Balán-Ortiz, C., et al., *Análisis estadístico de los registros de ruido electroquímico obtenidos del proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2017. **16**(1): p. 293-305.
27. Lagos, R. and J. Camus, *Anodizado y coloreado de obras de arte de aluminio y sus aleaciones utilizando ácido sulfúrico de baterías agotadas*. Revista cubana de química, 2017. **29**(3): p. 406-417.
28. López, V., et al., *Envejecimiento del aluminio anodizado insuficientemente sellado*. Revista de Metalurgia, 1996. **32**(5): p. 303-309.
29. Mendoza, F., R. Durán, and J. Genescá, *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, notas*. IMP-UNAM. México, DF, 2003.
30. Escobar, D., J. Calderón, and J. Minotas, *Estudio de la corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico*. Revista ION, 1998. **15**(1).
31. Espada, L., et al., *Ventajas del análisis Wavelet sobre el análisis de Fourier para la interpretación del ruido electroquímico*. Revista de metalurgia, 2003. **39**(Extra): p. 72-79.
32. Isaza Jaramillo, C., et al., *Estudio del comportamiento del aluminio 6061-T6 cuando es sometida a corrosión asistida por esfuerzo*.
33. Manani Mamani, C., *Obtención de alúmina a partir de la hidralgirita (chacko) por el proceso Bayer*, in *Facultad de Ingeniería Química. Escuela Profesional de Ingeniería Química*. 2018, Universidad Nacional del Altiplano.

34. Martín Saavedra, R., *Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero*. 2014.
35. Sánchez-Amaya, J.M., et al., *Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas*. Revista de Metalurgia, 2009. **45**(2): p. 142-156.
36. Tamayo Malo, J.M. and J. Chavarín Uruchurtu, *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión*. Técnicas Electroquímicas para el Control y el Estudio de la Corrosión, ISBN UNAM, 2001: p. 970-32.
37. Tres, G., et al., *Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del acero en una atmósfera contaminada*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2001. **17**(4): p. 171-178.
38. Bautista, A., et al., *Nuevas alternativas a los métodos industrialmente implantados para el sellado del aluminio anodizado*. Revista de metalurgia, 1999. **35**(3): p. 195-202.