



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE SALES DE LANTANO EN EL
PROCESO DE SELLADO DE ALUMINIO ANODIZADO**

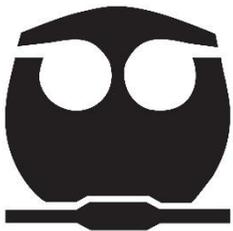
TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERA QUÍMICA METALURGICA

Presenta

Diana García Martínez



Ciudad Universitaria, Ciudad de México

2022



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: Profesor: SERGIO LÓPEZ LEÓN

VOCAL: Profesor: DAVID TURCIO ORTEGA

SECRETARIO: Profesor: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

1er. SUPLENTE: Profesor: JOSE FERNANDO FLORES ALVAREZ

2° SUPLENTE: Profesor: ARACELI ESPINOZA VAZQUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN UBICADO EN EL EDIFICIO "D" DE FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

SUSTENTANTE (S):

DIANA GARCIA MARTINEZ

Resumen

El proceso de anodizado en medio sulfúrico es un tratamiento superficial del aluminio que aumenta el espesor de la capa de óxido de aluminio que se forma de manera natural de forma controlada, mediante un proceso electrolítico, en el cual se hace pasar una corriente continua a través de la superficie del aluminio, comportándose éste como ánodo en un medio ácido.

Con este proceso se obtiene una gran protección contra la corrosión y una alta resistencia a la abrasión superficial.

Estos recubrimientos protectores, cuando se generan con fines arquitectónicos o decorativos tienen un espesor de 3-35 μm y están formados por dos capas: la capa barrera y la capa porosa.

El sellado transforma la superficie de los recubrimientos mediante la eliminación o la disminución drástica de su porosidad. Con el sellado se consigue conservar el aspecto de las piezas, aumentar su resistencia a la corrosión y, en los recubrimientos pigmentados, garantizar la estabilidad del color.

El método de sellado mas empleado se realiza con agua a ebullición, pero desde hace algunos años, Hinton y Arnott introdujeron otro método de sellado que utiliza soluciones de sales raras o lántanidos para inhibir la corrosión en aleaciones de aluminio. Se ha encontrado que las sales de tierras raras son efectivos inhibidores de corrosión en aleaciones de acero, zinc y cobre generando mayor protección.

La topografía y estructura de las superficies expuestas a las soluciones que contienen tierras raras es compleja. Pero entre las características comunes que tienen las tierras raras como inhibidores de corrosión, se encuentra la formación de una película de partículas finas, con un espesor que oscila entre los 100 y 500 nm de espesor. Las diferencias de espesor se deben en gran parte al tiempo de exposición de los sustratos en soluciones que contienen cationes de tierras raras. La capa o película resultante está conformada típicamente por una mezcla de óxido hidratado e hidróxidos de tierras raras y el sustrato metálico.

Por medio de técnicas electroquímicas como la resistencia a la polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la simulación de circuitos equivalentes, así como la polarización potenciodinámica, se evaluó el efecto inhibitor del lantano en el sellado de aluminio anodizado para determinar el desempeño anticorrosivo al comparar la resistencia de poros del anodizado comercial contra el proceso de sellado con sales de lantano propuesto.

Al analizar los datos obtenidos, se concluyó que la adición de Lantano en el proceso de sellado aumenta significativamente la resistencia a la corrosión y disminuye la capacitancia del óxido dando como resultado un mayor sellado en el aluminio anodizado, además de que se inhibe el fenómeno localizado de formación de picaduras.

INDICE

RESUMEN.....	3
HIPÓTESIS	7
OBJETIVO.....	7
1. ANTECEDENTES.....	8
1.1. ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	8
1.1.1. Clasificación.....	8
1.1.2. Propiedades físicas y químicas.....	10
1.1.3. Propiedades mecánicas.....	11
1.2. PROCESO DE ANODIZADO	12
1.2.1. Proceso de sellado	14
1.2.2. Proceso de sellado con tierras raras.....	15
1.3. CORROSIÓN	16
1.3.1. Corrosión por picaduras.....	17
1.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	18
1.4.1. Resistencia a la polarización (Rp).....	18
1.4.2. Potencial contra tiempo	18
1.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	19
1.4.4. Diagrama de Nyquist	20
1.4.5. Diagrama Bode-ángulo.....	21
1.4.6. Circuitos eléctricos equivalentes	22
1.4.7. Polarización potenciodinámica.....	23
1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	23
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
2.1. CARACTERIZACIÓN DEL ALUMINIO	26
2.2. ANODIZADO Y SELLADO.....	26
2.3. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA	28
2.4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	28
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	29
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ALUMINIO	29
3.2. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SELLADO DE ALUMINIO ANODIZADO	29
3.2.1. Resistencia a la polarización.....	29
3.2.2. Potencial contra tiempo	31
3.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	32
3.2.4. Simulación de circuitos equivalentes por medio del programa CCElab	33

3.2.5. Polarización potenciodinámica (PP)	39
3.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	41
3.3.1. Análisis para probetas anodizadas y selladas con agua.....	41
3.3.2. Análisis para probetas anodizadas y selladas con LaCl ₃	47
4. CONCLUSIONES	57
5. REFERENCIAS	58

HIPÓTESIS

El aluminio anodizado sellado con Lantano presentará mayor resistencia de poros y capacitancia del óxido de aluminio, evitando la formación de picaduras.

OBJETIVO

Evaluar electroquímicamente el efecto inhibitor del Lantano en el sellado de aluminio anodizado a través de técnicas electroquímicas, así como determinar el desempeño anticorrosivo al comparar la resistencia de poros del anodizado comercial contra el proceso de sellado con sales de Lantano por medio de las diferencias en los parámetros electroquímicos obtenidos en las pruebas.

1. ANTECEDENTES

1.1. Aluminio y sus aleaciones

El aluminio y sus aleaciones son uno de los materiales más versátiles, económicos y atractivos que presentan propiedades sumamente útiles para el desarrollo de la vida humana, ya sea desde la fabricación de papel aluminio de uso doméstico hasta las aplicaciones ingenieriles más exigentes, como el uso aeroespacial.

Las aleaciones de aluminio ocupan el segundo lugar de los materiales más usados con fines estructurales. Tienen una densidad de sólo 2.7 g/cm^3 , haciéndolas sumamente ligeras y lo suficientemente resistentes. Son comúnmente utilizadas para la construcción de estructuras ligeras y resistentes, así como para la industria aeroespacial, y todo tipo de vehículos terrestres y náuticos.

El aluminio es sumamente resistente a la corrosión debido a que la superficie expuesta se combina con el oxígeno del aire para formar una película de óxido de aluminio de sólo diez millonésimas de pulgada de espesor, que impide la oxidación adicional. La película de óxido de aluminio no se desprende fácilmente, pero sí se raya o se rompe mecánicamente, se recurre a formarla y sellarla nuevamente. Esta fina capa de óxido que se aferra firmemente suele ser incolora y de espesores pequeños. Apropiadamente aleado y tratado, el aluminio puede resistir la corrosión por agua, sal, y otros medios; además de una amplia gama de otros agentes químicos y físicos. (International & Handbook, 1990)

1.1.1. Clasificación

Las aleaciones de aluminio se dividen en dos grandes categorías:

- ✓ Aleaciones de aluminio para moldeo (casting compositions).

✓ Aleaciones de aluminio para conformado (wrought compositions)

En la mayoría de los países se utilizan sistemas numéricos de cuatro dígitos para identificar a las aleaciones de aluminio para conformado. El primer dígito indica el grupo de aleación. El segundo dígito indica modificaciones realizadas sobre la aleación original o límites de impurezas y los dos últimos identifican la aleación de aluminio o indican la pureza del mismo.

El sistema utilizado para las aleaciones para moldeo es similar al anterior: el primer dígito designa el grupo de aleación. Los siguientes dos dígitos sirven para identificar una composición en particular. Con el cero después del punto decimal se identifica el producto como una fundición. (International & Handbook, 1990)

Tabla 1.1. Sistema de designación para las aleaciones de aluminio, tanto de conformado mecánico así como para moldeo. (International & Handbook, 1990)

Para conformado mecánico		Para colada	
Tipo de aleación	Designación	Tipo de aleación	Designación
99 % Al min	1XXX	99 % Al min	1XX.X
Cobre	2XXX	Cobre	2XX.X
Manganeso	3XXX	Silicio con adiciones de cobre y/o magnesio	3XX.X
Silicio	4XXX	Silicio	4XX.X
Magnesio	5XXX	Magnesio	5XX.X
Magnesio y Silicio	6XXX	Zinc	7XX.X
Zinc	7XXX	Estaño	8XX.X
Otros	8XXX	Otros	9XX.X

La serie 1XXX puede variar en cuanto a contenido de elementos, pero presenta una composición química de aluminio alrededor de 99%, mientras que el restante comprende de elementos como Fe y Si.

1.1.2. Propiedades físicas y químicas

La siguiente tabla presenta las propiedades físicas de las aleaciones de aluminio; estas pueden cambiar de acuerdo a la cantidad de elementos aleantes, así como su procedencia, ya sean productos de colada o para conformado mecánico.

Tabla 1.2. Características y propiedades físicas de las aleaciones de aluminio. (Hernández, 2017)

Propiedad	Valor/Característica
Color	Blanco-plata
Estructura cristalina	Cúbico centrado a 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 μΩ*cm

Las aleaciones de aluminio comerciales contienen pequeñas cantidades de Hierro y Silicio, así como otros elementos agregados intencionalmente para modificar las propiedades de la aleación. A continuación se presenta una descripción del efecto de los elementos aleantes más comúnmente adicionados.

- ✓ Hierro: Se encuentra en pequeñas cantidades residuales debido al proceso de obtención de aluminio. El diagrama de fases predice que durante la solidificación de una aleación de aluminio-hierro, la mayor parte del hierro se mantiene en fase líquida hasta que solidifica el eutéctico formado por una solución sólida más partículas del intermetálico Al₃Fe.
- ✓ Silicio: A bajos contenidos, casi todo el hierro está presente como Al₃Fe. A medida que aumenta el contenido de silicio, aparece primero la fase α (Al-Fe-Si) y luego

la fase β (Al-Fe-Si). En grandes cantidades de silicio, este mejora la colabilidad y la fluidez de la aleación líquida. El silicio se añade deliberadamente en algunas aleaciones que contienen magnesio para proporcionar endurecimiento por precipitación; la aleación será: Al-Mg-Si, la cual es la base para la serie 6xxx.

- ✓ Cobre: El sistema de aluminio-cobre es la base para las series 2xxx y 2xx.x, y muchas otras aleaciones tratables térmicamente que contengan cobre. Durante el tratamiento térmico precipita la fase Al_2Cu como la fase endurecedora.
- ✓ Magnesio: El sistema de aluminio-magnesio es la base para la serie 5xxx y 5xx.x de aleaciones de aluminio no tratables térmicamente. Estas aleaciones presentan excelentes combinaciones de resistencia y resistencia a la corrosión por endurecimiento de solución sólida y endurecimiento por trabajo en frío. (International & Handbook, 1990)

1.1.3. Propiedades mecánicas

La baja resistencia mecánica del aluminio es la principal desventaja al usar este material, por lo que la mayoría de las veces se opta por realizar tratamientos térmicos, tratamientos de conversión o procesos de conformado mecánico para mejorar sus propiedades mecánicas. A continuación se presentan las propiedades mecánicas del aluminio puro. (Hernández, 2017)

Tabla 1.3. Propiedades mecánicas del aluminio. (Hernández, 2017)

Propiedad	Valor
Módulo de elasticidad (99.99 %)	64.2 N/mm ²
Módulo de elasticidad (99.950 %)	69 N/mm ²
Módulo de rigidez	17 N/mm ²
Coefficiente de Poisson	0.32-0.36

1.2. Proceso de anodizado

El proceso de anodizado se lleva a cabo en aleaciones de aluminio con el fin de aumentar el espesor de la capa natural de alúmina (Al_2O_3) que se forma en la superficie para obtener mayor resistencia a la corrosión y la abrasión.

Este tipo de tratamientos de conversión química se generan con diferentes objetivos, y uno de los más comunes es con fines arquitectónicos. En este tipo de tratamiento el espesor varía de 3-35 μm y está formado por dos capas: la capa barrera y la capa porosa.

La capa barrera es la capa interna, se halla en contacto directo con el metal y representa entre un 0.1-2.0 % del espesor total del recubrimiento de óxido, es compacta y posee una elevada constante dieléctrica. La capa porosa es la más externa, comprende todo el volumen de óxido compuesto por los poros y no tiene propiedades aislantes. La estructura de la capa porosa fue descrita por primera vez por Keller en 1953, y está formada por celdas hexagonales con un poro central que atraviesa el óxido perpendicularmente a la superficie. (García & Física, 2011)

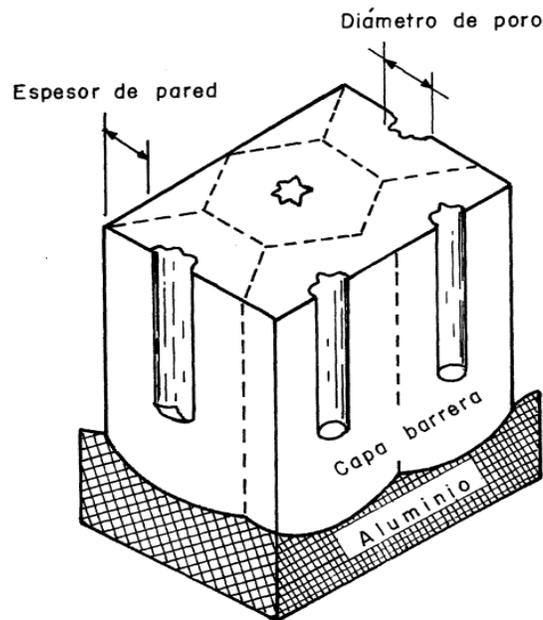


Figura 1.1. Representación esquemática de la estructura de los recubrimientos porosos del aluminio anodizado.

Se pueden obtener capas de óxido significativamente más gruesas por oxidación electrolítica de aluminio, comúnmente llamado anodizado. La oxidación anódica es un método que permite la creación controlada por tiempo e intensidad de corriente una capa de óxido en superficies de aluminio. El electrolito empleado para anodizar es preferiblemente ácido sulfúrico, ácido crómico o ácido fosfórico. Con este proceso, dependiendo de las condiciones de anodización, se pueden obtener espesores de capa de hasta 150 μm , llamado anodizado duro. Los grosores de capa de 20 a 25 μm son suficientes para aplicaciones estructurales exteriores como, por ejemplo, paneles o marcos de ventanas. Una película anodizada preparada adecuadamente no solo es altamente resistente a la corrosión, sino que tiene una gran dureza, comparable a la del corindón. La película se puede producir en muchas aleaciones de aluminio, incluidas aleaciones de alta resistencia, así como en el metal puro.

La formación de poros depende del tipo de electrolito usado para el proceso. Por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico produce una película anodizada con mayor número de poros. El número de poros y su volumen dependerán en gran medida del potencial de formación y del tipo de electrolito (Torkar, Godec, & Lamut, 2009)

El nombre del proceso deriva del hecho de que la pieza de estudio funciona como ánodo en el circuito eléctrico generado en este proceso electrolítico.

Las características del anodizado dependerán de los diferentes parámetros que pueden modificarse y que influyen en la estructura de la capa anodizada; dependerá de la naturaleza del electrolito, la composición de este, así como la temperatura y tiempo del tratamiento, y el potencial aplicado.

Los poros representan un factor de riesgo para que los diferentes procesos de corrosión ocurran con mayor facilidad, se recurre a procesos de sellado de poros, para su casi completa eliminación. (Martínez & Beltran, 2014)

1.2.1. Proceso de sellado

El sellado transforma las superficies anodizadas mediante la eliminación o la disminución drástica de su porosidad. Con el sellado se consigue conservar el aspecto de las piezas, aumentar su resistencia a la corrosión y, en los recubrimientos pigmentados, garantizar la estabilidad del color.

El método de sellado más empleado es el llamado sellado en agua a ebullición. Mediante este proceso, las piezas anodizadas se sumergen en agua a temperatura de ebullición durante un tiempo que depende del espesor del recubrimiento anódico (se recomiendan tiempos de sellado de 2-5 min por μm de espesor)

Esto provoca la hidratación de la alúmina anhidra, transformándola en bohemita, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. La bohemita es menos densa que la alúmina y el aumento de volumen hace que se cierren los poros. A pesar de que el sellado en agua a ebullición es un procedimiento sencillo y efectivo, presenta los siguientes inconvenientes: (López, Bautista, Otero, & González, 1996)

- ✓ Tiene un elevado coste energético.
- ✓ Requiere largos tiempos de sellado.
- ✓ Las altas temperaturas empleadas afectan al bienestar de los trabajadores, especialmente durante los meses de verano.
- ✓ El vapor desprendido puede originar problemas de corrosión en techos y superestructuras.
- ✓ En invierno, la condensación en los techos genera un goteo continuo de agua sobre el personal y el equipo.
- ✓ Da lugar a la aparición del "polvo blanco" de sellado.
- ✓ Reduce la dureza del óxido.

El sellado es una operación esencial para retener la apariencia inicial del material anodizado durante su vida de servicio.

Los cambios en las propiedades asociados al sellado son básicamente el incremento en la resistencia a la corrosión, incremento en la retención de pigmentación de coloreado,

reducción del fenómeno de deterioro conocido como eflorescencia (que ocurre cuando el aluminio se expone en exteriores), reducción en la dureza y la resistencia a la abrasión, reducción de la adhesión de pinturas aplicadas.

Cuando el aluminio ha sido anodizado y sellado correctamente presenta mayor resistencia a la corrosión atmosférica, ya que sin el sellado, la suciedad se puede acumular en los poros, al igual que agentes ambientales agresivos como los sulfatos y cloruros. (Castaño & Echeverría, 2011)

1.2.2. Proceso de sellado con tierras raras

Los lantánidos o tierras raras son los 14 elementos subsecuentes del Lantano (La) en la tabla periódica.

Desde hace unos años Hinton y Arnott han introducido un nuevo tipo de recubrimientos basados en el uso de sales de tierras raras o lantánidos como inhibidores de la corrosión en aleaciones de aluminio. Además, se ha encontrado que las sales de tierras raras son efectivos inhibidores para la protección de aleaciones de acero, zinc y cobre.

La topografía y estructura de las superficies expuestas a las soluciones que contienen tierras raras es compleja. Pero entre las características comunes que tienen las tierras raras como inhibidores de corrosión, se encuentra la formación de una película de partículas finas, con un espesor que oscila entre los 100 y 500 nm de espesor. Las diferencias de espesor se deben en gran parte al tiempo de exposición de los sustratos en soluciones que contienen cationes de tierras raras. La capa o película resultante está conformada típicamente por una mezcla de óxido hidratado e hidróxidos de tierras raras y el sustrato metálico. (López et al., 1996)

Entre los compuestos de lantánidos, el Lantano, el Cerio, el Praseodimio y el Iterbio a menudo se han examinado como los metales de tierras raras más prevalentes, y de estos, las sales de cerio y lantano se han utilizado con éxito como inhibidores de la corrosión en diferentes metales y aleaciones de aluminio. (Rangel, da Luz, & Paiva, 2002),

1.3. Corrosión

La corrosión es un fenómeno que ocurre cuando los metales están sometidos a ambientes agresivos. Se presenta como un proceso de oxidación química o electroquímica donde existe la transferencia de electrones. La corrosión se puede llevar a cabo en ambientes electrolíticos donde existe dicha transferencia, siendo medios líquidos, gaseosos, e incluso, ambientes sólido-líquido.

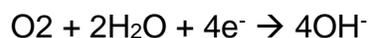
Existen dos clases de corrosión: Corrosión seca y corrosión húmeda. La corrosión seca ocurre cuando el ataque se produce por reacción química, sin intervención de corriente eléctrica. Mientras que se llama húmeda es de naturaleza electroquímica, es decir, existe la presencia de corriente eléctrica dentro del medio corrosivo.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que indica la presencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, donde ocurre la unión eléctrica entre el ánodo y el cátodo. Este tipo de corrosión es la más común.

Generalmente, el electrolito es una solución que contiene una gran cantidad de iones. Dichos iones poseen una carga eléctrica, que puede generar un flujo de corriente, dando lugar a reacciones anódicas y catódicas.

Cuando ocurre una reacción anódica se presenta una pérdida de electrones, mientras que una reacción catódica se conoce como una reducción, o una "ganancia de electrones".

Las reacciones que tienen lugar en la corrosión electroquímica son:



El proceso de corrosión puede ser representado por medio de una celda electroquímica, donde se llevan a cabo las reacciones anódicas y catódicas. (Mejía, 2014)

La corrosión produce un deterioro considerable en los diferentes tipos de metales que afecta, que con el tiempo, si no se tratan adecuadamente, puede provocar su completa destrucción, lo que implica grandes pérdidas económicas y de producción. (Roncagliolo, 2009)

Para clasificar los tipos de corrosión debemos tomar en cuenta a apariencia del metal. De acuerdo a lo anterior, podemos clasificar la corrosión como:

Corrosión uniforme: La reacción actúa sobre toda la superficie expuesta, mientras que el espesor del metal se reduce y eventualmente este falla. Representa la mayor destrucción del metal, pero puede prevenirse a través de la protección catódica.

Corrosión localizada: La zona afectada disminuye considerablemente, a determinadas partes de la estructura. Puede provocar fallas inesperadas, y son difíciles de detectar, por lo tanto de calcular y prevenir. (Roncagliolo, 2009).

1.3.1. Corrosión por picaduras

La corrosión por picaduras se puede clasificar como corrosión localizada y se presenta como pequeños orificios en la superficie del metal. Es difícil de identificar ya que son muy pequeñas y requiere de una buena inspección visual para ser localizada. Existen diferentes causas que la provocan, pero la más común es cuando ocurre un rompimiento parcial de la capa pasiva. Es muy común en el aluminio y sus aleaciones.

Los sitios más comunes en donde aparecen las picaduras pueden ser en superficies con malos recubrimientos, discontinuidades mecánicas, o fases microestructurales heterogéneas.

Las picaduras se originan, como ya se mencionó por el rompimiento de la capa pasiva de la superficie del metal. Este rompimiento provoca la formación de una celda electrolítica, donde el ánodo es representado por el área diminuta del metal activo donde se produjo la picadura, y el cátodo es un área considerable del área pasiva del metal. La

diferencia de potencial característico de esta celda ayuda a que fluya la corriente que provoca la rápida corrosión del ánodo. (Mejía, 2014)

1.4. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son métodos instrumentales usados para para hacer estudios y mediciones de los procesos corrosivos a nivel de la interface, entre el electrolito, el recubrimiento y el sustrato metálico. También son empleadas para determinar las velocidades de corrosión en medios específicos y evaluar o controlar el poder oxidante del medio electrolítico. (Villar, Baltazar, Pingarrón, & Hernández)

1.4.1. Resistencia a la polarización (R_p)

El parámetro R_p llamado resistencia a la polarización representa la pendiente de la línea recta que se obtiene al graficar el potencial contra la densidad de corriente.

Stern y Geary descubrieron en 1957 el segundo caso extremo de la ecuación de Butler-Volmer, donde suponen que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} , o mejor dicho, que el comportamiento es lineal en su proximidad, aunque en realidad tal condición no existe, por lo que se evalúa únicamente la pendiente de la tangente a la curva de polarización o bien, cuando la corriente tiende a cero ($i \rightarrow 0$) y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. (Contreras, 2013)

1.4.2. Potencial contra tiempo

El monitoreo del potencial de corrosión puede dar información sobre el comportamiento activo-pasivo de un material metálico en un medio. Este potencial es medido respecto a un electrodo de referencia. (Villar et al.)

El registro e interpretación del ruido electroquímico para el estudio de la corrosión involucra una forma completamente diferente de concebir el fenómeno a la empleada por los métodos electroquímicos tradicionales. Según estos, la corrosión es considerada como un proceso en equilibrio y de cinética constante, mientras que, en el caso del ruido electroquímico, se registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. Además, la velocidad e intensidad de dichas señales en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente, según el tipo de material, las características de su superficie en contacto con el medio, las condiciones de este último, así como diferentes factores de diseño, permiten la obtención de información electroquímica del proceso corrosivo en tiempo real con tanta sensibilidad que, incluso, pueden registrarse procesos de nucleación sub microscópicos de la corrosión, indetectables con otros métodos y, por supuesto, a simple vista. (Klapper, Goellner, & Heyn, 2007)

1.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

El método de espectroscopia de impedancia electroquímica permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar. (Báez, Tristancho, Peña, Vázquez, & Anaya, 2004)

Consiste en aplicar una señal de corriente alterna (CA) a un metal que se encuentra bajo ciertas condiciones en las que se puede corroer y se mide su respuesta. El procedimiento experimental más común, consiste en aplicar una señal de potencial (E) a un electrodo, que es el metal que actuará como ánodo, y se mide su respuesta en corriente a distintas frecuencias. No obstante, en ocasiones es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta del sistema en potencial. Así el equipo que se utilice puede registrar las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, obteniendo así valores de impedancia correspondientes a cada una de las frecuencias que se trabajaron. Esta serie de valores obtenidos se conoce como el espectro de impedancias. (Hurtado, 2017)

1.4.4. Diagrama de Nyquist

En el diagrama de Nyquist, se describen semicírculos que corresponden a un arreglo de resistencia y capacitor en paralelo (también llamado circuito RC o constante de tiempo). En el máximo del semicírculo se obtiene la mayor resistencia capacitiva de la constante de tiempo. La extrapolación de los extremos del semicírculo hacía el eje real corresponden a valores de resistencias. (Pérez, 2002)

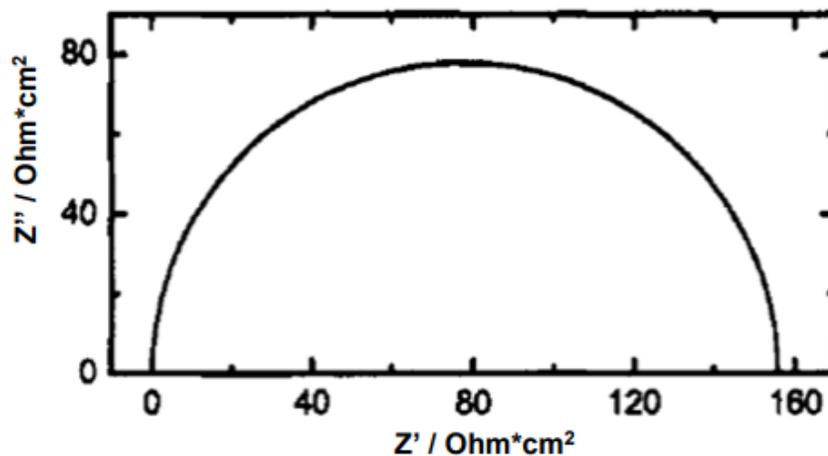


Figura 1.2. Diagrama de Nyquist, en donde Z' representa la parte real y Z'' la parte imaginaria de la Impedancia.

Los datos del espectro de impedancia generalmente se representan en un plano complejo o diagrama de Nyquist. En el eje de las abscisas se encuentra la componente real de la impedancia (Z' o $\text{Re}(Z)$) y en el eje de las ordenadas se encuentra la componente imaginaria (Z'' ó $\text{Im}(Z)$). Los datos se grafican como una serie de puntos en forma de línea recta o una curva, en donde cada punto que se representa en el diagrama corresponde a una medición hecha a determinada frecuencia. Desafortunadamente en este tipo de representación no muestra la dependencia que la impedancia tiene con la frecuencia.

Este tipo de representación permite obtener información acerca de los mecanismos que gobiernan los fenómenos que se estudian. Si los puntos que se grafican

siguen la forma de un semicírculo, por ejemplo, el proceso corresponde a una sola energía de activación controlante. Un semicírculo deprimido, significa que se requiere un modelo más detallado se requiere para describir el sistema, y múltiples picos significan que están involucradas varias constantes de tiempo en el proceso. (Hurtado, 2017)

1.4.5. Diagrama Bode-ángulo

El ángulo de fase en el diagrama Bode-ángulo describe la variación de algunos parámetros de la impedancia con respecto al cambio en la frecuencia. En dicha representación los valores de frecuencia mínimos corresponden a la resistencia capacitiva, mientras que los cambios de pendiente representan las constantes de tiempo. Se debe diferenciar que para el diagrama de Bode-módulo de impedancia, se observa una recta de pendiente negativa en los intervalos de frecuencias de predominancia de la reactancia capacitiva y líneas que tienden a la horizontal para las frecuencias en que la respuesta es resistiva. (Pérez, 2002)

El Diagrama de Bode corresponde a la representación de algunos parámetros de la impedancia contra la frecuencia y hay más de una variante. Las variantes más comunes son [5]:

- ✓ El módulo de la impedancia ($|Z|$) contra la frecuencia.
- ✓ Ángulo de fase (ϕ) contra la frecuencia (f).

En este caso las frecuencias relacionadas a cada punto medido en el espectro de impedancia si se pueden identificar, por lo que se pueden obtener información sobre los fenómenos que ocurren en un sistema a determinada frecuencia. Se puede observar la dependencia de la impedancia con la frecuencia. La frecuencia se presenta generalmente como logaritmo base 10 para poder ver un poco mejor el comportamiento a bajas frecuencias. (Hurtado, 2017)

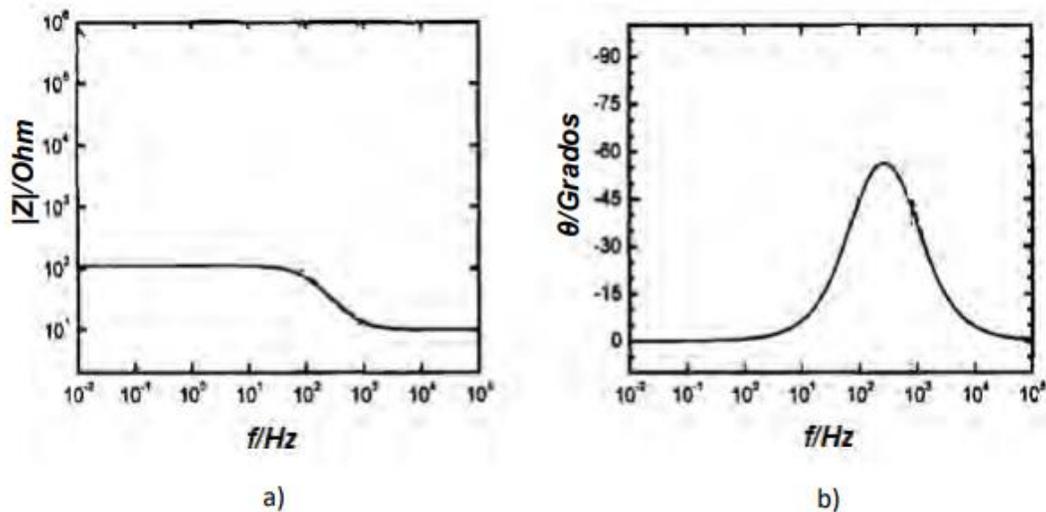


Figura 1.3. Dos variantes del diagrama de Bode: a) Modulo de impedancia ($|Z|$) vs la frecuencia (f) y b) Diagrama de Bode que representa en ángulo de la fase (θ) vs la frecuencia (f)

1.4.6. Circuitos eléctricos equivalentes

El análisis de los datos obtenidos por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se puede hacer por medio de los llamados circuitos equivalentes.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancia distribuidas) que permite obtener la misma respuesta que produce en forma experimental un proceso de corrosión en un intervalo de frecuencia.

Sin embargo, la interpretación de los elementos, y la utilidad de los circuitos equivalentes para obtener información acerca de los mecanismos es controversial. No se debe perder de vista que para que un circuito equivalente sea aceptable, este debe tener sentido físico, es decir, se debe poder explicar el fenómeno que ocurre y relacionarlo con el circuito equivalente. De esta manera se puede decir que la impedancia es una resistencia compleja que se presenta cuando hay un flujo de corriente a través de un circuito que consiste de varios resistores, capacitores e inductores.

Actualmente ajustar a un circuito los datos del espectro de impedancias se puede realizar con una variedad de software que utilizan métodos numéricos. Cabe mencionar que una vez que se propuso un circuito eléctrico equivalente y los datos se ajustaron con un software al mismo, pero no tiene sentido físico, entonces el circuito no es adecuado para explicar los fenómenos que ocurren en el sistema estudiado. (Hurtado, 2017)

1.4.7. Polarización potenciodinámica

Los potenciales de picadura y de protección son parámetros que definen el comportamiento electroquímico de un material frente a la pasivación. Su obtención puede realizarse mediante diferentes métodos electroquímicos. Por ejemplo, la polarización galvanostática cuasi estacionaria mediante el cambio de corriente en escalones predeterminados a tiempos dados, denominada también como polarización cíclica galvanostática escalonada (PCGE). Con esta técnica, las variaciones en el potencial de electrodo son registrados al ir cambiando escalones de densidad de corriente a tiempos predeterminados. Los cambios de estos escalones de densidad de corriente están acotados por un mínimo en 0 y un máximo establecido, constituyendo la rama ascendente de la curva, para luego finalizar el ensayo con la rama descendente desde el máximo valor establecido hasta cero. La determinación de los potenciales de picadura y de protección del material se obtiene al extrapolar a una recta cada uno de los potenciales cuasi estacionarios de la rama de ascenso para los potenciales de picadura, y de la rama de descenso para los potenciales de protección. (Arce, Carvallo, & León, 2013)

1.5. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido permite visualizar objetos de tipo orgánico e inorgánico de escala nanométrica a micrométrica; permite obtener imágenes en 3D de la superficie de diversos materiales.

Un microscopio electrónico de barrido tiene dos componentes principales, el primero es la columna de electrones y la consola de control. La columna de electrones consiste básicamente de una pistola de electrones y dos o más lentes de electrones, los cuales influyen sobre las trayectorias que los electrones toman hacia abajo en un tubo evacuado. La base de la columna se somete a un vacío de aproximadamente 10^{-4} Pa. La consola de control tiene una pantalla de visualización de un tubo de rayos catódicos y accesorios electrónicos para manipular el microscopio. (Goldstein et al., 2017)

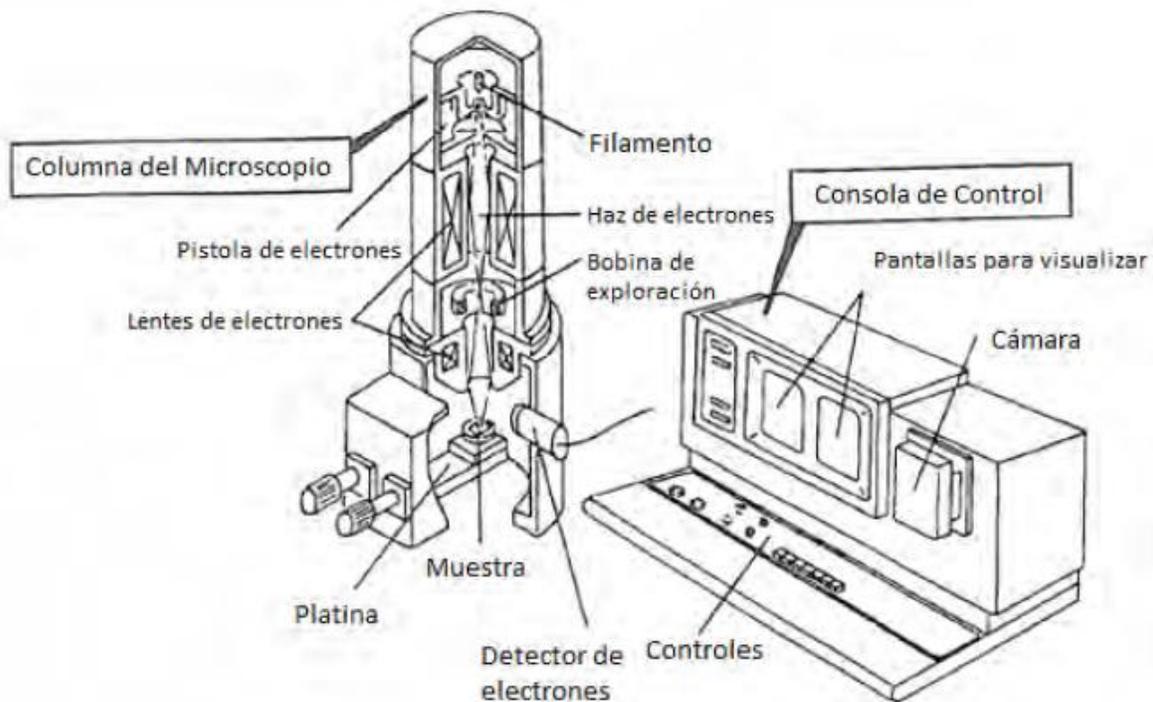


Figura 1.4. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Para analizar una muestra con microscopía electrónica de Barrido, primero se debe irradiar la muestra con un haz de electrones dirigido hacia la superficie de la misma, el cual debe recorrer la superficie de la muestra para obtener imágenes, o puede centrarse en un punto para obtener datos específicos. Debido a la interacción entre la muestra y el haz de electrones se emiten señales las cuales incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos y fotones de varias

energías. Todas estas señales se pueden utilizar para determinar características de la muestra, tales como: topografía, cristalografía, composición química, etc.

Las señales para imagen de mayor interés son las de los electrones secundarios y retrodispersados, ya que varían principalmente por diferencias en la topografía de la muestra. Los electrones secundarios, confinados en un área pequeña cerca de la zona de impacto para ciertas elecciones de energía del haz permiten dar imágenes de resolución de aproximadamente el tamaño del haz de electrones.

El microscopio electrónico de barrido se puede utilizar también para obtener información acerca de la composición química de una muestra utilizando la información que dan los rayos x característicos producidos por el bombardeo de electrones a la muestra. Si se analizan estos datos obtenidos se puede hacer una caracterización cualitativa y cuantitativa de la composición química muestra en zonas de aproximadamente 1um de diámetro por 1um de profundo. (Goldstein et al., 2017)

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización del aluminio

Se utilizaron 5 placas de una aleación de aluminio 1xxx comercial de 2.5 cm de ancho y 5 cm de alto. Se prepararon las superficies de ambas caras, realizando un desbaste mecánico con papel abrasivo hasta lija grano número 600 y desangrado de la superficie con acetona, previo al anodizado.

Así mismo, se preparó otra placa de la misma aleación, de 2 cm por 2 cm para realizar análisis químico por medio de espectroscopia de emisión óptica de masas (chispa). Se realizó un desbaste mecánico hasta lija grano número 200, así como limpieza superficial, y secado de la superficie de análisis.

2.2. Anodizado y sellado.

Se determinó la corriente de acuerdo con el área de contacto de cada placa para una densidad de corriente de 0.02 A/cm^2 , el anodizado de las placas se realizó en solución de H_2SO_4 al 20% en peso durante 40 minutos aplicando un potencial de 12 V, utilizando cátodos de acero inoxidable 316 L (figura 2.1). Una vez anodizadas, las placas se enjuagaron con agua destilada para retirar el exceso de ácido.

Para realizar el sellado, se utilizaron 3 soluciones; la primera de agua destilada y las otras de LaCl_3 para dos diferentes concentraciones: 500 ppm y 1000 ppm. El sellado se lleva a cabo a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, cuidando que la superficie anodizada no estuviera en contacto con la superficie del recipiente donde se llevó a cabo el sellado. (Figura 2.2).

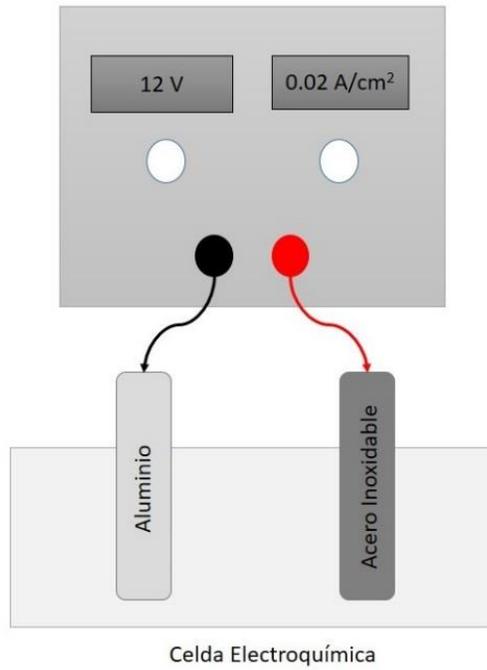


Figura 2.1. Anodizado de placas.



Figura 2.2. Sellado de las placas con solución de LaCl₃

2.3. Evaluación electroquímica

Se monitoreo el potencial con respecto al tiempo para llegar al estado estable y poder realizar las demás pruebas.

Para evaluar el sellado, se utilizó una celda convencional de acrílico y una solución de NaCl 3.5 M, por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica con un analizador de frecuencias modelo Gill AC marca ACM Intruments en las siguientes condiciones de operación: intervalo de frecuencias de 10kHz a 100 mHz con lecturas de 10 puntos por década y una amplitud de 0.020 VRMS, con tres diferentes electrodos

- a) Referencia: electrodo de plata/cloruro de plata saturado
- b) Contraelectrodo: barra de grafito
- c) Electrodo de trabajo: aluminio anodizado y sellado

Se realizó una curva de polarización cíclica con un sobrepotencial de 0 a 700 mV con respecto al electrodo de referencia Calomel saturado para determinar potenciales de picado, para cada una de las condiciones evaluadas.

Así mismo se realizaron pruebas de resistencia a la polarización (R_p) para evaluar la capacidad del sellado con Lantano a drenar la corriente eléctrica.

2.4. Caracterización microestructural

Posterior a la evaluación electroquímica, se realizó un análisis superficial mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), para estudiar la morfología de cada placa después de las pruebas, así como la densidad de picaduras en la superficie.

Así mismo se realizó un análisis químico elemental utilizando espectroscopia de rayos X de energía dispersada (EDS) para confirmar la presencia de Lantano en la superficie, así como de otros elementos que confirmen que el proceso de anodizado fue correcto. La preparación superficial constó de la limpieza de las superficies de estudio con acetona, para poder ser recubiertas con grafito, y lograr una superficie conductora.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1. Caracterización del aluminio

Como parte de la caracterización del material, se realizó análisis de composición química por medio de Espectroscopia de Emisión Óptica (chispa); los datos se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Composición química promedio obtenida por medio de Espectroscopia de Emisión Óptica

Elem	Al	Fe	Si	Mn	Ti	Cu	Mg	Zn	Ni
Media	99.208	0.4812	0.1264	0.15	0.0154	0.00119	<0.005	0.0082	0.0044

De acuerdo con los datos, la aleación presenta rangos de composición que coinciden con una aleación de aluminio comercial, que pertenece a la serie 1xxx de aluminio.

3.2. Evaluación electroquímica del sellado de aluminio anodizado

3.2.1. Resistencia a la polarización

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de la técnica de Rp para cada una de las concentraciones de la sal de Lantano utilizadas en el proceso de sellado, así como para la placa únicamente anodizada y sellada con agua destilada.

Tabla 3.2. Valores de Resistencia a la polarización para la placa anodizada, así como las placas selladas con 500 ppm y 1000 ppm de LaCl_3 .

Condición de sellado	Resistencia a la polarización ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)
Testigo	334.09
500 ppm de Lantano	16271368.48
1000 ppm de Lantano	42604134.66

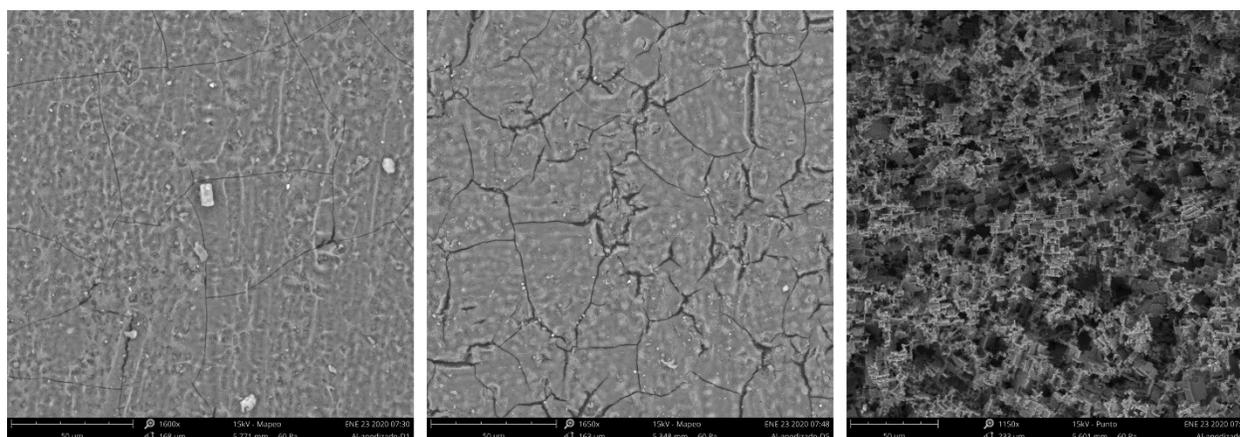


Figura 3.1. Micrografía obtenida por medio de SEM. Placas selladas con 1000 ppm de La (1600x), 500 ppm de La (1650x), y finalmente selladas con agua destilada (1150x).

Como se puede apreciar en la Tabla 3.2, el valor de R_p aumenta considerablemente conforme aumenta la concentración de Lantano en la solución de sellado. Se considera que el valor de R_p del sellado con agua destilada es bajo, debido a la porosidad presente en este tipo de sellado, y mínimo en comparación con las placas selladas con la sal.

El mecanismo de sellado con sales de Lantano permite que la porosidad característica del proceso de anodizado disminuya considerablemente debido a que los poros son llenados con las partículas de dicha sal, impidiendo el paso de corriente hacia la superficie de la placa, aumentando así la resistencia a la polarización de esta, como se puede ver en la tabla 3.1. Gracias a los parámetros del tratamiento y conforme la

concentración de Lantano aumenta, el valor de Rp aumenta, debido a que el sellado es aún más compacto, impidiendo el paso de corriente.

El sellado es más compacto con 1000 ppm, comparado con el sellado a 500 ppm de Lantano, mientras que la placa sellada con agua destilada presenta una densidad de picaduras elevada como se puede ver en la Figura 3.1. Esto indica que al agregar Lantano se aumenta la resistencia a la polarización y disminuye la corrosión por picaduras.

3.2.2. Potencial contra tiempo

En la Figura 3.2 se presenta el monitoreo del potencial con respecto al tiempo para cada condición evaluada: anodizado y sellado con agua, sellado con LaCl₃ a 500 y 1000 ppm.

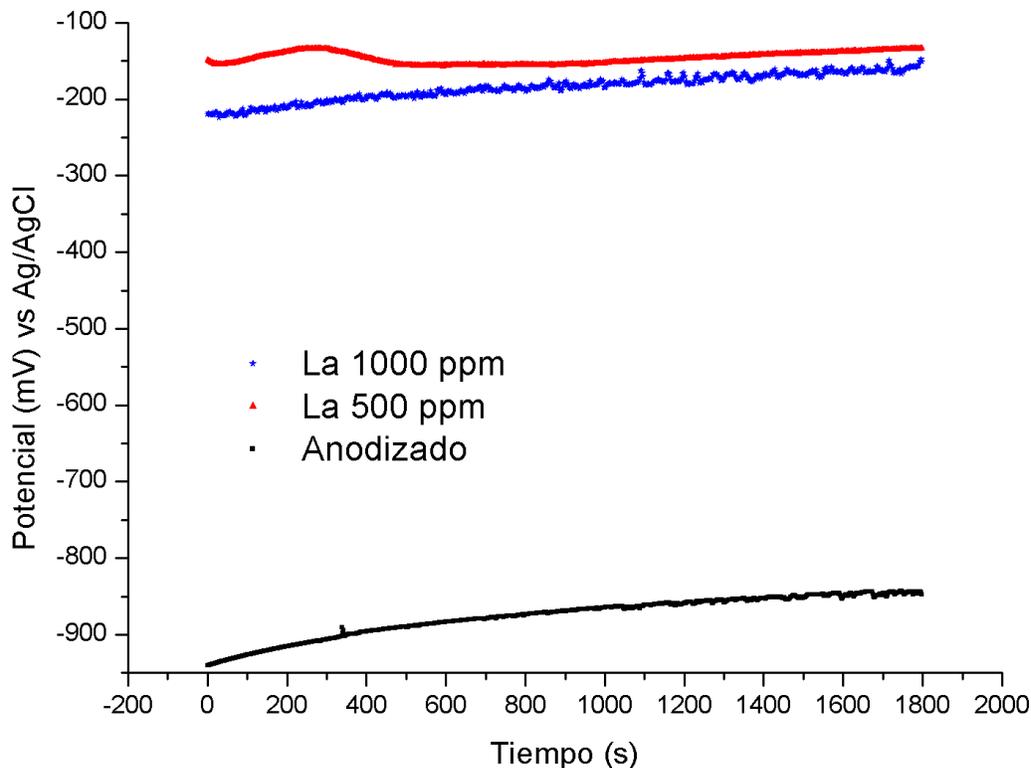


Figura 3.2. Potencial (con respecto a electrodo de Ag/AgCl) contra tiempo de aluminio sellado con agua, soluciones de La de 500 y 1000 ppm.

Para la placa anodizada y sellada con agua, el potencial de corrosión presenta un valor de -940 mV vs Ag/AgCl y después de media hora este llega alrededor de -830 mV vs Ag/AgCl, dicho valor se modifica al agregar Lantano al sellado; en concentración de 500 ppm el potencial es de -150 mV vs Ag/AgCl y el de 1000 ppm de -200 mV vs Ag/AgCl. Estos cambios en el potencial indican que la superficie se comporta de forma anódica, permitiendo clasificar al Lantano como un inhibidor de tipo anódico. Es decir, la superficie sellada con dicha sal presenta un comportamiento menos activo que llega al estado estacionario en menos tiempo con respecto a la placa sellada solamente con agua.

Dicho potencial se comporta de manera más estable alrededor de 300 segundos después de que inicie la prueba para la adición de Lantano y para la placa anodizada el potencial se comienza a estabilizar en 1200 segundos. Cuando se hace referencia a estabilidad, se habla de que el potencial del aluminio y la capa de óxido formada están llegando al estado estacionario en el medio, en este caso NaCl, lo que indica que las reacciones anódicas y catódicas ya no cambian en función del tiempo. La placa anodizada presenta un comportamiento oscilatorio mayor con respecto a las placas selladas con Lantano.

3.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Se realizaron pruebas de impedancia para determinar el efecto de agregar sales de Lantano al proceso de sellado. Al evaluar la impedancia determinamos el efecto del Lantano sobre la superficie anodizada, es decir, si tiene comportamiento resistivo o capacitivo, con respecto a la placa sellada con agua.

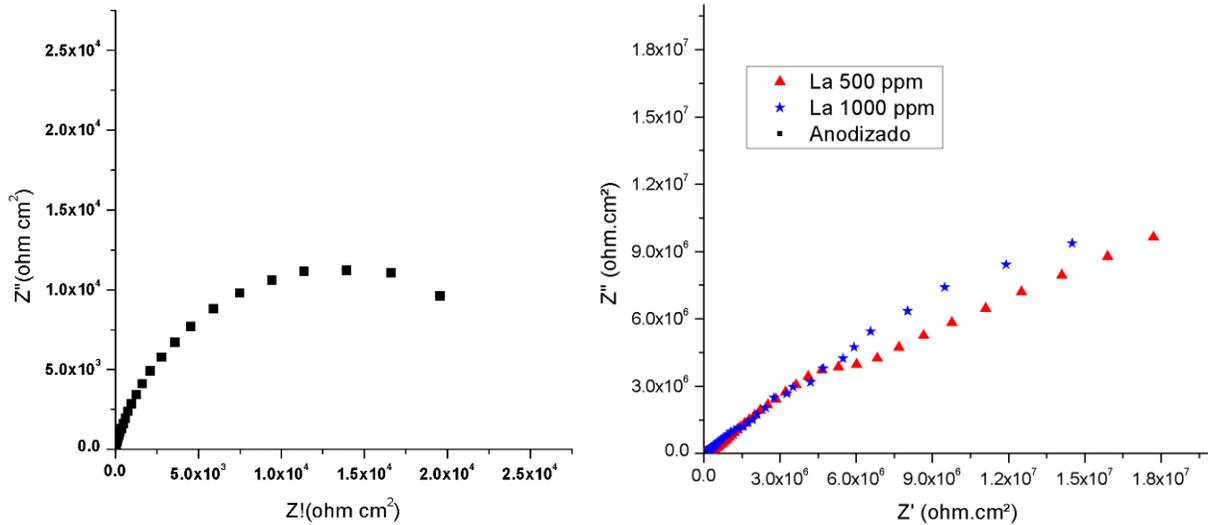


Figura 3.3. Diagrama de Nyquist para a) Anodizado y sellado con agua destilada b) anodizado y sellado en solución Lantano de 500 y 1000 ppm.

En la figura 3.3 podemos ver que el comportamiento de las placas selladas con Lantano (derecha) y la placa anodizada (izquierda). Conforme la concentración de Lantano crece, el comportamiento resistivo del sellado se mantiene estable, es decir, la concentración de 500 ppm es suficiente para que el paso de corriente disminuya, evitando que se generen puntos donde la corrosión se propicie fácilmente.

En la imagen del lado derecho podemos ver un acercamiento a la placa anodizada y sellado con agua. Los valores de la resistividad disminuyen drásticamente en 4 órdenes de magnitud, mostrando que el sellado con agua permite que haya transferencia por carga, similar a los procesos de anodizado sin sellar.

3.2.4. Simulación de circuitos equivalentes por medio del programa CCElab

En la figura 3.4. Se muestra el diagrama del CEE usado para ajustar los datos obtenidos a través de EIS. (MORALES, CAMARGO, & FLÓREZ, 2010)

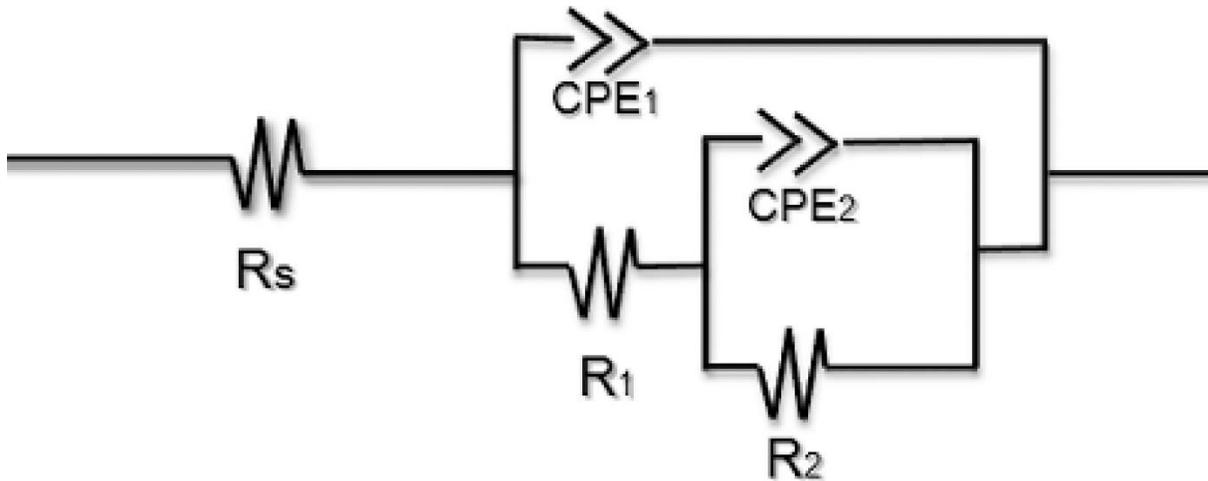


Figura 3.4. Circuito equivalente para el aluminio anodizado.

Dónde: R_s : Resistencia del electrolito.

R_1 : Resistencia del óxido.

CPE_1 : Capacitancia del óxido.

R_2 : Resistencia a la transferencia de carga.

CPE_2 : Capacitancia de la doble capa electroquímica.

Los valores se obtuvieron con el programa ECCLab con ayuda del ajuste de datos experimentales usando elementos de fase constante dado que la respuesta por parte del sistema no es la de un capacitor ideal.

Se empleó la siguiente formula:

$$Capacitancia = Q \left(\frac{1}{n} \right) R \left(\frac{1}{n} - 1 \right)$$

Dónde Q es $Q_{\text{óxido}}$ o $Q_{D.C}$ y R es $R_{\text{electrolito}}$ o $R_{\text{óxido}}$.

Tabla 3.3. Parámetros electroquímicos obtenidos a través del ajuste de los valores de EIS por medio del programa ECCLab para la placa anodizada, así como para las placas selladas con Lantano.

	Testigo anodizado	Anodizado + 500 ppm de La	Anodizado + 1000 ppm de La
<i>Resistencia de electrolito (Ohm)</i>	5.61	5.61	5.61
<i>Resistencia del óxido (Ohm)</i>	13,198	91,970	290,905
<i>Capacitancia del óxido (F s)</i>	8.534×10^{-6}	5.322×10^{-9}	1.648×10^{-9}
<i>n del óxido</i>	0.94	0.916	0.986
<i>Resistencia de transferencia de carga (Ohm)</i>	12,400	27.16×10^6	23.73×10^6
<i>Capacitancia de la doble capa (F s)</i>	9.798×10^{-6}	0.282	0.167
<i>n de la doble capa</i>	0.896	0.722	0.735

De acuerdo con los valores de la tabla 3.3 la resistencia del electrolito se mantiene constante en los tres casos de estudio. También podemos confirmar que al agregar Lantano generamos mayor resistencia al paso de la corriente. Para las placas que fueron selladas con Lantano, la resistencia aumenta drásticamente con respecto a la placa anodizada. Para la placa de 500 ppm la resistencia de la capa de óxido generada, junto con el Lantano ofrecen una resistencia de 91,970 Ohm, mientras que para la placa de 1000 ppm esta resistencia aumenta 200,000 Ohms. Ambas comparadas con la placa anodizada presentan mucha más resistencia, ya que ésta tiene un valor de 1,003 Ohm. La capacitancia del óxido para el anodizado sellado con agua destilada presenta un valor de 8.534×10^{-6} F, las piezas tratadas con sales de Lantano presenta un valor menor, para

500 ppm con un valor de 5.322×10^{-9} Fy para 1000 ppm con un valor de 1.648×10^{-9} F, esto indica que la adición de esta sal al proceso de sellado disminuye el flujo de corriente y por lo tanto aumenta la capacidad que tiene el anodizado como tratamiento de conversión de superficies.

Lo anterior se debe a que los iones de Lantano se depositan en los poros generados por el anodizado de aluminio. Los iones se depositan de tal manera que la superficie se sella generando una capa compacta de óxido dieléctrico que impide el paso de la corriente.

En el caso de la capacitancia, esta disminuye conforme la concentración de Lantano aumenta indicando un comportamiento aún más aislante. La placa anodizada presenta la mayor capacitancia de las tres debido a que el proceso de sellado solo se realizó con agua destilada, indicando que los poros de la capa anodizada no han sido sellados por completo, o que el proceso fue ineficiente disminuyendo el comportamiento aislante. El sellado con Lantano por otro lado tiene valores más grandes, indicando mejor resistencia al paso de corriente. Esto implica que el proceso de sellado con Lantano fue sumamente eficiente, ya que al ser iones grandes, los poros están mejor sellados a comparación del sellados con solo agua destilada.

La resistencia de carga aumenta conforme la concentración de Lantano es mayor. Para la placa sellada con 500 ppm la resistencia a la transferencia de carga es de 27.16×10^6 Ohm, levemente mayor que en el sellado a 1000 ppm. Esto indica que la concentración de 500 ppm es suficiente para obtener un resultado favorable ya que presenta un comportamiento aislante al paso de corriente. La resistencia de carga de la placa anodizada no es lo suficientemente aislante como las placas selladas con Lantano.

A continuación, en la figura 3.5. Se presentan los diagramas de Bode-ángulo y Bode-módulo, para realizar un análisis más extenso del efecto de la adición de sales de Lantano al proceso de sellado del aluminio anodizado.

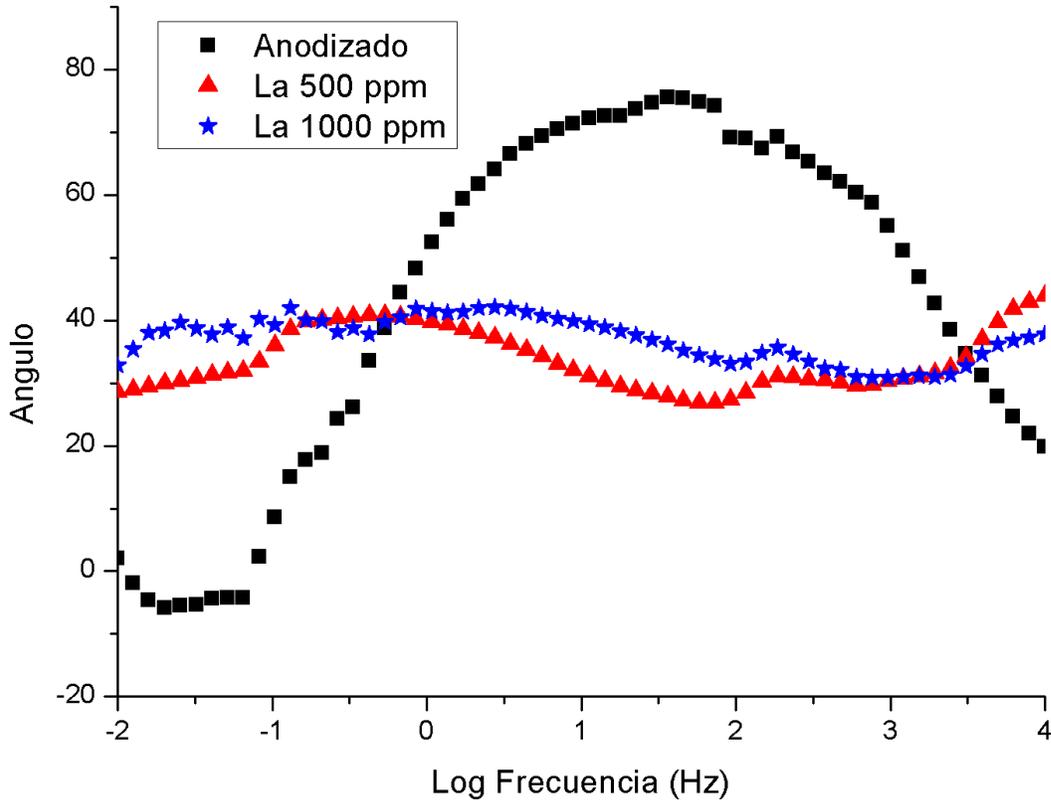


Figura 3.5. Diagrama de Bode-ángulo para las placas anodizadas, así como para las placas selladas con Lantano.

En la figura 3.5 podemos apreciar los ángulos de desfase de las condiciones evaluadas. La placa anodizada presenta un ángulo de desfase de 80° en altas frecuencias indicando una constante de tiempo, así como otro cambio de pendiente a bajas frecuencias con un ángulo de 20°. Mientras que las placas selladas con Lantano se comportan de manera similar entre ellas debido a que no presentan respuesta a la transferencia de carga por la capa de oxido generada en la etapa de anodizado, así como el llenado de poros en la etapa de sellado, que provocan un comportamiento inhibitor.

Ambas placas, selladas con Lantano, presentan 3 constantes de tiempo. En altas frecuencias se presentan dos constantes para la concentración de 500 ppm. En 10² Hz se presentan la constante de tiempo en un ángulo de 37°, mientras que a 10⁴ Hz se

presenta a 47° . El sellado con 1000 ppm de Lantano, en altas frecuencias, de 10^2 Hz la constante se presenta en el ángulo de 42° , mientras que a 10^4 Hz se presenta a 40° .

A bajas frecuencias, solo hay un cambio de pendiente en ambos casos. La constante se presenta a 10^{-1} Hz, con un ángulo de 40° .

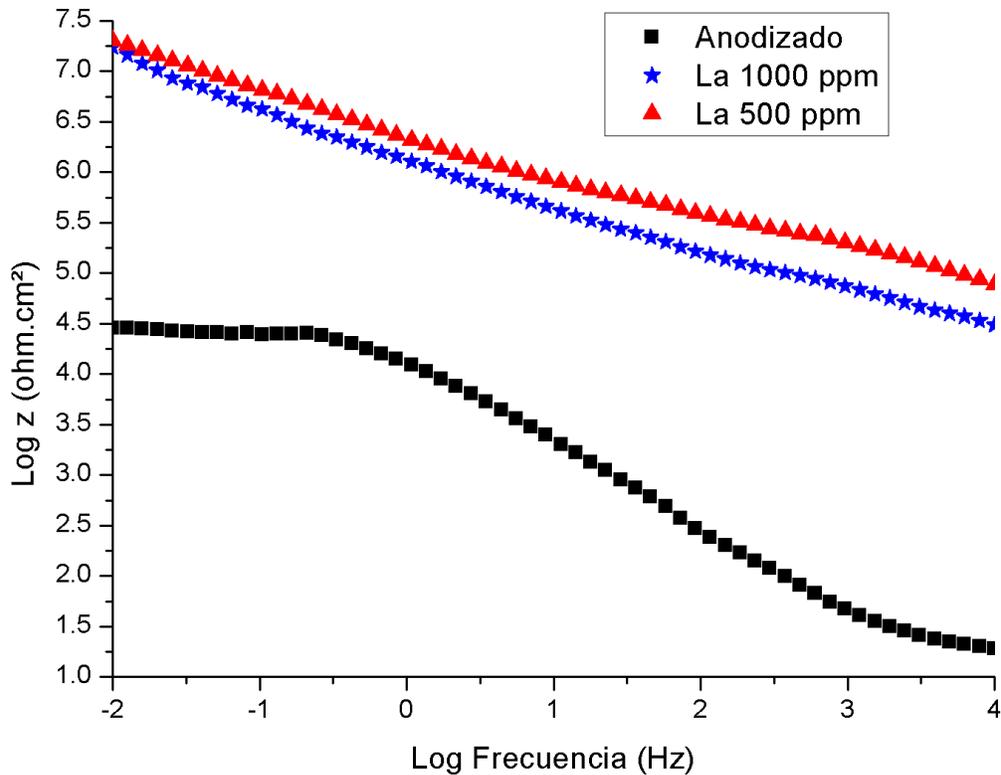


Figura 3.6. Diagrama de Bode-Módulo de la impedancia para las placas anodizadas, así como para las placas selladas con Lantano

De acuerdo con la Figura 3.6, la adición de Lantano en el proceso de sellado provoca que la impedancia aumente en comparación con la placa anodizada tanto en altas frecuencias como en bajas frecuencias. Para la concentración de 500 ppm se obtiene un valor de $10^{5.8}$ ohm.cm² en una frecuencia de 10^3 Hz y para 1000 ppm se obtiene un valor de 10^5 ohm.cm² a la misma frecuencia en comparación con el testigo que presenta un valor de $10^{1.75}$ ohm.cm². Estas dos pruebas siguen la misma tendencia

de frecuencia, y solo presentan un ligero cambio de pendiente, que nos indica la presencia de una sola constante de tiempo.

En la figura 3.6 los cambios no son tan notables como en el diagrama Bode-ángulo. Sin embargo, se aprecia un pequeño cambio de pendiente a altas frecuencias para las placas selladas con Lantano. La placa anodizada presenta al menos dos cambios de pendiente, uno a bajas frecuencias, y otro a altas. La meseta a bajas frecuencias indica que hay perturbaciones en el sistema por parte la resistencia a la transferencia de carga, mientras que a altas frecuencias esta perturbación se presenta debido a la resistencia del electrolito. La placa anodizada, como ya se mencionó antes no presenta un comportamiento aislante como las placas selladas con Lantano.

Las placas selladas con Lantano solo presentan una pequeña perturbación a altas frecuencias. Esto se debe a que el sellado con esta sal fue muy eficiente provocando que ni a bajas ni altas frecuencias se presenten perturbaciones considerables. El sellado se lleva a cabo de tal manera que el Lantano se deposita dentro de los poros, y debido a su gran tamaño es difícil el paso de corriente y por consiguiente, se vuelve sumamente resistente a las perturbaciones que se podrían generar a altas o incluso a bajas frecuencias.

3.2.5. Polarización potenciodinámica (PP)

Con el propósito de determinar la resistencia a la corrosión por picaduras, las placas anodizadas y selladas en diferentes medios fueron sometidas a pruebas cíclicas. En la figura 3.7 se muestran los resultados de la técnica de polarización potenciodinámica de las tres variables evaluadas.

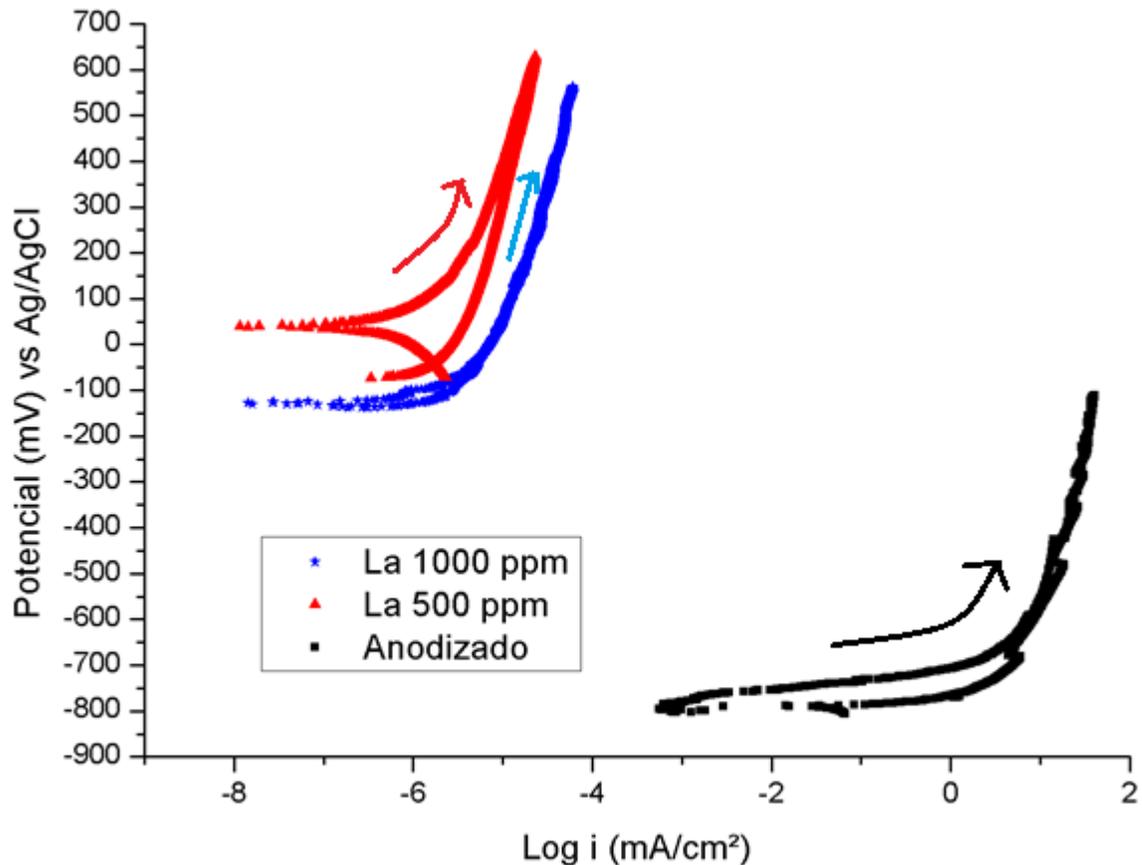


Figura 3.7. Curvas de polarización cíclicas.

El potencial de corrosión se vuelve más anódico con la adición de Lantano en el proceso de sellado. Al igual que en el diagrama de potencial vs tiempo, la concentración de 500 ppm presenta mayor potencial, pero en el caso de las curvas cíclicas, para 1000 ppm, la curva tiene mejor comportamiento debido a que no presenta perturbaciones generadas por el rompimiento y formación de la capa de óxido, demostrando que la adición de Lantano a la solución mejora la resistencia a la corrosión gracias a que el sellado es más eficiente.

El testigo anodizado y sellado con agua, también evita este fenómeno, pero a diferencia de las placas con Lantano, la densidad de corriente disminuye en 5 órdenes de magnitud, evitando el paso de corriente a través de la capa de óxido formada.

Tabla 3.4. Aproximación de las densidades de corriente de pasivación/picadura en las curvas cíclicas mostradas en la figura 3.7.

	Densidad de corriente (mA/cm ²)
<i>Testigo Anodizado</i>	10 ^{1.5}
<i>Lantano 500 ppm</i>	10 ^{-5.5}
<i>Lantano 1000 ppm</i>	10 ^{-4.5}

De acuerdo a la Tabla 3.4, la densidad de corriente de la placa anodizada aumenta, generando un mayor paso de corriente en un ambiente típico para la generación de corrosión por picaduras. Dicho medio (NaCl), no provoca el mismo efecto para las placas selladas con Lantano ya que los poros donde se propiciaría la corrosión por picaduras fueron sellados.

3.3. Caracterización microestructural

Después de realizar las pruebas electroquímicas se realizó una inspección microestructural de la superficie corroída en busca de formación de picaduras y cambios en la morfología del aluminio anodizado y sellado. Así como un análisis elemental para detectar la presencia de Lantano en las placas selladas.

Para realizar este análisis se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.3.1. Análisis para probetas anodizadas y selladas con agua.

A continuación se presentan los análisis realizados por medio de MEB para la placa que fue sellada con agua destilada.

En primera instancia, tenemos las micrografías realizadas en los bordes de las placas para analizar el espesor de la capa anodizada y sellada en estas placas.

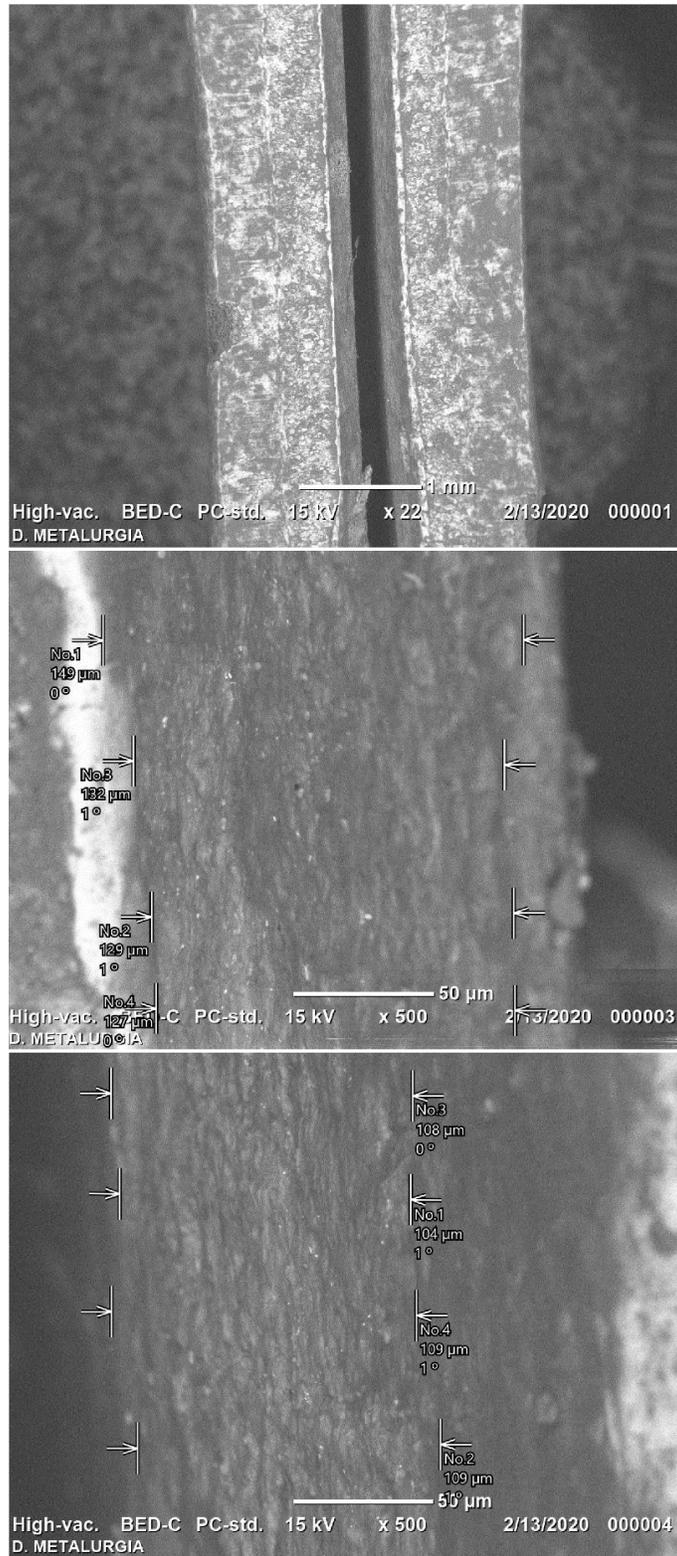


Figura 3.8. Micrografías de aluminio anodizado y sellado con agua destilada. Se presenta el espesor del anodizado.

Al utilizar electrones secundarios para el análisis de las piezas, podemos observar la topografía del anodizado, obteniendo los valores del espesor de la capa de óxido que se forma en la superficie, que de acuerdo con el "proceso Eloxal" de anodizado realizado con ácido sulfúrico, obtuvimos un promedio de espesor de 134.25 μm en la placa de la izquierda en la imagen superior de la Figura 3.8, que se encuentra dentro de los valores reportados al realizar este procedimiento. Mientras que la placa de la derecha presenta un promedio de espesor de 107.5 μm . La diferencia de estos se debe a que el ancho original de las placas es diferente. La tonalidad nos ayuda diferenciar la capa de óxido formada, ya que al tener mayor peso atómico que la aleación original, es más oscura, lo que hace al anodizado más fácil de distinguir en este tipo de análisis.

A continuación se presenta el análisis de topografía de las picaduras presentes en una de las placas, donde podemos observar picaduras formadas después del análisis electroquímico.

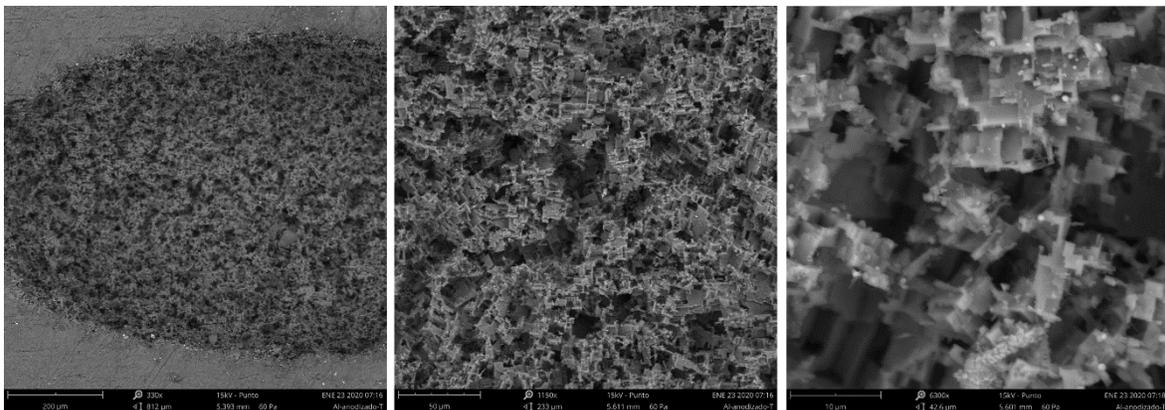


Figura 3.9. Picadura formada después de la evaluación electroquímica.

La formación de picaduras se propicia cuando el objeto de estudio está expuesto a ambientes corrosivos, como es el caso de las placas anodizadas y selladas con agua destilada, que fueron sometidas a un ambiente lleno de iones cloruro, propiciando así la rápida formación de estas.

Las picaduras en este caso se podían apreciar a simple vista, y para obtener un mejor plano de esta, solo se necesitaron 330x para obtener una imagen casi completa de la picadura. La existencia de una gran densidad de picaduras nos indica que la corrosión localizada fue muy grande ya que la superficie no está lo suficientemente aislada, y que la capa de óxido no es lo suficientemente homogénea para evitar la formación de picaduras en la superficie.

También podemos apreciar que el tamaño de la picadura limita la visibilidad de los límites de grano, aunque la presencia de estas indica que existen, ya que estos son grandes concentradores de esfuerzos que a su vez, generan la nucleación de picaduras, provocando la corrosión localizada que podemos observar en la figura 3.9.

Para complementar el análisis de esta picadura, se realizó un análisis mediante Rayos X para verificar la presencia de ciertos elementos en la zona tanto alrededor de la picadura, así como en esta.

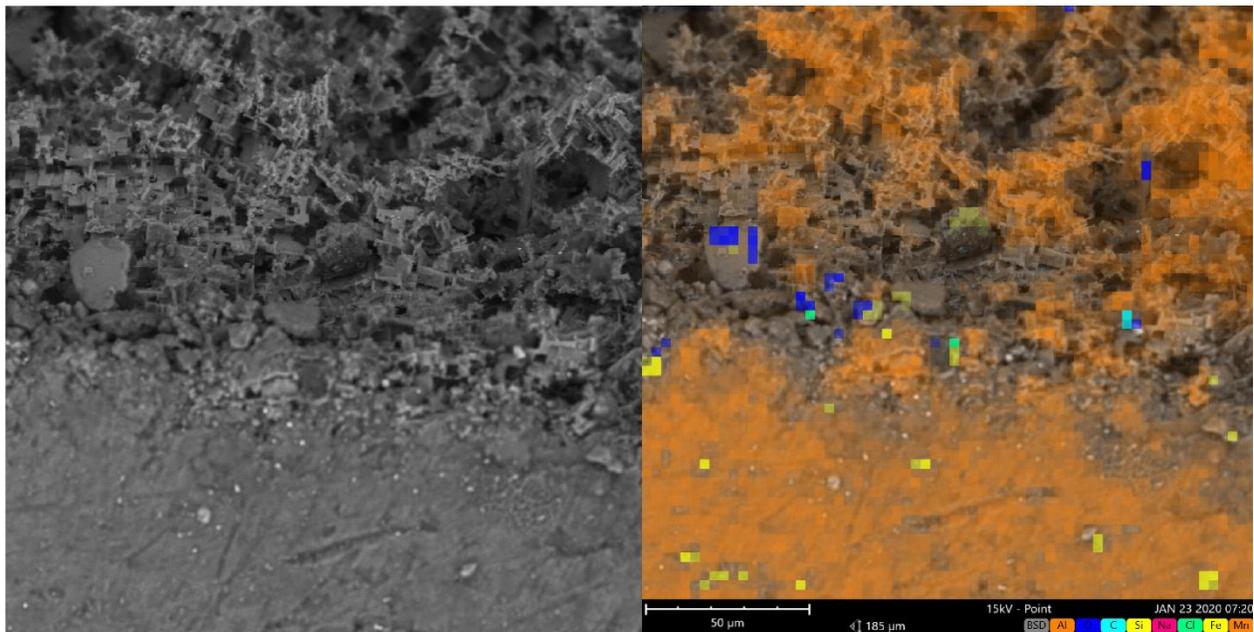


Figura 3.10. Zona analizada por medio de mapeo elemental realizada por difracción de rayos X.

Se realizó un mapeo en la zona de la picadura, así como a su alrededor para determinar el efecto de las pruebas electroquímicas en esta zona.

Tabla 3.5. Concentración de los elementos analizados por medio de difracción de rayos X.

Elemento	Concentración atómica	Concentración en peso
<i>Al</i>	35.12	48.71
<i>O</i>	33.36	27.44
<i>C</i>	26.47	16.34
<i>Si</i>	2.14	3.09
<i>Na</i>	1.89	2.24
<i>Cl</i>	0.69	1.26
<i>Fe</i>	0.32	0.92

De acuerdo a la tabla 3.5, dentro de la aleación podemos encontrar una pequeña concentración de Fe, que se considera como una impureza, que no afecta el proceso de sellado, pero que propicia la formación de la picadura tan profunda que podemos observar en la figura 3.10.

Las cantidades presentes de Sodio y Cloro se deben a que las pruebas fueron realizadas con NaCl, para propiciar un ambiente lleno de iones cloruro.

Posterior al análisis realizado con Espectroscopia de Emisión Óptica, el manganeso no es detectado con la misma concentración debido a que el tratamiento de anodizado y sellado obstruye la señal, ya que el óxido formado en la superficie de la placa de comporta de manera dieléctrica, detectando solo poca presencia de este elemento.

Mientras que la presencia de Carbono y Oxígeno son irrelevantes para el análisis, ya que su presencia se debe prácticamente al recubrimiento de grafito que se le dio a la pieza para poderla analizar por MEB, así como a factores como el contacto con las manos, incluso si la superficie se trató con el mayor cuidado.

A continuación se presenta el mapeo elemental de toda la zona donde podemos observar la presencia de cada elemento analizado en la zona.

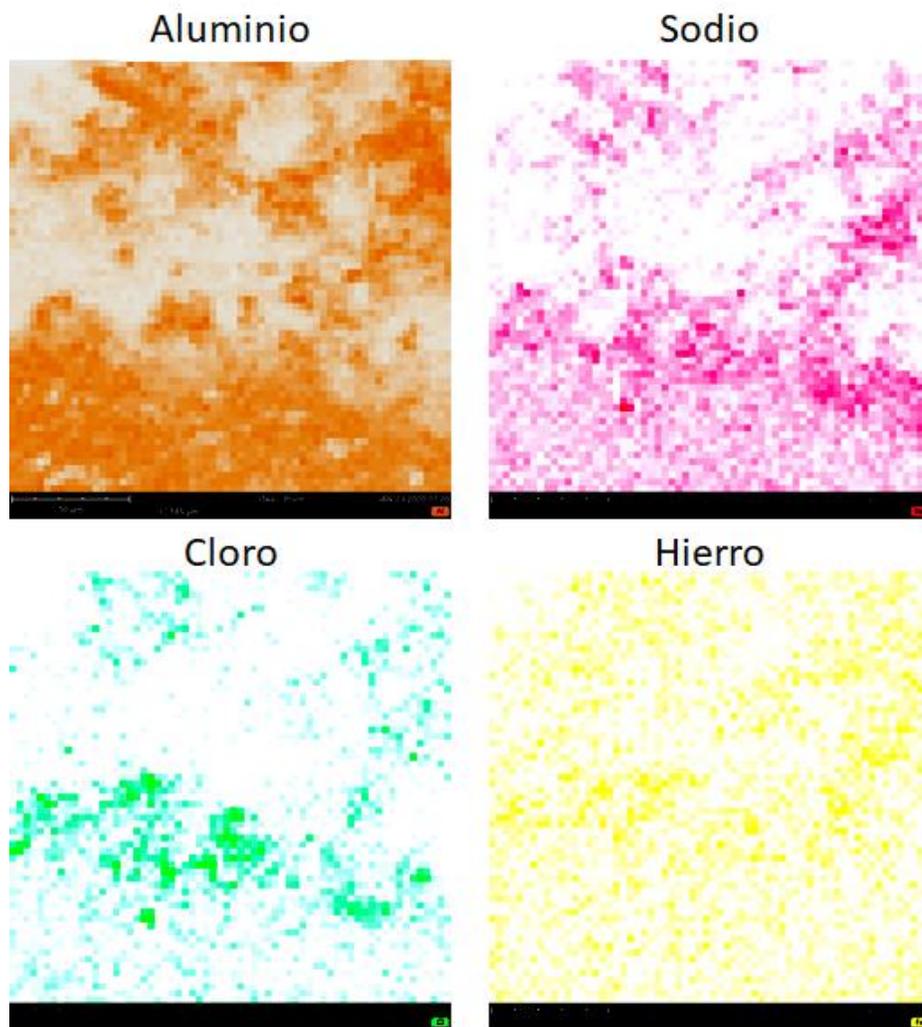


Figura 3.11. Mapeo elemental de algunos elementos analizados.

La presencia más importante en la del Cloro, que como podemos observar en la Figura 3.11 se encuentra tanto alrededor de la picadura, así como dentro de esta. El color es más intenso en el borde de esta, ya que la presencia de iones cloruro fomenta su crecimiento.

A pesar de que la presencia de Fe está distribuida en toda la superficie de la pieza, se considera irrelevante para el proceso de anodizado y sellado de estas.

3.3.2. Análisis para probetas anodizadas y selladas con LaCl_3 .

A continuación se presenta los análisis para las placas que fueron selladas con la sal de Lantano.

Normalmente, la morfología del sellado común es de hexágonos irregulares, que presentan pequeños poros dentro de cada uno de estos pero la adición de esta sal implica que la morfología cambia, de acuerdo con el tamaño del átomo del Lantánido agregado, ayudando a rellenar los poros presentes en la superficie, y haya menor probabilidad de que se genere corrosión en la superficie, disminuyendo así el riesgo de falla de la pieza cuando se encuentre en su vida útil.

Otro factor importante es la concentración de la solución que se utiliza, ya que si se utilizan concentraciones inadecuadas, el sellado podría no ser exitoso, generando otro tipo de problemas.

La concentración de 500 ppm, como ya se habló anteriormente es la que mejores resultados presento en las pruebas electroquímicas.

A continuación se presentan las micrografías tomadas a la placa sellada con solución de LaCl_3 con una concentración de 500 ppm.

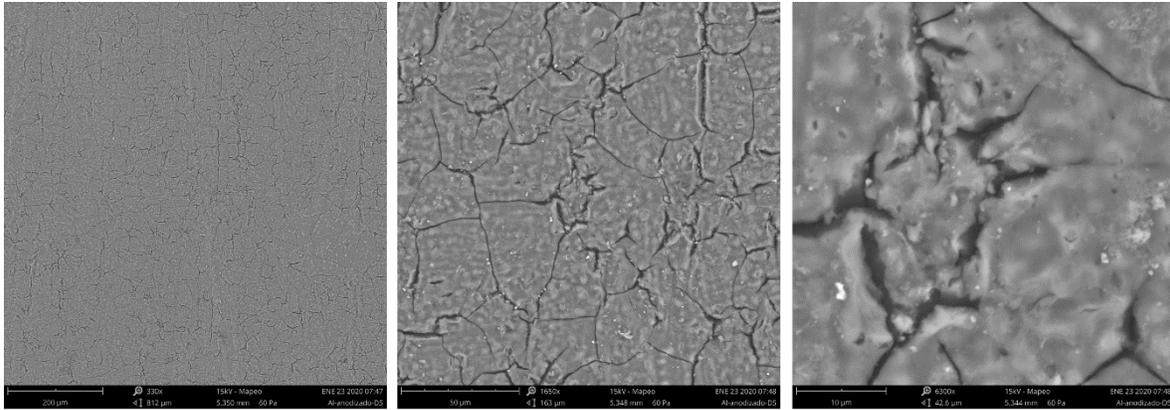


Figura 3.12. Micrografía posteriores al análisis electroquímico del aluminio anodizado y sellado con solución de LaCl_3 500 ppm.

En la primera imagen podemos observar que el sellado es tan compacto y homogéneo que a simple vista, y con un aumento de 330x aún es difícil diferenciar las celdas anteriormente mencionadas, mientras que al incrementar los aumentos a 1650x podemos observar los hexágonos irregulares característicos del anodizado, pero con la diferencia de que podemos visualizar claramente el límite de grano, pero al contrario de la placa sellada con agua, las picaduras son nulas, ya que el Lantano se instala en la capa porosa, compactándola aún más, generando mayor resistencia a el paso de corriente.

Por medio de mapeo elemental, se realizó un análisis para detectar determinados elementos que pudieran estar presentes en la placa, así como para confirmar la presencia de Lantano en la superficie.

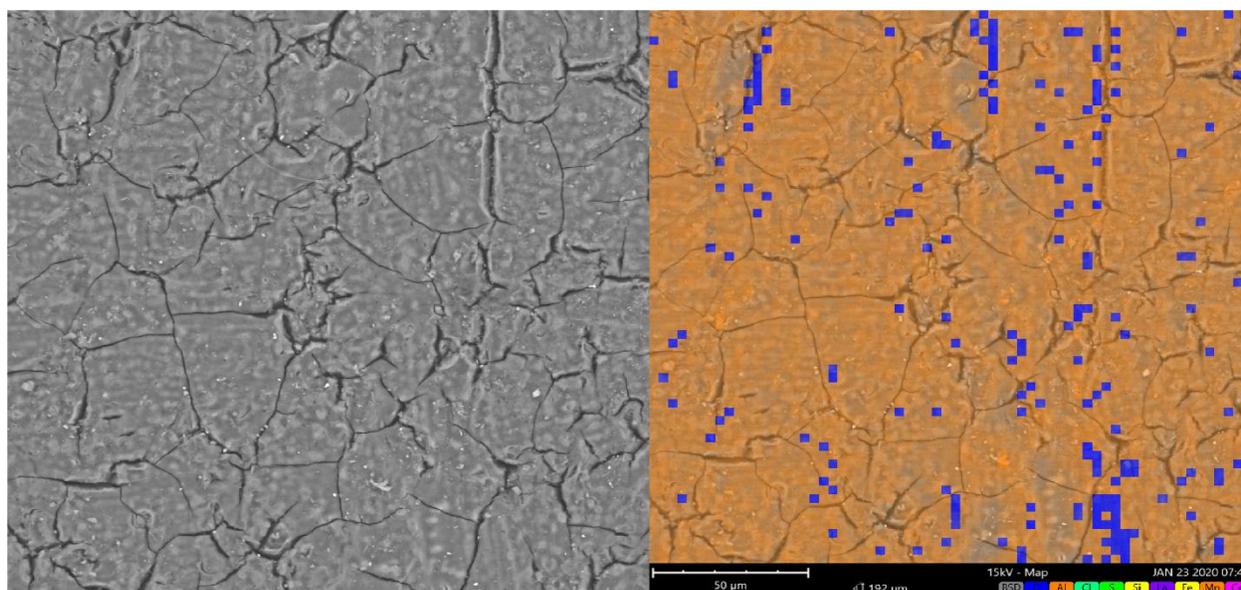


Figura 3.13. Zona analizada por medio de difracción de Rayos X a la placa sellas con LaCl_3 500 ppm.3.8

Tabla 3.6. Concentración de los elementos analizados por medio de difracción de rayos X a la placa sellas con LaCl_3 500 ppm.

Elemento	Concentración atómica	Concentración en peso
O	70.63	57.85
Al	25.06	34.61
Cl	2.78	5.04
Si	0.33	0.48
La	0.01	0.04
Fe	0.01	0.03

La concentración de oxígeno aumenta con respecto a la placa sellada con agua ya que la capa de óxido es más estable, lo que lo hace más fácil de detectar. Mientras que la concentración de cloro disminuye ya que la densidad de picaduras es prácticamente nula para este tratamiento. Lo mismo ocurre con el Hierro, que es un elemento propio de

la aleación, y que para este caso es casi nula su concentración ya que la capa se oxido es muy estable y compacta.

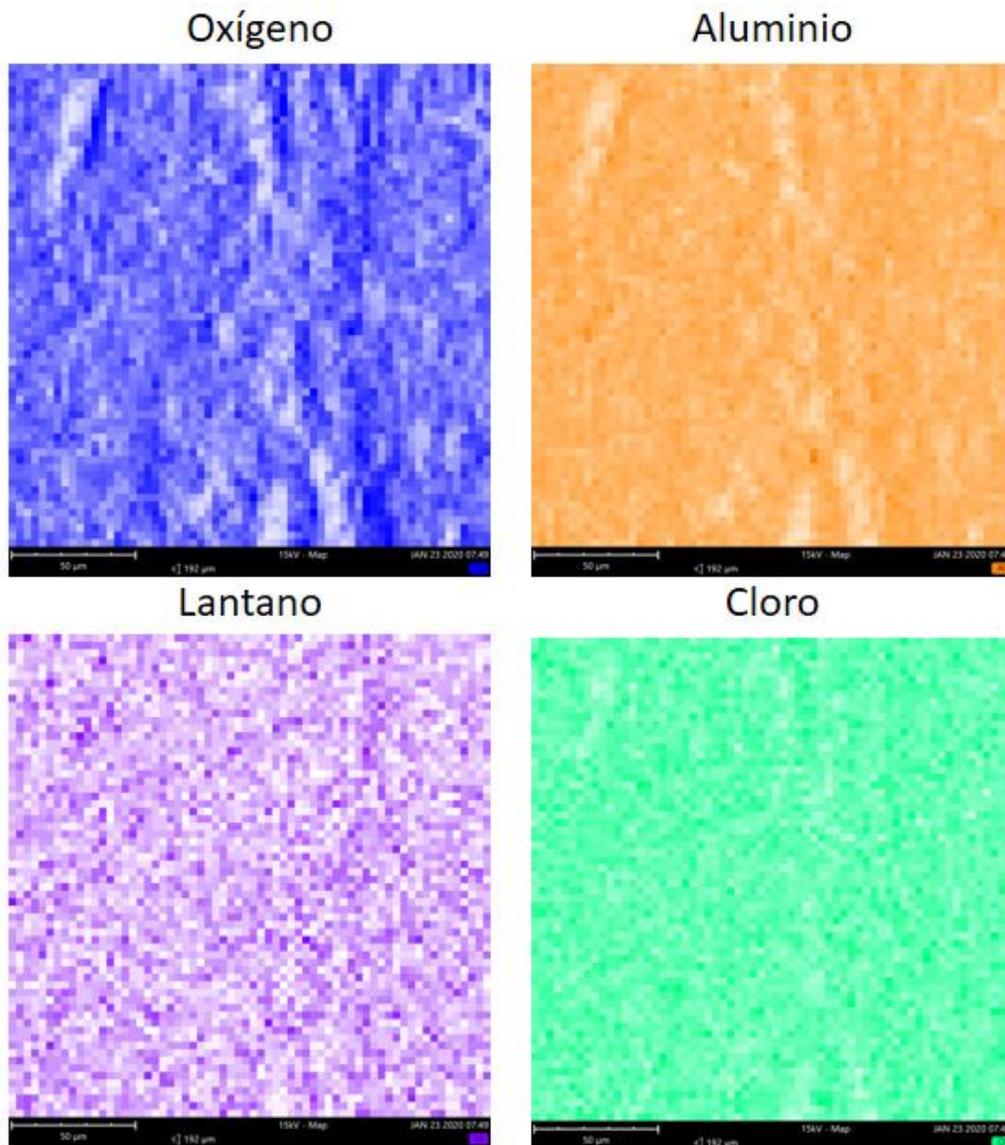


Figura 3.14.. Mapeo elemental del aluminio sellado con solución de LaCl_3 500 ppm.

En la Figura 3.14 podemos apreciar que el Lantano se encuentra completamente distribuido sobre toda la superficie de la placa, logrando así un sellado exitoso que genera una muy buena resistencia a la corrosión.

Al contrario que la placa testigo, el oxígeno se encuentra presente en toda la superficie, demostrando que la capa de óxido se mantiene estable, mientras que en el anterior caso, la capa de óxido no es completamente estable debido a que el sellado con agua no es lo suficientemente bueno para evitar la gran densidad de picaduras.

En seguida se presentan las micrografías, así como en análisis elemental de la placa sellada con una solución de LaCl_3 1000 ppm.

Al igual que con la placa sellada con solo 500 ppm de Lantano, presenta una capa completamente compacta, y una superficie libre de picaduras. Es incluso difícil de diferenciar los límites de grano que se mencionaban anteriormente. Los límites de grano están más definidos, pero siguen formando hexágonos polígonos irregulares.

De igual manera podemos observar pequeñas impurezas en casi toda la superficie de la pieza donde se realizaron las pruebas electroquímicas, señal de que la capa de Lantano es lo suficientemente estable como para no permitir que estas influyan en la resistencia de dicha capa a la corrosión.

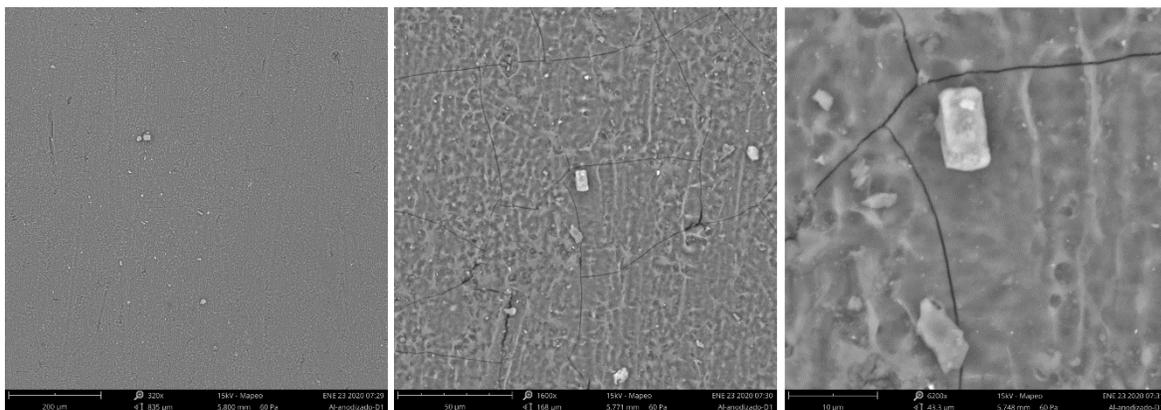


Figura 3.15. Micrografía posteriores al análisis electroquímico del aluminio anodizado y sellado con solución de LaCl_3 1000 ppm.

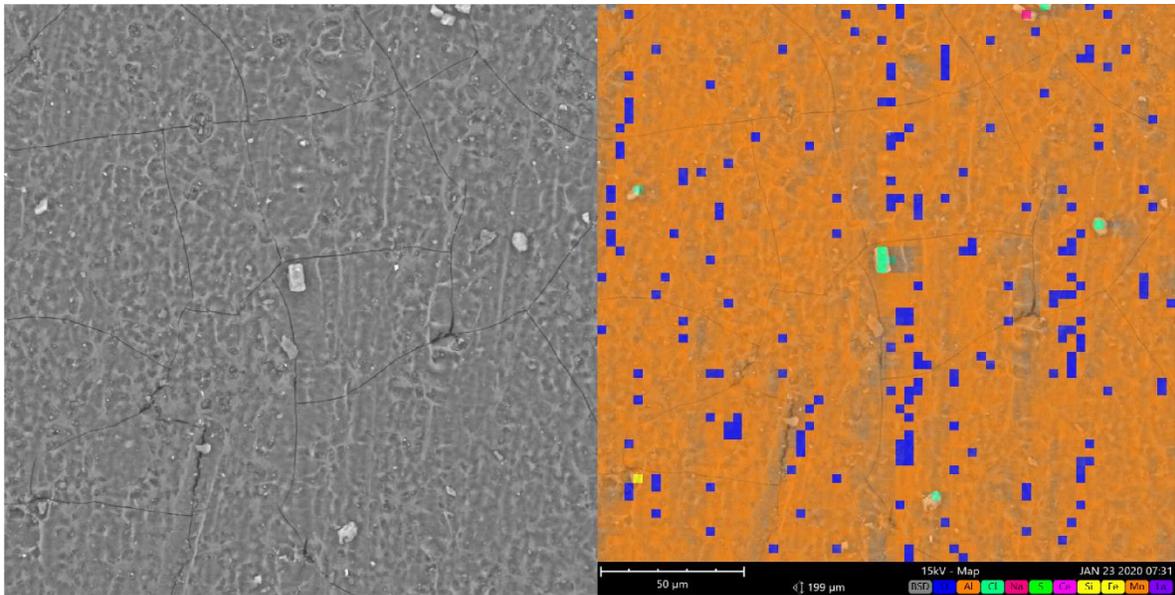


Figura 3.16. Zona analizada por medio de difracción de Rayos X a la placa sellas con LaCl_3 1000 ppm.

En la figura 3.16 podemos apreciar en coloreado de la zona analizada por medio de Rayos X. El color verde representa los pequeños trazos de Cl que quedaron en la superficie después del análisis debido a que se utilizó NaCl, así como el pequeño destello amarillo que representa al Fe, que puede provenir de una pequeña impureza.

Tabla 3.8. Concentración de los elementos analizados por medio de difracción de rayos X a la placa sellas con LaCl_3 1000 ppm.

Elemento	Concentración atómica	Concentración en peso
O	69.05	55.97
Al	25.55	34.92
Cl	1.87	3.36
Si	0.43	0.62
La	0.00	0.00
Fe	0.03	0.07

En la tabla anterior podemos observar que al igual que la placa sellada con 500 ppm, la presencia de Oxígeno que indica la presencia de la capa compacta se mantiene estable. En ese caso, el Lantano no alcanza a ser detectado por el equipo ya que se encuentra depositado en los poros de las celdas de la capa porosa, formando así una capa muy resistente a la corrosión.

En la tabla siguiente podemos confirmar la presencia de Lantano en la superficie, perfectamente distribuida. Recordemos que la coloración más fuerte indica que ahí hay mayor presencia de este elemento, por lo que podemos observar que en determinadas zonas, existe una mayor cantidad de este, muy probablemente depositado en los poros de la capa, como ya se mencionó.

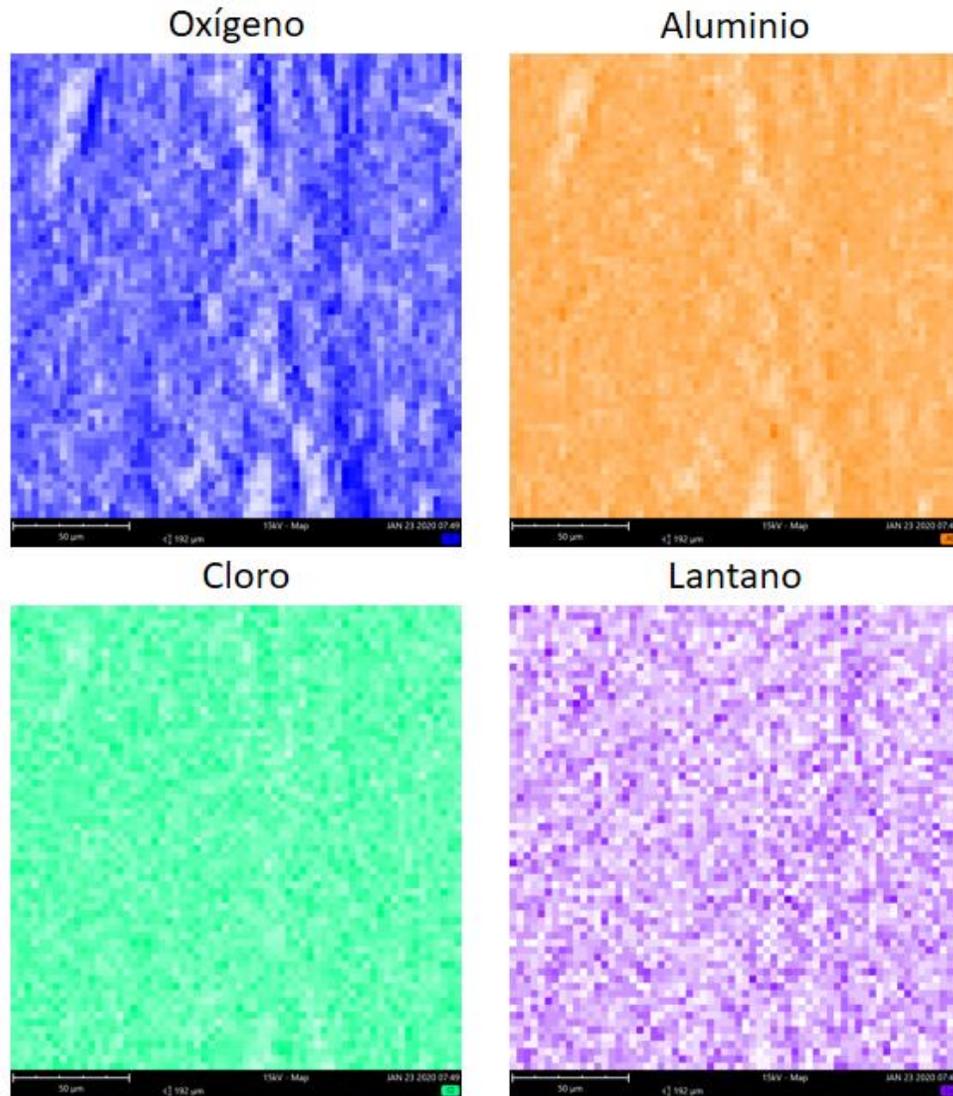


Figura 3.17. Mapeo elemental del aluminio sellado con solución de LaCl_3 1000 ppm.

Finalmente se presenta una comparación de los espesores del anodizado, sellado con la sal de Lantano.

Como podemos observar, el espesor redujo de tamaño a comoaracion de la capa de la placa sellada con agua destilada. Esto se debe a que el Lantano compacta la película, debido a que se incrusta en los poros, evitando que la capa de óxido se hidrate como en el caso del anodizado convencional, aumnetando su volumen. En cambio, el

Lantano al presentar un tamaño atómico reducido, al implantarse en la capa, evita que este mecanismo ocurra.

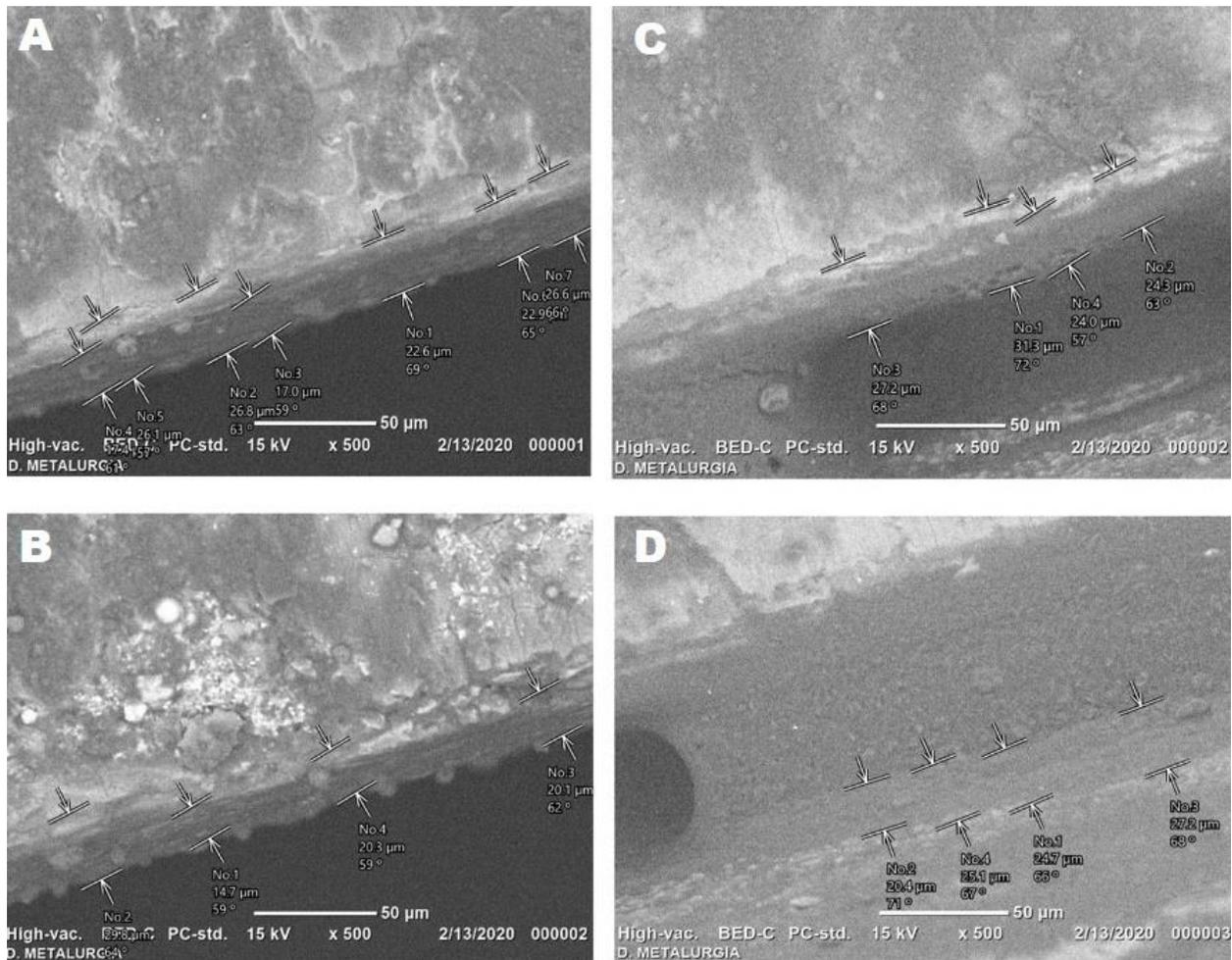


Figura 3.18. Espesor de la capa sellada con LaCl_3 . Ay B pertenecen a la solución de 500 ppm de concentración, mientras que C y D corresponden a la de 1000 ppm.

El espesor de la capa de la placa sellada con la mayor concentración es mayor, que la de 500 ppm. Se realizaron medidas tanto para la capa compacta, como para la capa porosa, para diferenciar que tanto afectaba el agregar la sal.

Para la placa sellada con 500 ppm, el espesor promedio de la capa porosa y la capa compacta es de 25.86 µm, mientras que es espesor estimado de la capa porosa es

de 17.9 μm . Por otra parte, para la placa sellada con una concentración de 1000 ppm para ambas capas es de 27.1 μm , mientras que de la capa porosa es de 23.35 μm .

De acuerdo con lo anterior, al agregar mayor cantidad de Lantano, la capa crece, a pesar de ser compactada debido a la presencia de esta sal.

Como ya se mencionó antes, un exceso de Lantano provocaría que este en lugar de depositarse en los poros, se comenzara a colocar en la superficie de la placa, provocando una capa de Lantano en la superficie.

4. CONCLUSIONES

- ✓ El potencial de corrosión de las placas selladas con Lantano es de -150 mV para 500 ppm, mientras que para 100 ppm es de -200 mV por lo que podemos clasificar el comportamiento inhibitor del lantano como anódico.
- ✓ La concentración ideal para el tratamiento de sellado con sales de lantano es de 500 ppm debido a que presenta mejores valores de impedancia, así como de potencial de corrosión.
- ✓ La adición de Lantano en el proceso de sellado aumenta la resistencia y disminuye la capacitancia del óxido dando como resultado un mayor sellado en el aluminio anodizado además de que inhiben el fenómeno localizado de formación de picaduras.

5. REFERENCIAS

- Arce, L. G., Carvallo, L. R., & León, M. A. V. (2013). Evaluación de la corrosión por picadura en aleaciones de aluminio. *Revista Ingeniería*, 23(1), 13-25.
- Báez, S., Tristancho, J. L., Peña, D. Y., Vázquez, C., & Anaya, H. A. (2004). La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. *Dyna*, 71(144), 39-47.
- Castaño, J., & Echeverría, F. (2011). Estudio de la degradación de la capa de sellado en perfiles de aluminio anodizado. *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, 28(28), 1-14.
- Contreras, J. d. C. (2013). *Correlación de parámetros electroquímicos de aleaciones de ánodos de magnesio mediante técnicas de resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y ruido electroquímico*. (Maestría en Ingeniería (Ingeniería Química)), UNAM, Ciudad de México.
- García, B. G., & Física, U. d. B. D. d. Q. (2011). *Anodizado de aluminio: nuevas aportaciones a la resolución de problemas tecnológicos : tesis doctoral*.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*: Springer.
- Hernández, G. (2017). *Desarrollo de películas hidrofóbicas en aluminio mediante la técnica de anodizado*. (Licenciatura), UNAM, Ciudad de México
- Hurtado, J. A. (2017). *Estudio electroquímico de ánodos de magnesio comerciales mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y evaluación de eficiencia bajo la norma ASTM G97-97 (2002)*. (Licenciatura en Ingeniería Química Metalúrgica), UNAM, Ciudad de México.
- International, A. S. M., & Handbook, C. (1990). ASM handbook. Volume 2, Volume 2.
- Klapper, H. S., Goellner, J., & Heyn, A. (2007). Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *Ingeniería y Desarrollo*(21), 56-72.
- López, V., Bautista, A., Otero, E., & González, J. (1996). Envejecimiento del aluminio anodizado insuficientemente sellado. *Revista de Metalurgia*, 32(5), 303-309.
- Martínez, A., & Beltran, M. (2014). *Estudio sobre el proceso de anodizado de aluminio y de una aleación Al-Mg-Si*. Tesis de grado. Mexico. Universidad Nacional Autónoma de México,
- Mejía, J. A. (2014). *Corrosión localizada en aleaciones de aluminio 2024 y 7075*. (Licenciatura), UNAM, Ciudad de México.
- MORALES, U. P., CAMARGO, Á. M., & FLÓREZ, J. J. O. (2010). Impedancia Electroquímica- Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. *Dyna*, 77(164), 69-75.

- Pérez, T. (2002). 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*, 1-29.
- Rangel, C. M., da Luz, P. P., & Paiva, T. I. (2002). Lanthanide-based conversion coatings for aluminium. *Advanced Materials Forum I*, 230-2, 68-71.
- Roncagliolo, P. (2009). *Tratamientos de conversión química en aluminio con agua oxigenada*. (Ingeniería Química Metalúrgica), UNAM, Ciudad de México.
- Torkar, M., Godec, M., & Lamut, M. (2009). Origin of stains on anodized aluminium profile. *Engineering Failure Analysis*, 16(3), 909-913.
- Villar, A. C., Baltazar, E. L., Pingarrón, A. B., & Hernández, M. A. Determinación de la velocidad de corrosión en el acero API5L X-52 en condiciones de alta presión en medio salino.