



**Universidad Nacional Autónoma De México  
Facultad De Química**

**Efecto de la adición de sales de Cerio en el sellado de aluminio anodizado**

**TESIS DE LICENCIATURA.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA  
ALEJANDRO ESTRADA QUINTANAR**

CIUDAD DE MEXICO, 2024



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: <b>Rodríguez Gómez Francisco Javier</b>
Vocal:	Profesor: <b>Turcio Ortega David</b>
Secretario:	Profesor: <b>Roncagliolo Barrera Paola</b>
1er. Suplente:	Profesor: <b>Flores Álvarez José Fernando</b>
2do. Suplente:	Profesor: <b>Espinoza Vázquez Araceli</b>

Sitio Donde Se Desarrolló El Tema:

Facultad de Química, Conjunto D, Laboratorio 211 Corrosión y Protección,  
Ciudad Universitaria, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. Paola Roncagliolo Barrera

**SUSTENTANTE(S):**

Alejandro Estrada Quintanar

## Índice.

Resumen.....	5
Hipótesis .....	6
Objetivos .....	6
Capítulo 1: Marco teórico .....	7
1.1    Introducción.....	7
1.2    Aluminio y sus aleaciones, vista general.....	8
1.3    Aleaciones base Aluminio.....	9
1.4    Corrosión.....	10
Importancia de la corrosión.....	10
Naturaleza electroquímica de la corrosión.....	10
1.5    Tipos de corrosión.....	11
Corrosión uniforme.....	11
Corrosión por picaduras y resquicios.....	12
Mecanismo de la corrosión por picaduras.....	12
1.6    Anodizado.....	13
1.7    Estructura del óxido anódico.....	14
1.8    Anodizado como proceso industrial.....	15
Reacciones típicas durante el anodizado.....	16
Tipos de anodizado.....	17
Tipo I.....	17
Tipo II (“Anodizado Técnico”).....	17
Tipo III o “Anodizado Duro”.....	17
1.9    Sellado.....	18
1.10    Compuestos de cerio como alternativa.....	18
1.10    Caracterización metalográfica.....	20
1.11    Técnicas Electroquímicas.....	20
Seguimiento de potencial vs tiempo (OCP).....	21
Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	21
Modelado de Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas de corrosión.....	24
Polarización Electroquímica.....	25
Resistencia a la Polarización (Rp).....	25
Capítulo 2: Metodología Experimental.....	27
2.1    Preparación superficial.....	27
Probetas metálicas.....	27
Preparación de Superficies.....	27

2.2 Anodizado.....	27
2.3 Sellado.....	28
2.4 Evaluación electroquímica del sellado. ....	28
2.5 Caracterización por microscopio electrónico de barrido. ....	29
Capítulo 3: Resultados y Discusión.....	31
3.1 Caracterización del aluminio empleado. ....	31
Espectroscopía de masas.....	31
3.2 Evaluación electroquímica del sellado .....	31
Seguimiento de potencial electroquímico a circuito abierto (OCP). ....	32
Espectroscopía de impedancia electroquímica. (EIS) .....	33
Simulación de circuitos equivalentes con el programa ECCLab.....	34
Polarización Potenciodinámica. ....	39
Resistencia a la polarización. ....	40
3.3 Morfología de corrosión. ....	41
Microscopía óptica. ....	41
Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	42
Mapeo elemental. ....	45
Espesor de anodizado.....	48
Conclusiones.....	51
Bibliografía.....	52

## Resumen.

El aluminio y sus aleaciones son ampliamente utilizadas en las industrias del transporte y la electricidad debido a su baja densidad, propiedades mecánicas favorables, buen acabado superficial y excelente resistencia a la corrosión, misma resistencia que aumenta gracias al anodizado debido a las características de la película de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), formada sobre el aluminio durante este proceso electroquímico. El anodizado en electrolitos ácidos ha sido uno de los métodos más comúnmente empleados para estos propósitos, muchos de los cuales se encuentran actualmente prohibidos desde el reconocimiento de su toxicidad.

El método de anodizado tiene por fuerza una segunda fase: El sellado, durante el cual se provoca la hidratación de la alúmina, transformándola en bohemita, ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), esta al ser menos densa que la alúmina, hace que se cierren los poros y se logra al sumergir el aluminio anodizado en agua en ebullición por algunos minutos, provocando así que la capa porosa aumente sus propiedades anticorrosivas al aislar los poros.

Como un sustituto de métodos anteriores se han propuesto mezclas de ácidos y baños que contengan inhibidores de corrosión con tierras raras. Estas sales como el cerio, han sido utilizadas en el proceso del anodizado del aluminio, incluyéndose la preparación superficial antes del proceso, su uso durante el sellado e incluso como una especie dentro del electrolito de anodizado [1-3].

En este trabajo se evaluó el efecto que tienen las sales de cerio en el sellado del anodizado encontrándose provechoso para las propiedades anticorrosivas de las capas en las aleaciones de aluminio, mismas que presentaron resultados satisfactorios al compararlas con una capa de aluminio anodizado y sellado con un método tradicional. Siendo la ventaja el proveer una capa de alta resistencia contra la corrosión sin necesidad de emplear sustancias químicas altamente tóxicas.

## Hipótesis

El aluminio anodizado sellado con cerio presenta mayor resistencia de poros y menor capacitancia del óxido de aluminio lo que disminuye la susceptibilidad del material a presentar corrosión por picaduras incrementando sus propiedades anticorrosivas.

## Objetivos

- Determinar el efecto de adiciones de cerio en el sellado de aluminio anodizado usando como parámetro de control la resistencia de poros a través de la evaluación por técnicas electroquímicas.
- Comparar el proceso de sellado comercial con el sellado de cerio en la inhibición de picaduras y en la formación de la película pasiva del aluminio anodizado.

# Capítulo 1: Marco teórico

## 1.1 Introducción.

El aluminio y sus aleaciones son ampliamente utilizadas en las industrias del transporte y la electricidad debido a su baja densidad, propiedades mecánicas favorables, buen acabado superficial y además presentan una buena resistencia a la corrosión [1], al ser anodizado el aluminio, esta resistencia aumenta debido a las características de la película de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), formada sobre el aluminio durante el proceso electroquímico del anodizado. Esta se encuentra formada de manera característica por una estructura de dos componentes, una capa barrera delgada, la cual posee una elevada constante dieléctrica, y una más que es ancha y porosa.

El segundo paso durante el tratamiento es el sellado, durante este se provoca la hidratación de la alúmina transformándola en bohemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que, al ser menos densa que la alúmina, hace que se cierren los poros y se logra al sumergir el aluminio anodizado en agua en ebullición por algunos minutos, provocando así que la capa porosa aumente sus propiedades anticorrosivas al ser sellados los poros.

El uso de sales que contengan Tierras raras, en especial cerio, durante cualquier fase del proceso, desde el anodizado hasta el sellado, ha sido sugerido como una nueva alternativa que ofrece resultados comparables o en algunos casos mejores, frente a los procesos tradicionales y sin necesidad de emplear agentes tóxicos o cancerígenos [2-4].

Las piezas tratadas con estos compuestos presentan, entre otras mejoras, un mejor desempeño frente a condiciones y agentes corrosivos, aumentando el tiempo de vida de estas y reduciendo los costos. Esta capa formada aísla al aluminio del medio al que se encuentre expuesto y en general exhibe un gran desempeño protegiéndolo contra la corrosión [5].



## 1.2 Aluminio y sus aleaciones, vista general.

El aluminio, en términos generales, posee una gran demanda de parte de casi cualquier industria debido a su gran versatilidad. La gran diferencia entre las propiedades, tanto físicas como mecánicas, que presentan las diferentes aleaciones base aluminio, desde un aluminio de alta pureza hasta sus aleaciones más complejas es admirable.

Existen más de tres mil aleaciones reconocidas y cada una de estas puede presentar variantes de acuerdo con sus fabricantes, siendo este grupo de metales de gran interés para una gran variedad de usos.

Una de sus propiedades más interesantes quizá sea su relativamente baja densidad, siendo esta de tan solo  $2.7 \text{ g/cm}^3$ , aproximadamente un tercio de la de un acero común ( $7.83 \text{ g/cm}^3$ ), cobre ( $8.93 \text{ g/cm}^3$ ), un peso ligero sumado a la alta resistencia de algunas de sus aleaciones permite un gran abanico de posibilidades en su uso.

Otra propiedad interesante es su resistencia a la corrosión, este material resiste la oxidación formando un óxido que, a diferencia de otros, no se transforma en hojuelas frágiles y, además, al aplicarse el proceso correcto, es incoloro e invisible al ojo humano.

Entre sus propiedades físicas, típicamente posee una excelente conductividad térmica, cercana al 50% la del cobre, y eléctrica, aunque algunas aleaciones se han desarrollado para tener cierta resistividad.

No es ferromagnético, ni pirofórico, lo cual es importante para industrias eléctricas y electrónicas.

Posee una apariencia atractiva en productos terminados, la cual puede ser suave y lustrosa o brillante, además de casi cualquier color o textura. Su facilidad de fabricación constituye además otro de sus múltiples beneficios, pudiendo ser fabricado por casi cualquier medio de fundición conocido e incluso también cualquier medio mecánico [6].

### 1.3 Aleaciones base Aluminio.

Es conveniente separar a las aleaciones base Aluminio en dos categorías principales:

- Aleaciones base Aluminio de fundición.
- Aleaciones base Aluminio de trabajado mecánico.

Muchas de estas aleaciones responden a tratamientos térmicos que incluyen: templados, tratamientos de solubilización, envejecimiento y endurecimiento.

La nomenclatura desarrollada para las aleaciones por la “*Aluminum Association*” es la mayormente reconocida y divide a las aleaciones en los dos grupos ya mencionados. Para las aleaciones base trabajado mecánico se utiliza un sistema de cuatro dígitos para producir la siguiente lista:

- *1xxx Aluminio puro.*
- *2xxx Aleaciones en donde el Cobre es el principal aleante.*
- *3xxx Aleaciones en donde el Manganeso es el principal aleante.*
- *4xxx Aleaciones en donde el Silicio es el principal aleante.*
- *5xxx Aleaciones en donde el Magnesio es el principal aleante.*
- *6xxx Aleaciones en donde el Magnesio y Silicio son los principales aleantes.*
- *7xxx Aleaciones en donde el Zinc es el principal aleante.*
- *8xxx Aleaciones de composición miscelánea.*
- *9xxx reservada para uso futuro.*

Las composiciones de fundición son descritas por un sistema de tres dígitos seguidos por un valor decimal. El decimal .0 en todos los casos pertenece a los límites de aleación. Los decimales .1 y .2 a las composiciones de los lingotes, los cuales después de su fusión y procesamiento deben resultar en las composiciones requeridas. La nomenclatura de esta familia de aleaciones es:

- *1xx.x Aluminio puro.*
- *2xx.x Aleaciones en donde el cobre es el principal aleante.*
- *3xx.x Aleaciones en donde el silicio es el principal aleante, pero otros elementos tales como cobre y magnesio entran en especificación.*

- 4xx.x Aleaciones en donde el silicio es el principal aleante.
- 5xx.x Aleaciones en donde el magnesio es el principal aleante.
- 7xx.x Aleaciones en donde el zinc es el principal aleante.
- 8xx.x Aleaciones en donde el estaño es el principal aleante.

Su utilización en la industria dadas todas sus propiedades y capacidad de aleación va desde la construcción (estructuras estáticas), transportación (industria automotriz, aplicaciones marinas, industria aeroespacial), industria del consumo (aplicaciones para el mantenimiento y equipo del hogar) y otros (reflectores, polvos, pastas y hasta materiales anódicos) [6].

#### 1.4 Corrosión.

*“La corrosión es el resultado destructivo de una reacción química entre un metal o una aleación metálica y el medio en el que se encuentra.” [7]*

Importancia de la corrosión.

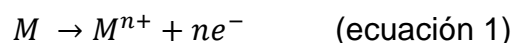
Existen 3 importantes razones para el estudio de la corrosión y son: economía, seguridad y conservación.

Las pérdidas económicas pueden ser directas o indirectas, siendo este factor quizá la principal de las razones para su estudio [8].

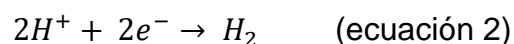
Naturaleza electroquímica de la corrosión.

En la naturaleza de este proceso casi siempre se envuelve la transferencia de carga iónica en soluciones acuosas, ya sea en fase líquida o vapor. Incluso algunas reacciones que son llevadas en “seco” comprenden la transferencia de carga en un electrolito de carácter sólido.

Invariablemente, para un metal que se corroe, la reacción anódica será de la forma:



La reacción catódica, quizá más significativa para la corrosión, es la reacción de los iones de hidrógeno en solución ácida.



Este tipo de reacciones electroquímicas sólo proceden si existen electrones disponibles para transferirse de (2) a (1).

En soluciones acuosas, cualquier superficie metálica alcanzará un estado estacionario " $E_{\text{corr}}$ ", el cual depende de la habilidad y velocidad a la cual los electrones pueden ser intercambiados en las reacciones antes mencionadas.

Para algunos metales el potencial cae por encima de un llamado "potencial crítico" y esto se define como pasivación, un rango de potencial en donde las velocidades de corrosión son muy pequeñas, muchas veces se presentan reducciones de entre  $10^3$  hasta  $10^6$  veces por debajo de la velocidad de corrosión normal, esta reacción es causada por la formación de una película delgada y protectora, un óxido hidratado o producto de corrosión en la superficie de los metales que actúa como una barrera ante la disolución anódica.

Dado que estas barreras son de carácter fino e irregular, naturalmente, su ruptura puede resultar en formas variadas de corrosión.

### 1.5 Tipos de corrosión.

Existen formas variadas de la corrosión, listadas a continuación:

- Corrosión uniforme.
- Corrosión galvánica.
- Corrosión por resquicios.
- Corrosión por picaduras.
- Daño por hidrógeno.
- Corrosión intergranular.
- Corrosión/erosión.

#### Corrosión uniforme.

Es el tipo más esperado de corrosión y también uno de los menos frecuentes, ya que para que esto ocurra es necesario que el ambiente corrosivo tenga acceso por igual a todas las partes en la superficie de un metal. Siendo quizá uno de los ejemplos más representativos de corrosión con este tipo de características, la corrosión atmosférica.

## Corrosión por picaduras y resquicios.

Ambas son formas de corrosión localizada que resultan en el rápido ataque, y por lo tanto daño, de pequeñas y discretas áreas. Las picaduras son comúnmente pequeñas en la superficie y se ocultan con facilidad a la vista, siendo aparentemente inofensivas, en este aspecto son similares a los resquicios que se ocultan de la vista con partes del mismo diseño de la pieza o con uniones de otros artículos que pueden ser metálicos o no.

Este tipo de corrosión resulta peligrosa debido a que la mayoría de las veces no es posible detectarlas hasta que su profundidad es catastrófica.

La mayoría de los casos en los que se presentan estos tipos de corrosión son en aleaciones “inoxidables”, y ocurren en soluciones de neutras a ácidas que contienen iones cloruro (Cl<sup>-</sup>), condiciones que son de primera importancia para las industrias marina y química.

A diferencia de la corrosión por picaduras, la corrosión por resquicios puede darse con o sin la presencia de los iones cloruro.

### Mecanismo de la corrosión por picaduras.

*“La picadura comienza en el potencial crítico denominado  $E_p$ , el cual es utilizado como una medida para la resistencia contra las picaduras. La presencia de iones cloruro en las soluciones por lo general aumenta la corriente anódica en todos los potenciales, pero su característica más notable es el aumento de la corriente en el potencial  $E_p$ , este aumento en la densidad de corriente causa una disolución metálica anódica a bajos voltajes dentro de la picadura.” [7]*

El mecanismo de la formación de las picaduras aún no se comprende por completo, pero se ha encontrado una relación innegable con la presencia de los iones Cloruro los cuales se ha demostrado se congregan en los alrededores de la capa pasiva formada en los metales.

Otro aspecto importante de este tipo de corrosión es que, una vez iniciada posee la capacidad de auto desarrollarse, siendo el mecanismo auto catalítico el siguiente:

La solución existente dentro de la picadura posee un carácter ácido con iones cloruro, lo cual acelera la disolución anódica, en consecuencia, se aumenta la concentración de iones cloruro, la cubierta de la picadura generalmente se cubre con productos de corrosión insolubles que es lo suficientemente permeable para permitir la entrada de más iones cloruro hacia el interior de la picadura y así sostener las condiciones agresivas del medio. Al interior comienza un proceso de polarización anódica dado el acoplamiento de las capas pasivas exteriores. La reducción catódica de un oxidante disuelto como el oxígeno consume los electrones liberados por la reacción anódica. La picadura no puede continuar propagándose de no existir una reacción que consuma los electrones producidos por la reacción anódica [8].

## 1.6 Anodizado.

Justo después del desarrollo del proceso Hall-Hérault se comenzaron a llevar a cabo estudios para determinar la naturaleza y características de la capa pasiva del aluminio y su capacidad, reconocida como única, de formar un óxido anódico robusto con interesantes propiedades.

Las primeras aplicaciones de este óxido pasaron de ser parte de aparatos eléctricos, en donde se utilizaban como capacitores y diodos, a utilizarse como barrera anticorrosiva y base para aplicar pinturas, sobre todo en la industria de la aviación.

El descubrimiento de la utilidad de este procedimiento se dio de manera indirecta, con ayuda de una gran cantidad de científicos con diferentes áreas de especialidad: Física, Química, Electroquímica, Cristalografía, Corrosión, Termodinámica, por mencionar algunas, todos ellas desempeñando un rol importante en la descripción de lo que sucede durante la oxidación anódica y las propiedades que puede alcanzar la capa bajo las diferentes condiciones de producción.

Durante el desarrollo de este proceso se caracterizaron diferentes procesos por el electrolito utilizado: ácido crómico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, electrolitos alcalinos, se consideraron también algunos aditivos especialmente añadidos a electrolitos de ácidos concentrados, estudiándose las propiedades generadas

por cada uno de estos métodos, por ejemplo: densidad, dureza, resistencia a la corrosión y abrasión.

Se determinó más adelante que el óxido formado era de carácter poroso, aumentando sus posibilidades de aplicación, sobre todo en decoración y lubricación ya que la capa posee la propiedad de absorber colorantes, jabones y aceites. [9]

### 1.7 Estructura del óxido anódico.

Existen varias ideas y teorías acerca del mecanismo y formación del óxido anódico, así como existen para la formación de la capa pasiva y actualmente continúan desarrollándose, ya que aún se trata de entender la oxidación anódica y se quieren obtener aplicaciones nuevas para ella.

En 1932, Setoh escribió “El óxido anódico del aluminio ha sido extensamente estudiado, aun así, el mecanismo de la oxidación anódica del aluminio no ha sido completamente establecido” y esta cita, inclusive hoy en día, sigue repitiéndose en la literatura del anodizado [10].

El primer componente de la capa formada es comúnmente llamado *la capa barrera*. El segundo es el *óxido poroso*, los cuales son distintos, pero no se encuentran separados. Resultante de análisis y datos disponibles acerca de la estructura del óxido anódico hoy en día se sabe que el óxido es una red de celdas electroquímicas a nano escala.

La mayoría de las teorías concuerdan que la capa barrera se forma de manera simultánea con el óxido poroso y que el óxido poroso y su forma son el resultado del rompimiento del óxido en los sitios con defectos dentro del sustrato.

Una teoría propuesta en el siglo 20 es la estructura de la doble capa, como se presenta en la figura 1.1. Una capa barrera no porosa se forma, no hay mecanismo propuesto. Conforme el óxido crece, poros formados por aniones provenientes del electrolito “penetran mecánicamente” la capa barrera. Mientras la corriente se aplica, esta atraviesa los poros. Los poros, que se encuentran conectados al metal base, permiten el crecimiento de la película; así la capa de óxido se encuentra compuesta de “*paredes de óxido que rodean los poros*”. La

estructura del óxido cercana a la superficie de la película es alterada por la acción solvente del electrolito; así la disolución parcial de los “tubos” produce una estructura tipo esponja en la superficie [11].

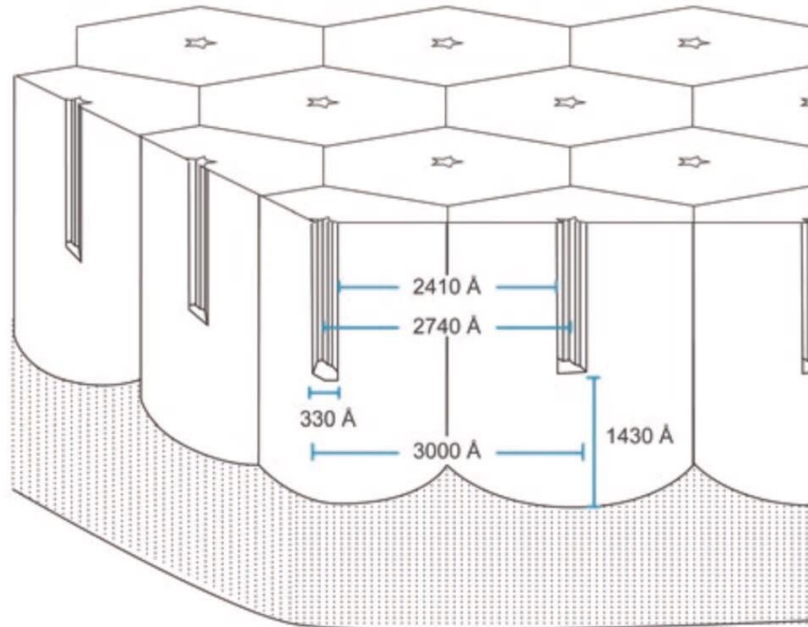


Figura 1.1 Modelo de la capa de óxido anódica de acuerdo con Keller, Hunter y Robinson, 1953, mostrando las características de un densa capa barrera y poros centrados. Dimensiones mostradas en Armstrong [12].

## 1.8 Anodizado como proceso industrial.

Como se ha mencionado, existe una gran variedad de productos de aluminio que son diseñados específicamente para tener un acabado por medio del anodizado.

El amplio abanico de industrias que utilizan la relación resistencia/peso, utiliza este proceso con la intención de obtener Resistencia a la corrosión, Resistencia al desgaste e incluso una apariencia decorativa.

El proceso industrial posee varios pasos:

a) Preparación superficial:

Se hace pasar a la pieza por una variedad de limpiadores y ácidos, para maximizar la cantidad de aluminio libre para la oxidación.

b) Anodizado:



Puede resumirse como la operación de un circuito eléctrico, el cual sigue la ley de Ohm. (3)

$$V = iR \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde: V, es el potencial del circuito medido en Volts

R, es la resistencia del circuito

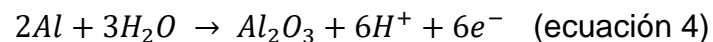
i, la corriente típicamente medida en Amperes.

Los elementos requeridos para la correcta operación son una fuente de poder, un electrolito (usualmente una solución ácida), un cátodo (usualmente aluminio, aleación de aluminio, pero puede ser plomo, acero inoxidable o carbono), y el ánodo que es el sustrato de aluminio en donde el óxido crecerá.

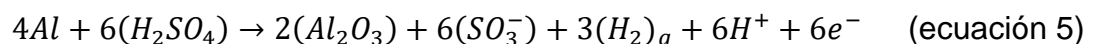
Reacciones típicas durante el anodizado.

Cuando la superficie a tratar se encuentra en contacto con la corriente aplicada y el electrolito, comienza a crecer un óxido que consumirá al ánodo de aluminio mientras el óxido crece. Esta formación de óxido en la interfase comprende la migración de cationes de aluminio ( $Al^{3+}$ ) desde el metal a través del óxido formado y la migración hacia “adentro” de aniones de oxígeno ( $O^{2-}$ ). Este intercambio de iones es, entonces, la clave de la formación del producto deseado.

Cuando el aluminio es polarizado como un ánodo, la reacción básica de oxidación que ocurre en la interfase puede resumirse de la siguiente manera:



Mientras que, para el anodizado en electrolitos de ácido sulfúrico, la reacción procede de la siguiente manera:



En donde el ácido sulfúrico en estado acuoso se hidroliza para permitir la reacción de oxidación, mientras los iones sulfato e hidrógeno gaseoso son producidos en la interfase debido a una oxidación simultánea [13].

### Tipos de anodizado.

Los óxidos anódicos formados se han clasificado en varios tipos, los cuales exhiben propiedades específicas para cubrir aplicaciones únicas.

#### Tipo I.

Un proceso empleado con electrolitos de ácido crómico, desarrollado para proveer resistencia a la corrosión y una base para pinturas en componentes utilizados en aviación e industria aeroespacial, cuyo diseño requiere un excelente desempeño bajo ciclos de fatiga.

El proceso fue discontinuado debido a la toxicidad del cromo. Actualmente existen varias propuestas que desean cubrir los requerimientos de la capa formada bajo este proceso [14,15].

#### Tipo II (“Anodizado Técnico”)

Por mucho, la mayoría de los anodizados son procesados en ácido sulfúrico.

En el caso del tipo II, también referido como técnico, decorativo o suave, se lleva a cabo a temperatura ambiente y dependiendo de la aleación se utilizan concentraciones bajas de ácido que van desde (120 a 275 g/L), y bajas densidades de corriente, típicamente, 1.0 – 1.5 A/dm<sup>2</sup>.

Los usos comunes de la capa formada son: decoración y protección contra la corrosión. Las características de la capa son: transparencia, y por lo tanto, teñible. Grosos reportados desde 8 hasta 20 µm.

Las aleaciones empleadas para este método son comúnmente de trabajado mecánico, tales como: 6063 o 5052 y 1050.

#### Tipo III o “Anodizado Duro”.

El anodizado tipo III produce óxidos gruesos utilizados en aplicaciones que requieren resistencia al desgaste, típicamente realizado en electrolitos de ácido sulfúrico, pero también existen variaciones del proceso que incluyen ácido fosfórico, oxálico o mezclas de ácidos.

Las concentraciones utilizadas de ácido sulfúrico llegan hasta los 350 g/L.

Las características de la capa generada son: Grosos reportados de 25 – 125  $\mu\text{m}$ , asociados con densidades de corriente requeridas de 2.2 – 3.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ , dependiendo de la complejidad y manufactura del componente a anodizar.

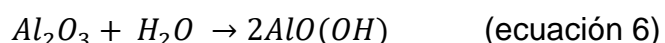
El color de la capa no es transparente al 100% debido a la composición química de las aleaciones utilizadas para este tipo de anodizado.

### 1.9 Sellado.

El sellado, paso final del proceso de anodizado, se realiza con intención de estabilizar la estructura del óxido formado y en él sucede mucho más que sólo el aislamiento de los poros; es importante mencionar que el sellado no fue desarrollado junto con las primeras patentes del anodizado, aunque estas incluían, al final del proceso, un acabado con pintura o tratamiento con alguna grasa para mejorar la resistencia ante la corrosión [16].

Este proceso cambia de manera muy efectiva la estructura del óxido anódico en la superficie, la cual estará en contacto con el medio durante el servicio de la pieza anodizada. El proceso químico tiene algunas variantes que van desde agua caliente, acetato de níquel o fluoruro de níquel, la composición de la solución de sellado afecta de manera relevante tanto a las propiedades como el equilibrio químico que regula las propiedades de la película final [15].

La conversión de la estructura formada es facilitada por un “envejecimiento” que se da en la superficie tratada con agua caliente (95 – 100  $^{\circ}\text{C}$ ), con pH que comprenden valores entre 5 y 7.4. Al entrar en contacto la superficie con el electrolito de sellado, forma partículas microcristalinas de pseudo Bohemita mediante la siguiente reacción:



### 1.10 Compuestos de cerio como alternativa.

Los compuestos de cerio son conocidos por poseer un amplio rango de aplicaciones tecnológicas debidas a sus propiedades químicas.

Entre las tierras raras, el cerio es la más abundante (cerca de 66ppm de la corteza terrestre), aún más abundante que el cobalto, convirtiéndolo en un

material sumamente interesante para las aplicaciones tecnológicas, como la catálisis, la prevención de la corrosión, celdas electroquímicas, etc.

En solución acuosa, el cerio posee un alto potencial de reducción siendo aproximadamente  $-2.3\text{ V}$  vs ENH y el potencial de par  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  está reportado como, aproximadamente,  $+1.7\text{ V}$ , estos potenciales convierten al Ce en un poderoso agente reductor y al  $\text{Ce(IV)}$  un poderoso agente oxidante [17].

Los científicos Hinton y Arnott investigaron la efectividad de las sales de tierras raras como inhibidores de la corrosión para las aleaciones de Aluminio [18-20]. Mansfeld evaluó la pasivación resultante de sumergir una pieza de aleación de aluminio en una solución de cloruro de cerio [21-22]. Estas investigaciones demostraron la mejora de las propiedades de dichas aleaciones frente al fenómeno de la corrosión localizada.

Recientemente nuevos estudios se han realizado buscando extender los beneficios de estos compuestos aplicados a las aleaciones de aluminio.

Investigadores estudiaron la modificación de superficie, resistencia a la corrosión y microestructura dada en una aleación de aluminio LY12, sumergiendo las piezas después del anodizado en una solución que contenía  $\text{Ce(NO}_3)_3$ , siendo la resistencia a la corrosión la propiedad que reportó mayores beneficios al encontrarse menores densidades de corriente reportadas en las curvas de polarización [23].

Otros trabajos comparan las propiedades de películas formadas por el método tradicional usando ácido tartárico a dos diferentes potenciales de anodizado, reportándose que aquel realizado con menor potencial, pero utilizando una solución de nitrato de cerio (III) al  $0.015\text{ M}$  durante el proceso de sellado, ofrecía un comportamiento anticorrosivo entre similar y ligeramente mejor al del método tradicional [24].

Un último estudio demostró, vía SEM, que la solución de sellado a base de tierras raras se beneficia de la estructura porosa de la capa resultante del anodizado para insertarse en los poros y forma óxidos e hidróxidos de cerio al inicio del proceso del sellado [25].

### 1.10 Caracterización metalográfica.

“La metalografía es la disciplina científica que examina y determina la estructura de los constituyentes de un metal, aleación o material” [26].

Esta examinación de la estructura de un metal se realiza en un amplio rango de niveles que abarcan, desde la simple vista (aprox. 20x) hasta cerca de 1,000,000x con el uso de microscopios electrónicos.

Esta disciplina incluye técnicas como los rayos X, pero las dos herramientas más utilizadas para este análisis son:

El microscopio óptico, cuyo alcance resuelve constituyentes de hasta aproximadamente 0.2  $\mu\text{m}$ .

El otro instrumento usado es el microscopio electrónico de barrido, es el más usado ya que se caracteriza por poseer una gran versatilidad, debido a su funcionamiento. Bajo el bombardeo de electrones, los materiales generan diferentes señales que pueden ser recogidas e interpretadas para la caracterización de materiales.

Las señales más comunes y su utilidad se encuentran resumidas en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Vista general de las señales comúnmente analizadas en SEM y la información que brindan.

Señal detectada	Información
Electrones secundarios	Topografía de la superficie Contraste por composición química
Electrones retro-dispersados	Topografía de la superficie Contraste por composición química Orientación cristalográfica Dominio Magnético
Fluorescencia primaria	Composición elemental Distribución de elementos

### 1.11 Técnicas Electroquímicas.

Ya que los fenómenos de corrosión y su entendimiento atañen directamente a la duración y desempeño de una película pasiva como lo es el caso de la superficie

del aluminio anodizado, la utilización de técnicas electroquímicas es correcta para el estudio de las propiedades anticorrosivas de nuestra película.

#### Seguimiento de potencial vs tiempo (OCP).

La técnica consiste en monitorear las variaciones de potencial de corrosión a través de un tiempo determinado del sistema seleccionado, como resultado se obtiene un gráfico que relaciona ambas variables.

#### Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica novedosa, no destructiva, que posee un amplio rango de aplicaciones, siendo una de ellas la caracterización de interfases metal-electrolito, así como el estudio de los procesos de cinética de corrosión.

Esta técnica es de ayuda para determinar parámetros fundamentales, basándose en el concepto de la resistencia eléctrica que está relacionada con la habilidad de un circuito eléctrico para impedir el flujo de la energía eléctrica a través de él. Las superficies metálicas, tales como el aluminio anodizado y sellado, pueden ser interpretadas como una combinación de elementos dentro de un circuito eléctrico.

Siendo el fundamento de esta técnica, en términos matemáticos, la respuesta de corriente en un electrodo a la ligera variación de un potencial suministrado puede expresarse como una frecuencia angular ( $\omega$ ) de la cual depende la impedancia  $Z(\omega)$  en donde:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}, \text{ (ecuación 7)}$$

$$t \equiv \text{tiempo,}$$

$$V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t),$$

$$I(t) = I_0 \text{ sen}(\omega t + \theta) \text{ y}$$

$$\theta \equiv \text{Ángulo de fase entre } V(t) \text{ y } I(t).$$

Los procesos que ocurren en la superficie, mientras se lleva a cabo una reacción, absorben energía eléctrica de manera discreta causando una pequeña diferencia

en el potencial y ángulo de fase que son ofrecidos como respuesta por parte del sistema de estudio, estas variables pueden ser medidas [7].

Así la impedancia ( $Z$ ) puede definirse como la suma de sus componentes imaginario ( $Z''$ ) y real ( $Z'$ ); así como un único valor puede ser representado como un punto en un plano complejo como se muestra en la figura. 1.2

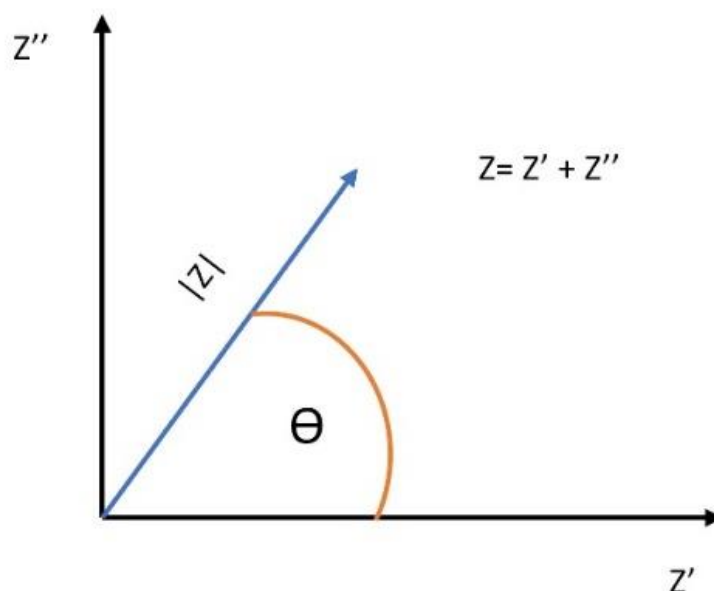


Fig. 1.2 Diagrama de Argand, muestra la posición de un número complejo, Impedancia ( $Z$ ).

Siendo entonces posible definir la impedancia tan solo especificando su magnitud y el ángulo, o las componentes real e imaginaria.

En cualquier sistema electroquímico a estudiar existen procesos energéticos y diferencias en estructura y composición del material que harán variar la respuesta emitida por el sistema en términos de frecuencia e intensidad de corriente, la manera en que se pueden interpretar los resultados obtenidos es mediante:

Métodos gráficos.

- Diagrama de Nyquist (Figura 1.3).

En este diagrama se representa la parte real como el eje de las abscisas y la parte imaginaria (multiplicada por -1) en el eje de las ordenadas. Es una forma de representación muy utilizada y brinda información sobre la resistencia

general del sistema, así como si posee características predominantemente capacitivas o resistivas.

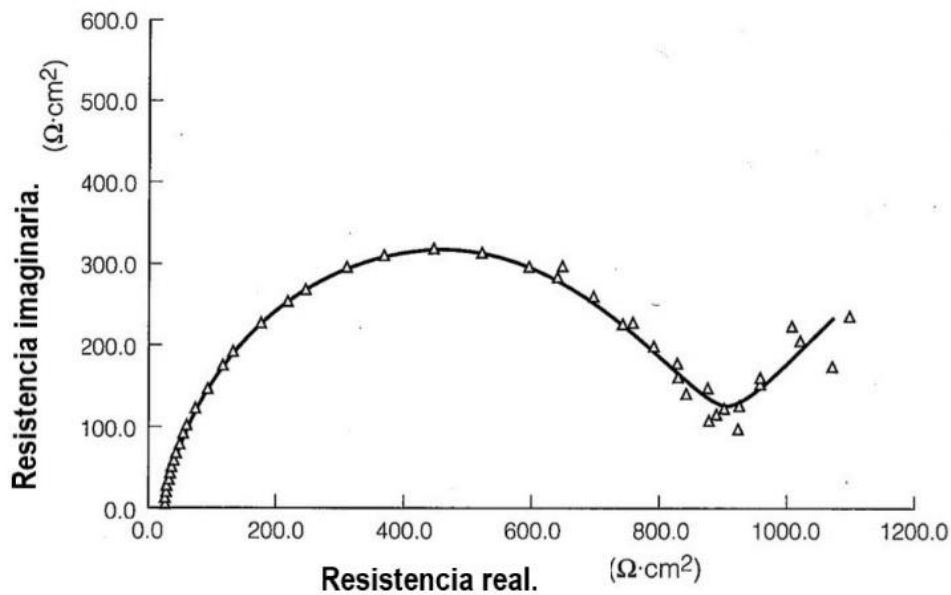


Fig.1.3 Diagrama de Nyquist, espectro de la impedancia para un acero al carbón [7].

- Diagrama de Bode – Módulo (Figura 1.4).

Este diagrama representa la variación del módulo de impedancia respecto a la frecuencia. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales mientras que los capacitores originan pendientes negativas y si existen inductores, estos generan pendientes positivas.

- Diagrama de Bode - Ángulo (Figura 1.4).

Representa la variación del ángulo de fase respecto al logaritmo decimal de la frecuencia, brinda información acerca de las constantes de reacción y los procesos electroquímicos en la superficie [27].



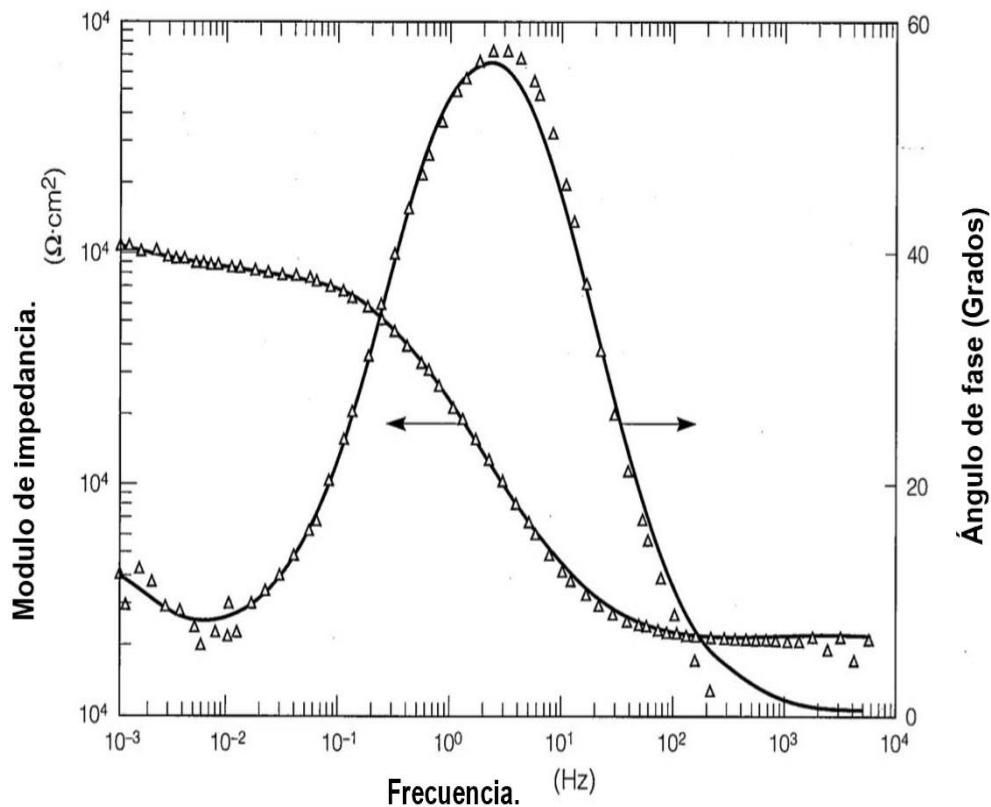


Fig. 1.4 Diagrama de Bode, espectro de impedancia para un acero al carbón. En el eje izquierdo se encuentran los valores de resistencia para el módulo de la impedancia, en el eje derecho los valores correspondientes a la variación del ángulo de fase [7].

#### Modelado de Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas de corrosión.

Con el propósito de realizar un análisis completo sobre la variación de la impedancia en una celda electroquímica es conveniente considerar un circuito hipotético, es decir, un sistema que simule las características que la pieza en estudio posea, usualmente es común encontrar circuitos propuestos que posean la exactitud suficiente para evaluar la pieza en cuestión, es decir, la combinación de resistencias, capacitancias, etc.

Con todas estas ventajas, la espectroscopia de impedancia electroquímica mantiene todos los beneficios de un método tradicional, puede ser llevada a cabo *in situ* y normalmente no requiere factores artificiales para realizar una prueba, tales como temperatura o concentración además de proveer de información esencial [28-29].

## Polarización Electroquímica.

La polarización es uno de los métodos más utilizados para el estudio de la corrosión y el comportamiento de las superficies metálicas en una solución acuosa.

La siguiente relación entre la corriente aplicada a una muestra y el potencial, proveen la base para la técnica de polarización electroquímica:

$$i_{aplicada} = i_{corr} \left[ \exp \frac{2.3(E-E_{corr})}{\beta_a} - \exp \frac{-2.3(E-E_{corr})}{\beta_c} \right] + C \left( \frac{dE}{dt} \right) \quad (\text{ecuación 8})$$

En donde:

$i_{aplicada}$  es la corriente aplicada por área de superficie.

$i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión.

E es el potencial aplicado.

$E_{corr}$  es el potencial de circuito abierto.

C es la capacitancia asociada con la doble capa electroquímica.

$\beta_a$  y  $\beta_c$  son los coeficientes de Tafel anódico y catódico, respectivamente, relacionados a las pendientes en las curvas de polarización en las regiones catódica y anódica.

Y  $dE/dt$  es la razón de cambio entre el potencial aplicado y el tiempo [7].

## Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ).

Se trata de un método que induce la polarización tanto anódica como catódica al potencial de corrosión de una muestra dentro de un rango de 10 mV, ya que se ha observado que, dentro de este rango, la densidad de corriente aplicada resulta aproximadamente lineal con el potencial. Se determina la pendiente de la curva en el potencial de corrosión y esta posee unidades de resistencia por área a la que se le conoce como resistencia a la polarización.

Stern y Geary simplificaron la ecuación 8 describiendo la transferencia de carga para el caso de pequeñas perturbaciones en el potencial de corrosión, lo cual es a baja polarización, esa relación posee la siguiente forma:

$$i_{corr} = \left( \frac{1}{2.3 \cdot R_p} \right) \left( \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (\text{ecuación 9})$$

En donde  $R_p$  es la resistencia a la polarización,  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente. El valor de  $R_p$  es determinado a

partir de la densidad de corriente, el área del electrodo de trabajo debe ser conocida.

El conocimiento de los valores de  $R_p$  y las pendientes de Tafel permiten la directa determinación de la velocidad de corrosión en cualquier instante del tiempo.

Los estándares ASTM G 59 "*Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements*" Y D 2776 "*Standard test methods for corrosivity of water in the absence of heat transfer (Electrical methods)*" describen los procedimientos para realizar las mediciones en la resistencia a la polarización [7].

## Capítulo 2: Metodología Experimental.

### 2.1 Preparación superficial.

#### Probetas metálicas.

La aleación es proveniente del laboratorio de Corrosión de FQ UNAM, siendo un aluminio puro de uso comercial. Estas probetas se caracterizaron mediante metalografía y se determinó la composición química a través de espectroscopía de emisión en el equipo “*Spectrolab*”.

#### Preparación de Superficies.

De la placa proporcionada se cortaron 4 probetas. A cada probeta se le realizó una preparación de superficies con base en la norma ASTM G1 “*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens*”, la cual menciona la limpieza y decapado.

### 2.2 Anodizado.

Las probetas fueron anodizadas en una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 20% en peso, con potencial de 12 V y una densidad de corriente de  $2 A/dm^2$  por 40 minutos. La temperatura será mantenida en el intervalo de 22-25 °C. El polo positivo de la fuente se conectó a la probeta a anodizar (ánodo) y el polo negativo a un electrodo de acero inoxidable (cátodo). Como se muestra a continuación en la Figura. 2.1.

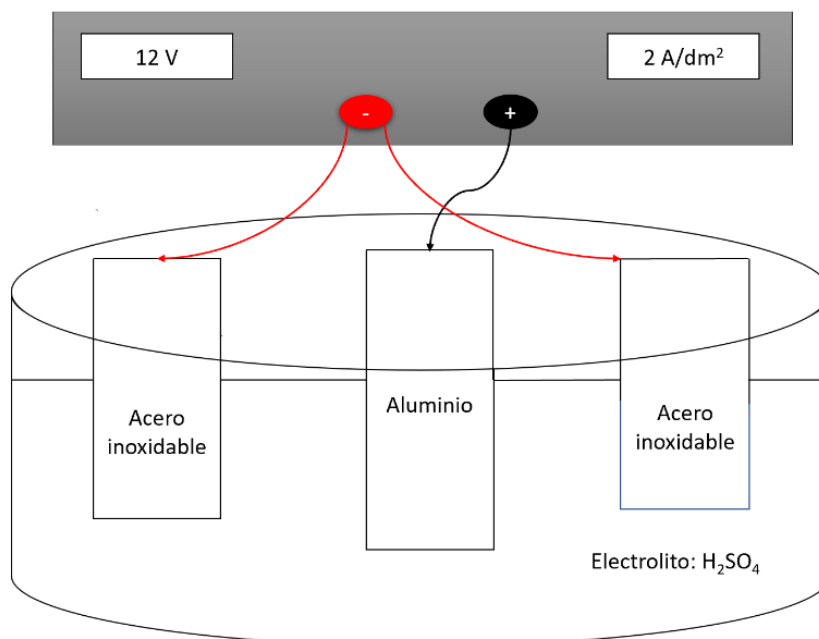


Fig. 2.1 Esquema del proceso de anodizado.

### 2.3 Sellado.

Luego de ser anodizadas, las probetas fueron selladas con dos soluciones de 1000 y 500 ppm de nitrato de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a 100 °C durante 60 minutos. Las probetas restantes fueron selladas con agua destilada en ebullición, durante el mismo tiempo.

### 2.4 Evaluación electroquímica del sellado.

La evaluación electroquímica se realizó en una celda típica de tres electrodos: electrodo de plata/cloruro de plata saturado como electrodo de referencia; barra de grafito como contraelectrodo; y el aluminio anodizado como electrodo de trabajo. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

En la Figura. 2.2 se muestra el esquema de conexión de electrodos y recolección de datos.

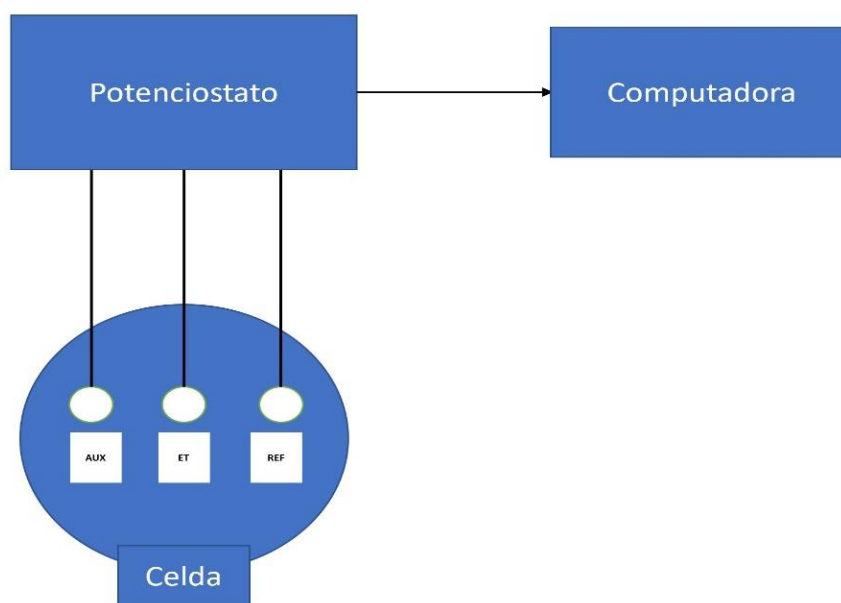


Fig. 2.2 Esquema de conexión de electrodos y recolección de datos.

La secuencia de las pruebas empleadas para la evaluación del sellado del aluminio se muestra en la figura 2.3



Fig. 2.3 Diagrama de secuencia de Técnicas Electroquímicas.

El sellado fue evaluado empleando una solución de cloruro de sodio 3.5 M, bajo norma ASTM B457 “Standard test method for measurement of impedance of anodic coatings on Aluminum”, en las siguientes condiciones de operación:

- Seguimiento del potencial de reposo durante 30 minutos.
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con un intervalo de frecuencias de 10kHz a 100 mHz con lecturas de 10 puntos por década y una amplitud de 0.020 VRMS.
- Resistencia a la polarización con sobrepotencial de +/- 20mV con una velocidad de barrido de 10 mV/min.
- Curva de polarización cíclica con un intervalo de sobrepotencial de 0 a 700 mV para determinar potenciales de picado, en cada una de las condiciones evaluadas con una velocidad de barrido de 60mV/min.

El sistema descrito se conectó a un potencióstato/galvanostáto Gill AC Instruments para llevar a cabo la secuencia de técnicas electroquímicas.

### 2.5 Caracterización por microscopio electrónico de barrido.

Posterior al tratamiento de conversión con cerio, las piezas se limpiaron con acetona (J.T. Baker) en una tina ultrasónica (Marca Sentry) durante 15 minutos. Se obtuvieron imágenes a través de SEM (JEOL- JCM-6000PLUS) con una aceleración de voltaje de 15 kV, distancia de trabajo de 15 mm y electrones

secundarios. para caracterizar la morfología de depósito, microanálisis EDS para cuantificar la composición elemental del anodizado y mapeo de cerio, cloruro y óxidos, para identificar cambios y relacionarlo con el sellado.

## Capítulo 3: Resultados y Discusión.

### 3.1 Caracterización del aluminio empleado.

Espectroscopía de masas.

Se realizó un análisis de la composición química del aluminio a través de espectroscopia atómica de masas (o de chispa). Los datos obtenidos se muestran a continuación (Tabla 3.1)

Tabla 3.1 Composición química de la aleación utilizada en porcentaje en peso (wt%).

Elemento	Al	Fe	Si	Mn	Ti	Cu	Ni
<b>Media</b>	99.208	0.481	0.126	0.150	0.015	0.001	0.004

La aleación de aluminio se encontró dentro de los rangos de composición de un aluminio puro comercial y dada su composición se asemeja a las aleaciones de la serie 1xxx [1].

La distribución de estas discontinuidades es regular dentro de la matriz por lo que su presencia no debería presentar mayor afectación para las pruebas electroquímicas que se desarrollaron.

### 3.2 Evaluación electroquímica del sellado

Para determinar el efecto del sellado con sales de cerio se realizó una evaluación electroquímica, la primera técnica empleada fue el seguimiento del potencial a circuito abierto (OCP) en función del tiempo a continuación se presentan los resultados.



Seguimiento de potencial electroquímico a circuito abierto (OCP).

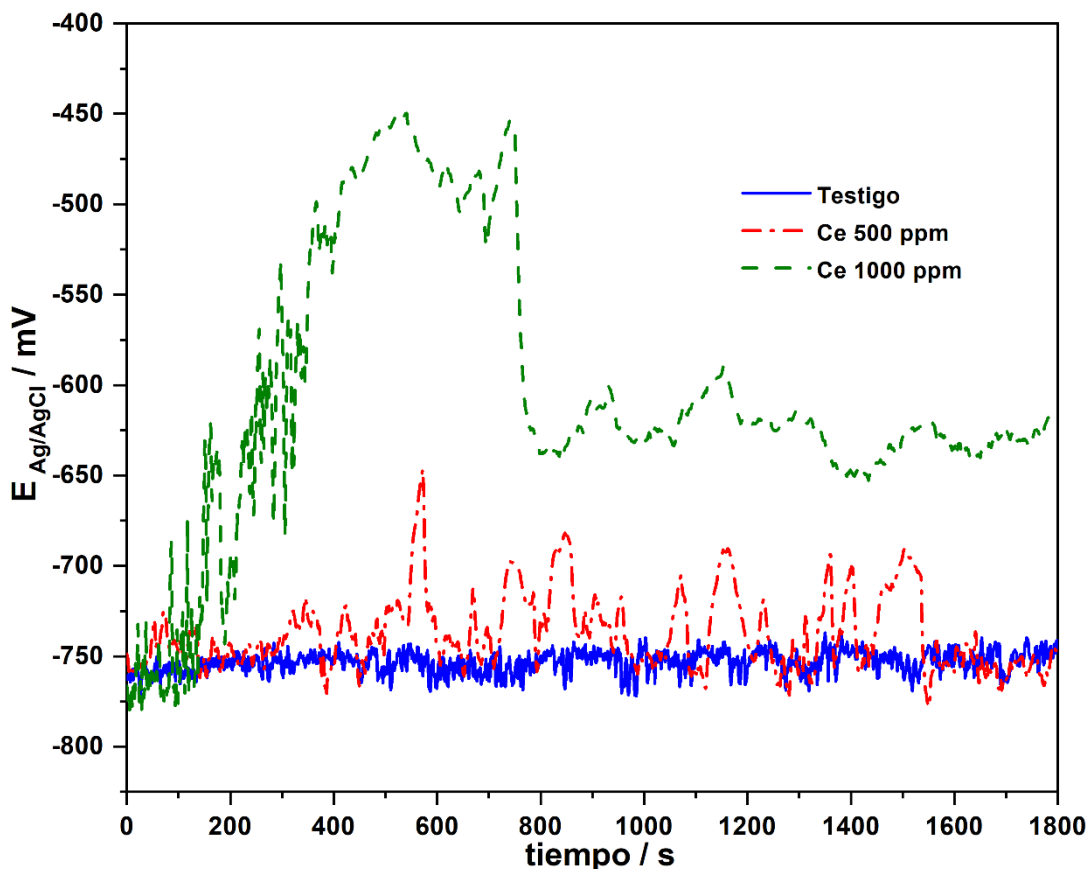


Fig. 3.1 Monitoreo de potencial a circuito abierto vs tiempo del aluminio sellado con agua destilada, con solución de 500 ppm de cerio y 1000 ppm de cerio en solución NaCl 3.5 M.

La Fig. 3.1 muestra valores de potencial, donde a través del tiempo se observa el comportamiento de cada sistema. La pieza testigo presenta valores de potencial más estables comparadas con la piezas tratadas, especialmente aquella que fue sellada con solución de cerio 1000 ppm donde el valor que presenta es de -650 mV vs Ag/AgCl, aproximadamente, que comparado con la pieza únicamente anodizada y aquella sellada con solución de Ce 500ppm, presenta rangos de potencial más noble además esta pieza parece presentar el estado estacionario cerca de los 800 segundos a diferencia de los sistemas de Ce 500 ppm y el sellado sólo en agua destilada, quienes alcanzan el mismo estado desde el principio del monitoreo.

Para el sistema de 500 ppm de cerio se observan oscilaciones después de 500 segundos indicando la pérdida de estabilización en la película pasiva, donde en la superficie que en un principio era pasiva comienza a tener interacciones

electroquímicas con el cerio sobre la superficie de aluminio y su acción inhibidora contra los iones de cloruro en el electrolito, pero este fenómeno será analizado más adelante con el apoyo de otras técnicas electroquímicas.

### Espectroscopía de impedancia electroquímica. (EIS)

Se realizó la técnica de impedancia electroquímica (EIS) y se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación en los diagramas de Nyquist. (Figura 3.2)

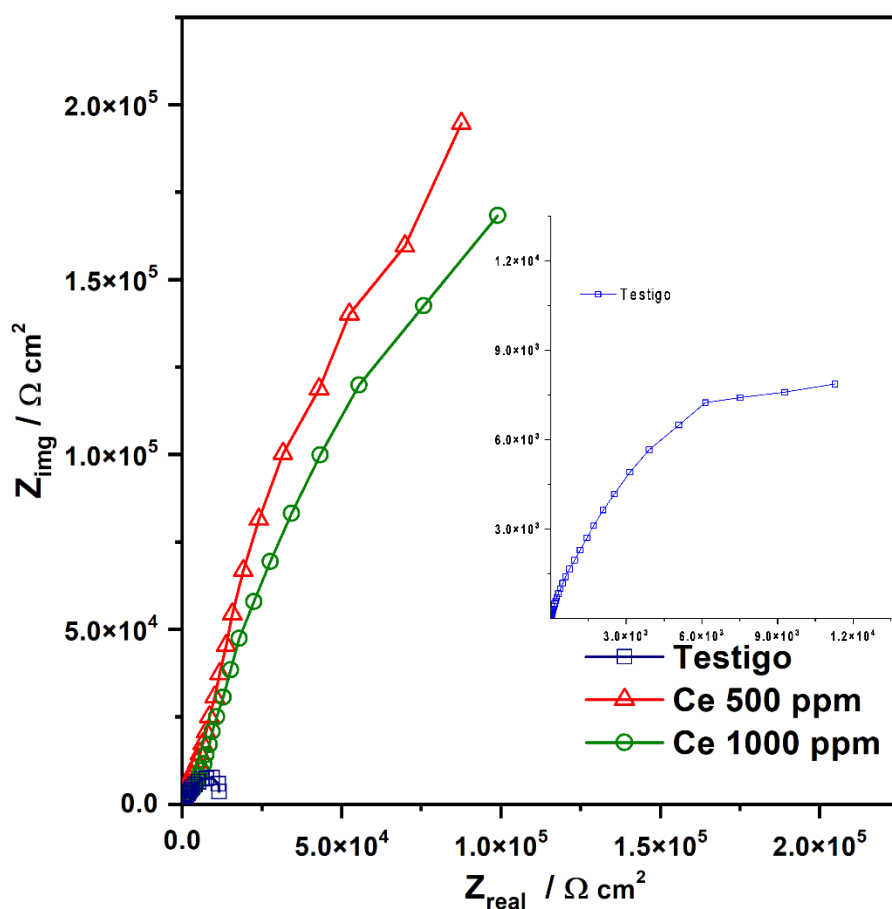


Fig. 3.2 Diagrama de Nyquist para: (a): pieza testigo obtenido a partir de EIS en NaCl 3.5 M. (b): las tres condiciones obtenido a partir de EIS en NaCl 3.5 M.

En la Fig. 3.2 se observa un aumento muy significativo en la impedancia para las piezas que han sido tratadas con la solución de cerio a diferencia de la pieza que fue sellada de manera tradicional. Se observa una respuesta más capacitiva que de manera general se puede interpretar como una superficie con un comportamiento aislante en comparación con el aluminio sellado sin presencia de cerio.

La pieza testigo presenta una impedancia muy baja respecto a las piezas tratadas con solución de cerio, es decir, exhibe un comportamiento de un metal sin capa sellada al no presentar una respuesta pasiva o protectora.

De acuerdo con la fig. 3.2 las piezas que fueron selladas con las soluciones de cerio poseen comportamientos muy similares, aunque aquella tratada a 500ppm presenta un comportamiento ligeramente más capacitivo en casi todo el rango de frecuencias.

Simulación de circuitos equivalentes con el programa ECCLab.

La figura 3.3 muestra el CEE empleado para ajustar los datos obtenidos de la evaluación a través de EIS

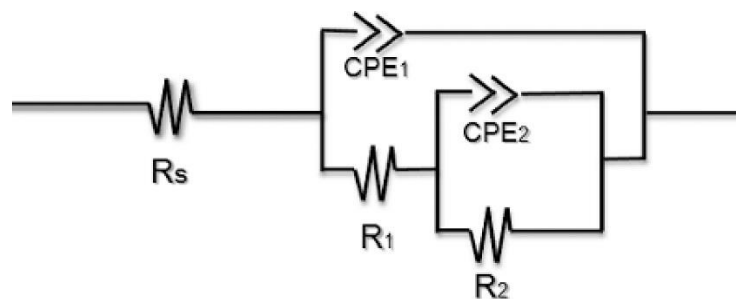


Fig. 3.3 circuito empleado para el análisis en donde:

$R_s$ : Resistencia del electrolito.

$R_1$ : Resistencia del óxido.

$CPE_1$ : Elemento de fase constante del óxido.

$R_2$ : Resistencia a la transferencia de carga.

$CPE_2$ : Elemento de fase constante de la doble capa electroquímica.

Al observar los resultados obtenidos en las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica podemos observar que las muestras analizadas no presentan el comportamiento de un capacitor ideal, por lo que, se utilizó un elemento de fase constante que ajusta el comportamiento de las probetas.

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 ecuación:

$$\text{Capacitancia} = Q \left( \frac{1}{n} \right) R \left( \frac{1}{n} - 1 \right) \quad (\text{ecuación 10})$$

Donde Q es  $Q_{\text{óxido}}$  o  $Q_{D.C}$  y R es  $R_{\text{transferencia de carga}}$  o  $R_{\text{óxido}}$ .

La tabla 3.2 muestra los parámetros electroquímicos del ajuste del espectro de impedancia, los valores que se presentan simulan la intercara del metal-óxido y metal-electrolito.

Tabla 3.2 Parámetros electroquímicos obtenidos a través de la simulación de CE y el cálculo de la capacitancia.

Sistema / Parámetros	$R_{\text{elec}}$ [ $\Omega$ ]	$R_{\text{óxido}}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] $10^4$	$Q_{\text{óxido}}$ [ $F^*s^{(n-1)}$ ] $\times 10^{-9}$	$n_1$	$R_{tc}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] $10^5$	$Q_{dc}$ [ $F^*s^{(n-1)}$ ] $\times 10^{-6}$	$n_2$
<b>Testigo</b>	16.93	1.46	19.45	0.86	0.13	17.50	1.00
<b>Ce 500 ppm</b>	17.12	5.44	1.29	0.91	8.05	0.49	0.88
<b>Ce 1000 ppm</b>	17.23	7.10	3.82	0.83	16.55	0.20	0.85

En la tabla 3.2 se presentan los parámetros obtenidos en donde se observa que la resistencia del electrolito permanece constante para las 3 condiciones analizadas, así mismo se presenta un incremento para la resistencia del óxido formado siendo el sistema de Ce 1000 ppm el que presenta el mayor valor, siendo este 5 veces mayor en cuanto a la resistencia ofrecida por el óxido y puede deberse en su mayoría a la inserción de los iones de cerio en los poros característicos de la película formada por el anodizado, el sistema de Ce 500 ppm es el siguiente en valor de resistencia lo que confirma una mejoría en las propiedades resistivas de la capa de óxido dada un mayor efecto inhibitor al tener partículas de cerio y aumentando la resistencia de los poros dando como resultado una mayor eficiencia de sellado, es decir, poros mayormente herméticos por ende con mayor aislamiento entre la solución y la capa barrera comparados contra la pieza testigo.

Los sistemas también presentan un decremento en la capacitancia del óxido lo que indica un aumento en el comportamiento aislante contra los iones cloruro, así como contra la permeación del agua y el oxígeno [32].

Respecto a la transferencia de carga, se observa que el sistema tratado con Ce en 1000 ppm presenta el valor más elevado lo cual indica que la capa formada presenta el mejor comportamiento y se asumen las mejores propiedades protectoras frente a los procesos de corrosión, la resistencia de poros se

incrementa y la capacitancia del óxido disminuye, lo cual indica un mejor sellado comparado con los dos sistemas anteriores.

Para realizar un análisis con mayor detalle de la respuesta que presenta el inhibidor sobre la superficie se realizó además el análisis de los resultados a través de la representación gráfica de diagramas de Bode-módulo y Bode-ángulo, que presentan la virtud de mostrar la relación de las frecuencias en escala logarítmica y la respuesta tanto en impedancia como en desfase de la señal.

A continuación, se presenta en la figura 3.4 el diagrama de Bode-módulo y ángulo para las mismas condiciones de los tres sistemas evaluados.

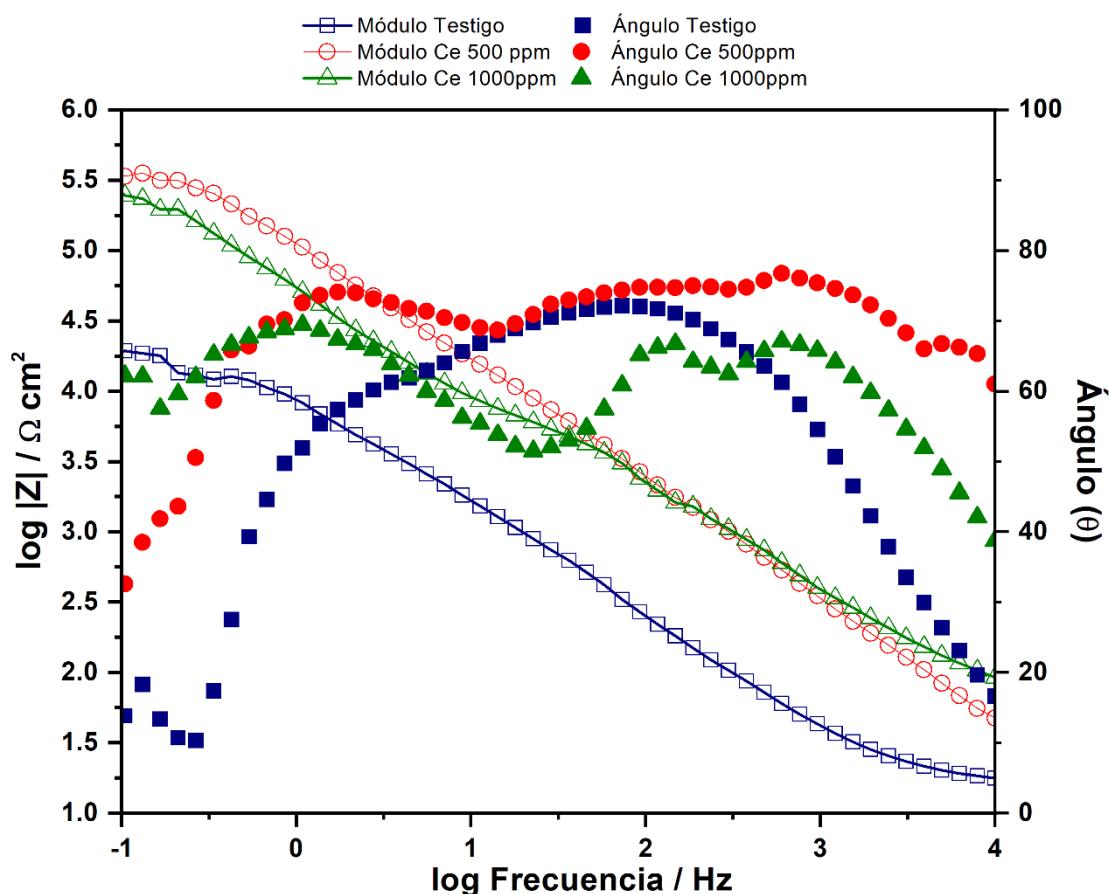


Fig. 3.4 Diagrama Bode para las tres condiciones de sellado obtenido a partir de EIS en NaCl 3.5 M.

En la fig. 3.4 se muestra el diagrama de Bode, para poder diferenciar de manera clara el incremento en resistencias que presenta el tratamiento con sales de cerio, a diferencia de los gráficos de Nyquist, en los diagramas de Bode es posible observar el valor de la impedancia a altas frecuencias y además

información explícita sobre la frecuencia. En altas frecuencias ( $10^3$  Hz) se identifica la respuesta del óxido y del óxido sellado con cerio, los cuales presentan valores de módulo para el testigo de  $10^{1.75} \Omega \cdot \text{cm}^2$  aproximadamente, para 500 ppm se presenta un valor de  $10^{2.5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  y para 1000 ppm de  $10^{2.75} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , lo que indica que el tratamiento con cerio incrementa la resistencia, este incremento corrobora los resultados obtenidos con la simulación obtenida a través de CEE donde el tratamiento con 1000 ppm de cerio presenta mayores valores tanto de resistencia del óxido.

La analogía lógica indicaría que si presenta mayor resistencia entonces está mejor sellada pero para poder decir dicha afirmación se debe también hacer el análisis en baja frecuencia ( $10^{-1}$  Hz), donde el testigo presenta un valor de módulo de  $10^{4.25} \Omega \cdot \text{cm}^2$  aproximadamente, para 500 ppm se presenta un valor de  $10^{5.5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  y para 1000 ppm de  $10^{5.5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , la adición de cerio al tratamiento de serio incrementa la impedancia en al menos un orden de magnitud lo que se manifiesta un incremento en la resistencia total del sistema, consecuencia de una mayor resistencia a la transferencia de carga . Los mejores valores de impedancia se presentan en la solución de 500 ppm de cerio (rojo sólido), este resultado refleja una mejor respuesta en términos de sellado de la superficie como indica la norma ASTM B 457 "*Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum*" para esta condición.

La siguiente que presentó el mejor comportamiento es la pieza sellada con solución de Ce 1000 ppm (verde sólido), los valores de impedancia son muy cercanos en relación con las concentraciones de inhibidor, siendo estos ligeramente más altos en un pequeño intervalo a frecuencias elevadas ( $10^{3.5} - 10^4$ Hz).

Seguido, la pieza testigo presenta los menores valores de impedancia en todo el rango de frecuencias analizadas, reflejo de un sellado deficiente a comparación de las piezas anteriormente analizadas.

Además de este incremento en la impedancia que refleja la resistencia total de los sistemas evaluados, se analizó también el desfase que presenta la señal, en el mismo orden primero se muestra el desfase que presenta el aluminio con los diferentes tratamientos donde, en altas frecuencias ( $10^4$  Hz) el tratamiento con

500 ppm de cerio presenta el mayor ángulo con un valor aproximado de  $65^\circ$  seguido de 1000 ppm que presenta un ángulo de  $40^\circ$  y para el testigo de  $20^\circ$ , estos valores indican que la superficie presenta un comportamiento más capacitivo cuando se agrega cerio, en comparación con la pieza sellada con agua destilada ya que su respuesta es más resistiva.

Se observa una constante de tiempo en una frecuencia de  $10^3$  Hz en ambos sellados con cerio, que presenta un comportamiento similar con ángulos entre  $65^\circ$  y  $75^\circ$ , estos valores indican una respuesta de desfase capacitiva que se presenta de manera predominante en el sistema de cerio 500 ppm a pesar de que los valores del sistema de Ce 1000 ppm son mayores en módulo de impedancia, esta constante de tiempo no se presenta en las piezas testigo lo que revela la acción del cerio sobre el óxido.

Siguiendo con la mismo análisis, en bajas frecuencias ( $10^{-1}$  Hz) este ángulo disminuye hasta valores de ángulo de fase de  $65^\circ$  que también representa un comportamiento pseudo capacitivo que se puede asumir como la capa que se genera sobre el aluminio de manera espontánea ya que no presenta valores típicos de desfase de  $45^\circ$  que se asumen para una interfase metal/electrolito, mientras que en la pieza sellada con solución de cerio a 500 ppm, este valor disminuye hasta cerca de los  $35^\circ$  lo cual representa un comportamiento más resistivo a bajas frecuencias lo que indica la disminución las reacciones de transferencia de carga.

Mientras tanto, el sistema denominado Testigo al ser comparado con los sistemas sellados con cerio presenta menores propiedades anticorrosivas ya que se observa que el valor de ángulo disminuye conforme aumenta la frecuencia y los valores de modulo son menores considerablemente a lo largo de todo el rango de frecuencias.

### Polarización Potenciodinámica.

En la figura 3.5 se muestra la curva de polarización Potenciodinámica para las 3 condiciones de sellado.

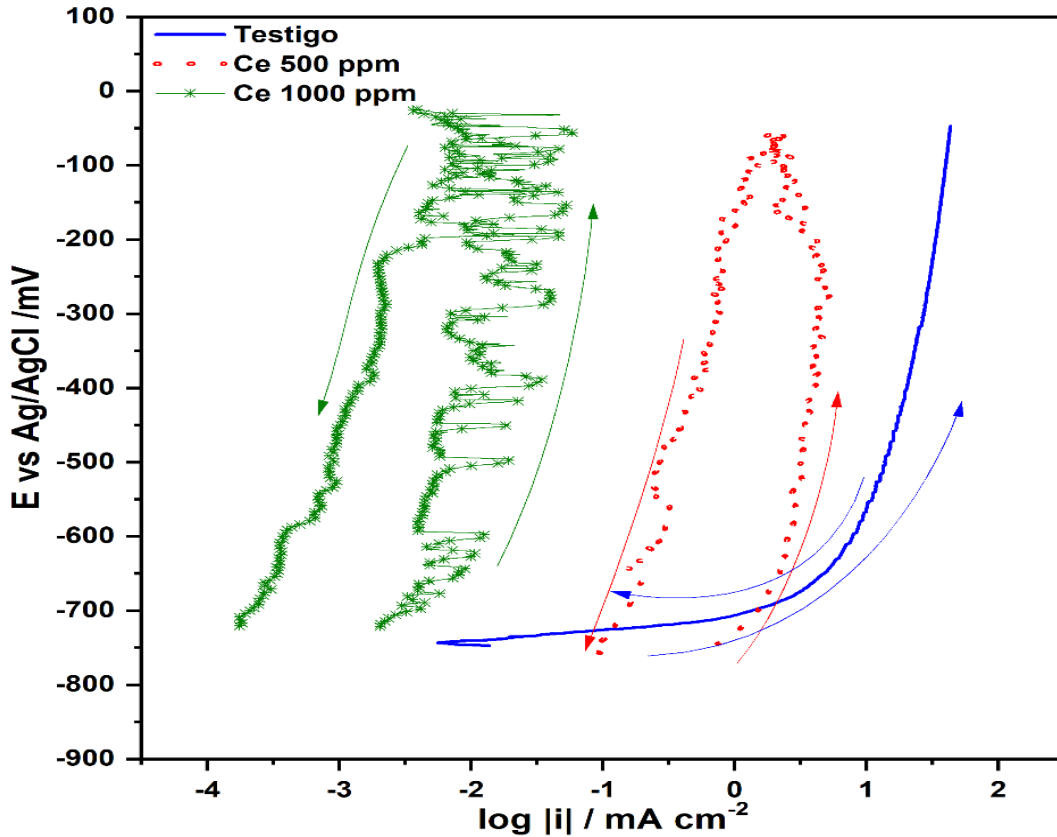


Fig. 3.5 Curvas de polarización potenciodinámicas para las tres condiciones en NaCl 3.5 M.

En la figura 3.5 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas para la probeta testigo (color azul), la probeta sellada con solución de cerio 500 ppm (color morado) y la probeta sellada con solución de cerio 1000 ppm (color verde). La probeta testigo presenta un comportamiento activacional, a diferencia de las otras dos probetas, las cuales presentan un comportamiento de pasivación.

Las probetas tratadas con solución de cerio presentan, dentro de la pasivación, lo que parece ser un mecanismo de rompimiento-formación de capa pasiva a lo largo de todo el potencial de estudio, estas probetas no presentaron potencial de picadura, lo cual exhibe la capacidad de los iones cerio para inhibir la formación de picaduras en el material tratado.

A pesar de que ambas piezas tratadas con solución de cerio presentan un mecanismo similar de formación y rompimiento, es claro, en la figura. 3.9, que



este mecanismo es más pronunciado en la pieza tratada con solución de cerio 1000 ppm.

Cabe mencionar que las probetas selladas con solución de cerio presentan mejores valores contra la corrosión, tomando en cuenta la corriente de salida que exhiben, siendo la que posee un mejor comportamiento la sellada con solución de Ce 1000 ppm, que en su región pasiva presenta valores de entre  $10^{-2.5}$  a  $10^{-2}$  (mA/cm<sup>2</sup>), seguido por la pieza tratada con solución de Ce 500 ppm, teniendo un valor promedio en su región pasiva de  $10^{0.5}$  (mA/cm<sup>2</sup>) y al final la pieza testigo con un valor de salida de corriente de  $10^{1.5}$  (mA/cm<sup>2</sup>), aproximadamente. Estos resultados indican que la resistencia a la corrosión se ve beneficiada por el sellado con sales de cerio y de acuerdo con los valores de corriente presentados, la resistencia a la corrosión del aluminio tendría el siguiente orden: A. cerio1000ppm > A. cerio500ppm > A. Sellado de manera tradicional.

#### Resistencia a la polarización.

A continuación, se presenta el promedio de los resultados obtenidos para las pruebas por triplicado de resistencia a la polarización en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Promedio y Log10 de resistencia a la polarización (Rp).

Muestra	Sellado tradicional	cerio 1000 ppm	cerio 500 ppm
<b>Promedio</b>	129087792 Ω/cm <sup>2</sup>	132615.46 Ω/cm <sup>2</sup>	70712.73 Ω/cm <sup>2</sup>
<b>Log10</b>	<b>8.11</b>	<b>5.12</b>	<b>4.85</b>

Como se observa en la tabla 3.3, las piezas tratadas con la solución de cerio poseen un menor valor de resistencia a la polarización, sin embargo, esto no se traduce en que la pieza testigo exhiba un mayor comportamiento anticorrosivo debido a que este análisis no contempla el incremento en la resistencia durante el desarrollo de la picadura sino la resistencia total del sistema durante la aplicación de un pequeño potencial.

### 3.3 Morfología de corrosión.

#### Microscopía óptica.

Después de la evaluación mediante la polarización potenciodinámica se evaluó la superficie tratada con ayuda de un estereoscopio para la obtención de imágenes, a continuación, estas se presentan en la figura 3.6

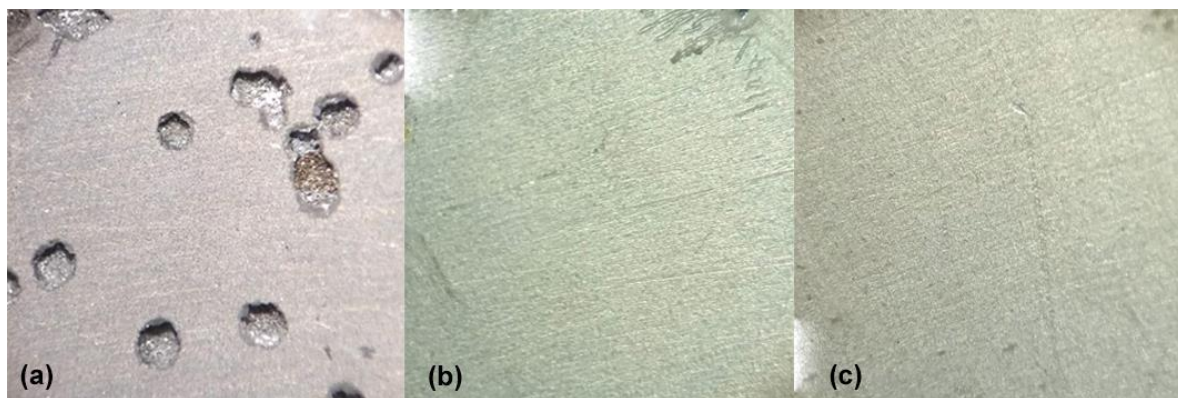


Fig. 3.6 Evaluación macroscópica de la superficie para: (a) Pieza Anodizada testigo, (b) Pieza sellada con solución de cerio 500 ppm y (c) Pieza sellada con solución de cerio 1000ppm.

La figura 3.6 (a) presenta la superficie después de realizar la evaluación potenciodinámica para la condición testigo en donde se observa la presencia de picaduras localizadas en la superficie, La morfología de estas picaduras es similar entre ellas y todas parecen de la misma profundidad.

En la figura 3.6 (b) y (c) se presenta la superficie de las piezas selladas con solución de cerio a 500 ppm y 1000ppm, respectivamente.

Se observa que la superficie no presenta picaduras a diferencia de la pieza testigo o estas no aparecen a este aumento, lo que comprueba de manera tangible que el sellado con cerio ofrece protección contra los iones cloruro, causantes del fenómeno de corrosión localizada.

En términos generales, las superficies selladas con cerio mantienen su integridad física a pesar de haber sufrido la aplicación de un sobrepotencial en medio corrosivo, de manera satisfactoria.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las piezas tratadas con solución de cerio, así como el testigo fueron sometidas a inspección mediante microscopía electrónica de barrido con el objetivo de observar la superficie después del proceso de corrosión, así como realizar un análisis químico por área, es decir mapeo elemental en la superficie de las placas, mientras que en el corte transversal se realizó la medición de capa generada por el anodizado.



Morfología de la corrosión.

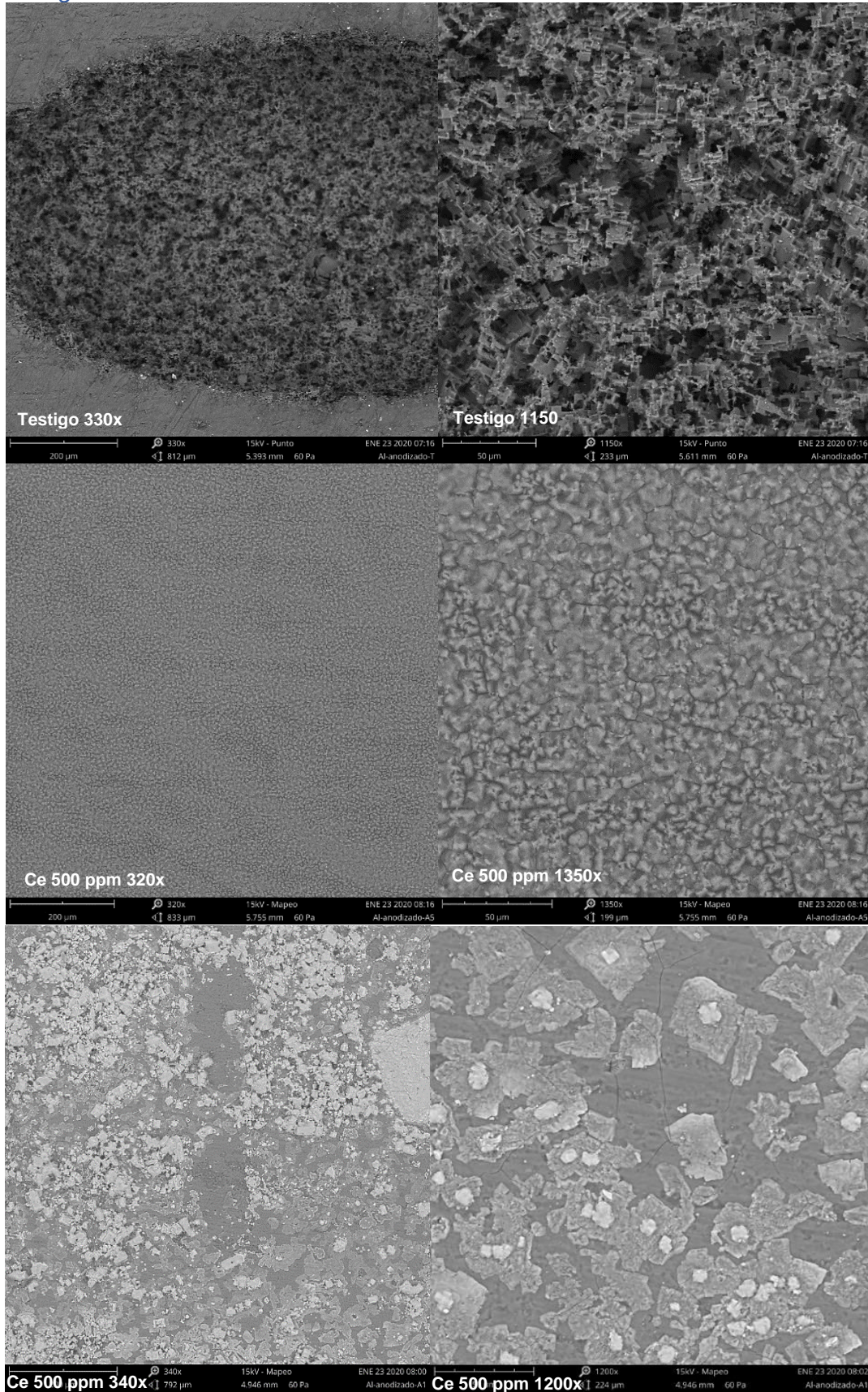


Fig. 3.7 Micrografías de la pieza de aluminio anodizado

A continuación, se presentan la figura 3.7, las micrografías de las piezas evaluadas. En el testigo, se observa la morfología de un área atacada por la corrosión, este sistema fue anodizado de manera convencional y sellado únicamente con agua desionizada en ebullición. A la izquierda se observa la picadura que fue formada durante la evaluación electroquímica la cual se encuentra delimitada, no se observan límites de grano, por lo que se infiere que su inicio fue dado de manera aleatoria y no preferencial.

En las micrografías siguientes se encuentra la superficie de las probetas que fueron selladas con el compuesto de cerio, presentándose al centro la micrografía de la superficie de la pieza tratada con solución de cerio a 500 ppm a un aumento de 320x en donde se observa de ataques localizados y sin daño, incluso a mayores aumentos (1350x) se observa continuidad en la morfología de la superficie. Es posible distinguir bordes de grano más no de corrosión localizada.

Las micrografías de la pieza tratada con solución de cerio a 1000 ppm, se encuentran en la fila inferior, se observa, nuevamente, una superficie libre de ataques localizados pero esta vez con la presencia de cristales de cloruro de sodio que poseen una morfología cúbica, siendo estos restos de la solución posterior a que esta se evaporo de la superficie de la pieza. Así mismo se presenta una ampliación de esta área analizada, aquí también es posible observar la presencia de bordes de grano, así como un área homogénea en cuestión de morfología de superficie, de hecho, el aspecto de esta superficie se presenta un poco más “liso” a diferencia de la superficie observada en las imágenes del sistema sellado con cerio a 500 ppm, el cual posee características más irregulares a diferencia de esta pieza.

Cabe mencionar que a pesar de que ambas piezas, tanto las de 500 ppm y las de 1000 ppm presentan respuestas electroquímicas similares respecto a su resistencia a la corrosión, la pieza de 1000 ppm ha presentado una respuesta mayor cuantitativamente y el estado superficial que se aprecia aun después de la evaluación podría ser la razón de esta mejora en el desempeño. Es decir, a mayor cantidad de Cerio, más hermética y regular será la capa formada.



Mapeo elemental.

Para un mejor análisis en cuanto a la química en las superficies tratadas, se realizó un mapeo elemental en las piezas correspondientes, en la figura 3.8 se muestra resultado sobre la pieza testigo.

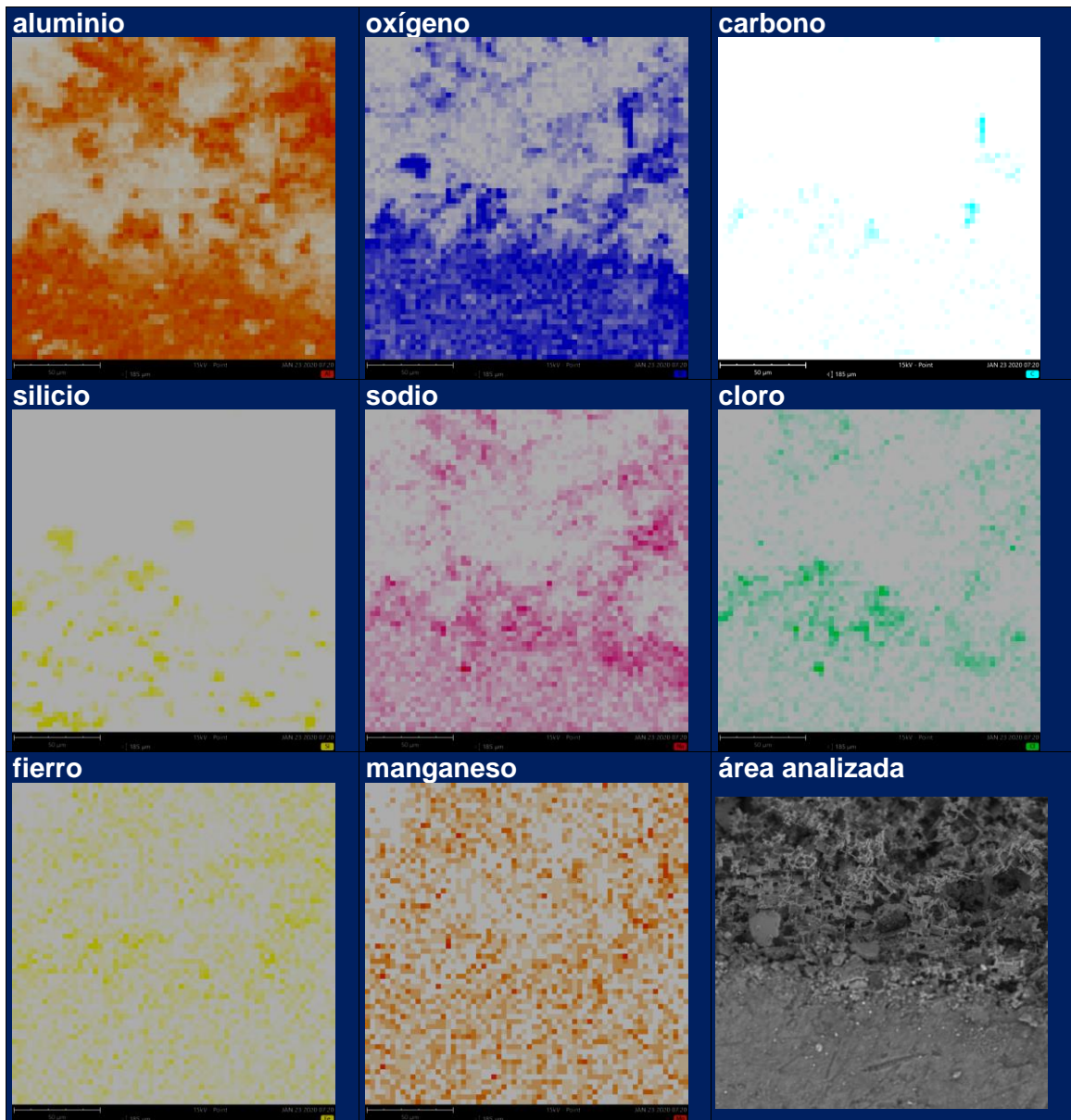


Fig. 3.8 Análisis del mapeo elemental realizado en la pieza testigo.

En este resultado se observa la presencia de aluminio mucho más concentrado en la parte inferior de la pieza, en donde no hubo presencia de ataque corrosivo mientras que la parte que indica una menor presencia de oxígeno corresponde a la parte en donde la picadura se desarrolló. Así mismo podemos observar una concentración elevada de cloro en los bordes de la picadura mismos que tienen

a aglomerarse cerca de la capa pasiva. Los niveles de Hierro y Manganeso se encuentran homogéneos dentro de toda el área analizada, por lo que estas impurezas pueden haber tenido un efecto negativo sobre el proceso de formación de la capa pasiva o película de anodización, debido a que estas impurezas actúan como una zona inerte durante el proceso de anodización evitando así la formación de una película homogénea.

En la fig. 3.9 se muestra el resultado del mapeo elemental realizado en la pieza tratada con solución de cerio a 500 ppm.

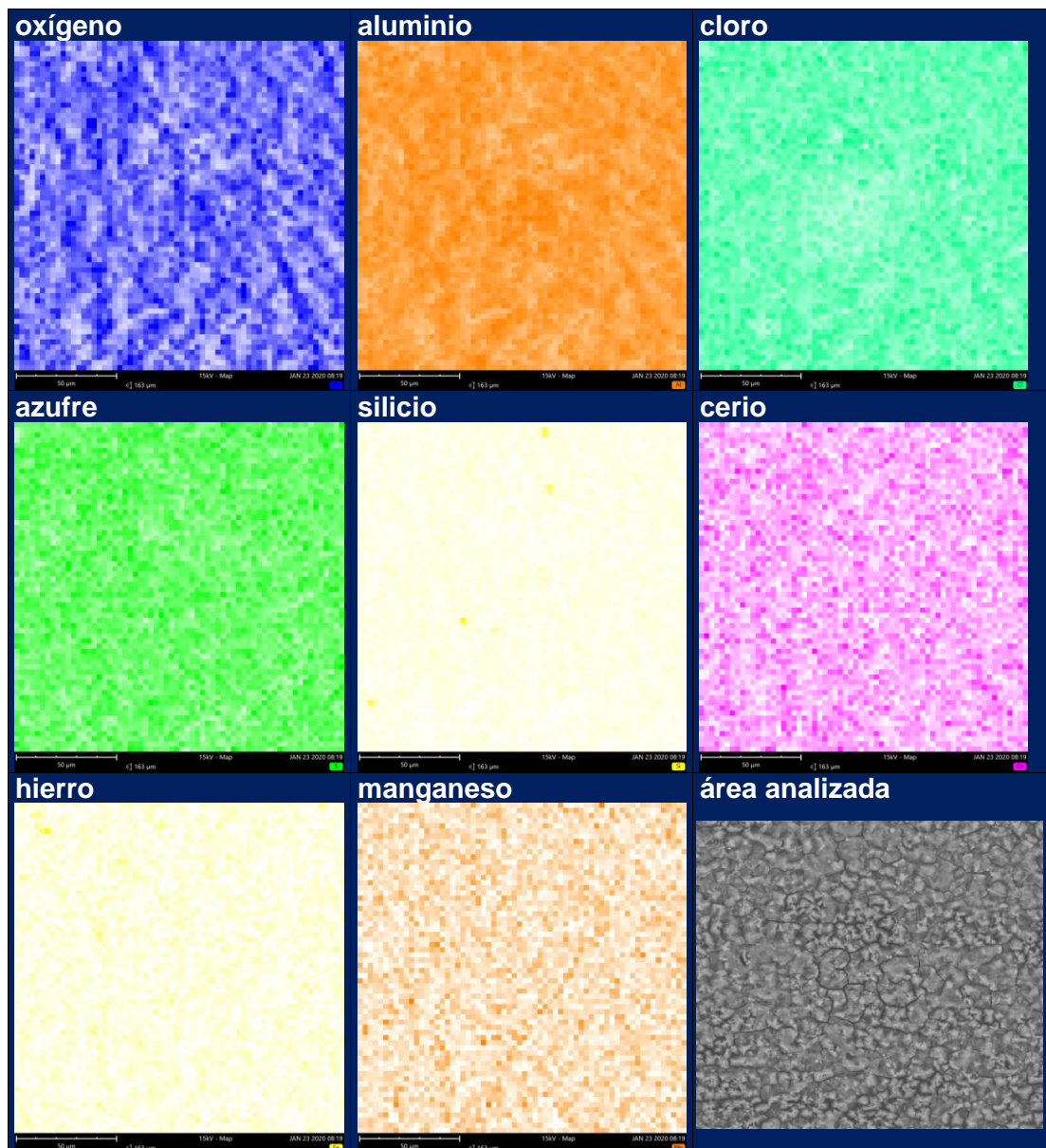


Fig. 3.9 Análisis del mapeo elemental realizado en la pieza tratada con solución de cerio a 500ppm.



La fig. 3.9 muestra el resultado del mapeo elemental realizado sobre la pieza tratada con solución de cerio a 500ppm en donde se muestran las concentraciones elementales relativamente homogéneas a lo largo de toda el área analizada, contrario a lo observado en la pieza testigo, lo que resulta benéfico para la pieza analizada. Cabe mencionar que el cerio aparece homogéneo, lo que es un indicador acerca de la calidad en la película formada, así como el tratamiento realizado.

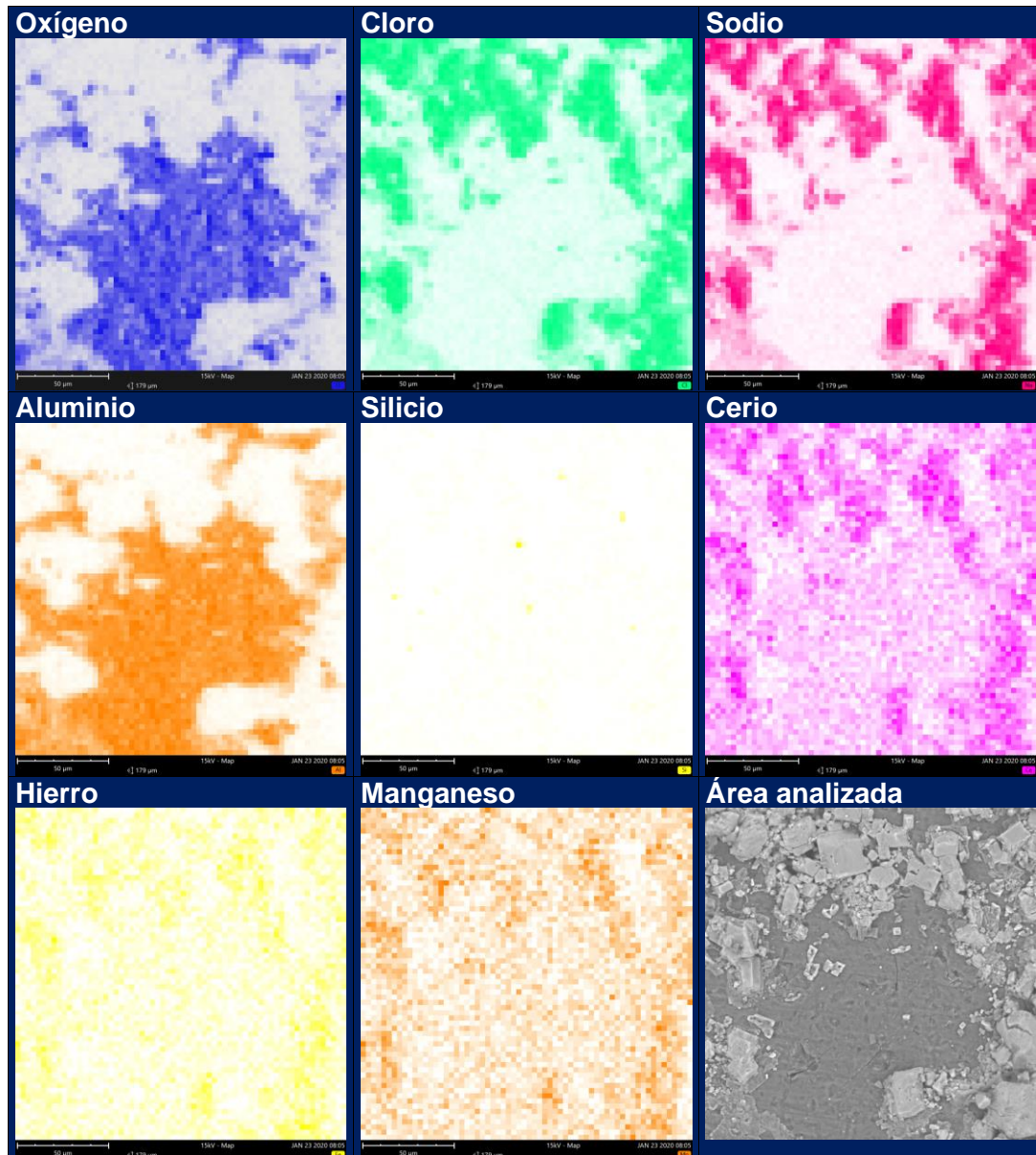


Fig. 3.10 mapeo elemental realizado sobre la pieza tratada con solución de cerio a 1000ppm. En la fig. 3.10 se muestra el resultado del mapeo elemental realizado sobre la pieza tratada con solución de cerio a 1000ppm.



La región analizada en este caso poseía “depositada” en su superficie cristales de morfología cúbica, cuya composición de acuerdo con el análisis presenta una alta concentración de sodio y cloro, confirmando que son residuos del electrolito utilizado durante la evaluación, el análisis en esta área presenta una gran concentración de Oxígeno especialmente lo que puede observarse en la región que no posee cristales, por lo tanto, esta región se asume es la capa de alúmina hidratada propia del proceso del anodizado. Respecto al conteo del Aluminio este una vez más presenta elevados conteos dentro de las áreas que no poseen los cristales, confirmando así una superficie libre de ataque por corrosión.

En cuanto al cerio aparece también homogéneo en la superficie, lo anterior puede hablar acerca del efecto del cerio para introducirse en las discontinuidades superficiales no requiriendo entonces un metal puro y siendo efectivo también en aleaciones con trazas elementales considerables.

#### Espesor de anodizado.

Para medir el espesor de anodizado se utilizó al microscopio electrónico de barrido, obteniéndose los siguientes resultados:

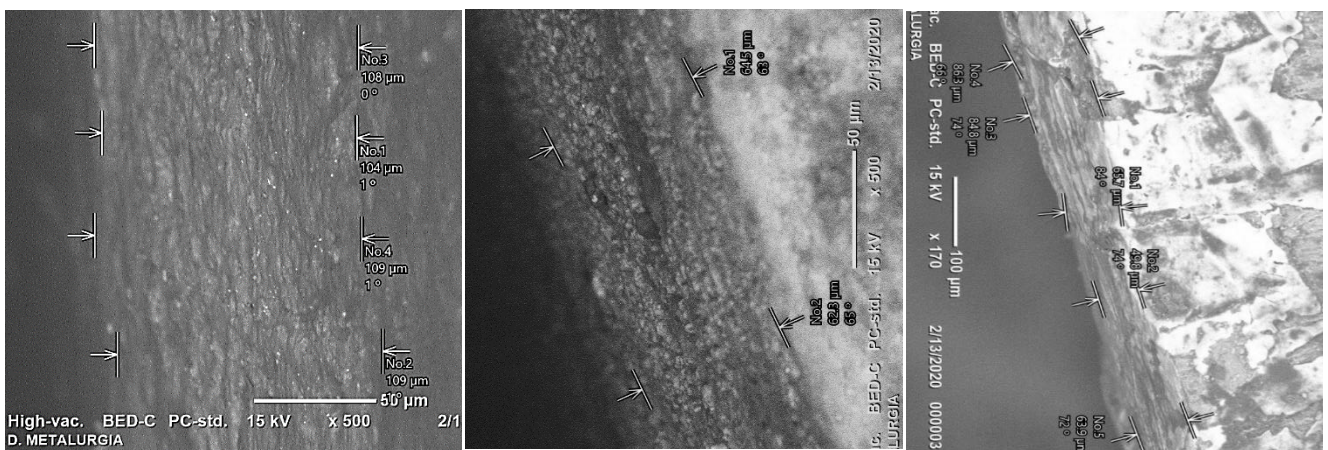


Fig. 3.11 Espesor de anodizado en las piezas tratadas de izquierda a derecha: Testigo, Ce 500 ppm y Ce 1000 ppm.

Para el análisis de datos se presenta a continuación la tabla 3.4, en donde se muestra el promedio de grosor de película medido en las 3 piezas correspondientes, en donde se descartaron los puntos alejados de la media.

Tabla 3.4 Espesores promedio, presentados en las piezas: Testigo, Ce 500 ppm y Ce 1000 ppm

Pieza	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar
Testigo	107.5	2.3
Ce 500 ppm	63.4	1.5
Ce 1000 ppm	85.03	1.16

En la tabla 3.4 se presentan el promedio de los resultados obtenidos para la medición de espesor de anodizado, en donde se puede observar que el sistema que presenta el mayor grosor de película fue el testigo con 107.5  $\mu\text{m}$ , mientras que los dos sistemas tratados con solución de cerio presentan una reducción en la capa formada, esta disminución en el grosor de esta película podría deberse a la presencia de los iones de cerio en la superficie, durante el proceso de sellado, y con ellos la formación de una película más compacta, como se observa en la morfología de superficie, respecto al método de sellado tradicional.

De acuerdo con la teoría, debido al electrolito utilizado durante el proceso del anodizado y el grosor de la película registrada, las piezas evaluadas entran dentro del Anodizado tipo III.

La reducción del espesor de película, pero el aumento deseable en las propiedades anticorrosivas de las piezas tratadas con la solución de cerio corrobora la efectividad del tratamiento.

A manera de compilación de resultados se presenta el siguiente resumen basado en el comportamiento que tuvieron durante su evaluación:

En monitoreo de potencial hubo un desplazamiento a potenciales más nobles por parte de las piezas tratadas.

En Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, un aumento muy significativo en la impedancia de las piezas tratadas de alrededor de dos órdenes de magnitud, mayor resistencia del óxido, corroborada en Bode en todo el rango de frecuencias analizadas, y mayor resistencia a la transferencia de carga, lo que se traduce en un mejor comportamiento anticorrosivo.

En Polarización potenciodinámica una clara reducción en la salida de corriente de los sistemas, pues a mayor concentración de cerio en la solución de sellado, menor es la salida de corriente exhibida, mostrando también un mecanismo de rompimiento y formación de capa, que impide alcanzar el potencial de picadura.

Para corroborar la ejecución de estos comportamientos se realizó la evaluación de morfología de superficie después de las pruebas con estereoscopio y microscopio electrónico de barrido en donde se observa claramente que la pieza testigo fue la única de los 3 sistemas en presentar corrosión localizada (Picadura) y así mismo el mapeo elemental mostró homogeneidad en la capa formada de cerio y la medición del grosor reflejo una capa del mismo grosor en las piezas tratadas siendo todo esto reflejo del beneficio ofrecido por las sales de cerio durante el sellado en el proceso de anodizado de un aluminio comercial.

## Conclusiones.

- Las piezas selladas con la solución de nitrato de cerio (III) presentaron valores de potencial más nobles, lo cual se traduce como una superficie menos susceptible a la corrosión.
- Las piezas selladas con la solución de nitrato de cerio (III) presentaron los valores más altos de impedancia, lo que tiene su origen en un claro aumento en la capacitancia al obtener películas más compactas y mejor selladas traduciéndose esto como una mejor protección.
- Con base en las curvas de polarización se identificó un mecanismo de rompimiento y formación de capa pasiva, observado sólo en las piezas tratadas con sal de cerio.
- La evaluación morfológica realizada después de las pruebas mencionadas reveló que las piezas tratadas con solución de cerio no poseían indicios de haber desarrollado corrosión localizada a diferencia de las piezas testigo, así como la presencia de una capa homogénea de cerio, resultado de la efectividad del tratamiento.
- La adición de sales de citrato de cerio (III) a él electrolito de sellado durante el anodizado del aluminio resulta en mejoras del comportamiento anticorrosivo del material frente al anodizado común.
- La adición de sales de nitrato de cerio (III) puede aplicarse en aluminios que no presenten un alto grado de pureza adaptándolos y ofreciendo una alternativa con excelentes propiedades anticorrosivas.

## Bibliografía.

- [1] C. Zhu, H.X. Yang, Y.Z. Wang, D.Q. Zhang, Y.P. Chen, L.X. Gao, Synergistic effect between glutamic acid and rare earth cerium (III) as corrosion inhibitors on AA5052 aluminum alloy in neutral chloride medium, *Ionics*, 25 (2019) 1395-1406.
- [2] T.H. Muster, H. Sullivan, D. Lau, D.L.J. Alexander, N. Sherman, S.J. Garcia, T.G. Harvey, T.A. Markley, A.E. Hughes, P.A. Corrigan, A.M. Glenn, P.A. White, S.G. Hardin, J. Mardel, J.M.C. Mol, A combinatorial matrix of rare earth chloride mixtures as corrosion inhibitors of AA2024-T3: Optimisation using potentiodynamic polarisation and EIS, *Electrochim Acta*, 67 (2012) 95-103.
- [3] C. Zhu, H.X. Yang, Y.Z. Wang, D.Q. Zhang, Y. Chen, L.X. Gao, Synergistic effect between glutamic acid and rare earth cerium (III) as corrosion inhibitors on AA5052 aluminum alloy in neutral chloride medium, *Ionics*, 25 (2019) 1395-1406.
- [4] Ventajas del aluminio. <https://www.aluminum.org/aluminum-advantage>.  
[26 Oct 2019].
- [5] López, V., Bautista, A., Otero, E., & González, J. A. (1996). Envejecimiento del aluminio anodizado insuficientemente sellado. *Revista de Metalurgia*, 32(5), 303-309.
- [6]. ASM Handbook Committee. (1990). *Metals Handbook*, vol. 2. Warrendale, PA: American Society for Metals.
- [7]. Jones, D. A. (1992). *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan.
- [8]. Revie, R. W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [9]. Brace, A.W. (2000). *The technology of anodizing aluminium* (3rd ed.). Modena, Italy: Interall S.R.L
- [10] Setoh, S., & Miyata, A. (1932). Anodic film of aluminium. I and II. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.(Jpn.)*, 17, 189.
- [11]. Keller, F., Hunter, M.S., & Robinson, D.L. (1953) "Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of Electrochemical Society*, 100(9), 411 – 419.

- [12]. Wernick, S., Pinner, R., & Sheasby, P. G. (2001) "The Surface treatment and finishing of aluminum and its alloys (6th ed., Vol. 1) Middlesex, England: ASM International, Finishing Publications.
- [13]. Runge, J. M. (2018). The Metallurgy of Anodizing Aluminum. Cham: Springer International Publishing.
- [14]. Military Specification (MIL)-A-8625F: Anodic Coatings for Aluminum and aluminum Alloys. (1993, Sept 10).
- [15]. Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T., & Bellucci, F. (2016). Cerium-based sealing of anodic films on AA2024T3: effect of pore morphology on anticorrosion performance. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(14), C907-C916.
- [16]. Bengough, G.D., & Stuart, J.M. (1924) British Patent: Improved process of protecting surfaces of aluminium or aluminium alloys, No 19,838/23. Accepted No. 3, 1924.
- [17]. Castano, C. E., O'Keefe, M. J., & Fahrenholtz, W. G. (2015). Cerium-based oxide coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(2), 69-76.
- [18]. Hinton, B. R. W. (1992). Corrosion inhibition with rare earth metal salts. *Journal of Alloys and Compounds*, 180(1-2), 15-25.
- [19]. Arnott, D. R., HINTON, B. W., & Ryan, N. E. (1987). Cationic film-forming inhibitors for the corrosion protection of AA 7075 aluminum alloy in chloride solutions. *Materials Performance*, 26(8), 42-47.
- [20]. F. Mansfeld, *Proc.-Electrochem. Soc.* **95**(15) (1996) 308.
- [22]. Xingwen, Y., Chunan, C., & Zhiming, Y. (2000). Application of rare earth metal salts in sealing anodized aluminum alloy. *Journal of materials science letters*, 19, 1907-1908.
- [23]. Xingwen, Y., Chunan, C., & Zhiming, Y. (2000). Application of rare earth metal salts in sealing anodized aluminum alloy. *Journal of materials science letters*, 19(21), 1907-1908.

- [24]. Carangelo, A., Curioni, M., Acquesta, A., Monetta, T., & Bellucci, F. (2016). Cerium-based sealing of anodic films on AA2024T3: effect of pore morphology on anticorrosion performance. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(14), C907.
- [25]. Yu, X., Yan, C., & Cao, C. (2002). Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized Al6061/SiCp. *Materials chemistry and physics*, 76(3), 228-235.
- [26]. *Metals Handbook*, A. S. M. (2004). *Metallography and Microstructures*, vol. 9. ASM International, 229-310.
- [27]. Ricardo Santos Padilla (1993) Tesis UNAM. Estudio por impedancia electroquímica del proceso de sellado del Aluminio anodizado.16-24.
- [28]. Lvovich, V. F. (2012). *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons.
- [29]. Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey.
- [30] Herrera-Hernandez, H., Vargas-Garcia, J. R., Hallen-Lopez, J. M., & Mansfeld, F. (2007). Evaluation of different sealing methods for anodized aluminum-silicon carbide (Al/SiC) composites using EIS and SEM techniques. *Materials and Corrosion*, 58(11), 825-832.