



T
669.722
5241

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA



BIBLIOTECA

"PROCESO DE ANODIZADO DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES"

TESIS DE GRADO

Previa a la obtención del Título de

INGENIERO MECANICO

presentada por

FAUSTO V. SUBIA CEDENO



BIBLIOTECA

Guayaquil-Ecuador

1984



R181 11-3

A G R A D E C I M I E N T O



Mi gratitud y reconocimiento a la
ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL,
que a través de sus profesores supo en-
tregarme todos los conocimientos para de-
senvolverme en mi vida profesional.

Al Director de Tesis de Grado,
Ing. IGNACIO WIESNER FALCONI, eterno
agradecimiento por su apoyo incondicio-
nal y experiencias entregadas para el
normal desarrollo de este ensayo expe-
rimental.

Al Ing. Quím. EFREN PULLA, por su direc-
ción técnica en la parte experimental del
presente trabajo.

DEDICATORIA

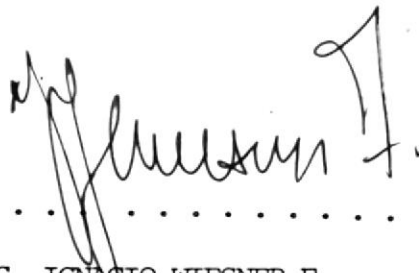
A mi Padre

A mi Madre

A mis Hermanas

A mi Hijo

A mi Esposa



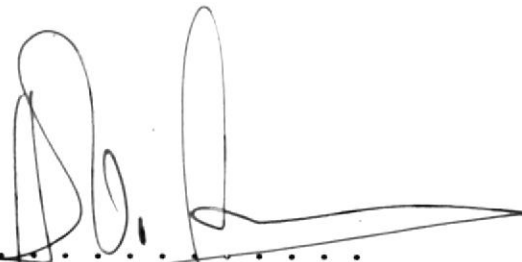
ING. IGNACIO WIESNER F.

DIRECTOR DE TESIS



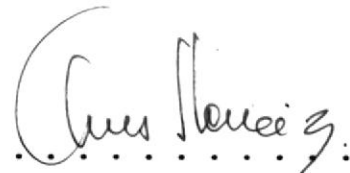
ING. HOMERO ORTIZ A.

MIEMBRO DEL TRIBUNAL



ING. ANTONIO VITERI M.

MIEMBRO DEL TRIBUNAL



ING. ALBERTO TORRES V.,

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

DECLARACION EXPRESA

La responsabilidad por los hechos, ideas y doctrinas
expuestos en esta Tesis, me corresponden exclusiva -
mente, y, el patrimonio intelectual de la misma a la
ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL.

(Reglamento de Exámenes y Títulos Profesionales de
LA ESPOL).



.....
FAUSTO VICENTE SUBIA CEDEÑO

R E S U M E N

Se hace referencia a las principales propiedades y características de los revestimientos de óxido sobre aluminio por medio electroquímico, y finalmente en la parte experimental, se realizan los ensayos de: espesor de recubrimiento, resistencia a la corrosión y porosidad. De estos ensayos se obtienen los siguientes resultados:

- 1.- 30 micras de espesor máximo con las siguientes condiciones, 3 A/dm², 20°C, 45 minutos y 15% de ácido sulfúrico en agua.
- 2.- Máxima resistencia a la corrosión con las siguientes condiciones: 1.25 A/dm², 20°C, 45 minutos y 15% de ácido sulfúrico en agua. Ensayada en una cámara de atmósfera salina de ácido acético.
- 3.- Se obtiene una mayor porosidad, utilizando las siguientes condiciones: 1.5 A/dm², 20°C, 45 minutos y 20% de ácido sulfúrico en agua.

INDICE GENERAL

	<u>Pág.</u>
RESUMEN.	VI
INDICE GENERAL	VII
INDICE DE FIGURAS.	X
INTRODUCCION.	19
CAPITULO I	
✓ 1.1 CORROSION Y PROTECCION DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.	21
✓ 1.1.1 TIPOS DE CORROSION EN LAS ALEACIONES DE ALUMINIO	22
no ✓ 1.1.2 INFLUENCIA DEL MEDIO SOBRE LA CORROSION.	29
✓ 1.1.3 ENSAYOS DE CORROSION	34
✓ 1.1.4 PROTECCION DEL ALUMINIO.	37
* 1.2 NATURALEZA DEL PROCESO DE ANODIZADO SOBRE ALUMINIO.	42
1.3 MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA ANODICA	47
✓ 1.4 CARACTERISTICAS DEL REVESTIMIENTO ANODICO.	65
✓ 1.5 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ANODICOS SOBRE ALUMINIO.	72
✓ 1.5.1 PROPIEDADES MECANICAS.	72
✓ 1.5.2 PROPIEDADES TERMICAS	77
✓ 1.5.3 PROPIEDADES ELECTRICAS	78

VIII

	<u>Pág.</u>
1.5.4 PROPIEDADES QUIMICAS	79
1.5.5 APLICACIONES	79
✓ 1.6 VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO	80
1.6.1 CONCENTRACION DEL ELECTROLITO.	82
1.6.2 TEMPERATURA.	82
1.6.3 DENSIDAD DE CORRIENTE.	83
1.6.4 DURACION DEL ANODIZADO	83
1.7 PROCEDIMIENTOS DEL ANODIZADO SOBRE ALUMINIO	
PROCESO EN ACIDO SULFURICO.	84
1.6 1.7.1 PROPIEDADES DE LAS CAPAS ANODICAS EN ACI DO SULFURICO.	89
1.7.2 DETALLE DEL PROCESO.	90
1.7.3 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO . .	90
1.7.4 CONDICIONES PRACTICAS DE ANODIZADO EN ACIDO SULFURICO.	93
1.8 CONTROL DEL PROCESO Y EVALUACION DEL ANODIZADO SOBRE ALUMINIO.	97
1.8.1 CONTROLES DEL PROCESO.	97
1.8.2 EVALUACION DEL ANODIZADO	107
1.8.3 FALLAS Y REMEDIOS DURANTE EL PROCESO . .	114
1.8.4 ESPECIFICACIONES DE PRUEBA	114
1.9 APLICACIONES Y EQUIPOS.	120
CAPITULO II	
TRABAJO EXPERIMENTAL	
2.1 EQUIPO EXPERIMENTAL.	125
2.2 SELECCION DEL ELECTROLITO.	127
2.3 MATERIALES UTILIZADOS.	129

2.4 ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO. EFECTO	
SOBRE EL ESPESOR DE CAPA.	129
2.4.1 TEMPERATURA.	135
2.4.2 CONCENTRACION DEL ELECTROLITO.	135
2.4.3 DENSIDAD DE CORRIENTE.	136
2.4.4 TIEMPO DE REACCION	136
2.5 CONTROL DEL ANODIZADO SOBRE ALUMINIO.	137
2.5.1 ESPESOR DE CAPA.	137
2.5.2 RESISTENCIA A LA CORROSION	144
2.5.3 EVALUACION DE LA POROSIDAD	149
CAPITULO III	
DISCUSION DE LOS RESULTADOS	156
CAPITULO IV	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	169
BIBLIOGRAFIA.	174

INDICE DE FIGURAS

<u>Nº</u>	<u>Pág.</u>
1 Relación entre Picadura más profunda, penetración media y el factor de picadura.	24
2 El principio de la anodización del aluminio. . .	44
3 Formación de una película anódica de óxido . . .	49
4 Relación entre el espesor de la capa de óxido, rendimiento de la corriente y la cantidad de electricidad que ha pasado por el electrolito.	52
5 Relación entre el espesor de la capa de óxido, potencial anódico y tiempo de exposición	54
6 Representación esquemática de la capa de óxido .	56
7 Película anódica al inicio de su formación. . . .	59
8 Estados sucesivos del progreso de la película anódica a partir de un poro aislado.	59
9 Corte esquemático de un haz de células hexagonales.	59
10 Relación entre el espesor, concentración y la densidad de corriente.	62
11 Relación de voltaje y tiempo	63
12 Relación entre el voltaje, temperatura y densidad de corriente.	65

<u>Nº</u>		<u>Pág.</u>
13	Estructura de un revestimiento anódico.	68
14	Relación entre espesor de revestimiento y tiempo de oxidación.	70
15	Relación entre la velocidad de recubrimiento y temperatura	70
16	Dirección de crecimiento y características básicas del coloreado y sellado	71
17	Relación entre la conductividad y la concentra- ción	81
18	Forma de los poros debido al aumento de disolu- ción	81
19	Forma de los poros debido al aumento de tempera- tura.	81
20	Relación entre espesor del recubrimiento con el tiempo de exposición.	92
21	Relación entre el espesor del recubrimiento, den- sidad de corriente y la temperatura. Al: 99.5 %, SO_4H_2 : 10 %, 45 minutos.	92
22	Relación entre espesor del recubrimiento, densi- dad de corriente y temperatura. Al-Mg 6.5%, SO_4H_2 : 10 %, 45 minutos.	92
23	Condiciones para la obtención de una película alúmina homogénea y dura.	94
24	Distribución en una planta de anodizado.	98

XII

Nº.		<u>Pág.</u>
25	Relación entre el espesor de la capa anódica y el voltaje de ruptura.	110
26	Conjunto inyector para determinar la resistencia a la abrasión.	112
27	Aluminio EDALSA 2S	130
28	Aluminio FISA 6063	130
29	Flujo-grama del proceso de anodizado	133
30	Distribución de la <u>planta</u> experimental: anodizado del aluminio.	134
31	Corte transversal de un revestimiento anódico de la aleación 2S.	138
32	Filmeter para la determinación de espesores. .	139
33	Cámara experimental de atmósfera salina. . . .	145
34	Flujo-grama para evaluación de porosidad . . .	151
35	Efecto de la temperatura, concentración electrolito, densidad de corriente y tiempo de exposición sobre el espesor.	157
36	Efecto del voltaje de ruptura debido al tiempo de exposición.	161
37	Perdida de peso sobre temperatura, tiempo y densidad de corriente. Ensayo de Corrosión. .	162
38	Efecto de la densidad de corriente y tiempo de exposición sobre la corrosión. Ensayo de <u>col</u> <u>raci</u> ón de la gota.	163
39	Efecto de la temperatura, tiempo, concentración	

XIII

Nº	<u>Pág.</u>
y densidad de corriente sobre la porosidad. .	164
40 Variación del voltaje durante el proceso. . .	165

INDICE DE TABLAS

<u>Nº</u>		<u>Pág.</u>
I	Factor de conversión de mm/años a mdd o viceversa.	27
II	Diferencia de potencial entre el Aluminio y otros metales en cloruro sódico.	30
III	Potencial de electrodo de soluciones sólidas de aluminio.	33
IV	Dureza de las películas anódicas	73
V	Resistencia al desgaste por rozamiento entre una aleación Al anodizada y una probeta de acero.	76
VI	Procesos de anodizado para el aluminio y sus aleaciones	86
VII	Espesores y pesos de revestimientos anódicos en ácido sulfúrico y crómico	87
VIII	Valores para pruebas stadard de la gota.	113
IX	Causas y defectos durante el anodizado	115
X	Principales especificaciones para control de las capas anódicas.	117
XI	Especificaciones ASTM-B580-73	118
XII	Definiciones de las condiciones de servicios y ejemplos de aplicaciones típicas y tipos de	

Nº		<u>Pág.</u>
	aplicación de revestimientos.	119
XIII	Prueba: Espesor de la Capa Anódica	
	Variable: Temperatura del Electrolito. . .	137
XIV	Prueba: Espesor de la capa anódica	
	Variable: Concentración del Electrolito. .	140
XV	Prueba: Espesor de la capa anódica	
	Variable: Densidad de Corriente.	141
XVI	Prueba: Espesor de la capa anódica	
	Variable: Tiempo de exposición	142
XVII	Prueba: Espesor de la capa anódica	
	Método: Voltaje de Ruptura.	
	Variable: Tiempo de exposición	143
XVIII	Ensayo de Corrosión: Cámara de Atmósfera	
	Salina. Variable: Tiempo de exposición. .	146
XIX	Ensayo de corrosión: Cámara de atmósfera	
	Salina. Variable: Temperatura de Trabajo.	147
XX	Ensayo de Corrosión: Cámara de atmósfera	
	Salina. Variable: Densidad de Corriente .	147
XXI	Ensayo de Corrosión: Tiempo standard de la	
	gota. Variable: Tiempo de exposición. . .	148
XXII	Ensayo de Corrosión: Tiempo standard de la	
	gota. Variable: Densidad de Corriente . .	149
XXIII	Ensayo: Evaluación de la porosidad	
	Variable: Temperatura de Trabajo.	152
XXIV	Ensayo: Evaluación de la porosidad	
	Variable: Tiempo de exposición.	152

Nº		<u>Pág.</u>
XXV	Ensayo: Evaluación de la porosidad.	
	Variable: Densidad de Corriente.	153
XXVI	Ensayo: Evaluación de la porosidad.	
	Variable: Concentración del electrolito. .	153
XXVII	Variación del voltaje durante el proceso. .	155

A B R E V I A T U R A S

A	amperios
Al	Aluminio
A°	unidades Angstrom
ASTM	American Society for Testing Materials
aprox.	aproximadamente
c.a.	corriente alterna
c.c.	corriente continúa
cm.	centímetros
dm.	decímetros
Fig.	figura
ft	pies (medida de longitud)
gr.	gramos
hr.	hora
Kcal.	Kilo calorías
Kg.	Kilogramos
lb	libras
l	litros
m	minutos
mdd	miligramos por decímetro cuadrado por día
mg	miligramos
mt	metros
mm.	milímetros
ohm	ohmios

XVIII

pulg	pulgadas
sg	segundos
V	voltios
°F	grados Farenheit
°C	grados Centígrados
%	tanto por ciento

I N T R O D U C C I O N

En los actuales momentos, las tuberías de aluminio utilizadas en irrigación para la agro-industria y las empleadas en la fabricación de evaporadores e intercambiadores de calor para la industria de refrigeración y aire acondicionado, no reúnen las condiciones mínimas de durabilidad, a causa de la presencia de corrosión debido a una inadecuada protección superficial del metal base; es por esta razón que nos hemos visto en la posibilidad de realizar de manera urgente la transferencia de tecnología de un proceso muy específico para proteger adecuadamente al metal de aluminio, a fin de ser conocido lo suficientemente bien sin la necesidad de recurrir a especialistas extranjeros, con la consiguiente fuga de divisas.

También se ve la posibilidad de utilizar esta transferencia de tecnología en el campo automotriz a desarrollarse en el país gracias al Pacto Andino, de igual forma, a la prohibición total de importación de automotores, todo lo cual nos ha servido de incentivo a realizar la siguiente experimentación dentro de un proceso electro-químico para recubrimiento superficial del aluminio que es conocido como "anodizado" u "oxidación anódica", el cual proporciona al aluminio un recubrimiento superficial muy eficaz contra la corrosión, una alta resistencia al desgaste mecánico a

causa de su gran adsorbilidad para con los lubricantes debido a su film protector altamente poroso (5×10^{10} poros/cm²).

La película de óxido natural que recubre al aluminio, posee un espesor de .05 micras, y que puede ser aumentado considerablemente por oxidación electrolítica y que debe su nombre a que las piezas a tratar actúan anódicamente, ya que el proceso consiste en la formación de una capa de óxido a expensas del mismo material y no aportando. El principio consiste en hacer pasar una corriente eléctrica en un baño electrolítico, en el cual la pieza a tratar actúa como ánodo y que por efecto de la corriente los iones H^+ y OH^- del electrolito, se dirigen hacia el cátodo y ánodo, respectivamente. Los iones OH^- atraviesan la capa de óxido natural y llegan al metal base donde se forma oxígeno nascente, transformando al metal en óxido de aluminio o alúmina, la cual también es disuelta por su parte exterior por el electrolito.

El anodizado posee un campo de aplicación muy extenso, ya que tiene adaptación y aceptación en casi todos los ramos de la industria moderna, como son: Industria de Alimentación, Electricidad, Metalurgia, Tejidos, Química, Construcción, Aeronáutica, Fotografía, Automotriz, Aparatos de Precisión, Pinturas, etc.

C A P I T U L O I

1.1 CORROSION Y PROTECCION DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio es un metal altamente reactivo con una gran afinidad con el oxígeno. Sin embargo, el metal es muy resistente a la corrosión en la mayoría de las atmósferas, y una variedad de electrolitos fuertes. Esta resistencia es debido a la presencia de un film protector inerte, invisible, altamente adherente, el cual se forma instantáneamente sobre la superficie del metal y sus aleaciones, e inmediatamente al estar expuestas al oxígeno o sustancias oxigenadas en solución.

El espesor del film, cuando se desarrolla en aire, y sobre una superficie de aluminio desnuda, es de unas 50-100 Å°. El film es generalmente estable entre un pH 4.5-8.5, siendo atacado en ácidos fuertes o altamente alcalinos.

En muchos ambientes corrosivos, la velocidad de corrosión del aluminio decrece rápidamente con el tiempo, provisto por la condición de oxigenación permanente.

1 Å° = 10^{-8} cm.

En agua de mar, sin embargo, esta reducción en velocidad de corrosión no siempre ocurre. A continuación, describiremos someramente algunos de los principales tipos de corrosión en las aleaciones de aluminio más empleadas en el campo industrial.

1.1.1 Tipos de Corrosión en las Aleaciones de Aluminio

Corrosión por Picadura

Se denomina así al tipo de ataque local que se forma debido a que la velocidad de corrosión es mayor en unas zonas que en otras, siendo un ataque extremadamente localizado que produce huecos en el metal, estos huecos por lo general son relativamente pequeños. La gran mayoría de soluciones que producen este tipo de corrosión son a base de cloruros o iones de cloro.

Si se produce un ataque apreciable confinado a un área fija del metal relativamente pequeña, que actúa como ánodo, las picaduras que resultan se definen como profundas. Si el área de ataque es relativamente grande y no tan profunda, las picaduras se consideran superficiales.

En ocasiones se expresa la profundidad de las picaduras por el término factor de picadura.

Este factor es la relación de la penetración máxima producida en el metal a la penetración media determinada por la pérdida de la muestra.

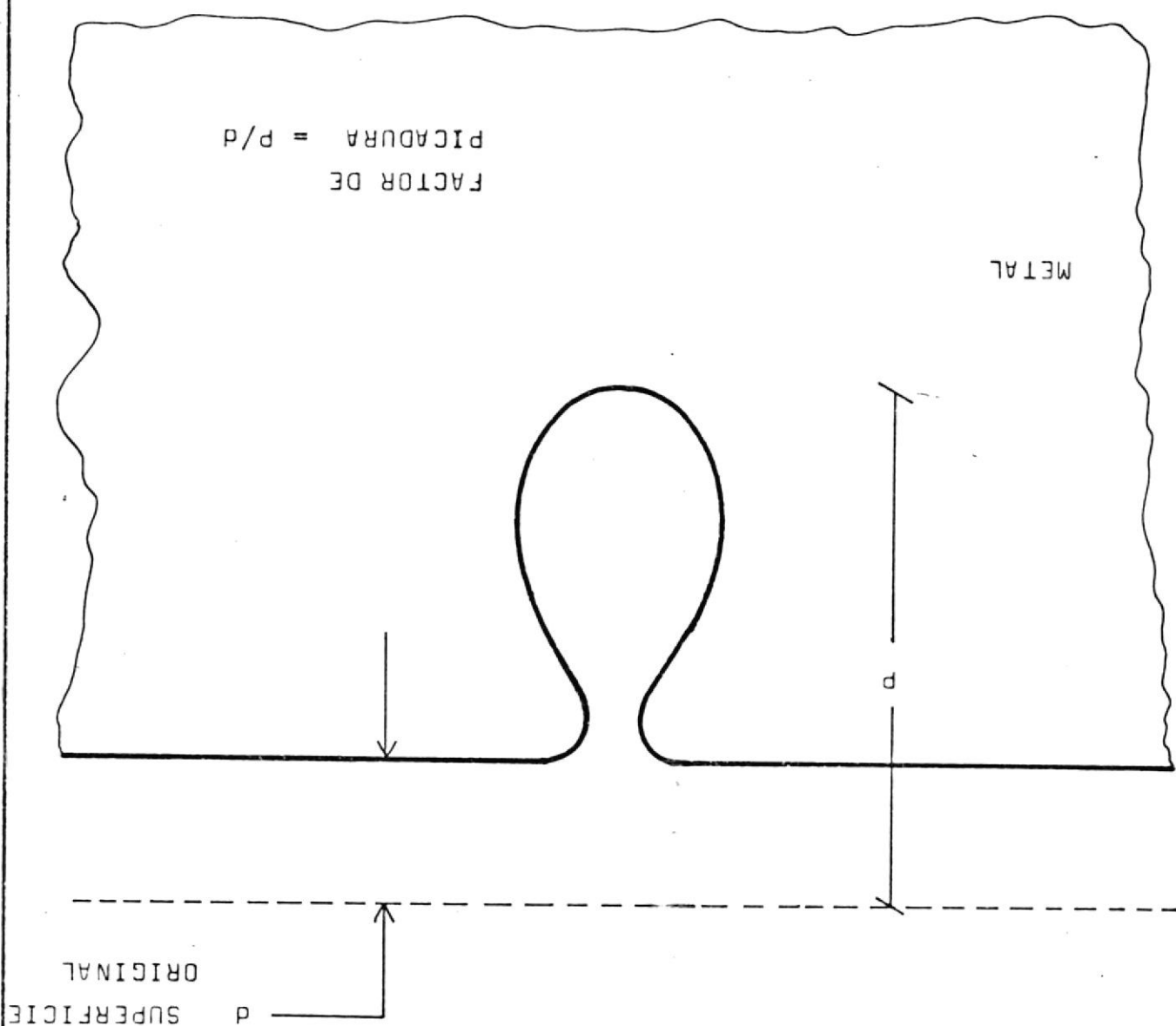
Cuando el factor de picadura es la unidad representa un ataque uniforme.

Corrosión Uniforme

En los Estados Unidos se mide en diferentes unidades el ataque uniforme sobre los metales. Fig. N° 1.

En la terminología se emplea pulgadas de penetración por año (ipy = inches penetration per year) y miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd). Estas unidades se refieren respectivamente a la penetración en el metal y a la pérdida de peso del mismo, excluyendo cualquier producto de corrosión adherente o no adherente formado en la superficie. El acero, por ejemplo, se corroe en el agua de mar a una velocidad relativamente uniforme de 25 mdd ó .13 mm/año. Estas cifras representan los valores medios en el transcurso del tiempo, ya que la velocidad del ataque inicial es por lo general mayor que la velocidad final. Por ello, cuando se informa sobre valores de corrosión se debe citar siempre la duración de la exposición porque a veces no es seguro extrapolar un valor a tiempos

Fig. No. 1 FIGURA QUE MUESTRA LA RELACION
ENTRE LA PICAURA MAS PROFUNDA
Y LA PENETRACION MEDIA EN EL
METAL Y EL FACTOR DE PICAURA.



de exposición que exceden en mucho al período del ensayo.

Para la conversión de milímetros/años a mdd o viceversa se necesitan conocer la densidad del metal. Una determinada pérdida de peso por unidad de área en el caso de un metal ligero (por ejemplo, aluminio) supone una pérdida real de espesor mayor que lo que representaría la misma pérdida de peso para un metal pesado, por ejemplo, plomo. Para este fin se utiliza la Tabla I.

Los metales para manipular sustancias químicas siempre que el ataque sea uniforme, se clasifican en tres grupos según su velocidad de corrosión:

1.- $< .13 \text{ mm./año}$

Los metales de este grupo presentan buena resistencia a la corrosión, ejemplos: ariete de válvulas, ejes de bombas, muelles.

2.- de $.13$ a 1.3 mm/año

Los metales de este grupo son satisfactorios cuando se pueden tolerar velocidades de corrosión más elevadas. Ejemplo, depósitos, tuberías, etc.

Para obtener mgs. por decímetro cuadrado por día (mdd), multiplicamos los milímetros de penetración por año (mm/año) por 27.4 x densidad. Para obtener la penetración mm/año multiplicamos mdd por .0365/densidad.

3.- > 1.3 mm/año

Por lo general no son satisfactorios.

✓ Corrosión Intergranular

- ✓ Es un tipo de ataque localizado, que ocurren en los espacios que limitan los granos de un metal y que produce pérdidas de la resistencia mecánica y ductilidad. El material, de área limitada, que forma los espacios intergranulares, y que actúa como ánodo, se encuentra en contacto con la superficie de los granos que son más grandes y actúan como cátodos. Este ataque suele ser con frecuencia rápido y penetra con profundidad en el metal y algunas veces causa averías catastróficas. Entre las aleaciones sujetas a la corrosión intergranular se cuentan los aceros inoxidables 18-8 y las aleaciones de tipo Duraluminio (4% Cu-Al).

TABLA I.

FACTOR DE CONVERSION

M E T A L	DENSIDAD	.365/densidad	27.4×densidad
Aluminio	2.75	.01342	74.5
Latón Rojo	8.75	.004171	239.8
Latón amarillo	8.47	.004309	232.1
Cadmio	8.65	.004220	237.0
Niobio	8.4	.004345	230.2
Cobre	8.92	.004092	244.4
Cuproníquel	8.95	.004078	245.2
Hierro	7.87	.004638	215.6
Ferrosilicio	7.0	.005214	191.8
Plomo	11.35	.003216	311.0
Magnesio	1.74	.02098	47.7
Níquel	8.89	.004106	243.6
Níquel-Cobre	8.84	.004129	242.2
Plata	10.50	.003476	287.7
Tántalo	16.6	.002199	454.8
Titanio	4.54	.008040	124.4
Estaño	7.29	.005007	199.7
Cinc	7.14	.005112	195.6
Circonio	6.45	.005658	176.7

Corrosión Galvánica

Sucede entre dos metales diferentes cuando ellos son sumergidos en una solución corrosiva y se desarrolla una diferencia de potencial. Cuando los dos metales están conectados eléctricamente y son sumergidos en un electrolito, fluirá corriente desde un metal hacia el otro. El metal, desde el cual la corriente fluye (ánodo), se corroerá y el metal hacia el cual la corriente fluye (cátodo), tenderá a protegerse de la corrosión. Este tipo de conexión es llamado celda galvánica y la corrosión resultante se llama corrosión galvánica. ✓

✓ Corrosión por Erosión

Es debido al movimiento relativo, entre un fluido corrosivo y la superficie metálica. Este movimiento produce un efecto mecánico o abrasivo en la superficie. Por efecto de la corrosión, el metal es removido de la superficie y disuelto como iones o forma de productos de corrosión sólidos, los cuales son mecánicamente barridos por la corriente.

La corrosión por erosión se caracteriza por tener una apariencia de huecos o de ondas que generalmente presentan una dirección. Algunas veces las

fallas de ~~las~~ piezas debido a la corrosión por erosión ocurren en un tiempo relativamente corto e inesperado, principalmente cuando las pruebas de evaluación de corrosión fueron realizadas en medios estáticos o cuando no fueron considerados los efectos de la erosión.

1.1.2 Influencia del Medio sobre la Corrosión

El efecto corrosivo que produce una pila, depende principalmente de la densidad de corriente de corrosión, la cual está relacionada no sólo por otros metales en contacto directo, sino también por la composición de la aleación, impurezas metálicas y estructura de la aleación.

Cuando metales de distinto potencial (Ver Tabla II), se encuentran en contacto, la velocidad de corrosión es afectada por la formación de células locales que hacen diluir el ánodo.

En un medio electrolítico con una conductividad fija e idealmente sin fenómenos de polarización, la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo determina la densidad de corriente de corrosión.

Es nombrada la serie de potenciales de los metales frente a una solución de sus iones; pero casi nunca nos encontramos en el caso de un metal puro frente

TABLA II

DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE EL ALUMINIO
Y DIVERSOS METALES
EN SOLUCION DE CLORURO SODICO

METAL	D.P.	METAL	D.P.
Mg	- 0.28	Fe	0.84
Be	- 0.15	Co	0.97
Al	0.0	Ni	1.05
Si	0.02	Sn	1.17
Mn	0.02	Sb	1.52
Zn	0.52	Cu	1.61
Cr	0.62	Hg	2.13

a una solución pura, por lo que esta serie de potenciales sólo tiene valor teórico, casi siempre nuestro caso se presenta con aleaciones o metales más o menos impuros frente a medios diversos tales como: una atmósfera determinada, agua de mar, y otros; por lo tanto, sería importante conocer (en lo práctico) los potenciales de estos materiales frente a estos medios para saber el valor del potencial de la pila de corrosión.

Sin embargo, los medios son tan variados que la determinación de las series galvánicas frente a cada uno de ellos resultaría una labor muy costosa. Por otro lado, las características de un medio no suelen ser constantes, sino que evolucionan con el tiempo; por ésto los valores de las series galvánicas tendrán aplicación, eventualmente, en aquellos medios cuyo cambio sea muy lento o nulo; por ejemplo, el agua de mar.

Con ésto, la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, en la mayor parte de los casos prácticos, solamente permite llegar a consideraciones aproximadas.

En la Tabla III se indican algunos potenciales de electrodos de soluciones sólidas de aluminio y de

constituyentes frente al electrodo 0.1 N de calomelanos, medidos en una solución acuosa que contiene:

53 gr. de Na Cl + 3 gr. H₂O por litro

En cuanto a la conductividad electrolítica, es evidente que también afecta a la densidad de corriente de la pila de corrosión, en el sentido de que para una misma diferencia de potencial, permite más densidad de corriente si el medio es más conductor.

La relación superficie anódica/superficie catódica aunque no depende directamente del medio, tiene gran importancia en el efecto corrosivo que produce una pila galvánica. Teniendo en cuenta que la superficie anódica es la que experimenta disolución, es conveniente que esta área sea grande, con lo cual la densidad de corriente será pequeña y el proceso de corrosión se desarrollará lentamente.

Un ejemplo clásico que revela la importancia de la relación anterior lo constituye los sistemas formados por una chapa de hierro con un remache de aluminio y una chapa de aluminio con remache de hierro, situados en un medio agresivo. Ambos sistemas forman la misma pila galvánica; sin embargo, en el primer caso la corrosión del aluminio puede ser se-

TABLA III

POTENCIALES DE ELECTRODO DE SOLUCIONES SOLIDAS DE ALUMINIO Y DE CONSTITUYENTES FRENTE AL ELECTRODO 0.1 N DE CALOMELANOS, MEDIDOS EN UNA SOLUCION ACUOSA QUE CONTIENE 53 gr. de NaCl 3 gr. de H_2O

CONSTITUYENTE	POTENCIAL
$Mg_5 Al_8$	- 1.07
Al-Zn-Mg (4% Mg Zn_2)	- 1.17
Mg Zn_2	- 1.04
Al-4% Zn solución sólida	- 1.02
Al-1% Zn solución sólida	- 0.96
Al-4% Mg solución sólida	- 0.87
Mn Al_6	- 0.75
Al 99,99%	- 0.85
Al-Mg-Si (1% Mg_2Si) sol. sol.	- 0.83
Al-1% Si solución sólida	- 0.81
Al-4% Si solución sólida	- 0.60
Fe Al_3	- 0.56
Cu Al_2	- 0.53

vera, mientras que el segundo será despreciable.

1.1.3 Ensayos de Corrosión

Los laboratorios disponen de cámaras para ensayos de corrosión, en las que se producen medios artificiales controlados, teniendo en cuenta factores tan importantes desde el punto de vista de la corrosión, como: humedades relativas, temperaturas, SO_2 , CO_2 , cloruros en forma de niebla salina, etc. El ensayo de Kesternich y el de niebla salina acética son ejemplos aplicados con frecuencia al estudio del comportamiento del aluminio en la atmósfera.

El estudio del comportamiento del material en el mismo medio proporciona, en general, datos más fieles. Recientemente se está desarrollando un método de ensayo para conocer la agresividad de la atmósfera en un período corto de tiempo, si se tiene en cuenta la duración de los ensayos convencionales de corrosión atmosférica:

Un hilo de aluminio de un metro de longitud se enrolla fuertemente a un tornillo de un metal más catódico (Fe ó Cu) de 10 mm. de diámetro, procurando que los extremos del hilo estén bien fijos. El conjunto así formado se expone verticalmente sobre

un soporte, durante noventa días, en la atmósfera en estudio. Al cabo de este tiempo se separa el alambre del tornillo y se limpia aquél de productos de corrosión, por inmersión en una solución caliente de mezcla fosfo-crómica. La pérdida de peso experimentada por el alambre durante la inmersión señala un índice de corrosividad para la combinación alambre-tornillo en la atmósfera ensayada.

El comportamiento del material en el mismo medio corrosivo se determina directamente y siempre que sea posible, en las condiciones reales de servicio, es por lo tanto, el método más exacto de predecir el comportamiento del material. Su desventaja radica en el tiempo muy prolongado que es necesario para obtener resultados visibles, como son: pérdidas de masa, resistencia mecánica, medidas de potencial, examen visual. De seguro, con los metales más resistentes, se requieren en muchas ocasiones varios años para conseguir resultados suficientemente satisfactorios. Estos ensayos se realizan, en: 1) en la atmósfera; 2) por inmersión en agua; y 3) en algún medio especial.

Para el caso de los ensayos por inmersión, existe una gran diferencia en agua de mar y agua natural, como así también en su contenido de acidez y con -

tenido de oxígeno.

Los ensayos en laboratorios pueden ser clasificados en: a) ensayos de corrosión acelerados, en donde se intensifican los corrosivos usados y b) ensayos físicos, o electroquímicos partiendo en este caso de las propiedades del material a ensayar.

En los ensayos acelerados de corrosión para el aluminio se ha sugerido el ensayo basado en la velocidad de desprendimiento del hidrógeno en una inmersión en ácido clorhídrico normal.

Otro método empleado es añadiendo ácido acético a la solución salina, lo que da una muy buena correlación con el ambiente de intemperie, este método es muy usado para el aluminio anodizado.

Otros métodos más complicados en donde se puede simular las condiciones de exposición y para determinar la corrosión por tensiones y bajo acción mecánica tales, como erosión y vibración; es el ensayo Rotor realizado para ensayar muestras bajo condiciones de erosión en agua de mar. En este método, la probeta gira mientras se encuentra sumergida a una temperatura controlada y a velocidades variables. Con este sistema puede acelerarse hasta cin-

cuenta veces la velocidad normal de corrosión-erosión.

Ensayo de Niebla Salina Acido Acético.- Este es uno de los ensayos de niebla de laboratorio que más difusión ha alcanzado, como resultado de los trabajos de la ASTM, que demuestra su superioridad sobre los otros ensayos de niebla salina.

La solución que se emplea es del 5% de cloruro sódico y 1% de ácido acético, con un Ph entre 3.2 y 3.4.

Los resultados demuestran que sobre aluminio puro, el tiempo necesario para la aparición de picaduras, tanto en el ensayo en frío como en caliente está relacionado con el espesor del recubrimiento, el ensayo en frío puede hacerse entre 17 y 24° C y en caliente entre 35 y 38°C.

1.1.4 Protección de Aluminio

En general, el aluminio se comporta bien frente a la corrosión; a pesar de ello, en algunos casos, por agresividad particular del medio o por razones decorativas, es necesario utilizar procedimientos de protección superficial al igual que se hace con otros metales.

Los procedimientos utilizados para alcanzar estos fines de protección se reducen a la aplicación de recubrimientos protectores.

✓ Recubrimientos Protectores.- Estos recubrimientos tienen por objeto aislar la superficie del metal del medio que le rodea con una capa más resistente a la corrosión que el propio metal.

Las características que debe reunir la capa para producir una protección eficaz depende del medio.

Frecuentemente se clasifican de la siguiente manera:

- Capas de óxido natural
- Capas de conversión química
- Capas anódicas

✓ Capas de Oxido Natural.- El aluminio tiene gran avidez por el oxígeno y se recubre de una película superficial de oxígeno que protege al metal de ataques posteriores, y que denominamos película o capa de óxido natural. ✕

Cuando el metal está recién decapado, la película formada a los pocos segundos alcanza un espesor de 0.001 micras, aproximadamente; al cabo de un mes, el espesor aumenta hasta 0.01 micras y este espesor

permanece constante a menos que se refuerce por agua caliente, por otros procedimientos distintos al de la acción atmosférica normal, en cuyo caso el espesor de la película puede aumentar cien veces o más.

✓ Las películas de óxido natural son transparentes, sin porosidad, de ahí su valor protector; sin embargo, no resisten a la abrasión, si bien cualquier imperfección producida por un rozamiento se autoprotege rápidamente. ✓

✓ Capas de Conversión Química .- Estos recubrimientos se obtienen por inmersión del metal en soluciones químicas sin la intervención de fuentes de corrientes externas. La mayor parte de los procedimientos comerciales disponibles para elaborar estas capas están patentadas. ✕

La naturaleza de la capa obtenida en cada caso depende del procedimiento aplicado, de las condiciones de trabajo y del metal base. En cuanto al mecanismo de formación, es muy discutido.

Se pueden clasificar los recubrimientos de conversión en tres grupos principales: recubrimientos de óxido, de fosfato y de cromato.

Los recubrimientos de óxido comprenden aquellos que están constituidos en mayor parte por Al_2O_3 y productos de reducción del baño como Cr_2O_3 ; también suelen contener óxidos o cromatos de los constituyentes de la aleación y agua absorbida. La coloración varía entre el gris y el verde, y los fines perseguidos en su aplicación son: protección contra la corrosión, preparación superficial para incorporación posterior de pinturas y decoración en color gris.

Los fosfatos están constituidos, en general, por fosfato de cinc o manganeso. El metal reacciona con el ácido fosfórico en presencia de fluoboratos o fluosilicatos, los cuales favorecen la precipitación del fosfato de zinc o manganeso sobre el metal, proporcionando una base para la aplicación de pinturas y una protección contra la corrosión superiores a las de los recubrimientos de óxido obtenidos por conversión.

Los recubrimientos de cromatos son más modernos y apenas se conoce su naturaleza, aunque parece que son del tipo gel, recién formados son blandos y absorbentes. El color amarillo que les caracteriza, se debe a la presencia de cromo hexavalente, relativamente soluble, que mejora la resistencia a la

corrosión. Se emplean principalmente en la preparación de superficies para aplicación posterior de pinturas. *

La aplicación de pinturas en las superficies tratadas por conversión química constituye un tipo de protección adicional muy empleado en la actualidad en elementos de aluminio que prestan servicio en interiores y exteriores.

El proceso de aplicación de pinturas consiste en tres etapas sucesivas: preparación de la superficie, aplicación de la pintura y curado.

La preparación de la superficie lleva consigo la limpieza o desengrase y la ejecución del recubrimiento, de conversión, después de lavar y secar la superficie se aplica la pintura, generalmente por pulverización y laminación.

La operación del curado consiste en secar la pintura a una temperatura conveniente para que se produzca una serie de reacciones químicas que transforman la capa de pintura en un recubrimiento duro y resistente a la intemperie.

✕ Capas Anódicas..- Los tratamientos para obtener capas

por conversión química juegan un papel importante en la técnica del acabado del aluminio, estas capas no pueden compararse con los tratamientos de anodizado, ni por la calidad del acabado ni por la extensión de sus aplicaciones en la industria. Las capas obtenidas por procedimientos electrolíticos no solamente resultan superiores mecánicamente, sino que presentan mayor resistencia a la corrosión y además forman una base excelente, para retener los colores fijos claros. Por esta razón ha sido posible conseguir los mejores acabados y colores más atractivos.

1.2 NATURALEZA DEL PROCESO DE ANODIZADO SOBRE ALUMINIO

La superficie del aluminio se recubre de una delgada película de óxido, que constituye una protección contra los agentes atmosféricos; la capa de óxido puede ser aumentada artificialmente por medios electrolíticos. En los recubrimientos de decoración o de protección, el espesor puede ser de hasta 25 micras y para endurecimiento superficial hasta más de 100 micras.

Durante el proceso, se hace pasar una corriente por el agua hecha conductora, teniendo como cátodo plomo y como ánodo aluminio, durante la reacción se observa que en el ánodo se forma una capa de alúmina, en donde el oxígeno

ha sido utilizado para oxidar el aluminio del ánodo; de aquí la expresión oxidación anódica o simplemente anodizado.

No olvidemos que la película de óxido natural tiene un espesor aproximado de .01 micras, y el valor protector de esta capa de óxido natural se puede perder y no siempre evita la formación de puntos de corrosión.

La oxidación anódica debe su nombre a que las piezas a tratar actúan anódicamente (todo lo contrario de lo que ocurre en el baño galvánico), ya que el proceso consiste en la formación de una capa de óxido a expensa del mismo material y no aportando otros metales y productos. Una de las consecuencias de este fenómeno es que la capa de óxido será en las capas más exteriores, el reflejo de lo que era la superficie del metal sobre el cual se ha formado la alúmina (óxido de aluminio).

El principio de la anodización es el de la electrolisis del agua (Fig. N° 4). Bajo el efecto de la corriente, los iones H y OH^- del electrolito, se dirigen hacia el cátodo y hacia el ánodo, respectivamente. En las disoluciones acuosas el anión está formado en parte por oxígeno el cual se une químicamente con el aluminio, dependiendo el resultado de la reacción de un gran número de factores, principalmente de la naturaleza del electrolito.

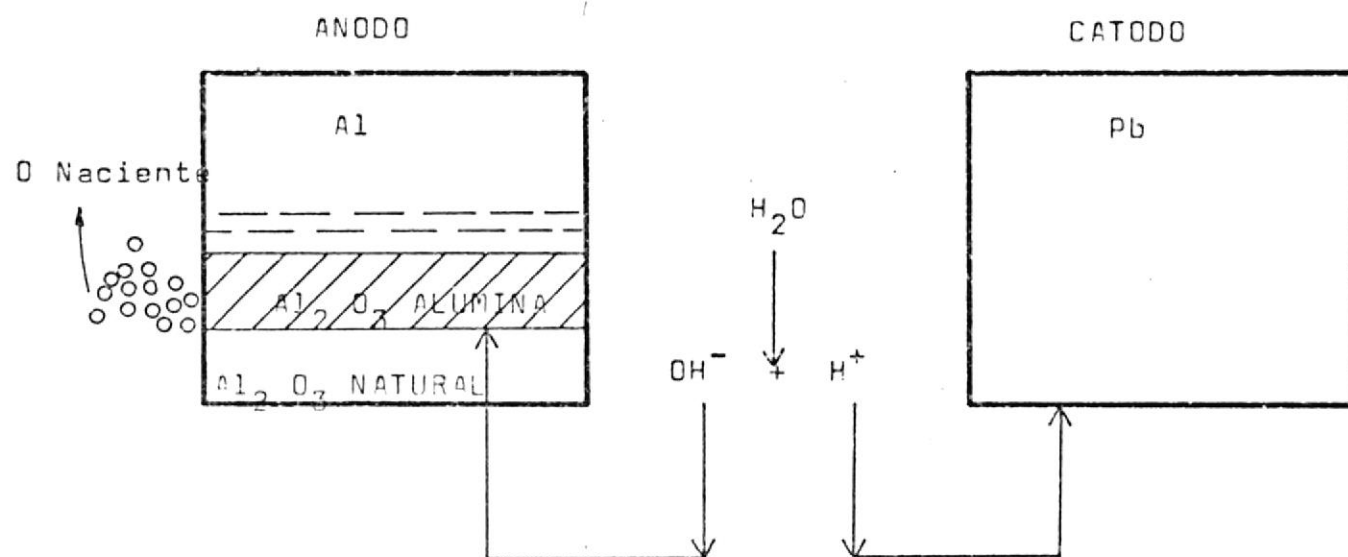


Fig. No. 2

EL PRINCIPIO DE LA ANODIZACION DEL ALUMINIO

to, de los productos formados por la reacción y de las características de trabajo, tales como la temperatura del baño y la duración del tratamiento.

En general, en el ánodo pueden producirse las siguientes reacciones oxidantes, según sea la naturaleza del electrolito:

- 1.- Electrolitos que no tienen acción disolvente sobre la capa de alúmina y forman una fuerte película no conductora adherida al ánodo. La película continúa aumentando hasta que la resistencia de la misma impide que la corriente alcance al ánodo. Estas películas son extremadamente delgadas y compactas dieléctricamente. Se pueden formar utilizando carbonato sódico o ácido bórico, y se forman a altas tensiones eléctricas, su aplicación es en la fabricación de condensadores eléctricos y para la protección de capas muy delgadas de aluminio, como las utilizadas en aplicaciones del vacío.
- 2.- Electrolitos que tienen una acción disolvente sobre la capa de alúmina y forma una resistente película adherente, cuando se tiene este caso, el crecimiento de la película es acompañado por un proceso de disolución de la capa superficial de la película. Los poros que forman tienen unas aberturas lo suficiente

para permitir el paso continuo de la corriente a la superficie del metal.

La formación de la película continúa aumentando y llegará un momento, en que el crecimiento se retarde gradualmente cuando aumenta el espesor de la película y como consecuencia de ésto, la resistencia eléctrica. El espesor final dependerá de las velocidades relativas de disolución y de oxidación. Se comprende, que evidentemente habrá falta regular los diversos factores que intervienen en la electrolísis, para que la velocidad de oxidación sea superior a la velocidad de disolución. Aquí, reside la clave de la oxidación anódica.

De las dos clases de electrolitos enumerados anteriormente, solamente nos ocuparemos del segundo, ya que es el electrolito más comunmente empleado en los procesos industriales de anodizado, los cuales están basados principalmente en la utilización de los ácidos crómicos, sulfúrico u oxálico.

Los revestimientos anódicos pueden ser formados sobre las aleaciones de aluminio en una gran variedad de electrolitos, de corriente directa o alterna o una combinación de ambas. El electrolito más ampliamente usado, es el ácido sulfúrico con corriente continua.

La formación del óxido anódico sobre aluminio es bastante compleja y algunos aspectos del mecanismo exacto del proceso es aún desconocido. En general, el revestimiento anódico es esencialmente óxido de aluminio, formado por reacción del aluminio con oxígeno o ión hidroxilo del electrolito del agua cuando el aluminio hace de ánodo.

1.3 MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA ANODICA

Al hablar del mecanismo de la oxidación anódica del aluminio, muchos investigadores han concentrado su atención en la formación de una película delgada de óxido que permite al metal protegerse por el efecto válvula.

T. Rummel considera que la oxidación anódica está compuesta por dos capas: una delgada y otra gruesa. La capa gruesa se forma de una fina película que cubre la superficie anódica. Esta comienza a hidratarse por acción del electrolito, tomando una estructura porosa por donde permite el paso de la corriente eléctrica con lo que aumenta el espesor de la capa. Los poros se encuentran llenos de gas y el paso de la corriente eléctrica y el oxígeno, es el resultado de una descarga en el seno del gas. (Fig. N° 3).

Rummel también encontró que la capa anódica está formada por poros con una superficie de 1.25×10^{-2} micras cua -

dradas y el diámetro de los poros, de aproximadamente 0.1 micras. Los poros tienen una orientación en dirección del campo eléctrico. Suponiendo que el paso de la corriente es por los poros, la densidad de corriente por ellos podría ser muchas veces superior a la macrodensidad de corriente en el ánodo. La concentración de la densidad de corriente en los poros origina durante el proceso de anodizado un desprendimiento de calor en el ánodo.

H. Fischer dice que la oxidación del aluminio, se inicia con la disolución del óxido natural del aluminio y el paso del aluminio hacia el electrolito. Cuando se tiene la cantidad de corriente requerida, la capa del electrolito junto al ánodo se satura con iones del metal que forman una delgada película de sales de aluminio sobre la superficie. Al aumentar la película aumenta la resistencia al paso de corriente y alcanza rápidamente el potencial del ánodo. Comienza el desprendimiento de oxígeno en forma gaseosa, con lo que se origina la primera película de óxido no poroso. Al aumentar el potencial, rompe la película y se genera una gran cantidad de calor. Esto da como consecuencia la aparición de roturas discontinuas del óxido que recubre el metal. Sistemáticamente aumenta la acidez de la capa electrolítica junto al ánodo y se diluye. El electrolito ácido y el oxígeno desprendido actúan sobre el metal base por entre las roturas aparecidas y de los primeros poros. Se comienza de nuevo con las condiciones para re-



Fig. No. 3 DIAGRAMA QUE MUESTRA LA FORMACION DE UNA PELICULA ANODICA DE OXIDO.

- A CAPA PRIMITIVA DE OXIDO, PARTE BASTA.
- B CAPA DE OXIDO FORMADA SOBRE LA CAPA PRIMITIVA, PERO TODAVIA NO ATACADA.
- C CAPA DE OXIDO HIDROXIDO EN CONTACTO CON EL ELECTROLITO.

petir el mismo principio de disolución del metal, saturación de la capa con sales de aluminio, formación de una fina película y la aparición de poros por rotura eléctrica de la capa junto al aluminio. El proceso se repite con lo que la capa aumenta de espesor y va profundizándose en el metal. Las capas delgadas se forman con electrolitos menos activos en los que la capa anódica se satura rápidamente de sales. El óxido que se forma al principio no se disuelve en el electrolito y la corriente que lo atraviesa no es capaz de romperlo. Las capas gruesas se forman por cuanto la mayor parte de la corriente pasa a través de los poros, y el valor que es generado por esta corriente ayuda a la disolución del óxido y aumenta de la porosidad de la capa, formándose en la base de los poros una capa de electrolito saturado con sales de aluminio. Con lo que se producen dos procesos: la disolución de óxido de la capa ya oxidada y la formación de óxido en la base de los poros, que se encuentran junto al metal.

Flujo Electrosmótico.- Según Samartsev, en el proceso de oxidación anódica, uno de los puntos interesantes es el flujo de la corriente a través de los poros de la película de óxido. Con un electrolito de ácido sulfúrico, la superficie del óxido de aluminio adquiere una carga negativa, con lo que los iones negativos se concentran en sus alrededores. Con la polarización anódica, el electrolito dentro de los poros es activado por la diferencia de tensión entre los extremos de los poros. La

capa de electrolito adjunta a las paredes de los poros, que tienen carga positiva, es barrida hacia afuera por efecto del campo eléctrico, mientras que el electrolito de refresco se desplaza hacia el interior por la zona central de los poros. Se origina un efecto de electro-ósmosis, la cual se mantiene mientras pase la corriente por la capa. A causa de ésto, el electrolito disuelve el film de óxido y va ensanchando los poros, provocando una pérdida de peso de óxido que pasa al baño.

Se considera que el volumen total de los poros es de 42-45% del volumen de la capa de óxido. El espesor de la capa de óxido va creciendo durante todo el proceso de oxidación, pero la velocidad de crecimiento disminuye a medida que el espesor es más grande.

N. Fedotiev y S. Grilijies nos muestra en la Fig. Nº 4 la relación entre el rendimiento de la corriente y el espesor de la capa de óxido, con el tiempo de exposición del aluminio en una solución al 15%. En la figura también se incluye el espesor equivalente de óxido si toda la corriente se la emplea para formar Al_2O_3 y la curva del espesor realmente observado. Las condiciones son: temperatura del electrolito 23 °C; densidad de la corriente 2.5 A/dm².

Las curvas de variación del potencial anódico y el es -

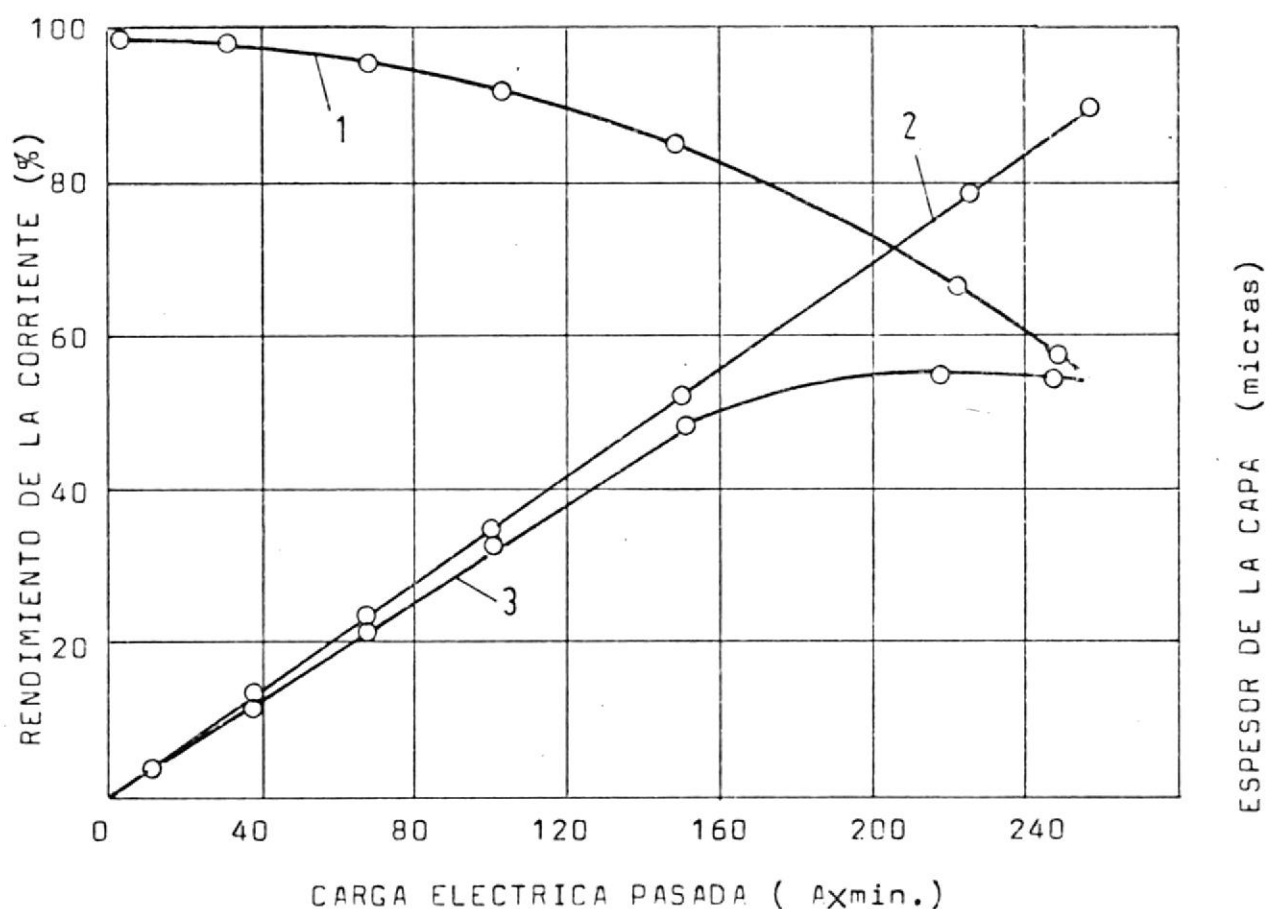


Fig. No. 4 RELACION ENTRE EL ESPESOR DE LA CAPA DE OXIDO, EL RENDIMIENTO DE LA CORRIENTE Y LA CANTIDAD DE ELECTRICIDAD QUE HA PASADO POR EL ELECTROLITO.

1. RENDIMIENTO DE LA CORRIENTE.
2. ESPESOR EQUIVALENTE.
3. ESPESOR OBSERVADO.

pesor de la capa obtenida en las mismas condiciones, se muestran en la Fig. N° 5.

G. Akimov y N. Tomashov, consideran que la reducción de la velocidad de crecimiento de la capa de óxido de aluminio, al tratarlo con un electrolito de ácido sulfúrico, no es debida al cambio de la resistencia del film, sino a un cambio del proceso anódico.

Cuando la capa crece, la conductividad eléctrica se incrementa por un proceso de hidratación, de que los iones de oxígeno que se neutralizan eléctricamente a la entrada de los poros, es decir, a cierta distancia de la superficie. Esto se ve favorecido, por el cambio de la acidez de la solución en los poros, como resultado de la migración de los iones cargados positivamente del film al cátodo y por el recambio de algunos iones hidrógeno por iones aluminio. La difusión del electrolito hacia el fondo de los poros de la capa de óxido se va dificultando. Todo esto ayuda a que el desprendimiento de oxígeno se intensifique; con ello, la proporción de corriente empleada en la oxidación del metal disminuye, así como la velocidad de crecimiento de la capa.

Teoría de las dos Capas..- Akimov, Tomashov, Tyukina y Byalobzheskiy concluyeron que la capa de óxido formada sobre el aluminio es el resultado de un tratamiento anó-

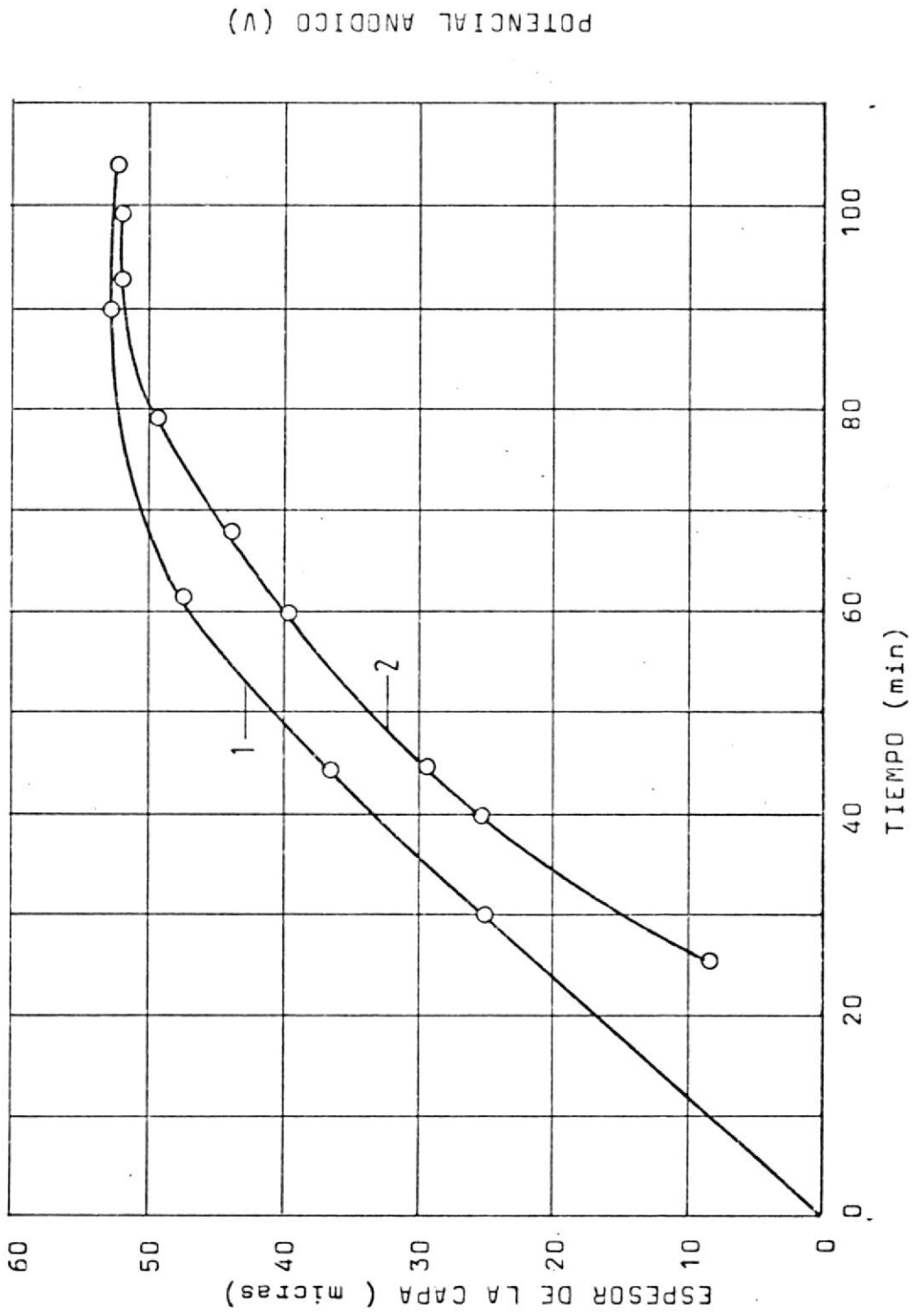


Fig. No. 5 RELACION ENTRE EL ESPESOR DE LA CAPA DE OXIDO, POTENCIAL ANODICO Y TIEMPO DE OXIDACION. CURVA 1 : ESPESOR . CURVA 2 : POTENCIAL.

dico basado en la formación de dos capas. En contacto con la superficie, hay una fina y densa capa con un espesor de 0.01 - 0.1 micra. A continuación, existe una segunda capa hidratada y porosa, mucho más gruesa que la anterior y que puede alcanzar las 100 micras y a veces más.

La Fig. Nº 6 es una representación esquemática de la capa de óxido de aluminio.

El film delgado puede producirse de la siguiente forma:

- 1.- Por el paso de iones de aluminio a través de la película, forzados por un campo eléctrico de gran intensidad y formación de una fina película sobre la superficie.
- 2.- Por el paso de iones de oxígeno o de aniones a través de la película y formación de óxido de aluminio en el interior del delgado film.
- 3.- Por roturas locales del film fino por el electrolito y formación de óxido de aluminio en las porciones expuestas del metal, con descargas simultáneas de aniones.
- 4.- Por la rotura eléctrica del film por muchos puntos,

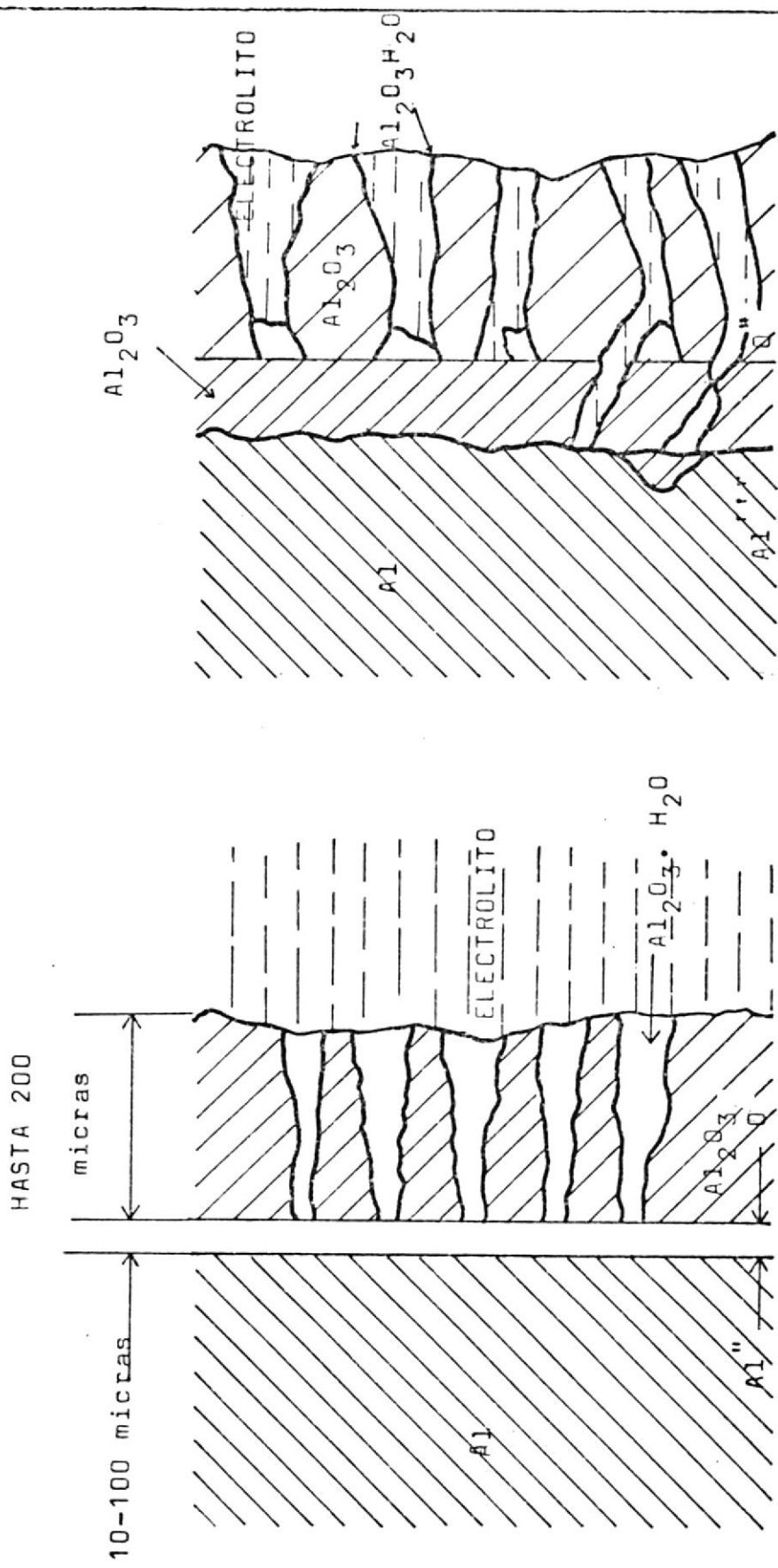


Fig. No. 6 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UNA CAPA DE OXIDO DE ALUMINIO OBTENIDA POR ANODIZADO.

el paso por dichos puntos de iones de oxígeno, y la formación de óxido de aluminio.

Una vez formado el film más fino, se inicia el ataque de la superficie por el electrolito, iniciándose la conversión en una capa hidratada más gruesa. Los poros permeabilizan la capa respecto al electrolito, que penetrando por ellos, ataca el delgado film superficial sobre el aluminio. El resultado, es que el delgado film es sometido a un continuo ataque que lo disuelve, se vuelve a formar y su finura a dimensión macroscópica, permanece constante. El grueso de la capa porosa aumenta por el proceso de oxidación. Los poros toman la forma de cono truncado con la base (hueca) mayor por el lado del electrolito. Las paredes de los canales formados son intensamente hidratados. La porosidad media de las capas de óxido obtenidas por anodizado del aluminio en ácido sulfúrico es de 10-15%.

La capa más fina, también denominada capa-barrera, mide entre 0.5 y el 2% del espesor total de la capa, dependiendo su espesor de las condiciones de trabajo. La formación de la capa-barrera varía directamente con el voltaje de formación e inversamente con la velocidad de difusión. En los anodizados industriales con ácido sulfúrico en que la velocidad de disolución es muy elevada, la capa-barrera es extremadamente fina, pero lo contrario sucede en los electrolitos con ácido bórico,

en que la velocidad de disolución es muy despreciable, la capa barrera es la totalidad de la capa. El valor promedio de la capa-barrera en los procesos normales de anodizado es de 0.03 a 0.05 micras o de 10 A°.

La primera capa barrera formada durante el proceso, no es poroso y conduce la corriente solamente por su delgadez y por las fallas de su estructura. En cambio, la capa exterior es micro-porosa y construida sobre una estructura de columna. El espesor de la capa-barrera es solo función de la tensión de formación y mientras no se presenten disoluciones en el electrolito, la capa se forma a un espesor de 14 A° por voltio, en donde este es un valor teórico, el cual se obtiene cuando la solución es no disolvente o esta disolución es muy reducida.

En la Fig. N° 7 se muestra el instante en que comienza el ataque a la capa-barrera (debido a la disolución del electrolito), y que constituyen posteriormente los poros. Cada punto es considerado como una fuente de corriente y a partir de éste se desarrolla un campo de potencial esférico; con el aumento del tiempo, los poros se profundizan, tal como se muestra en la Fig. N° 8 y en el plano de la superficie se forman círculos, donde el poro es el centro de éstos. En la Fig. N° 9 se nota que los puntos de los extremos están dirigidos ha-

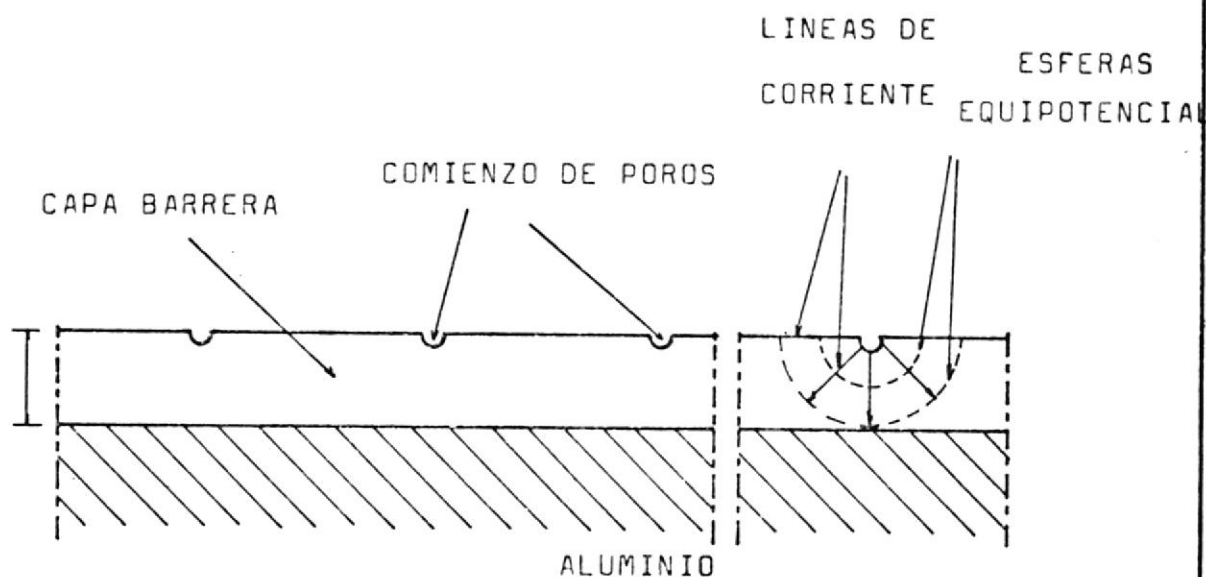


Fig. No. 7 PELICULA ANODICA AL PRINCIPIO DE SU FORMACION EN UN ELECTROLITO CON ACCION DISOLVENTE $e = 14A^0/V$.

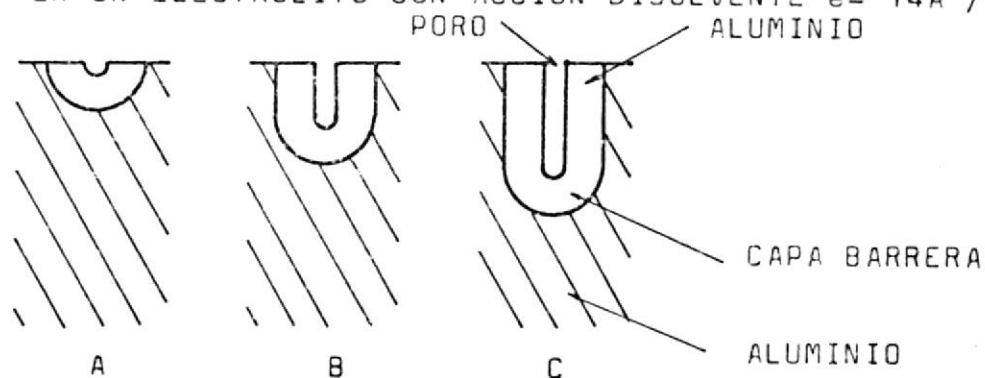


Fig. No. 8 ESTADOS SUCEIVOS DEL PROGRESO DE LA PELICULA ANODICA A PARTIR DE UN PORO AISLADO.

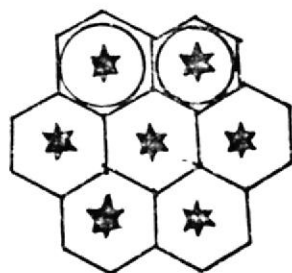


Fig. No. 9 CORTE ESQUEMATICO DE UN HAZ DE CELULAS EXAGONALES.

cia los vértices del exágono, ésto es como resultado del crecimiento de las células próximas, dando lugar luego a la formación de figuras de círculos concéntricos, que se transforman en exágonos por oxidación de las secciones triangulares curvilíneas que se encuentran entre los puntos de tangencia, ésto origina la transformación de la sección de los poros por disolución en forma de estrellas.

En el anodizado con ácido sulfúrico (15% de H_2SO_4) a $21^{\circ}C$ el espesor aumenta (de la capa barrera) rápidamente al principio, y a 4.5 segundos, aproximadamente se alcanza el máximo. En esta etapa la acción disolvente del electrolito excede la proporción de crecimiento de la capa. Las fluctuaciones en el espesor, cesan aproximadamente a los 25 segundos y el espesor permanece inalterable durante los restantes 45 minutos del total de la duración del anodizado, durante cuyo período la capa porosa crece en espesor.

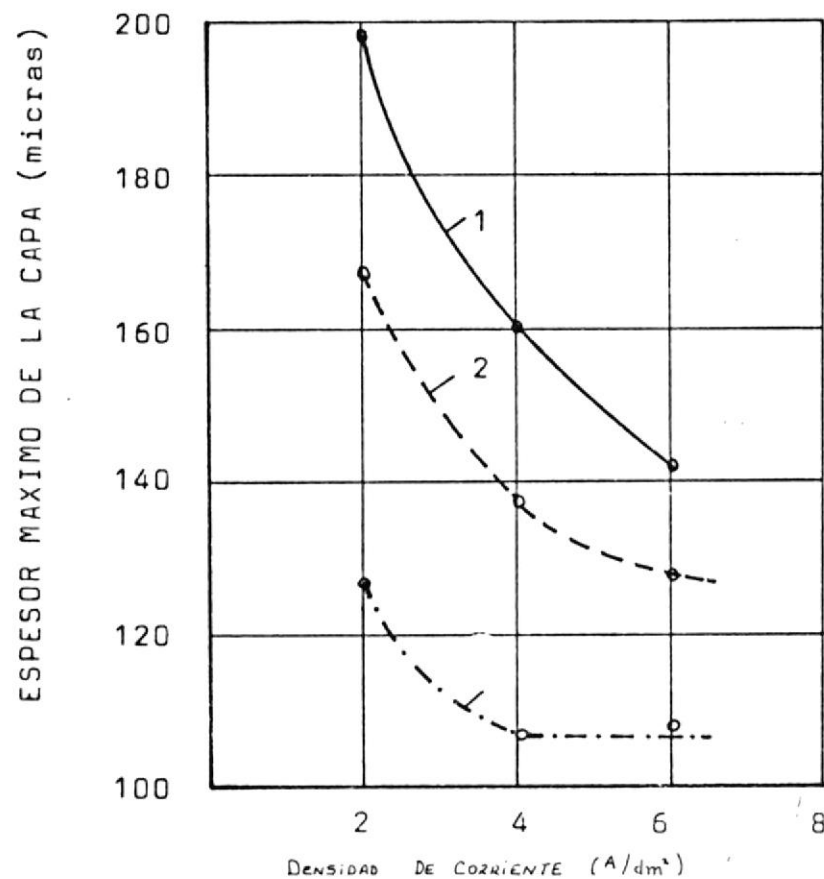
Durante el sellado con agua caliente el espesor de la capa-barrera se reduce en la proporción de 4 A°, por cada 10 minutos de sellado.

Crecimiento de la Capa de Oxido.- Como ya se ha mencionado anteriormente, la velocidad de crecimiento de la capa anódica es el resultado de la velocidad de creci -

miento por el lado del metal al restarle la velocidad de disminución por el lado del electrolito por efecto de disolución del óxido. Según N.D. Tomashov, el crecimiento de la capa de óxido está limitada por el aumento de temperatura en el electrolito, este aumento de temperatura se concentra durante el proceso en la base de los poros, que es la parte más estrecha, en este sitio el intercambio de calor es muy difícil, aún enfriando el baño y el electrodo. Durante el inicio de la oxidación, el crecimiento de la película es posible por disolución del film en el baño, cuando ya se ha alcanzado cierto espesor el film se destruye. En la Fig. N° 10 se muestra el aumento de la densidad de la corriente y la concentración del electrodo, todo ésto origina en principio la rotura del film, pero después limita el espesor que puede alcanzarse.

La Fig. N° 11 relaciona el voltaje del electrolito y el tiempo de oxidación en ácido sulfúrico, en esta figura pueden distinguirse cuatro regiones, que las podemos separar de la siguiente forma:

- 1.- A los pocos segundos de iniciado el proceso, se observa un frenado al aumento del voltaje, lo que demuestra una formación sobre el ánodo de un film delgado y denso de bastante resistividad.



1. H_2SO_4 (96 gr/l).
2. H_2SO_4 (196 gr/l).
3. H_2SO_4 (294 gr/l).

Fig. No. 10 RELACION ENTRE EL ESPESOR DE LA CAPA DE OXIDO ALCANZABLE POR ANODIZADO DEL ALUMINIO, LA CONCENTRACION DE ACIDO Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

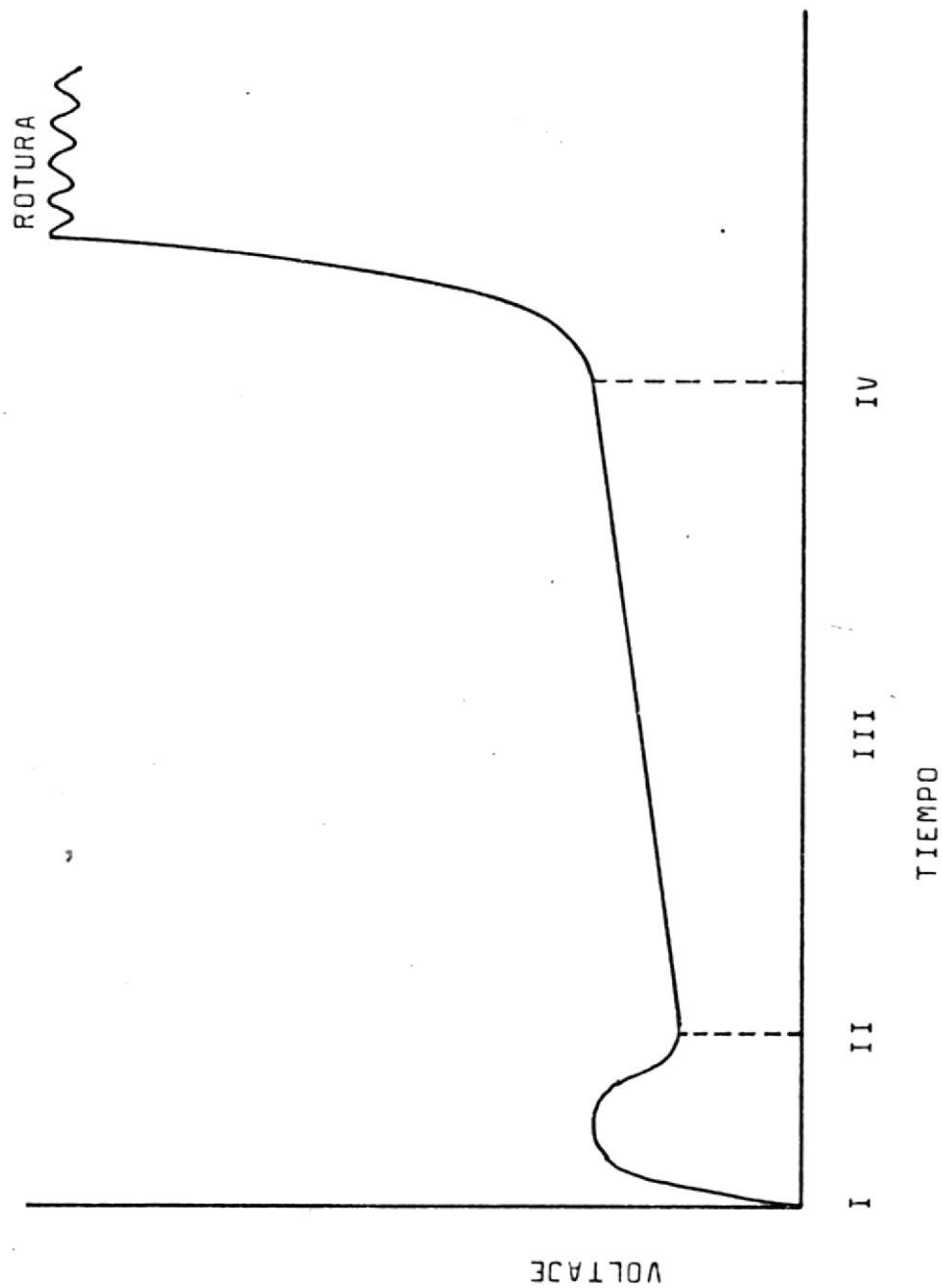


Fig. No. 11 VOLTAGE DEL BANDO EN RELACION CON EL TIEMPO DE OXIDACION ANODICA DEL ALUMINIO.

- 2.- A continuación se ve una disminución que continúa hasta la formación de los primeros poros.
- 3.- Un aumento muy lento en el voltaje causado por el crecimiento de la capa, como consecuencia en un aumento en la resistividad eléctrica y profundidad de los poros.
- 4.- Un aumento en el voltaje que indica un rompimiento de la capa de óxido, esto no sucede en los anodizados normales.

Tomando como ejemplo un anodizado en ácido sulfúrico con una concentración de 196 gr/lt, se nota que el aumento de voltaje es de 12 V. en los primeros 4 seg. Teniendo un 80% de caída de tensión en el ánodo, esto se explica que al comienzo del proceso, la capa porosa no se forma teniendo únicamente un delgado film natural de óxido, la intensidad que origina dicho film es de $10^5 - 10^6$ v./cm., con esto se logra el paso de algunos electrones y el inicio de la oxidación por debajo del film.

Sin embargo, es muy difícil encontrar los valores exactos de la densidad de corriente para la formación de los poros de la capa, en la Fig. N° 12 relaciona la densidad de corriente, voltaje para una densidad constante, todo en función al tiempo de exposición.

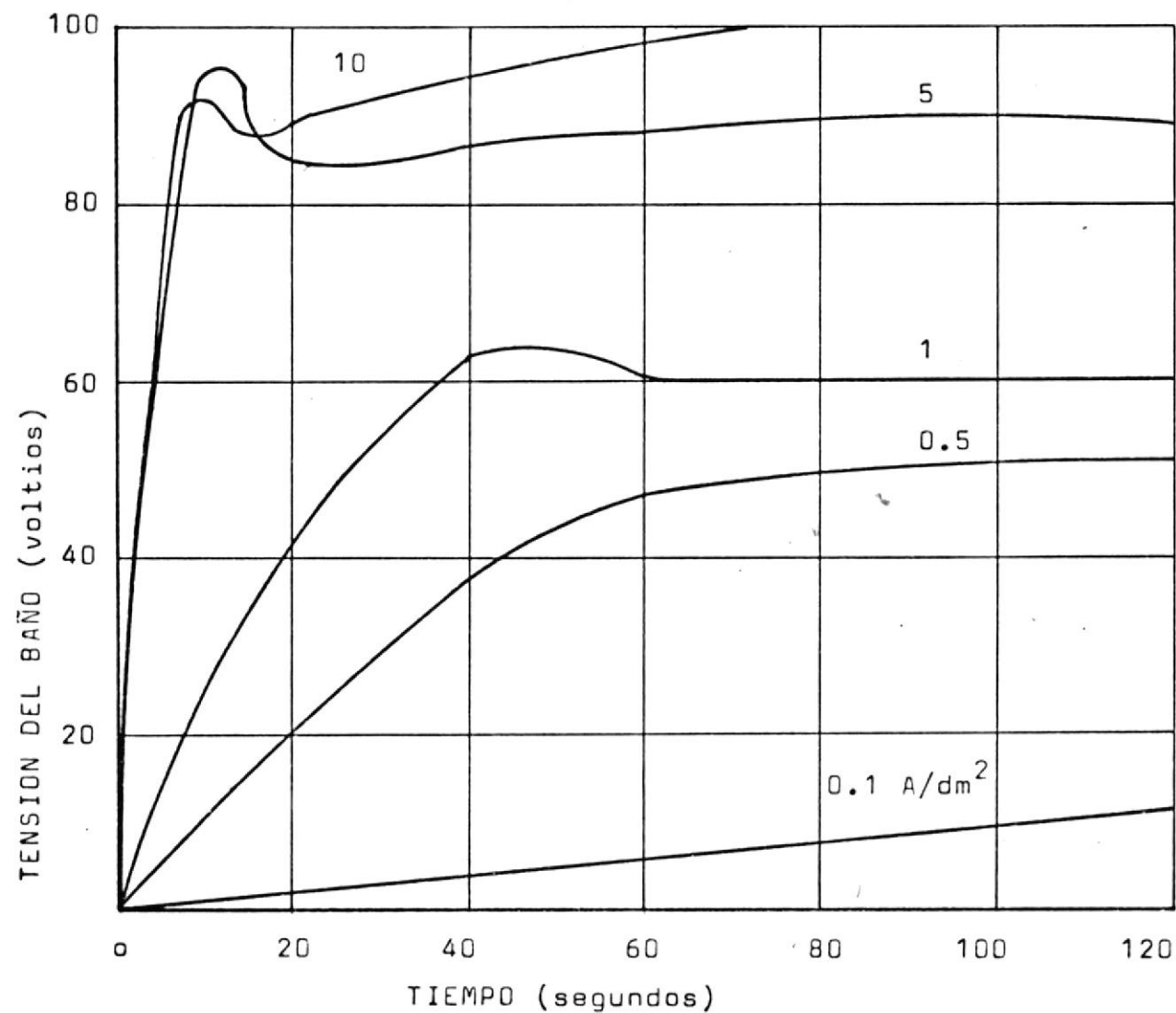


Fig. No. 12

RELACION ENTRE VOLTAJE DEL BAÑO, TEMPERATURA Y DENSIDAD DE CORRIENTE.

N. D. Pullen, dice que para las primeras capas, entre 5 y 20 micras, el voltaje tiene una variación lineal:

$$V = A + bX$$

Donde A y b son constantes y X el espesor de la capa. Para películas muy finas tienen una variación exponencial y para menos de 5 micras tienen la siguiente variación:

$$V = A = 1/X + bX$$

Para capas tipo barrera, la película viene limitada entre 300 y 700 V, a la cual se rompe, teniendo una relación constante:

$$V/t = 10^7 \text{ V/cm}$$

1.4 CARACTERISTICAS DEL REVESTIMIENTO ANODICO

Las primeras capas de óxido formadas están localizadas en el extremo exterior de la superficie del revestimiento que se encuentra debajo, debido a que se encuentra en contacto con el electrolito.

El tipo de electrolito, su temperatura y la duración del tratamiento, determinan la cantidad de solvente activo. La porosidad del revestimiento anódico, loca-

lizado entre la capa barrera y la cara exterior del revestimiento es uno de sus principales características.

Los revestimientos anódicos tienen una estructura celular definida y el tamaño de la celda es determinado por el tipo de electrolito y el voltaje de formación. Hay billones de celdas por pulgada cuadrada con un poro en el centro de cada celda. El modelo mostrado en la Fig. N° 13 representa el presente concepto de celda y poro en la estructura.

✓ El peso del revestimiento anódico por unidad de área formado, es otra consideración importante dependiendo del espesor y la porosidad del revetimiento. El espesor promedio de un revestimiento anódico, es generalmente determinado por el total de amperios-minutos de corriente durante el ciclo de oxidación anódica. En la Fig. N° 14, se muestra la relación entre espesor de revestimiento y tiempo de la oxidación sobre una aleación 1100 en un 15% (en peso) de ácido sulfúrico a 72°F usando una densidad de 12 A/ft².

✓ Con una apropiada selección de combinación entre el electrolito y las condiciones de operación, pueden ser formados revestimientos anódicos con una definida característica previamente establecida. El término velocidad de revestimiento es una expresión entre la

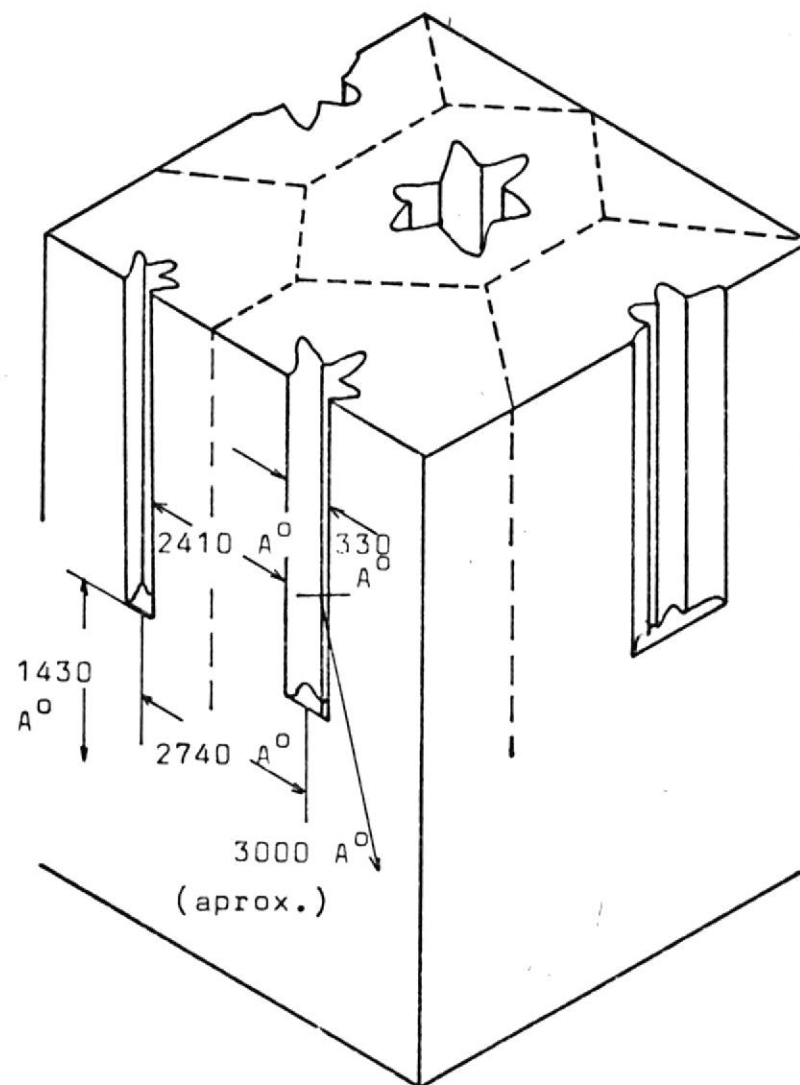


Fig. No. 13 ESTRUCTURA DE UN REVESTIMIENTO ANODICO EN ACIDO FOSFORICO
COMO ELECTROLITO. ESTRUCTURA DE CELDA Y POROS.

eficiencia anódica promedio con respecto a la formación anódica. Esta velocidad es obtenida dividiendo el peso de un revestimiento sin sellamiento para el peso del metal removido durante la formación. La velocidad de revestimiento teórico perfecto es de 1.889, basado sobre todo el aluminio reaccionando electro-químicamente y estando cubierto por óxido de aluminio. Una baja velocidad de revestimiento de 1.889 indica que el óxido está siendo disuelto por el electrolito. La Fig. N° 15 indica la variación en la velocidad de revestimiento con relación a la temperatura, y concentración, usando una corriente de 12 A/pie^2 por 30 minutos, en un aluminio 99,9% puro con una solución de ácido sulfúrico como electrolito. Los revestimientos anódicos pueden ser finos y densos, o gruesos y porosos. El grado de porosidad determina la característica de absorción del revestimiento y la resistencia a la abrasión. (Las capas anódicas son densas y soportan altas cargas).

En la Fig. N° 16 se muestra la dirección de crecimiento y características básicas del coloreado y sellado de las capas anódicas. a) mecanismo de crecimiento de las capas anódicas (Alumilete) comparadas con otras aplicaciones de revestimientos, tales como electroplating y pinturas; b) coloreado de las capas anódicas; c) mecanismo del sellado de las capas anódicas.

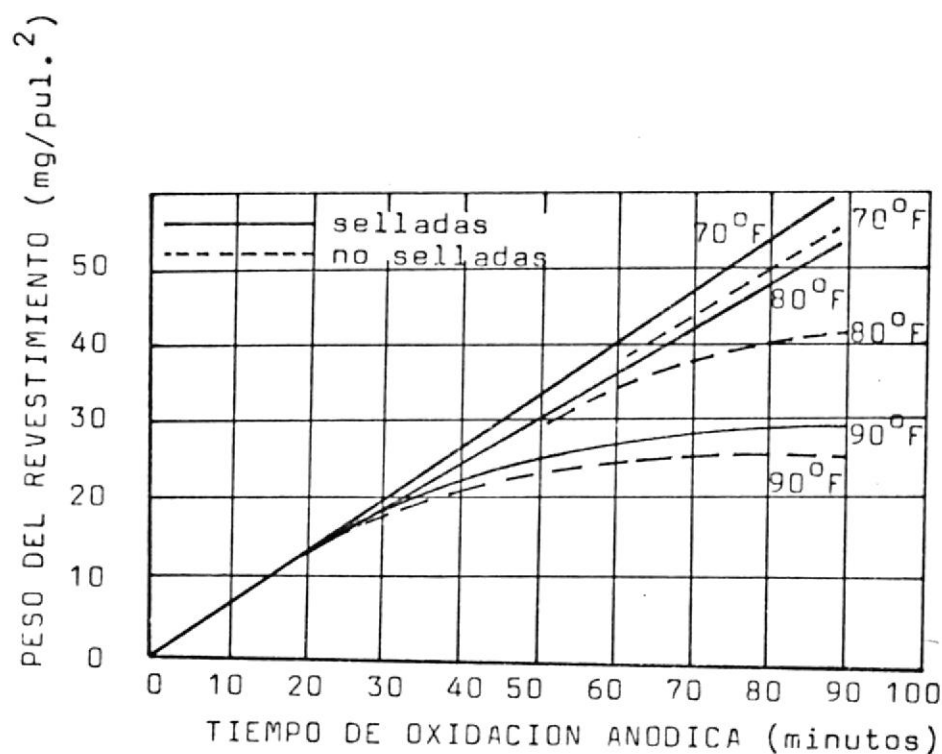


Fig. No. 14 RELACION ENTRE TIEMPO DE ANODIZADO Y REVESTIMIENTOS ANODICOS SELLADOS Y SIN SELLAR A VARIAS TEMPERATURAS DEL ELECTROLITO.

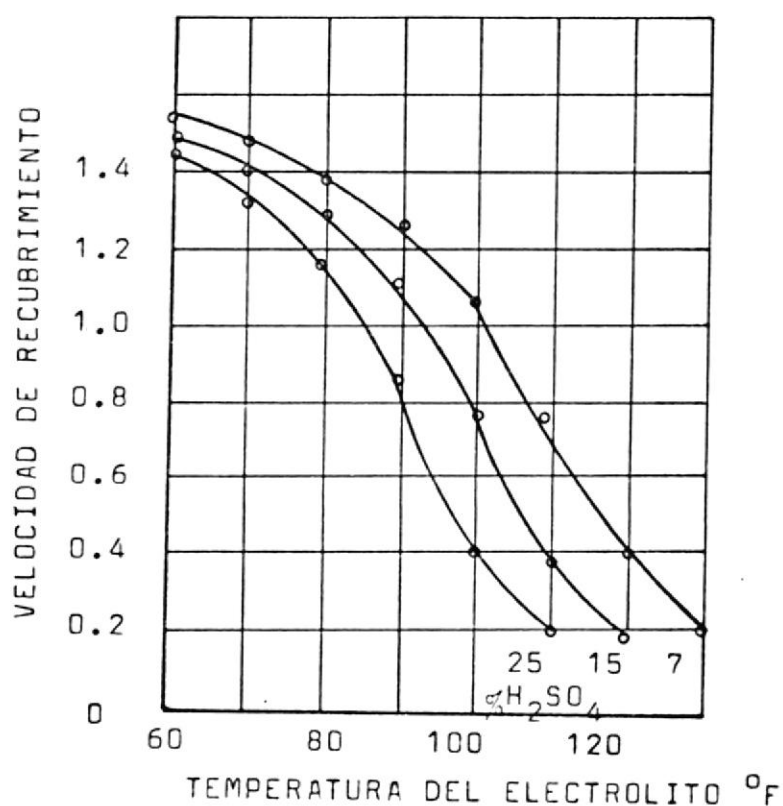


Fig. No. 15 RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE RECUBRIMIENTO Y TEMPERATURA DEL ELECTROLITO A VARIAS CONCENTRACIONES.

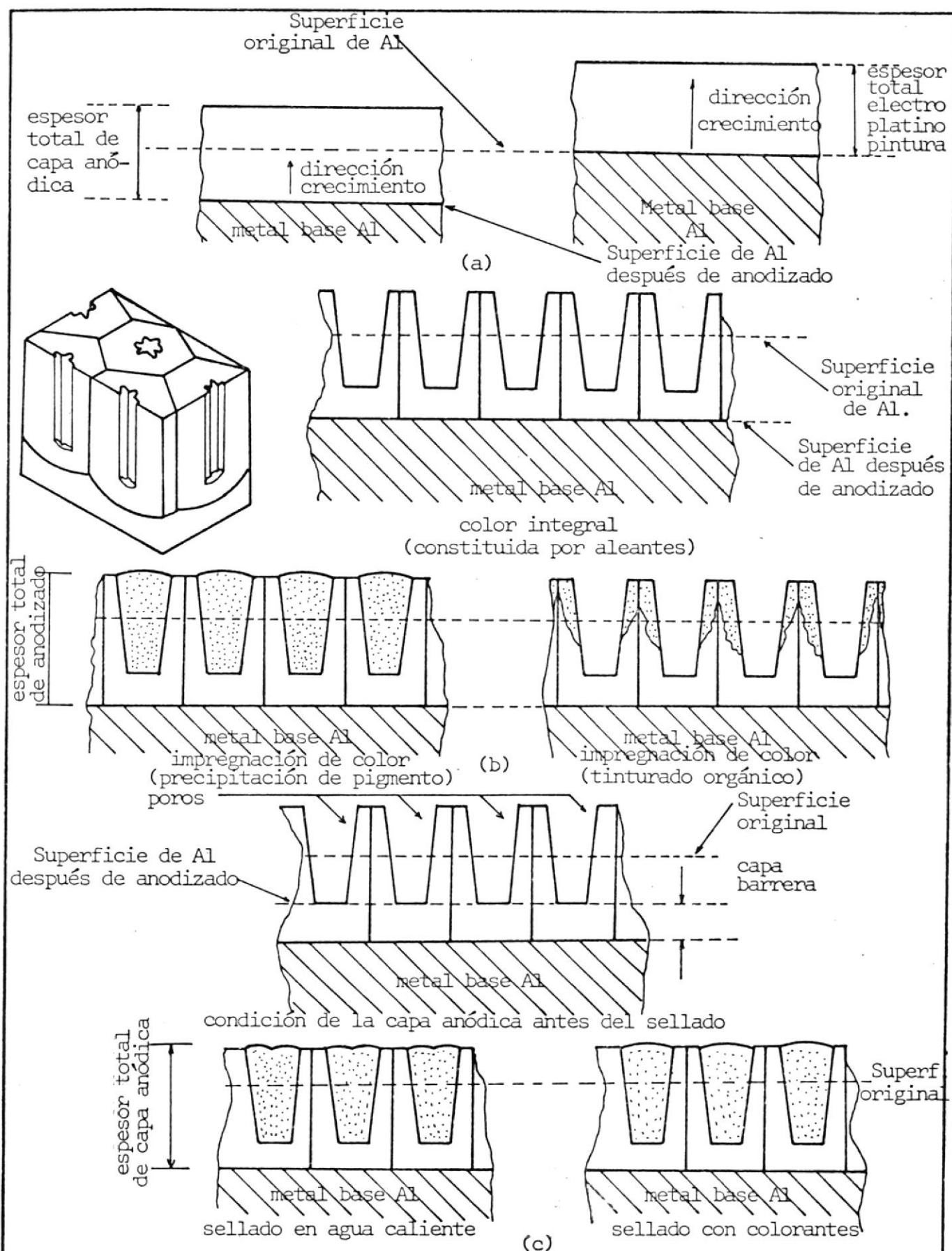


Fig. No. 16

1.5 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ANODICOS

1.5.1 Propiedades Mecánicas

Dureza. - La dureza de la capa de alúmina (óxido de aluminio) es muy grande, y se encuentra entre el cuarzo y el topacio, y un poco menos que el diamante. Ver Anexo A. Los métodos clásicos de durimetría (Brinell, Rockwell, Vickers) no son aplicables aquí, pues la superficie a medir, está formada por alúmina fina y dura que recubre una base poca dura y gruesa, por lo cual la película se puede destruir y la medición tomada sería la del metal base. Las mediciones se realizan por medio de la abrasión. La dureza aumenta por una disminución de la temperatura del electrolito y de la concentración del ácido o utilizando electrolitos menos agresivos, por aumento de la homogeneidad de la estructura de la aleación y por aumento de la densidad de la corriente; las capas son más duras utilizando c.c. que las obtenidas con c.a. Las capas de óxidos sometidas a presiones pueden perderse por descohesión, debido a la porosidad más que a la falta de dureza propiamente dicha. La dureza varía en la parte exterior donde es mínima, aumentando hacia el plano de contacto con el metal. La dureza varía en sentido inverso de la porosidad.

. TABLA IV

DUREZA DE LAS PELICULAS DE OXIDO
(Ensayo BIER BAUM)

MATERIAL	DUREZA
Acero Templado	1.550
Vidrio	2.000
Cromo	3.100
Aluminio	80
<u>Película de Oxido sobre Al</u>	
<u>Capa Blanda:</u>	
Cara Externa	180
Media	1.200
Base de la película	1.550
<u>Capa Dura:</u>	
Cara Externa	140
Media	3.000
Base de la película	5.000

MODULO DE ELASTICIDAD.- Para la alúmina se encuentra comprendido entre 36.000 y 52.000 Kg/mm². Siendo mayor que la de los materiales más usuales. La del aluminio es de 7.000 Kg/mm². Este elevado valor de la alúmina, contribuye a aumentar la rigidez del material compuesto que forma el material recubierto con su óxido. Esta propiedad es utilizada para el estirado de pequeñas piezas formadas en hojas finas.

ALARGAMIENTO.- El alargamiento de ruptura para la película es de 0.2 a 0.5%. Para deformaciones permanentes, la capa se resquebraja sólo en líneas paralelas, extremadamente finas y perpendiculares a las líneas de mayor alargamiento. Son visibles únicamente con iluminación rasante. Pueden soportar una embutición poco profunda y el plegado.

RESISTENCIA A LA FATIGA.- Se manifiesta una reducción de la resistencia a la fatiga cuando es mayor la capa de óxido. En las secciones por la que se produjo la rotura, se observó un desmoronamiento de la capa de óxido. Se considera que al aumentar la capa de óxido, mayores son las tensiones internas que se originan, lo que produce al rotura de la capa y aumento de la rugosidad, estas roturas actúan como focos de desarrollo de zonas menos resistentes a la fatiga.

RESISTENCIA AL DESGASTE.- Fuera de poseer una gran dureza,

posee una gran resistencia al desgaste. Cuando es lubricada (la capa de óxido) retiene y absorbe el lubricante en los poros y por lo tanto, su coeficiente de rozamiento mejora. En la Tabla VI se muestra que al anodizar las probetas de aluminio se reduce no sólo el desgaste del aluminio, sino también el del acero.

RESISTENCIA A LA EROSION.- Una de las más importantes propiedades de la capa anódica, es la resistencia a la erosión. La resistencia a la erosión se la mide por la velocidad de eliminación de la capa de óxido, de una específica superficie de la probeta, sometida a un chorro de arena de cuarzo.

RESISTENCIA A LA CORROSION.- El espesor y la continuidad de la capa, son dos factores que mejoran grandemente el efecto protector de las capas anódicas. Las mejores capas protectoras se obtienen sobre metal puro. En las partes donde no se deposita la capa de óxido (por las impurezas) disminuye la resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión aumenta cuando el espesor de la capa se aumenta de 5-6 a 10-12 micras, con un mayor aumento del espesor hasta 16-18 micras, es menos efectivo. La temperatura óptima es de 15-20°C, a mayor temperatura de trabajo, aumenta la velocidad de disolución, aumentando su porosidad y se obtiene menor resistencia a la corrosión.

TABLA V

RESISTENCIA AL DESGASTE POR ROZAMIENTO ENTRE UNA
ALEACION AL ANODIZADO Y UNA PROBETA DE ACERO

CONDICIONES DE TRABAJO	ALEACION	DESGASTE Mg/cm ²		COEFICIENTE ROZAMIENTO
		Aluminio AK 4	Acero	
<u>Lubricación</u> con aceite. Carga 150 Kg/cm ² Duración: 5 horas	<u>No anodizado</u>	4	1	.011
		7	3	.012
		4	5.5	.012
	<u>Anodizado</u>	0.0	0.0	.013
		0.0	0.0	.013
<u>Sin lubricación</u> Carga 25 Kg/cm ²	<u>No anodizado</u>	150	11.5	.26
		120	11.4	.26T
Duración: 25 min.	<u>Anodizado</u>	2.5	2.0	.16
		3.0	1.0	.20

También tiene vital importancia sobre la resistencia a la corrosión, la densidad de corriente y la concentración del electrolito, que implican directamente sobre la velocidad de oxidación y la velocidad de disolución, la relación entre estas dos velocidades determinan el espesor y la estructura de la capa de óxido.

Se puede mejorar la resistencia a la corrosión de las capas anódicas, impregnándolas con sustancias orgánicas e inorgánicas.

1.5.2 Propiedades Térmicas

Temperaturas de Fusión.- La temperatura de fusión es de 2.100°C para la alúmina anhidra. La alúmina hidratada empieza a perder su agua de cristalización, a partir de los 350°C aproximadamente.

Calor Específico.- La alúmina tiene por término medio, según el intervalo de temperatura, los valores siguientes:

20 a 100°C : $0.200 \text{ Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$

200 a 500°C : $0.233 \text{ Kcal/Kg}^{\circ}\text{C}$

Coeficiente de Dilatación Lineal

$$23 \times 10^{-6}$$

Conductibilidad Térmica:

Oxido de Aluminio: $k = 0.0193 \text{ Kcal/Hr-m}^2\text{-}^\circ\text{C/mt}$

Aluminio: $k = 174.09 \text{ Kcal/Hr-m}^2\text{-}^\circ\text{C/mt}$

1.5.3 Propiedades Eléctricas

a.- Constante Dieléctrica: Según los investigadores, la constante dieléctrica de una capa seca de óxido de aluminio es de 7.4 a 7.6 con un coeficiente de temperatura de 0.06% por grado, y entre 20 y 100° C.

b.- Resistividad: A continuación se dan las resistividades de capas de óxido de 50 micras de espesor con algunos materiales tipos, a 20°C.

Oxido de aluminio	$4 \times 10^6 \text{ ohm/cm/cm}^2$
Porcelana	$3 \times 10^6 \text{ ohm/cm/cm}^2$
Mica	$9 \times 10^6 \text{ ohm/cm/cm}^2$

Se ha comprobado que la rotura del film no tiene lugar hasta una temperatura de 500°C. La conductividad y las pérdidas dieléctricas del film se deben principalmente por la presencia del agua absorbida. La humedad entra y es absorbida por los poros reduciendo sus propiedades aislantes.

Se mejoran las propiedades del óxido, llenando los poros con materiales orgánicos e inorgánicos. La capa de óxido, también presenta un fenómeno de envejecimiento, donde su conductividad eléctrica aumenta con el uso.

1.5.4 Propiedades Químicas

El recubrimiento de óxido de aluminio tiene caracter anfótero y puede formar combinaciones químicas lo mismo con ácidos que con bases. Los ácidos fuertes y las bases fuertes la disuelven rápidamente, lo que no quiere decir necesariamente que el aluminio base sea atacado. La película anódica resiste bien todas las soluciones cuyo pH esté comprendido entre 6 y 9. La alúmina y las sales de aluminio no son tóxicos y son incoloros, por esta razón, los artículos de aluminio se usan en los componentes para alimentación.

1.5.5 Aplicaciones

Hay un buen número de aplicaciones en las que es empleado actualmente. Entre ellas se incluyen cojinetes hidráulicos; pistones amortiguadores para vagones ferroviarios y diversas aplicaciones en aviación, ventiladores de aire de alta velocidad y preparación de superficies resistentes a las llamas y a los agentes químicos.

1.6 VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO

Los dos factores esenciales que hay que recordar durante el proceso de anodizado son:

- 1.- Velocidad de oxidación (V_o), que es el resultado de una reacción electroquímica puro, definido como el crecimiento del óxido.
- 2.- Velocidad de Disolución (V_d), que es el producto de un fenómeno químico, definido como la disolución del recubrimiento por el electrolito.

En el proceso es necesario que la velocidad de oxidación sea mayor que la velocidad de disolución.

En los tratamientos anódicos se pueden presentar los siguientes casos:

$V_o > V_d$	anodizado
$V_o = V_d$	abrillantado
$V_o < V_d$	decapado electrolítico

En la Fig. N° 18 se muestra la forma que pueden tomar los poros debido a la disolución, dando como resultado que éstos se abran más o menos ocasionando que los po -

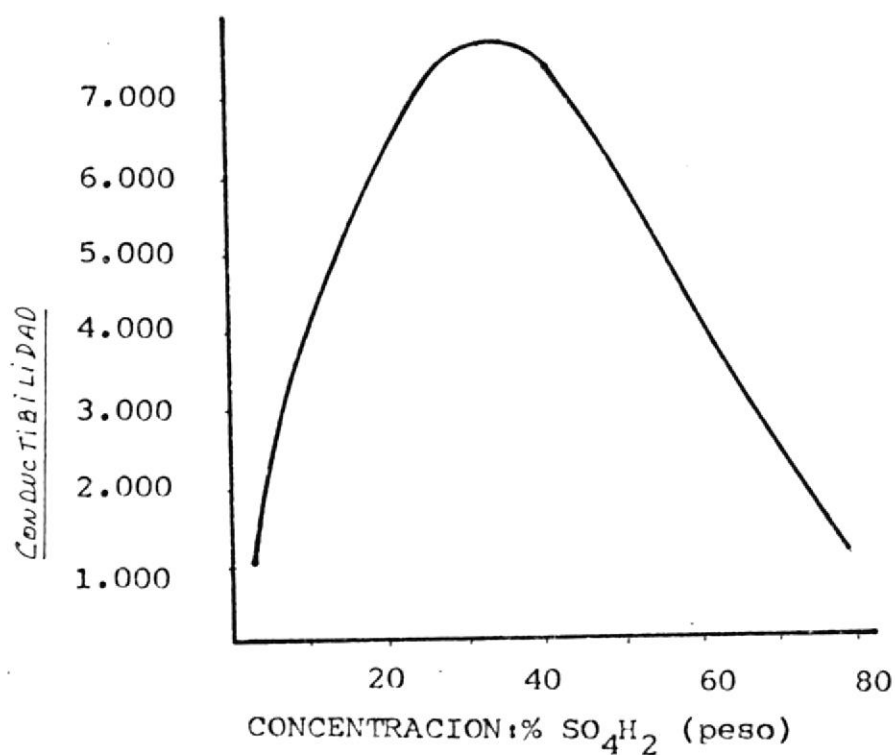
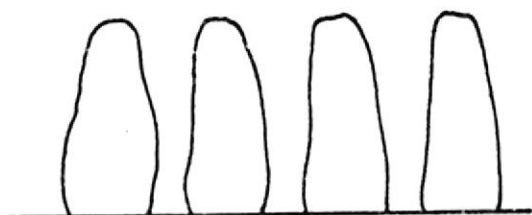
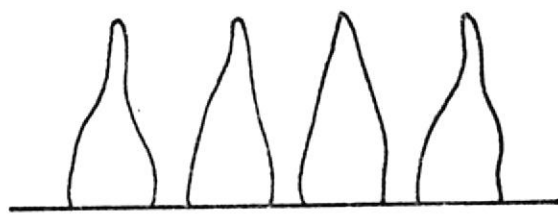


Fig. No. 17 CONDUCTIBILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE SO_4H_2 en FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION.



PELICULA NORMAL. ENTRADAS DE LOS POROS ABIERTOS, LA DISOLUCION ES MEDIA.



PELICULA REATACADA. LAS ENTRADAS DE LOS POROS, EXTREMADAMENTE ABIERTOS POR LA DISOLUCION ALTA

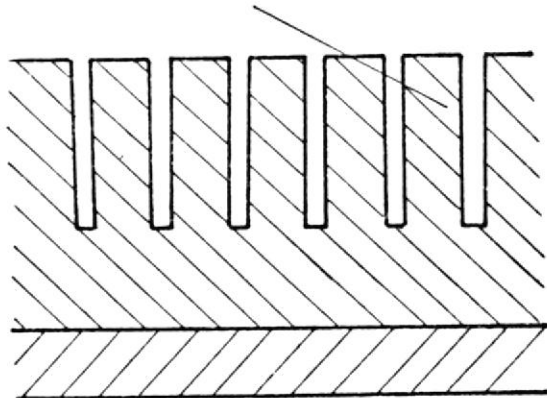


Fig. No. 18

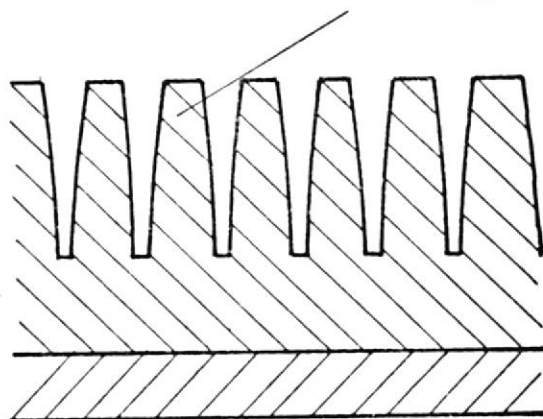


Fig. No. 19

ros muy abiertos son fáciles de colorear, si son muy abiertos disminuye grandemente la resistencia a la abrasión y la resistencia a la corrosión, y si los poros son estrechos, las capas son más duras, no coloreables y deformables.

Las cuatro variables principales que intervienen en el proceso son: Concentración del electrolito, temperatura de la solución, densidad de corriente, y duración del anodizado.

1.6.1 Concentración del Electrolito

La velocidad de oxidación es proporcional a la concentración en que se mide la conductibilidad como tal, como se muestra en la Fig. N° 17. Teniendo como máximo al 30%. La curva representa la conductibilidad del electrolito en función de la concentración.

1.6.2 Temperatura

No tiene ninguna reacción sobre la velocidad de oxidación (no afecta a la conductibilidad del baño), sobre la velocidad de disolución, actúa exponencialmente. La práctica demuestra que un aumento de 10°C hace duplicar las reacciones.

Un aumento en la temperatura puede hacer que los poros en forma de pilares se deshagan al simple contacto. Fig. N° 18.

1.6.3 Densidad de Corriente

La velocidad de oxidación es proporcional a la densidad de corriente.

No se debería tener ningún efecto sobre la velocidad de disolución, pero un aumento de densidad de corriente, aumenta la temperatura por efecto Joule, aumentando indirectamente la velocidad de disolución.

La mayor caída de potencial se encuentra en los poros, por cuanto la resistividad del electrolito es 1/40.000 la de los poros; de ésto se concluye que la densidad de corriente y la tensión son variables que regulan las condiciones de forma y tamaño de los poros. Por ejemplo: en un anodizado a 24°C se necesitan 12 V y a 18°C se necesitan 16 V; ésto es debido a que los poros están menos abiertos y por lo tanto hay menos disolución.

1.6.4 Duración de Anodizado

Al aumentar el tiempo de anodización, la capa re-

sultante será mayor, pero al mismo tiempo la reacción de disolución se hace más efectiva o activa. Los poros se alargan, aumentando su resistencia (los poros son los conductores) y como resultado de ésto la temperatura aumenta. Por consiguiente, la disolución aumenta paralelamente con el tiempo de anodización.

1.7 PROCEDIMIENTOS DEL ANODIZADO

Proceso en Acido Sulfúrico.- De los muchos electrolitos propuestos en las patentes, sobresalen únicamente unos cuantos (utilizados industrialmente) basados en los ácidos: oxálicos, crómicos y sulfúricos.

El procedimiento con ácido crómico, produce una capa finísima y sin embargo es resistente a la corrosión, estas capas no son tan resistentes al desgaste como las obtenidas en ácido sulfúrico, no pudiendo ser utilizado en aleaciones que contengan más de un 5 por ciento de metales pesados.

Las capas obtenidas por el procedimiento del ácido sulfúrico son más gruesas y se sellan después del anodizado, presentando mejor resistencia a la corrosión y resultan más duras y resistentes al desgaste. Este procedimiento no puede ser utilizado donde se presentan piezas roblonadas, solapadas o sobrepuestas, puesto que

los residuos que quedan en las uniones son corrosivos.

En el proceso de ácido sulfúrico, todas las aleaciones de aluminio comercial pueden ser tratadas satisfactoriamente, solamente el color viene a ser afectado por la composición de la aleación.

El anodizado en ácido oxálico se encuentra menos extendido su uso, por cuanto el costo del electrolito es mucho más elevado y también, la resistencia a la corrosión es menor a la obtenida en ácido sulfúrico.

El procedimiento de ácido oxálico es utilizado cuando se desea obtener una capa gruesa y puede sobrepasar las 300 micras. En la Tabla VI se resumen los principales procesos nombrados. La Tabla VII muestra el espesor del recubrimiento y pesos de diferentes aleaciones anodizadas en ácido sulfúrico y ácido crómico.

Como ventajas en ácido sulfúrico sobre el resto de los otros electrolitos, tenemos: mayor poder de absorción y resistencia a la corrosión. En cuanto al consumo de energía eléctrica y tiempo de exposición, son inferiores.

Como desventaja, podemos citar: necesidad de enfriar los baños y sellamiento posterior.

Para anodizar en ácido sulfúrico y oxálico, puede uti -

TABLA VI

PROCESOS DE ANODIZADO PARA EL ALUMINIO
Y SUS ALEACIONES

A C I D O	TEMPERATURA °C	DENSIDAD DE CORRIENTE A/dm ²	VOLTAJE V	TIEMPO min.	ESPESOR micras
crómico 3	40	c.c. 2	0 - 40	15	
			40	35	
			40 - 50	5	3-3.5
			50	5	
crómico 9.5	37	c.a. 3-4	0 - 40	5	2.5-3.7
			50	30	
sulfúrico 20	15-20	c.c. 2-2.5	15 - 18	45	20 - 25
20	20	c.c. 1	10 - 12	20	5 - 7
20	1-3	c.c. 1.5	23 - 120	240	180-200
15	25	c.a. 3	18	20	3 - 5
oxálico					
5	30	c.a. 30	40 - 60	40	10-12

TABLA VII

ESPESORES Y PESOS DE REVESTIMIENTOS ANODIZADOS
PRODUCIDOS EN ACIDO SULFURICO Y CROMICO
PARA VARIAS ALEACIONES

ALEACION	ACIDO SULFURICO 15%, 72°F, 15 min. 2 A/pie ²		ACIDO CROMICO 10%, 95°F, 60 min. 40 V	
	ESPESOR (mils)	PESO mg/pulg ²	ESPESOR (mils)	PESO mg/pulg ²
7075 T6	.22	8.73	.11	3.3
6061 T6	.24	10.2	.13	6
2024 T6	.20	6.7	.10	30
5052	.24	10.3	.11	5.7
3003	.25	10.1	.11	5.7
1100	.23	10.3	.12	5.7

lizarse corriente alterna y continua o una superposición de ambas. Las capas obtenidas con corriente alterna, son más elásticas y menos densas, que las obtenidas con corriente continua. El empleo de corriente alterna prolonga el tiempo de tratamiento pero no exige equipos de rectificado, representando una potencia disponible mayor.

El proceso en ácido sulfúrico, es el más utilizado universalmente, debido a su economía y a los resultados satisfactorios que se pueden obtener en numerosos campos. El electrolito empleado contiene entre 15-20 por ciento de ácido sulfúrico. Con el empleo de electrolitos más concentrado, se presentan capas más porosas, con lo cual aumenta grandemente la capacidad de absorción y aumento de la elasticidad de la capa. La densidad de corriente empleada es de 1.2 a 1.5 amperios por decímetro cuadrado. El voltaje: entre 10 y 20 V. La temperatura del electrolito a 20°C y durante 20 a 40 minutos. Para obtener la máxima resistencia a la corrosión, los recubrimientos se sellan en agua caliente o en soluciones de dicromato, etc.

El anodizado obtenido por este procedimiento es incoloro, claro y transparente siempre que se utilice aluminio puro y aleaciones aluminio magnesio. Para aleaciones aluminio-manganeso o silicio, hay tendencia a una coloración parduzca.

El espesor máximo alcanzado por este procedimiento es de

37.5 micras, ésto es debido a la solubilidad relativamente alta del electrolito; y se pueden alcanzar espesores mayores con el uso de técnicas especiales. X

1.7.1 Propiedades de las Capas Anodizadas en Acido Sulfúrico.

En forma general, las propiedades están influenciadas por: Las condiciones de los tratamientos posteriores, por la naturaleza del metal, concentración del electrolito y por las condiciones de trabajo. Como ejemplo: a temperaturas bajas se obtienen recubrimientos duros, con el aumento de temperaturas y tiempo de exposición se obtienen recubrimientos blandos (aumenta la disolución del electrolito sobre la capa y esponjosos que se pueden recubrir fácilmente.

La dureza varía de la parte exterior (dureza pequeña) al plano de contacto metal-óxido, donde la dureza es mayor. La porosidad se aumenta al aumentar la disolución, ya sea subiendo la temperatura o la concentración. La dureza varía en sentido inverso a la porosidad, obteniéndose capas con mayor dureza, disminuyendo la porosidad. La flexibilidad de las capas varía inversamente con la dureza.

1.7.2 Detalle del Proceso

Se recomienda una concentración de 5 al 22 por ciento de ácido sulfúrico. Puede usarse un ácido sulfúrico comercial, siempre que no tenga más de .02 por ciento de cloruro sódico. El agua debe estar libre de cloros. La temperatura es de 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

La corriente no debe ser superior a los dos amperios por litro de solución. El voltaje es de 12 a 14 voltios y el tiempo de 15 a 30 minutos.

Este procedimiento, no es recomendable en piezas que puedan tener sitios de difícil acceso para la limpieza posterior del ácido sulfúrico, porque pueden ser centros de corrosión posterior.

1.7.3 Efecto de las Condiciones de Trabajo

Las principales propiedades del recubrimiento anódico están relacionadas con la velocidad de formación del recubrimiento, como también con la velocidad de disolución del electrolito, que además de determinar el espesor de la capa, determina también su porosidad, sus propiedades mecánicas y la composición química del recubrimiento.

Los parámetros que influyen sobre estas propiedades son: concentración del electrolito, temperatura, densidad de corriente, voltaje, así como el tipo de corriente.

En la Fig. N° 20 se muestra el aumento de espesor del recubrimiento con un aumento en el tiempo de exposición.

Anodizando aleaciones de aluminio con cobre, el máximo espesor obtenido, suele disminuir si lo comparamos con una aleación más pura.

Se ha encontrado el efecto de la densidad de corriente, y la temperatura actuando sobre el espesor. Estos resultados se encuentran graficados en las Figs. N° 21 y N° 22, actuando sobre una aleación con 99,5% de aluminio, y otra con 5.5% de magnesio, respectivamente. Se observa, que para la aleación Al-Mg, el aumento del espesor es mucho más pronunciado. El rayado vertical, indica el espesor de una capa blanda exterior que se forma para densidades de corrientes más elevadas, esta capa blanda es sumamente perjudicial para el desgaste y presentación.

En función de la densidad de corriente y temperatura, se han encontrado tres campos distintos, en los cua-

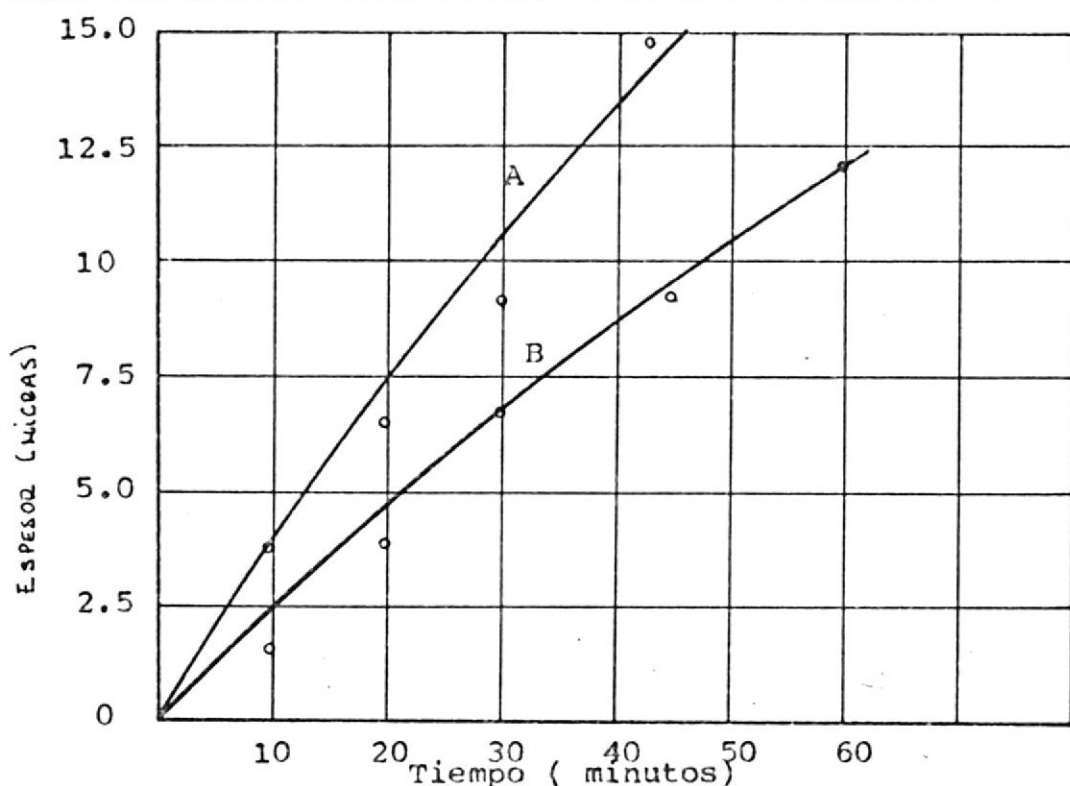


Fig. No. 20 Efecto del tiempo sobre el espesor de la película en una solución de ácido sulfúrico. A: espesor del recubrimiento por un lado. B: aumento del espesor de la lámina.

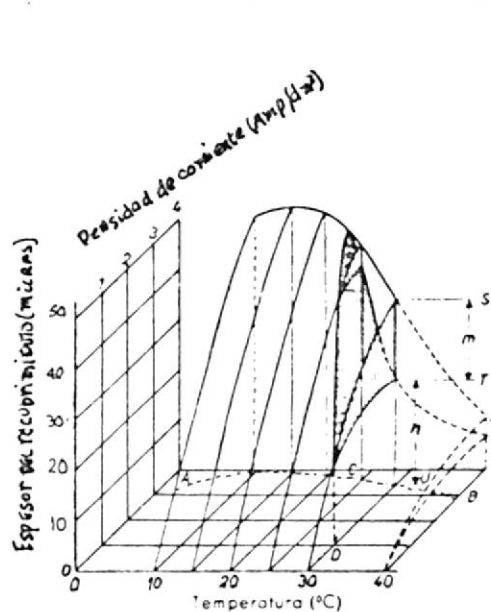


FIG. 21. Espesor del recubrimiento anódico producido sobre aluminio (99,5 por 100) en ácido sulfúrico al 10 por 100 después de 45 minutos. m = espesor de la capa blanda; n = espesor de la capa dura; $m + n$ = espesor total del recubrimiento.

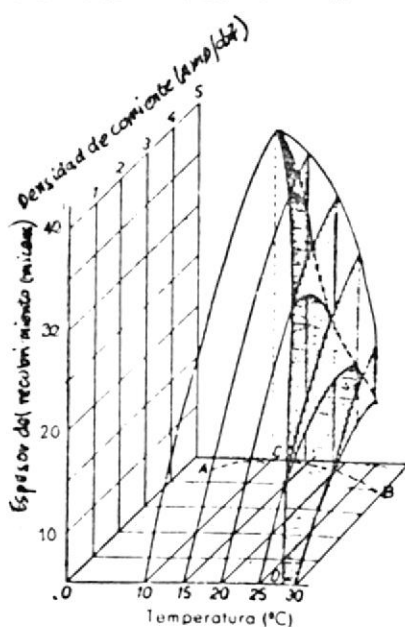


FIG. 22. Espesor del recubrimiento anódico sobre aleación de aluminio-magnesio (6,5 por 100 Mg) en las mismas condiciones de la figura.

les los recubrimientos anódicos tienen sus propiedades muy bien definidas. Refiriéndose a la Fig. N° 23 se obtienen capas discontinuas para densidades de corrientes superiores a 3 A/dm^2 (curva AB); en esta área las capas tienen espesores irregulares y defectos causados por una disolución intensa, llegándose al ataque del metal base.

Se forman capas heterogéneas o pulvulentas, donde el reataque de la capa de óxido resultan películas superficialmente blandas y sin valor protector, dependiendo únicamente de la temperatura, donde por encima de 28°C y a cualquier densidad de corriente, existe pulvulencia.

Para capas continuas, duras y homogéneas es necesario situar los parámetros dentro de las curvas AC y CD de la Fig. N° 22, un aumento en la concentración del electrolito, da como resultado que las curvas se acerquen al origen.

1.7.4 Condiciones Prácticas de Anodizado, en Acido Sulfúrico.

El anodizado del aluminio y sus aleaciones empleando corriente continua se realiza bajo las condiciones siguientes:

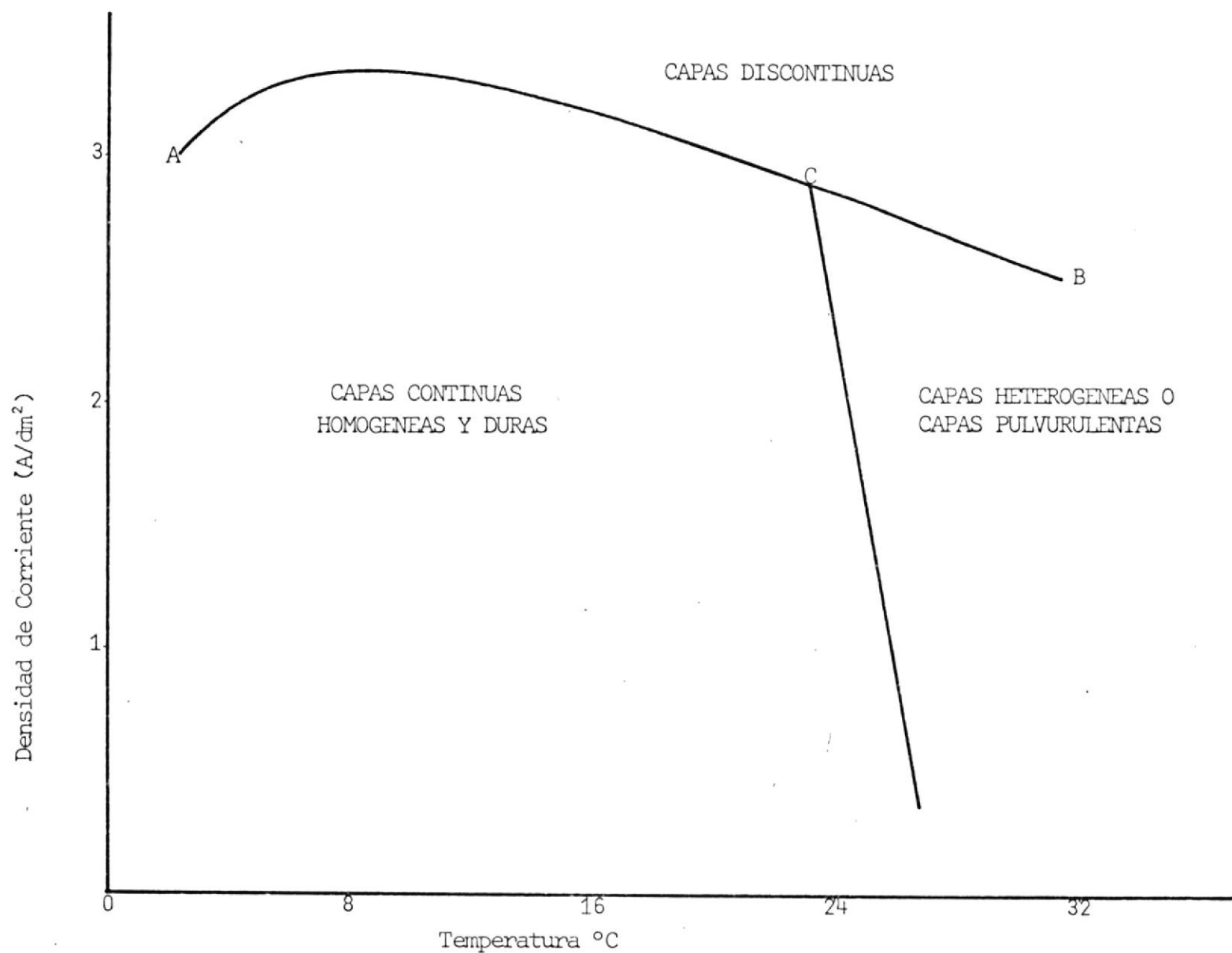


Fig. Nº 23.- Condiciones de Obtención de una Película de Alúmina Homogénea y Dura sobre Al A5

- ácido sulfúrico	180 - 200 gr.
- agua	1 1
- temperatura	15 a 23°C
- densidad de corriente	1.0 - 2.5 A/dm ²
- voltaje	11 - 28 V
- tiempo	40 - 50 min.

El anodizado con corriente alterna se realiza bajo las siguientes condiciones:

- ácido sulfúrico	125 - 130 gr.
- agua	1 1
- temperatura	13 - 25°C
- densidad de corriente	1.5 - 2.0 A/dm ²
- tensión	19 - 26 V
- tiempo	40 - 30 min.

Concentración del Electrolito.- En la práctica, se acepta aproximadamente el 15% de ácido sulfúrico. La velocidad de formación de la capa, no se disminuye si se ha calculado debidamente la densidad de corriente. La concentración del electrolito varía a medida que el baño envejece (aportaciones de agua de lavado, pérdida de electrolito adherida a las piezas, enriquecimiento en sulfato de alúmina).

Temperatura.- La temperatura es muy importante, se recomienda 20°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) debiendo mantenerse esta temperatura rigurosamente. Para el enfriamiento del electrolito se necesita utilizar un dispositivo para la eliminación de calorías. Se puede hacer pasar agua fría por un serpentín o hacer circular el electrolito por un grupo frigorífico, la eficacia del enfriamiento sólo es buena si se respeta un cierto volumen de electrolito, que puede ser de 4 a 5 litros de solución por amperios.

Agitado.- Es necesario un buen agitado del electrolito, para poner el electrolito fresco en contacto con la superficie. Se puede utilizar una línea de aire comprimido con un caudal que debe ser de 10 a $15 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$ de superficie exterior de la cuba.

Regulaciones Eléctricas.- La densidad de corriente, es la que condicione la velocidad de anodizado. Si bien en la Fig. N° 23 se determina 3 A/dm^2 , en la práctica se recomienda anodizar a 1.5 A/dm^2 (de 1.2 a 1.8 A/dm^2), el espesor obtenido es directamente proporcional a la cantidad de corriente suministrada (A/h).

Cuando se anodiza aleaciones aluminio cobre, utilizando corriente alterna, se origina una acumulación de cobre sobre la capa, durante los semi-periodos

catódicos provocados por la corriente alterna.

Duración de Anodizado..- Depende del espesor que se desea obtener, así:

- De 10 a 20 minutos para capas de 5 a 10 micras para tratamiento de decoración.
- De 30 a 40 minutos para capas de 10 a 15 micras, para protección en ambientes normales.
- De 40 a 60 minutos para capas de 15 a 25 micras, para protección en ambiente altamente corrosivo y buena resistencia al desgaste.

1.8 CONTROLES DEL PROCESO Y EVALUACION DEL ANODIZADO

1.8.1 Controles del Proceso

El diagrama mostrado en la Fig. N° 24 ilustra la distribución que es utilizada en una planta de anodizado. La distribución de los tanques enfatiza la importancia de la limpieza en el anodizado, diez de los diecinueve tanques son procesos de enjuague, mientras que cuatro son para limpieza o brillo.

Durante el anodizado y el sellado se requiere mayor tiempo de permanencia en ~~los~~ tanques, que en otras

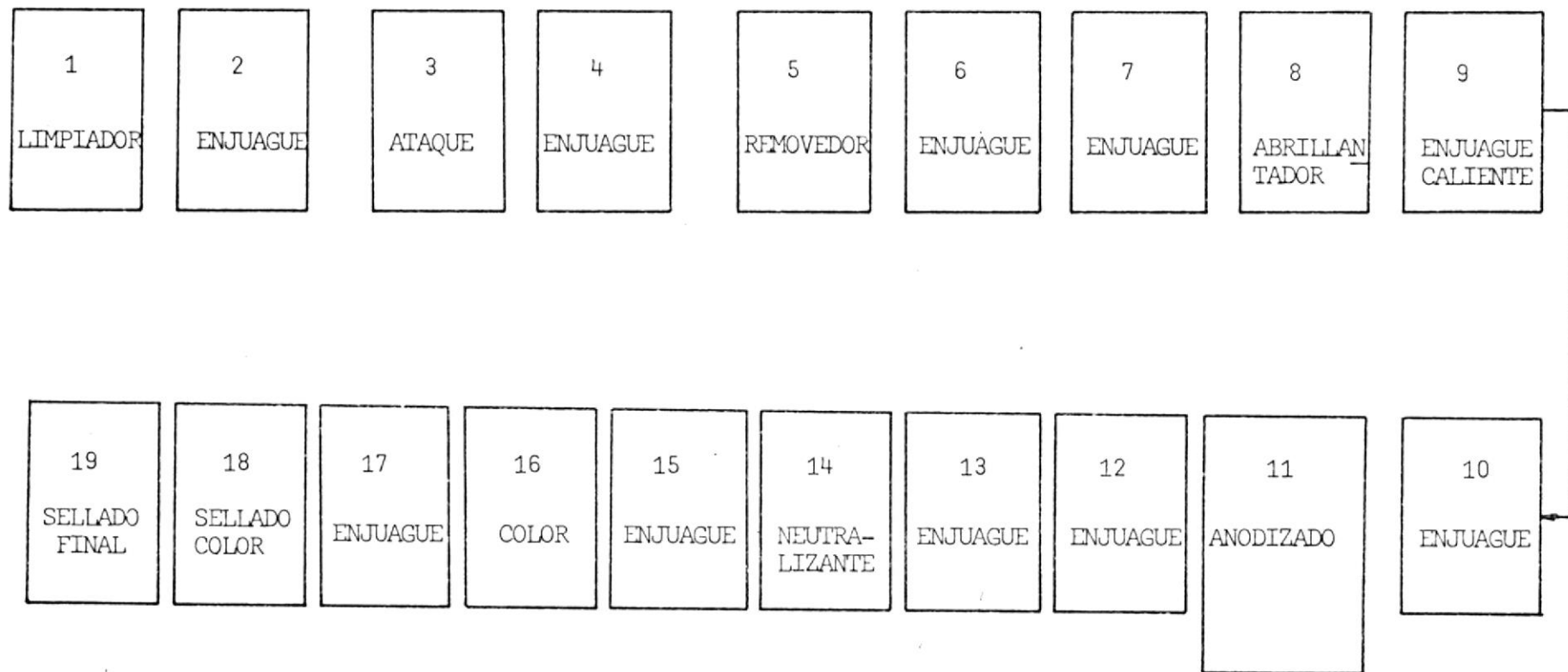


Fig. Nº 24.- Arreglo de los Tanques para una Línea de Anodizado

operaciones del proceso. Para un trabajo planificado debe tenerse la precaución de tener dos o más tanques para cada uno de esos procesos.

Los datos de operaciones, material de los tanques, soluciones, etc., se detallan a continuación:

1.- LIMPIEZA

Concentración	6-8 onz. por gals. de agua
Temperatura	150 - 180°F
Material del tanque	Hierro dulce
Extractores	Opcional
Agitación	Mecánica o aire (suave)
Químicos	Detergente inhibidor alcalino, la acción del alcalino debe ser controlada, para prevenir un ataque sobre la superficie del aluminio.

2.- ENJUAGUE

Temperatura	Ambiente
Tiempo	15 seg. a 1 min.
Material del Tanque	Hierro dulce
Agitación	Chorro de aire

3.- ATAQUE CAUSTICO

Concentración	4-11 onz. por gals. de agua 5-10%, hidróxido de sodio
Temperatura	125-150°F

Tiempo	Rango de 1 a 10 minutos
Material del Tanque	Hierro dulce
Extractores	Requeridos
Agitación	Mecánica o por aire
Químicos	Se agregan hidróxido de sodio con carbonato de sodio y varios ácidos orgánicos, para el tanque y para prevenir la precipitación del hidróxido de sodio como una fuerte capa sobre los tanques y los intercambiadores de calor.

4.- ENJUAGUE

Temperatura	un poco caliente
Tiempo	30 seg. a 2 mins.
Material del Tanque	Hierro dulce
Agitación	por aire

5.- REMOVEDOR DE SUCIEDAD

Concentración	12-20 onzas/galón ó 30-50% en peso de ácido nítrico.
Temperatura	Ambiente
Tiempo	Depende del ciclo anterior:

después del abrillantado
químico, 10-25 segs.;
después del ataque cáus-
tico, 1-3 minutos o justa-
mente cuando desaparece la
suciedad.

Material del Tanque Acero inoxidable 305, 316,
321 o 347. Recubrimiento
de cerámica.

Agitación Por aire

Químicos Sales de sulfato y cromato
o ácido nítrico.

6.- ENJUAGUE

Temperatura Ambiente

Tiempo 30 seg. a 1 min.

Material del Tanque Acero inoxidable 305, 321
ó 341.

Agitación Por aire

7.- ENJUAGUE

(Repetir la operación y materiales especifica-
dos en Tanque N° 6).

8.- ABRILLANTADO QUIMICO

Concentración Normalmente por peso, 80%
ácido fosfórico, 3% ácido
nítrico, 17% agua.

Temperatura	185 - 220°F
Tiempo	1/2 - 3 minutos depen - diendo del grado de bri- llo deseado.
Material del Tanque	Acero inoxidable 316, 321 ó 347.
Extractores	Requeridos
Agitación	Por aire

9.- ENJUAGUE EN CALIENTE

Temperatura	110-120°F
Tiempo	30 seg. a 1 min.
Material del Tanque	Acero inoxidable 305, 316, 321 ó 347.
Extractores	Deseable
Agitación	Por aire

10.- ENJUAGUE

Temperatura	Ambiente
Tiempo	30 seg. a 1 min.
Material del tanque	Acero inoxidable 305, 316, 321 ó 347.
Agitación	Por aire o mecánica

11.- ANODIZADO

Concentración	10-25% ácido sulfúrico en peso; normal es 15%
---------------	--

Temperatura

65-85°F, normal es 70°F.

La temperatura del electrolito es una de las más significativas que influye sobre las características del film. La temperatura normal de operación es 70°F. Deben adecuarse los controles de temperatura para mantener el baño con rangos de más o menos 1°F; de esta manera se obtienen características consistentes.

Tiempo

10-60 minutos dependiendo (con la temperatura, concentración del electrolito y densidad de corriente) del espesor del recubrimiento deseado. Para la aleación 1100, 10 minutos de tratamiento bajo condiciones normales produce films de .00015 pulgadas, y con 60 minutos de tratamiento producen films de 0.0009 pulgadas.

Densidad de corriente 10-18 A por pie cuadrado,
lo normal es 12 A por pie
cuadrado.

Voltaje 13-21 V. normal es 16 V.
c.c.

Material del Tanque Acero inoxidable 20.

Extractores Requeridos

Agitación Por aire

12.- ENJUAGUE

Temperatura Ambiente

Tiempo 30 seg. a 1 min.

Material del Tanque Acero inoxidable 305, 316
321 ó 347.

Agitación Por aire o mecánica

13.- ENJUAGUE

Temperatura Ambiente

Tiempo 30 seg. a 1 minuto

Material del Tanque Acero inoxidable 305, 316
ó 321.

Agitación Por aire

14.- NEUTRALIZANTE (Opcional)

Concentración Por peso, 5% bicarbonato
de amonio, 5% bicarbonato
de sodio, ó 30-50% ácido
nitríco.

Temperatura	Ambiente
Tiempo	15-30 seg. para bicarbo- nato, 30 seg. a 2 minu - tos por ácido nítrico.
Material del Tanque	Hierro dulce
Agitación	Por aire

15.- ENJUAGUE

Temperatura	Ambiente
Tiempo	30 seg. a 1 min.
Material del Tanque	Hierro dulce

16.- TEÑIDO

Concentración	.1 - 20 gr. por litro de agua desmineralizada ó destilada. Utilizar ace- tato desodio y ácido acé- tico.
Temperatura	110-150°F
Tiempo	Depende del espesor del film, concentración, temperatura, color y durabilidad deseada. 50 - 20 min.
Material del Tanque	Acero inoxidable 305, 316, 321, ó 347.
Agitación	Mecánica

17.- ENJUAGUE

Temperatura	Ambiente
Tiempo	30 seg. a 1 min.
Material del Tanque	Acero inoxidable 305, 316, 321 ó 347.
Agitación	Aire

18.- SELLAMIENTO

Concentración	General: 1% acetato de ní- que por peso, en agua des- mineralizada o destilada.
Temperatura	206-210°F
Tiempo	4 minutos si el sellado es final, 15 minutos si no es el sellamiento el paso final.
ph	5.0 - 5.6
Extractores	Opcional
Agitación	Mecánica

19.- SELLAMIENTO FINAL

	Se requiere agua desmine- ralizada.
Temperatura	206-210°F
Tiempo	11 minutos si se sella en color, 15 minutos si se omite el color.
ph	5.5 - 6.5
Extractores	Opcional

1.8.2 EVALUACION DEL ANODIZADO

Espesor del Recubrimiento

El espesor mínimo de las capas anódicas ha sido establecido por la BRITISH STANDARD 1.615 (1958), en tres grados para electrolitos en ácido sulfúrico:

GRADO	ESPESOR (MICRAS)
A	25.4
B	15.2
C	5

Las capas de grado A son para aplicaciones en exteriores. Las de grado B, son utilizadas en reducidas permanencias en exteriores y continuas en interiores, y las de grado C vienen indicadas para aplicaciones de interiores, ya que constituyen una base para pinturas, todo esto justifica, ya dentro de las aplicaciones de arquitectura, la importancia de la verificación del espesor del recubrimiento anódico. A continuación se detallan algunos métodos de prueba para la medición de espesor.

a.- Método Micrográfico.- Está basado en la observa-

ción microscópica de una sección transversal producida por un corte perpendicular a la superficie del objeto anodizado. La medida del espesor se la lleva a cabo con ayuda de un ocular micrométrico. El método es muy preciso, pero al mismo tiempo es laborioso y presenta los inconvenientes de su lentitud y del costo de los equipos necesarios.

b.- Método Gravimétrico.- Se basa en la determinación de la masa del recubrimiento de óxido en una superficie dada.

Se pesa la probeta de superficie conocida, después de haber sido disuelta la capa en la siguiente solución:

Acido Fosfórico	35 ml/l
Acido Crómico	25 gr/l

Se determina el peso utilizando la fórmula siguiente:

$$e = \frac{10 \times \Delta m}{S \times d}$$

donde:

e = espesor

Δm = masa del recubrimiento en mg.

S = superficie (cm^2)

d = densidad

La solución anterior (en ebullición, durante 10 minutos) disuelve la capa de óxido sin atacar el metal.

La densidad de la capa es de 2.5 para film no sellados y de 2.7 para film sellados.

c.- Por Corrientes de Foucault.- Consisten en la formación de corrientes inducidas en la superficie del metal cuando varía el flujo magnético.

Esquemáticamente el sistema de medida está formado por un oscilador de alta frecuencia que envía una señal a la sonda de medida, en donde se encuentra una bobina en sintonía con el oscilador. Si se intercala un aislante de cierto espesor (en este caso la capa de óxido) entre una bobina emisora y el metal, la corriente recibida por inducción mutua es proporcional al espesor del aislante.

d.- Por Tensión de Ruptura.- Uno de los terminales

de la fuente de tensión de acero se conecta a la superficie anodizada. Con el aumento de la tensión se provoca la rotura de la capa, se lee la tensión de rotura correspondiente y se deduce el espesor mediante curvas, como la de la Fig. N° 25.

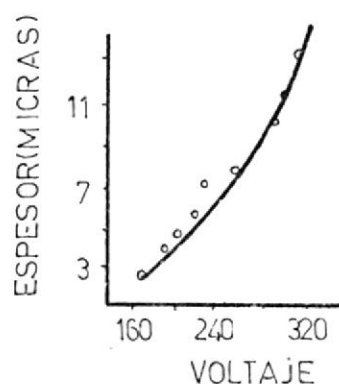


Fig. N° 25.- Relación entre el Espesor de la capa anódica y el Voltaje de la ruptura.

Los electrodos del circuito están constituidos por bolas que deben apoyarse sobre la superficie plana o ligeramente curvada por un tiempo de 10 seg., con una presión de 100 gr. y una separación de 5 cm.

Porosidad de la Capa de Oxido

El siguiente método es para determinar la porosidad de la capa de óxido, consistiendo en sumergir las muestras en una solución acuosa fría:

ácido acético	6%
sulfato de Cu	.1% a .5%
cloruro de Zn	1.5%

La porosidad se manifiesta a los pocos minutos por manchas pardo-rojizas.

Un método gravimétrico consiste en secar las muestras anodizadas a 110°C durante 30 minutos y se pesa, se sumergen las muestras durante dos horas en una solución de nitrato de plomo, se lava con agua destilada y se vuelve a pesar, se determina la impregnación por diferencia de pesos.

Resistencia a la Abrasión

Un método consiste en arenar la superficie mediante una corriente de abrasivos (carburo de hierro, etc.). El abrasivo es impulsado por una corriente de aire comprimido constante y controlada. Se para el ensayo cuando está completamente gastada una superficie de

2 cm. de diámetro.

El tiempo necesario para obtener este resultado da una indicación comparativa. El dispositivo se muestra en la Fig. N° 26.

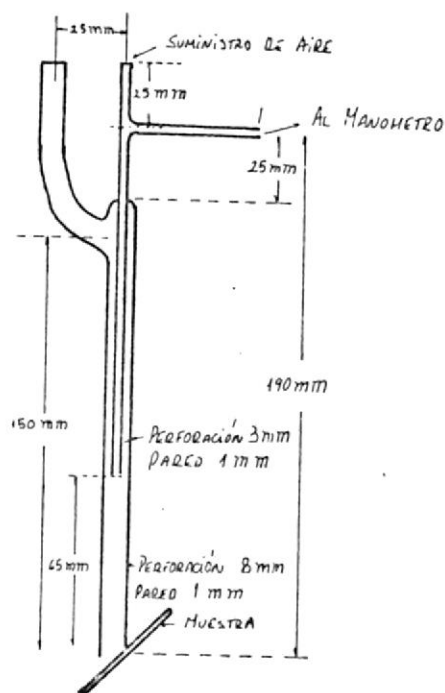


Fig. N° 26.- Conjunto Inyector para determinar la Resistencia a la Abrasión.

Resistencia a la Corrosión

Un método de efectuar fácilmente en los lugares de trabajo, es por medio de la prueba standard de la gota. Se deposita sobre la capa de óxido una gota de la siguiente solución:

dicromato potásico	3 gr.
ácido clorhídrico	25 ml.
agua	75 ml.

Esta solución destruye la capa de óxido y penetra en la desoxidada superficie del metal. La solución reacciona con el aluminio metálico y que provoca la reducción del cromo exavalente a trivalente y el color de la gota cambia del naranja al verde. Se mide el tiempo que se demora la gota en cambiar el color y da la medida de protección de la capa de óxido. Ver Tabla VIII.

TABLA VIII

PRUEBA ESTANDARD DE LA GOTA PARA
ANODIZAR EN ACIDO SULFURICO

TEMPERATURA	TIEMPO QUE DEBE TARDAR (COMO MINIMO) LA GOTA EN CAMBIAR DE COLOR (Minutos)
11 - 13	15
14 - 17	13
18 - 21	11.5
22 - 26	7
27 - 32	5

1.8.3 Fallas y Remedios Durante el Proceso

La Tabla IX resume las principales fallas con sus respectivas causas y remedios que se pueden encontrar durante el proceso de anodizado.

1.8.4 Especificaciones de Pruebas

Para la ASTM incluyen las siguientes especificaciones para control y pruebas de las capas anódicas: B110, B117, B136, B137, B244, B457, B538 y D658.

El método B110 es usado para medir el espesor del recubrimiento utilizando el voltaje de ruptura. B137 para calidad de sellado utilizando un tinte determinado. El B117 determina el peso de la capa de óxido utilizando un disolvente. El B244 mide espesores de la capa utilizando las corrientes de EDDY. El B117 determina la resistencia a la corrosión utilizando un chorro salino. El método B287 es una modificación del método B117, utilizando ácido acético. El método D658 es un método para determinar la resistencia a la abrasión utilizando una mezcla de aire y un abrasivo.

TABLA IX

CAUSAS Y DEFECTOS DURANTE EL ANODIZADO

<u>DEFECTOS</u>	<u>CAUSAS</u>	<u>REMEDIOS</u>
1. Pequeñas Picaduras	- Contactos eléctricos intermitentes entre la pieza y el bastidor	- Mejorar contactos
2. Ausencia de film anódico en ranuras.	- Film proveniente de gas y aire atrapados. - Electrolito incorrecto	- Suspender piezas de tal manera que no se formen bolsas de aire o gas. - Corregir electrolito
3. Falta de espesor del Film	- Contactos eléctricos pobres	- Mejorar los contactos
4. Apariencia de manchas y rayaduras sobre la superficie anodizada.	- Presencia de grasa	- Desengrasado eficiente
5. Pequeños ataques sobre la superficie.	- Aleación inaceptable para anodizar	- Si no se está utilizando ácido sulfúrico como electrolito, probar ácido sulfúrico, el cual acepta mayor cantidad de aleaciones.
6. Excesiva densidad de corriente	- Alta temperatura del electrolito	- Enfriar electrolito a temperatura recomendada.
7. Alta densidad de corriente a temperatura especificada. Amperaje se estabiliza con incremento de voltaje.	- Aleación inadecuada para anodizar	- Aleación con más de un 5% de cobre son inadecuadas para anodizar.

TABLA IX (Contin.)

CAUSAS Y DEFECTOS DURANTE EL ANODIZADO

<u>DEFECTOS</u>	<u>CAUSAS</u>	<u>REMEDIOS</u>
8. Capas pulvurentas y blancas sobre la superficie.	- Sobre anodizado - Sobre calentamiento por falta de agitación.	- Reducir temperatura del electro-lito o disminuir tiempo o voltaje. - Agitar correctamente.
9. Manchas de films coloreadas finalmente	- Falso contacto entre pieza y bastidor	- Mejorar contactos
10. Capas débiles	- Sobrecalentamiento de la solución	- Enfriar solución o mejorar agitación.
11. Baja resistencia a la corrosión	- Baja densidad de corriente - Tiempo de exposición inadecuado	- Subir densidad de corriente - Subir tiempo de anodizado
12. Manchas negras y ataque del Metal	- Presencia de cloruros en el baño - Sobrecalentamiento	- Tratarla con falsos ánodos, para electrizarla. - Enfriar solución
13. Capas frágiles	- Temperatura por debajo de 15°C	- Mantener temperatura entre 15 y 20°C.
14. Ataque a la capa después del anodizado.	- Presencia de ácido después del enjuague'	- Mejorar el enjuague.

En las Tablas X, XI, XII se resumen las principales especificaciones de pruebas.

TABLA X

PRINCIPALES ESPECIFICACIONES PARA CONTROL DE LA CAPA ANODICA

DESIGNACION ASTM	E N S A Y O	DESCRIPCION DEL METODO
B110	Espesor del Recubrimiento.	Voltaje de Ruptura
B136	Calidad del Sellado	Utilización de Tintes
B137	Peso de la capa	Utilizando disolventes
B244	Espesor de la capa	Corrientes de EDDY
B117	Resistencia a la Corrosión	Chorro Salino
B287	Resistencia a la Corrosión	Chorro Salino-Acido
D658	Resistencia a la Abrasión	Chorro de aire más abrasivo (a presión)
B580	Especificaciones para revestimientos anódicos sobre aluminio.	Espesores mínimos para servicios.

TABLA XI

ESPECIFICACION ASTM B580-73

ESPECIFICACIONES STANDARD PARA REVESTIMIENTOS ANODICOS DE
OXIDO SOBRE ALUMINIO

T I P O	REVESTIMIENTO (INDUSTRIAL) D E S C R I P C I O N	ESPESOR MINIMO DEL FILM (micras)
A	Revestimiento Duro en Ingeniería	50
B	Arquitectónico Clase I	17.5
C	Arquitectónico Clase II	10
D	Exteriores-Automóviles	7.5
E	Interiores- moderada abrasión	5
F	Interiores- limitada abrasión	2.5
G	Acido Crómico	1.2

T A B L A X I I

DEFINICION DE LAS CONDICIONES DE SERVICIO Y EJEMPLOS DE APLICACIONES TIPICAS Y TIPOS DE APLICACION DE REVESTIMIENTO

CONDICIONES	DEFINICION	APLICACIONES TIPICAS	TIPO DE REVESTIMIENTO
Muy severa	Expuestos a la atmósfera por muchos años o rodamientos en altas cargas y prolongadas.	Sin mantenimiento en fachadas arquitectónicas, partes de maquinaria.	A y B
Severa	Atmósferas abrasivas y corrosivas.	Exteriores en automóviles y exteriores con mantenimiento	C y D
Moderada	Para condiciones de moderado uso y abrasión.	Reflectores, equipos atléticos, letreros.	E
Poco	En interiores, atmósfera seca, poco uso o abrasión.	Interiores de automóviles, componentes de casa, reflectores de luz encerrados.	F
Especiales	En atmósferas húmedas ninguna abrasión	Componentes electrónicos	G

1.9 APLICACIONES Y EQUIPOS.

1.9.1 APLICACIONES.

Los revestimientos anódicos tienen muchas propiedades por los que los han hecho comercialmente importantes. Su utilización actual comprende: Protección contra la corrosión del metal base por constituir un buen aislante eléctrico, proporcionar un buen efecto decorativo, formar emulsiones para fotografías y clisés de imprenta. Los principales campos de aplicación, son: Industria para la alimentación, electricidad, metalurgica, química, construcción, aeronautica, fotografica, automotriz, etc.

APLICACIONES DE PROTECCION.

A pesar de ser la capas de óxidos muy finas, proporcionan una muy buena resistencia a la corrosión del metal, teniendo su utilización en piezas de la industria naval y aeronautica. En la industria de la refrigeración son empleados para revestir compoenetes de usos para interiores.

AUMENTO DE LA RESISTENCIA AL DESCASTE.

Las capas de óxido proporcioanan una gran dureza superficial y resistencia al desgaste, sobre todo si se lubrica con aceites grafitados, se aprovecha de esta propedad en: gatos, tirantes, guías para la industria ~~textil~~ ó papelera, partes -

de piezas para motores de combustión interna como: aros de pistón y válvulas para bombas, etc.

AISLAMIENTO ELECTRICO.

El principal interés de las películas gruesas de óxidos, reside en su estabilidad térmica, por ejemplo, se pueden hacer trabajos para elementos calefactores, en los que las resistencias eléctricas se calientan al rojo y se enrollan directamente sobre un núcleo de aleación ligera de aluminio recubiertas con una película de óxido. De igual forma se pueden emplear para equipos de control eléctrico que trabajan a altas temperaturas, tales como: Sondas termoelectricas, bobinas de galvanómetros o reostatos.

ACABADOS DECORATIVOS.

El anodizado es un efectivo método de acabado con fines decorativos, teniendo su principal campo de aplicación en la industria de la construcción, tales como: Decoración para exteriores e interiores, artefactos elctrodomesticos, placas de identificación, decoración para interiores de automoviles, etc.

1.9.2 EQUIPOS QUE SE EMPLEAN PARA ANODIZAR.

Una planta de anodizado consiste principalmente de: una fuente que suministra la corriente eléctrica, cubas para el proceso, líneas de agua y aire, sistemas de ventilación, un agitador para las soluciones, materiales y equipos para manipular las canastas de anodizado, etc.

FUENTE DE CORRIENTE C.C.

La capacidad del equipo para el suministro de corriente continua, está en función del área para anodizar multiplicada por el máximo amperaje por pie cuadrado. Este producto debe ser multiplicado por un factor de seguridad de 1.2 se requiere un rectificador o motor generador que libere entre 0 y 24 voltios, con el amperaje deseado. La corriente requerida puede ser suministrada por un motor-generador o rectificador de selenio o germanio, los rectificadores de germanio son más susceptibles a demandas de sobre carga, con rectificadores de selenio y moto-generadores sucede lo contrario. De los tres, el más barato es el de selenio y el más caro el moto-generador (para grandes amperajes). Para bajos amperajes, el moto-generador resulta más barato, siendo el más caro el de germanio. Los rectificadores de selenio y germanio requieren una adecuada refrigeración para prevenir un sobrecalentamiento.

CUBAS.

El tamaño de las piezas, el tiempo promedio de anodizar y el volumen diario determinan el tamaño de los tanques y otros elementos de la línea de anodizado. En la mayoría de las ocasiones los tanques que se emplean son de hierro, forrados interiormente con placas de plomo, con un espesor mínimo de tres milímetros, las planchas de plomo deben ser solapadas y sin material de aportación, también pueden forrarse con polietileno, polipropileno, PVC, etc. En algunas ocasiones los tanques se re

cubren con fibra de vidrio, menos el del ataque con soda caustica, por cuanto se forma en el fondo una costra que al limpiar fuertemente puede quedar sin protección el tanque.

CATODOS.

Si la cuba de anodizado se encuentra recubierta en su interior de plomo, este hace de cátodo, en este caso deben fijarse en varios puntos las tomas de corriente para facilitar la dispersión de la misma. Si no es este el caso, deben colocarse cátodos de plomo para el paso de la corriente, la relación entre ánodo y cátodo debe de ser de 1:1. Los cátodos están constituidos por placas de aleación de plomo o bien puede ser de aluminio.

REFRIGERACION.

La cantidad de refrigeración requerida para el tanque de anodizado, debe ser calculada del máximo requerido de corriente, multiplicado por el voltaje máximo (24 V):

$$\text{TONELADAS DE REFRIGERACION} = \text{KW} \times 56.9/200 \times 1.25$$

$$\text{KW} = I \text{ (calculado)} \times V \text{ (24 V)} / 1.000$$

1.25 = factor de seguridad.

El método más eficiente de refrigeración es provisto por un intercambiador de calor, el cual remueve el electrólito del tanque de anodizado, circula por las bobinas de enfriamiento y retorna al tanque. Este sistema ayuda a una mejor circulación y

a mantener una temperatura uniforme en el baño.

EXTRACTORES.

Unos adecuados extractores son necesarios para limpiar el ambiente, para proteger al personal, equipos e instalaciones. Se necesitan extractores en los tanques de soda cáustica y anodizado, con una capacidad de remoción de 200 cfm por pie cuadrado por superficie de exposición.

UTILES.

La función de estos es de realizar de la forma más sencilla la operación de colgar las piezas que se ha de anodizar y por cada punto de contacto no debe circular más de 10 a 20 amperios. La mayoría de los ganchos utilizados durante el proceso, son de titaneo, por ser inerte en la mayoría de las soluciones del proceso y presentan una elevada tendencia a la corrosión en las soluciones de ácido sulfúrico en ausencia de corriente, pero durante el proceso queda protegido por su pasividad anódica, estos ganchos son utilizados siempre que no se retire la corriente durante la introducción y extracción en el tanque de anodizado.

CAPITULO II

TRABAJO EXPERIMENTAL

Se comienza haciendo un detalle de los equipos empleados durante la fase experimental de anodizado; seguidamente la forma en que se seleccionó el electrolito empleado y la aleación de aluminio.

Básicamente, la parte experimental la podemos separar en dos etapas bien definidas. La primera etapa consistió en anodizar aluminio 1100, haciendo variar los siguientes parámetros: temperatura, concentración del electrolito, densidad de corriente y tiempo de exposición. La segunda etapa se refiere al control de la capa anódica, y se determinan espesor, resistencia a la corrosión y porosidad de las placas anodizadas.

Para el trabajo de anodizado, fueron utilizados los siguientes equipos:

2.1 EQUIPO EXPERIMENTAL

Fuente de Corriente Continúa

Marca: DELTRON

Serie: RP-105

Voltaje: 16/32 V.

Corriente: 2/1 A

Suministro de Corriente: 110 V. 60 Hz.

CUBAS:

Cantidad: 4

Material: Plástico

Volumen: 5 litros

FILMETER

Marca: UPA

Modelo: DERMITRON D-9

REFRIGERANTE

Para mantener la temperatura deseable se utilizó hielo seco.

INSTRUMENTOS DE MEDICIONES

RELOJ:

Marca: CORNIG

Modelo: P10691

MULTIMETRO

Marca: KAISE ELECTRIC

Modelo: SK-20

ph

Papel colorante

Escala: 1-14

Marca: MECHEREY-NAGEL

AMPERIMETRO/VOLTIMETRO

Marca: KYORITSU ELECTRICAL

Modelo: D

CATODOS

Como cátodos se emplearon láminas de plomo de las siguientes dimensiones: 190 x 25 x 1.6 mm.

VARIOS

1 resistencia de 1.500 W

Marca: WARMALEC

1 Taladro eléctrico manual

1/4 de litro de macilla para carro

1.5 metros de tubería de plástico, Diám. 10 mm.

1 hornilla eléctrica

1 recipiente de aluminio

2 clips cocodrilo

2.2 SELECCION DEL ELECTROLITO

Unicamente, fue empleado ácido sulfúrico como electrolito en la parte experimental, dicha selección es el resultado de la siguiente evaluación:

	ACIDO SULFURICO	ACIDO CROMICO	ACIDO OXALICO
PROCEDENCIA	LOCAL	IMPORTADO	IMPORTADO
CALIF.	10	5	5
TEMPERATURA ELECTROLITO	BAJAS 20°C	40°C	30°C
CALIF.	5	5	10
COSTO	MODERADO	CARO	ELEVADO
CALIF.	10	5	0
ESPESOR	MENOR	MENOR	MUCHO MAYOR
CALIF.	5	5	10
RESISTENCIA A LA CORROS.	ELEVADA	MEDIA	MENOR
CALIF.	10	5	0
TOXICIDAD	MENOR	ELEVADA	MENOR
CALIF.	5	0	0
PODER DE ADSORCION	ELEVADA	MENOR	MENOR
CALIF.	10	5	5
TIEMPO DE REACCION	MENOR	MAYOR	MAYOR
CALIF.	10	5	5
TOTAL PUNTOS	65	35	35
PUESTO	1	2	2

CALIFICACION: 10 = OPTIMO; 5 = BUENO; 0 = REGULAR

2.3 MATERIALES UTILIZADOS

Para el trabajo experimental, únicamente se empleó aluminio de fabricación nacional 2S suministrado por la fábrica EDALSA, y por ser de fabricación local, siendo muy utilizado en la fabricación de tanques interiores para refrigeración.

En cuanto a las probetas tenían las siguientes dimensiones:

Dimensiones: 230 x 25 x 1,6 mm.

Aleación de
Aluminio: 2S (1.100)

Composición: (%) 99 Al, .20Cu

La aleación 1100 es llamada aluminio comercialmente puro, durante el proceso de anodizado las capas aparecen moderadamente brillantes y claras. Resisten excelente mente la corrosión a la intemperie. En la Fig. N° 27 se muestra la estructura de esta aleación 2S, también se muestra en la siguiente Fig. N° 28 la estructura del aluminio FISA 6063 empleado en perfiles de aluminio.

2.4 ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

TECNICA OPERATIVA.- Empleando la aleación de aluminio 1100 para la parte experimental, se obtuvieron especí -

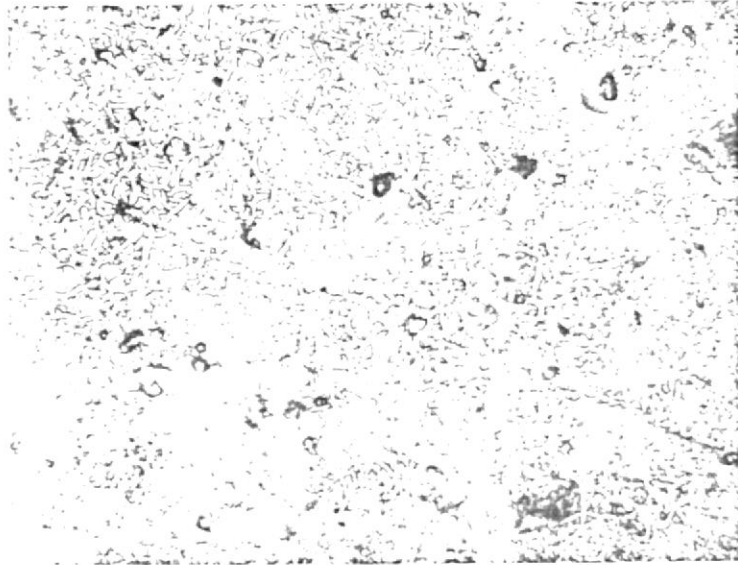


Fig. No. 27.- Aluminio EDALSA 2S (1100)
(200x)

Ataque: Acido Fluorhídrico al 0.5%
Análisis químico: Cu .007%, Fe .305%,
Al 99%.

Dureza Knoop : 38 (Carga 500 gr.)

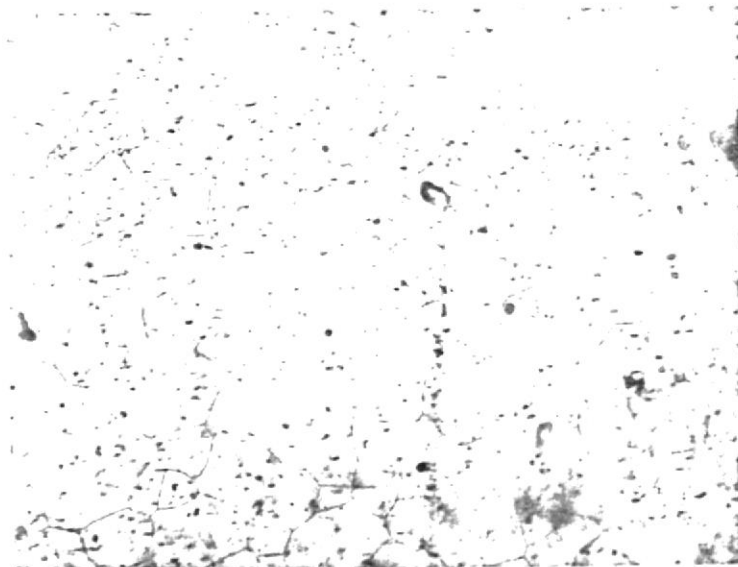


Fig. No. 28.- Aluminio FISA 6063
(200x)

Ataque: Acido Fluorhídrico al 0.5%

menes rectangulares de 230 x 25 x 1.6 mm. Esto fue necesario para mantener una densidad de 1.5 A/dm^2 , manteniéndose por lo tanto un área de 1 dm^2 . Para mantener un área exacta de 1 dm^2 la longitud de exposición fue de 188 mm. Una cinta aislante resistente a los ácidos fue usada para cubrir el área en exceso.

La solución de anodizado fue del 15% en peso:

165 $\pm$ 2 gramos ácido sulfúrico

1 litro de agua

Aproximadamente 5 litros de la solución al 15% de ácido sulfúrico fue usado, en un recipiente de plástico de aproximadamente 450 x 200 x 180 mm. La solución fue mantenida a 130 mm. de altura.

Cada probeta fue anodizada individualmente. Las probetas eran suspendidas por barras de cobre en el centro del recipiente. Se mantuvo una distancia entre ánodo y cátodo de 75 mm. Las probetas fueron sujetas firmemente a las barras por medio de cables y tornillos. Los cables son de cobre recubiertos de plástico, para evitar ataques durante la operación.

La temperatura de trabajo fue mantenida agregando pedazos de hielo seco y que no alteran la concentración

del electrolito.

La corriente de trabajo fue medida directamente en la fuente con un amperímetro incorporado, igual que el voltaje. La temperatura fue medida cada cierto tiempo con un termómetro de mercurio.

El siguiente proceso fue utilizado durante el anodizado (Ver Figs. N° 29 y N° 30).

- 1.- Lavado de la probeta, utilizando detergente y agua corriente y a temperatura ambiente.
- 2.- Decapado: con soda cáustica al 7% en agua corriente, a 70°C, durante 8 minutos.
- 3.- Neutralizante: ácido nítrico disuelto en agua desmineralizada, a volúmenes iguales, y a temperatura ambiente, durante 5 minutos.
- 4.- Anodizado: en ácido sulfúrico disuelto en agua desmineralizada y con los parámetros de trabajo, en -friamiento con hielo seco y agitación con corriente de aire.
- 5.- Sellado: en agua desmineralizada y a 80°C y durante 15 minutos.

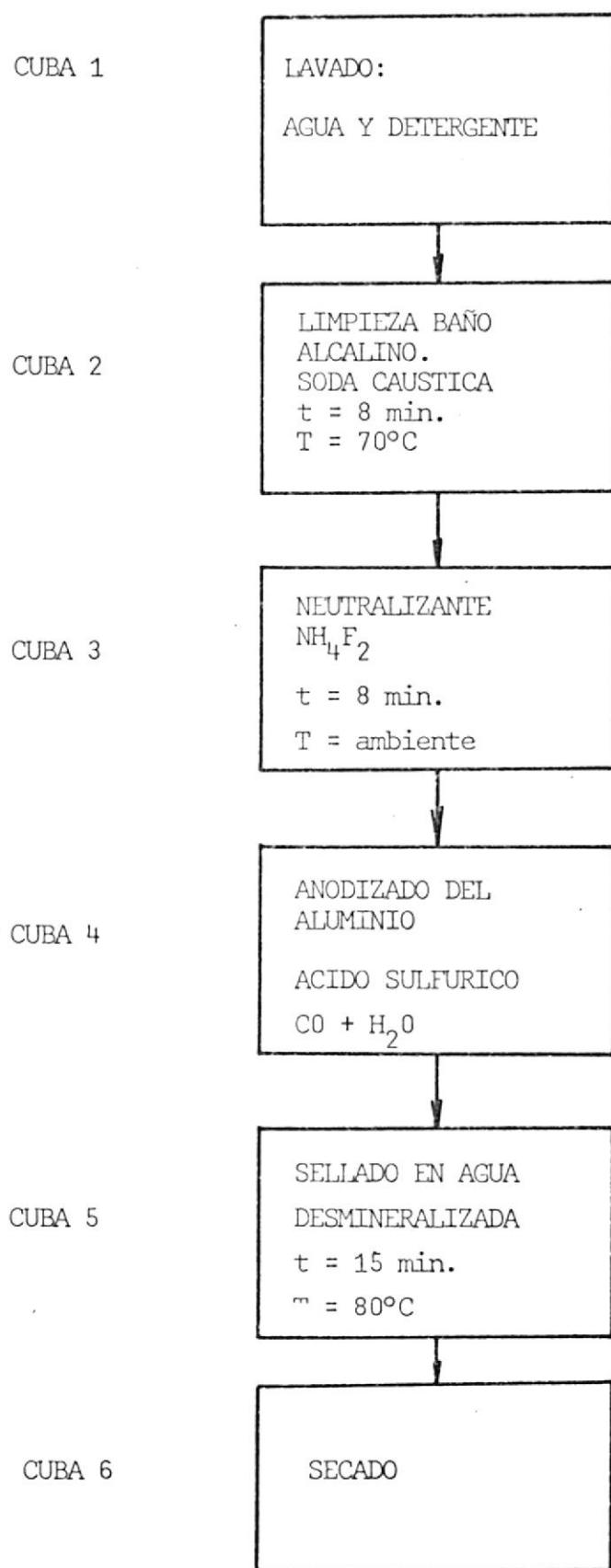
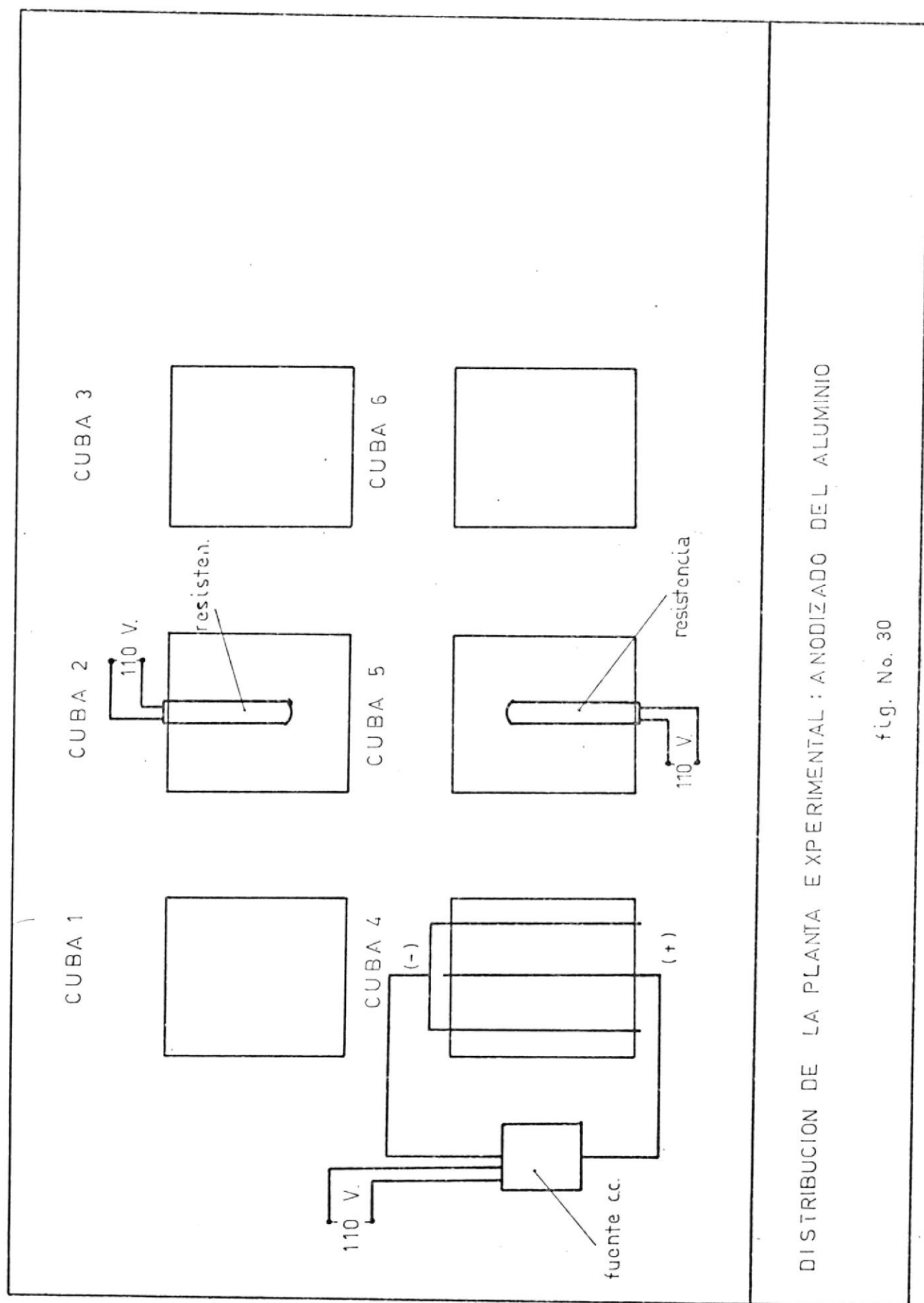


Fig. N° 29.- Flujo-Grama Proceso de Anodizado del Aluminio



DISTRIBUCION DE LA PLANTA EXPERIMENTAL : ANODIZADO DEL ALUMINIO

fig. No. 30

6.- Secado: en una corriente de aire caliente.

Entre cada paso debe enjuagarse la pieza en agua limpia.

El espesor de las capas fueron obtenidos en los laboratorios de FISA (Fábrica local de perfiles de aluminio).

En la parte preliminar del trabajo experimental, se anodiza haciendo variar los parámetros de temperatura, concentración del electrolito, densidad de corriente y tiempo de exposición. A continuación se especifican los rangos de cada una.

2.4.1 Temperatura

Las siguientes condiciones fueron mantenidas:

Densidad de Corriente:	1.5 A/dm ²
% electrolito:	15% ácido sulfúrico
Tiempo:	45 minutos
Temperatura:	Variable: 10, 15, 20 y 30°C.

2.4.2 Concentración del Electrolito

Las siguientes condiciones fueron mantenidas:

Densidad de Corriente:	1.5 A/dm ²
------------------------	-----------------------

Temperatura:	20°C
Tiempo:	45 minutos
% electrolito:	5, 10, 15, 20, y 25 % de ácido sulfúrico.

2.4.3 Densidad de Corriente

Las siguientes condiciones fueron mantenidas:

Temperatura:	20°C
Tiempo:	45 minutos
% electrolito:	15% ácido sulfúrico
Densidad de Corriente:	Variable: .75; 1; 1.25; 1.50; 2 y 3 A/dm ²

2.4.4 Tiempo

Las siguientes condiciones fueron mantenidas:

% electrolito:	15% ácido sulfúrico
Densidad de corriente:	1.5 A/dm ²
Temperatura:	20°C
Tiempo:	Variable: 10, 20, 30, 45, 60, 120 minutos.

En la siguiente sección se determinan los espesores obtenidos con cada uno de estos parámetros y los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión y porosidad.

2.5 CONTROL DE ANODIZADO DEL ALUMINIO

2.5.1 Espesor de la Capa Anódica

A continuación se enlistan los espesores de la película que fueron medidos directamente sobre el recubrimiento utilizando un filmeter de los laboratorios de una fábrica local de perfiles, dicho filmeter es de igual característica al que se muestra en la Fig. N° 32.

La norma ASTM B244-68 fue empleada y describe la metodología de la prueba para medir el espesor de recubrimientos anódicos sobre aluminio con instrumentos de corrientes de EDDY.

RESULTADOS

TABLA XIII

PRUEBA: Espesor de la Capa Anódica
VARIABLE: Temperatura del Electrolito

TEMPERATURA	Nº PROBETA	ESPESOR (micras)
10	1	16.5
	2	22.8
	3	21.5
15	4	24.5
	5	21.5
20	6	20
	7	20.3
30		17.5
		17.5

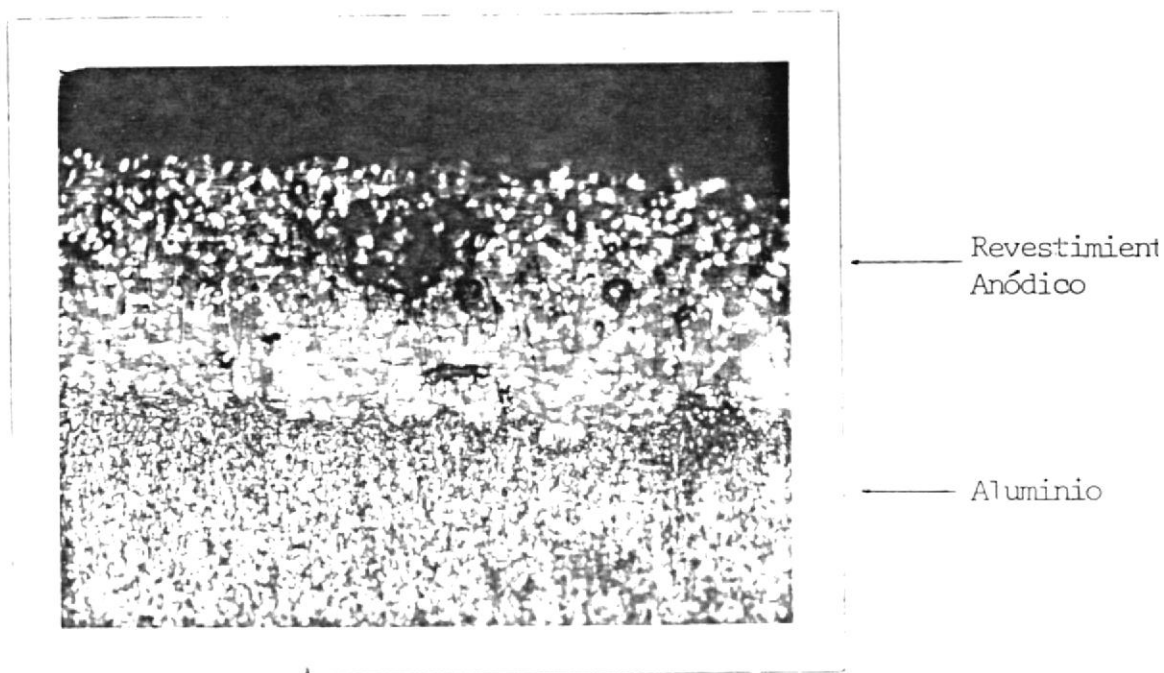


Fig. N° 31.- Corte Transversal de un Revestimiento anódico de la Aleación 2S anodizada a 10°C durante 120 minutos, en H_2SO_4 al 15% y 1.50 A/dm^2 , 40 micras.

(400x)



Fig. N° 32 - Filmeter para la Determinación de Espesores

TABLA XIV

PRUEBA: Espesor de la Capa Anódica

VARIABLE: Concentración del Electrolito

% ELECTROLITO	Nº PROBETA	ESPESOR (micras)
5	1	15.20
	2	20
10	3	16
	4	19
15	5	25
	6	24
20	7	22.8
	8	20.3
25	9	17.8
	10	20

TABLA XV

PRUEBA: Espesor de la Capa Anódica

VARIABLE: Densidad de Corriente

DENSIDAD DE CORRIENTE (A/dm ²)	Nº PROBETA	ESPESOR (micras)
.75	1	10.20
	2	---
	3	13.8
1	4	---
	5	14
1.25	6	14
	7	19
1.50	8	17
	9	19
2	10	26
	11	26
3	12	26.5
	13	30

TABLA XVI

PRUEBA: Espesor de la Capa Anódica

VARIABLE: Tiempo de Exposición

TIEMPO (minutos)	Nº PROBETA	ESPESOR (micras)
10	1	2.5
	2	1.2
20	3	10.5
	4	--
	5	12.5
	6	11
45	7	22
	8	24
60	9	24
	10	24
120	11	40

Otro método para medir el espesor de la capa anódica fue empleado, y es el que se conoce como voltaje de ruptura. Este método consiste en determinar el voltaje al cual se rompe la capa anódica; estas pruebas fueron realizadas en los laboratorios de la G.E. (USA), en donde el mínimo permitido es de 300 V., en la Tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos:

TABLA XVII

PRUEBA: Espesor de la Capa Anódica

METODO: Voltaje de Ruptura

Variable: Tiempo de Exposición

Nº Muestra	Tiempo de Anodizado (minutos)	Voltaje de Ruptura (Voltios)	Espesor (micras)
1	45	1000	22
2	30	800	12.5
3	20	250	10.5
4	10	230	2.5

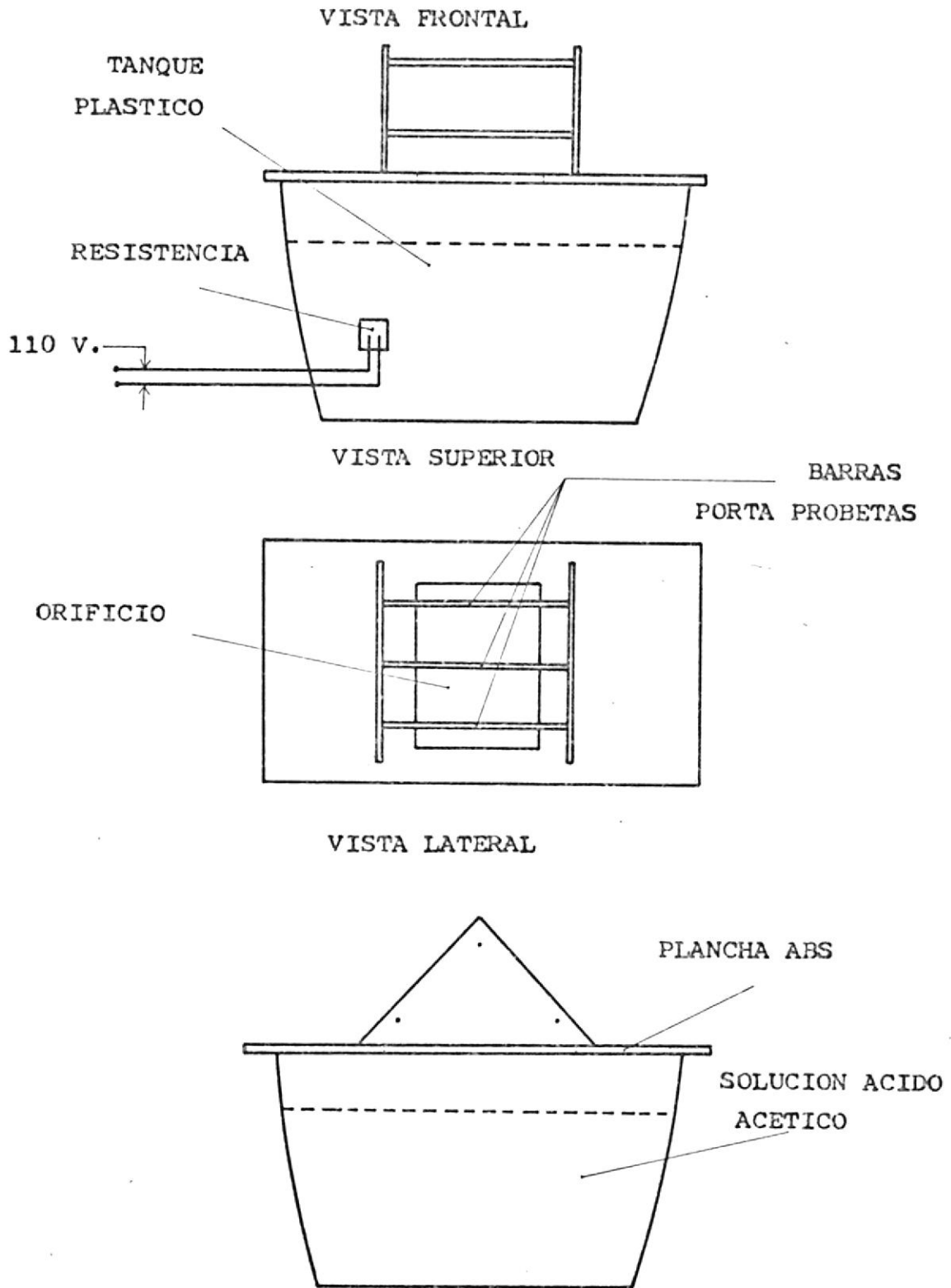
2.5.2 Resistencia a la Corrosión

Para el ensayo de corrosión se empleó el equipo de la Fig. N° 33. La solución empleada fue:

Cloruro de Sodio:	5%
Acido Acético:	15%
Diluido en agua:	
Tiempo de exposición:	600 horas (25 días)
Temperatura:	Ambiente

Las probetas fueron pesadas antes y después del ensayo. El equipo empleado para pesar las probetas es de las siguientes características:

Marca: SOLTORIUS
Modelo: 2432
Peso Máximo: 200 gr.
Sensibilidad: .10 mg.



CAMARA EXPERIMENTAL DE ATMOSFERA SALINA. Fig. No. 33

RESULTADOS:

TABLA XVIII

ENSAYO DE CORROSION: CAMARA DE ATMOSFERA
SALINA

VARIABLE: TIEMPO DE EXPOSICION

Nº . PROBETA	PERDIDA DE PESO POR AREA		TIEMPO DE ANODIZADO (minutos)
	mg/dm ²	mdd*	
1	21.8	.872	10
2	30.2	1.208	20
3	32.0	1.28	30
4	32.9	1.316	45
5	40.3	1.612	60

* mdd OPTIMO: 1.50

TABLA XIX

ENSAYO DE CORROSION: CAMARA DE ATMOSFERA SALINA

VARIABLE: TEMPERATURA DE ANODIZADO

Nº PROBETA	PERDIDA DE PESO POR AREA mg/dm ²	mdd	TEMPERATURA DE ANODIZADO (°C)
1	120.4	4.816	30
2	33.9	1.344	20
3	48.7	1.944	15
4	55.73	2.229	10

TABLA XX

ENSAYO DE CORROSION: CAMARA DE ATMOSFERA SALINA

VARIABLE: DENSIDAD DE CORRIENTE

Nº PROBETA	PERDIDA DE PESO POR AREA mg/dm ²	mdd	DENSIDAD DE CORRIENTE A/dm ²
1	15.4	.66	.75
2	17.5	.70	1.0
3	40.65	1.63	1.25
4	44.4	1.78	1.50
5	47.1	1.88	2.0
6	48.3	1.93	2.25

Un segundo método fue empleado para medir la resistencia a la corrosión de las capas anódicas. Este método consiste en medir el tiempo en que la gota de la siguiente solución:

Dicromato potásico	3 gr.
Acido Clorhídrico (densidad 1.19)	25 ml.
Agua	75 ml.

cambia de color del rosado al verde. Para un aluminio desprovisto de una capa de óxido, el cambio de color es casi instantáneo.

RESULTADOS:

TABLA XXI

ENSAYO DE CORROSION: TIEMPO STANDARD DE LA GOTA

VARIABLE: Tiempo de Exposición

Nº PROBETA	TIEMPO EN MINUTOS QUE DEMORA EN CAMBIAR DE COLOR LA GOTA	TIEMPO DE ANO- DIZADO (Mins.)
1	6	10
2	10	20
3	9	60
4	8	30
5	10	45
6	16	120

TABLA XXII

ENSAYO DE CORROSION: TIEMPO STANDARD DE LA GOTA

VARIABLE: Densidad de Corriente

Nº PROBETA	TIEMPO EN MINUTOS QUE DEMORA EN CAMBIAR DE COLOR LA GOTA	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/dm ²)
1	15	3
2	18.5	2
3	13	3
4	22	2
5	15	.75
6	17	.75

2.5.3 Evaluación de la Porosidad

La prueba para medir la porosidad de las probetas consistió en:

1.- Inmersión de las probetas en una solución de ácido nítrico al 50% diluido en agua desmineralizada, durante 10 minutos y a temperatura ambiente.

2.- Enjuague en agua desmineralizada.

3.- Secada a 110°C y durante 30 minutos:

Equipo utilizado:	HORNO ELECTRICO
Marca:	CENCO
Catálogo N°	95472-16
Corriente:	110 V/60 Hz
Potencia:	1.000 Watts.

4.- Peso de las Probetas

5.- Inmersión de las probetas durante 120 minutos en una solución de nitrato de plomo (solución saturada).

6.- Secado de las probetas a temperatura ambiente

7.- Peso de las probetas

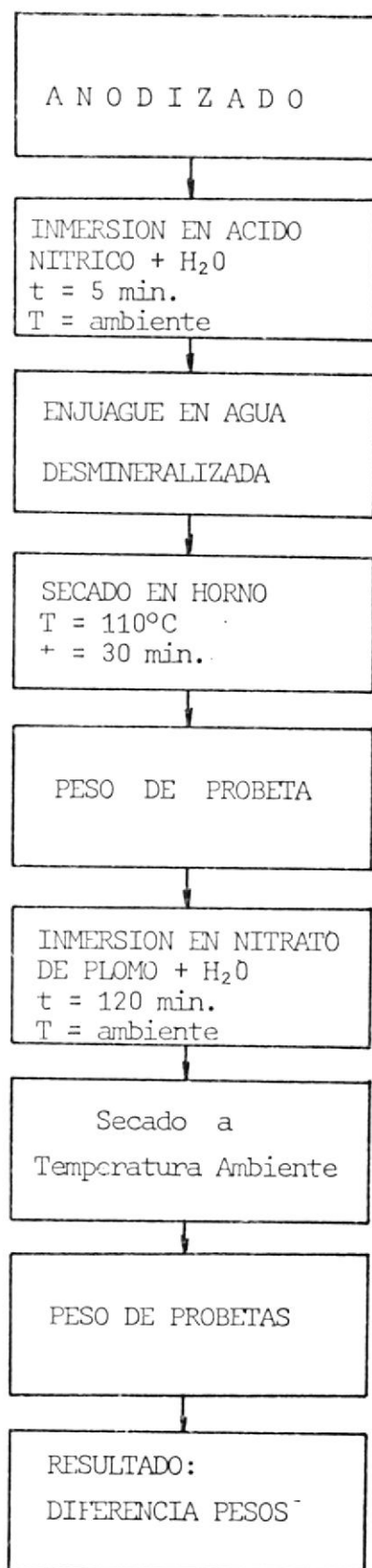


Fig. Nº 34. - Flujo-Grama para Evaluación de la Porosidad

En las siguientes Tablas se muestran los resultados obtenidos:

TABLA XXIII

ENSAYO: EVALUACION DE LA POROSIDAD

VARIABLE: Temperatura de Trabajo

Nº de PROBETA	AUMENTO DEL PESO/AREA (mg/dm ²)	TEMPERATURA °C
1	13.8	20
2	13	15
3	18.4	30
4	12.7	10

TABLA XXIV

ENSAYO: Evaluación de la Porosidad

VARIABLE: Tiempo de Exposición

Nº PROBETA	AUMENTO DEL PESO/AREA (mg/dm ²)	T I E M P O (minutos)
1	19	60
2	14.7	45
3	10.7	20
4	9.5	30
5	7.5	10

TABLA XXV

ENSAYO: EVALUACION DE LA POROSIDAD

VARIABLE: Densidad de Corriente

Nº PROBETA	AUMENTO DEL PESO/AREA (mg/dm ²)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/dm ²)
1	20.95	1.5
2	17.5	1.25
3	12.2	1
4	9.3	.75

TABLA XXVI

ENSAYO: EVALUACION DE LA POROSIDAD

VARIABLE: Concentración del Electrolito

Nº PROBETA	AUMENTO DEL PESO/AREA (mg/dm ²)	CONCENTRACION DEL ELECTROLITO (% H ₂ SO ₄)
1	15	5
2	14.5	10
3	21.5	15
4	23.9	20
5	23.85	25

Cálculo del valor Óptimo de la Absorbilidad de las
Capas Anódicas.-

De la literatura existente se obtiene, que para una buena penetración de los colorantes en el interior de los poros de las capas de óxido, se necesita como mínimo un 15% de absorbilidad de las capas, bajo este criterio, el valor óptimo de masa absorbida (mg) por área (dm^2) por las capas anódicas es de 13.60 mg/dm^2 , partiendo de las siguientes consideraciones:

- Concentración del electrolito: 20% H_2SO_4
- Temperatura: 10°C
- Densidad de corriente: 1.2 A/dm^2
- Tiempo: 20 minutos
- Espesor: 20 micras
- Número de poros/ cm^2 : 5.3×10^{10}
- Diámetro de los poros: 330Å
- Absorbilidad: 15%
- VALOR OPTIMO: 13.60 mg/dm^2

TABLA XXVII

VARIACION DEL VOLTAJE DURANTE EL PROCESO

VARIABLE	LECTURA	VOLTAJE (V)
Densidad de Corriente (A/dm ²)	.75	14
	1.0	14
	1.25	16
	1.50	18
	2.0	18
	3.0	17.5
Temperatura (°C)	10	20
	15	18
	20	16
	30	12
Tiempo (minutos)	10	17.5
	20	17.5
	30	17.5
	45	18.0
	60	18
	120	17.5
Concentración del Electrolito (%) H ₂ SO ₄	5	23.5
	10	22
	15	17.5
	20	14.5
	25	13.8

CAPITULO III

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Un análisis final del proyecto en la parte de investigación, ha dado resultados satisfactorios demostrando que la técnica empleada en la parte experimental fue de lo más acertada. En base a ello, detallaremos a continuación los resultados obtenidos en los ensayos de medición del Espesor, Corrosión y Porosidad de las capas anódicas sobre aluminio 2S en ácido sulfúrico con corriente c.c.

La Fig. N° 35 relaciona el efecto de la temperatura, concentración del electrolito, densidad de corriente y tiempo, sobre el espesor de las capas anódicas y que fueron obtenidas experimentalmente en laboratorio, (Tablas XIII, XIV, XV, XVI). La velocidad de formación de las capas anódicas sobre aluminio es el resultado de dos velocidades: de oxidación y disolución. Si $V_o > V_d$ significa un aumento de espesor. Refiriéndonos a la figura antes mencionada, vemos que se obtiene un máximo de 24.5 micras a los 16°C; para temperaturas mayores el espesor tiende a disminuir puesto que la velocidad de disolución actúa en forma exponencial, y sobre la velocidad de oxidación es prácticamente nula. También, el crecimiento del espesor

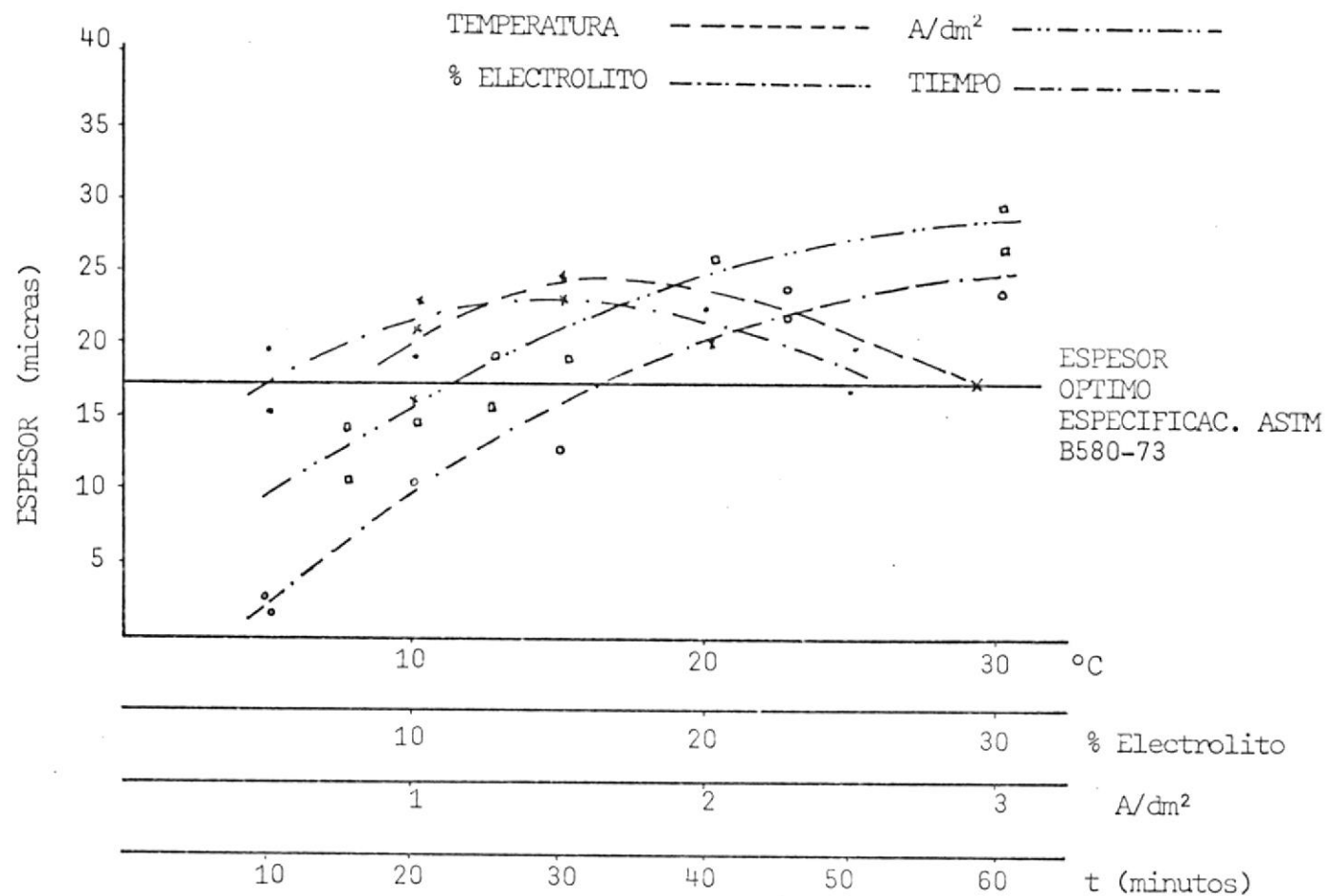


Fig. Nº 35. Efecto de la Temperatura, % Electrolyte, Densidad de Corriente, y Tiempo sobre el Espesor. (micras)

queda limitado por un aumento de la temperatura que llega a ser intenso en la base de los poros de la capa formada, siendo la base de los poros la parte más estrecha y por lo tanto resulta que el intercambio de calor es difícil.

Haciendo variar la concentración del electrolito, se obtiene un máximo de espesor al 20% de H_2SO_4 con un espesor de 22.8 micras; para mayores concentraciones, la capa de óxido disminuye por cuanto es menor la velocidad de oxidación, y siendo la velocidad de disolución una función lineal creciente de la concentración, lo que hace aumentar con ello la velocidad de disolución. En la misma Fig. N° 35 se obtiene un máximo espesor de filma los $2A/dm^2$ con 26 micras de espesor, aumentando la densidad de corriente se consigue aumentar proporcionalmente la velocidad de oxidación; en realidad la densidad de corriente no debería afectar en nada la velocidad de disolución, pero una gran intensidad trae consigo un aumento de temperatura causado por la concentración de corriente en los poros, generado por el efecto Joule.

En cuanto al tiempo de exposición, se obtiene 24 micras a los 60 minutos. Podemos decir que cuanto más dura el tratamiento, mayor es el espesor de la capa; pero por el contrario, se logra aumentar la velocidad de disolución, por cuanto al aumentar la capa se incrementa la resistencia y por el efecto Joule se sube la temperatura del baño, incrementando indirectamente la velocidad de disolu -

ción. Se determina que la velocidad de crecimiento de la capa, no es afectada hasta después de alrededor de 3 horas; después de esto, la velocidad de disolución se iguala a la velocidad de oxidación; y la curva del espesor tiende hacia una asíntota, y el crecimiento se hace nulo.

De los cuatro parámetros estudiados, se obtienen los siguientes espesores:

Temperatura (15°C): 24.5 micras

Densidad de corriente (2A/dm): 26 micras

Tiempo (60 minutos): 24 micras

Concentración del electrolito (20%): 22.8 micras

Estos espesores obtenidos cumplen con la norma B-580 de la ASTM del tipo B, clase I arquitectónico con 17,5 micras de espesor como mínimo, utilizado en fachadas para exteriores y para usos marinos.

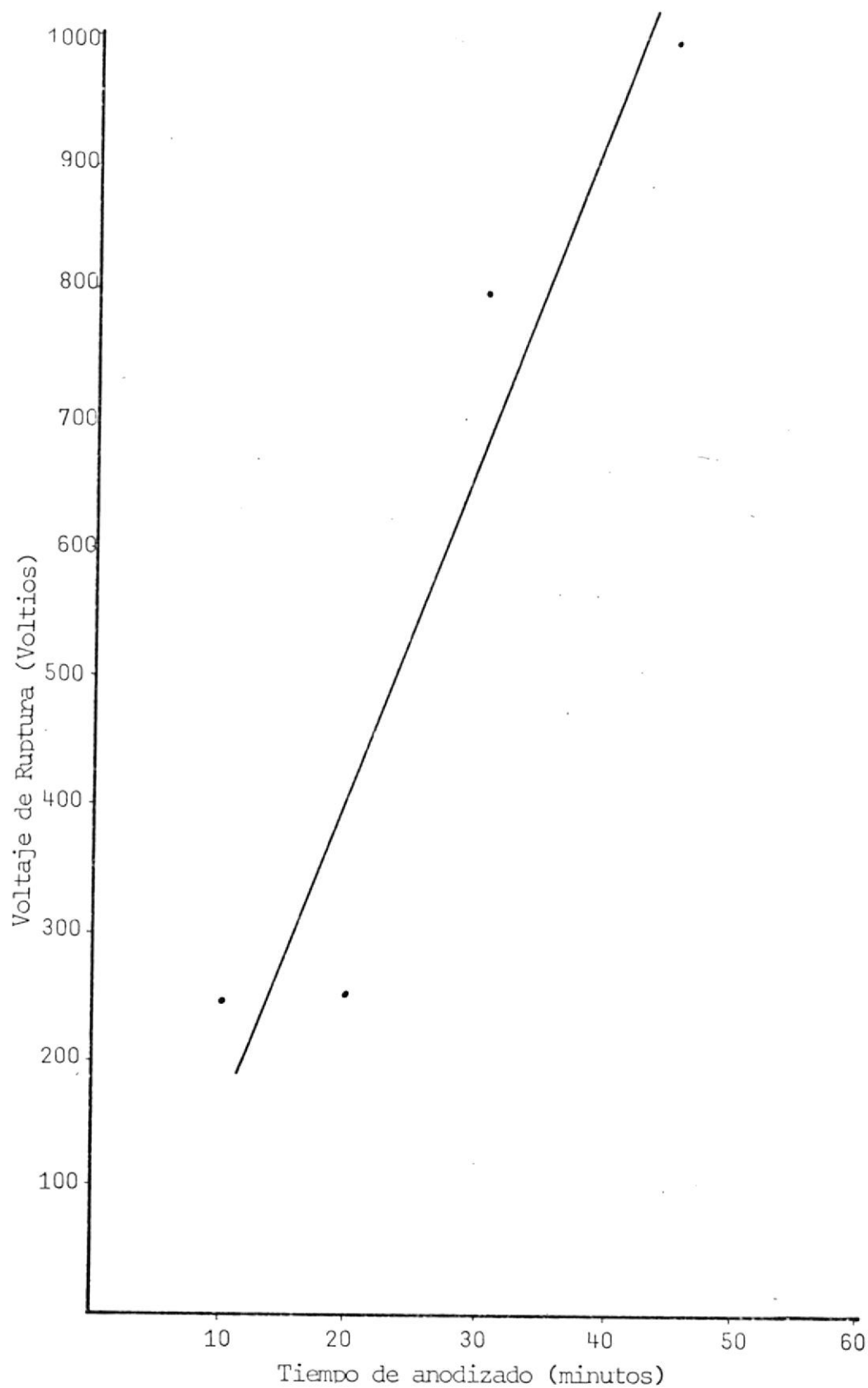
Un segundo método para evaluación del espesor se muestra en la Fig. N° 36 en donde se recomienda como mínimo un voltaje de ruptura de 300 V. que es la recomendada como norma de control de calidad de la General Electric para recubrimientos sobre aluminio con capas anodizadas. Se encuentra que pasan la prueba la mayoría de las muestras obtenidas anodizadas en ácido sulfúrico haciendo variar el tiempo.

El siguiente ensayo consistió en evaluar la resistencia a la corrosión de las capas anodizadas en H_2SO_4 , haciendo variar los siguientes parámetros: temperatura, tiempo y densidad de corriente, dando como resultado el gráfico de la Fig. N° 37. Se puede observar un incremento de pérdida de peso por área con el aumento de la temperatura de trabajo: a mayor temperatura del electrolito mayor porosidad con disminución del espesor de la capa debido al aumento de la velocidad de disolución. A temperaturas más bajas, disminuye también la resistencia a la corrosión, siendo probable a que los poros sean de mayor diámetro y resultan más permeables a los agentes corrosivos. También se observa un incremento de pérdida de peso por área al aumentar el tiempo de exposición ya que aumenta la velocidad de disolución agrandándose el diámetro de los poros.

Al aumentar la densidad de corriente, la resistencia a la corrosión de la capa decrece por cuanto se aumenta la concentración de corriente en los poros, causando un incremento de temperatura por el efecto Joule.

Según Tomashov y Tyukina, recomienda un máximo de 1.5 mdd o 38.8 mg/dm^2 pérdida de peso/área para ensayos de corrosión en cámara salina para aluminio anodizado en ácido sulfúrico. Aplicando este criterio en la Fig. N° 37, se encuentra que pasan la prueba hasta las anodizadas a 55 minutos de exposición como mínimo; para las anodizadas a

Fig. N° 36.- Efecto del Voltaje de Ruptura debido al Tiempo de Anodizado. 20°C, 1.5 A/dm², 15% H₂SO₄



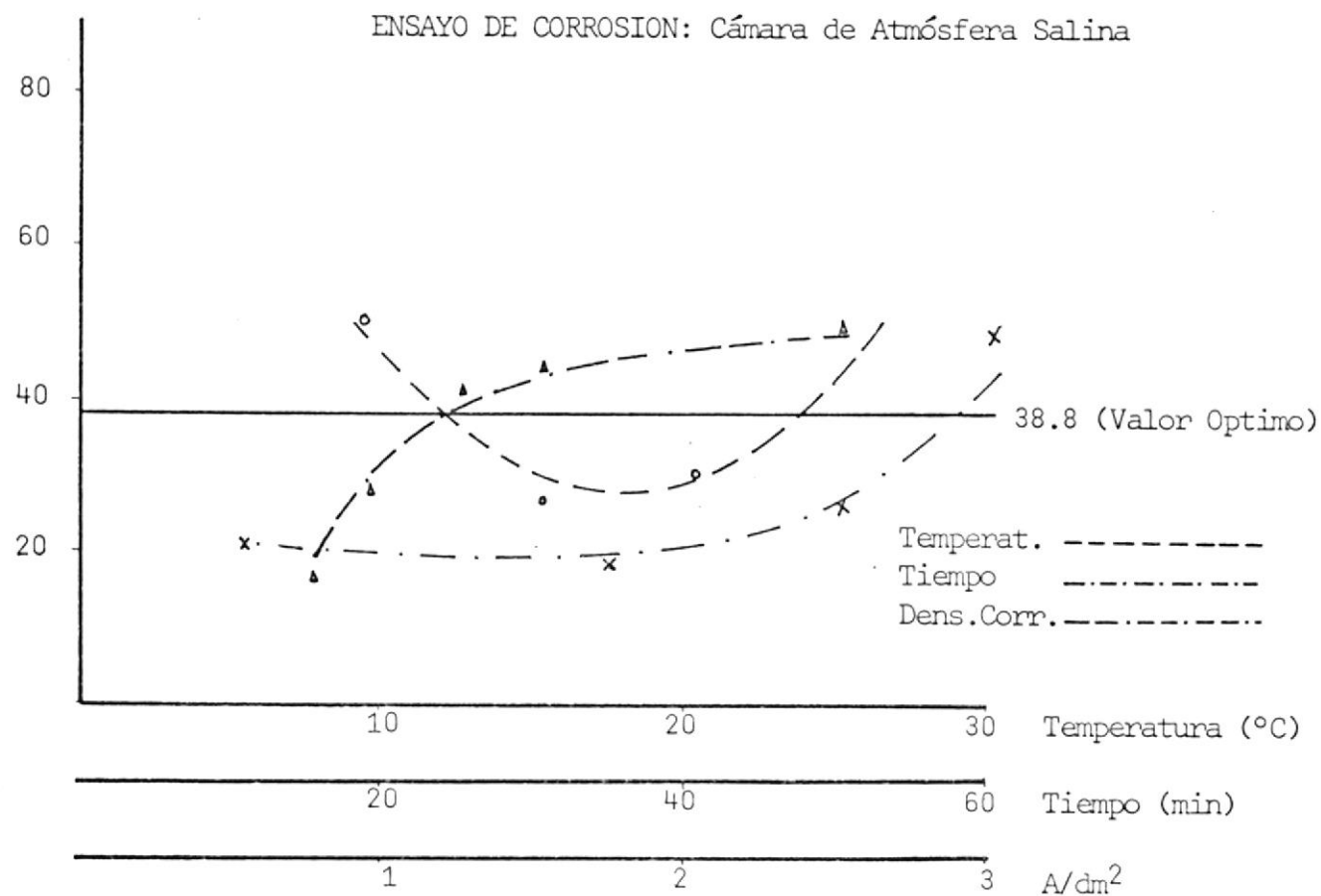


Fig. Nº 37.- Pérdida de Peso sobre Temperatura, Tiempo y Densidad de Corriente, anodizando Aluminio 2S. Tiempo Exposición: 600 horas, en Cámara Salina. Solución: Cloruro de Sodio 5%; Acido Acético 15% en agua.

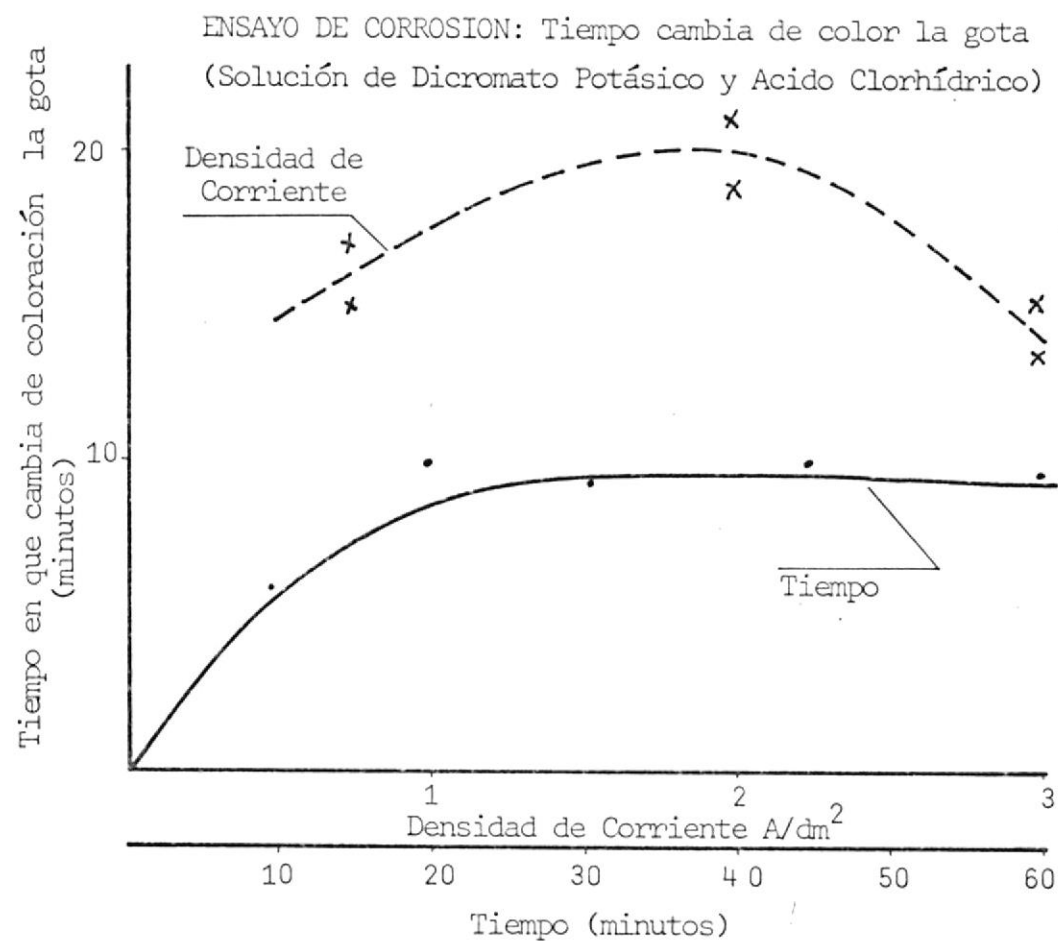


Fig. Nº 38.- Efecto de la Densidad de Corriente (A/dm^2) y Tiempo de Exposición (minutos) sobre la Corrosión. Método: Tiempo en que cambia de color la Gota (Dicromato Potásico y Acido Clorhídrico).

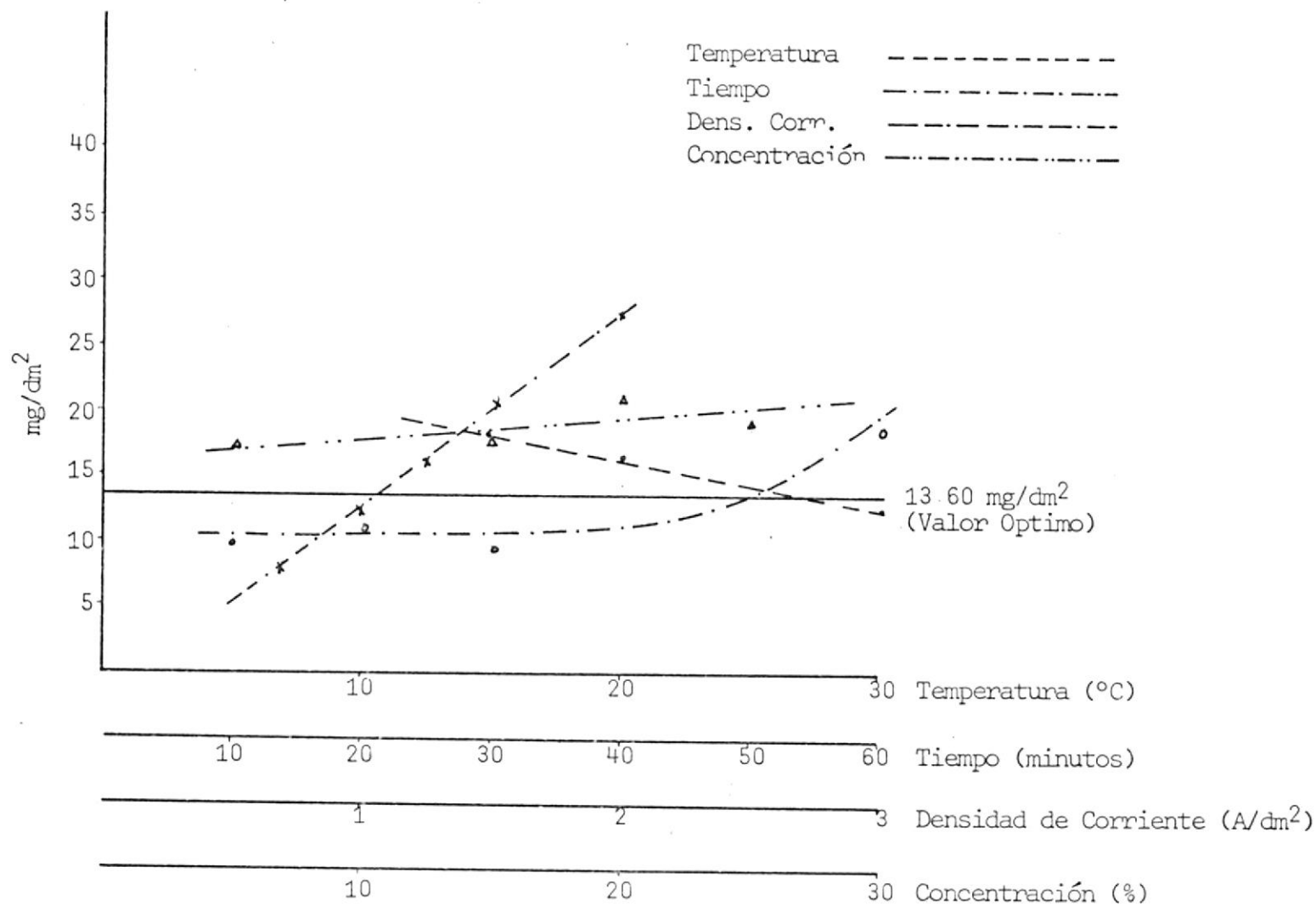


Fig. Nº 39.- Efecto de la Temperatura, Tiempo, Concentración y Densidad de Corriente sobre la Porosidad.

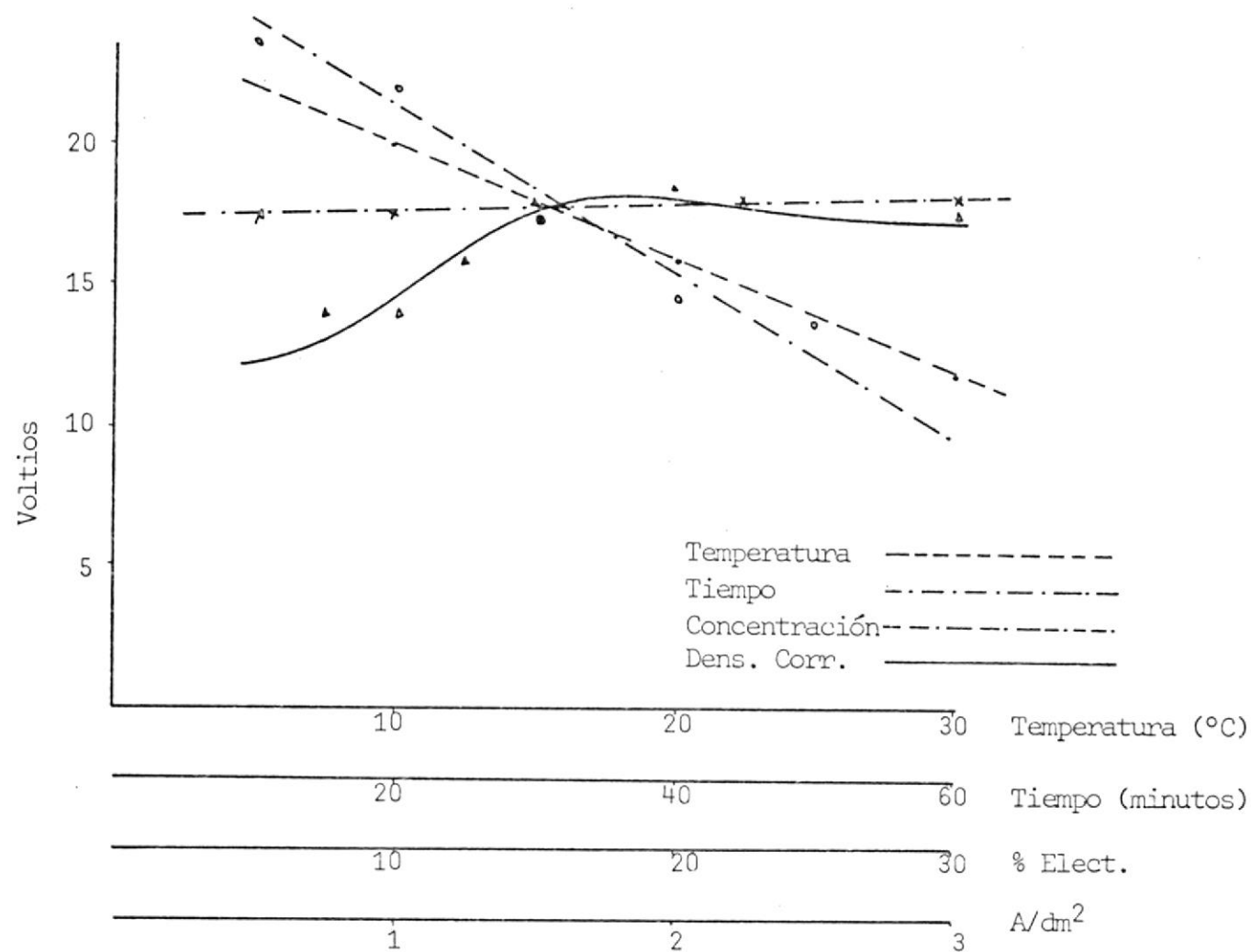


Fig. Nº 40.- Variación del Voltaje Durante el proceso en función de: Temperatura, Tiempo, Concentración del Electrolito y Densidad de Corriente.

diferentes temperaturas, únicamente sobresalen las anodizadas dentro del rango de 12 y 22°C; y para densidades de corriente variable, las superiores a 1.25 A/dm².

Nos atrevemos a decir que los recubrimientos realizados en FISA (Fábrica local de perfiles de aluminio anodizado), no cumplen a cabalidad con las condiciones pre-establecidas para cubrimientos sobre aluminio, por cuanto se ha encontrado que los espesores raramente sobrepasan las 8 micras en recubrimientos al natural. Hay que discutir este problema considerando otro aspecto, que es el de corrosión de las piezas expuestas a climas muy severos, como por ejemplo: ambientes salinos. Se ha presentado en los edificios altos del balneario de Salinas, reclamos por parte de los propietarios, por cuanto en los ventanales de aluminio presentaban signos de corrosión al poco tiempo de ser instalados. En cambio, no se presentó ningún problema en los perfiles utilizados en la construcción del Edificio del Banco Central en Guayaquil, debido a que el espesor fue aumentado a 20 micras a pedido de los constructores, habiendo FISA corregido el espesor subiendo la densidad de corriente y el tiempo de exposición.

Los requerimientos principales de una película anódica para poder ser teñida, y que debe ponerse una atención especial son: espesor y porosidad del recubrimiento.

Después de la oxidación en ácido sulfúrico, el aluminio ha quedado cubierto por una película porosa que es fuertemente absorbente y que se mancha rápidamente en contacto con aceite, grasas o materias colorantes. La intensidad del color depende de la cantidad de colorante que toma el recubrimiento.

La Tabla XXIII o la Fig. N^o 39, ponen de manifiesto el efecto de la temperatura sobre la porosidad, en que sobrepasa a partir de los 28°C el valor óptimo de porosidad. La Tabla XXIV, relaciona el tiempo de exposición, en donde el valor óptimo necesario es obtenido pasando los 48 minutos. En cambio, en la Tabla XXV, se muestra el efecto de la densidad de corriente sobre la porosidad en donde se obtiene el valor óptimo después de 1 A/dm², aumentando grandemente la porosidad.

La concentración del electrolito de la Tabla XXVI actuando sobre la porosidad es aumentada subiendo la concentración, obteniéndose valores superiores al valor óptimo. Podemos decir que la porosidad de las capas aumenta si se incrementa el tiempo de exposición, la densidad de corriente, y la concentración del electrolito. Se obtiene el mismo efecto si se reduce la temperatura de trabajo.

La Tabla XXVII o la Fig. N^o 40 muestran la variación del voltaje durante el proceso, en función de los siguientes

parámetros estudiados: temperatura, concentración, densidad de corriente y tiempo.

CAPITULO IV

C O N C L U S I O N E S

De los trabajos sobre anodizados en aluminio que han sido publicados demuestran que no existe una sola teoría generalmente aceptada. Las teorías sostenidas por varios investigadores no siempre han tenido una confirmación experimental y no explican todos los fenómenos que caracterizan el proceso.

Así mismo el presente trabajo lo hemos hecho por tres razones principales: primero, desvelar y conocer el proceso sobre todo en nuestros días, en que es más estricto el sentido de propiedad industrial y no se presentan facilidades para conocer el proceso en todos sus detalles; segundo, porque los fabricantes locales no brindan ninguna atención para mejorar la calidad final de sus productos anodizados, no cumpliendo con las especificaciones mínimas de las normas en cuanto al espesor del recubrimiento: 5-10 micras para decoración, 10-15 micras para usos en interiores y 15-25 micras para intemperie severa y resistencia al desgaste. Los fabricantes locales utilizan espesores comprendidos entre 4-8 micras y resultan no recomen-

mendables en ambientes muy severos: como el de ciudades junto al mar; y tercero, las fábricas locales de equipos de refrigeración no dan el tratamiento especial de anclaje para cubrir al metal-base, limitándose únicamente al enjuague en agua caliente y seguidamente la aplicación de pintura. Este tratamiento por el contrario, no brinda ningún tipo de adherencia para evitar el posterior desprendimiento del recubrimiento y desconocen que las capas obtenidas por oxidación anódica constituyen una excelente base para lacas, pinturas, resinas, etc.

De los resultados obtenidos en la parte experimental son interesantes los siguientes puntos:

- 1.- Evitar durante el proceso trabajar a temperaturas elevadas, por cuanto se obtienen capas de baja protección anticorrosivas, debido a un aumento exponencial de la velocidad de disolución.
- 2.- Las capas anódicas obtenidas con una densidad de corriente mayor, sufren un aumento de porosidad, también la porosidad aumenta con la temperatura y el tiempo de exposición.
- 3.- Por cuya razón, las capas anódicas sirven para bases de pinturas, barnices, etc., mejorando su adherencia.

- 4.- No debe suponerse que los espesores más gruesos son mejores protectores y que aumentan la resistencia a la corrosión, pues ésta disminuye debido a que la humedad se filtra por el efecto de capilaridad, producido por el agrietamiento de los poros.
- 5.- El espesor se aumenta, disminuyendo la temperatura y la concentración y aumentando la densidad de corriente, por cuanto se incrementa la velocidad de oxidación y se disminuye la velocidad de disolución.
- 6.- El voltaje de trabajo se incrementa bajando la temperatura del electrolito y también bajando la disolución, y subiendo la densidad de corriente junto con el tiempo de reacción.

RECOMENDACIONES

- 1.- Se debe tener mucho cuidado en la preparación de la pieza para anodizar, en especial el enjuague entre cada paso durante el proceso.
- 2.- La densidad de corriente debe ser calculada con una gran exactitud, para mantener una densidad de corriente específica.
- 3.- En lo posible mantener la temperatura de trabajo den-

tro del rango recomendado.

- 4.- Y en forma general, cumplir todas las recomendaciones, normas y consejos escritas en el presente trabajo, con lo que puede obtenerse un buen anodizado.

ANEXO A

ESCALA DE DUREZA DE MOHS

- 1.- Talco
- 2.- Yeso
- 3.- Espato Calcáreo
- 4.- Espato Fluor (Fluorita)
- 5.- Apatita
- 6.- Feldespato
- 7.- Cuarzo
- 8.- Topacio
- 9.- Zafiro
10. Diamante

- Aleación de Aluminio 110 99 Al min.

Designación antigua: 2S 0.20 Cu

- Aleación de Aluminio 6063 0.7 Mg

Designación antigua: 63S 0.4 Si

B I B L I O G R A F I A

1. FEDOTIEV-GRILIJES, Electropulido y Anodizado de Metales, GILI, Barcelona, 1972, 270 p.
2. WERNICK-PINNER, Acabado y Tratamientos Superficiales del Aluminio, y sus Aleaciones, River, Madrid, 1961, 607 p.
3. LLORCA, Anodizado y Coloración del Aluminio, CEDAL, Barcelona, 1966, 19 p.
4. REDACCION DE PINTURAS Y ACABADOS INDUSTRIALES, Tratamiento y grabado químico del aluminio, CEDAL, Barcelona, 1965, 46 p.
5. MASSUET, Construcción y empleo de bastidores en galvanotecnica, CEDAL, Barcelona, 1966, 31 p.
6. GENERAL ELECTRIC, Anodizado, 1965, 61 p. 87 p.
7. GRUPO PECHINY, Enciclopedia del Aluminio, Eyrolles, París, 1966.
8. KISSIN, The Finishing of Aluminum, Reinhold, New York, 1963, 240 p.

9. LIZARBE, Tratamientos Superficiales del Aluminio: Algunas consideraciones sobre la Corrosión del Aluminio, CENIM, Barcelona, 1972, 7 p.
10. LIZARBE, Tratamientos Superficiales del Aluminio, Control de la Película Anódica, CENIM, Barcelona, 1972, 7 p.
11. L'ALUMINUM, Eyrolles, París , 1966, 57 p.
12. JUTZ-SCHARKUS, Tablas para la Industria Metalúrgica, Reverté, Barcelona, 1979, 161 p.