



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA
SUSTITUCIÓN DE ÁCIDO CRÓMICO EN EL
PROCESO DE ANODIZADO”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. JULIO CÉSAR AVALOS YÉPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Junio de 2014.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: Julio César Avalos Yépez

DIRIGIDA POR: Dra. Julieta Torres González

SINODALES

Dr. René Antaño López

Presidente

Dr. Federico Castañeda Zaldívar

Secretario

Dr. José Santos Cruz

Vocal

RESUMEN

El anodizado crómico es un tratamiento superficial utilizado para proteger al aluminio, y es muy utilizado en la industria aeroespacial, ya que con este tratamiento se logra proteger a las aleaciones de aluminio contra la corrosión, permitiendo a la vez guardar funcionalidad de la pieza y/o los ensambles que son tratados con él. Sin embargo, el Cromo VI presente en el baño está catalogado como un carcinógeno siendo limitado y prohibido por organismos como la ECHA y la EPA, por lo que es necesario buscar alternativas de baños de anodizado para generar propiedades similares o superiores a las proporcionadas en el anodizado crómico mediante la combinación de dos ácidos fuertes, que es la propuesta de este trabajo de tesis.

El presente trabajo fue desarrollado mediante las etapas descritas a continuación:

- Caracterización electroquímica de la corrosión del anodizado crómico.
- Obtención de los anodizados de las combinaciones base ácido sulfúrico con Cr_2O_3 , H_3PO_4 y HClO_4 y su caracterización de la corrosión por vía electroquímica y cámara de niebla salina siguiendo el procedimiento ASTM B117 – 11.
- Selección y caracterización superficial de las mejores respuestas de los bloques, para finalmente seleccionar la mejor combinación del baño de anodizado.

Se evaluó la corrosión de una muestra de referencia de anodizado crómico mediante técnicas electroquímicas, obteniendo los índices de rugosidad y las microscopias SEM correspondientes para determinar el espesor y caracterizar la superficie. Posteriormente se procedió a la obtención de las piezas de los anodizados mediante un diseño experimental 2^{6-2} ; y caracterizar la corrosión de estos anodizados por vía electroquímica con las técnicas de Impedancia Electroquímica y Ruido electroquímico; así también mediante la realización de la prueba en cámara de niebla salina ASTM B117 – 11.

Se seleccionaron las mejores muestras y se realizaron de nuevo los anodizados a esas condiciones para caracterizar superficialmente en SEM, determinar los espesores de película y su índice de rugosidad, así también las corrientes de corrosión y corrientes de ruido.

Se realizó la comparación de las respuestas de corrosión de Impedancia electroquímica y Ruido electroquímico contra el anodizado de referencia, así también de los índices de rugosidad obtenidos de las piezas; determinando que existe un mejor comportamiento para dichas respuestas, semejantes a las del anodizado crómico, en la combinación del baño $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

- Los índices de corrientes de corrosión se encuentran en órdenes de magnitud 10^{-6} A o menores siendo similar y/o mejores que el de la referencia de igual forma las corrientes de ruido presentadas en órdenes de 10^{-8} A se encuentran cercanas a la referencia.
- El uso de Cr III favorece una mejor formación de la película anódica reflejándose en su espesor de película, y también a una mejor respuesta a la corrosión en comparación con el H_3PO_4 y el HClO_4 .
- Se observó que al combinar diversos ácidos fuertes a concentraciones bajas comparadas con las utilizadas en los baños comunes se obtienen recubrimientos anódicos de buena calidad.

ABSTRACT

Chromic acid anodizing is a surface treatment used to protect the aluminum, it's widely used in the aerospace industry, because this treatment can protect aluminum alloys from corrosion, also enabling saving the functionality of the part and / or the assemblies that are treated with it. However Chromium VI present in the bath is listed as a carcinogen being so limited and prohibited by agencies such as the ECHA and EPA. This leads to the objective of this thesis, which is to find an alternative anodizing bath to produce similar or superior properties to those provided in the chromic anodizing by combining two strong acid electrolytes.

The thesis was developed from the steps described below:

- The electrochemical characterization of corrosion of chromic anodizing.
- The obtaining of anodized samples with sulfuric acid combinations of Cr_2O_3 , H_3PO_4 and HClO_4 respectively and their corrosion characterized by electrochemical methods and by Salt Spray (Fog) Testing ASTM B117 – 11.
- The selection of the best responses and their surface characterization and finally the selection of the best combination of the anodizing bath.

Corrosion of a reference sample of chromic acid anodizing was evaluated by electrochemical techniques, its roughness was obtained and SEM was performed to determine the film thickness and surface characterization. Later we proceeded to obtain parts anodized using an experimental design 2^{6-2} ; the corrosion characterization of these anodizes were carried out electrochemically by electrochemical impedance and electrochemical noise, well as too by performing the test in salt spray ASTM B117 – 11.

The best samples were selected and performed again anodizing in these conditions to characterize surface in SEM, determine film thickness and roughness index, as well as the corrosion and noise currents.

The Comparison of the corrosion responses of electrochemical impedance and electrochemical noise against the reference anodized was performed along with the roughness indices obtained of the samples, determining that there is a better performance for these responses, similar to those of chromic anodized in the bath combination $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

- Rates of corrosion currents are in orders of magnitude 10^{-6} A or less being similar and/or better than the reference likewise noise currents orders submitted 10^{-8} are close to the reference.
- The use of Cr III favors a better film formation, as determined by its thickness, and also a better response to corrosion, compared to H_3PO_4 and HClO_4 .
- It was found that by combining two strong acids in low concentrations is possible to obtain good quality anodic coatings compared with those used in the usual baths.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de
la Dra. Julieta Torres González**

DEDICATORIA

Gracias a mis padres, Félix y Dulce, a mis hermanos Omar, Diana y Carlos y a mis sobrinas por el apoyo que y aliento recibidos durante este proceso. Familia los amo y este logro se las dedico a ustedes.

Por último lo dedico a Dios por brindarme fortaleza y vida para cumplir esta meta.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios, a mis padres y a mi hermana Diana por brindarme su ayuda y soporte cuando la necesite.

A mis amigos que me alentaron, desde cerca y desde lejos a no rendirme en mi meta, a personas que me alentaron a aventurarme en estudiar y personas que creían en mí también, como fue Iván Estrada, Olivia Isabel, a muchos otros incontables amigos entre los que puedo mencionar a, J. Luis Estrada, Alma Paola, Gonzalo, Octavio, entre otros muchos otros.

A todas y todos mis amigos de CIDETEQ, por su compañerismo y buenos momentos vividos y por el soporte que me brindaron, en especial a Rubi y a Juan Carlos. A los compañeros del laboratorio y a los del grupo de trabajo también. También a mi roomie Angélica, por su amistad y confianza.

Agradecimiento especial a mi asesora de tesis, la Dra. Julieta Torres por haberme aceptado para trabajar en el proyecto de investigación y tenerme paciencia y orientarme cuando lo necesite.

A mi comité tutorial, los Doctores René Antaño y Federico Castañeda de igual forma por su apoyo y orientación cuando la ocupe. Así también al Dr. Gabriel Trejo por su ayuda. A la vez también a mi revisor externo y sinodal, el Dr. José Santos por tomar parte en la revisión y evaluación de este trabajo.

De igual forma agradezco al Ing. Federico Manríquez por su ayuda en las caracterizaciones, al departamento de servicio encargado del Ing. Vega, y demás involucrados en la finalización de este proyecto muchas gracias.

*Por último a la persona que se tome el tiempo para revisar este trabajo de tesis...
Muchas gracias.*

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. Preparación de la superficie.....	6
2.2. Tratamiento electrolítico de anodizado.....	7
2.3. Otros tratamientos.....	9
2.4. Condiciones de operación.....	11
2.4.1. Anodizado sulfúrico.....	11
2.4.2. Anodizado fosfórico.....	11
2.4.3. Anodizado con ácido oxálico.....	12
2.4.4. Anodizado con ácido crómico.....	12
2.5. Aspectos Ambientales.....	12
3. ANTECEDENTES.....	15
3.1. ANODIZADO SULFÚRICO.....	17
3.1.1. Anodizado con Corriente Alterna.....	20
3.1.2. Efecto de la forma de la corriente.....	21
3.1.3. Aditivos para el electrolito de ácido sulfúrico.....	22
3.2. ANODIZADO FOSFÓRICO.....	23
4. JUSTIFICACIÓN.....	25
5. HIPOTESIS.....	27
6. OBJETIVOS.....	27
6.1. GENERAL.....	27
6.2. ESPECÍFICOS.....	27
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
7.1. Metodología.....	29
7.1.1. Etapa I.....	29
7.1.2. Etapa II.....	29
7.1.3. Etapa III.....	30
7.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ANODIZADO DE ALUMINIO.....	30
7.2.1. Pretratamiento del aluminio.....	30
7.2.2. Proceso de anodizado.....	31
7.2.3. Caracterización por técnicas electroquímicas:.....	33
7.3. ANODIZADO CRÓMICO.....	34
7.4. BAÑOS BASE ÁCIDO SULFÚRICO.....	34
7.4.1. Mezcla de ácido sulfúrico – ácido dicrómico.....	34

7.4.2.	Mezcla de ácido sulfúrico – ácido perclórico.	36
7.4.3.	Mezcla de ácido sulfúrico – ácido perclórico.	38
8.	RESULTADOS	41
8.1.	Caracterización del anodizado Crómico (H_2CrO_4).	41
8.1.1.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	41
8.1.2.	Ruido electroquímico	43
8.2.	Caracterización del anodizado H_2SO_4 - Cr_2O_3	44
8.2.1.	Curvas de polarización lineal.....	44
8.2.2.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	45
8.2.3.	Ruido electroquímico (ECN)	49
8.2.4.	Cámara de niebla salina (ASTM B117 -11)	50
8.3.	Caracterización del anodizado H_2SO_4 - H_3PO_4	51
8.3.1.	Curvas de polarización lineal.....	51
8.3.2.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	52
8.3.3.	Ruido electroquímico (ECN)	55
8.3.4.	Cámara de niebla salina (ASTM B 117 -11)	56
8.4.	Caracterización del anodizado H_2SO_4 - $HClO_4$	56
8.4.1.	Curvas de polarización lineal.....	56
8.4.2.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	56
8.4.3.	Ruido electroquímico (ECN)	60
8.4.4.	Cámara de niebla salina (ASTM B 117 -11)	61
8.5.	Análisis comparativo de las respuestas	61
8.5.1.	Mezcla de Ácido Sulfúrico – Dióxido de Cromo (H_2SO_4 - Cr_2O_3).....	62
8.5.2.	Mezcla de Ácido Sulfúrico – Ácido Fosfórico (H_2SO_4 - H_3PO_4)	63
8.5.3.	Mezcla de Ácido Sulfúrico – Ácido Perclórico (H_2SO_4 - $HClO_4$).....	64
8.6.	Caracterizaciones superficiales.....	66
8.6.1.	Mediciones de Rugosidad.....	66
8.6.2.	Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	67
9.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	73
9.1.	ANÁLISIS DE LOS FACTORES	73
9.1.1.	Bloque 01 Anodizado H_2SO_4 - Cr_2O_3	73
9.1.2.	Bloque 02 Anodizado H_2SO_4 - H_3PO_4	75
9.1.3.	Bloque 03 Anodizado H_2SO_4 - $HClO_4$	77
9.1.4.	Análisis de las mejores condiciones en los bloques de anodizado.....	78
9.1.5.	Condiciones de operación	81

10. CONCLUSIONES	85
11. PERSPECTIVAS.....	87
ANEXOS.....	89
Anexo 1. DATOS DE LOS AJUSTES DE IMPEDANCIAS.....	89
Anexo 1.1. Ajustes de impedancias anodizado $H_2SO_4-Cr_2O_3$.	89
Anexo 1.2. Ajustes de impedancias anodizado $H_2SO_4-H_3PO_4$	90
Anexo 1.3. Ajustes de impedancias anodizado $H_2SO_4 - HClO_4$.....	91
ANEXO 2. INFORMES CÁMARA DE NIEBLA SALINA ASTM B117 – 11.	93
REFERENCIAS	97

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN.

El aluminio es un material que presenta excelente resistencia a la corrosión cuando es expuesto a la atmósfera, esto debido a la formación espontánea de una capa de óxido protectora (alúmina o Al_2O_3) cuando entra en contacto con oxígeno del aire. La capa de óxido pasivante que se forma tiene un espesor entre 2-10 μm y es poco adherente [1], por lo que cualquier método que mejore la adherencia e integridad de esta capa mejora la resistencia a la corrosión.

Existen diversos tratamientos de superficie enfocados para mejorar la resistencia a la corrosión, siendo el anodizado de aluminio el tratamiento más utilizado. El anodizado fue desarrollado para tratar al aluminio, el cual tiene características y propiedades mecánicas, físicas y químicas que lo hace una opción de selección muy adecuada para fabricar productos con determinados requerimientos de diseño. No obstante, muchas de estas características se podrían mejorar a través de un proceso de acabado superficial de anodizado [2], pudiendo así prevenir la corrosión atmosférica en estructuras aeronáuticas, además de ser inhibidor de la corrosión, es de fácil aplicación, aumentando su durabilidad y adherencia.

Algunas de las principales aleaciones de aluminio utilizadas como componentes estructurales en el sector aeroespacial son las aleaciones de la serie 7xxx de alta resistencia mecánica, o las de la serie 2xxx con reconocida mejora en la tenacidad.

Las aplicaciones industriales de estas aleaciones se explican a partir de su microestructura y propiedades fisicomecánicas, por lo que son más usadas en bastidores y piezas del fuselaje de componentes aeronáuticos, donde la resistencia específica también es un factor crítico. Un ejemplo es que entre el 75% y el 80% de un avión comercial está fabricado con estas “aleaciones aeroespaciales” [3].

Existen diversos anodizados dependiendo del ácido utilizado, uno de estos es el anodizado crómico, el cual además de proteger las aleaciones de aluminio de grado aeroespacial contra la corrosión, permite guardar la funcionalidad de la pieza y de los ensambles que son tratados con él [4]. Este proceso fue desarrollado en 1923, y se le

conoce como el proceso Bengough-Stuart de anodizado, documentado con la especificación de la defensa Británica DEF STAN 03-24/3. Éste así como modificaciones posteriores al proceso que se han hecho según las diversas especificaciones, se siguen aplicando en la actualidad debido a las características específicas que proporciona a las piezas tratadas mediante este proceso[5].

Las piezas anodizadas en ácido crómico tiene muchas aplicaciones, dentro de estas aplicaciones se pueden mencionar las enfocadas al sector militar, industriales y decorativos; pero posiblemente la de mayor importancia y que ha mantenido vigente al proceso de anodizado por ácido crómico es su aplicación en la industria aeroespacial.

Los fabricantes más importantes de aviones han utilizado este proceso durante varias décadas, pese a las restricciones cada vez más estrictas sobre el uso de cromo hexavalente (100 gramos por litro en el depósito de anodización).

A pesar de que existen otros procesos de anodización reportados en la literatura por diversos investigadores y/o patentes (anodizado sulfúrico, el anodizado fosfórico, anodizado sulfúrico-fosfórico, anodizado oxálico, anodizado bórico, entre otros) [6-18]; no se ha podido encontrar un sustituto ideal para remplazar por completo al anodizado crómico, puesto que dichos tratamientos reportados no proporcionan las mismas características, que hacen deseable al aluminio anodizado por ácido crómico, para su uso en la industria aeroespacial.

No obstante, los desechos de la anodización con ácido crómico crean un problema con su disposición final, cuya seriedad se encuentra en las regulaciones locales e internacionales para su manejo dada su elevada toxicidad del Cromo Hexavalente (Cr VI), presente en el ácido crómico pues es un producto carcinógeno. En muchos casos es esencial extraer el ácido crómico del efluente antes de que éste pase a los residuos y en algunos casos el ácido crómico puede ser removido para su reutilización [5].

Además en años recientes se ha limitado el uso del cromo VI, ya que ha sido prohibido en Europa [19,20] y en países como Estados Unidos para algunas aplicaciones [21] y

se prevé que será retirado completamente del mercado para las aplicaciones aeroespaciales en años próximos.

Por lo cual, la búsqueda de alternativas para reemplazar el proceso de anodizado cromo continúa, buscando encontrar algún electrolito o combinación de estos que sea capaz de aportar las características que hacen deseable al anodizado cromo para su utilización en sectores específicos de la industria, como la aeroespacial.

MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

Los tratamientos de superficie son utilizados para mejorar las propiedades de los materiales como son la apariencia, las propiedades físicas o mecánicas. Dentro de estos tratamientos se encuentra el anodizado, el cual es un proceso electroquímico de oxidación forzada (conversión electroquímica), por medio del cual el aluminio forma una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre la superficie del sustrato (aluminio), cuando se hace pasar una corriente a través de un electrolito ácido en donde se tienen ánodos de aluminio y cátodos los cuales pueden ser de aluminio u otro material. Uno de los electrolitos que se emplea es el ácido sulfúrico, sin embargo para algunas aplicaciones específicas al sector aeronáutico se emplea el ácido crómico. Otro electrolito utilizado es el ácido oxálico (aplicaciones limitadas) y algunas mezclas de ácidos como borato de sodio-ácido bórico para aplicaciones específicas.

El espesor de la capa de óxido producida en el anodizado depende del tiempo y de la densidad de corriente aplicada. Con el ácido sulfúrico es posible producir películas de algunas micras de espesor con propiedades de alta resistencia eléctrica. Por otro lado empleando una solución relativamente diluida del mismo ácido, se pueden producir capas más gruesas (25-30 μm), llegándose a obtener espesores mayores a 100 μm de espesor en el anodizado duro.

Así, el proceso del anodizado consiste en sumergir a las piezas de aluminio en un electrolito ácido (ejemplo crómico, sulfúrico, oxálico, bórico, otros), y aplicando corriente se origina que el ánodo se desprenda oxígeno y se disuelva el metal y los cuales reaccionan y producen la capa de óxido de aluminio poroso. En el lado del cátodo se desprende hidrógeno y se reducen especies oxidadas. Para cerrar los poros que presenta la superficie del aluminio anodizado se sumerge de nuevo en ácido crómico o en agua caliente. De esta manera queda finalizado el procedimiento, la vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida.

El proceso de anodizado del aluminio consta básicamente de tres etapas: a) preparación previa de la superficie, que consiste en un desengrase, decapado y neutralizado, b) tratamiento electrolítico de anodizado y c) otros tratamientos [22]. Cada

uno con una etapa de enjuague por el que pasan las piezas antes de pasar a cada etapa.

2.1.Preparación de la superficie

Desengrase.- Es el primer paso antes de realizar los tratamientos superficiales. Su finalidad es eliminar cualquier rastro de grasa que haya sido depositada en la superficie del metal, ya sea producto de la manipulación del material, de su transporte, o por presencia de aceites o grasa propios del ambiente de fabricación de las probetas. Esta limpieza desengrasante es necesaria para que la reacción anódica pueda tener lugar y la capa de óxido de aluminio se disponga de manera homogénea.

El desengrase químico puede realizarse con disolventes orgánicos o en soluciones acuosas alcalinas con poder detergente, que como es sabido son moléculas anfifílicas con efecto tensoactivo [23].

Decapado.- Se utiliza para eliminar el óxido metálico e irregularidades de la superficie que se quiere recubrir. En el aluminio los decapados industriales más utilizados se realizan en medios alcalinos con sosa cáustica (NaOH) concentrada en un 5-10%, a una temperatura de trabajo de 50-60°C, y con un tiempo de inmersión entre 5-10 minutos. Además del medio básico, se le suele incorporar algún tipo de aditivo comercial para modificar la velocidad de ataque e inhibir la formación de depósitos duros.

A consecuencia de los productos químicos que se generan por la acción de las soluciones del decapado y de las impurezas que pueden aparecer por la disolución de las partículas de segunda fase del material base es indispensable un tratamiento posterior de neutralizado, para eliminar esta película superficial de aspecto uniforme.

Neutralizado.- Se puede llevar a cabo en soluciones que contengan ácido nítrico o fluorhídrico, o mezcla de ellos dependiendo de la aleación. En la mayoría de los casos,

es suficiente con la inmersión durante pocos segundos en una solución que contenga un 20-30% de ácido nítrico a temperatura ambiente.

La morfología final de la capa de óxido estará influenciada por el tipo de pretratamiento [24]. En este sentido, cabe destacar el trabajo de investigación realizado por Walmsley J. *et al.* [25], enfocado al uso de distintos tipos de pretratamientos en el proceso de anodizado y su influencia sobre la morfología de la capa anódica.

2.2. Tratamiento electrolítico de anodizado

Anodizado de aluminio.- Cómo se mencionó anteriormente, es el proceso de conversión electroquímica, donde el aluminio forma una capa protectora de óxido de aluminio. En la figura 2.1 se representa un esquema del dispositivo que se utiliza. El sistema está conformado por dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua, y sumergidos en una celda electroquímica que contiene un electrolito ácido.

El aluminio actúa como un ánodo produciéndose su oxidación. En el cátodo se utiliza un metal inerte o también aluminio, cuya única función será la de cerrar el circuito electrolítico.

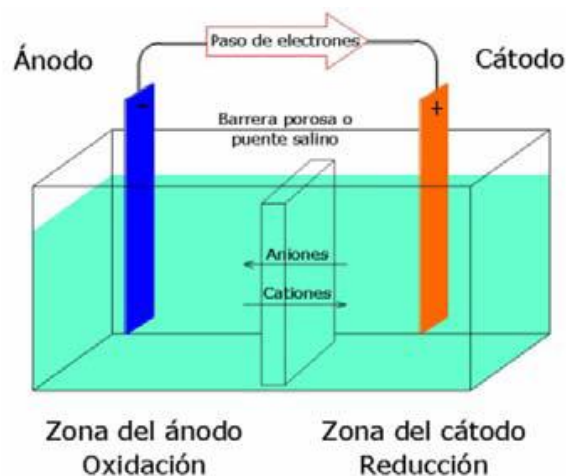
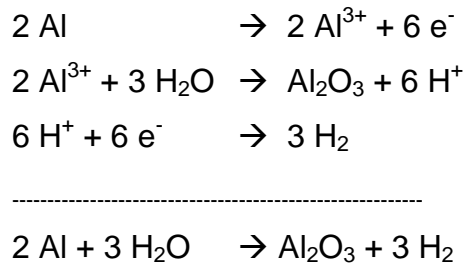


Fig. 2.1 Esquema general del proceso de anodizado.

Cuando se aplica una corriente o potencial externo los electrones circulan desde el ánodo hasta el cátodo dejando cationes de aluminio en la superficie de la aleación. En

el caso de que el electrolito sea un ácido, el oxígeno procedente del agua no se desprenderá como un gas, sino que reaccionará con los cationes del ánodo para formar una capa de alúmina en la superficie de la aleación, siguiendo el esquema:



En este proceso, el recubrimiento se produce por la reacción del metal con el oxígeno del electrolito dando lugar a una capa de mayor espesor que el sustrato de aluminio inicial. Como resultado, se produce un incremento en las dimensiones de las piezas anodizadas con respecto al material sin tratamiento, como se muestra en la figura 2.2. Para anodizados convencionales en ácido sulfúrico y en ácido crómico, este aumento del tamaño de la pieza es aproximadamente un tercio del espesor del recubrimiento.

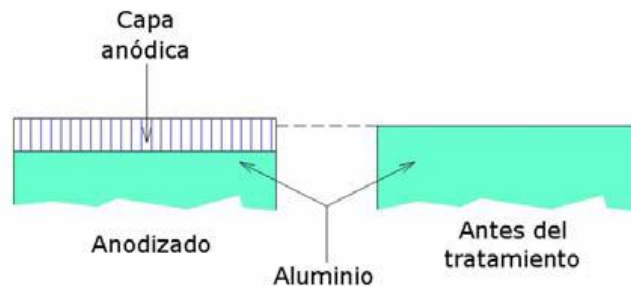


Fig. 2.2 Efecto del anodizado en el sustrato.

El proceso de conversión del aluminio está determinado por el tiempo de anodizado y la densidad de corriente, de tal modo que cuando aumentan estos parámetros se incrementa la conversión. La morfología y espesor de la capa de óxido anódico también depende de la intensidad del voltaje, de la temperatura y de la composición del electrolito.

En el anodizado del aluminio el electrolito más utilizado es el ácido sulfúrico al 20%, aunque en ocasiones pueden utilizarse otro tipo de soluciones como el ácido oxálico,

fosfórico o crómico, siendo esta última aplicación cada vez menos utilizada y en aplicaciones muy concretas.

El anodizado en ácido oxálico fue desarrollado en Japón y posteriormente se utilizó en Europa, sin embargo el proceso de anodizado con este tipo de ácidos es más caro que en sulfúrico y además los residuos que genera presentan una elevada toxicidad. El anodizado en ácido fosfórico se utiliza principalmente en la industria aeroespacial para mejorar las propiedades adherentes del aluminio muy concretas del aluminio [26].

2.3. Otros tratamientos.

La capa de alúmina formada durante el proceso de anodizado puede colorearse con colorantes orgánicos o compuestos inorgánicos metálicos. En el sector aeroespacial es habitual que después del anodizado se utilicen primers con inhibidores y pinturas, que además de suministrar una protección adicional contra la corrosión están reforzando el material.

El sellado del aluminio se realiza comúnmente por inmersión en agua caliente (90-100 °C) para conseguir la hidratación de los poros de forma lenta [4] conllevando una dilatación volumétrica, lo que implica una conversión del óxido amorfo de los poros en α -alúmina monohidratada, haciendo la capa impermeable.

El óxido de aluminio puede alcanzar una alta dureza entre los 7 y 8 en la escala de Mho. Es muy estable y resistente a los agentes corrosivos ambientales. La capa generada se integra al metal por lo que no puede ser raspada o pelada.

También la capa de alúmina que se forma durante el proceso de anodizado puede colorearse con colorantes orgánicos o compuestos inorgánicos metálicos para posteriormente someterla a un proceso de sellado con el propósito de aumentar la resistencia a la corrosión y retener la coloración dada a la superficie.

Así entonces, en la mayoría de los casos el anodizado va seguido de un proceso de sellado cuya función es mejorar la resistencia a la oxidación. El proceso consiste en el cierre de los poros formados durante el anodizado, por transformación química del óxido mediante temperatura o la acción de sustancias químicas [26]. A continuación se describen los métodos de sellado:

Sellado en caliente:

Sellado por termo-hidratación: se realiza con agua desmineralizada a una temperatura superior a 96 °C: los poros del óxido de aluminio se hidratan, formándose $\text{AlO}(\text{OH})$ (bohemita) y así produciéndose el cierre de éstos. El proceso consiste en sumergir las piezas en agua desionizada durante 3-4 minutos por micra de grosor. El pH del baño es de 6-6.5 y puede contener aditivos antipolvo y reguladores de pH.

La termo-hidratación también puede realizarse con vapor de agua, siendo en este caso la temperatura mínima del vapor saturado.

Sellado a media temperatura:

La temperatura y el tiempo son inferiores a los del sellado caliente, la temperatura está entre 60 y 85°C, y el tiempo entre 2 a 5.5 minutos por micra. Están formulados con sales de níquel y aditivos orgánicos.

Sellado en frío:

✓ Sellado por impregnación:

Primera fase: impregnación y cierre de los poros de la capa anódica por reacción entre el óxido de aluminio y un baño en cuya composición se encuentran níquel y fluoruros. La temperatura de trabajo es entre 25 y 30 °C. El tiempo de tratamiento es de 0.8 a 1.2 minutos por micra, y el pH es de 6-6.5 u.p.H.

Segunda fase: una vez sellado y lavado, la superficie tratada se sumerge en agua desionizada a 60°C durante un tiempo de 0.8 a 1.2 minutos por micra.

2.4. Condiciones de operación.

2.4.1. Anodizado sulfúrico

Algunas condiciones de trabajo para el anodizado sulfúrico son las siguientes:

Concentración ácido sulfúrico	<200g/L ±10 g/L
Aluminio	5-15 g/L
Cloruros	<100g/L
Temperatura	<21°C para 5,10, 15, 20, y 25 µm
Densidad de corriente A/dm ²	1.2-2.0 A/dm ² para 5,10 µm 1.4-2.0 A/dm ² para 15 µm 1.5-2.0 A/dm ² para 20, 25 µm

Tabla 2.1. Condiciones trabajo anodizado aluminio con ácido sulfúrico

En el anodizado duro, en el que se obtienen capas de 25-150 µm (mayor protección), el intervalo de temperatura de trabajo es entre 0-5°C. En estos casos la capa obtenida no se sella, simplemente se impregna con lubricantes [26].

2.4.2. Anodizado fosfórico

El anodizado con ácido fosfórico se utiliza como tratamiento previo a posteriores recubrimientos. Este tipo de anodizado aporta porosidad a la superficie, resistencia a la oxidación (hidratación) e incrementa la dureza [26].

Temperatura	10-20°C
Concentración de electrolito	100-150 g/L
Tiempo	El necesario según espesor

Tabla 2.2. Condiciones trabajo anodizado con ácido fosfórico

El anodizado con ácido fosfórico también se utiliza en la industria aeronáutica.

2.4.3. Anodizado con ácido oxálico

Las condiciones de trabajo en este tipo de anodizado son las siguientes:

Concentración de ácido sulfúrico	<200g/L ±10 g/L
Aluminio	5-15 g/L
Ácido oxálico	7-10 g/L
Temperatura	<24 °C

Tabla 2.3. Condiciones de trabajo anodizado con ácido oxálico [26].

2.4.4. Anodizado con ácido crómico

En estos casos algunas de las condiciones de trabajo son:

Voltaje	Rampa de 0 a 40V
Temperatura	38-42 °C
Concentración de electrolito	30-100 g/L
Grosor	2-5 µm

Tabla 2.4. Condiciones trabajo anodizado aluminio con ácido crómico [26].

Su papel en la industria aeronáutica es muy importante, lo que hace que se continúe utilizando para aplicaciones específicas.

2.5. Aspectos Ambientales

Cómo se mencionó algunas desventajas en el proceso de anodizado crómico presenta mayores problemáticas que otro tipos de anodizados debido a la presencia del Cromo VI presente en el baño.

Algunas de las problemáticas que se generan en el anodizado crómico y los demás procesos de anodizado se presentan en la tabla siguiente:

Aspecto ambiental	Identificación
Aguas residuales	Metales pesados: níquel, aluminio, cromo hexavalente (para anodizado con ácido crómico) Aniones: fluoruros y silicatos, fosfatos, sulfatos DQO (proceso coloración)
Residuos	Lodos de filtración procedentes del baño
Emisiones a la atmósfera	Aerosoles (anodizado con ácido crómico) Vapor agua (proceso sellado)
Ruido y vibraciones	No significativo
Consumo de recursos naturales	Elevado consumo energético.

Tabla 2.5. Aspectos ambientales del anodizado por ácido crómico [26].

La Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA) [27] estableció el Reglamento sobre el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH) [19], adoptado con el fin de mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente contra los riesgos que pueden presentar los productos químicos. Dicho reglamento entró en vigor el 1 de junio de 2007 (Directiva 1907/2006 REACH), donde la ECHA emitió una lista de las sustancias químicas prohibidas debido a su impacto negativo en la salud, encontrándose en dicha lista el ácido bórico, y el trióxido de cromo (CrO_3) y sus grupos, por lo cual se busca sustituirlo.

Cabe mencionar que existen patentes donde se habla de post-tratamiento de las piezas anodizadas utilizando ácidos bórico-sulfúrico (US20020003093) así como el uso de tierras raras (US20020117236), también se menciona el uso del ácido sulfúrico (US20030196907), sin embargo no se menciona una mejora en las propiedades de las piezas, en particular la resistencia a la corrosión, resistencia a la fatiga y de adherencia[28,29].

Así de acuerdo a la literatura, en este proyecto se propone un estudio sistemático para probar tres tipos de ácidos, partiendo del ácido sulfúrico. Realizar el anodizado, caracterizar la superficie y evaluar las respuestas de las piezas en resistencia a la corrosión, dureza y rugosidad, comparándolos con una referencia conocida [30,31] .

ANTECEDENTES

3. ANTECEDENTES

El aluminio es uno de los metales más utilizados, compitiendo en su uso con los aceros, y sus aplicaciones se han incrementado en los campos de la arquitectura, transporte y trabajo público, donde se expone regularmente a atmosferas (en interiores o exteriores) que pueden actuar como medios corrosivos [32].

También, el aluminio presenta una gran afinidad hacia el oxígeno, permitiendo así la formación de la película de óxido de aluminio a temperatura ambiente, la cual presenta excelentes características en términos de adherencia, continuidad y resistencia a la corrosión [32].

Cuando el aluminio entra en contacto con el aire, la oxidación directa origina la formación espontanea de una película delgada, compacta, resistente y pasiva de óxido natural (alúmina, Al_2O_3) el cual le da una alta protección al aluminio base. Dependiendo de las condiciones en las que se forma, el espesor de la alúmina puede variar entre 40 -100 Å. Esta película de alúmina está comprendida por dos capas: una capa compacta (capa barrera) cercana a la base del aluminio de 20-25Å de espesor, y una capa externa más permeable de bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) o bayerita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] cuyo espesor crece lentamente con la humedad de la atmosfera [33]. Algunos investigadores se han enfocado en la caracterización de los óxidos de aluminio [34-36]. Esta película natural de alúmina es estable en ambientes donde el pH es cercano al neutro, pero esta se disuelve en medios ácidos u alcalinos.

La corrosión atmosférica del aluminio aparece principalmente en dos morfologías: el deslustre, el cual es la forma general de pérdida del brillo o manchas aisladas asociadas con la condensación de humedad (también conocida como manchado); y la picadura. La primera no puede denominarse precisamente un ataque, y antecede a la formación de la picadura [37]. La picadura ocurre en las regiones defectuosas de la película natural de óxido, cuyas áreas cuentan con poco espesor o fisuras en la película, vacancias, aéreas de dislocaciones emergentes, impurezas, otros elementos de la aleación, etc.

En su exposición a la atmósfera, las superficies de aluminio se degradan, dando origen a la formación de una diversa variedad de productos de corrosión[38]. En el aluminio sin tratamiento con su óxido natural, se pueden identificar una estructura de tres capas [38]: el mismo aluminio y su capa nativa de óxido; la capa de corrosión en el aluminio oxidado; y a una capa de contaminación superficial, siendo los sulfatos y los cloruros las especies más abundantes en la capa de corrosión [32]. Así debido al incremento constante de la exposición de las superficies de aluminio en el ambiente, los estudios de la corrosión atmosférica en Al y los tratamientos de superficie aplicados para evitar este proceso han cobrado importancia en la investigación.

Kendig *et al.* [39] han tratado de explicar el papel que juega el Cromo VI en la inhibición de la corrosión de aleaciones de aluminio, analizando varias hipótesis acerca del papel que juega la presencia del cromo en el anodizado y que lo hace más deseable, concluyendo en su trabajo lo siguiente: los recubrimientos por conversión de cromato contienen cromo hexavalente residual que hace a la película un inhibidor activo además de ser una buena barrera ambiental; las especies oxianiónicas de cromo hexavalente inhiben rápidamente reacciones catódicas de Cu que contienen los aluminuros por un proceso de adsorción rápida y finalmente que los compuestos de cromo hexavalente se adsorben en óxidos de aluminio para reducir al mínimo la carga superficial positiva contraria, lo que hace que las películas sean menos susceptibles a la adsorción de cloruros.

Existen un gran número de patentes que hablan de procesos de anodizado en condiciones específicas de operación, sin embargo, muchas de las formulaciones que se desarrollan para aplicaciones aeroespaciales son secretos industriales.

En literatura también se encuentran estudios en donde se prueba la resistencia a la corrosión de algunas aleaciones de aluminio, también se mencionan las dificultades que implica utilizar el ácido sulfúrico, debido a la deposición del azufre y sus compuestos en los poros de la película de óxido durante la anodización, y la dificultad de crecimiento de la capa de óxido, sin tener defectos, arriba de 12 μm . Se requiere de agentes inhibidores eficaces para evitar la formación de estos compuestos, entre ellos se menciona el sulfato de sodio que puede dar buenos resultados. También se han

realizado estudios con ácido fosfórico en donde se han obtenido buenos resultados en la resistencia a la corrosión, obteniendo espesores superiores a 30µm sin embargo, presentan deposición de níquel en los poros generando una baja estabilidad por lo que el metal se disuelve; no reportando además haber evaluado otras propiedades [6,40-46,18].

3.1. ANODIZADO SULFÚRICO

Después de la aparición del anodizado crómico, muy pronto las variaciones a dicho proceso surgieron y el primer proceso de anodizado con ácido sulfúrico fue patentado por Gower and O'Brien en 1927, convirtiéndose y manteniéndose el ácido sulfúrico actualmente como el electrolito más común para el proceso de anodizado[5].

Las primeras disoluciones de ácido sulfúrico contenían aproximadamente 25% en peso de ácido, en la actualidad las concentraciones utilizadas están entre 10-20 % en peso dependiendo las propiedades de la película que se desean obtener, se utilizan además agentes de adición en los baños. En la industria se emplea corriente directa, siendo los parámetros estándar entre 1-2 A/dcm², (entre 10-22 volts), trabajando a temperatura entre 15-24 °C en tiempos de anodización de alrededor de 60 minutos, sellando habitualmente las pieza anodizadas en agua hirviendo o vapor.

Durante el anodizado se produce un recubrimiento anódico transparente, pero dependiendo la aleación o sus contenidos de manganeso y silicio, dan origen a una coloración grisácea o marrón de las capas. Además se sabe que la transparencia de la capa decrece con el crecimiento de la película del óxido.

Los cambios pequeños en las condiciones de operación, principalmente en la temperatura del electrolito pueden afectar considerablemente las propiedades de las películas deseadas, por eso deben de controlarse muy bien. Cuando se utilizan soluciones diluidas y temperaturas bajas se favorece una capa (revestimiento) dura; y cuando más concentrada sea la disolución y se incremente la temperatura y tiempos de operación, por ejemplo, estas condiciones favorecerán la redisolución de la capa (del

recubrimiento) en el electrolito, la cuales pueden repercutir haciendo frágil la película protectora.

En la tabla 3.1 se muestra la manera en que se manipulan los parámetros del anodizado sulfúrico para los casos de los anodizados de tipo brillante, arquitectural y duro.

Producto	Concentración del electrolito (wt. % H₂SO₄)	Temperatura del electrolito (°C)	Densidad de corriente (A/dcm²)	Voltaje típico (V)	Espesor límite de la película aprox. (micras)
Acabado brillante	18-24	22-24	1.0-1.2	14-15	30-35
Arquitectónico	15-18	18-22	1.4-1.8	17-20	40-50
Anodizado duro	15-16	0-5	2.0-3.0	25-50	80+

Tabla 3.1 Variación de las condiciones en el anodizado sulfúrico de acuerdo a las aplicaciones del producto.

Algunas asociaciones dan recomendaciones para buenas prácticas de anodizado arquitectónico [47], mientras que para las piezas de grado aeroespacial y para el departamento de defensa también hay normas y especificaciones que detallan ciertas condiciones para llevar a cabo el proceso, cómo son la especificación británica DEF STAN 03-25-/ [48], y la de EUA MIL-A-8625F (1993) [49]

Diversos investigadores han evaluado los efectos que tienen las variaciones en las condiciones de operación, ejemplo como el tipo de aleación y la corriente aplicada [50-52]. Cooke determinó el efecto de la temperatura del electrolito y la densidad de corriente para un intervalo de propiedades de las películas [53], Alcoa [54] en el campo del anodizado brillante reporta obtener materiales con reflectancia alta sin utilizar tratamientos adicionales.

Kissing *et al.* [55] investigaron el espesor de la capa anódica con el tiempo usando diversos tipos de aleaciones. En la Fig. 3.1. se muestran los resultados que fueron

obtenidos de estos trabajos. Por su parte Herenguel y Segond [56] investigaron el efecto de la densidad de corriente y la temperatura en el espesor del recubrimiento.

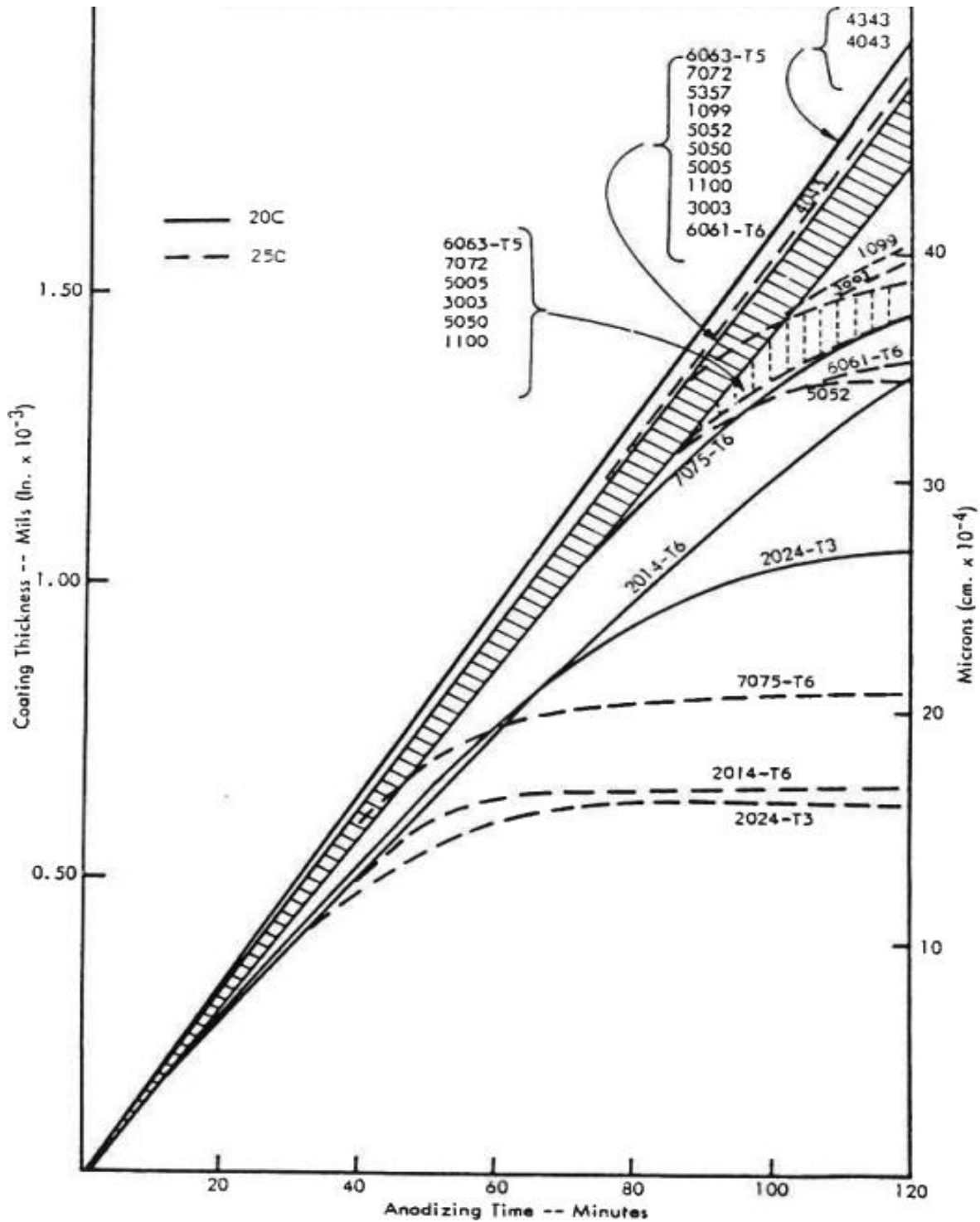


Fig. 3.1. Espesor de recubrimientos anódicos de aleaciones de aluminio ($15\% \text{H}_2\text{SO}_4$, 12 A/ft^2 , 0-120 minutos) [57]

Thomas [58] demostró el efecto suavizante de las temperaturas elevadas en el electrolito sobre la capa externa de la capa anódica. Otros trabajos utilizando electrolitos a altas temperaturas y concentraciones han sido realizados por Prati, Sacchi & Paolino [59,60] quienes estudiaron el efecto de las variables de operación en la resistencia a la corrosión y la abrasión entre otras propiedades.

Así el efecto de incrementar la temperatura y el efecto que tiene la agitación en el proceso son presentados en los trabajos de realizados por Spooner [61,62].

La velocidad de crecimiento de película es un término que fue propuesto por Mason & Fowle [63]. Este término representa el peso del recubrimiento dividido por el peso del aluminio que reacciona. Se asume que la velocidad de película tiene un máximo teórico de 1.89, pero en la práctica este puede llegar a 2.2 en el proceso de anodizado ácido sulfúrico. Mason & Fowle demostraron la influencia de varios factores cómo el tiempo, la corriente, temperaturas y concentración del baño.

En las condiciones más favorables, el peso de la capa anódica producida es solo alrededor del 61% del peso teórico de Al_2O_3 calculado por la Ley de Faraday. Siendo que la mayoría de las aleaciones muestran una eficiencia alta en el consumo del ánodo, la disolución electroquímica directa del aluminio debe ser incluida en las reacciones que toman lugar en el proceso.

3.1.1. Anodizado con Corriente Alterna

Existen variaciones del proceso utilizando corriente alterna, pero casi no tiene uso industrial. Existen trabajos donde se describen algunas propiedades y ventajas de este proceso como el que fuera realizado por Jenny en 1973 [64], Sacchi & Paolini [65] realizaron una detallada comparación entre los procesos con corriente alterna y corriente directa para condiciones de operación equivalentes obteniendo información de los efectos en la velocidad de recubrimiento, sellados, estructura, espesor de la barrera, resistencia a la corrosión y abrasión, entre otros, mencionando dentro de sus conclusiones que el espesor no es mayor a 12 micras y en este caso el proceso puede ser no muy recomendable para cuando se requiere un alto grado de resistencia a la

corrosión por picadura, y en general la abrasión y la resistencia a la corrosión son menores a las obtenidas en el anodizado por corriente directa.

Kape [66] enfatizó en su trabajo el proceso de reducción del ácido sulfúrico que ocurre durante el anodizado con corriente alterna, con la producción de sulfuro de hidrógeno que se produce en el recubrimiento.

También se habla del efecto del coloramiento producido por este proceso los cuales dependen en gran medida a los componentes del baño de anodizado y a los componentes en las aleaciones mismas [67].

Kape también realizó otros trabajos, uno de ellos donde compara los procesos en C.A. y C.D. del proceso basado en ácido sulfúrico [54,68]. Otros trabajos reportan los efectos de aditivos a los baños de anodizado sulfúrico cómo los reportados por Eyre & Gabe [69], y en un trabajo posterior Gabe reporto el rol de los aditivos modificadores demostrando su importancia en mejorar el espesor de la película y su aspecto [70,71].

Cooke señalo en un trabajo la presencia de sulfuro en la película, encontrando que más del 60% de azufre estaba en forma de sulfuro y no de sulfatos [72]. Con esto diversos trabajos en Israel se han llevado a cabo [73], y trabajos más fundamentales se han realizado por U.M.I.S.T. [74] y por Barbosa *et al.* [75], mientras que Harris ha descrito algunos usos fundamentales para el anodizado con corriente alterna [76].

3.1.2. Efecto de la forma de la corriente

Tajima, Satoh, Baba y Fukushima [77], examinaron la influencia de la forma de las ondas de corriente en el proceso de anodizado con ácido sulfúrico y ácido oxálico donde concluyen que anodizando con corrientes interrumpidas resultaba, en general películas de óxido de mejor calidad en densidad de película, espesor, dureza y resistencia a la abrasión comparadas con otras posibles formas de ondas de corriente, incluida la corriente directa, para condiciones donde la densidad de corriente positiva y la corriente total son las mismas. También se sabe de condiciones donde se reduce el potencial aplicado durante el anodizado. Algunos de estos trabajos son presentados por Alcoa [78], con el fin de obtener un recubrimiento con coloración.

3.1.3. Aditivos para el electrolito de ácido sulfúrico.

Diversos aditivos han sido propuestos para el electrolito de ácido sulfúrico, para tratar de cambiar alguna de las propiedades de las películas anódicas producidas. En particular se busca reducir el poder disolvente del ácido sulfúrico, a fin de disminuir la sensibilidad a la temperatura e incrementar la dureza de la película. El ácido oxálico es frecuentemente el químico más adicionado para conseguir esos objetivos.

Se reportan diversas condiciones para el proceso de anodizado sulfúrico donde se generan acabados de anodizado duro con propiedades adherentes razonables [79].

Las especificaciones de corrientes Qualanod [80] reconoce el uso de la combinación del baño de ácido sulfúrico-oxálico, con máximos de 200 g/L de H_2SO_4 y un contenido de ácido oxálico entre 7-20 g/L para aplicaciones arquitectónicas.

A la vez Sacchi [80] y Bosdorf [81] han estudiado más a detalle la mezcla de electrolito sulfúrico-oxálico encontrando que pueden producirse películas de alúmina de dureza equivalente a las producidas a 20°C trabajando la mezcla a 30°C. Göhausen demostró el efecto benéfico del ácido oxálico en un trabajo de resistencia a la abrasión de los recubrimientos anódicos [82].

Reynolds [83,84] propone la adición de ácido glicólico y glicerol al baño de ácido sulfúrico para reducir la disolución de la película. Su uso se ha reportado en U.S.A. y se sabe que además tiene otros propósitos que impactan en la película haciéndola dura, y abillantándola [85].

En Japón estudios con adición de sulfatos de aluminio o magnesio han demostrado una disminución en la disolución química de la película [86]. Tajima & Umehara [87] han utilizado sulfato de amonio como un aditivo para reducir la disolución de la película, pero con el beneficio de que forma un complejo que precipita y aumenta la vida del electrolito. Otros investigadores japoneses han utilizado adiciones de sulfato de níquel y tartrato de potasio y sodio (Sal Rochelle).

Acorn Anodising Co. propuso el uso de electrolitos de ácido sulfúrico-nítrico [88-90]. Algunas otras propuestas de aditivos para el baño incluyen ácido sulfónico de lignina [90], ácido 2-Aminoetil sulfúrico [91], taurina (ácido 2-amino etano sulfúrico) [92], extracto de turba [93], y un extracto del árbol quebracho [94] y alcoholes de azúcar [95]. Se ha reportado la obtención de recubrimientos más suaves por la adición de agentes humectantes, tales como el ácido sulfónico aromático, los cuales podrían ayudar a reducir la atomización. Se reporta que la adición de 15-20% de glicerol se produce películas de alta elasticidad [96], así también las adiciones de sulfato de amonio [97], hidrosulfato de anilina [98] y de algunos ácidos carboxílicos alifáticos [99].

3.2. ANODIZADO FOSFÓRICO

El anodizado con ácido fosfórico es raramente utilizado para producir acabados con fines decorativos o de protección, su uso es más con fines de pretratamiento para aplicaciones subsecuentes de recubrimientos orgánicos o recubrimientos chapados.

Howson-Algraphy [100] describen procesos de anodizado con ácido sulfúrico para la preparación de placas litográficas para propósitos de impresión. A la vez también Hoechst [101] donde describe un proceso usando una mezcla de ácido sulfúrico-fosfórico. Fuji Photo Film Co. [102] sugiere el uso de anodizado a.c. en ácido fosfórico y Vickers [103] declara el uso de anodizado con ácido sulfúrico seguido posteriormente con anodizado con ácido fosfórico. Kodak [104] también a la vez recomendó el anodizado con ácido fosfórico.

En un contexto diferente se sabe que el anodizado fosfórico está siendo reconocido como una excelente preparación para uniones adhesivas en las industrias aeronáuticas y automovilísticas. Este trabajo fue empezado por Boeing [105-107], llegando a ser conocido como el Proceso Boeing en la industria, el cual como tratamiento proporciona uniones adhesivas de gran calidad y durabilidad incluso en condiciones muy adversas [108-110] mejores que otros procesos de anodizado.

Thomas y Heaton [111] reportan un trabajo donde se compara los anodizados fosfórico y crómico como pretratamientos en uniones y pinturas, concluyendo que el anodizado con ácido fosfórico fue superior y que esto fue particularmente cierto con adhesivos base epóxicos. Otros trabajos confirmaron la superioridad del anodizado fosfórico con adhesivos epóxicos [112-114].

La importancia de este desarrollo en la industria aeroespacial en E.U.A. desencadenó una gran cantidad de trabajos de investigación apuntando a identificar las características particulares del anodizado fosfórico que eran responsables de la mejora en la adhesión. Venables *et al.* [115] enfocaron su trabajo en examinar la morfología de las películas obtenidas por anodizado fosfórico en detalle atribuyendo la adherencia a bigotes o salientes en la superficie. Kinloch *et al.* [109] propusieron que la resistencia a la hidratación y la estabilidad del recubrimiento producido por el anodizado fosfórico era el factor más importante. Imágenes superficiales detalladas de SEM del anodizado fosfórico fueron realizadas por Arrowsmith *et al.* [116] y a la vez se han reportado imágenes de microtomías de secciones transversales de las películas de anodizado en diversos trabajos [117-119]. Finalmente algunos trabajos describen que esta mejora de la adhesión se debe a la capacidad de redisolución del ácido fosfórico la cual produce poros más grandes los cuales mejoran el anclado del recubrimiento [120].

En el campo automovilístico Alcan ha hecho un gran trabajo en anodizado fosfórico como pretratamiento para uniones adhesivas en estructuras de vehículos [121,122].

El anodizado fosfórico se ha utilizado también como pretratamiento para electroplatinado [123], y también utilizado con fines de separar la película de alumina del metal base utilizándola como una membrada de filtración [124].

Basado en toda esta información y viendo que se reporta en literatura muchos baños de ácidos fuertes con o sin aditivos, esto nos da pauta a que se podría generar respuestas similares al anodizado crómico mediante una mezcla de electrolitos ácidos fuertes.

JUSTIFICACIÓN

4. JUSTIFICACIÓN

El proceso de anodizado cromo como medio de protección contra la corrosión, representa alrededor del 45% de todas las partes de aluminio fabricado y la mayoría de todas las partes de la estructura primaria de aluminio. Actualmente este proceso está siendo reemplazado en varios sectores debido al efecto adverso en el ambiente y la salud que ocasionan los compuestos de cromo hexavalente utilizados.

Por lo que se siguen estudiando alternativas para su sustitución, muchos de los estudios están enfocados para una aleación de aluminio en particular, sin embargo todavía hay mucho camino por recorrer para encontrar alternativas ambientalmente amigables y que cumplan con especificaciones estrictas, como es el caso de las aplicaciones aeroespaciales las cuales son logradas por medio del anodizado cromo, por lo cual es importante encontrar una alternativa que proporcione características similares a las proporcionadas con el anodizado cromo.

La motivación a corto plazo es obtener un sustituto del ácido cromo que proporcione un proceso confiable, amigable con el medio ambiente evitando sustancias tóxicas, cumpliendo con los estándares aeroespaciales que se requieren en dichas piezas anodizadas.

Por ello en este proyecto se probarán tres combinaciones de ácidos para determinar su comportamiento en el proceso de anodizado, para encontrar una buena respuesta en cuanto a los parámetros de corrosión, rugosidad y dureza y así proponer una alternativa para la sustitución del ácido cromo y poder desarrollar un proceso más amigable con el medio ambiente.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

5. HIPOTESIS

Una mezcla electrolítica de ácidos fuertes, base ácido sulfúrico, puede proporcionar una resistencia a la corrosión, rugosidad y espesores de película anódica similares a las que proporciona el anodizado crómico a fin de que sea una buena alternativa para la sustitución del ácido crómico.

6. OBJETIVOS

6.1.GENERAL

Probar tres tipos de ácidos de baja toxicidad (base ácido sulfúrico) para determinar su comportamiento en piezas anodizadas a fin de encontrar una alternativa para la sustitución del anodizado con ácido crómico donde se generen respuestas iguales y/o superiores ante la corrosión, rugosidad y espesores de película anódica.

6.2.ESPECÍFICOS

- Evaluar el empleo de ácidos de baja toxicidad en baños de anodizado.
- Determinar el baño que genere las mejores respuestas en las piezas anodizadas en el proceso experimental.
- Caracterizar la respuesta a la corrosión a través de las técnicas de Impedancia Electroquímica, Ruido Electroquímico y en la cámara de Niebla de los anodizados obtenidos
- Realizar caracterizaciones de rugosidad y SEM a las mejores respuestas de corrosión en los anodizados.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1. Metodología

El desarrollo experimental fue llevado a cabo mediante la siguiente metodología:

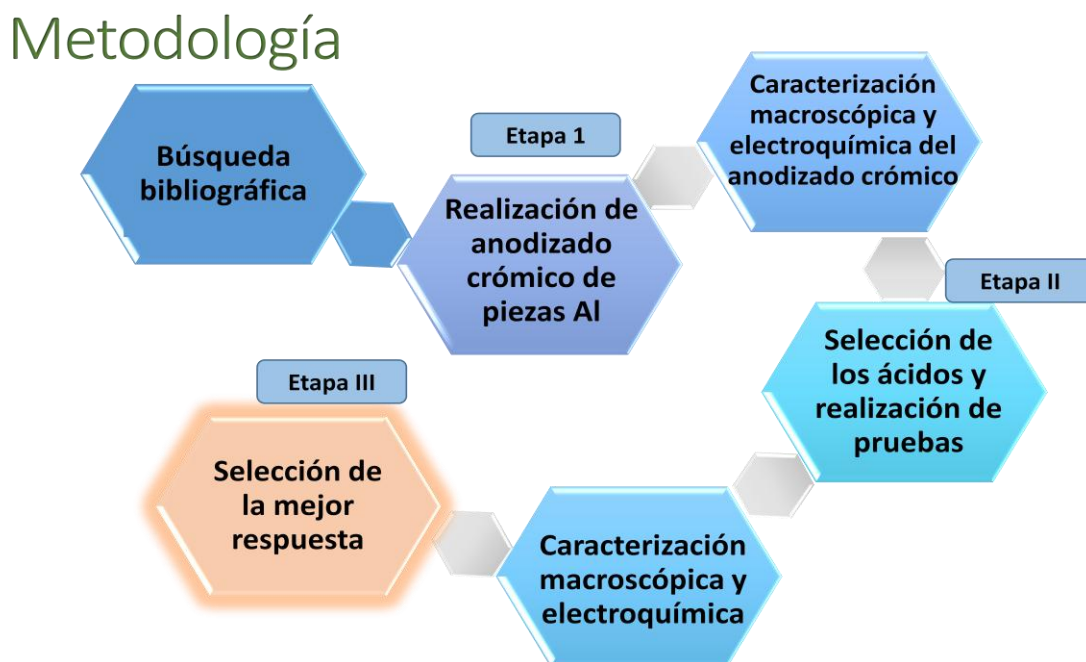


Fig. 7.1 Esquema resumido de la metodología experimental

7.1.1. Etapa I.

En esta etapa se llevó a cabo la realización del anodizado crómico y caracterización del mismo determinando así la resistencia a la corrosión mediante las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico (ECN), obteniendo los valores de corriente de corrosión (I_{corr}) y corriente de ruido respectivamente (I_n).

7.1.2. Etapa II.

Acorde a los antecedentes y a lo revisado en literatura, se seleccionó el óxido de Cromo III (Cr_2O_3), el ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido perclórico (HClO_4); para combinar cada uno de estos con ácido sulfúrico, y mediante la aplicación de un diseño experimental 2^n realizar el proceso de anodizado de dichas combinaciones; considerando como factores a evaluar los siguientes parámetros: temperatura, tiempo

de proceso, densidad de corriente aplicada, tipo de contraelectrodo y concentraciones del ácido sulfúrico y el ácido complementario en el baño.

Se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión por medio de las técnicas electroquímicas de EIS y ECN; a su vez también fue realizada su resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina.

7.1.3. Etapa III.

De los resultados obtenidos por las tres técnicas, se seleccionaron las mejores respuestas a la corrosión en cada una de las combinaciones para así proceder a evaluar otras propiedades de dichos anodizados cómo son el espesor de la película obtenida, la morfología obtenida en el anodizado, la dureza y la rugosidad de la película y en base a eso proponer una formulación con las condiciones más favorables para poder competir con el proceso del anodizado crómico.

7.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ANODIZADO DE ALUMINIO.

La etapa experimental constó en dos partes. Primero la obtención de piezas anodizadas de aluminio por medio de diferentes baños y posteriormente la caracterización electroquímica de dichas piezas obtenidas.

7.2.1. Pretratamiento del aluminio

En el presente trabajo de tesis se trabajó con una lámina de aluminio de la serie 1100 para ser anodizada en diferentes formulaciones para anodizado. La lámina fue recortada en piezas con dimensiones de 10 cm x 7.5 cm, las cuales fueron pretratadas a fin de remover la película de óxido en la superficie de las piezas y así lograr activarlas.

El pretratamiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Un desbastado con papel lija de grano 400 y 600,
- Limpieza con agua destilada,
- Limpieza en surfactante (detergente),

- Enjuague con agua desionizada,
- Desengrasado en alcohol isopropílico.
- Limpieza con agua desionizada,
- Decapado alcalino en NaOH 7.5% peso, a 40°C durante un período de un minuto,
- Enjuague con agua desionizada,
- Neutralizado en HNO₃ sumergiendo la pieza en un periodo de 20 segundos,
- Enjuague con agua desionizada,
- Secado de la pieza y almacenamiento en ausencia de aire.

7.2.2. Proceso de anodizado

El proceso de anodizado se realizó utilizando diferentes baños a fin de anodizar las piezas de la aleación de aluminio 1100 en las etapas I y II respectivamente. Dichas disoluciones se resumen en la Tabla 7.1.

Como se observa fueron utilizados los baños de anodizado crómico, a su vez se seleccionaron el ácido dicrómico, el ácido fosfórico y el ácido perclórico para combinarse cada uno de ellos con ácido sulfúrico y probar la respuesta de los baños en el proceso de anodizado.

Etapa	Baño	Objetivo
I	Ácido Crómico (H ₂ CrO ₄)	Referencia del proceso
II	Ácido Sulfúrico – Óxido de Cromo III (ácido dicrómico) [H ₂ SO ₄ -H ₂ Cr ₂ O ₄]	Probar la respuesta
II	Ácido Sulfúrico –Ácido Fosfórico (H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄)	Probar la respuesta
II	Ácido Sulfúrico –Ácido Perclórico (H ₂ SO ₄ -HClO ₄)	Probar la respuesta

Tabla 7.1. Baños utilizados en el proceso de anodizado.

La selección de estos ácidos se debe a que presentan un carácter de ácidos de disociación fuerte principalmente y para el caso del óxido de cromo III se debe a que el cromo se ha utilizado en su valencia 6+ para llevar a cabo el proceso de anodizado crómico, el cual tiene el mejor desempeño para aplicaciones aeroespaciales. Hay poca información y se sabe que en el proceso del anodizado con ácido dicrómico (H₂Cr₂O₄)

no tiene un desempeño que sea equiparable al ácido crómico, pero se espera que al combinarlo con ácido sulfúrico pueda generarse una buena respuesta.

Para el proceso de anodización se utilizó los siguientes materiales y equipos:

- Celda de acrílico
- Termómetro
- Serpentín
- Fuente de poder marca BK precision
- Parrilla de agitación
- Equipo de recirculación de agua con control de temperatura

El arreglo del sistema fue de tal manera que se trabaja en una celda típica de dos electrodos de placas paralelas. La conexión eléctrica fue hecha por medio de caimanes, y los parámetros de operación fueron ajustados según correspondió a la condición descrita en el diseño experimental y/o literatura para cada baño. El proceso de anodizado se llevó a cabo en agitación constante, para homogenizar temperatura, evitar acumulación de burbujas de H_2 , y evitar limitaciones en el transporte de masa de la solución.

Posterior a la anodización se procedió a realizar un sellado hidrotérmico en agua desionizada a una temperatura 90 - 95 °C por un periodo de diez minutos.

A continuación se presenta un esquema del dispositivo experimental implementado:

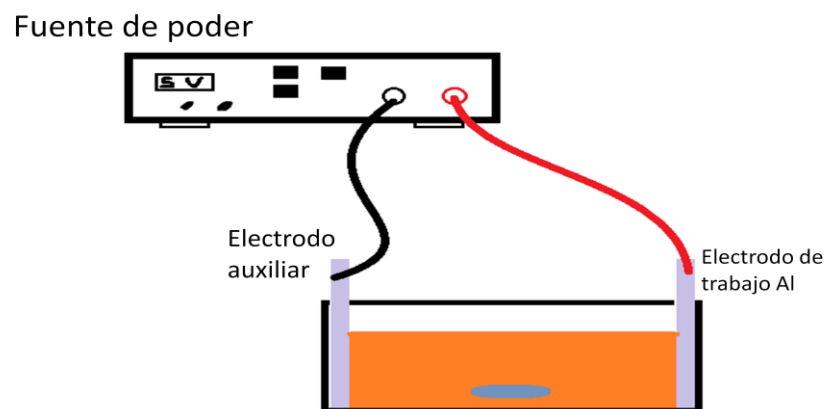


Fig. 7.2 Esquema del sistema experimental montado.

7.2.3. Caracterización por técnicas electroquímicas:

Se usaron las técnicas de potencia Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y la técnica de Ruido Electroquímico (ECN), a su vez se realizaron las curvas de polarización lineal para cada muestra (LP).

Las técnicas de EIS y LP se realizaron en una celda de corrosión tipo flat, utilizando como contraelectrodo una malla de platino y/o titanio, y un electrodo de plata/cloruro de plata 3.5 M KCl como referencia. Como electrolito se utilizó una disolución 3.5% peso-volumen de NaCl. En ambas técnicas se utilizó un potencióstato/galvanostato/EIS Biologic modelo VMP3 conectado a un solo canal.

Los espectros de EIS fueron obtenidos usando los siguientes parámetros: aplicando un barrido de frecuencias desde 1 MHz hasta 100 mHz, aplicando una señal de perturbación sinusoidal de ± 60 mV en el potencial de circuito abierto, tomando 10 puntos por década y se realizó un media de 3 mediciones por cada frecuencia tomada.

Para LP, se realizaron barridos de potencial a 1 mV/s comenzando con potenciales más catódicos hasta potenciales más anódicos respectivamente, aplicando ± 350 mV respecto del potencial de circuito abierto del sistema en reposo alcanzado a 10 minutos.

Para ECN, se uso la técnica de Corriente a potencial cero (ZVC), donde se impone el potencial a 0 V durante un periodo de una hora, monitoreando los transientes de corriente generados en ese lapso de tiempo entre las dos placas expuestas.

Para esto se trabajó en una celda de acrílico en la cual se colocaron dos placas de aluminio anodizado a manera típica de un arreglo de dos electrodos, exponiendo un área de 6cm^2 de cada placa y en donde una de estas placas funciona como referencia. Al igual que en EIS y LP se utilizó una disolución 3.5% peso de NaCl, y se utilizó el potencióstato antes descrito.

7.3. ANODIZADO CRÓMICO.

El proceso de anodizado crómico se realizó utilizando una disolución de ácido crómico H_2CrO_4 , preparada con el reactivo CrO_3 de la marca Química Meyer. Las condiciones de operación para realizar el anodizado fueron las que se enlistan a continuación:

- 1 M H_2CrO_4
- 1 A/dcm²
- 20°C
- 60 minutos
- Electrodo auxiliar acero inoxidable.

Al término del anodizado y de su respectivo sellado, se procedió a utilizar las técnicas electroquímicas de EIS, LP y ECN descritas anteriormente.

7.4. BAÑOS BASE ÁCIDO SULFÚRICO.

7.4.1. Mezcla de ácido sulfúrico – ácido dicrómico.

Se seleccionó el óxido de cromo III (Cr_2O_3) para combinarlo con el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y así obtener un baño para anodizar las piezas de aluminio.

En este bloque se realizó un diseño experimental de $2^{6-2} = 2^4$, con un total de 16 corridas sin repeticiones para esta etapa.

Donde las variables de interés son los siguientes:

- Temperatura (20 y 40 °C),
- Densidad de corriente (1.5 A/dcm² y 2.0 A/dcm²),
- Tipo de cátodo (aluminio y acero inoxidable)
- Tiempo de anodizado (60 y 90 minutos),
- Concentraciones del baño (H_2SO_4 y Cr_2O_3).

La matriz experimental es la siguiente:

Orden Est	Corriente (A/dcm²)	Tiempo (min.)	Cátodo	Temperatura (°C)	H₂SO₄ [M]	Cr₂O₃ [mM]
2	1.5	60	Acero Inox.	20	0.34	10
1	2	90	Aluminio	20	0.68	10
4	2	60	Acero Inox.	40	0.68	5
3	1.5	90	Aluminio	40	0.34	5
10	2	60	Acero Inox.	20	0.68	10
12	1.5	60	Acero Inox.	40	0.34	5
11	2	90	Aluminio	40	0.68	5
9	1.5	90	Aluminio	20	0.34	10
8	2	90	Acero Inox.	40	0.34	10
7	1.5	60	Aluminio	40	0.68	10
5	2	60	Aluminio	20	0.34	5
6	1.5	90	Acero Inox.	20	0.68	5
13	1.5	60	Aluminio	20	0.68	5
14	2	90	Acero Inox.	20	0.34	5
15	2	60	Aluminio	40	0.34	10
16	1.5	90	Acero Inox.	40	0.68	10

Tabla 7.2 Matriz experimental combinación H₂SO₄-Cr₂O₃.

Se prepararon 4 disoluciones de ácido sulfúrico-óxido de cromo III a las concentraciones que se presentan en la Tabla No. 7.2., utilizando para esto los reactivos Cr₂O₃ de la marca Química Meyer, el reactivo H₂SO₄ de la marca J.T. Baker.

Una vez montado el dispositivo experimental se llevaron a cabo los anodizados a las condiciones correspondientes acorde a lo presentado en la matriz experimental. A continuación se presenta una fotografía del montaje experimental.

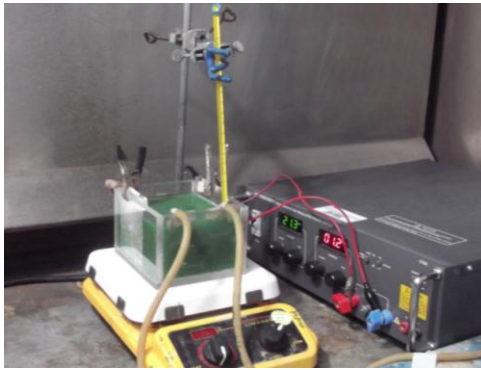


Fig. 7.3 Dispositivo experimental montado para anodizar aluminio.

Posterior a la anodización se sellaron los poros por proceso hidrotérmico de la forma descrita con anterioridad.

Finalmente, se procedió a resguardar las placas anodizadas para después realizar las pruebas electroquímicas de EIS, LP y ECN. A su vez, se tomó una muestra de cada anodizado para someterla en cámara de niebla salina mediante los lineamientos de la norma ASTM B 117 – 11

7.4.2. Mezcla de ácido sulfúrico – ácido perclórico.

Se realizó una combinación de ácido perclórico (H_3PO_4) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) obteniendo un baño para anodizado.

El diseño experimental fue un $2^{6-2} = 2^4$, con un total de 16 corridas sin repeticiones para esta etapa.

Las variables de interés fueron:

- Temperatura (20 y 40 °C),
- Densidad de corriente (1.5 A/dcm² y 2.0 A/dcm²),
- Tipo de cátodo (aluminio y acero inoxidable)
- Tiempo de anodizado (60 y 90 minutos),
- Concentraciones del baño (H_2SO_4 y H_3PO_4).

La matriz experimental es la siguiente:

Orden Est	Corriente (A/dcm ²)	Tiempo (min.)	Cátodo	Temperatura (°C)	H ₂ SO ₄ [M]	H ₃ PO ₄ [M]
9	1.5	90	Aluminio	20	0.34	0.42
12	1.5	60	Acero Inox.	40	0.34	0.21
11	2	90	Aluminio	40	0.68	0.21
10	2	60	Acero Inox.	20	0.68	0.42
14	2	90	Acero Inox.	20	0.34	0.21
16	2	90	Acero Inox.	40	0.68	0.42
15	2	60	Aluminio	40	0.34	0.42
13	1.5	60	Aluminio	20	0.68	0.21
6	1.5	90	Acero Inox.	20	0.68	0.21
7	1.5	60	Aluminio	40	0.68	0.42
5	2	60	Aluminio	20	0.34	0.21
8	2	90	Acero Inox.	40	0.34	0.42
3	1.5	90	Aluminio	40	0.34	0.21
4	2	60	Acero Inox.	40	0.68	0.21
2	1.5	60	Acero Inox.	20	0.34	0.42
1	1.5	90	Aluminio	20	0.68	0.42

Tabla 7.3. Matriz experimental combinación H₂SO₄-H₃PO₄

Se prepararon las disoluciones de ácido sulfúrico-ácido fosfórico, a las concentraciones presentadas en la Tabla 7.3, utilizando ácido perclórico (H₃PO₄) marca Karal y ácido sulfúrico (H₂SO₄) marca J.T. Baker.

Se llevaron a cabo los anodizados a las condiciones correspondientes acorde con lo presentado en la matriz experimental, posteriormente se llevo a cabo el proceso de sellado de poros de la películas anódicas por vía hidrotermal.

Posteriormente, se procedió a resguardar las placas anodizadas para después realizar las pruebas electroquímicas de EIS, LP y ECN. A su vez, se tomó una muestra de cada anodizado para someterla en cámara de niebla salina mediante los lineamientos de la norma ASTM B 117 – 11.

7.4.3. Mezcla de ácido sulfúrico – ácido perclórico.

Se utilizó ácido perclórico (HClO_4) marca Karal para combinarlo ácido sulfúrico (H_2SO_4) marca J.T. Baker, y obtener un baño de anodizado y de piezas.

Al igual que en las otras combinaciones se utilizó un diseño experimental $2^{6-2} = 2^4$, con un total de 16 corridas sin repeticiones para esta etapa.

Las variables de interés fueron:

- Temperatura (20 y 40 °C),
- Densidad de corriente (0.83 A/dcm² y 1.5 A/dcm²),
- Tipo de cátodo (aluminio y acero inoxidable)
- Tiempo de anodizado (60 y 90 minutos),
- Concentraciones del baño (H_2SO_4 y H_3PO_4).

Para llevar a cabo el proceso de anodizado, se prepararon las disoluciones de ácido sulfúrico-ácido fosfórico para las concentraciones que se presentan en la Tabla 7.4 de la matriz experimental.

Se llevaron a cabo los anodizados a las condiciones correspondientes acorde con lo presentado en la matriz experimental, y se procedió a sellar los poros por el proceso ya descrito con anterioridad.

Las placas anodizadas se resguardaron para después realizar las pruebas electroquímicas correspondientes (EIS, LP y ECN). Estas piezas también fueron sometidas en cámara de niebla salina mediante los lineamientos de la norma ASTM B117 – 11.

Orden Est	Corriente (A/dcm²)	Tiempo (min.)	Cátodo	Temperatura (°C)	H₂SO₄ [M]	HClO₄ [mM]
15	1.5	60	Aluminio	40	0.34	5
13	0.83	60	Aluminio	20	0.68	1
14	1.5	90	Acero Inox.	20	0.34	1
16	0.83	90	Acero Inox.	40	0.68	5
2	0.83	60	Acero Inox.	20	0.34	5
1	1.5	90	Aluminio	20	0.68	5
3	0.83	90	Aluminio	40	0.34	1
4	1.5	60	Acero Inox.	40	0.68	1
11	1.5	90	Aluminio	40	0.68	1
12	0.83	60	Acero Inox.	40	0.34	1
9	0.83	90	Aluminio	20	0.34	5
10	1.5	60	Acero Inox.	20	0.68	5
5	1.5	60	Aluminio	20	0.34	1
8	1.5	90	Acero Inox.	40	0.34	5
6	0.83	90	Acero Inox.	20	0.68	1

Tabla 7.4. Matriz experimental combinación H₂SO₄-HClO₄

RESULTADOS

8. RESULTADOS

8.1. Caracterización del anodizado Crómico (H_2CrO_4).

8.1.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Se llevó a cabo la determinación de la corriente de corrosión del anodizado crómico (I_{corr}). Para ello se realizó una curva polarización lineal, obteniendo un valor para la constante catódica (β_c) de 0.3304 Volts.

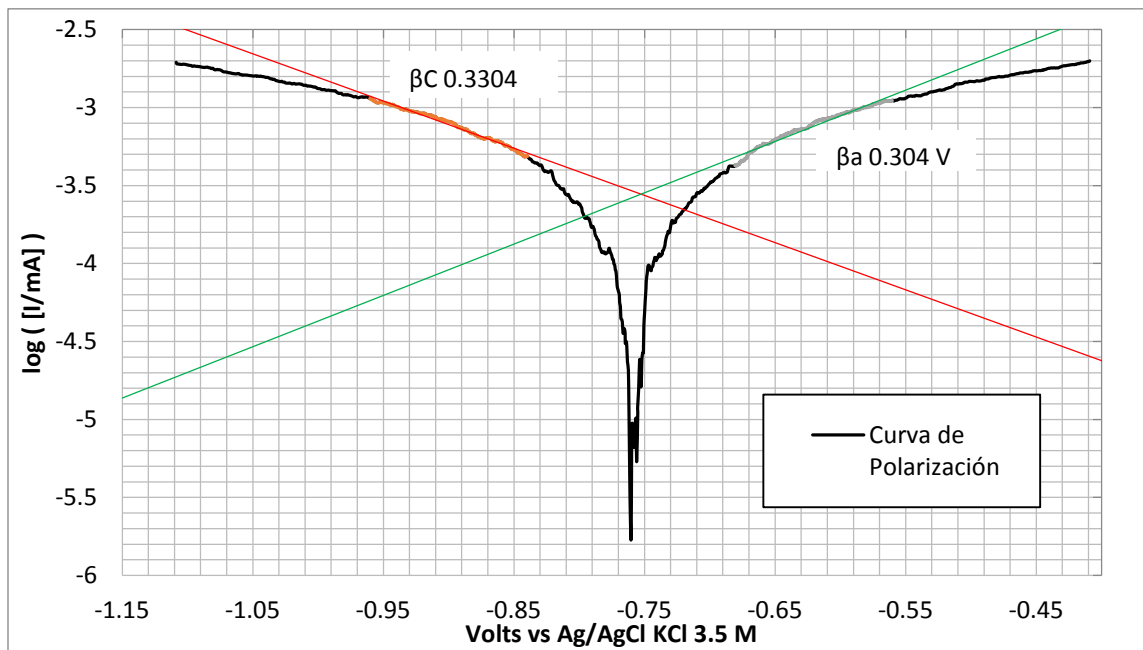


Fig. 8.1 Curva de polarización lineal y extrapolación de tafel para anodizado crómico.

Posterior a la curva de polarización se realizó la espectroscopía de impedancia electroquímica y se realizó un ajuste al circuito equivalente siguiente:

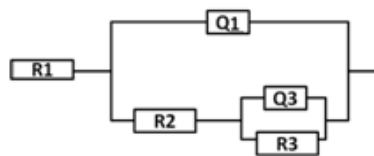


Fig. 8.2. Diagrama de circuito equivalente $R_1 + Q_1 / (R_2 + Q_3 / R_3)$.

Donde R_1 representa la resistencia de la solución, R_2 la resistencia del recubrimiento, y R_3 la resistencia a la transferencia de carga. Q_1 y Q_3 representan los elementos de

fase constante para la doble capa solución-recubrimiento y para el sustrato respectivamente.

Dicho circuito es ampliamente reportado en literatura en superficies con recubrimientos pasivantes, como es el caso del aluminio anodizado. En la figura a continuación se presenta el espectro experimental obtenido y su correspondiente ajuste a dicho circuito equivalente.

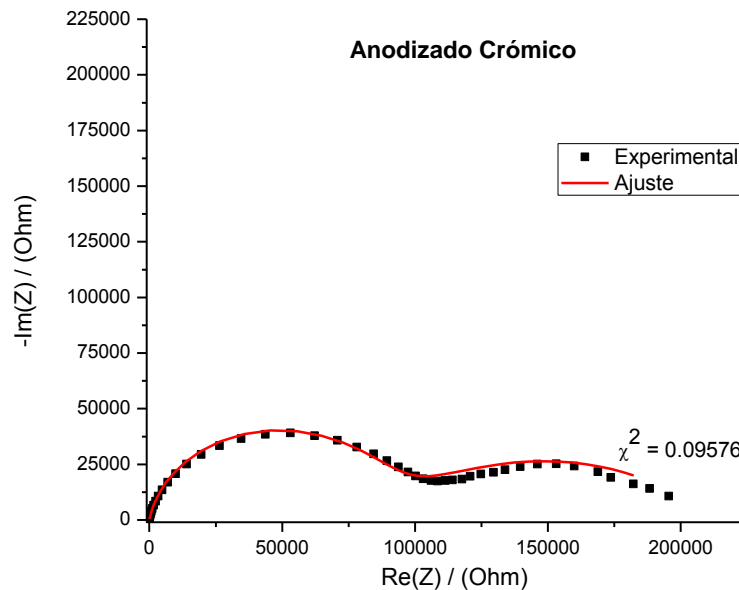


Fig. 8.3. Ajuste del espectro de impedancia para el anodizado crómico

Del ajuste se obtuvo una resistencia la polarización (R_p) que fue de 212327 Ohm. Para calcular la corriente de corrosión se aplicó la ecuación 8.1:

$$I_{corr} = \frac{(\beta a \beta c)}{(\beta a + \beta c) R_p} \quad Ec. 8.1$$

La cual, bajo el supuesto de que nuestro aluminio anodizado es un metal pasivado, y por lo tanto la corrosión solo depende para este caso del control por activación de la rama catódica, la ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$I_{corr} = \frac{\beta c}{R_p} \quad Ec. 8.2$$

De la ecuación 8.2 se obtiene la corriente de corrosión, I_{corr} , presentada en la tabla 8.1.

Anodizado	β_c (Volts)	R_p (Ohm)	I_{corr} (A)
Crómico	0.3304	212327	1.5561E-06

Tabla 8.1. Corriente de corrosión del anodizado crómico.

Donde se observa que el valor obtenido para la corriente de corrosión por impedancia es mayor al que arroja la curva de polarización lineal, el cual arrojó un valor de 0.278 μA .

8.1.2. Ruido electroquímico

Se realizó la técnica de Corriente a potencial cero (ZVC) durante un tiempo de una hora.

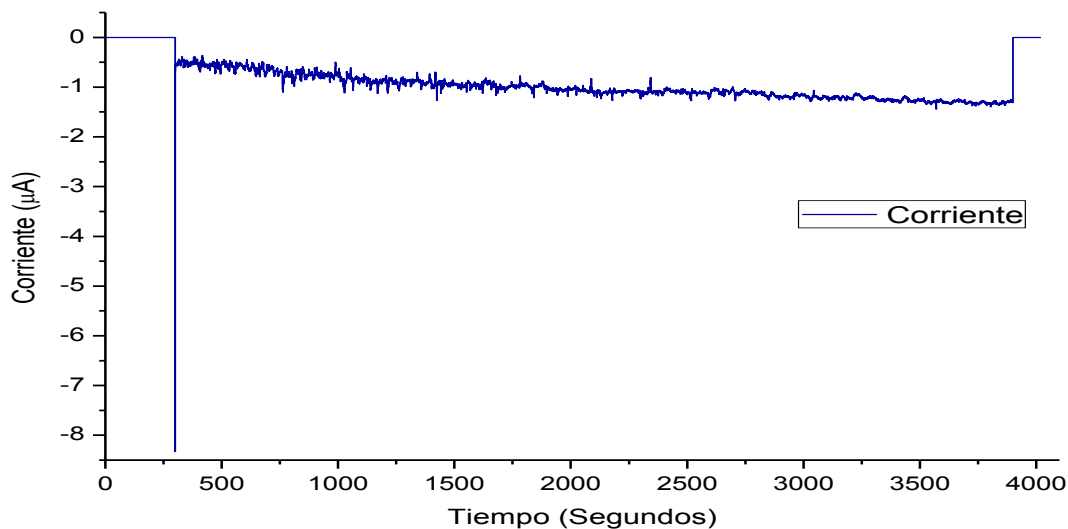


Fig. 8. 4. Espectro de ruido electroquímico del anodizado crómico.

El espectro de ruido obtenido fue analizados en el programa Ec-lab, obteniendo los datos de las desviaciones estándar del Potencial de electrodo (σ_E WE) y de la Corriente (σ_I) para el anodizado crómico, los cuales se presentan a continuación:

Anodizado	Desviación Estándar σ_E WE (V)	Desviación Estándar σ_I (A)
Crómico	63.58 E-6	56.73 E-9

Tabla 8.2 Valores de σ_E WE y σ_I , para el anodizado crómico.

Se procedió a calcular la Resistencia al ruido (R_n), la cual sería la equivalente en este caso a una resistencia a la polarización (R_p) en la técnica de ECN, mediante la ecuación 8.3:

$$R_p = R_n = \sqrt{\frac{2(\sigma_1^2)}{2((\sigma_{EWE}^2))}} \quad Ec. 8.3$$

Y para calcular la corriente de ruido se utiliza la ecuación 8.4

$$I_n = \frac{(\delta_{EWE})}{R_p} \quad Ec. 8.4$$

Los datos obtenidos de las corrientes de ruido se presentan en la tabla siguiente:

Anodizado	$\sigma_E WE$ (V)	R_n (Ohm)	I_n (A)
Crómico	63.58 E-6	1121	5.67E-08

Tabla 8.3 Valor de la corriente de ruido (I_n) del anodizado crómico.

8.2. Caracterización del anodizado $H_2SO_4-Cr_2O_3$.

8.2.1. Curvas de polarización lineal.

Por extrapolación de Tafel, se obtuvieron las constantes anódica y catódica (β_a y β_c) de las curvas de polarización lineal de las piezas anodizadas por medio del programa Ec-Lab. En la tabla 8.4 se resumen las constantes β_a y β_c de cada muestra.

Pieza	β_c (V)	β_a (V)	Pieza	β_c (V)	β_a (V)
1	0.428	0.321	9	0.418	0.219
2	0.430	0.359	10	0.462	0.320
3	0.440	0.223	11	0.404	0.334
4	0.595	0.372	12	0.259	0.262
5	0.304	0.446	13	0.467	0.485
6	0.639	0.453	14	0.299	0.283
7	0.446	0.334	15	0.641	0.232
8	0.485	0.377	16	0.401	0.337

Tabla 8.4 β_a y β_c de las curvas de Tafel de la combinación $H_2SO_4-Cr_2O_3$.

Dichas constantes se utilizarán para el cálculo de las corrientes de corrosión por EIS.

8.2.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Posterior a las polarizaciones lineales se realizó EIS para cada muestra, obteniendo así el espectro de impedancia del barrido de las frecuencias a las condiciones descritas anteriormente en la metodología.

A continuación se presentan los espectros de impedancia realizadas para cada mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$

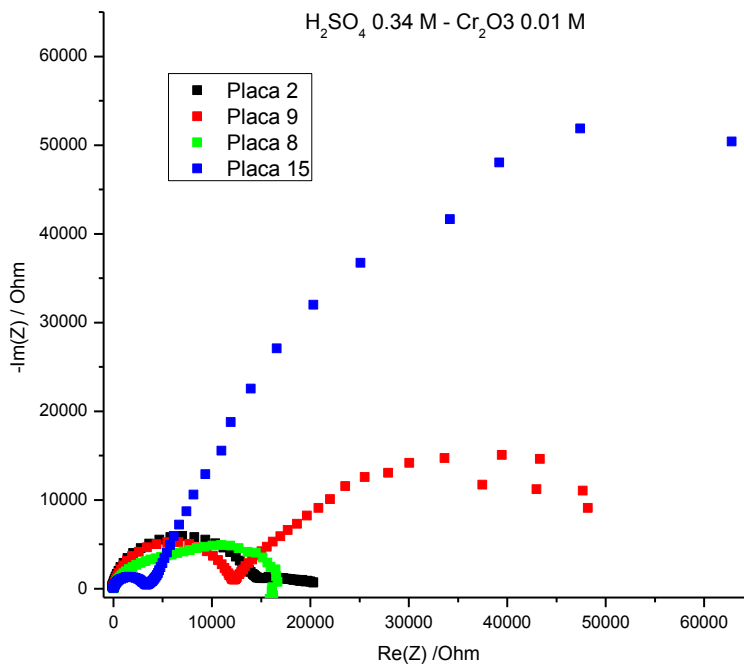


Fig. 8.5. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.34 M- Cr_2O_3 0.01 M

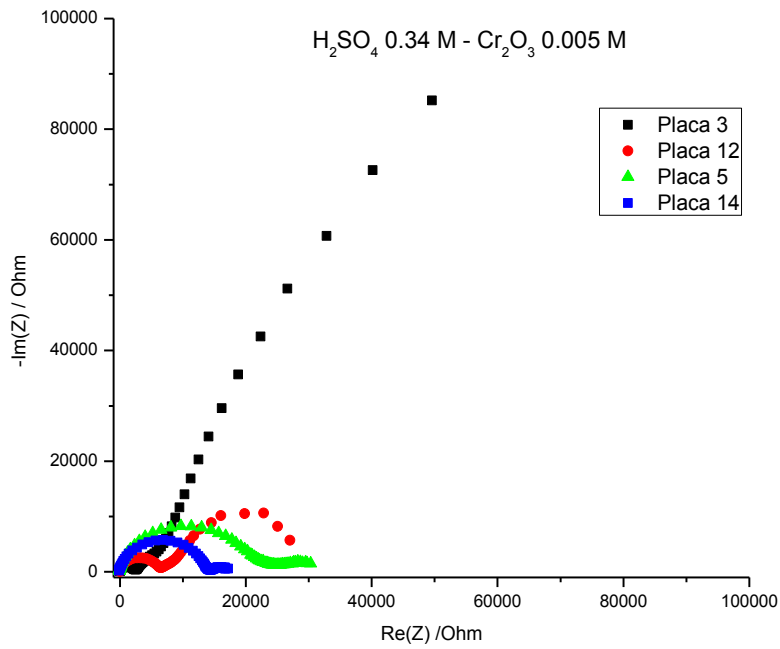


Fig. 8.6. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.34 M- Cr_2O_3 0.005 M

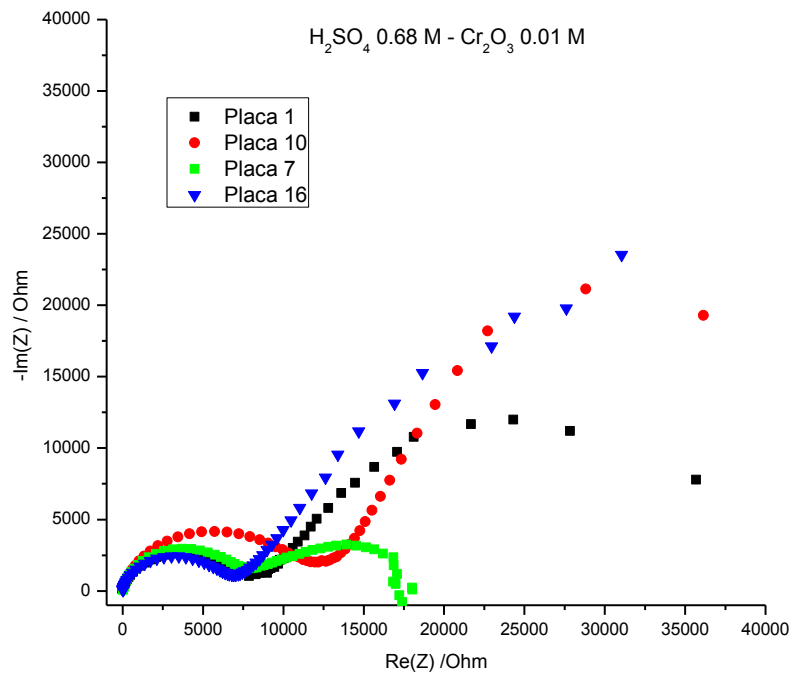


Fig. 8.7. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.68 M- Cr_2O_3 0.01 M

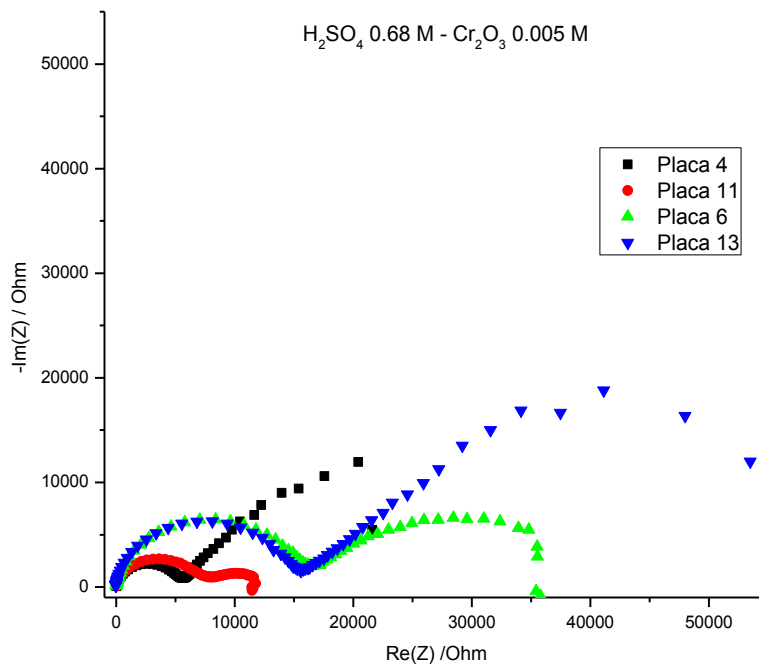


Fig. 8.8. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.68 M- Cr_2O_3 0.005 M

Se realizó un ajuste de las impedancias mediante los diagramas de circuito equivalente a cada espectro, donde se propone de igual forma el circuito equivalente de la figura 8.1, $R_1+Q_1/(R_2+Q_3/R_3)$.

Se realizó el análisis de los espectros de impedancia mediante el ajuste al circuito equivalentes propuesto. Los datos obtenidos para dichos ajustes se resumen en los anexos 1. En la figura 8.9 se muestra el ajuste realizado al espectro de impedancia de la pieza 01 del lote de anodizado sulfúrico-dióxido de cromo.

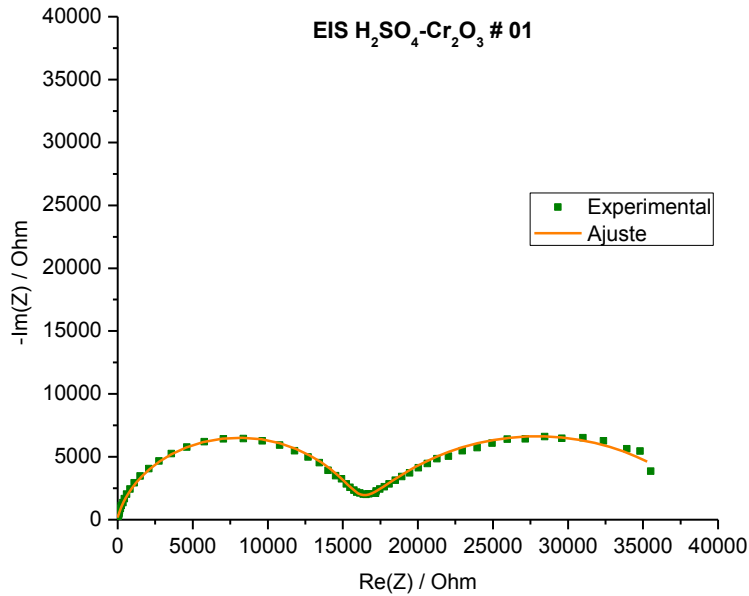


Fig. 8.9. Ajuste del espectro de impedancia para la pieza H₂SO₄-Cr₂O₃ # 06

Se determinó la Resistencia a la polarización (Rp) de cada impedancia y se calculó las corrientes de corrosión de cada una de ellas aplicando la ecuación 8.2:

Las I_{corr} obtenidas mediante la Ec. 8.2 se resumen en la Tabla 8.5:

Muestra	Rp (Ohm)	I_{corr} (A)	Muestra	Rp (Ohm)	I_{corr} (A)
1	59167	7.24 E-06	9	60978	6.85 E-06
2	24528	1.75 E-05	10	132305	3.49 E-06
3	354631	1.24 E-06	11	13869	2.91 E-05
4	47854	1.24 E-05	12	53373	4.85 E-06
5	33501	9.07 E-06	13	88000	5.30 E-06
6	40058	1.59 E-05	14	18908	1.58 E-05
7	20569	2.17 E-05	15	179586	3.57 E-06
8	18716	2.59 E-05	16	129017	3.11 E-06

Tabla 8.5. I_{corr} obtenidas del DOE de anodizado de aluminio en H₂SO₄-Cr₂O₃.

En la cual se observa que las corrientes de corrosión son menores para las muestras 3, 10 y 16.

8.2.3. Ruido electroquímico (ECN)

En esta etapa se realizó la técnica de Corriente a potencial cero (ZVC) durante un tiempo de una hora. En la Fig. 8.10 se muestra uno de los gráficos obtenidos de las corridas.

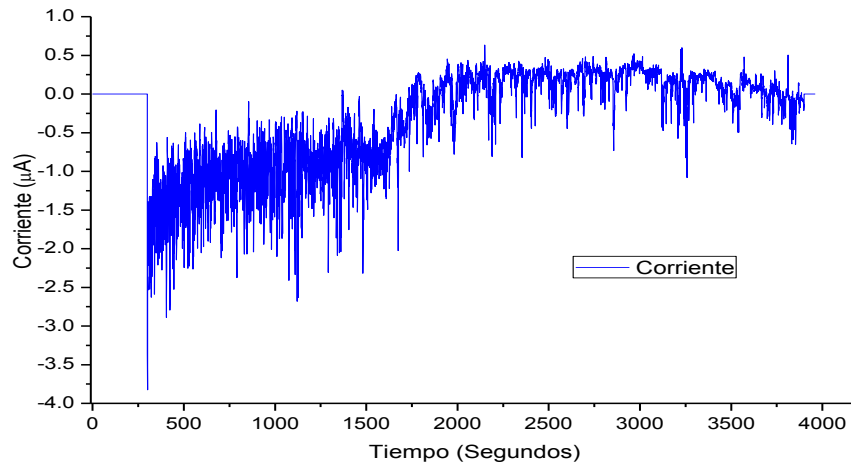


Fig. 8.10. Espectro de ECN para muestra No. 3 del diseño de experimento de la combinación $H_2SO_4-Cr_2O_3$.

Los espectros de ruido fueron analizados en el programa Ec-lab y se obtuvieron los datos de las desviaciones estándar del Potencial de electrodo (σ_E WE) y de la Corriente (σ_I) para cada muestra, los cuales se presentan a continuación:

Muestra	Desviación Estándar σ_E WE (V)	Desviación Estándar σ_I (A)	Muestra	Desviación Estándar σ_E WE (V)	Desviación Estándar σ_I (A)
1	6.69 E-05	2.47 E-07	9	3.21 E-04	1.91 E-07
2	6.95 E-05	3.84 E-07	10	6.69 E-05	2.02 E-07
3	6.78 E-05	2.99 E-07	11	2.79 E-04	5.79 E-07
4	6.37 E-05	1.80 E-07	12	1.38 E-04	2.31 E-07
5	7.86 E-05	7.71 E-07	13	7.24 E-05	1.28 E-07
6	6.37 E-05	4.63 E-07	14	1.40 E-04	2.46 E-07
7	6.63 E-05	1.49 E-07	15	2.31 E-04	1.89 E-07
8	8.90 E-05	2.13 E-07	16	3.34 E-04	1.90 E-07

Tabla 8.6. Valores de σ_E WE y σ_I , para las muestras anodizadas en $H_2SO_4-Cr_2O_3$.

Se procedió a calcular la Resistencia al ruido (R_n) que es equivalente en este caso a una resistencia a la polarización (R_p) en la técnica de ECN, mediante la ecuación 8.3, y la ecuación 8.4 para calcular la corriente de ruido.

Los datos obtenidos de las corrientes de ruido se presentan en la tabla 8.7.

Muestra	R_n (Ohm)	I_n (A)	Muestra	R_n (Ohm)	I_n (A)
1	270.7	2.47 E-07	9	1681	1.91 E-07
2	180.7	3.84 E-07	10	331.5	2.02 E-07
3	226.9	2.99 E-07	11	481.2	5.79 E-07
4	353.3	1.80 E-07	12	598.4	2.31 E-07
5	102	7.71 E-07	13	564.3	1.28 E-07
6	137.5	4.63 E-07	14	569.4	2.46 E-07
7	445.5	1.49 E-07	15	1221	1.89 E-07
8	418.4	2.13 E-07	16	1761	1.90 E-07

Tabla 8.7. Valores de I_n obtenidos para las muestras anodizadas en $H_2SO_4-Cr_2O_3$.

Donde se observa que la muestra que presentó menor corriente de Ruido de todo el lote es la muestra 13 seguida de la 7 y 4.

8.2.4. Cámara de niebla salina (ASTM B117 -11)

Los resultados de la cámara de niebla salina indica que muchas de las piezas del lote denominado Cr_2O_3 obtuvieron resultados buenos al término de las 336 horas de su exposición y no presentaron daños por picaduras.

Las piezas que presentaron mejor desempeño en la prueba de la cámara de niebla salina fueron las piezas identificadas como Cr_2O_3 # 01, #02, #03, #04, #07, #09, #10 y #16.

Un informe más completo de los resultados obtenidos en la prueba de la cámara de niebla salina se presenta en el anexo 2.1.

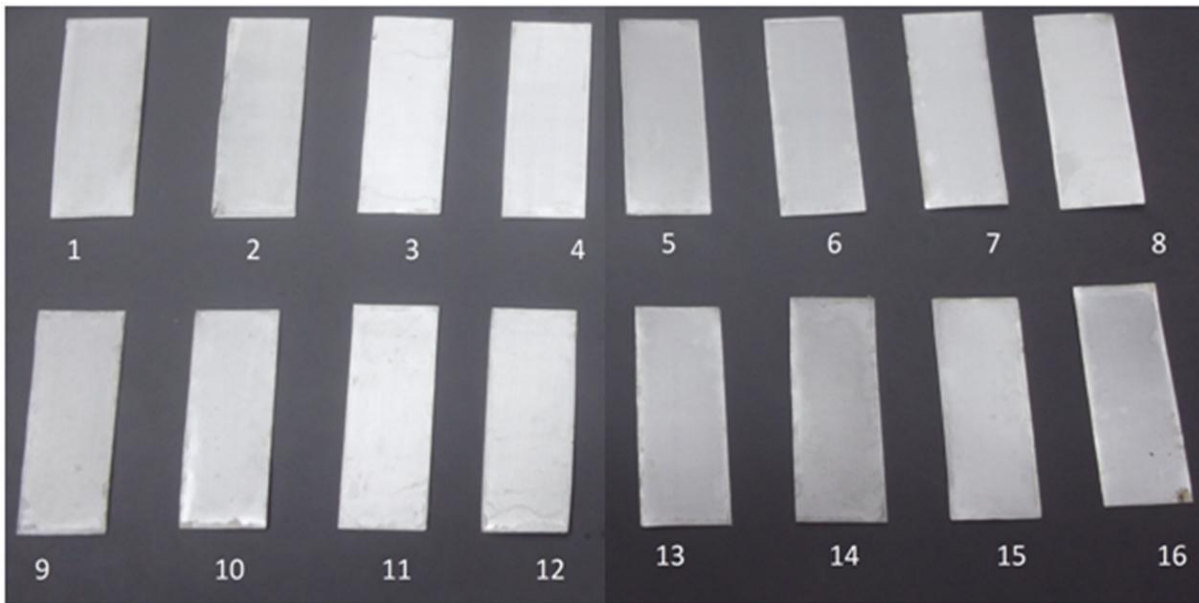


Fig. 8.11 Piezas anodizadas después de pasar 336 horas en la cámara de niebla salina acorde a la norma ASTM B117 -11.

8.3. Caracterización del anodizado $H_2SO_4-H_3PO_4$.

8.3.1. Curvas de polarización lineal

En la tabla 8.8 se resumen las constantes β_a y β_c que se obtuvieron por extrapolación de Tafel para las muestras anodizadas con el baño de $H_2SO_4-H_3PO_4$.

Pieza	β_c (V)	β_a (V)	Pieza	β_c (V)	β_a (V)
1	0.379	0.282	9	0.334	0.257
2	0.410	0.352	10	0.453	0.265
3	0.361	0.320	11	0.456	0.274
4	0.493	0.362	12	0.358	0.311
5	0.321	0.350	13	0.417	0.301
6	0.337	0.296	14	0.378	0.327
7	0.369	0.121	15	0.313	0.261
8	0.314	0.263	16	0.273	0.232

Tabla 8.8. β_a y β_c de las curvas de Tafel de la combinación $H_2SO_4-H_3PO_4$.

8.3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

A continuación se presentan los espectros de impedancia realizados para el bloque anodizado con $H_2SO_4-H_3PO_4$.

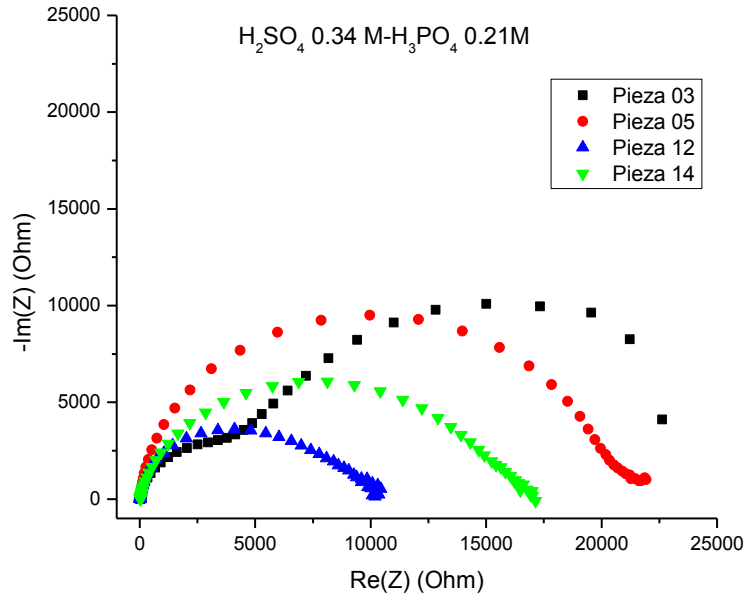


Fig. 8.12. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.34 M- H_3PO_4 0.21M

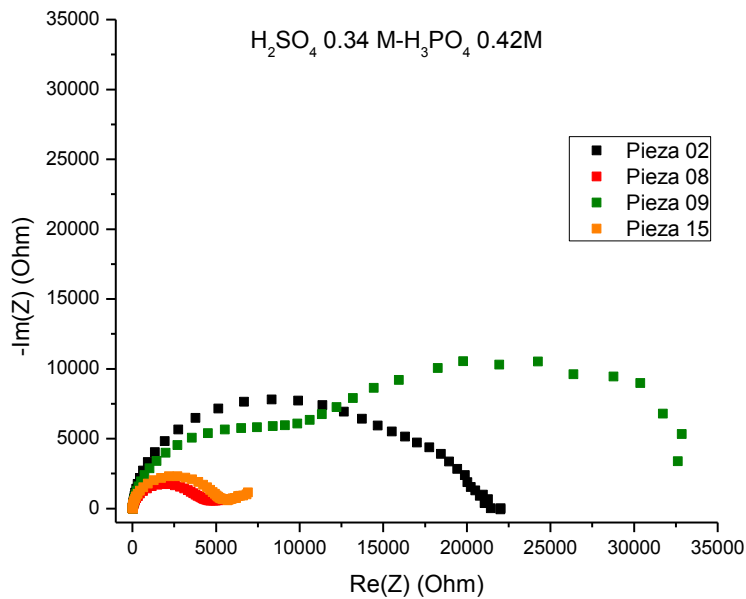


Fig. 8.13. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.34 M- H_3PO_4 0.42M

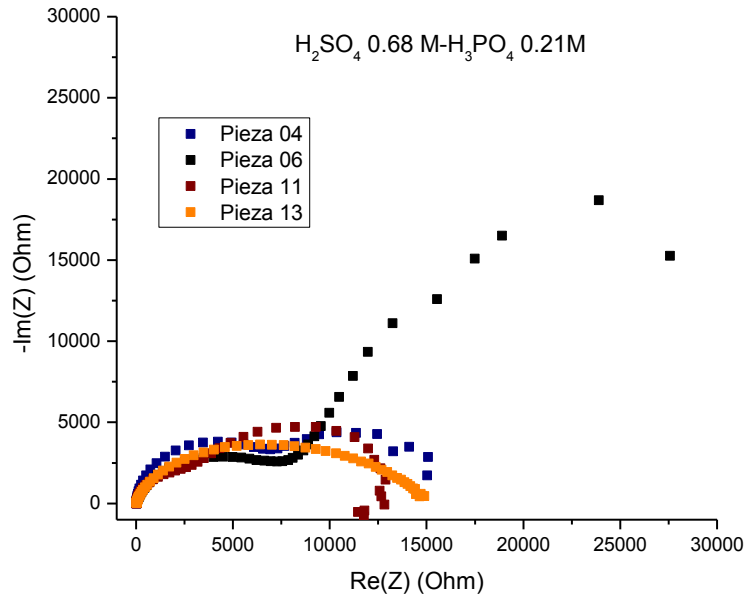


Fig. 8.14. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.68 M- H_3PO_4 0.21M

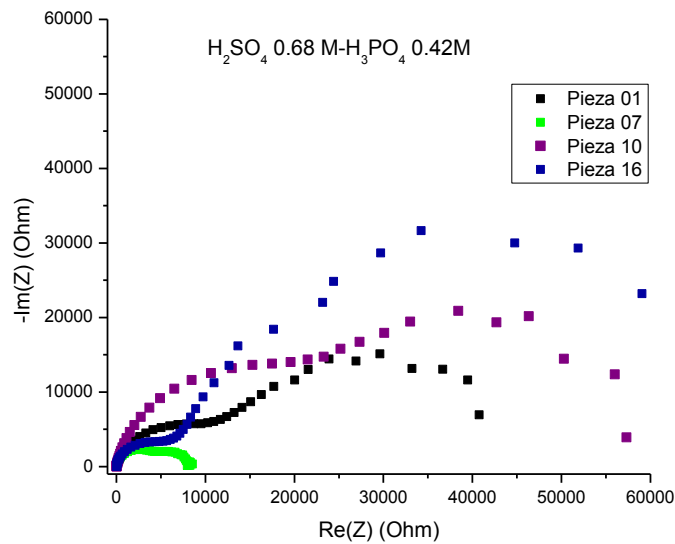


Fig. 8.15. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.68 M- H_3PO_4 0.42M

Al igual que en el bloque anterior de anodizado se propuso el mismo circuito equivalente de la figura 8.1 para ajustar los espectros obtenidos.

Los datos obtenidos para los ajustes de las impedancias al circuito equivalente se resumen en el anexo 1.2.

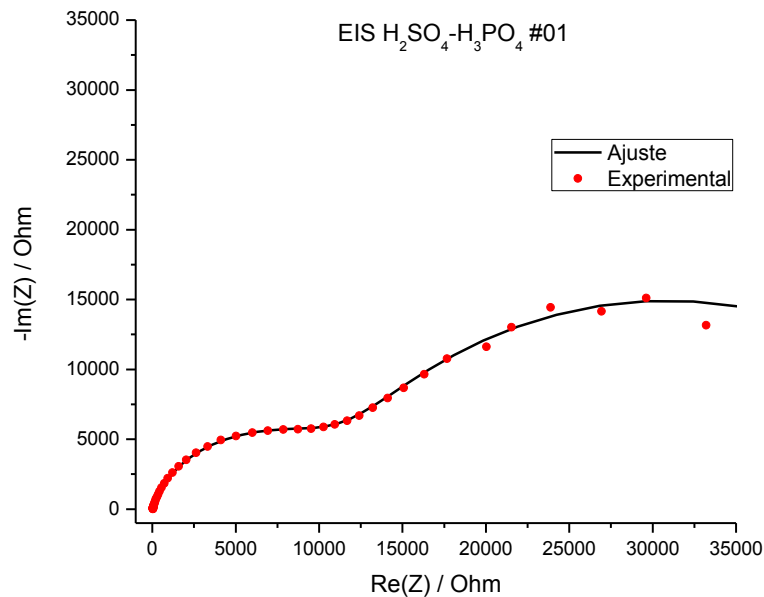


Fig. 8.16. Ajuste del espectro de impedancia para la pieza H₂SO₄-H₃PO₄ # 01.

De igual forma se determinó la R_p de las impedancias y se calculó la I_{corr} de las muestras con ecuación 8.2., las cuales se presentan en la Tabla 8.9:

Muestra	R _p (Ohm)	I _{corr} (A)	Muestra	R _p (Ohm)	I _{corr} (A)
1	51675.91	7.33 E-06	9	34645.46	9.65 E-06
2	20592.63	1.99 E-05	10	62021.49	7.30 E-06
3	27631.42	1.31 E-05	11	13534.25	3.37 E-05
4	15214.97	3.24 E-05	12	10070.5	3.55 E-05
5	21909.01	1.46 E-05	13	15774.24	2.64 E-05
6	91098.23	3.70 E-06	14	17616.99	2.15 E-05
7	8199.06	4.50 E-05	15	9083.96	3.45 E-05
8	8860.56	3.54 E-05	16	76133.26	3.59 E-06

Tabla 8.9. I_{corr} obtenidas del DOE de anodizado de aluminio en H₂SO₄-H₃PO₄.

En la cual se observa que las piezas con la mejor resistencia a la corrosión es la muestra 16, seguida por la 6 y 10.

8.3.3. Ruido electroquímico (ECN)

Los espectros de ECN fueron analizados y se obtuvieron $\sigma_{E_{WE}}$ y σ_I para las muestras, los cuales se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	Desviación Estándar $\sigma_{E_{WE}}$ (V)	Desviación Estándar σ_I (A)	Muestra	Desviación Estándar $\sigma_{E_{WE}}$ (V)	Desviación Estándar σ_I (A)
1	6.324 E-05	1.82 E-07	9	6.493 E-05	5.08 E-07
2	6.521 E-05	9.73 E-07	10	6.598 E-05	4.63 E-07
3	6.270 E-05	2.57 E-07	11	6.259 E-05	2.25 E-07
4	6.307 E-05	2.09 E-07	12	6.539 E-05	2.13 E-07
5	6.276 E-05	2.77 E-07	13	6.601 E-05	1.95 E-07
6	6.370 E-05	1.52 E-07	14	6.301 E-05	5.44 E-07
7	6.375 E-05	3.08 E-07	15	6.348 E-05	1.43 E-07
8	6.400E-05	3.58 E-07	16	6.325 E-05	3.26 E-07

Tabla 8.10. Valores de $\sigma_{E_{WE}}$ y σ_I , para las muestras anodizadas en $H_2SO_4-H_3PO_4$.

De la ec- 8.3 se obtuvo R_n y con la ecuación 8.4 se obtuvo I_n . Los datos obtenidos de las corrientes de ruido se presentan en la tabla 8.11.

Muestra	R_n	I_n	Muestra	R_n	I_n
1	348.30	<u>1.82 E-07</u>	9	127.90	5.08 E-07
2	67.00	9.73 E-07	10	142.60	4.63 E-07
3	243.80	2.57 E-07	11	277.60	2.25 E-07
4	301.40	2.09 E-07	12	307.50	2.13 E-07
5	226.70	2.77 E-07	13	337.60	1.95 E-07
6	418.90	<u>1.52 E-07</u>	14	115.80	5.44 E-07
7	206.80	3.08 E-07	15	445.10	<u>1.43 E-07</u>
8	178.80	3.58 E-07	16	194.10	3.26 E-07

Tabla 8.11. Valores de R_p e I_n para las muestras anodizadas en $H_2SO_4-H_3PO_4$.

La pieza que arrojó menor I_n para este lote fue la pieza 15, seguida de la 6 y la 1.

8.3.4. Cámara de niebla salina (ASTM B 117 -11)

Las piezas que cumplieron con el número de horas en la cámara de niebla salina fueron las identificadas como H3PO4 01, H3PO4 03 y H3PO4 06.

Un informe más completo se presenta en el anexo 2.2.

8.4. Caracterización del anodizado H₂SO₄-HClO₄.

8.4.1. Curvas de polarización lineal

En la tabla 8.12 se resumen las constantes β_a y β_c que se obtuvieron por extrapolación de Tafel para las muestras anodizadas con el baño de H₂SO₄-HClO₄.

Pieza	β_c (V)	β_a (V)	Pieza	β_c (V)	β_a (V)
1	0.262	0.710	9	0.148	0.174
2	0.269	0.296	10	0.469	0.290
3	0.122	0.427	11	0.314	0.324
4	0.350	0.451	12	0.054	0.081
5	0.381	0.416	13	0.093	1.053
6	0.363	0.456	14	0.303	0.428
7	0.181	0.287	15	0.060	0.083
8	0.079	0.216	16	0.511	0.494

Tabla 8.12. β_a y β_c de las curvas de Tafel de la combinación H₂SO₄-HClO₄.

8.4.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

A continuación se presentan los espectros de impedancia realizados para el bloque anodizado con H₂SO₄- HClO₄.

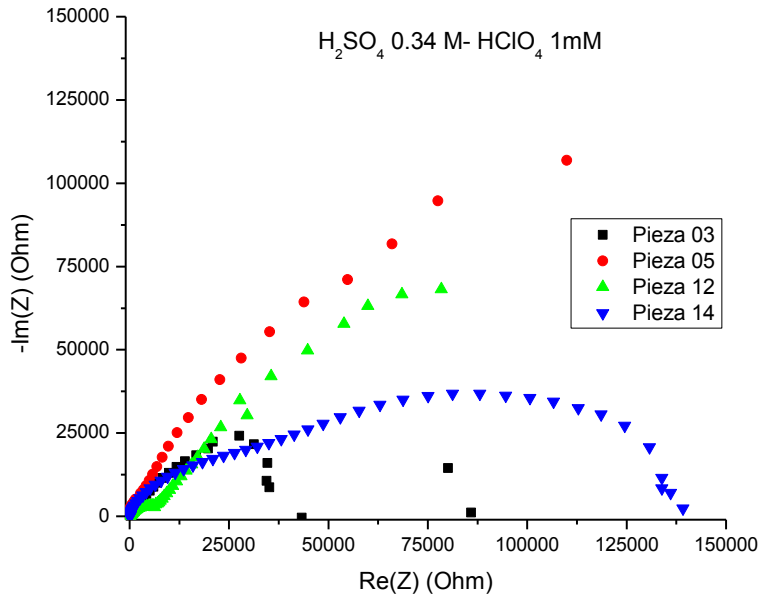


Fig. 8.17. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.34 M- $HClO_4$ 1mM

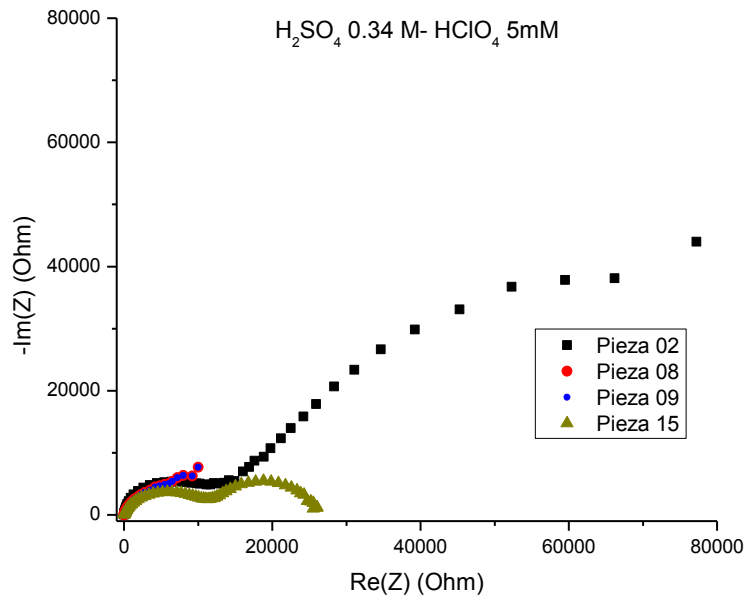


Fig. 8.18. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.34 M- $HClO_4$ 5mM

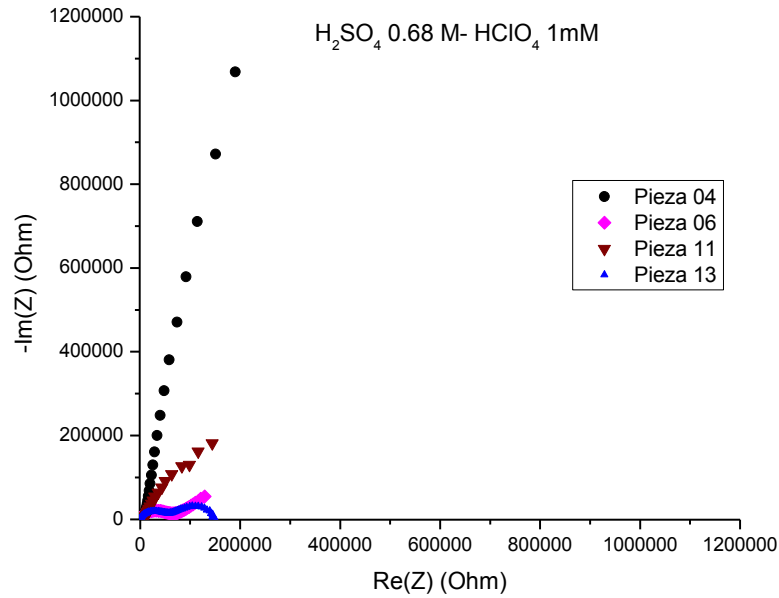


Fig. 8.19. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.68 M- HClO_4 1mM

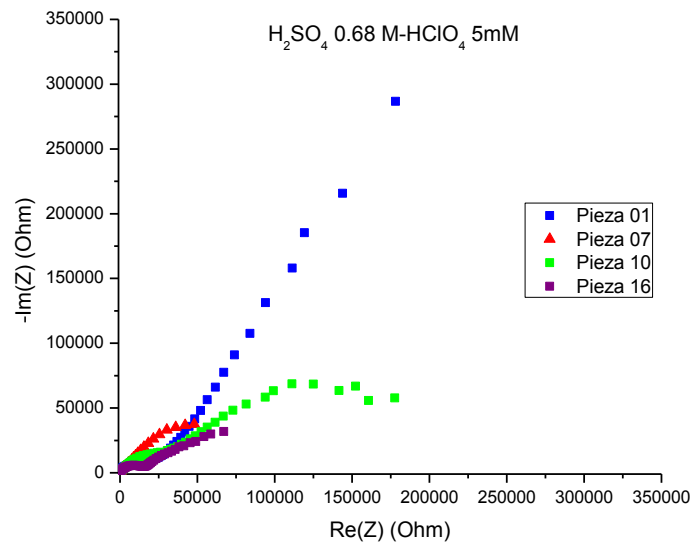


Fig. 8.20. Espectros de impedancias piezas anodizadas en H_2SO_4 0.68 M- HClO_4 5mM

Al igual que en los bloque anterior de anodizado se propuso el mismo circuito equivalente de la figura 8.1 para ajustar los espectros obtenidos.

Sin embargo, no fue posible ajustar todos los espectros al circuito equivalente propuesto, por lo cual se propusieron los siguientes circuitos equivalentes para realizar el ajustarse de esos espectros:

- $R1+Q1/(R2+W2)+Q3/R3$,
- $R1+Q2/R2+Q3/R3+Q4/R4$, y
- $R1+Q2/R2+Q3/R3$

Los datos obtenidos para cada ajuste para las impedancias se resumen en el anexo 1.3.

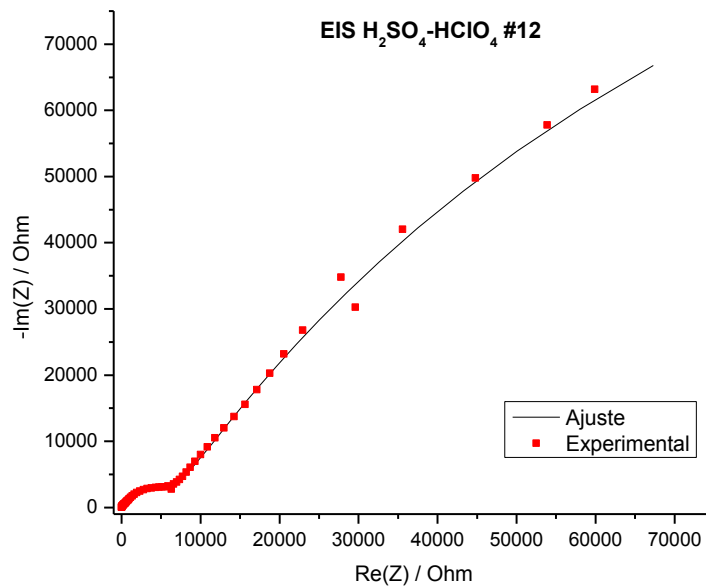


Fig. 8.21. Ajuste del espectro de impedancia para la pieza H₂SO₄-HClO₄ # 12

Se calculó la R_p de las impedancias y se calculó la I_{corr} de las muestras con ecuación 8.2., las cuales se presentan en la Tabla 8.13:

Muestra	Rp (Ohm)	I _{corr} (A)	Muestra	Rp (Ohm)	I _{corr} (A)
1	4960000.00	<u>1.43 E-07</u>	9	560805.65	3.09 E-07
2	186125.00	1.59 E-06	10	199361.00	1.45 E-06
3	77035.96	5.55 E-06	11	660762.97	4.90 E-07
4	9750000.00	<u>4.63 E-08</u>	12	333776.00	<u>2.43 E-07</u>
5	253393.28	1.64 E-06	13	162668.00	6.47 E-06
6	164259.00	2.78 E-06	14	160759.07	2.66 E-06
7	104541.60	2.68 E-06	15	28218.00	2.93 E-06
8	16968.81	1.28 E-05	16	158356.39	3.12 E-06

Tabla 8.13. I_{corr} obtenidas del DOE de anodizado de aluminio en H₂SO₄- HClO₄.

En la cual se observa que las piezas con la mejor resistencia a la corrosión es la muestra 4, seguida por la 1 y la 12.

8.4.3. Ruido electroquímico (ECN)

Se obtuvieron σ_E WE y σ_I de los espectros de ECN para las muestras anodizadas, dichos datos se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	Desviación Estándar σ_E WE (V)	Desviación Estándar σ_I (A)	Muestra	Desviación Estándar σ_E WE (V)	Desviación Estándar σ_I (A)
1	8.51E-05	2.35 E-07	9	3.62E-04	3.31 E-07
2	1.99E-04	2.35 E-07	10	6.51E-05	2.86 E-07
3	6.29E-05	1.20 E-07	11	2.08E-04	1.75 E-07
4	7.51E-05	9.09 E-08	12	2.35E-04	2.05 E-07
5	7.30E-05	2.26 E-07	13	1.37E-04	2.52 E-07
6	6.08E-05	8.99 E-08	14	7.71E-05	2.18 E-07
7	1.50E-04	2.13 E-07	15	1.22E-04	1.95 E-07
8	1.03E-04	2.91 E-06	16	5.98E-05	2.31 E-07

Tabla 8.14. Valores de σ_E WE y σ_I , para las muestras anodizadas en H₂SO₄-HClO₄.

Se calculó R_n con la ecuación 8.3 y con la ecuación 8.4 se calculó I_n . Los datos obtenidos de las corrientes de ruido se presentan en la tabla 8.15.

Muestra	R _n	I _n	Muestra	R _n	I _n
1	361.8	2.35 E-07	9	1095	3.31 E-07
2	848.5	2.35 E-07	10	227.4	2.86 E-07
3	525.4	1.20 E-07	11	1185	1.75 E-07
4	825.3	9.09 E-08	12	1145	2.05 E-07
5	323	2.26 E-07	13	543.1	2.52 E-07
6	675.9	8.99 E-08	14	354	2.18 E-07
7	702.5	2.14 E-07	15	626.2	1.95 E-07
8	35.47	2.91 E-06	16	258.3	2.31 E-07

Tabla 8.15. Valores de R_p e I_n para las muestras anodizadas en H₂SO₄-HClO₄.

La pieza que arrojó menor I_n para este lote de anodizado fue la pieza 6, seguida de la 4 y la 3.

8.4.4. Cámara de niebla salina (ASTM B 117 -11)

De las dieciséis piezas anodizadas en este bloque, solo se mandaron 12 piezas para su prueba en cámara de niebla salina, esto debido a que presentaban signos de ataque durante el anodizado para las condiciones del DOE 7, 8, 15 y 16 de este bloque.

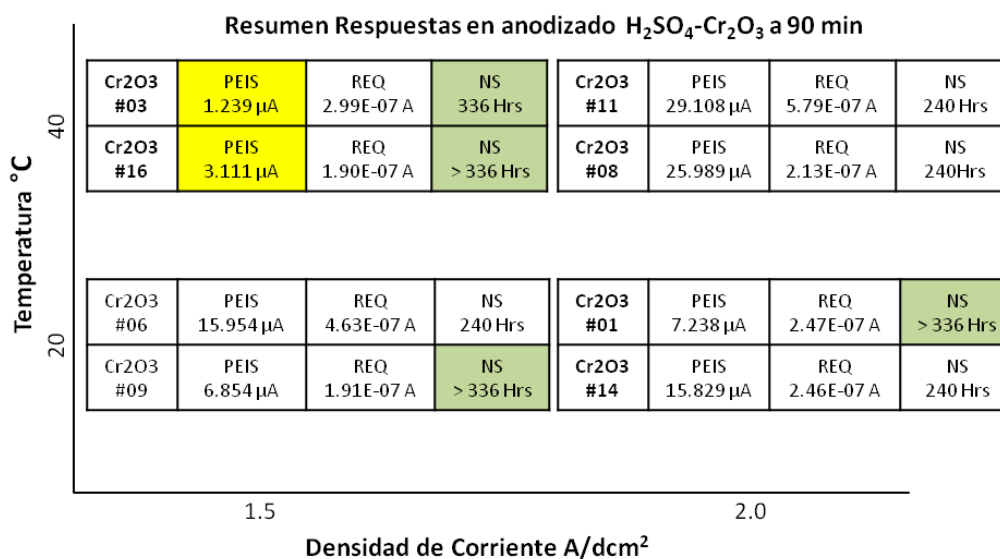
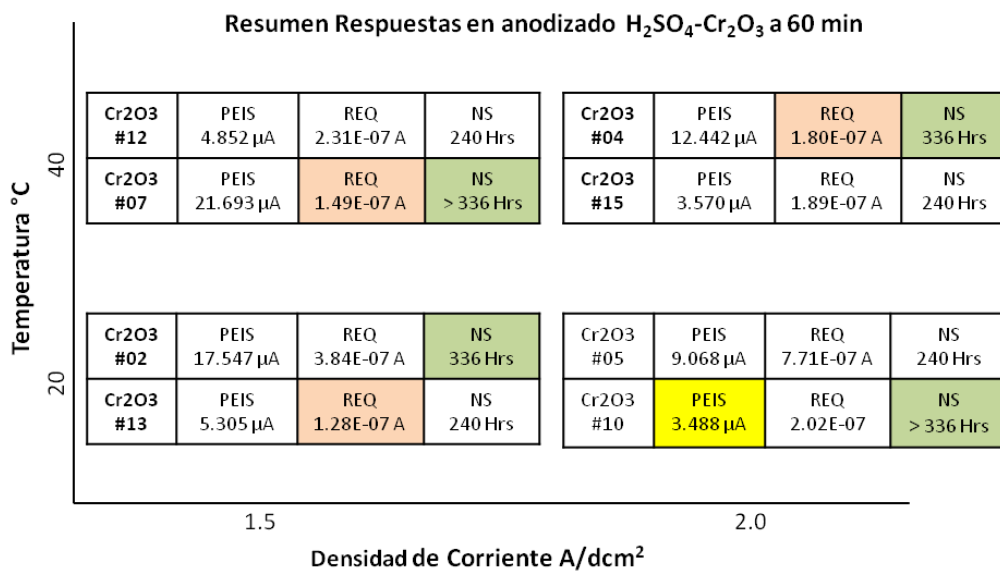
Las piezas que cumplieron con el número de horas en la cámara de niebla salina fueron las identificadas como HClO₄ 01, 04, 11, 12 y 14.

Un informe más completo se presenta en los anexos 2.3.

8.5. Análisis comparativo de las respuestas

Se realizó un análisis comparativo de las respuestas obtenidas de las técnicas aplicadas para la respuesta a la corrosión EIS, ECN y NS.

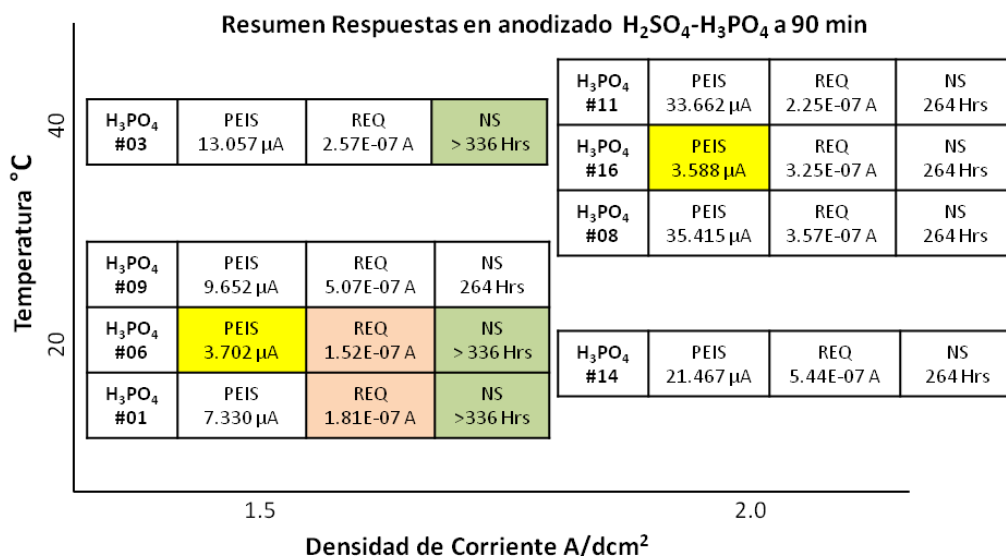
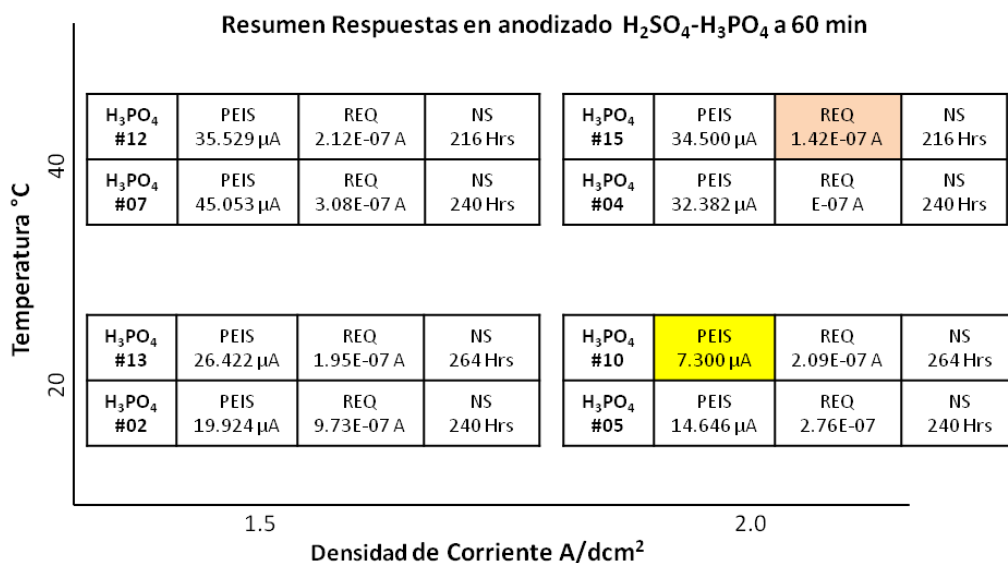
8.5.1. Mezcla de Ácido Sulfúrico – Dióxido de Cromo (H₂SO₄-Cr₂O₃)



	Mejores respuestas En PEIS
	Mejores respuestas en REQ
	Mejores respuestas en NS

Las mejores respuestas del diseño son las piezas Cr₂O₃ # 03, Cr₂O₃ # 04, Cr₂O₃ # 07, Cr₂O₃ # 10, y Cr₂O₃ # 16. De estas respuestas se obtiene que las condiciones para este bloque son 1.5 A/dcm², 60 min., Cátodo de Acero, 40 °C, 0.68 M H₂SO₄ y 10 mM Cr₂O₃.

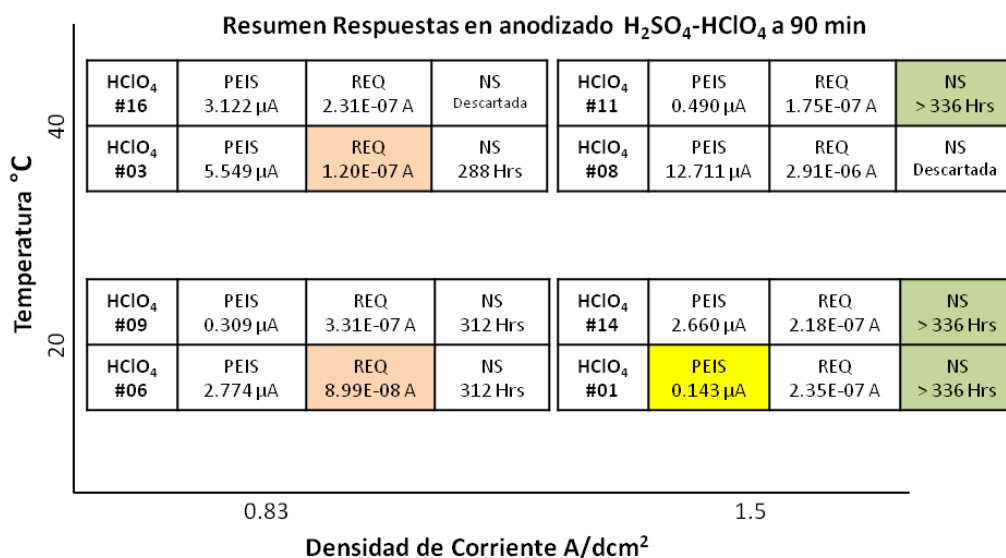
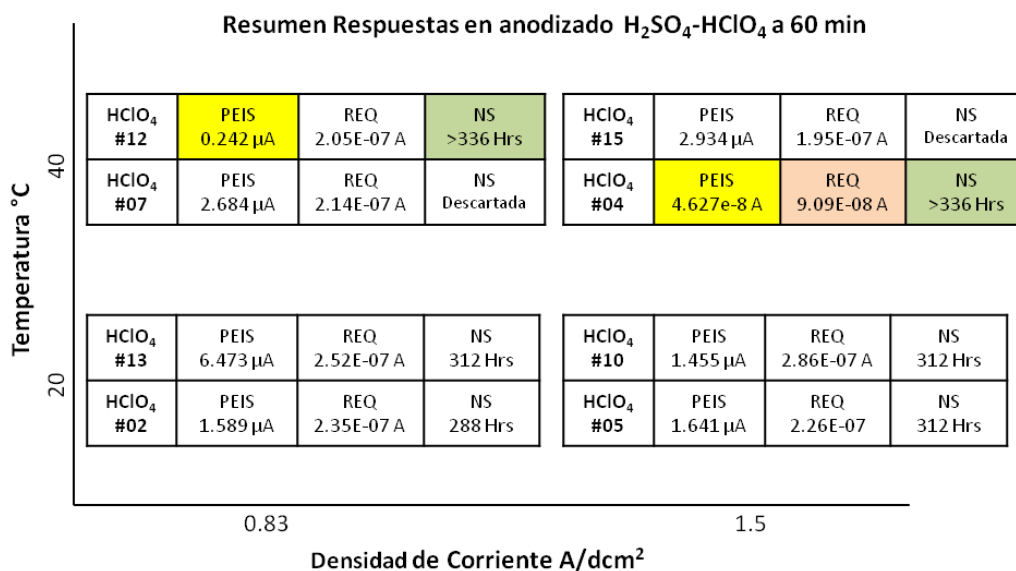
8.5.2. Mezcla de Ácido Sulfúrico – Ácido Fosfórico (H₂SO₄-H₃PO₄)



	Mejores respuestas En PEIS
	Mejores respuestas en REQ
	Mejores respuestas en NS

De los gráficos se observan que las mejores respuestas son las piezas H₃PO₄ #01 y H₃PO₄ #06; y observando que las mejores condiciones serían 1.5 A/dcm², 90 min., Cátodo Acero, 20° C, 0.68 M H₂SO₄ y 0.21 M H₃PO₄.

8.5.3. Mezcla de Ácido Sulfúrico – Ácido Perclórico (H₂SO₄-HClO₄)



	Mejores repuestas En PEIS
	Mejores repuestas en REQ
	Mejores repuestas en NS

Para el este bloque las mejores respuestas fueron las piezas HClO₄ #01, HClO₄ #04 y HClO₄ #12. De las respuestas se obtiene que las mejores condiciones son 1.5 A/dcm², 90 min., Cátodo de Acero, 40 °C, 0.68 M H₃PO₄ y 1 mM HClO₄.

Las mejores respuestas en los diferentes bloques de anodizados fueron las siguientes piezas:

- ✓ Bloque Cr₂O₃: piezas # 03, # 04, # 07, # 10, y # 16.
- ✓ Bloque H₃PO₄: piezas #01 #06.
- ✓ Bloque HClO₄: piezas #01, #04 y #12.

Las mejores respuestas seleccionadas se volvieron a anodizar y se realizaron las pruebas electroquímicas de EIS y ECN con el fin de observar si existía reproducibilidad con las primeras respuestas obtenidas de los primeros anodizados. También se procedió a obtener los valores de I_{corr} e I_n para anodizado crómico.

A continuación se enlistan los valores de dichas respuestas:

MUESTRA	β_c (V)	Rp (Ohm)	I_{corr} (A)
Cr ₂ O ₃ #03	0.2996	54669	5.67 E-06
Cr ₂ O ₃ #04	0.3101	239478	1.28 E-06
Cr ₂ O ₃ #07	0.3077	96637	3.17 E-06
Cr ₂ O ₃ #10	0.3062	390074	8.18 E-07
Cr ₂ O ₃ #16	0.3190	60163.75	5.69 E-06
H ₃ PO ₄ #01	0.3424	92732.28	3.31 E-06
H ₃ PO ₄ #06	0.3071	150064	2.09 E-06
HCl O ₄ #01	0.3147	174630	2.08 E-06
HCl O ₄ #04	0.3632	127927	6.98 E-06
HCl O ₄ #12	0.8937	156443	5.71 E-06

Tabla 8.16 Corrientes de Corrosión I_{corr} de mejores respuestas de anodizado (repetidos).

Comparando los valores obtenidos en las primeras pruebas se observa que las mediciones realizadas a los bloques combinados de Cr₂O₃ y H₃PO₄ tienen valores similares de orden de magnitud de 1×10^{-6} A, más no así con los valores obtenidos en los valores de la combinación de HClO₄ donde las respuestas de las muestras repetidas está a un orden de magnitud siendo que las primeras estaban en 1×10^{-7} A.

MUESTRA	δE_{WE} (V)	R_n (Ohm)	I_n (A)
Cr ₂ O ₃ #03	6.26E-05	968.9	6.4568E-08
Cr ₂ O ₃ #04	6.24E-05	470.8	1.3254E-07
Cr ₂ O ₃ #07	6.34E-05	699.5	9.0579E-08
Cr ₂ O ₃ #10	6.27E-05	464.8	1.3483E-07
Cr ₂ O ₃ #16	6.28E-05	523	1.2004E-07
H ₃ PO ₄ #01	6.32E-05	275	2.2985E-07
H ₃ PO ₄ #06	6.39E-05	235.8	2.7112E-07
HCl O ₄ #01	6.99E-05	170.1	4.1070E-07
HCl O ₄ #04	2.68E-04	24628	1.0898E-08
HCl O ₄ #12	1.43E-04	1270	1.1220E-07

Tabla 8.17 Corrientes de Ruido I_n de mejores respuestas de anodizado (repetidos).

Comparando los valores obtenidos en las primeras pruebas se observa que las mediciones realizadas a los bloques de las tres combinaciones tienen valores similares de las respuestas en un orden de 1×10^{-7} A para las corrientes de ruido.

8.6. Caracterizaciones superficiales

8.6.1. Mediciones de Rugosidad

Se realizaron mediciones de rugosidad para las mejores muestras de los 3 bloques de anodizado. A la vez se realizaron mediciones para el anodizado crómico y para la pieza pretratada de aluminio 1100.

En la siguiente tabla se resumen las mediciones obtenidas para dichas muestras:

Muestra	Ra (μ M)	Muestra	Ra (μ M)
Anodizado Empresa	0.55	Cr ₂ O ₃ #16	0.52
Pieza pretratada	0.60	H ₃ PO ₄ #01	0.60
Anodizado crómico	0.55	H ₃ PO ₄ #06	0.52
Cr ₂ O ₃ #03	0.52	HClO ₄ #01	0.52
Cr ₂ O ₃ #04	0.59	HClO ₄ #04	0.49
Cr ₂ O ₃ #07	1.00	HClO ₄ #12	0.60
Cr ₂ O ₃ #10	0.42		

Tabla 8.18 Mediciones de índice de rugosidad Ra de las muestras de anodizado.

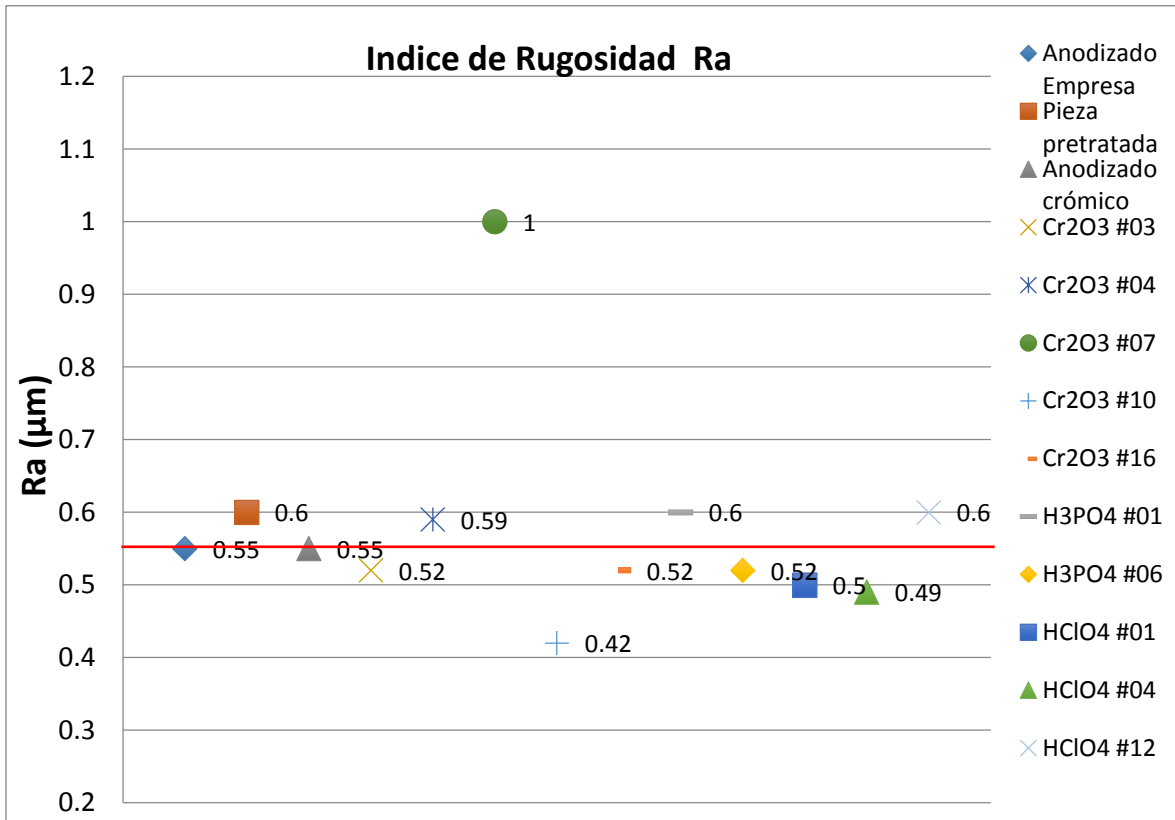


Fig. 8.22 Comparativa de índices de Rugosidad de las muestras.

Del gráfico comparativo, se observa que casi todas las muestras coinciden con el índice de rugosidad de las muestras de anodizado crómico de referencia de laboratorio y la placa industrial lo cual en primera instancia nos indica que se esta obteniendo una rugosidad igual o mejor que la muestra de referencia.

8.6.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM)

8.6.2.1. Superficie

Se realizó Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) con el objeto de observar la morfología superficial de los anodizados a fin de conocerlos y compararlos con la referencia. A continuación se presentan las imágenes obtenidas:

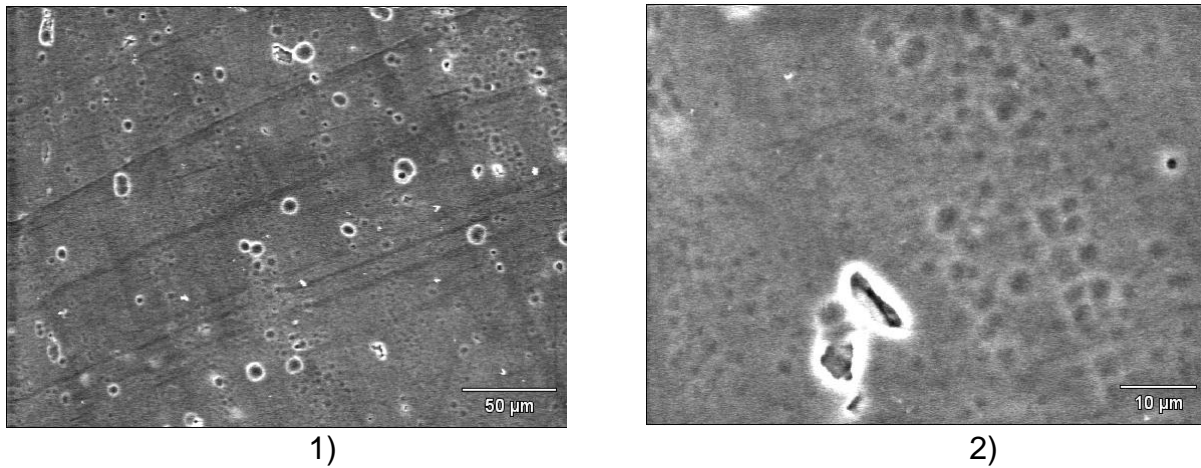


Fig. 8.23. Micrografías SEM Anodizado crómico industrial, a 500X y 2000X respectivamente.

En las micrografías de la Fig. 8.23 correspondiente al anodizado crómico de referencia, se alcanza a apreciar sobre la superficie, aumentada 2000x, una forma hexagonal típica de la estructura del Al_2O_3 en la superficie del material. También se observan algunas marcas extrañas las cuales se atribuyen a defectos de la superficie, los cuales pudieran ser inclusiones en el material o defectos de grano generados durante el proceso de anodizado de la placa.

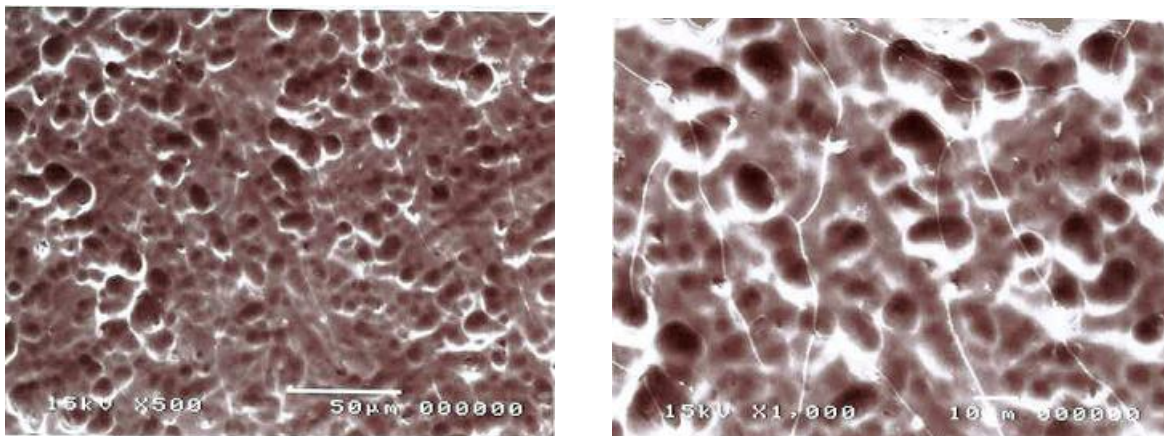


Fig. 8.24 Micrografías SEM $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ #16, a 1) 500x, y 2) 1000x

En la fig. 8.24 correspondiente a la micrografía de la placa $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ #16, se observa que es muy porosa, en tamaños del orden de 5-10 micras, observando además que existe cierta homogeneidad en la distribución de los poros los cuales se atribuyen a la estructura hexagonal del Al_2O_3 presente en la capa porosa del anodizado. Sin embargo también se observa a 2000x lo que parecería ser

microfacturas, las cuales pueden deberse al momento de realizar el corte del material pues sufre deformación al momento de ser cortado.

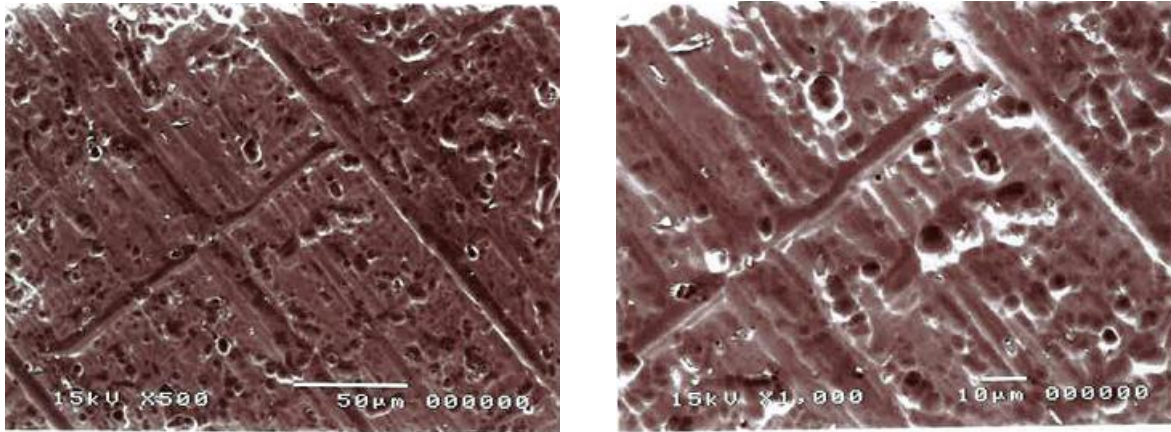


Fig. 8.25 Micrografías SEM obtenidas de $H_2SO_4-H_3PO_4$ #06, a 500x y 1000x

La imagen SEM de la fig. 8.25 correspondiente a la superficie del anodizado $H_2SO_4-H_3PO_4$ #06, no parece ser muy bueno, pues parece ser no se tiene un buen efecto, debido a que las ralladuras del material ocasionadas en el pretratamiento se observan casi sin cambio, además la distribución de poros parece ser menor a la de la fig. 8.24., aunque de igual forma van de orden de 5-10 micras.

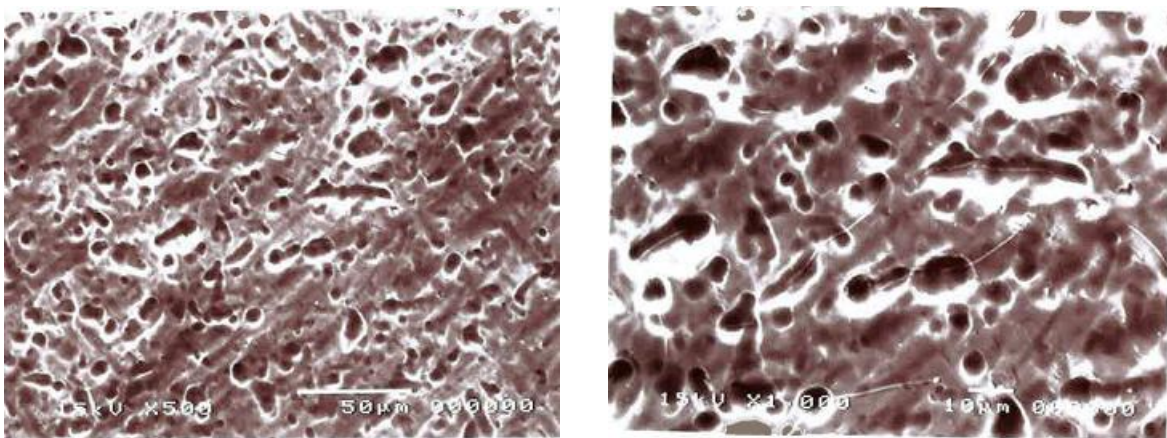


Fig. 8.26 Micrografías SEM $H_2SO_4-HClO_4$ #04, a 500x y 1000x

La imagen SEM de la fig. 8.26 del anodizado $H_2SO_4-HClO_4$ #04 parece ser mucho más irregular con respecto a las dos combinaciones anteriores. Se tiene una distribución buena de los poros sobre la superficie pero se observa que muchos de ellos son mayores de 10 micras, además de comenzar a ser irregulares. A pesar de las buenas

respuestas obtenidas en la combinación respecto a la corrosión, la forma irregular en la superficie se atribuye a que gran parte de la película anódica se re-disuelve durante el proceso de anodizado, debido a la presencia de un ácido extremadamente agresivo como es el HClO_4 .

8.6.2.2. Corte Transversal

Para la determinación del espesor de película en los anodizados, se realiza la determinación en SEM montando las piezas en corte transversal, sin embargo para tener una mejor medición del área de la película se decidió montar las piezas a una inclinación con un ángulo de 45° para así poder tener más área medible y determinar mejor el espesor de las películas.

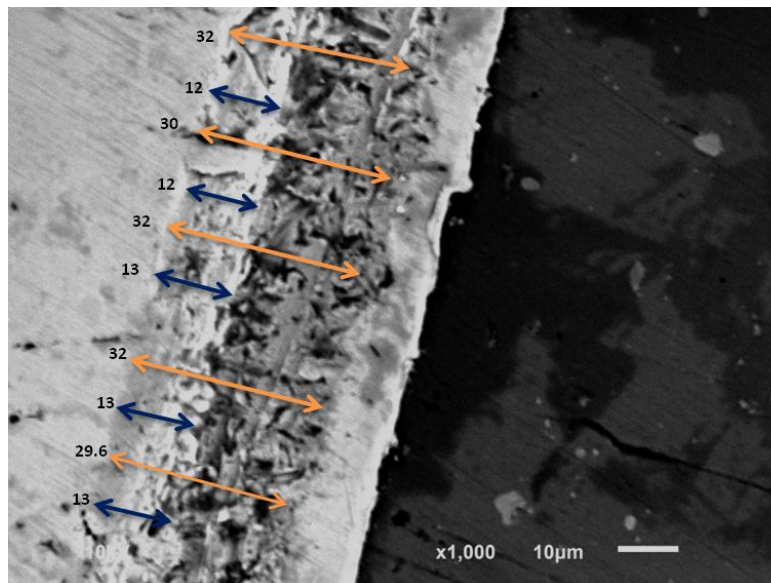


Fig. 8.27 Micrografía SEM anodizado crómico industrial (referencia) corte transversal 45° , a 1,000x.

De la micrografía de la fig 8.27 se determinó que el espesor de la película anódica para el anodizado crómico comercial es de 22 micras, con un espesor de capa barrera de 8.9 micras.

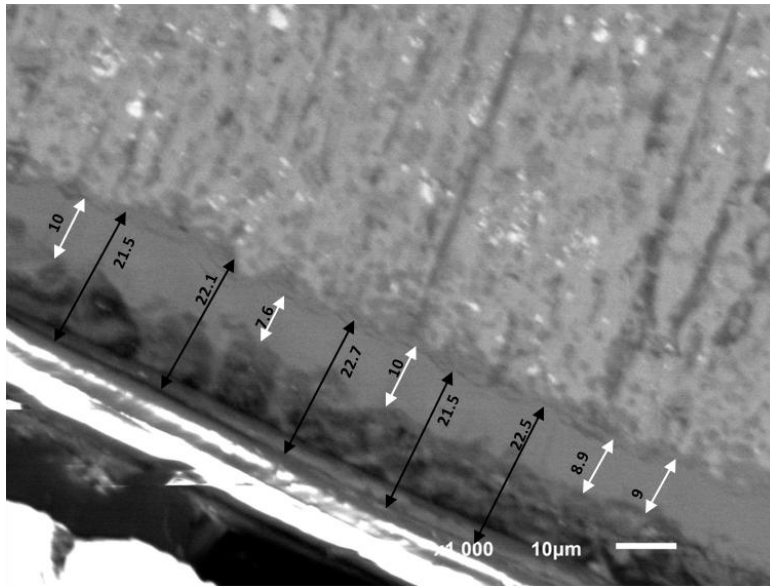


Fig. 8.28 Micrografía en corte transversal a 45° del anodizado crómico 1 M a 20°C, 1.5 A/dcm² y 90 min; a 1,000x.

De la Fig. 8.28 se obtuvo el espesor para el anodizado crómico realizado en el laboratorio, el cual promedió 15.6 micras de la película anódica y un espesor de capa barrera de 6 micras.

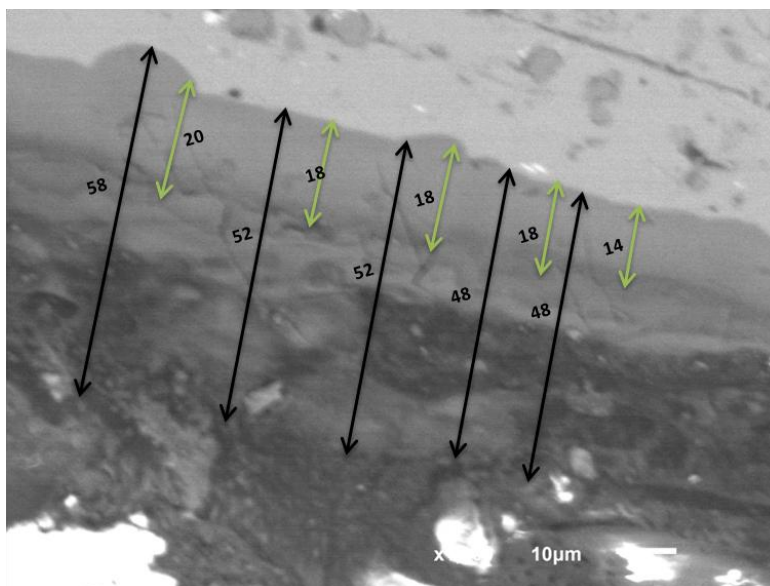


Fig. 8.29 Micrografía SEM corte transversal 45° de H₂SO₄-Cr₂O₃ #03 a 90 min, 40°C, 1.5 A/dcm²; a 1,000x.

De la Fig. 8.29 se obtuvo el espesor del anodizado H₂SO₄-Cr₂O₃ #03, el cual promedió 36.48 micras de la película anódica, con un espesor de capa barrera de 12.16 micras.

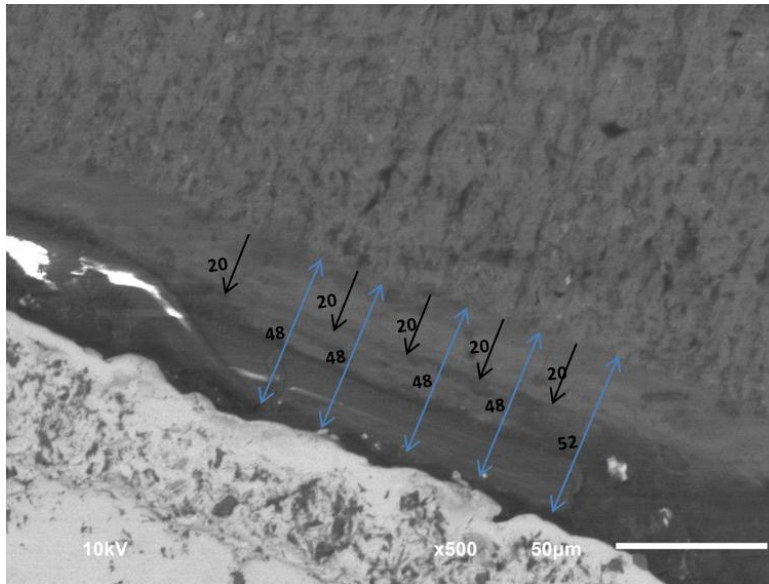


Fig. 8.30 Micrografía SEM corte transversal 45° de H₂SO₄-H₃PO₄ #06 a 90 min, 20°C, 1.5 A/dcm²; a 500x.

De la Fig. 8.30 se obtuvo el espesor del anodizado H₂SO₄-Cr₂O₃ #03, el cual promedió 34.5 micras de la película anódica, con un espesor de capa barrera de 14 micras.

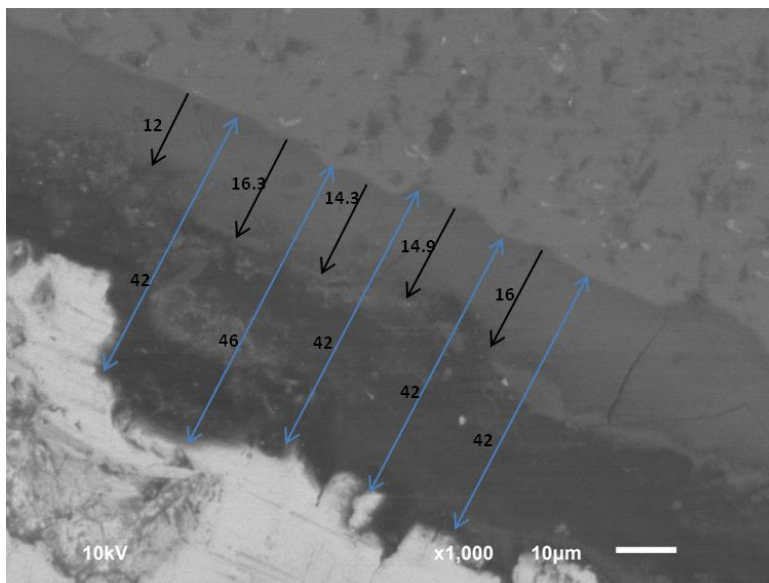


Fig. 8.31 Micrografía SEM corte transversal 45° de H₂SO₄-HClO₄ #04 a 60 min, 40°C, 1.5 A/dcm² a magnificación de 1,000x.

De la Fig. 8.31 se obtuvo el espesor del anodizado H₂SO₄-HClO₄ #04, el cual promedió 30.26 micras de la película anódica, con un espesor de capa barrera de 10.46 micras.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

9. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

9.1. ANÁLISIS DE LOS FACTORES

9.1.1. Bloque 01 Anodizado H_2SO_4 - Cr_2O_3

9.1.1.1. Respuesta de I_{corr} EIS

Las respuestas de I_{corr} arrojadas para el DOE del anodizado H_2SO_4 - Cr_2O_3 fueron analizadas en el programa estadístico Minitab®, para determinar los factores de mayor relevancia para dicho diseño.

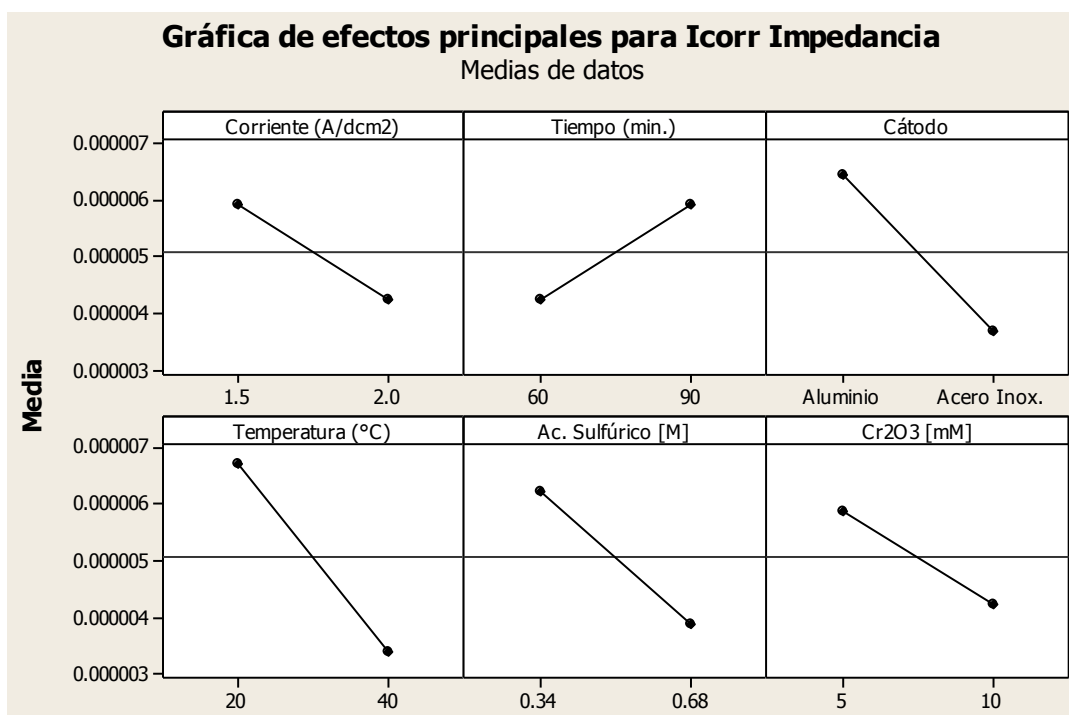


Fig. 9.1 Gráfico de efectos principales del DOE del baño H_2SO_4 - Cr_2O_3 EIS.

Del gráfico se arrojan que el factor que más impacto tuvo para la corriente de corrosión en este DOE, fue la temperatura para el anodizado H_2SO_4 - Cr_2O_3 .

9.1.1.2. Respuesta de I_n ECN

De igual forma las respuestas de I_n del DOE para el anodizado $H_2SO_4-Cr_2O_3$ fueron analizadas en Minitab[®], determinando los factores de mayor relevancia para dicho diseño.

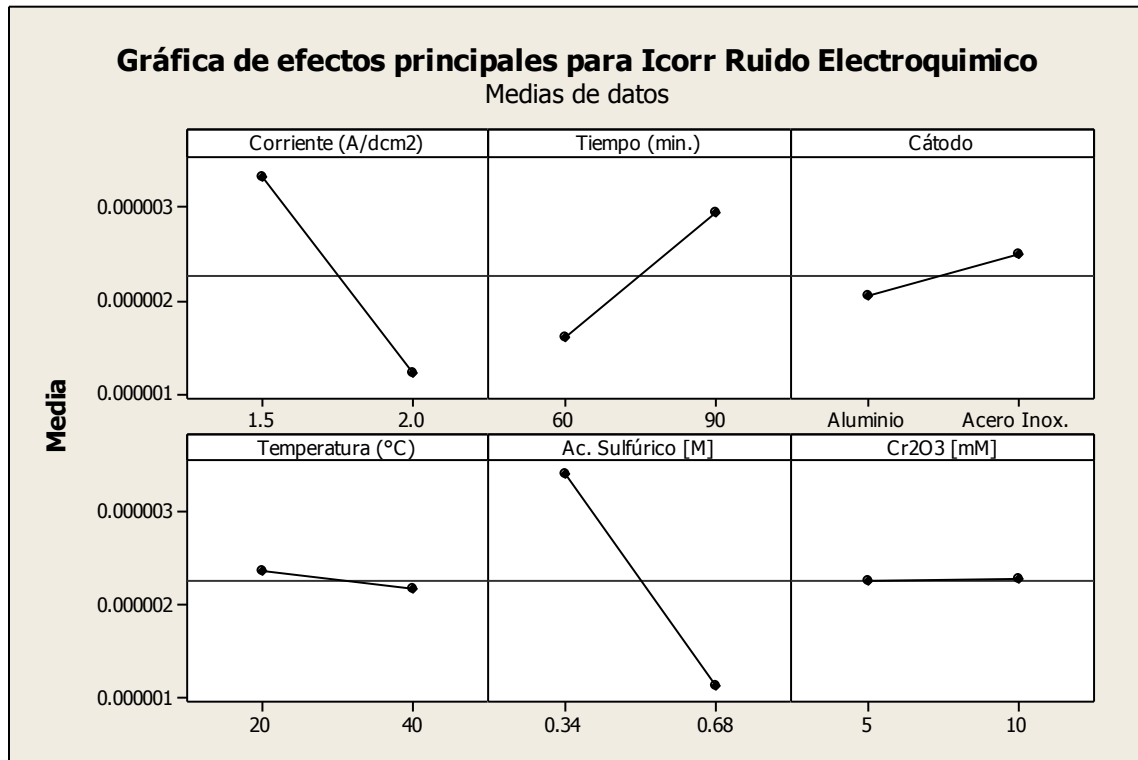


Fig. 9.2. Gráfico de efectos principales del DOE del baño $H_2SO_4-Cr_2O_3$ ECN.

Del gráfico de los efectos principales se observa que la concentración de H_2SO_4 fue el factor más relevante y por el contrario la concentración del Cr_2O_3 parece ser el que menos el efecto tiene.

9.1.2. Bloque 02 Anodizado H₂SO₄- H₃PO₄

9.1.2.1. Respuesta de I_{corr} EIS

De igual forma las respuestas de I_{corr} del DOE para el anodizado H₂SO₄-H₃PO₄ fueron analizadas en el programa estadístico Minitab[®], para determinar los factores de mayor relevancia para dicho diseño.

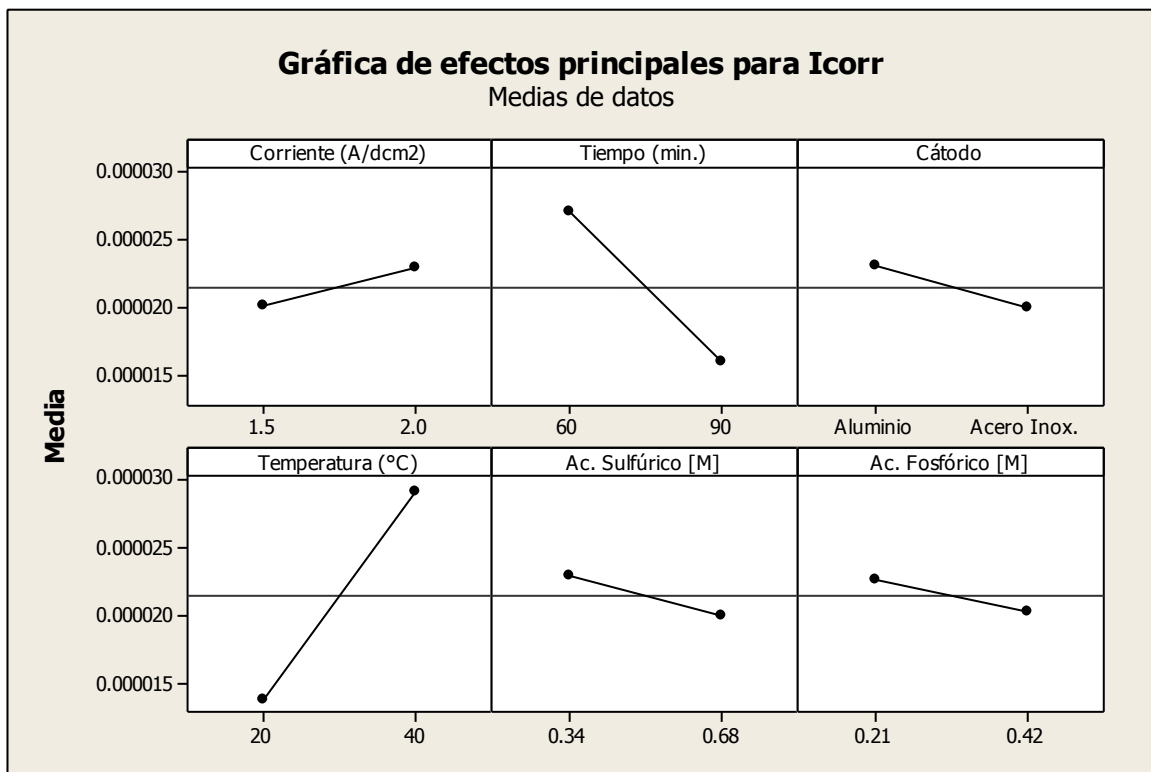


Fig. 9.3. Gráfico de efectos principales del DOE del baño H₂SO₄-H₃PO₄ EIS.

Del gráfico de los efectos principales se observa que el efecto principal en la respuesta de I_{corr} fue la temperatura del proceso y el de menor relevancia fue la corriente junto con las concentraciones de los ácidos.

9.1.2.2. Respuesta de I_n ECN

Las respuestas de I_n del DOE con H_2SO_4 - H_3PO_4 fueron analizadas también, para determinar los factores de mayor relevancia para dicho diseño.

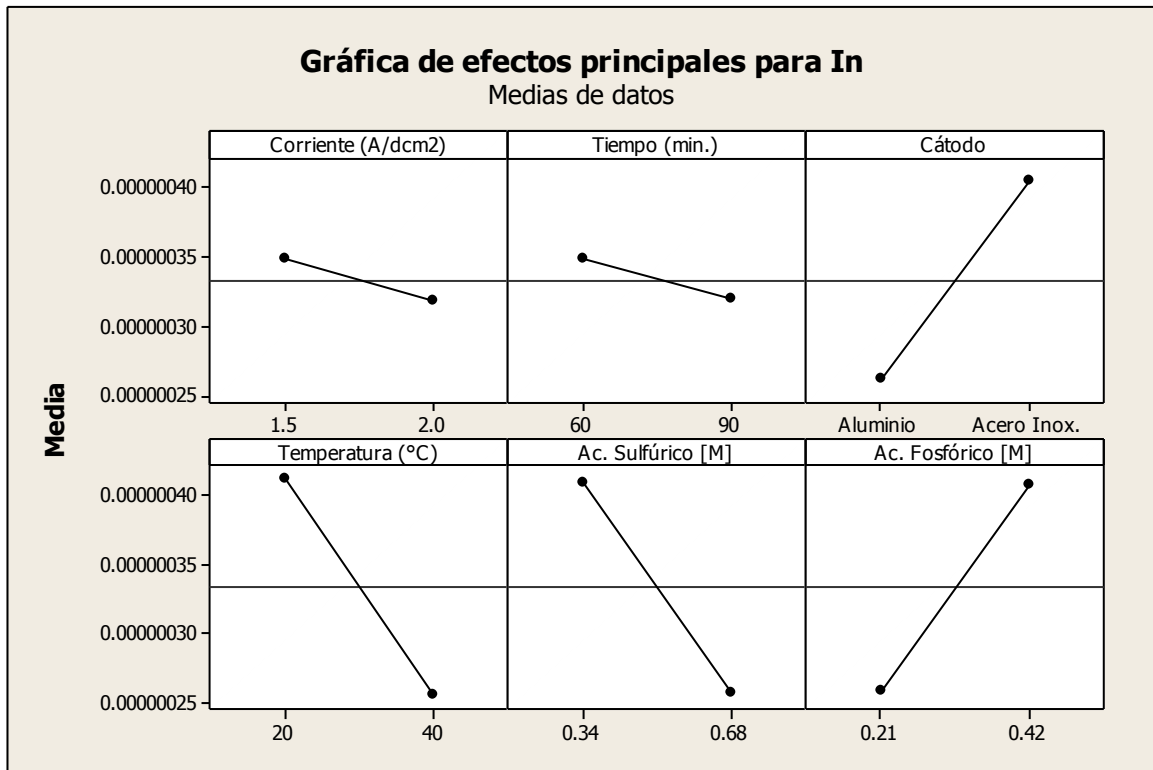


Fig. 9.4. Gráfico de efectos principales del DOE del baño H_2SO_4 - H_3PO_4 ECN.

En dicho gráfico se observa que el efecto principal en la respuesta de I_n fue la concentración del ácido sulfúrico, seguida de la del ácido fosfórico, mientras que la de menor relevancia fue el tiempo seguida por la corriente

9.1.3. Bloque 03 Anodizado H₂SO₄- HClO₄

9.1.3.1. Respuesta de I_{corr} EIS

Se analizaron las respuestas de I_{corr} del DOE con H₂SO₄-HClO₄ en Minitab®, para determinar los factores de mayor relevancia para este diseño.

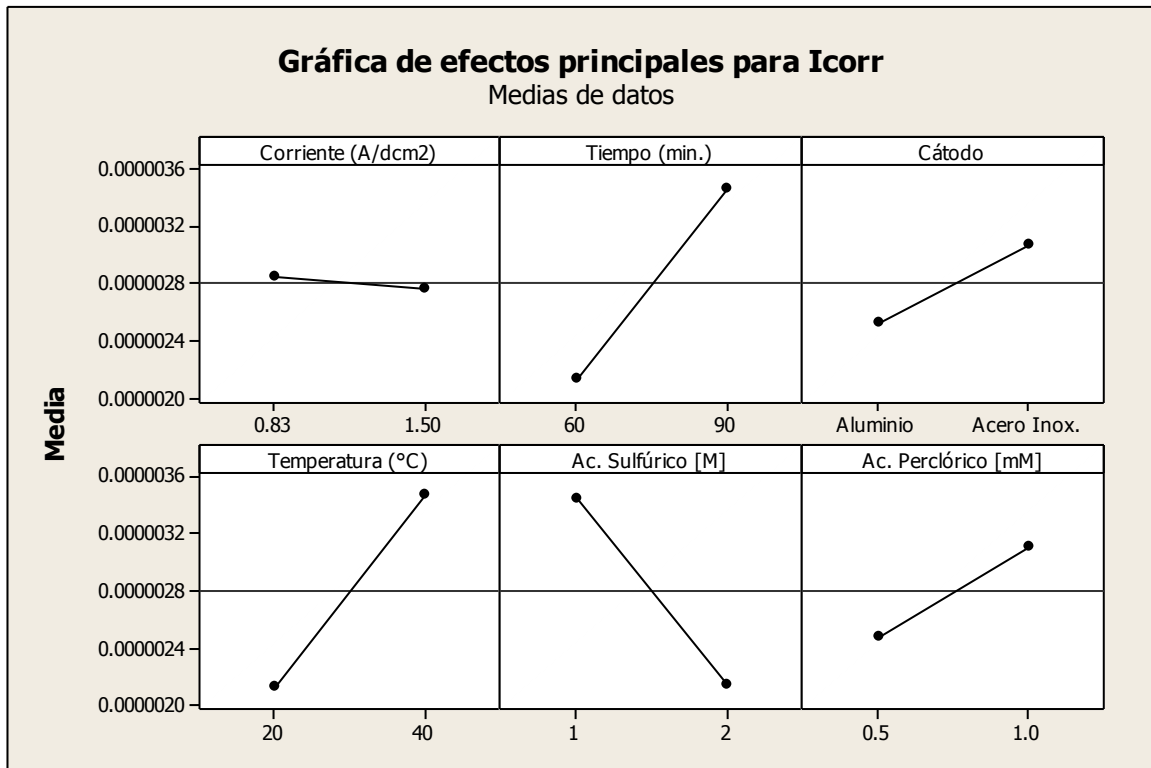


Fig. 9.5. Gráfico de efectos principales del DOE del baño H₂SO₄-HClO₄ EIS.

De la figura 9.5 se observa que el efecto principal en la respuesta de I_{corr} fue la temperatura, seguida del tiempo y de la concentración del ácido sulfúrico, mientras que la de menor relevancia fue la corriente para este caso.

9.1.3.2. Respuesta de I_n ECN

También se analizaron las respuestas de I_n del DOE con H_2SO_4 - $HClO_4$ en Minitab® para determinar los factores de mayor relevancia para este diseño.

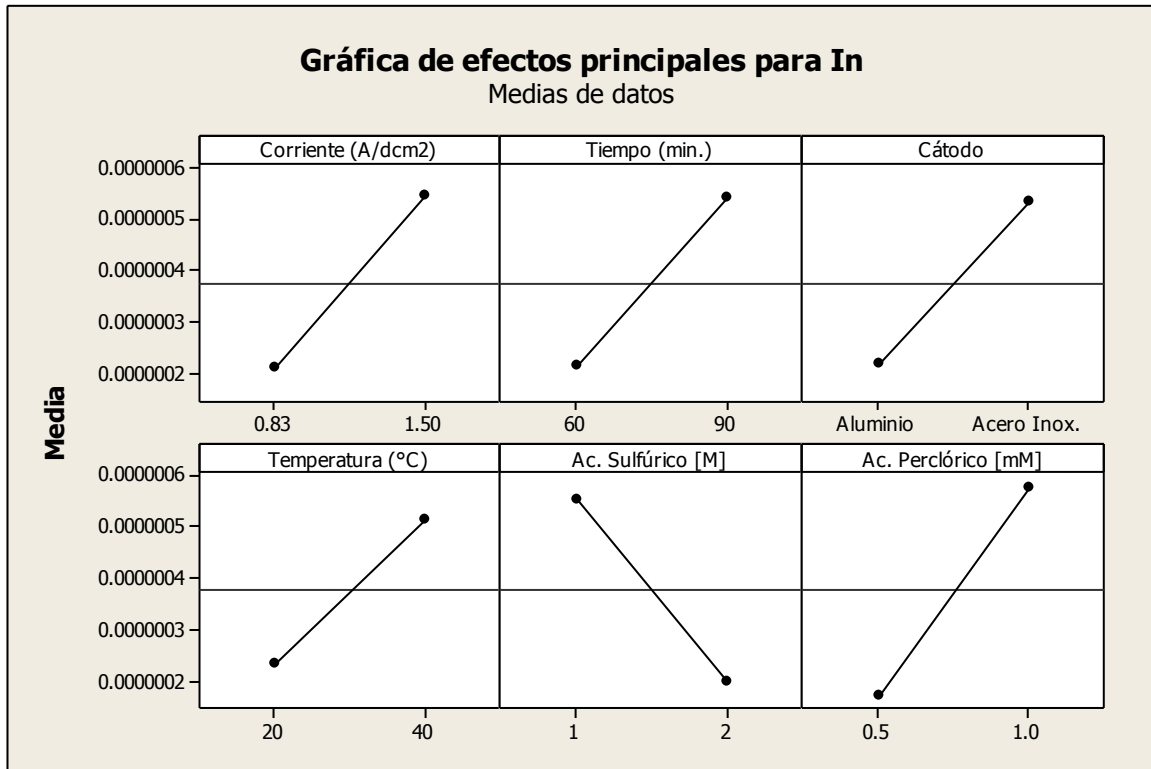


Fig. 9.6. Gráfico de efectos principales del DOE del baño H_2SO_4 - $HClO_4$ ECN.

De la figura 9.6 se observa que el efecto principal en la respuesta de I_n fue la temperatura, seguida del tiempo y de la concentración del ácido sulfúrico, mientras que la de menor relevancia fue la corriente para este caso

9.1.4. Análisis de las mejores condiciones en los bloques de anodizado.

9.1.4.1. Impedancia electroquímica

A continuación se muestra un gráfico comparativo de las respuestas de impedancia electroquímica con referencia al anodizado cromo de referencia para los primeros anodizados y a para las réplicas de los mismos.

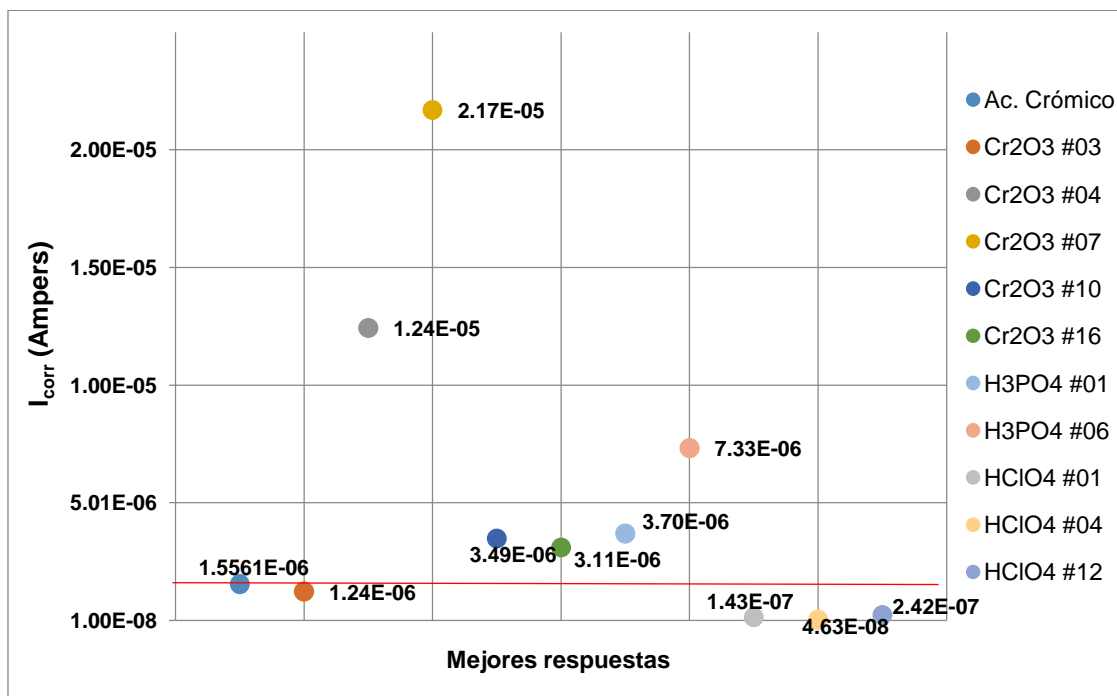


Fig. 9.7. Comparativa de respuestas Impedancia Electroquímica primeros anodizados.

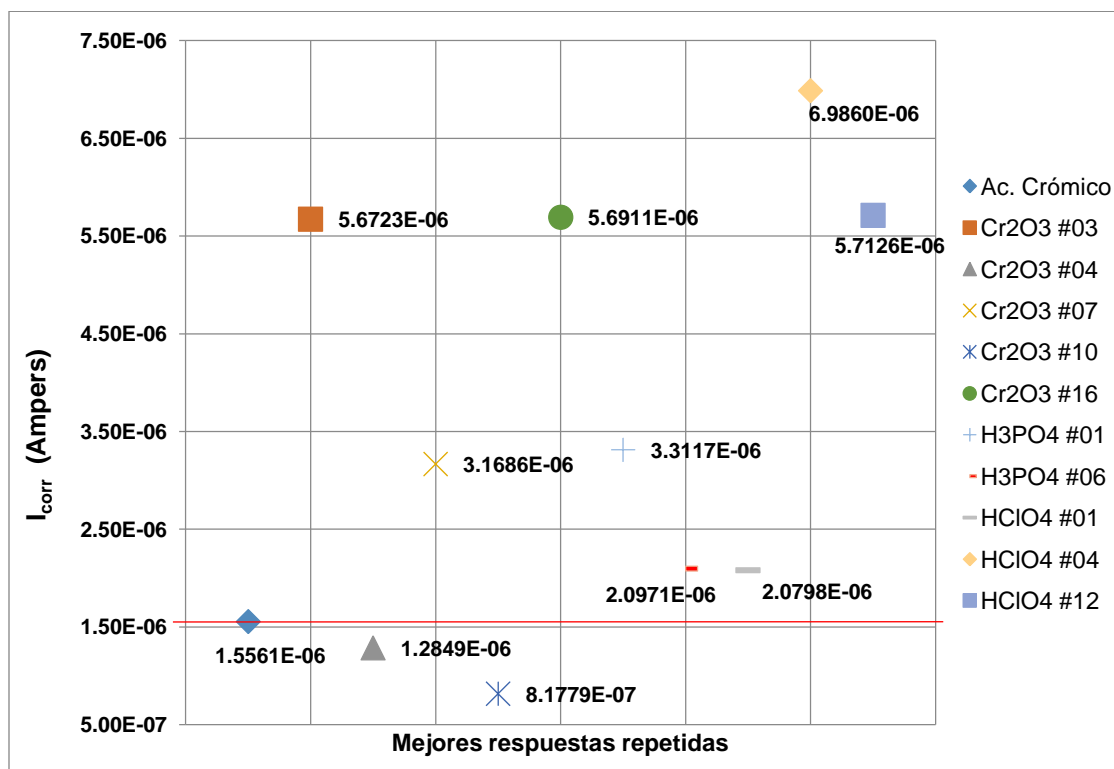


Fig. 9.8. Comparativa de respuestas Impedancia Electroquímica de anodizados repetidos.

De la gráfica de la fig. 9.7, las respuestas para el bloque $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ resultan estar abajo en la respuesta de la referencia, es decir $1.5561\text{E-}06$ A, mientras que solo una de la combinación con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ está por debajo, con dos muestras más cercanas a la respuesta; mientras para las de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ presentan valores más elevados a los dos bloques antes descritos, esto puede deberse a la tendencia a formar poros más grandes por la presencia de H_3PO_4 [120], los cuales no se podrían haber sellado correctamente. En la fig. 9.8 se observa en se ve que las respuestas de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ obtenidas son mejores e incluso los valores de las respuesta son bajos con respecto a las primeras mediciones realizadas. Caso contrario se observa con las respuestas de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ pues estas aumentan y se encuentran arriba del valor de referencia. En este caso se puede decir que la combinación con Cr_2O_3 fue mejor.

9.1.4.2. Ruido Electroquímico

A continuación también se muestran las comparativas de las respuestas de ruido electroquímico para los mejores anodizados y sus repeticiones de los mismos.

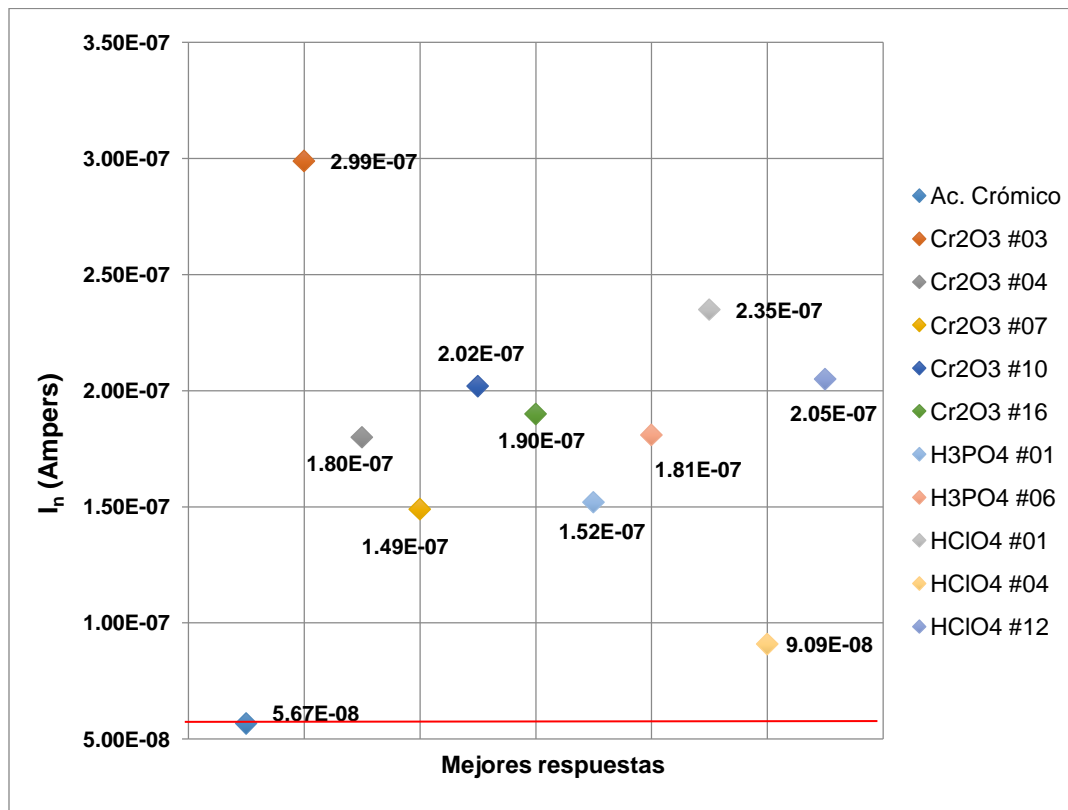


Fig. 9.9. Comparativa de respuestas Ruido Electroquímico mejores anodizados.

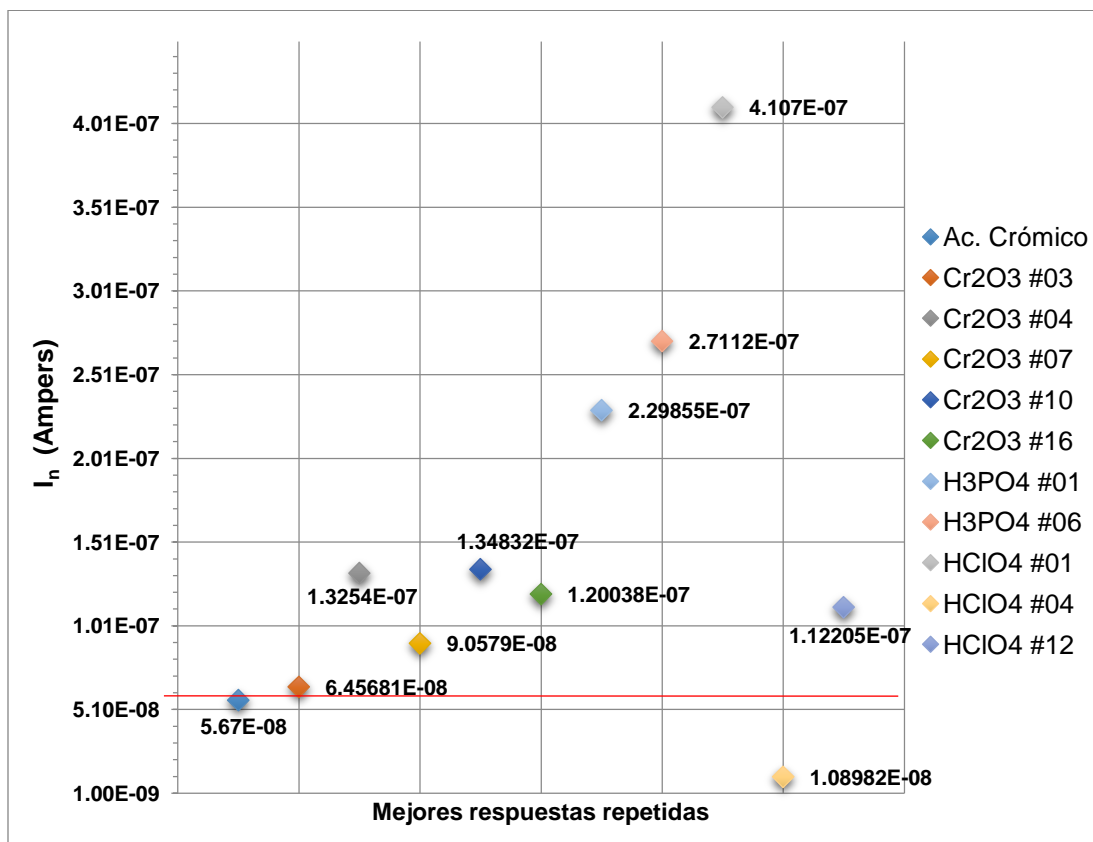


Fig. 9.10. Comparativa de respuestas Ruido electroquímico de anodizados repetidos.

De dichas gráficas comparativas se observa que en la fig. 9.9 ninguna de las mejores respuestas alcanzó un valor por debajo de la referencia ($5.67E-08$ A). Para el caso de las repeticiones, solo la pieza de $HClO_4$ #04 alcanza un valor por debajo de nuestra referencia, sin embargo también se observa que las piezas Cr_2O_3 #03 y #07 se encuentran en un valor cercano a la referencia cómo se observa en la fig. 9.10, motivo por el cual podrían tomarse como una opción tentativa.

9.1.5. Condiciones de operación

De las respuestas de Impedancia y Ruido electroquímico, se encontró que las mejores condiciones para los bloques fueron los que a continuación se presentan en la tabla siguiente:

Mejores Condiciones Anodizado H₂SO₄-Cr₂O₃					
1.5 A/dcm ²	60 min	Acero	40° C	0.68 M H ₂ SO ₄	10 mM Cr ₂ O ₃
Mejores Condiciones Anodizado H₂SO₄-H₃PO₄					
1.5 A/dcm ²	90 min	Acero	20° C	0.68 M H ₂ SO ₄	0.21 M H ₃ PO ₄
Mejores Condiciones Anodizado H₂SO₄-HClO₄					
1.5 A/dcm ²	90 min	Acero	40° C	0.68 M H ₃ PO ₄	1 mM HClO ₄

Tabla 9.1. Condiciones ideales de tres bloques de anodizados

De la tabla se observa que las condiciones son similares para corriente, tiempo, tipo de contra electrodo y en concentración de ácido sulfúrico. Sin embargo considerando el gasto energético, la mejor opción de las presentadas sería la propuesta de la combinación H₂SO₄-Cr₂O₃, esto debido en primer lugar al menor tiempo de proceso de las tres propuestas. Comparándole con la combinación H₂SO₄-H₃PO₄ donde se requiere una temperatura de 20°C, lo cual implica un proceso de control de temperatura por enfriamiento, lo cual es mucho más costoso que calentar.

Al comparar el proceso de H₂SO₄-Cr₂O₃ con el de H₂SO₄-HClO₄, la experiencia resultó de que el proceso H₂SO₄-HClO₄ es delicado en su control de operación, pues una desviación de los parámetros de operación descritos genera a daños a las piezas que van desde puntos de picaduras hasta una pérdida total de la pieza, sabiendo además que el HClO₄ se usa en micromaquinado de aluminio[125,126]; mientras el proceso H₂SO₄-Cr₂O₃ es más flexible en su operación.

Finalmente por estos resultados se propone al proceso de anodizado con el baño de H₂SO₄-Cr₂O₃ a las condiciones descritas en la tabla 9.1 como la alternativa potencial para la sustitución del proceso de anodizado crómico.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

10. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis, se probaron tres combinaciones de ácidos base ácido sulfúrico, con los siguientes componentes: Cr_2O_3 , H_3PO_4 y HClO_4 .

En la combinación de H_2SO_4 - Cr_2O_3 se obtuvo que 8 de las 16 piezas ingresadas a la cámara de niebla salina no presentaron cambios en un periodo de al menos 336 horas de sometimiento a corrosión acelerada. Observando que dichas piezas cuentan con las siguientes características en común: 1.5 A/dcm^2 , H_2SO_4 0.68 M y Cr_2O_3 10 mM.

En el bloque de H_2SO_4 - H_3PO_4 , 3 de las 16 piezas del lote resistieron el periodo de 336 horas en la cámara de niebla salina sin indicio de algún tipo de corrosión. Donde se observa que estas piezas comparten las características del proceso de: 1.5 A/dcm^2 , 20°C , 90 min., H_2SO_4 0.68 M y H_3PO_4 0.21 M.

Finalmente, para el bloque de H_2SO_4 - HClO_4 , se obtuvo que 5 piezas de un lote de 12 piezas logró resistir el periodo de al menos 336 horas; donde las características del proceso que comparten son: 1.5 A/dcm^2 , 40°C , 90 min, H_2SO_4 0.68 M y HClO_4 1 mM.

A la vez, con las imágenes SEM tomadas a las piezas anodizadas se observó que las de la combinación con Cr_2O_3 tienen un mayor espesor que las realizadas por los baños que contienen H_3PO_4 y HClO_4 respectivamente. Además en las imágenes de superficie, las piezas anodizadas con la combinación de Cr_2O_3 se muestran más homogéneas en la distribución de su estructura (poros), a la vez de más uniformes superficialmente con respecto a los otros dos bloques de anodizados.

Con respecto a la rugosidad la mayoría de las respuestas de los tres bloques están en el mismo orden del índice de Rugosidad de la muestra de referencia (R_A 0.55.)

Analizando las Corriente de Corrosión y de Corriente de ruido, observamos que las piezas del bloque H_2SO_4 - Cr_2O_3 son las más competitivas pues están alcanzado valores de $I_{\text{corr}} = 1.5561\text{E}-06$, e $I_n = 5.67\text{E}-08$ por debajo y/o cercanos a los de la referencia. También mediante el análisis de los factores de las condiciones ideales de operación

en cada uno de los tres bloques, se observó que existiría un menor consumo energético en el bloque de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ debido al menor tiempo de proceso.

Por lo descrito anteriormente, se propone la combinación de anodizado $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ como una alternativa potencial a poder sustituir al proceso de anodizado crómico convencional, bajo las siguientes condiciones de operación: 1.5 A/dcm^2 , 60 min., 40° C , $0.68 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y $10 \text{ mM Cr}_2\text{O}_3$.

A la vez, mediante el uso de técnicas electroquímicas para la evaluar la corrosión, como fueron la espectroscopia de impedancia electroquímica y la técnica de ruido electroquímico, se obtuvieron valores de corrientes de corrosión y corrientes de ruido complementarias; los cuales sirvieron para comparar estas respuestas con los resultados obtenidos de la cámara de niebla salina para la selección de las mejores respuestas, pudiendo concluir de esta parte, que si bien existen puntos de coincidencia entre las tres técnicas, ninguna tiene un mayor peso sobre las demás, ya que las técnicas de Impedancia, Ruido electroquímico y cámara de niebla salina se complementan y sirven para poder discernir entre las respuestas obtenidas en los diferentes bloques para así seleccionar las mejores respuestas que fueron estudiadas en las técnicas de caracterización realizadas posteriormente (SEM, Ra, etc.).

A la vez, de la comparación de las respuestas de los bloques de anodizados podemos observar que sí existe un factor benéfico notable de la presencia del Cromo en el baño de anodizado tal como sugieren Kendig *et al.* [39] en su trabajo.

También se observa que la respuesta de la corrosión de la mayoría de las piezas del anodizado en la combinación con ácido fosfórico no es muy buena, asociado a una porosidad mayor que dificultaría el sellado de los mismos y de esta manera ser susceptibles a ser atacados más rápido.

El HClO_4 resultó ser muy agresivo durante el anodizado, ya que en determinados parámetros de operación atacó a la capa porosa impidiendo que se pueda formar, incluso dañando gravemente las piezas que se están tratando de proteger debido a su

agresividad que impide el crecimiento de la película de óxido pues fomenta una mayor redisolución de la capa anódica que su velocidad de formación.

11.PERSPECTIVAS

Como perspectivas del presente trabajo se sugiere la realización de otras caracterizaciones para poder asegurar que efectivamente nuestro baño de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ es una alternativa realmente competitiva para reemplazar el proceso de anodizado crómico en la industria aeronáutica. Dichas pruebas son las siguientes:

- Determinación de la dureza,
- Resistencia al desgaste (índice de pérdida por fricción),
- Índice de adherencia del recubrimiento,
- Índice de adherencia de pintura sobre nuestro recubrimiento,
- Análisis para la determinación del Cr VI en el baño seleccionado,
- Pruebas de operación y optimización de proceso.

Esto porque dichas caracterizaciones mencionadas no lograron alcanzar a realizarse debido a limitaciones surgidas durante el presente trabajo de tesis.

ANEXOS

Anexo 1. DATOS DE LOS AJUSTES DE IMPEDANCIAS

Anexo 1.1. Ajustes de impedancias anodizado $H_2SO_4-Cr_2O_3$.

Circuito equivalente $R1+Q1/(R2+Q3/R3)$

Placa	R1 (Ohm)	Q1 [F.s ^(a-1)]	a1	R2 (Ohm)	Q3 [F.s ^(a-1)]	a3	R3 (Ohm)	χ^2
1	-70.4	3.64E-08	0.787 9	7986	21.316e.6	0.6297	48434	0.2068
	-117.6	2.40E-09	0.929	11164	3.69E-05	0.2192	13205	0.7062
3	-31.62	2.53E-08	0.8335	2541	1.57E-05	0.6616	352131	0.9368
4	-9.993	2.44E-08	0.8574	5574	1.39E-05	0.6792	42285	0.2896
5	-100.8	6.07E-09	0.8788	20847	4.28E-05	0.3804	12664	0.07587
6	-41.98	1.24E-08	0.8642	16062	1.17E-05	0.6387	24013	0.09011
7	1.676	3.17E-08	0.8686	7151	1.80E-05	0.5394	13391	
8	18.2	4.60E-07	0.8773	4763	7.09E-06	0.6228	13938	0.1423
9	-43.81	1.05E-08	0.8498	12462	1.35E-05	0.6865	48550	0.3835
10	-33.95	4.30E-08	0.7986	12028	1.39E-05	0.6961	120291	0.2256
11	-11.04	3.32E-08	0.8456	6691	4.87E-05	0.4229	7163	0.03757
12	-16.8	2.25E-08	0.8588	6565	3.43E-05	0.6315	45817	0.3579
13	-71.29	5.80E-09	0.8992	15138	1.53E-05	0.5967	72867	0.08773
14	-179.7	3.56E-09	0.8833	13748	1.37E-04	0.3826	5307	0.09614
15	-28.95	3.50E-08	0.8195	3614	1.53E-05	0.7904	17600	0.3048
16	-6.529	5.63E-08	0.8181	6814	2.68E-05	0.6493	122194	0.45

Anexo 1.2. Ajustes de impedancias anodizado H₂SO₄-H₃PO₄

Circuito equivalente R1+Q1/(R2+Q3/R3)

Placa	R1 (Ohm)	Q1 [F.s ^(a-1)]	a1	R2 (Ohm)	Q3 [F.s ^(a-1)]	a3	R3 (Ohm)	χ ²
1	19.09	0.8074e-6	0.8549	13101	10.92e-6	0.7895	38571	0.01572
2	19.37	0.4513e-6	0.9506	17015	13.09e-6	1	3577	0.02956
3	17.58	0.7284e-6	0.9401	5956	5.49e-6	0.8987	21680	0.01793
4	17.03	1.026e-6	0.956	8138	15.4e-6	1	7077	0.02329
5	17.99	0.4796e-6	0.9513	20412	0.2105e-3	1	1497	0.01976
6	21.87	0.3522e-6	0.8234	7581	15.38e-6	0.7399	83496	0.0708
7	16.94	0.8216e-6	0.9618	4803	18.52e-6	0.894	3396	0.03122
8	17.44	0.5276e-6	0.9486	3317	0.2597e-3	0.3007	5544	0.02344
9	17.54	0.5501e-6	0.9356	12299	6.603e-6	0.8884	22346	0.02693
10	17.51	0.8959e-6	0.8869	31855	5.672e-6	1	30172	0.01592
11	16.75	0.978e-6	0.9469	3893	7.026e-6	0.8961	9640	0.03535
12	16.5	0.5071e-6	0.965	7350	24.71e-6	0.7529	2718	0.02442
13	18.76	0.1562e-6	0.8686	2308	5.765e-6	0.4307	13467	0.01294
14	18.01	0.4313e-6	0.8991	7850	11.68e-6	0.307	9767	0.01265
15	16.04	0.5348e-6	0.9594	4764	0.308e-3	0.4265	4319	0.02825
16	16.74	0.8542e-6	0.945	6844	15.38e-6	0.8313	69290	0.0477

Anexo 1.3. Ajustes de impedancias anodizado H₂SO₄ – HClO₄.

Circuito equivalente $R1+Q1/(R2+Q3/R3)$

Placa	R1 (Ohm)	Q1 [F.s ^(a-1)]	a1	R2 (Ohm)	Q3 [F.s ^(a-1)]	a3	R3 (Ohm)	χ ²
1	-38.73	49.24e-9	0.8013	19792	2.827e-6	0.6118	4.961e6	0.389
2	0.3661e-12	22.7e-9	0.9115	11771	3.554e-6	0.6267	174356	0.4773
3	12.04	5.868e-7	1	1983	5.933e-6	0.6793	75089	0.4792
5	11.95	5.663e-7	0.9457	23694	1.089e-6	0.8481	229700	0.8244
7	9.101	6.683e-6	0.8352	19329	12.22e-6	0.8681	85214	0.1619
8	16.19	27.67e-6	0.9129	7495	1.079e-4	0.7834	9471	0.2132
12	28.51e-15	5.889e-7	0.7389	7561	7.410e-6	0.6791	329220	0.3187
14	20.93	85.75e-9	0.8424	28751	1.741e-6	0.5826	132008	0.0457
15	5.185e-15	1.051e-7	0.7819	10445	11.2e-6	0.6485	17773	0.0734
16	7.614	1.279e-7	0.8021	14006	12.13e-6	0.5428	144348	0.0549

Circuito $R1+Q1/(R2+W2)+Q3/R3$

Placa	R1 (Ohm)	Q1 [F.s ^(a-1)]	a1	R2 (Ohm)	S2 [Ohm.s ^{-1/2}]	Q3 [F.s ^(a-1)]	a3	R3 (Ohm)	χ ²
4	16.65e-15	5.355e-7	0.7337	5336	76408	1.216e-6	1	9.751e6	0.4233
6	0	46.4e-9	0.8259	37729	97611	7.49e-9	0.8631	28919	0.1211

Circuito equivalente $R1+Q2/R2+Q3/R3+Q4/R4$

Placa	R1 (Ohm)	Q2 [F.s ^(a-1)]	a2	R2 (Ohm)	Q3[F.s ^(a-1)]	a3
9	2.58e-3	3.979e-9	0.9998	3324	2.799e-7	0.7547
	R3 (Ohm)	Q4 [F.s ^(a-1)]	a4	R4 (Ohm)	χ ²	
	14384	6.39e-6	0.7047	543134	0.2066	
11	R1 (Ohm)	Q2 [F.s ^(a-1)]	a2	R2 (Ohm)	Q3 [F.s ^(a-1)]	a3
	3.027	54.91e-9	0.8846	1487	5.514e-7	0.7866
	R3 (Ohm)	Q4 [F.s ^(a-1)]	a4	R4 (Ohm)	χ ²	
7429	5.433e-6	0.8044	651847	0.1301		

Circuito equivalente R1+Q2/R2+Q3/R3

Placa	R1 (Ohm)	Q2 [F.s ^(a-1)]	a2	R2 (Ohm)	Q3 [F.s ^(a-1)]	a3	R3 (Ohm)	χ^2
10	41.9e-15	1.6 e-7	0.7382	28648	1.492e-6	0.7214	170709	1.089
13	-144	18.6 e-9	0.8193	48523	2.458e-6	0.6043	114139	0.09562

ANEXO 2. INFORMES CÁMARA DE NIEBLA SALINA ASTM B117 – 11.

Anexo 2.1 Desempeño obtenido de las piezas anodizadas con H₂SO₄-Cr₂O₃ al término de la prueba en cámara de niebla salina ASTM B117-11.

Muestra	Productos de corrosión (picaduras)	Tipo de corrosión	Tiempo de aparición (horas)	Factor de apariencia R _A respecto a corrosión negra	Factor de protección respecto a corrosión blanca	Factor de desempeño
Cr ₂ O ₃ #01	No	--	--	-/10	10/-	10/10
Cr ₂ O ₃ #02	No	Blanca	336	-/10	10/-	9/10
Cr ₂ O ₃ #03	No	Blanca	336	-/10	2/-	2/10
Cr ₂ O ₃ #04	No	Blanca	336	-/10	4/-	4/10
Cr ₂ O ₃ #05	No	Negra	240	-/1vsA	10/-	10/1vsA
Cr ₂ O ₃ #06	No	Negra	240	-/1vsA	10/-	10/1vsA
Cr ₂ O ₃ #07	No	--	--	-/10	10/-	10/10
Cr ₂ O ₃ #08	No	Negra Blanca	240 336	-/1vsA	9/-	9/1vsA
Cr ₂ O ₃ #09	No	--	--	-/10	10/-	10/10
Cr ₂ O ₃ #10	No	--	--	-/10	10/-	10/10
Cr ₂ O ₃ #11	No	Blanca	240	-/10	2/-	2/10
Cr ₂ O ₃ #12	No	Blanca	240	-/10	2/-	2/10
Cr ₂ O ₃ #13	No	Blanca	240	-/10	2/-	2/10
Cr ₂ O ₃ #14	No	Negra	240	-/1vsA	10/-	10/1vsA
Cr ₂ O ₃ #15	No	Negra	240	-/1vsA	10/-	10/1vsA
Cr ₂ O ₃ #16	No	--	--	-/10	10/-	10/10

Códigos de desempeño (Norma ISO 10289):

- 10 Sin defectos
- 9 De 0 a 0.1 % de área con defectos
- 5 De 1 a 2.5 % de área con defectos
- 4 De 2.5 a 5.0 % de área con defectos
- 2 De 10 al 25% de área con defectos
- 1 De 25 a 50% de área con defectos
- 0 Mayor a 50 % de área con defectos
- A Machas y/o cambios de color
- vs Muy poco

Anexo 2.2 Desempeño obtenido de las piezas anodizadas con H₂SO₄-H₃PO₄ al término de la prueba en cámara de niebla salina ASTM B117-11.

Muestra	Productos de corrosión (picaduras)	Tipo de corrosión	Tiempo de aparición (horas)	Factor de apariencia R _A respecto a corrosión negra	Factor de protección respecto a corrosión blanca	Factor de desempeño
H ₃ PO ₄ #01	No	--	--	-/10	10/-	10/10
H ₃ PO ₄ #02	No	Blanca	240	-/10	0/-	0/10
H ₃ PO ₄ #03	No	---	--	-/10	10/-	10/10
H ₃ PO ₄ #04	No	Blanca	240	-/10	5/-	5/10
H ₃ PO ₄ #05	No	Blanca	240	-/10	4/-	4/10
H ₃ PO ₄ #06	No	--	--	-/10	10/-	10/10
H ₃ PO ₄ #07	No	Blanca	192	-/10	2/-	2/10
H ₃ PO ₄ #08	No	Blanca	264	-/10	6/-	6/10
H ₃ PO ₄ #09	No	Blanca	264	-/10	6/-	6/10
H ₃ PO ₄ #10	No	Blanca	264	-/10	6/-	6/10
H ₃ PO ₄ #11	No	Blanca	264	-/10	6/-	6/10
H ₃ PO ₄ #12	No	Blanca	216	-/10	1/-	1/10
H ₃ PO ₄ #13	No	Blanca	264	-/10	6/-	6/10
H ₃ PO ₄ #14	No	Blanca	264	-/10	6/-	6/10
H ₃ PO ₄ #15	No	Blanca	216	-/10	2/-	2/10
H ₃ PO ₄ #16	No	Blanca	264	-/10	3/-	3/10

Códigos de desempeño (Norma ISO 10289):

- 10 Sin defectos
- 9 De 0 a 0.1 % de área con defectos
- 6 De 0.5 a 1 % de área con defectos
- 5 De 1 a 2.5 % de área con defectos
- 4 De 2.5 a 5.0 % de área con defectos
- 3 De 5 a 10 % de área con defectos
- 2 De 10 al 25% de área con defectos
- 1 De 25 a 50% de área con defectos
- 0 Mayor a 50 % de área con defectos
- A Machas y/o cambios de color
- vs Muy poco

Anexo 2.3 Desempeño obtenido de las piezas anodizadas con H₂SO₄-HClO₄ al término de la prueba en cámara de niebla salina ASTM B117-11.

Muestra	Productos de corrosión (picaduras)	Tipo de corrosión	Tiempo de aparición (horas)	Factor de apariencia R _A respecto a corrosión negra	Factor de protección respecto a corrosión blanca	Factor de desempeño
HClO ₄ #01	No	--	--	-/10	10/-	10/10
HClO ₄ #02	No	Blanca	288	-/10	0/-	0/10
HClO ₄ #03	No	Blanca	288	-/10	0/-	0/10
HClO ₄ #04	No	--	--	-/10	10/-	10/10
HClO ₄ #05	No	Blanca	312	-/10	0/-	0/10
HClO ₄ #06	No	Blanco	312	-/10	0/-	0/10
HClO ₄ #09	No	Blanca	312	-/10	0/-	0/10
HClO ₄ #10	No	Blanca	312	-/10	0/-	0/10
HClO ₄ #11	No	--	--	-/10	10/-	10/10
HClO ₄ #12	No	--	--	-/10	10/-	10/10
HClO ₄ #13	No	Blanca	312	-/10	1/-	1/10
HClO ₄ #14	No	--	--	-/10	10/-	10/10

Códigos de desempeño (Norma ISO 10289):

- 10 Sin defectos
- 5 De 1 a 2.5 % de área con defectos
- 2 De 10 al 25% de área con defectos
- 1 De 25 a 50% de área con defectos
- 0 Mayor a 50 % de área con defectos
- A Machas y/o cambios de color
- vs Muy poco

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Hufnagel W (1992) Manual del Aluminio. Ed. Reverté, España
2. Leonardo Eladio Vergara G, Luis Manuel Nerey C, Víctor Manuel Guedez T (2011) Modelo predictivo del espesor de la capa de óxido y microdureza en aluminio Al3003-B14 y Al6063-T6 anodizado usando análisis multifactorial Oxide film thickness and microhardness prediction model of Al3003-B14 and Al6063-T6 anodized aluminum using multifactorial analysis. *Ingeniare : Revista Chilena de Ingeniería* 19 (2):186-195
3. Smith WF (2004) Ciencia e Ingeniería de Materiales. Editorial McGraw Hill, España
4. Ramirez Medina LJ (2010) Fatiga de aleaciones de aluminio aeronáutico con nuevos tipos de anodizado de bajo impacto ambiental y varios espesores de recubrimiento. UNIVERSIDADE DA CORUÑA, La Coruña
5. Sheasby G, Pinner R (2001) The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys, vol 1 ASM International Finishing Publications LTD,
6. Balasubramanian V, John S, Sheno BA (1983) Influence of addition agents for a.c. anodizing in sulphuric acid electrolytes. *Surface Technology* 19 (4):293-303. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583\(83\)90034-1](http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583(83)90034-1)
7. Barajas R. F, Mojica G. J, Vasquez Q. C, Estupiñan H (2007) Desarrollo de un proceso de anodizado electrolitico sobre duraluminio en h3po4 con electrodeposicion de niquel, vol 4. 2007, vol 36.
8. Brandes M (2007) Advances in methods for plating on plastics tout advantages over conventional technologies: Alternative plating procedures negate the need for chromic sulfuric acid, resulting in a more environmentally friendly process for electroplaters. *Metal Finishing* 105 (3):35-40. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576\(07\)80611-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576(07)80611-8)
9. Brockmann W, Hennemann OD, Kollek H, Matz C (1986) Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 6 (3):115-IN111. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0143-7496\(86\)90016-3](http://dx.doi.org/10.1016/0143-7496(86)90016-3)
10. Hakimizad A, Raeissi K, Ashrafizadeh F (2012) Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring. *Surface and Coatings Technology* 206 (8–9):2438-2445. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.046>
11. Harscoet E, Froelich D (2008) Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA). *Journal of Cleaner Production* 16 (12):1294-1305. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.06.010>

12. Iglesias-Rubianes L, Garcia-Vergara SJ, Skeldon P, Thompson GE, Ferguson J, Beneke M (2007) Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys. *Electrochimica Acta* 52 (24):7148-7157.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.052>
13. Lee J, Kim Y, Jang H, Chung W (2014) Cr₂O₃ sealing of anodized aluminum alloy by heat treatment. *Surface and Coatings Technology* 243 (0):34-38.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.071>
14. Moutarlier V, Gigandet MP, Pagetti J (2003) Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate and chromic media. *Applied Surface Science* 206 (1–4):237-249. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01240-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01240-0)
15. Saenz de Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE (2008) Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. *Corrosion Science* 50 (12):3410-3415. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.019>
16. Saenz de Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE (2010) The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corrosion Science* 52 (7):2489-2497. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.029>
17. Tsangaraki-Kaplanoglou I, Theohari S, Dimogerontakis T, Wang Y-M, Kuo H-H, Kia S (2006) Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface and Coatings Technology* 200 (8):2634-2641.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.065>
18. Zhang Q, Wang W (2000) Study of anodizing behavior and corrosion resistance of 7050 T7451 alloy. *Materials Science and Engineering: A* 280 (1):168-172.
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00685-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00685-1)
19. REACH. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm. 2013
20. CHEMSEC ICS. <http://www.chemsec.org/>. 2013
21. EPA EPA Chromium (VI) (CASRN 18540-29-9).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>. 2013
22. Lizarbe R (1984) "Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio", Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión. 1ra. Edición edn. Consejo Superior de investigaciones Científicas (C.S.I.C.), Madrid, España.
23. Sheasby G, Pinner R (2001) The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys, vol 2. ASM International Finishing Publications LTD,

24. LaPlantz D (1988) "Artists anodizing aluminum" Press de LaPlantz. Inc. Bayside, CA
25. Bjørgum A, Lapique F, Walmsley J, Redford K (2003) Anodising as pre-treatment for structural bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23 (5):401-412
26. Ambio Consult S (2007) Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas.
27. ECHA ECA. <http://echa.europa.eu/es/>. 2013
28. (1986) Anodic aluminium oxide film and method of forming it.
29. (1986) Anodic aluminium oxide film and method of forming it.
30. Bombardier Inc., BAPS 160-010
31. Bombardier Inc., BAPS 160-045
32. de la Fuente D, Otero-Huerta E, Morcillo M (2007) Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere. *Corrosion Science* 49 (7):3134-3148.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.006>
33. Bird CE, Straus FJ (1976) Effect of Wet Storage Staining on the Subsequent Corrosion Rate of Galvanized Iron Sheets. *Materials Performance* 15 (11):27-29
34. Hitzig J, Jüttner K, Lorenz WJ, Paatsch W (1984) AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films. *Corrosion Science* 24 (11–12):945-952.
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90115-X](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(84)90115-X)
35. Jüttner K, Lorenz WJ, Paatsch W (1989) The role of surface inhomogeneities in corrosion processes-electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminium oxide films. *Corrosion Science* 29 (2–3):279-288.
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90036-X](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(89)90036-X)
36. Mansfeld F, Kendig MW (1988) Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 135 (4):828-833. doi:10.1149/1.2095786
37. Morcillo M, Almeida E, Rosales B (2000) Special 2000 - Aluminium surface - Corrosion of aluminium in SO₂-polluted marine atmospheres.
38. Graedel TE (1989) Corrosion Mechanisms for Aluminum Exposed to the Atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society* 136 (4):204C-212C.
doi:10.1149/1.2096869
39. Kendig M, Jeanjaquet S, Addison R, Waldrop J (2001) Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surface and Coatings Technology* 140 (1):58-66. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01099-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01099-4)

40. Barajas R. F, Mojica G. J, Vázquez Q. C, Estupiñan N. H (2007) Desarrollo de un proceso de anodizado electrolítico sobre duraluminio en H_3PO_4 con electrodeposición de níquel. XIII (036):279-283
41. Brandes M (2007) Advances in methods for plating on plastics tout advantages over conventional technologies: Alternative plating procedures negate the need for chromic sulphuric acid, resulting in a more environmentally friendly process for electroplaters. Metal Finishing 105 (3):35-40
42. Brockmann W, Hennemann O-D, Kollek H, Matz C (1986) Adhesion in bonded aluminium joints for aircraft construction, . International Journal of Adhesion and Adhesives 6 (3):115-143, IN111
43. Harscoet E, Froelich D (2008) Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA). 16 (12):1294-1305
44. Junghoon L, Yonghwan K, Heuiun J, Uoochang J, Wonsub C (2011) Cr_2O_3 sealing of anodized aluminium alloy by heat treatment. Procedia Engineering 10:2803-2808
45. Moutarlier V, Gigandet MP, Pagetti J (2003) Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate, and chromic media. Applied Surface Science 206 (1-4):237-249
46. Saenz de Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE (2008) Modelling the anodizing behavior of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. Corrosion Science 50 (12):3410-3415
47. Association BA (1981) Architectural Anodizing: sulphuric acid anodic film quality.
48. Defense Mo (1996) Specification DEF STAN 03-25/3.
49. Defense Do (1993) Specification MIL-A-8625F Anodic coating for aluminium and aluminium alloys.
50. Lacombe P Anodic Processes in Electrodeposition. The Scientific Basis of Anodic Oxidation Treatments of Aluminum and Its Aloys. In: Trans. Institute Metal Finishing, Fourth International Conference, London, 1954. pp 1-12
51. Sheasby PG In: Symposium on Aluminum Surface. Science and Technology, Antwep, Belgium May 12-15 1997. pp 169-178
52. Cochran WC, KELLER F In: American Electroplaters's Soc., 1961. pp 82-89
53. Cooke WE (1962). Plating 49 (11):1157-1164
54. Kape, J.M. (1976) Brit. Pat. 1,439,933. Britain Patent,
55. Kissin GH, Deal BE, Paulson RV (1954) The Finishing of Aluminium

56. Herenguel J (1954) Paper presented at the Trans. Institute Metal Finishing
57. Kissin GH, Deal BE, Paulson RV (1963) "The Finishing of Aluminum". Reinhold Publ. Corp.,
58. Thomas RW In: Trans. Institute Metal Finishing, 1981. pp 97-104
59. Prati A, Sacchi F, Paolini G (1961). Alluminio 30 (10):467-482
60. Prati A, Sacchi F, Paolini G (1963). Electroplating and Metal Finishing 16 (1, 2):2-8, 44-50
61. Spooner RC In: American Electroplaters' Soc., 1961. pp 169-181
62. Spooner RC (1950). Metal Ind. 81 (13):248-250
63. Mason RB, Fowle PE (1954). Journal of Electrochemical Society 101 (2):53-59
64. Jenny A (1938) Anodic Oxidation Of Aluminium.
65. Sacchi F, Paolini G (1963). Institute Metal Finishing 40:229-241
66. Kape JM (1977). Trans. Institute Metal Finishing. 55:25-30
67. Riken Light Metal Industries Company, Ltd. (1976) Method of forming colored oxide film on aluminum or aluminum alloy.
68. Kape JM (1988). Trans. Institute Metal Finishing 66:41-46
69. Eyre D, Gabe DR (1979). Trans. Institute Metal Finishing 57:38-42
70. Kneeshaw JA, Gabe DR (1984). Trans. Institute Metal Finishing. 62:59
71. Gabe DR (1987). Trans. Institute Metal Finishing 65:152-154
72. Cooke WE (1975). Plating 62 (3):239-245
73. Zahavi J, Kerbel H, Kovotkina O (1982). Journal of Electrochemical Society 129 (7):1572-1579
74. Tu GC, Thompson GE, Wood GC In: 3rd Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Taipei, 1983.
75. Barbosa MA, Gabe DR, Ross DH, Sutherland J (1989). Journal of Applied Electrochemistry 19:829-838
76. Harris SA (1987). Trans. Institute Metal Finishing 65:155-156
77. Tajima S, Satoh F, Baba N, Fukushima T (1959). Journal of Electrochemical Society, Japan 27:E.262.
78. Aluminum Co. of America (1977) US Pat. 4,060,462.
79. Andrus JM In: American Electroplaters' Society, 1957. pp 143-146
80. Sacchi F (1960). Alluminio 29:447-452
81. Bosdorf L (1964). Metall 18 (10):1087-1089

82. Göhausen HJ (1978). *Trans. Institute Metal Finishing* 56:57-64
83. Dale KH (1972). *Plating* 59 (9):843-844
84. Reynolds Metals Co. (1970) US Pat. 3,524,799.
85. Wilbur LH (1982). *Plating and Surface Finishing* 69 (9):22-23
86. Fukuda Y, Fukushima T (1983). *Electrochimica Acta* 28 (1):47-56
87. Tajima S, Umehara Y (1981). *Plating and Surface Finishing* 68 (1):54-58
88. Acorn Anodising Co. Ltd. (1968) Brit. Pat. 1,114,463.
89. Acorn Anodising Co. Ltd. (1970) Brit. Pat. 1,215,314.
90. (1981) US. Pat. 4,270,991; Brit. Pat. 2,084,610 A.
91. Sanford Process Co. Inc. (1958) US Pat. 2,855,350.
92. Sanford Process Co Inc (1950) US Pat. 2,855,351.
93. Sanford Process Co Inc (1959) US Pat. 2,897,125.
94. Working K.C. (1969) US Pat. 3,434,943.
95. Fuji Sash Ltd (1970) Jap. Pat. 74030622.
96. Windsor-Bowen, E. (1932) Brit. Pat. 396,743.
97. Aluminium Colours Inc. (1933) Brit. Pat. 403,560.
98. McLachlin DM, Goddar HP (1948). *Can Chem Prod Inds* 32 (2):124-128
99. Edwards JD (1939). *Monthly Review American Electroplaters' Society* 26:513-522
100. Howson Algraphy Ltd. (1971) Brit. Pat. 1,244,723.
101. Hoechst A.G. (1980) US Pat. 4,229,266.
102. Fuji Photo Film Co. (1977) Brit. Pat. 1,495,861.
103. Vickers Ltd. (1982) Brit. Pat. 2,088,901A.
104. Eastman Kodak Co. (1970) US Pat. 3,511,661.
105. Boeing Co. (1978) US Pat. 4,127,451.
106. Boeing Co. (1978) Brit. Pat. 1,532,112.
107. Boeing Co. (1979) Brit. Pat. 1,555,940.
108. Boeing Co. (1991) EP 0,405,624
109. Kinloch AJ (1983) *Durability of Structural Adhesives*. Springer,
110. Rohr Inc. (1996) U.S. Pat. 5,486,283.
111. Thompson PJ, Heulton HB (1980). *Trans. Institute Metal Finishing* 58:81-90
112. Critchlow GW, Brewis DM (1996). *Int J of Adhesion and Adhesives* 16:255-275
113. Brewis DM, Critchlow GW (1996). *Trans. Institute Metal Finishing* 74 (6):198-201
114. Kozma L, Olefjord I (1987). *Materials Science and Technology* 3:860-874

115. Venables JD, McNamara DK, Chen JM, Sun TS, Hopping RL (1979). Applications of surface science 3:88-98
116. Arrowsmith DJ, Clifford AW, Month DA (1985). Trans. Institute Metal Finishing 63 (41-46)
117. Thompson GE, Furneaux RC, Wood GC, Richardson JA, Goode JS (1978) Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium. Nature 272 (5652):433-435
118. Shimizu K, Thompson GE, Wood GC, Kobayashi K (1991). Journal of materials Science Letters 10:709
119. Thompson GE, Wood GC (1983) Anodic Films on Aluminium. In: Scully JC (ed) Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films by J.C. Scully, vol Volumen 23 de Treatise on materials science and technology. Academic Press,
120. Hurtado MJ, Capitán MJ, Alvarez J, Fatás E, Herrasti P (2007) The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization. Portugaliae Electrochimica Acta 25:153-162
121. Alcan International Ltd (1986) EP 0,181,168.
122. Alcan International Ltd. (1986) EP 0,181,173.
123. Spooner RC, Seraphim DP (1954). Trans. Institute Metal Finishing. 31:29-45
124. Alcan International Ltd. (1987) EP 0,234,727.
125. Li L, Chen SH, Yang XG, Wang C, Guo WJ (2004) Pitting corrosion induced current oscillations during electrodisolution of Al in HClO₄ solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry 572 (1):41-49.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.05.023>
126. Kikuchi T, Wachi Y, Sakairi M, Suzuki RO (2013) Aluminum bulk micromachining through an anodic oxide mask by electrochemical etching in an acetic acid/perchloric acid solution. Microelectronic Engineering 111 (0):14-20.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2013.05.007>