

República Bolivariana de Venezuela Universidad de Los Andes Facultad de Ciencias Departamento de Química Laboratorio de Electroquímica Centro de Innovación Tecnológica de la ULA



"Estudios electroquímicos de superficies de aluminio anodizadas en medio ácido para la elaboración de piezas de fijación externa ósea".

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Br. Betania García **Tutor:** Prof. Enrique Millán **Co-tutor:** Prof. Marcos Rodríguez

Mérida-Venezuela, 2019

Reconocimiento-No comercial- Compartir igual



ACTA DE TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Los suscritos Miembros para integrar el Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de la Br. **García Méndez, Betania Sorybet** titular de la cédula de identidad N° V-**24.350.269,** estudiante de la Facultad de Ciencias, especialidad Química, reunidos el día jueves diecisiete (17) de octubre de dos mil diecinueve (2019), en el Departamento de Química, hacemos constar que:

- a) Hemos leído y discutido el trabajo titulado: **"Estudios electroquímicos de superficies de aluminio anodizadas en medio ácido para la elaboración de piezas de fijación externa osea**"
- b) En el día de hoy la candidata a Licenciada ha hecho Defensa Pública de su trabajo sobre el cual lo hemos examinado.

Por ello, declaramos en Mérida, a los diecisiete (17) días del mes de octubre de dos mil diecinueve (2019).

Calificación de veinte (20) puntos y con mérito de recomendado a publicación FIRMA DEL JURADO FREDDY CARNILLD Prof. Freddy Carrillo Prof. Andrés Eløy Mora Enrique Millár Prof. TUTOR

Este trabajo es realizado bajo la Cotutoria del Prof. Marcos Rodríguez (Departamento de Física) Facultad de Ciencias.

/luz

COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN

Departamento de Química

Núcleo "Pedro Rincón Gutiérrez", Edificio "A", Facultad de Ciencias Mérida 5101 - República Bolivariana de Venezuela Teléfono: (58 - 274) 240 1361 / 240 1360 - Fax 240 1360 - Web: www.ciens.ula.ve Correo_e: dqci@ula.ve

ompartir igual

Dedicatoria.

A mi mamá y mi papá por todo el esfuerzo que han hecho para que llegue a esta meta, por su paciencia y cariño, ejemplo de lucha frente a las adversidades.

A mi hija que me motivó a culminar la carrera profesional y es la luz de mis días.

Al resto de mi núcleo familiar, porque a pesar de la distancia siempre están apoyándome.

www.bdigital.ula.ve

Agradecimiento.

Al creador.

A la serrana altiva, nuestra Universidad.

A la Facultad de Ciencias, al Departamento de Química y en especial al Laboratorio de Electroquímica.

A mi madre Soraya y a mi padre Domingo.

A mi hija Victoria.

A mi hermana Angélica, mi hermano Diego, mis sobrinas y el resto de mi familia.

A mi tutor, el Profesor Enrique Millán, a quien admiro, respeto y me ha brindado su apoyo en cada etapa de la carrera, quien nos recuerda que debemos "pensar como químicos".

A mis compañeros y futuros colegas, en especial a mis amigos Marcela, Valeria y Rafael, con quienes compartí más allá del recinto universitario.

A los miembros del Laboratorio de Electroquímica, por su ayuda y consejos, en especial a Alexander y los Profesores Luigi, Yris, Pedro y Ricardo.

Al personal de CITEC-ULA y Servicios y Productos Ruper, C.A., en especial a Jesús Chacón, Nestor Ruiz y el Profesor Marcos Rodríguez, por su colaboración y orientación en esta investigación.

A los Profesores de la Facultad de Ciencias que estuvieron invulcrados en mi proceso de formación académica, en especial al Profesor Ernesto Calderón.

A mis jurados los Profesores Andrés Mora y Freddy Carrillo por su disposición, sugerencias e interés por el desarrollo de este trabajo.

A todos los que me apoyaron sin pensarlo dos veces...

¡Gracias!

Resumen.

En este trabajo se realizó el estudio electroquímico de la aleación de aluminio 6063 sometidas a procesos de anodizado electroquímico, evaluando el efecto del medio ácido y del arreglo electródico en las celdas de anodizado, y comparando las respuestas electroquímicas de estas superficies sometidas a procesos de pulitura mecánica y decapado, previo al proceso de anodizado.

Los estudios de potencial de circuito abierto e impedancia electroquímica demostraron la efectividad del ácido sulfúrico al 18% en la remoción de óxidos superficiales, generando velocidades de corrosión de $4,730 \times 10^{-3} mm/año$ para superficies decapadas y $0,754 \times 10^{-3} mm/año$ para superficies pulidas, mientras que al anodizar se obtienen velocidades tres órdenes de magnitud menores, lo cual verifica el efecto protector de la capa de óxido generada por el anodizado.

El uso de soluciones frescas de ácido sulfúrico generó óxidos porosos pero compactos sobre la superficie de la aleación de aluminio, lo cual es reflejado por los potenciales de circuito abierto más anódico (~-0,001V), comparado con las obtenidas en un medio ácido de uso continuo (~-0,600 V). El arreglo de electrodos que induce un campo eléctrico uniforme parece mejorar el proceso de formación de un óxido poroso, aunque se requieren de más estudios. Las medidas de rugosidad mostraron mayor uniformidad en las superficies pulidas al generar Ra de 0,034 μm , mientras que el anodizado con ácido sulfúrico fresco mostró la mayor rugosidad (0,120 μm), sin embargo, estos valores se encuentran en un rango que se considera aceptable para superficies pulidas.

Tabla de Contenido.

CAPÍTULO I

1	Introducción
1.1	Aspectos generales4
2	Aluminio6
2.1	Características de las aleaciones de aluminio7
2.2	Designación de las aleaciones de aluminio7
2.3	Aleación AA60637
2.4	Propiedades físicas y químicas de la aleación AA60638
2.5	Aplicaciones de la aleación AA60638
2.6	Electroquímica del aluminio
3	Óxido de aluminio
3.1	Tipos de óxido
3.2	Mecanismo de la formación de óxido10
4	Anodizado del aluminio12
4.1	Pre-tratamiento al anodizado12
4.2	Proceso de anodizado
4.3	Post-tratamiento al anodizado14
5	Variables del proceso de anodizado14
5.1	Efectos del electrolito
5.2	Efecto de la concentración de electrolito17
5.3	Efecto del potencial
5.4	Efecto de la densidad de corriente17
5.5	Efecto de la temperatura
Tabla	a de contenido Página iv
Ke	conocimiento-No comercial- Compartir igual

5.6	Efecto del tiempo de anodizado1	8
5.7	Otros efectos	8
5.8	Estudios electroquímicos1	9

CAPÍTULO II

6	Hip	oótesis	23
7	Obj	jetivos	23
	7.1	Objetivo General	23
	7.2	Objetivos Específicos.	23
8	Me	todología	24
	8.1	Reactivos	24
	8.2	Materiales y Equipos	24
	8.3 8.3.1 8.3.2	Procedimiento Experimental	32 32 35
9	Téc	cnicas experimentales	39
	9.1	Potencial de Circuito Abierto.	39
	9.2	Técnicas voltamperométricas.	39
	9.2.1	1 Voltamperometría Lineal y Cíclica.	39
	9.2.2	2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	43
	9.3	Perfilometría	52
	9.3.1	1 Perfilometría de Contacto (Rugosímetro).	52

CAPÍTULO III

10	Preparación de superficies electródicas55
11	Caracterización electroquímica de superficies sin anodizar

CAPÍTULO IV

12	Anodizado	2
13	Caracterización electroquímica de superficies anodizadas7	5

CAPÍTULO V

14	Comparación de superficies sin anodizar y anodizadas	82
15	Comparación de superficies pulidas y decapadas en medio ácido y neutro	85

CAPÍTULO VI

16	Conclusiones
17	Recomendaciones

18 An	exos	
18.1	Micrografías ópticas.	
18.2	Potencial de Circuito Abierto (PCA).	
18.3	Voltamperometría cíclica	
18.4	Voltamperometría de Barrido Lineal (VBL): Análisis de Tafel	
18.5	Perfilometría de contacto	
19 Re	erencias	

CAPÍTULO I WWW.bcitalula.ve

Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

1 Introducción.

Este trabajo especial de grado surge de la necesidad de brindarle apoyo a la empresa CITEC-ULA en la exploración de procedimientos que permitan mejorar la calidad del acabado superficial final de piezas de AA6063 empleadas en la elaboración de fijadores externos óseos (Figura 1), dichas piezas son llamadas "rótulas" y sirven para sostener a los tornillos Schanz y a las barras laterales de soporte; es común que éstas requieran de un tratamiento que induzca la formación de una capa de óxido superficial que las protejan de ataques por el aire, agua y/o líquidos empleados en el aseo diario de la persona, lo que puede llegar a generar procesos corrosivos y la consecuente falla del sistema de fijación [1-2].

En este contexto, se pretenden estudiar las respuestas electroquímicas cuando a estas superficies se les han aplicado sobrepotenciales anódicos en ácido sulfúrico para promover el anodizado; además, se intenta continuar los estudios previos realizados sobre la caracterización de aleaciones de uso biomédico (aluminio, acero inoxidable y superficies de titanio)^[2] realizados entre el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias-ULA y el CITEC-ULA.



Figura 1. Fotografía de un fijador externo unilateral telescópico fabricado por CITEC-ULA (piezas de acero y aluminio).

Entre los traumatismos óseos más comunes se encuentran los producidos en los accidentes que involucran motorizados ^[3], los cuales conllevan a un conjunto de fracturas que requieren del uso de fijadores para corregir los daños causados al hueso de las extremidades. El Centro de Innovación Tecnológica de la ULA (CITEC-ULA) ha venido produciendo a lo largo de 30 años un conjunto de

sistemas de fijación externa ósea que ha sido empleado en toda Venezuela, éste fijador emplea un conjunto de materiales en su ensamblaje, entre ellos, aleaciones de aluminio, titanio y acero (Figura 2).



Figura 2. Fotografía de un fijador externo unilateral fabricado por CITEC-ULA.

La literatura muestra que a fin de reducir los costos del proceso de anodizado y mantener la calidad del acabado superficial en piezas de aluminio, se deben controlar cuatro variables dominantes: temperatura, densidad de corriente, tiempo y voltaje aplicado, pues de estas variables dependerán el ancho del poro^[4] y el grosor de la capa de óxido^[5] a formar. La literatura más reciente muestra que las tendencias actuales se están dirigiendo a obtener mejores acabados mediante el uso de: anodizados duros y medios (o suaves), anodizados de dos etapas (el anodizado se realiza en condiciones experimentales diferentes), mezclas de electrolitos ácidos o empleando dos medios ácidos por separado ^[6].

Asimismo, se ha reportado la influencia que tiene el decapado sobre la micro-estructura del óxido formado, lo cual determina la calidad final de la superficie ^[7]. Sin embargo, la historia previa (tratamiento) de la aleación durante su fabricación también puede afectar la micro-estructura, pues genera fases que repercuten en el acabado superficial, siendo la temperatura y los elementos aleantes de gran importancia en este proceso ^[8]; además, el proceso de pulitura es clave al momento de determinar la rugosidad promedio de la superficie (*Ra*)^[2,9], pues con ésta se determina la uniformidad de la misma.

Otro aspecto a tomar en cuenta en el proceso de anodizado es la cinética del propio proceso, la cual podrá afectar la estructura del óxido a nivel microscópico, aunque los resultados de calidad y aspecto básico de estas superficies evaluadas macroscópicamente, no muestran grandes diferencias entre las aleaciones y el aluminio puro. Experimentalmente se ha reportado que la formación de óxido tipo barrera, en el fondo del poro, tiende a inducir una disminución de la densidad de corriente generando óxidos irregulares, también se han reportado resultados contradictorios, ya que incrementos en la temperatura del baño de anodizado tiende a facilitar la disolución del óxido ^[4], aunque se reporta que aumentos en la temperatura a su vez incrementan la eficiencia del anodizado ^[10].

1.1 Aspectos generales.

La fijación externa es un método de tratamiento eficaz de patologías congénitas (como elongación de miembros o corrección de deformidades angulares) o adquiridas de forma traumática (como fracturas de huesos), se fundamenta en el manejo extrafocal de los fragmentos óseos y brinda estabilidad a la lesión quirúrgica o traumática y es considerada en la comunidad traumatológica como un método de tratamiento multipropósitos muy versátil. A lo largo de los años se han desarrollado diferentes montajes para los sistemas de fijación, por lo que no existe un único sistema de fijación ideal, ya que éste dependerá de las necesidades del paciente ^[11]. A pesar de esto, hay tres sistemas básicos de fijación externa que implican (Figura 3): A. un sistema de fijación externa con tornillos Schanz y marcos tubulares, B. un sistema tipo anular con alambres tensados y C. un sistema híbrido, en el que se emplean cables tensados y tornillos Schanz ^[12].



Figura 3. Representación esquemática de los sistemas básicos de fijación externa ósea^[12].

Estos sistemas de fijación externa están constituidos por tornillos Schanz de titanio/acero inoxidable, barras y arcos de acero inoxidable y rótulas de aluminio; las piezas de acero y aluminio se ubican en la parte externa de la extremidad, mientras que el titanio está en contacto con el hueso y la musculatura de la extremidad tratada. Una dificultad que presenta este fijador es que al estar la rótula expuesta al medio ambiente, puede llegar a sufrir ataques por el aire, agua y líquidos empleados en el aseo diario de la persona, lo que puede llegar a generar procesos corrosivos (que son el resultado de interacciones químicas y/o físicas entre el metal y su entorno^[13]) y la consecuente falla del sistema de fijación. Para evitar esta situación, generalmente la superficie de aluminio es modificada mediante procesos electroquímicos que inducen la formación de una capa de óxido estable que protege la superficie de la aleación de aluminio^[1,14].

Se espera que cada pieza que se implanta en el organismo sea biocompatible ^[15]; definiendo a un material biocompatible como una sustancia natural o sintética (como materiales metálicos, poliméricos o cerámicos) o bien combinación de ellas, que en contacto con los tejidos del organismo no provoque efectos adversos y sirva para tratar, aumentar o reemplazar una articulación corporal ^[16], por lo tanto, no debe producir respuestas inflamatorias o infecciosas y se debe integrar en un período de tiempo corto sin alterar los tejidos adyacentes. El uso de sistemas de fijación externa y el enfoque en el estudio de biomateriales se debe a que originalmente, los pacientes presentaban infecciones al ser sometidos al uso de estos sistemas ^[15-16].

A pesar que la humanidad ha venido resolviendo los problemas de fracturas desde la prehistoria^[16], los primeros registros sistemáticos de su uso datan del siglo XVI, aunque no es sino hasta mediados del siglo XIX que Joseph Lister logra establecer sistemáticamente los metales aptos para ser implantados ^[15]. Este trabajo fue importante ya que se reportaron fallas y fallecimientos atribuidos a procesos infecciosos debido al tipo de metal empleado para esa época (platino, oro, plata, plomo, zinc, cobre, aluminio y magnesio) y la carencia de protocolos de asepsia adecuados; quedó en evidencia que ciertos metales como magnesio, aluminio, zinc, plomo y cobre provocaban un impacto negativo en los pacientes^[15-16].

Pese a ello, no fue hasta la década de los treina, del siglo pasado, cuando algunos estudios científicos (como los de Masmonteil, Venable, Stuck y Beachse) relacionan la reactividad de los metales usados para los implantes con el proceso electroquímico estudiado por Luigi Galvani ^[15], es decir, el fenómeno que ocurre (de oxidación y reducción) cuando de dos metales diferentes se encuentran en contacto ^[17]. Posteriormente, y debido en gran parte a la Segunda Guerra Mundial,

fueron empleados materiales como aceros y aleaciones de cromo-cobalto-molibdeno, además de modificar los diseños de las piezas de manera tal de adecuarlas a la gran cantidad de traumatismos reportados, posteriormente fueron empleados otros metales tales como el tantalio, vanadio, titanio y algunas de sus aleaciones, así como materiales poliméricos bioabsorbibles^[15-16].

Investigaciones y empresas comerciales reportan el uso de aluminio en los sistemas de fijación externa^[3,18-20], debido a que provee estabilidad mecánica y en el tiempo, con muy poco peso, lo que se traduce en mayor comodidad para el paciente^[3]. Al no ser el aluminio un material biocompatible y además siendo propenso a generar cuplas galvánicas con otros materiales, se procede a anodizarlo a modo de inhibir el proceso corrosivo y además evitar daños estructurales en el mismo ^[15]. Con el anodizado se induce la formación de una cobertura protectora en la superficie de un electrodo metálico por un proceso anódico (oxidación) electroquímico^[17,21-23].

Desde el punto de vista electroquímico se puede considerar al proceso de oxidación como una reacción electródica que ocurre cuando la energía de los electrones en el electrodo de trabajo es menor que la del sustrato (que en este caso es la superficie del mismo electrodo de trabajo, la aleación de aluminio). Los electrones se transfieren de la superficie estudiada al electrodo, que es denominado ánodo y sirve como aceptor de electrones ^[17]. En el caso particular de este trabajo de investigación, se pretende estudiar las respuestas electroquímicas del aluminio en diferentes medios electrolíticos, de allí que es necesario comprender con un poco de más detalles, algunos aspectos fisicoquímicos del aluminio.

2 Aluminio.

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la tierra, luego del silicio y oxígeno, pese a ello su costo aumenta debido a que los procedimientos para obtener aluminio puro requieren de mucha energía, dado que en la naturaleza este elemento se encuentra formando óxidos y silicatos muy estables ^[24], como en la bauxita y criolita. Este metal presenta ventajas ya que es muy ligero (2,7 g/cm^3), casi tres veces menos pesado que el acero ordinario (7,83 g/cm^3) ^[25], es dúctil y maleable; al contacto con el aire puede formar una recubrimiento de óxido duro y transparente que lo hace más resistente a la corrosión por aire, agua y productos químicos^[23-24,26]. Pese a que no es el material más económico, sigue siendo menos costoso que el acero y el latón ^[26].

Capítulo I: Introducción Página 6 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

Características de las aleaciones de aluminio. 2.1

Las aleaciones de aluminio conservan muchas de las propiedades de dicho metal lo que hace que estos materiales sean unos de los más versátiles, económicos y atractivos con una amplia gama de usos, ocupando así el segundo lugar entre los materiales más usados con fines estructurales, después de los aceros^[27]. Se entiende por aleación a la mezcla sólida homogénea de dos o más metales, o de uno o más metales con algunos elementos no metálicos^[28], en proporciones definidas, de allí que para el caso del aluminio existan varias aleaciones disponibles en el mercado.

2.2 Designación de las aleaciones de aluminio.

En este estudio se empleará una Aleación de Aluminio denominada "AA6063". Las letras AA hacen referencia a "Aluminium Alloy" (del inglés, aleación de aluminio), el primer dígito se refiere al principal elemento aleante (excepto para AA1XXX), la designación se muestra en la Tabla 1; el segundo dígito representa los cambios de límites de impureza, mientras el tercer y cuarto número corresponden a una identificación que indica el porcentaje de los elementos en la aleación^[27,29].

Elemento aleante	Designación de la serie
Aluminio Puro	AAIXXX
Cobre	AA2XXX
Manganeso	AA3XXX
Silicio	AA4XXX
Magnesio	AA5XXX
Magnesio y silicio	AA6XXX
Zinc	AA7XXX
Litio	AA8XXX

Tabla 1. Designación del aluminio y sus aleaciones^[27,29].

2.3 Aleación AA6063.

Como se mostró en la Tabla 1, los elementos aleantes principales de la aleación AA6063 son silicio y magnesio; el silicio se añade deliberadamente en algunas aleaciones que contienen magnesio porque favorece el endurecimiento por precipitación^[27], que es un tratamiento térmico empleado para proporcionarle al material mayor fuerza y dureza ^[30]. A bajos contenidos de magnesio, el silicio elemental puede estar presente como una segunda fase, pero si se tiene la proporción requerida puede formar Mg_2Si que se integra mejor a la aleación^[27].

2.4 Propiedades físicas y químicas de la aleación AA6063.

La aleación designada AA6063 cuenta con una densidad similar a la del aluminio, es de 2,700 kg/m^3 y el intervalo de fusión está entre (615 – 655) °C; en la Tabla 2 se muestran los elementos presentes con la composición porcentual de los mismos en la aleación ^[31].

Tabla 2. Composición de la aleación de aluminio AA6063^[29,31].

Designación	% Si	% Mg	% Cu	% Mn	% Cr	%Fe	%Cu	%Zn	%Ti	% otros
AA6063	0,2-0,6	0,45-1,0	≤0,10	≤0,10	≤0,10	≤0.35	≤0,10	≤0,10	≤0,10	≤0,15

*La composición de otras aleaciones de la serie AA6XXX se encuentran en la referencia^[29,31].

2.5 Aplicaciones de la aleación AA6063.

El interés en la serie AA6XXX se debe a que puede reemplazar a series de aleaciones más costosas (como AA2XXX y AA7XXX) en algunas aplicaciones ^[29]; dado que la serie AA6XXX tiene como principales elementos aleantes al magnesio y silicio, ésta se emplea ampliamente en la fabricación de productos de la industria automotriz y arquitectónica debido que es resistente a la corrosión, es reciclable y tiene una alta relación resistencia/peso. También existen algunos reportes ^[3,18,32-33] en los que se menciona el uso de piezas de aluminio en fijadores externos, así como compañías que emplean sistemas de fijación externa con piezas de aluminio^[19,34] anodizado ^[20].

Las aleaciones de aluminio se caracterizan por ser mecánicamente más fuertes que el aluminio puro, aunque la presencia de trazas de hierro tiende a disminuir la resistencia a la corrosión y desmejorar su resistencia mecánica. Se considera que la serie de aleaciones AA6XXX cuenta con cierta resistencia a la corrosión, pero al sobrepasar la concentración del contenido de cobre o silicio puede ser susceptible a corrosión intergranular (que corresponde a un ataque selectivo de los límites de grano) o por estrés (en la que se genera un agritamiento que involucra tensión mecánica), mientras que la presencia de hierro promueve corrosión por picadura (que se produce de forma localizada por acción de aniones como cloruros)^[13,29].

2.6 Electroquímica del aluminio.

El aluminio tiene una alta resistencia a la corrosión debido al óxido natural que se forma en su superficie al estar expuesto al oxígeno, aunque medios fuertemente alcalinos o ácidos esta capa de óxido natural no es suficiente. A pesar de dicha resistencia a la corrosión, se puede producir un proceso corrosivo por diferentes razones: por a un ambiente agresivo (donde esté en contacto con aire, agua,

jabón, compuestos químicos, entre otros) y por la estructura química (por impurezas y elementos aleantes presentes) y metalúrgica (debido a una microestructura no uniforme) ^[35]. También puede ocurrir corrosión galvánica cuando este material entra en contacto físico (y eléctrico) con un metal diferente en un electrolito acuoso ^[36], en estos procesos se ven involucradas varias reacciones que dependerán del entorno químico y como resultado producen óxidos e hidróxidos^[36-37]. Sin embargo, existen varias formas de proteger el aluminio, entre los que se tienen: revestimiento o anodizado, revestimiento con pintura o laca, uso de inhibidores ^[35].

3 Óxido de aluminio.

El aluminio y sus aleaciones forman espontáneamente óxido en la superficie, cuando la capa de óxido del aluminio (o las aleaciones de aluminio) se raya o rompe mecánicamente, ésta se sella y forma nuevamente al instante ^[27]. Sin embargo, la capa natural de óxido puede ser modificada de diferentes maneras, una de estas modificaciones es un proceso denominado anodizado^[14,38-39].

3.1 Tipos de óxido.

Al ser anodizado el aluminio o una de sus aleaciones se produce típicamente dos tipos de morfologías del Óxido Anódico de Aluminio (AAO, por sus siglas en inglés "Anodic Aluminium Oxide"), que principalmente es determinado por la naturaleza del electrolito^[14,38-39]:

- El óxido de barrera se produce con electrolitos neutros (*pH* 5 7) cuyos iones tienen poca movilidad en el óxido ^[39], lo que hace que éste sea prácticamente insoluble ^[38]. Este tipo de película de óxido es compacta, densa y delgada; el grosor de la capa de óxido formada es proporcional al potencial aplicado, pero a potenciales muy elevados existe un potencial de ruptura de esta capa ^[39]. La formación de óxidos tipo barrera puede lograrse empleando iones como silicato, arsenato, borato, fosfato, oxalato y citrato^[38,40], pero no son aplicables industrialmente debido a los costos que implican ^[14].
- El óxido poroso se produce con electrolitos ácidos^[14,38-39] con especies de mayor movilidad en el óxido ^[39], tales como ácido fosfórico, sulfúrico, selénico, oxálico, crómico ^[38,39], con los cuales el óxido resulta ligeramente soluble ^[14,39].

Ambos tipos de óxido a la vez están formados por una capa interna de mayor pureza y una capa externa que puede contener otros iones provenientes del electrolito; la Figura 4 muestra los tipos de óxidos y sus respectivas capas^[39].



Figura 4. Representación de los tipos de óxido de aluminio^[39].

3.2 Mecanismo de la formación de óxido.

El óxido en la superficie de aluminio se forma espontáneamente ^[27], pero si una pieza de aluminio es sometida a un potencial anódico externo, al circular la corriente por ella ocurrirán varios procesos. Uno de ellos es la polarización, lo que conlleva a la migración de los iones del electrolito hacia la superficie electródica (aluminio) que pasa a denominarse "ánodo", y este proceso de formación de óxido no espontáneo, se denomina "anodizado". Las reacciones que se produzca en el ánodo y en el cátodo dependen del tipo de electrolito empleado en el proceso de anodizado ^[11]. La literatura muestra que el crecimiento del AAO de tipo barrera se produce simultáneamente en la interfaz óxido/electrolito y en la interfaz metal/óxido, con la salida de iones Al^{3+} y el ingreso de iones O^{2-}/OH^{-} ^[38].

Por otra parte, el crecimiento del AAO tipo poroso se lleva a cabo en la interfaz metal/óxido a través de la migración de los iones O^{2-}/OH^{-} hacia el interior de la capa de óxido; la literatura indica que los iones Al^{3+} migran al exterior de la capa y por lo tanto, no contribuye a la formación de óxido en la interfaz óxido/electrolito, sino que se pierde en el electrolito por expulsión directa^[38].

En ácido sulfúrico ocurre la formación de óxido tipo poroso, tomando en cuenta dos factores:

- El crecimiento de la capa de óxido del exterior al interior como consecuencia de un fenómeno electroquímico puro, de donde resulta la velocidad de oxidación.
- La disolución de la capa de óxido, a medida que se está formando, por un fenómeno puramente químico (naturalmente, relacionado con el fenómeno eléctrico), de donde resulta la velocidad de disolución^[40].

Cuando el anodizado es llevado a cabo con un electrolito que no tiene acción disolvente sobre la capa de óxido, se forma el óxido de tipo barrera; el crecimiento de este tipo de óxido ocurre hasta que la resistencia eléctrica sea tan elevada que impide la circulación de la corriente hacia el ánodo. Por el contrario, en electrolitos con acción disolvente se produce óxido tipo poroso^[40].

Cátodo	Interfaz metal/electrolito	$2H^+_{(ac)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	Reacción 1
	Interfaz metal/óxido	$Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}{}_{(ox)} + 3e^{-}$	Reacción 2
incertaz inceat/oxido		$2Al^{3+}_{(ox)} + 30^{2-}_{(ox)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$	Reacción 3
		$2Al^{3+}_{(ox)} + 30^{2-}_{(ox)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$	Reacción 4
Ánodo		$Al_2 O_{3(s)} + 6{H^+}_{(ac)} \to 2Al^{3+}_{(ox)} + 3H_2 O_{(l)}$	Reacción 5
	Interfaz óxido/electrolito	$Al^{3+}(ox) \rightarrow Al^{3+}(ac)$	Reacción 6
		$20^{2-}_{(ox)} \rightarrow 0_{2(g)} + 4e^{-}$	Reacción 7
<u>лл</u> ,	www.bdi	$2H_2O_{(l)} \to O^{2-}_{(ox)} + OH^{(ac)} + 3H^+_{(ac)}$	Reacción 8

Tabla 3. Reacciones correspondientes a la formación de AAO^[38].

Debido a la polarización de los electrodos, al cátodo migrarán iones hidronio, mientras que al ánodo los contra iones oxidrilo y sulfato. De este modo los iones de hidrógeno son reducidos a hidrógeno gaseoso en el cátodo (Reacción. 1)^[1]. Las Reacciones 3 y 4 indicadas en la Tabla 3, describen la formación de óxido en las interfaces metal/óxido y óxido/electrolito, mientras que la Reacción 5 corresponde a la disolución inducida del óxido (por el campo eléctrico que es mayor en la base del poro que en las paredes ^[35]), a la vez que la expulsión de los iones Al^{3+} directamente asistida por el campo eléctrico se aprecia en la Reacción 6. Las reacciones 8 (disociación heterolítica del agua) y 7 suministran aniones de oxígeno para la formación del óxido de aluminio; el mecanismo se representa esquemáticamente en la Figura 5. Estas reacciones describen tres procesos: la transferencia iónica, la conducción iónica por efecto del campo eléctrico y la oxidación metálica^[38].



Figura 5. Representación esquemática del óxido poroso y su formación inferfacial^[41].

La capa de óxido formada durante el anodizado convencional suele ser ópticamente transparente y contiene una estructura auto-ordenada, hexagonal compacta, nano-porosa y se puede observar en la Figura 5, donde D_b representa el grosor del óxido tipo barrera, D_p la longitud del poro y D_{int} la distancia inter-poros. El aumento de la dureza mecánica de la superficie debido a la formación de óxido anódico mejora el desgaste y la resistencia al rayado. Además, la resistencia a la corrosión aumenta debido a la capa protectora de óxido de la superficie ^[35,41].

4 Anodizado del aluminio.

4.1 Pre-tratamiento al anodizado.

La calidad del recubrimiento superficial del aluminio depende directamente del pre-tratamiento del material y del control del proceso ^[23]. El pre-tratamiento consta de diferentes etapas, que para los fines de este estudio serán:

- El maquinado, que consiste en obtener una superficie con una topografía definida haciendo que una herramienta de corte avance en la cara frontal de la pieza mientras ésta rota ^[42], las propiedades superficiales del material maquinado son determinadas por variables como la velocidad y presión de la herramienta de trabajo, además se debe tomar en cuenta el lubricante a utilizar ^[22].
- El desengrase, se emplea para eliminar el aceite o grasa, generalmente mediante un disolvente orgánico adecuado o un detergente acuoso^[21].

- La pulitura, se basa en la remoción de material a través de un medio abrasivo que se encuentra sobre un soporte, que combinado con un lubricante, produce una superficie lisa ^[22-23].
- El decapado, que consta en remover el óxido superficial de un metal por acción química ^[21,23]. El decapado puede ocurrir a *pH* muy ácido o básico ^[35], este hecho se puede explicar mediante el Diagrama de Pourbaix del Aluminio (Figura 6), este es una representación de las especies que forma este metal a diferentes pH y potenciales, en el que se encuentran cuatro especies: dos especies sólidas (*Al* y *Al*₂*O*₃. *H*₂*O*) y dos especies iónicas (*Al*³⁺y *AlO*₂⁻). La estabilidad de las especies sólidas puede disminuir a menores concentraciones de las especies iónicas, generalmente se suele usar el diagrama con las líneas naranjas (a menor concentración). Las líneas azules paralelas corresponden a: la evolución de hidrógeno (a), a la evolución de oxígeno (b)^[37].



Figura 6. Diagrama de Pourbaix del Aluminio a diferentes concentraciones de las especies solubles a $25^{\circ}C^{[37]}$.

En la región de inmunidad se considera que un metal es totalmente inmune al ataque de corrosión y es seguro de usar. En la región de pasividad el metal tiende a recubrirse con un óxido o hidróxido, formando una película compacta y adherente que evita prácticamente todo contacto directo entre el metal el ambiente. En la región de corrosión los cálculos

termodinámicos indican que un metal es estable como un producto iónico (soluble) y, por lo tanto, es susceptible de sufrir un ataque de corrosión ^[37]. La capa interna del óxido es de Al_2O_3 . H_2O , es decir, AlOOH que se puede formar por dos vías de reacción diferentes: el primer camino implica la disolución en la interfaz de la aleación (Reacción 9), seguida de la formación de una película precipitada (Reacción 10). El segundo camino es el paso electroquímico directo (Reacción 10)^[43]:

Disolución
$$\nearrow$$
 $AlO_{2(ac)}^{-} + 2H^{+}(ac) + 3e^{-}$ Reacción 9
 $Al + 20H^{-}$ \downarrow Precipitación
Formación de la película \searrow $\frac{1}{2}(Al_2O_3.H_2O)_{(s)} + H^{+}(ac) + 3e^{-}$ Reacción 10

4.2 Proceso de anodizado.

El anodizado es un proceso controlado que induce la formación de una cobertura (óxido o sal) en la superficie de un electrodo metálico debido a la oxidación electroquímica ^[17,21-23], para ello se requiere aplicar un elevado sobrepotencial o corriente entre el ánodo (donde ocurre el proceso de anodizado) y el cátodo, los cuales deben estar sumergidos en un baño electrolítico ^[1,14]. Este óxido superficial se produce debido a que el oxígeno procedente de la disociación electrolítica del agua o del electrolito, ha sido utilizado para oxidar el aluminio del ánodo, de aquí la expresión "oxidación anódica" que se usaba antes y ahora es sustituida por el término "anodizado" ^[40].

4.3 Post-tratamiento al anodizado.

Entre los procedimientos más comunes luego del anodizado se encuentra la coloración al emplear pigmentos, debido que es sellada mediante un proceso hidrotermal, a modo de recubrir la oxidación anódica producida en el metal, reducir la porosidad y la capacidad de absorción ^[21].

5 Variables del proceso de anodizado.

Numerosos estudios muestran los efectos de los diferentes parámetros involucrados durante el proceso de anodizado:

5.1 Efectos del electrolito.

Para el anodizado de piezas de aluminio y sus aleaciones se han usado diferentes electrolitos como ácidos ^[10,14,44-55], sales^[14,44,50] y bases^[14,50-51]. En la Sección 3.1 se mencionó que la naturaleza del electrolito empleado definirá la morfología del óxido superficial al ser sometido a un proceso de

anodizado, es decir, si se produce óxido tipo barrera o poroso ^[14,38-39]. Heinrich Buff en 1857 fue uno de los primeros en reportar resultados experimentales del comportamiento electroquímico del aluminio, reportando que el aluminio exhibe un comportamiento pasivo ^[56], lo que implicaba que al oxidarlo electroquímicamente en una solución acuosa se formaba una capa de óxido más gruesa que la que se forma naturalmente. En la década de 1920 el anodizado comenzó a ser explotado para aplicaciones a escala industrial ^[38]. La literatura muestra estudios donde se fueron variando las condiciones del anodizado para optimizar el proceso en diferentes electrolitos^[14,39,57]. De forma general se puede clasificar los electrolitos que forman una cobertura de óxido porosa en tres grupos, según Kikuchi, T. et al. ^[14] (Figura 7):



Figura 7. Electrolitos usados para óxidos de tipo poroso^[14].

• Ácidos inorgánicos:

Tabla 4. A	Tabla 4. Ácidos inorgánicos más usados para el anodizado ^[14] .						
Ácido	Fórmula	Potencial (V)	Diámetro de poro (nm)				
Sulfúrico	H_2SO_4	15 a 40	<100				
Crómico	H_2CrO_4	20 a 50	-				
Selénico	H_2SeO_4	25 a 50	60 a 100				
Fosfórico	H_3PO_4	60 a 195	500				

Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

En la Tabla 4 se muestran los ácidos inorgánicos más usados, así como el intervalo de potencial al que se realiza el anodizado y el diámetro de poro resultante ^[14]. El ácido sulfúrico fue usado por primera vez en el baño electrolítico para el anodizado de aluminio o las aleaciones de aluminio por Gower y O'Brien, quienes lo registran con una patente en 1927 ^[14,57-59]. El anodizado en ácido sulfúrico es el más utilizado debido a las condiciones económicas de explotación y a los resultados que se consiguen ^[40,60].

• Ácidos carboxílicos:

Ácido	Fórmula	Potencial (V)	Diámetro de poro (nm)
Oxálico	$C_2H_2O_4$	20 a 65	100
Malónico	$C_3H_4O_4$	80 a 140	200 a 300
Cítrico	$C_{6}H_{8}O_{7}$	200 a 370	500
Málico	$C_4H_6O_5$	200 a 450	-

Tabla 5. Ácidos carboxílicos empleados como electrolitos para el anodizado^[14].

En la Tabla 5 se muestran algunos de los ácidos carboxílicos más usados, con el correspondiente intervalo de potencial al que se anodiza y el diámetro del poro que se forma en el óxido. A medida que la estructura del electrolito es de mayor tamaño, también se requiere aplicar mayor potencial, pero los ácidos de cadenas más largas como: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico y sebácico, no producen óxido poroso debido a sus altas constantes de disociación (en *pKa*). Otros ácidos que han sido reportados se muestran en la Tabla 6^[14].

Tabla 6. Algunos de los ácidos carboxílicos que también se emplean para obtener óxido de aluminio poroso^[14].

Ácido	Fórmula	Potencial (V)	Ácido	Fórmula	Potencial (V)
Tartárico	$C_4H_6O_6$	195 a 240	Tartrónico	$C_3H_4O_5$	26
Glicólico	$C_2H_4O_3$	60 a 150	Acetilendicarboxílico	$C_4H_2O_4$	88 a 95
Fórmico	CH_2O_2	18 a 30	Cetondicarboxílico	$C_5H_5O_6$	150

Ácidos cíclicos oxocarbónicos: en 2014 se reportaron estudios con estos ácidos, aunque para aplicaciones industriales son costosos y poco accesibles. Algunos de ellos son: el ácido cuadrático o escuárico (con potenciales entre 100 V a 120 V), el ácido crocónico (con potenciales entre 90 V)

a 125 V) y el ácido rodizónico (con potenciales entre 80 V a 160 V). La forma de crecimiento del óxido poroso con este tipo de ácidos aún es desconocida^[14].

Otros electrolitos: el ácido etidrónico requiere altos potenciales (210 V a 270 V) y produce un diámetro de poro muy ancho (530 – 670 nm). En medio neutro se produce una capa de óxido de tipo barrera, aunque si se anodiza en ese medio a altas temperaturas en presencia de iones como borato se ha conseguido exitosamente producir óxido anódico poroso en el aluminio. También ha sido empleado el medio alcalino, con algunas sales de amonio para el anodizado, en medio neutro y alcalino es difícil tener un óxido uniforme. Además se ha empleado mezclas de ácidos, pues hace que exhiba propiedades potencial/diámetro de poro intermedios entre los valores ya conocidos ^[14].

5.2 Efecto de la concentración de electrolito.

Según Bartolo, N. et al. (2014) al incrementar la concentración del ácido sulfúrico disminuye el grosor de la capa del AAO debido que este electrolito favorece la disolución del óxido, a su vez aumenta la velocidad de formación del óxido que se rige en gran parte por la densidad de corriente generada^[47].

5.3 Efecto del potencial.

El efecto del potencial ha sido reportado por varios autores^[45,61-62], sin embargo, Gudla, V. et al. ^[35] ha indicado que el aumento en el potencial de anodizado aumenta la velocidad de crecimiento de la película anódica, además incrementa el espesor de la capa de óxido de barrera y del diámetro de los poros y reduce la densidad de los poros.

5.4 Efecto de la densidad de corriente.

La densidad de corriente está ligada a la velocidad de la formación del óxido ^[47], bajas densidades de corriente generan una película con una alta densidad de poros, de modo que la dureza es menor ^[35] y además el consumo energético también será bajo ^[63]. El incremento de la densidad de corriente puede acelerar el crecimiento de la película de óxido y reducir el tiempo necesario. Sin embargo, cuando la densidad de corriente alcanza un cierto límite, se obtendrá el resultado contrario, pues la densidad de corriente excesivamente alta produce un incremento de calor en los poros de la película del óxido, lo que hace que la disolución de la película de oxidación se acelere. Por supuesto, no se puede permitir la densidad de corriente excesivamente baja, porque reduce ampliamente la velocidad de crecimiento de la película de oxidación. Asimismo, cuanto más pequeña sea la fluctuación de la densidad de corriente, mejor será el acabado del óxido formado según Peng, L. et al ^[64].

5.5 Efecto de la temperatura.

El aumento de la temperatura en el anodizado aumenta la velocidad de crecimiento y disolución, el diámetro de los poros, el grosor de la pared celular y la densidad de poros de la película de óxido anódico^[35,52-53]. En general, para obtener una película anódica con buenas características, la fluctuación de temperatura de la solución durante el proceso de anodización debe ser lo más pequeña posible. Lo ideal es controlar la temperatura en un rango de $\pm 2^{\circ}C$. Dado que el exceso de electricidad produce calor y en consecuencia causará disolución de la película, parcial o total. Con el fin de controlar la temperatura del electrolito, el anodizado de aluminio a menudo necesita equiparse con un sistema de enfriamiento. (Baltierra et al. 2017)^[65].

5.6 Efecto del tiempo de anodizado.

Asimismo, se ha reportado que el tiempo de anodizado está ligado con el incremento del grosor de la capa de óxido^[47,66], aunque por otra parte un tiempo de anodizado prolongado generalmente da como resultado un ensanchamiento de los poros^[35,52,67]. El crecimiento de la película anódica cesa en un punto en el que el diámetro del poro en la parte superior de la película anódica es el mismo que el del ancho de la celda de óxido. Continuar la anodización más allá de este punto puede conducir a la disolución del óxido ya formado y reducir el espesor de la película anódica ^[35]. En la etapa inicial del anodizado el desarrollo del espesor de la película de oxidación es casi lineal con el tiempo de oxidación, sin embargo, conforme transcurre el tiempo, la velocidad de crecimiento de la capa se reducirá gradualmente, y finalmente, se detendrá. En general, el tiempo de oxidación no debe ser mayor a sesenta minutos ^[65].

5.7 Otros efectos.

La composición y naturaleza de los elementos en una aleación de aluminio inciden directamente en la apariencia final de la película obtenida. Si la pureza es alta, es más fácil obtener oxidación decorativa incolora, transparente y película brillante, mientras que cuanto más alto es el contenido de aleación, la película es transparente y brillante. También se debe tomar en cuenta el tipo de celda, el arreglo de los electrodos^[65] y el pre-tratamiento de la pieza.

La condición de anodizado generalmente es potenciostática, con un alto potencial y baja densidad de corriente, lo que se logra explicar tomando en cuenta la Figura 8, y como se indicó previamente, el potencial de anodizado dependerá del electrolito y de la concentración en la que se encuentre ^[50,52]. A bajos voltajes y corrientes altas, comienza la picadura en la superficie del metal, mientras que a voltajes más altos y corrientes más bajas el efecto de electropulido tiene lugar. A medida que aumenta el

voltaje, la corriente disminuye y se forma una capa porosa. Y finalmente, a corrientes extremadamente bajas y altos voltajes, se forma una capa gruesa de óxido de aluminio^[68].



Figura 8. Efectos de la aplicación de diferentes rangos de potencial y corriente^[68].

La literatura reporta algunas condiciones que han sido usadas para el anodizado de aluminio en ácido sulfúrico en la Tabla 7:

Concentración	Potencial	Corriente	Tiempo	Temperatura	Referencia
% p	(V)	A/dm^2	(min)	(°C)	
_	15 – 20	1,5	15 - 60	15 – 22	[69]
15	18 - 24	1,6	10 - 60	21	[70]
10 - 20	12 - 20	1 - 2	≤ 60	18 – 25	[71]
15	16 - 24	1,5	20	18 – 25	[72]

Tabla 7. Intervalos en los que se emplean cada uno de los parámetros para el anodizado de aluminioen ácido sulfúrico.

5.8 Estudios electroquímicos.

Para el estudio de piezas de aluminio con diferentes tratamientos superficiales han sido empleadas diferentes técnicas experimentales. Entre las técnicas electroquímicas se encuentran las medidas de Potencial de Circuito Abierto, en 2017 Chacón, J. realizó medidas potenciométricas en electrodos de AA6063 mecanizados lo cuales comparó con electrodos anodizados y sellados en solución de Buffer Fosfato Salino (BFS), mostrando que el anodizado disminuye el mecanismo de conducción eléctrica, es decir, que aumenta la barrea energética necesaria para que ocurra el proceso

redox, lo que la hace más estable ^[2]. Este hecho se debe a que mientras más negativo sea el potencial más activo es el metal ^[36].

Por otra parte Chacón, J. ^[2] también realizó estudios voltamperométricos en BFS de dichas superficies a 50 mV/s y 0,5 mV/s, encontrando que la superficie mecanizada exhibe mayor respuesta en corriente que la superficie que fue anodizada y sellada debido a la pobre conducción del óxido de aluminio. Koroleva, E. et al. ^[55] en un estudio realizado a electrodos de aluminio y una de sus aleaciones decapados reportaron respuestas diferentes lo cual es atribuido al electrolito empleado (ácido nítrico). En el primer ciclo del estudio voltamperométrico la velocidad de formación del óxido y la velocidad de disolución del mismo se asemejan, mientras que en el segundo ciclo se trata de un crecimiento adicional de la película.

Por otra parte, Chacón, J.^[2] al estudiar los electrodos de AA6063 en BFS, reportó que cuando éstos son mecanizados tienen una respuesta de impedancia menor que la de los electrodos que fueron anodizados y sellados, lo cual es atribuido a la presencia de una capa porosa de óxido. Si los electrodos anodizados son sellados, los modelos de simulación muestran la necesidad de incorporar un elemento de fase constante, debido a la hidratación de los poros. Xiangfeng, M. et al.^[67] observan diversos patrones de impedancia de películas de óxido con diferentes tiempos de anodizado en una mezcla de ácidos, estos cambios de impedancia no son evidentes en una condición de frecuencia más alta, lo que indica que la doble capa y la resistencia de transferencia entre la solución no cambia significativamente. Sin embargo, en la región de baja frecuencia fue notable que la capacidad anticorrosiva y la resistencia de las películas cambien significativamente.

Asimismo se han empleado estudios de microscopía electrónica ^[62,73], de fuerza atómica ^[62] y óptica ^[44,74-75], flourescencia de rayos X ^[46-47], difracción de rayos X ^[51,62], perfilometría óptica ^[46,48,73] y de contacto^[73,76], entre otros. Con estos estudios además de mostrar el efecto que tiene la variación de cada parámetro durante el anodizado, también se logra determinar que el grosor del óxido incrementa la resistencia a la corrosión por lo que disminuye la velocidad de corrosión ^[77]. En estas pieza es usual que se aplique como pretratamiento el decapado ^[1,78], aunque también se emplea el electropulido ^[72]. Por lo general las piezas luego de ser anodizadas son selladas para mayor protección de las mismas ^[1,78-81]; por otra parte, no es recomendable que en un proceso de anodizado se empleen diferentes aleaciones, debido que la densidad de corriente para cada una de las aleaciones sería diferente y en consecuencia se producirían películas con un grosor diferente en cada una ^[72].

Industrialmente se emplean grandes cantidades de reactivos para estos procedimientos, lo que implican altos costos, así que los baños electrolíticos generalmente se usan para numerosos procesos de anodizado. Por ello, es conveniente que se cambien o refresquen estas soluciones cuando se consideren deterioradas debido al uso continuo, lo que conlleva a que antes de ser desechados sean tratados para cumplir con ciertas restricciones. Altas cantidades de contaminantes en el baño electrolítico pueden resultar dañinas para la calidad de la película de óxido formada^[72].

www.bdigital.ula.ve

Capítulo I: Introducción Página 21 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

CAPÍTULO II

WWW PARTE EXPERIMENTAL A.VE

Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

6 Hipótesis.

El proceso de anodizado potenciostático aplicado a superficies de aluminio tiende a generar óxidos porosos que modifican la estabilidad mecánica y química de estas superficies, siendo afectado este proceso por el potencial aplicado al ánodo y a la calidad del ácido empleado en el proceso de anodización. El uso de técnicas electroquímicas pudiese permitir caracterizar el tipo de óxido superficial formado sobre estos materiales y servir para establecer protocolos de control de calidad del proceso de anodizado empleado por el CITEC-ULA.

7 Objetivos.

7.1 Objetivo General.

Estudiar las respuestas electroquímicas de superficies de la aleación de Aluminio 6063 cuando éstas han sido sometidas a procesos de anodización en soluciones ácidas frescas y de uso continuo, así como su efecto sobre el proceso de formación de óxidos superficiales y las rugosidades finales obtenidas en estas superficies, las cuales son empleadas en la elaboración de piezas para fijadores externos óseos del CITEC-ULA.

7.2 Objetivos Específicos.

- Caracterizar por técnicas voltamperométricas, curvas de polarización, impedancia electroquímica y microscopía óptica superficies electródicas de la aleación de aluminio 6063 previas y posterior a ser sometidas a un proceso de anodizado en medio ácido.
- Evaluar las curvas de Tafel y caracterizar los procesos corrosivos que pudiesen presentarse en las superficies de aluminio previo y posterior al proceso de anodizado en diferentes medios de ácido sulfúrico.
- Estudiar el efecto del proceso de anodizado sobre la rugosidad final de las superficies de la aleación de aluminio 6063.

8 Metodología

8.1 Reactivos

Todos los reactivos empleados en este trabajo experimental son grado analítico (Tabla 8) y fueron empleados sin purificación previa.

Compuesto	Fórmula	Marca	Pureza
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	IQE	96 % m/v
Hidróxido de potasio	КОН	J. T. Baker	87,2 % m/m
Ácido nítrico	HNO_3	Riedel de Haën	65 % m/v
Nitrato de potasio	KNO_3	Scharlau	99 % m/m
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ruper	N/S

Tabla 8. Datos de los reactivos empleados.

8.2 Materiales y Equipos

El Centro de Innovación Tecnológica de la Universidad de los Andes (CITEC-ULA) proporcionó una serie de 13 barras cilíndricas de la aleación de aluminio 6063 (Aluminio La Cruz C.A.) encapsuladas en teflón tal y como se muestran en las Figuras 9 y 10, las cuales fueron empleadas como electrodo de trabajo. Estos electrodos fueron identificados con letras (de A hasta M) grabadas en el extremo sobresaliente de la aleación de aluminio, de esta forma se evitaron interferencias por parte de tintas o pegamentos en el estudio de la superficie.



Figura 9. Diseño del electrodo de la aleación de aluminio AA6063: A. Vista transversal, B. Vista superior, con sus correspondientes dimensiones (mm)^[2].



Figura 10. Fotografías del electrodo de la aleación de aluminio AA6063: A. Vista lateral, B. Vista Superior.

Para refrentar los electrodos se empleó el torno Pinächo modelo SP/180 (Figura 11.A.) con una herramienta de corte de carburo de silicio (Figura 11.B.).



Figura 11. Fotografías del a) torno Pinächo modelo SP-90/200 y b) herramienta de corte de de silicio.

El electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat.) (Figura 12.A.) y la malla de platino (contraelectrodo - Goodfellow Cambridge Limited) (Figura 12.B.) fueron suministrados por el Laboratorio de Electroquímica de la ULA; previo a cada análisis electroquímico, el contraelectrodo fue flameado a en un mechero Bunsen y para el proceso de anodizado se empleó como cátodo una barra de plomo (Figura 12.C.).



Figura 12. Fotografía de: A. Electrodo de Referencia de Ag/AgCl (KCl sat.), B. Electrodo Auxiliar de Platino y C. Electrodo de Plomo.

Los estudios electroquímicos fueron realizados empleando una celda de vidrio de un compartimiento, cuyo volumen total es de 25 mL, y la cual dispone de una tapa de teflón que se ajusta a la celda con un o-ring (Figuras 13 y 14).



Figura 13. Diseño de la celda de vidrio y tapa de teflón usada con sus correspondientes dimensiones (mm), A. Vista superior, B. Vista lateral^[2].



Figura 14. Fotografía de la celda de vidrio con tapa de teflón, A. Vista superior^[22], B. Vista lateral^[2].

Las mediciones del Potencial de Circuito Abierto (PCA) fueron realizadas empleando un portaelectrodos fabricado a partir de una lámina de acrílico y fue adaptada a un vaso de precipitados de 250 *mL*, cuyo diseño y fotografías se muestran en las Figuras 15 y 16.



Figura 15. Diseño del portaelectrodos usado para las medidas del Potencial de Circuito Abierto con sus correspondientes dimensiones (mm): A. Vista superior, B. Vista lateral, adaptado al vaso de precipitados^[2].



Figura 16. Fotografías del portaelectrodos usado para las medidas del Potencial de Circuito Abierto: *A. Vista superior, B. Vista lateral, adaptado al vaso de precipitados*^[2].

El sonicado de los electrodos de la aleación de aluminio 6063, luego del proceso de refrentado y pulitura, fue realizado en un baño de ultrasonido (marca BRANSON modelo 5510, Figura 17.A. o BRANSON modelo 1510, Figura 17.B.).



Figura 17. Fotografías de los baños de ultrasonido marca BRANSON: A. modelo 5510 y B. modelo 1510.

En el proceso de anodizado fueron empleadas dos diseños de celdas electrolíticas: la celda electrolítica empleada por Servicios y productos Ruper, C.A. (Figura 18.A.), que constó de un tanque plástico con 40 L que contiene una solución electrolítica ácida comercial, y la celda empleada por el Laboratorio de Electroquímica (Figura 18.B.), que constó de un vaso de precipitado de vidrio Pyrex de 250 mL de capacidad, la cual, para controlar la temperatura, fue colocada en un baño de agua hielo. Para cada anodizado se conectó una de estas celdas al equipo de anodizado HP modelo 6010A de la
empresa Servicios y productos Ruper C.A. y la temperatura fue registrada empleando un termómetro de mercurio.



Figura 18. Fotografía del equipo de anodizado con: A. baño electrolítico de CITEC y B. con baño electrolítico controlado.

Las medidas de Potencial de Circuito Abierto fueron realizadas empleando un Multímetro Digital de alta impedancia marca FLUKE modelo 8000A (Figura 19).



Figura 19. Fotografía del Multímetro Digital marca FLUKE modelo 8000A.

Los estudios electroquímicos se realizaron empleando los Potenciostatos/Galvanostatos: AUTOLAB modelo PGSTAT100 (Figura 20), VOLTALAB- Radiometer modelo PST050 (Figura 21) y AUTOLAB modelo PGSTAT20 (Figura 22), cada uno de ellos acoplado a un sistema computarizado para el procesamiento y registro de datos.



Figura 20. Fotografía del Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT100 acoplado al sistema computarizado.



Figura 21. Fotografía del Potenciostato/Galvanostato VOLTALAB-Radiometer modelo PST050 acoplado al sistema computarizado.



Figura 22. Fotografía del Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT20 acoplado al sistema computarizado.

El registro micrográfico de las superficies de la aleación de aluminio 6063 se realizó empleando el Microscopio Óptico Nikon modelo DIAPHOT300 (Figura 23).



Figura 23. Fotografía del Microscopio Óptico Nikon modelo DIAPHOT300.

Las medidas de la rugosidad superficial de los electrodos de la aleación de aluminio 6063 se realizaron empleando un rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-210 (Figura 24).



Figura 24. Fotografía del Rugosímetro Mitutoyo SJ-210^[22].

8.3 Procedimiento Experimental.

8.3.1 Modificación superficial de los electrodos.

Las condiciones en las que realizaron los tratamientos físicos y químicos de los electrodos de la aleación de aluminio 6063 se encuentran resumidas en la Tabla 9, así como los electrolitos empleados para las mediciones experimentales.

Grupo	Tratamiento	Electrolito para	Celda de	Electrolito para medición
	superficial	anodizado	anodizado	experimental
1	Pulitura	-	-	H_2SO_4 (LEQ)
2	Decapado	-	-	H_2SO_4 (LEQ)
3	Pulitura	-	-	KNO ₃
4	Decapado	-	-	KNO ₃
5	Anodizado a 15 V	H_2SO_4 (LEQ)	LEQ	KNO ₃
6	Anodizado a 15 V	H_2SO_4 (Ruper)	LEQ	KNO ₃
. 7.	Anodizado a 15 V	H_2SO_4 (Ruper)	Ruper	KNO ₃

Tabla 9. Condiciones empleadas para cada grupo de electrodos de trabajo.

Los electrodos (pulidos y decapados) previos a ser sometidos al proceso de anodizado fueron evaluados bajo las condiciones indicadas en la Tabla 9, caracterizando también sus respuestas en electrolitos ácidos y neutros. Mientras que en las superficies anodizadas se evaluaron el arreglo de los electrodos (ánodo/cátodo) en el proceso de anodizado (entre la celda del Laboratorio de Electroquímica, denominado LEQ, y la celda empleada por Ruper) y el efecto de electrolito empleado en el proceso de anodizado (entre la solución ácida comercial empleada por Ruper y la solución de ácido sulfúrico grado analítico preparada en el Laboratorio de Electroquímica).

8.3.1.1 Refrentado.

Los electrodos de la aleación de aluminio 6063 fueron refrentados, como se muestra en la Figura 25, removiendo mecánicamente parte de la superficie del electrodo con una herramienta de corte, para ello se empleó un torno Pinächo modelo SP/180 y una herramienta de corte de carburo de silicio; las condiciones del refrentado fueron un giro de 625 rpm, con un avance de 0,05 mm/s y una profundidad de 0,1 mm.

Los electrodos refrentados fueron sonicados en una solución jabonosa de Liquinox[®] (AlconoxTM/Critical Cleaning ExpertsSM) a 45 °C por 15 *minutos*, empleando el baño de ultrasonido modelo 5510, para remover impurezas provenientes del torno. Posteriormente, estas piezas fueron enjuagadas con abundante agua desionizada y sometidas a un nuevo proceso de sonicado en agua desionizada (15 $M\Omega/cm$) durante 15 *minutos* a 45 °C. Finalmente, se aplicó un chorro de vapor por 1 minuto y se secaron con una lámpara de luz ultravioleta.



Figura 25. Fotografía del proceso de maquinado del electrodo de trabajo^[2].

8.3.1.2 Pulitura.

En el proceso de pulitura los electrodos fueron tratados empleando lijas de carburo silicio de diferentes tamaños de grano (1000, 1200, 1500, 2000, 2500), cada una de ellas fueron humedecidas con agua destilada para cumplir con 4 series de 100 repeticiones del movimiento "en ocho" esquematizado en la Figura 26^[82]. Cumplido este ciclo de pulitura, las superficies fueron sometidas a otro proceso de pulido empleando alúmina 1 μm , 0,3 $\mu m y$ 0,05 μm sobre un paño de pulitura, con cada uno de los tipos de alúmina se realizaron 5 series de 100 veces el movimiento en forma de ocho. Al culminar el procedimiento de pulitura los electrodos fueron sonicados en agua desionizada durante 10 *minutos* en el baño de ultrasonido modelo 1510.





8.3.1.3 Decapado

El proceso de decapado implica la disolución parcial del óxido de aluminio que puede llevarse a cabo en medio ácido y alcalino, las Reacciones 11 y 12 describen ambos procesos [37]. En un procedimiento general, los electrodos pulidos fueron sumergidos en una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 28,17 % m/v por 1 minuto (Figura 27.A.), retirados de la solución y enjuagados con agua desionizada, seguidamente se sumergieron en una solución de ácido nítrico (HNO₃) al 5,07 % v/v por 1 minuto (Figura 27.B.), para posteriormente ser enjuagados con abundante agua desionizada, para volver a repetir este ciclo una vez más.

 $Al_2O_3.H_2O_{(s)} + 20H^{-}_{(ac)} \rightleftharpoons 2AlO_{2(ac)}^{-} + 2H_2O_{(l)}$ Decapado en medio alcalino Reacción 11 $Al_2O_3 H_2O_{(s)} + 6H^+_{(ac)} \rightleftharpoons 2Al^{3+}_{(ac)} + 4H_2O_{(l)}$ Decapado en medio ácido Reacción 12



8.3.1.4 Anodizado de los electrodos.

Antes de comenzar el proceso de anodizado se comprueba continuidad eléctrica en el ánodo y el cátodo, los electrodos fueron colocados perpendicularmente al fondo de la celda para evitar la acumulación de burbujas en las superficies electródicas. El anodizado de las piezas en la celda que emplea Servicios y productos Ruper, C.A. se muestra en las Figuras 28.A. y 28.B.; en esta celda las superficies de los electrodos de la AA6063 no fueron ubicadas frente a los cátodos de plomo. Mientras que el diseño de la celda del Laboratorio de Electroquímica (LEQ) el cátodo y ánodo fueron colocados de frente (Figuras 28.C. y 28.D.) y la distancia entre ellos fue de 0,8 cm.



En este proceso se aplicó un potencial de 15 V entre el ánodo y el cátodo durante 30 *min*, para cada anodizado la corriente generada varió entre (0,25 - 0,10) A al emplear la solución de ácido sulfúrico al 18% preparada en el Laboratorio de Electroquímica (LEQ), mientras que la corriente en la solución ácida comercial empleada por Ruper varió entre (0,15 - 0,10)A en la celda del LEQ y entre (0,03 - 0,01)A en la celda que emplea Ruper. La temperatura fue controlada entre (20 - 23) °C para evitar fallas superficiales debido a las altas temperaturas y antes de ser empleados los electrodos para las mediciones electroquímicas, el extremo que sirve de contacto fue decapado.



Figura 28. Representación esquemática del sistema de anodizado: A. celda de Ruper y C. celda del LEQ. Fotografías del sistema de anodizado: B. celda de Ruper y D. celda del LEQ.

8.3.2 Caracterización superficial de los electrodos modificados.

Las superficies de los electrodos de la aleación de aluminio 6063 anodizadas y sin anodizar fueron caracterizadas aplicando técnicas electroquímicas, ópticas y mecánicas, tales como: potencial de circuito abierto, voltamperometría lineal y cíclica, espectroscopía de impedancia, microscopía óptica, perfilometría de contacto, a fin de verificar el acabado superficial, en electrodos pulidos y decapados, así como el efecto de la solución ácida y el arreglo de los electrodos en la celda de anodizado para las superficies que fueron anodizadas.

Los electrodos pulidos, decapados y anodizados fueron caracterizados electroquímicamente en medio neutro (solución de nitrato de potasio 0,1 *M*), mientras que en medio ácido (solución de ácido sulfúrico al 18 %) solo fueron caracterizados los electrodos pulidos y decapados, debido que el medio ácido al cabo de 10 *min* modifica la superficie con un efecto de decapado; la solución de ácido sulfúrico al 18 % preparada en el Laboratorio de Electroquímica (LEQ) también se empleó como electrolito en un tipo de anodizado. La solución de nitrato de potasio 0,101 *M* fue preparada con 1,0213 *g* de *KNO*₃ al 99 % y enrasada con agua desionizada en un matraz de 100 *mL* y la solución de ácido sulfúrico al 18,01 % *m/v* fue preparada a partir de 46,9 *mL* de H_2SO_4 al 96 % en un matraz de 250 *mL* que fue enrasado con agua desionizada.

En el proceso de decapado se empleó una solución de hidróxido de potasio al 28,17 % m/v que fue preparada con 16,1509 g de *KOH* al 87,2 % y enrasada con agua desionizada en un matraz de 50 mL y la solución de ácido nítrico al 5,07 % v/v fue preparada a partir de 3,9 mL de HNO_3 al 65 % en un matraz de 50 mL que fue enrasado con agua desionizada.

8.3.2.1 Potencial de Circuito Abierto (PCA).

En las medidas del PCA los cambios de potencial fueron registrados cada 10 *min* durante un periodo de 3 *h*, entre el electrodo de la aleación de aluminio 6063 y el electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl sat.), empleando un Multímetro Digital de alta impedancia marca FLUKE modelo 8000A (Figura 29) con los electrodos sumergidos en una solución (contenida en un vaso de precipitado) y sostenidos con o-rings en el portaelectrodo.



Figura 29. Fotografía de la celda de medición de Potencial de Circuito Abierto conectada al Multiímetro Digital marca FLUKE modelo 8000A.

8.3.2.2 Técnicas Voltamperométricas.

Las medidas voltamperométricas fueron realizadas empleando una celda de un compartimiento y tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) conectados al Potenciostato/Galvanostato acoplado a un sistema computarizado para procesamiento y registro de datos (Figura 30).



Figura 30. Fotografías de la celda de medición conectada al equipo VOLTALAB-Radiometer acoplado al sistema computarizado.

Las soluciones no fueron desgasificadas, a modo de simular las condiciones en las que se encuentra el ácido para el anodizado de las piezas de CITEC. Previo a cada experimento, los electrodos fueron colocados en la solución electrolítica durante 30 *min* hasta estabilizarse el PCA y se aplicaron barridos de potencial en una ventana de potencial de -0,6V a 1,8V, vs Ag/AgCl (KCl sat.), los barridos se realizaron a 50 *mV/s* de forma lineal o cíclica, mientras que la velocidad de las curvas de polarización fue de 0,5 mV/s.

Las mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se realizaron con una celda de vidrio de un compartimiento y tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) conectados al Potenciostato/Galvanostato PGSTAT20 acoplado a un sistema computarizado para procesamiento y registro de datos (Figura 31). Del mismo modo no se desgasificaron las soluciones y se esperó la estabilización del PCA durante 30 *min*, para cada medición se aplicó una perturbación de potencial de 10 *mV* de amplitud, en un barrido de frecuencia de 10 *KHz* hasta 10 *Hz*.

Capítulo II: Parte Experimental Página 37 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual



Figura 31. Fotografía de la celda de medición conectada al equipo AUTOLAB modelo PGSTAT20 acoplado al sistema computarizado.

8.3.2.3 Microscopía Óptica.

Las superficies fueron analizadas mediante registros fotográficos empleando el microscopio óptico a unas magnificaciones de campo de x4 a x40, este equipo está acoplado a un sistema computarizado lo que permite su registro.

8.3.2.4 Perfilometría de Contacto.

Las medidas de rugosidad de la superficie de los electrodos fueron realizadas (de acuerdo a la norma ISO-1997) empleando un recorrido de 5 mm de la punta sobre la superficie del electrodo a una velocidad de 0.25 mm/s (Figura 32)^[22].



Figura 32. Fotografía del perfilómetro realizando la medida de rugosidad sobre la superficie del electrodo de trabajo.

9 Técnicas experimentales.

9.1 Potencial de Circuito Abierto.

El potencial de circuito abierto (PCA) se define como el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no hay flujo de corriente neta en el sistema ^[2,17], para ello se emplea un electrodo de referencia estable de modo que cualquier variación de potencial pueda ser atribuida a los cambios que ocurren en la interfaz metal-medio acuoso. El PCA permite evaluar (termodinámicamente) la espontaneidad de los procesos electroquímicos durante el tiempo en que el sistema electrodo-electrolito alcanzan el equilibrio, estas variaciones de potencial se encuentran asociadas a la ecuación de Nernst (Ecuación 1), donde *E* es el potencial medido, E° es el potencial en condiciones estándar, *R* corresponde a la constante universal de los gases, *T* a la temperatura, *n* al número de electrones transferidos en la reacción redox, *F* a la constante de Faraday y *Q* es el cociente de reacción ^[2].

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad Ecuación 1$$

9.2 Técnicas voltamperométricas.

La voltamperometría comprende un conjunto de técnicas electroanalíticas que suministran información a partir de la medida de corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. La señal de perturbación de potencial que se aplique al sistema provoca una respuesta de intensidad de corriente^[83].

9.2.1 Voltamperometría Lineal y Cíclica.

La señal clásica en la voltamperometría es producida por el barrido lineal de potencial a una velocidad programada tal y como se muestra en la Figura 33.A. ^[83], desde un potencial E_1 hasta un potencial E_2 donde se detiene, el registro genera un gráfico denominado "voltamperograma" (Figura 33.B.) ^[2] Si la señal de la perturbación de potencial en función del tiempo es triangular, como se muestra en la Figura 33.C., corresponde a la respuesta de una voltamperometría cíclica (la Figura 33.D), donde la variación del potencial es lineal desde un valor E_1 hasta un potencial de inversión E_2 , desde donde vuelve linealmente a un potencial E_1 ^[2,83].



gura 33. A. Perturbación de potencial en función del tiempo para un barrido lineal, B. Voltamperograma de la respuesta obtenida en el barrido lineal, C. Perturbación de potencial en función del tiempo para un barrido cíclico, B. Voltamperograma de la respuesta obtenida en el barrido cíclico.

9.2.1.1 Análisis de Tafel.

Un proceso de polarización consiste en someter a la superficie electródica a una perturbación que la saca de su potencial de equilibrio, este proceso está ligado a factores inherentes a la cinética de la reacciones electroquímicas que se llevan a cabo, lo que permite relacionar a la cinética electródica y al sobrepotencial mediante el uso de la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 2)^[2]:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right)$$
 Ecuación 2

En esta ecuación, *j* corresponde a la densidad de corriente, j_0 a la densidad de corriente de intercambio, α al coeficiente de transferencia electrónica, *n* el número de electrones transferidos, η al sobrepotencial, *R* a la constante universal de los gases, *T* a la temperatura absoluta y *F* a la constante de Faraday. Con esta expresión se logra obtener la velocidad de un proceso electroquímico que ocurre

bajo un régimen controlado por la transferencia electrónica. Cuando el electrodo se encuentra en equilibrio se tiene que ^[84]:

$$\eta = 0$$
 Ecuación 3

$$j_0 = -j_c = j_a \qquad \qquad Ecuación 4$$

donde j_c es la densidad parcial de corriente catódica y j_a es la densidad parcial de corriente anódica, se debe considerar que el sobrepotencial (η) es la desviación entre el potencial de equilibrio (E_{ea}) y el potencial aplicado (E), y se define en la Ecuación 5^[2,84-85].

$$\eta = E - E_{eq}$$
 Ecuación 5

Sí se aplican sobrepotenciales catódicos muy altos, el segundo término de la Ecuación 2 es despreciable, y la expresión queda de esta forma^[2,85]:

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{-\alpha n F \eta}{RT}$$
Ecuación 6
$$\frac{2,3RT}{cmE} \log j_0 - \frac{2,3RT}{cmE} \log j$$
Ecuación 7

En el caso contrario, si el sobrepotencial es muy anódico, el primer término de la Ecuación 2 es despreciable y por tanto se expresa como^[2,85]:

$$ln j = \ln j_0 + \frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}$$
 Ecuación 8

$$\eta = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \log j \qquad Ecuación 9$$

En la Figura 34 se observa la respuesta característica de sobrepotencial en función de la densidad de corriente, se aprecian las contribuciones de corriente anódica, catódica y total dependiendo del sobrepotencial aplicado.



Figura 34. Representación de la respuesta de densidad de corriente-sobrepotencial^[2].

Las Ecuaciónes 7 y 9 se pueden expresar como la Ecuación 10, que es una forma de escribir la Ecuación de Tafel:

$$\eta = a \pm b \, \log j \qquad \qquad F_{cuación \ 10}$$

Al graficar el sobrepotencial (η) en función del logaritmo de la densidad de corriente (log *j*) se obtiene el Diagrama de Tafel (Figura 35).



Figura 35. Representación de la respuesta del logaritmo de la densidad de corriente-sobrepotencial^[2].

La región lineal de las asíntotas puede describirse con las Ecuaciones 6 y 8, estas son llamadas las pendientes de Tafel (líneas punteadas), donde b_a es la pendiente anódica y b_c es la pendiente catódica y a partir de estas se puede determinar la resistencia a la polarización o resistencia a la corrosión (Ecuación 11)^[2]:

$$R_P = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)j_0}$$
 Ecuación 11

El intercepto de las pendientes de Tafel, proporciona los valores de densidad de corriente de intercambio (j_0) y el potencial de equilibrio (E_{eq}) , que están asociados a la cinética y termodinámica de la reacción electroquímica. La cinética permite determinar la velocidad en la que se lleva a cabo el proceso electroquímico, pues involucra un proceso de transferencia de carga en la interfaz metal-solución. La carga se puede determinar con la Ecuación 12, la masa a partir de la Ecuación 13, con la constante de Faraday ambas ecuaciones se relacionan y se obtiene la Ecuación 14, donde *M* es la masa de metal oxidado. Por otra parte *q* es la carga, #eq es el número de equivalentes, *PE* es el peso equivalente, *i* es la corriente, *t* es el tiempo, *A* es la masa atómica del metal, *F* la constante de Faraday y *n* el número de electrones equivalentes transferidos por mol de metal^[2].

$$q = it$$
 Ecuación 12

$$M = (\#eq)(PE)$$
 Ecuación 13

$$M = \frac{jtA}{Fn} \qquad \qquad Ecuación 14$$

A partir de estas ecuaciones se puede deducir la velocidad de corrosión (v_{corr}) (Ecuación 15) mediante la cual se puede determinar la velocidad de pérdida de masa a partir de la conversión de los valores de corriente, a partir de la Ley de Faraday^[2]:

$$v_{corr} = k \frac{j_0 PE}{\rho} \qquad Ecuación 15$$

donde *k* es una constante, es la densidad de corriente de intercambio, *PE* es el peso equivalente y ρ es la densidad del electrodo^[2,86].

9.2.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La impedancia se refiere a la resistencia generalizada de un sistema ^[2], como tal, se puede obtener de la Ley de Ohm a partir de la razón entre el potencial y la corriente. En esta técnica la respuesta del proceso no es lineal, sin embargo, al estudiarla en pequeños intervalos de potencial se aproxima a un comportamiento lineal ^[2,87]. La corriente y el potencial alterno son funciones que varían con el tiempo y la frecuencia, y a partir de estos valores se pueden estudiar sistemas electroquímicos ^[88].

Por ello se implementó la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, que es una técnica que se basa en aplicar una perturbación de un potencial senoidal de baja amplitud al electrodo de trabajo, realizándose un barrido discreto de frecuencias, y la respuesta de corriente (también senoidal)

generalmente se encontrará desfasada y con una amplitud que será proporcional al módulo de impedancia (Figura 36.A.) ^[87,89]. La relación de valores de impedancia y frecuencia es denominada "espectro de impedancias" ^[2,87].

En un sistema electroquímico convencional, la interfaz electrodo-solución puede ser descrita por el Circuito de Randles, que involucra a la resistencia de la solución, la capacitancia de la doble capa eléctrica y la resistencia asociada a la reacción Faradaica del proceso electródico (Figura 36.B.). La impedancia total del sistema resultará de la suma de las contribuciones de los procesos resistivos y capacitivos^[2].



Figura 36. A. Representación de las señales senoidales de potencial y corriente (de pertubación y respuesta) aplicado para las medidas de impedancia^[90] y B. capas formadas durante el proceso electródico^[17].

Cuando se hace referencia a una función senoidal, se trata de una función como seno o coseno. Sí la corriente o potencial es senoidal se le denomina corriente o potencial alterno; una función de potencial alterno se puede definir con la Ecuación 16^[91].

$$\boldsymbol{E} = \Delta \boldsymbol{E} \operatorname{sen}(\omega t)$$
 Ecuación 16

Se tendrá *E* como el valor instantáneo de potencial, ΔE como la amplitud máxima, ω como la frecuencia angular que será $\omega = 2\pi f$, donde *f* es la frecuencia cíclica y *t* es el tiempo ^[84,87,91]. La respuesta en corriente será representada entonces como:

$$i = \Delta i \ sen \ (\omega t + \phi)$$
 Ecuación 17

donde ϕ es el ángulo de fase entre el potencial y la corriente, aunque se puede representar de una forma más sencilla mediante el uso de fasores^[84,87]. Un fasor es un vector rotatorio que se proyecta en el Diagrama de Argand^[84], éste representa en amplitud y fase una senoide^[91].



Figura 37. Señales de potencial y corriente: A. como fasores en el Diagrama de Argand y B. en función del tiempo^[2,84,91].

En la Figura 37 se observa que la corriente y el potencial además de no tener la misma fase, tampoco tienen la misma amplitud, siendo ésta última proporcional al módulo de impedancia ^[89]. Pero la fase y la amplitud dependerán del sistema electroquímico, para ello es necesario entender las respuestas de impedancia para resistencias, condensadores y la combinación de ellos, que pueden simular el comportamiento de la celda electroquímica.



Figura 38. Representación esquemática de las impedancias: resistiva, capacitiva e inductiva en el plano complejo^[92].

La impedancia se representa en el plano complejo (Figura 38), donde el eje real corresponde a la resistencia (*R*), mientras que el eje imaginario corresponde la reactancia capacitiva (si es negativa, $-jX_C$) o inductiva (si es positiva, $+jX_L$)^[91], de forma general se representa como:

Capítulo II: Parte Experimental Página 45 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

$$Z = R \pm jX = Z' \pm jZ''$$
 Ecuación 18

$$-jX_c = \frac{1}{j\omega C} = \frac{-j}{\omega C}$$
 Ecuación 19

donde j es el n $\sqrt{-1}$ y C es la capacitancia. A partir de la resistencia y reactancia se puede determinar el módulo de la impedancia |Z| y el ángulo ϕ , que de igual manera se encuentra entre el defasaje entre el potencial y la corriente. Este ángulo se puede determinar mediante la siguiente ecuación (se representa en la Figura 39):

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{X_C}{R} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{1}{\omega CR} \right)$$
 Ecuación 20
$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2}$$
 Ecuación 21



Figura 39. Representación del ángulo de fase en: A. plano complejo y B. Diagrama de Argand^[2].

La impedancia se relaciona con la corriente y el potencial como lo establece la Ley de Ohm (Ecuaciones 22, 23 y 24), sin embargo, a diferencia de la corriente y el potencial, la impedancia no es un vector:

 $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{i}R$ Ecuación 22

$$E = iZ$$
 Ecuación 23

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{i}(R - jX_C) \qquad Ecuación 24$$

En impedancia generalmente se estudia el Diagrama de Bode para representar el logaritmo de la frecuencia en el eje de las abscisas, mientras que en el eje de las ordenadas se encuentran el logaritmo

del módulo de la impedancia y el ángulo de fase. Además, se estudia en Diagrama de Nyquist para representar la impedancia resistiva en el eje de las abscisas y la impedancia capacitiva en el eje de las ordenadas. En la Figura 40 se muestran los diagramas correspondientes a una resistencia, para el Diagrama de Bode se observa que no hay variación del valor de impedancia a diferentes frecuencias, por otra parte, el ángulo de fase permanece constante a diferentes fases debido que, en un elemento netamente resistivo, no hay defasaje entre la corriente y el potencial. En el Diagrama de Nyquist solo se observa un punto, esto se debe a que no hay contribución de impedancia capacitiva y a que el valor de la resistencia es constante para cada frecuencia.



Figura 40. Digramas de Bode y Nyquist para un resistor^[93]

En la Figura 41 se muestran los diagramas correspondientes a un capacitor, el Diagrama de Bode muestra un ángulo de fase de 90° para todas las frecuencias, lo que se puede explicar tomando en cuenta las Ecuaciones 25 y 26:

$$q = CE$$
 Ecuación 25

$$\mathbf{i} = \frac{dq}{dt} = C \frac{d\mathbf{E}}{dt}$$
 Ecuación 26

Al derivar la Ecuación 16.

$$\mathbf{i} = C \ \omega \ \Delta E \ \cos (\omega t)$$
 Ecuación 27

Si se sustituye la Ecuación 19 en la Ecuación 27.

$$i = \frac{\Delta E}{X_c} sen \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$
 Ecuación 28

Capítulo II: Parte Experimental

Página 47 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

En el Diagrama de Bode para el logaritmo del módulo de la impedancia se observa que disminuye a medida que aumenta la frecuencia y justamente ese comportamiento se explica con la Ecuación 19. Para el Diagrama de Nyquist se observa (Figura 41) una línea en respuesta de la impedancia capacitiva para las diferentes frecuencias, la cual puede explicarse en base a la Ecuación 19.



Figura 41. Digramas de Bode y Nyquist para un capacitor^[93].

La combinación de un resistor y capacitor en serie generará respuestas diferentes (Figura 42), apreciándose en el Diagrama de Bode que el ángulo de fase, a bajas frecuencias, la respuesta dependerá inicialmente de la respuesta del capacitor, para luego, al aumentar la frecuencia, la respuesta dependerá del resistor, lo cual es debido a que mayores frecuencias el valor de la reactancia capacitiva es menor y por tanto su contribución en el ángulo de fase. Para el logaritmo del módulo de la impedancia a bajas frecuencias el dominio será capacitivo y a altas frecuencias la contribución del modulo de la impedancia será resistivo, debido que la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a la frecuencia, de esta forma la contribución capacitiva de la impedancia es despreciable. En el Diagrama de Nyquist se observa que la impedancia resistiva tiene un valor constante (correspondiente a la resistencia), mientras que tiene diferentes valores de impedancia capacitiva, dependiendo de la frecuencia.



Figura 42. Digramas de Bode y Nyquist para un resistor y capacitor en serie^[93].

La Figura 43 muestra las respuestas correspondientes a la combinación de un resistor y capacitor en paralelo. En el Diagrama de Bode la respuesta es contraria a la que se tiene para los elementos en serie, el ángulo de fase a bajas frecuencia corresponderá a un elemento resistivo debido que la corriente se divide para el resistor y capacitor; como a bajas frecuencia logra cargarse el condensador, la corriente fluirá por el resistor. Por el contrario a altas frecuencias no ha transcurrido suficiente tiempo para que fluya corriente a través de resistor y se tendrá constantemente la carga y descarga del capacitor, lo que conlleva a un defasaje de 90°. Para el logaritmo del módulo de impedancia la contribución resistiva es mayor a menores frecuencias, mientras que a mayores frecuencias la contribución resistiva es casi despreciable debido que no ha transcurrido suficiente tiempo para el flujo de carga en él, por lo tanto, el módulo de la impedancia dependerá del valor de la reactancia capacitiva, que a altas frecuencias es baja de acuerdo a la Ecuación 19.



Figura 43. Digramas de Bode y Nyquist para un resistor y capacitor en paralelo^[93].

Capítulo II: Parte Experimental Página 49 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

En el caso de un circuito como el de la Figura 44, el Diagrama de Nyquist será similar al de un resistor y capacitor en paralelo, pero a altas frecuencias el semicírculo inicia en el valor de la resistencia en serie y a bajas frecuencia el valor de la resistencia será la suma de las resistencias del circuito.



Figura 44. Digrama de Nyquist para un resistor y capacitor en paralelo con un resistor en serie^[2].

Pero cuando se trata de sistemas electroquímicos la respuesta generalmente es diferente y se debe a que está involucrado un elemento denominado la impedancia de Warburg (Z_W), que debe cumplir con tener una pendiente igual a uno (1), se muestran las expresiones correspondientes en las Ecuaciones 29, 30 y 31, cuya representación esquemática se muestra en la Figura 45.

$$Z_W = Z'_W + j Z''_W \qquad Ecuación 29$$

$$Z'_W = R_W = \sigma \omega^{-1/2}$$
 Ecuación 30

$$Z''_W = -(\omega C_W)^{-1} = -\sigma \omega^{-1/2}$$
Ecuación 31

El sistema se puede estudiar según la frecuencia. A bajas frecuencias, es decir, cuando $\omega \rightarrow 0$ se tiene que:

$$Z' = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$$

$$Z'' = \sigma \omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d$$

Ecuación 33
Ecuación 33

Despejando la Ecuación 32 y sustituir en la Ecuación 33, se tiene:

Capítulo II: Parte Experimental Página 50 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

$$Z'' = Z' - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \qquad Ecuación 34$$

Donde σ será un término (Ecuación 35) que relacionado con el proceso de difusión de especies en el sistema:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_0^{1/2} [0]_{\infty}} + \frac{1}{D_R^{1/2} [R]_{\infty}} \right)$$
Ecuación 35
$$Z''$$

$$Z' = R_{\Omega} + R_{cl} - 2\sigma^2 C_d$$
pendiente = 1
$$Z'$$
Figura 45. Representación esquemática impedancia de Warburg^[2].

Por otra parte, a altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$) se tendrá:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

Ecuación 37
Ecuación 37



Figura 46. Digramas de Nyquist para un circuito con impedancia de Warburg^[2].

9.3 Perfilometría.

La topografía se define como la morfología o configuración básica de una superficie ^[9], que es el límite exterior de un objeto con su entorno ^[2]. Las irregularidades superficiales que definen la topografía se dividen en tres categorías: la rugosidad, la ondulación y el error de forma ^[9]. La rugosidad superficial se puede describir y cuantificar ^[2,9] por técnicas topográficos y mediante un perfil en dos o tres dimensiones ^[9]. Estas técnicas se dividen en dos: de contacto y sin contacto (óptica, por ejemplo) ^[94]. Es recomendable realizar un análisis de rugosidad con distintas técnicas que permitan describir la superficie cualitativa y cuantitativamente, en diferentes niveles dimensionales ^[9].

9.3.1 Perfilometría de Contacto (Rugosímetro).

El principio del perfilómetro de contacto o rugosímetro consiste en el desplazamiento de una punta palpadora sobre la superficie del material a una velocidad constante; el contacto entre la punta y la superficie se mantiene por la aplicación de una carga al palpador. Asimismo los movimientos verticales del palpador se transforman en una señal eléctrica que se amplifica antes de convertirse en información digital que se visualiza como un perfil lineal bidimensional (2D) o un registro numérico tabulado (Figura 47), representado en parámetros que describen de manera cuantitativa la rugosidad $(R_a, R_q \ y R_y)^{[9,22]}$.



Figura 47. Representación esquemática de la obtención del perfil de rugosidad de una superficie con un rugosímetro de contacto^[2].

El principio físico en el que está basado el perfilómetro de contacto genera ciertas limitaciones a la técnica dado que se dificulta la accesibilidad a los detalles superficiales (longitud y altura máxima de medida), además, el contacto de la punta palpadora con la superficie del material genera irregularidades que alteran el valor de la medida^[2].

CAPÍTULO III

ESTUDIOS EN AA6063 SIN ANODIZAR

Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

10 Preparación de superficies electródicas.

Los electrodos de la aleación de aluminio 6063 fueron sometidos a un proceso de refrentado en el torno (Sección 8.3.1.1). En la superficie se observan círculos concéntricos (Figura 48) generados por la herramienta de corte, a partir de la cual se inició el proceso de pulitura.



Figura 48. Microscopía Óptica de electrodo de la AA6063 refrentado a diferentes magnificaciones.

Al realizar el proceso de pulitura mecánica (Sección 8.3.1.2.) se suaviza la superficie, eliminando algunas irregularidades, lo que lleva a tener una superficie más uniforme que la superficie refrentada (Figura 49).



Figura 49.Comparación de las microscopías ópticas de la superficie de electrodos de la AA6063: A. refrentado y B. pulido a x4.

La pulitura con lija de diferentes tamaños de grano fue el paso más determinante para eliminar las marcas en la superficie, mientras que la pulitura con alúmina permitió obtener un acabado grado espejo (Figura 50).



Figura 50. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 pulido a diferentes magnificaciones.

Capítulo III: Estudios en AA6063 sin anodizarPágina 55Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

Otro proceso diferente de modificación superfical fue alcanzado mediante el proceso de decapado (Sección 8.3.1.3.), el cual tiende a remover parte del óxido superficial que se forma espontáneamente en la aleación de aluminio 6063, lo que se produce como resultado de los dos ciclos de inmersión en medio alcalino y, posteriormente, en medio ácido. La remoción química se produce debido a la formación de especies iónicas solubles AlO_2^- (en medio alcalino) y Al^{3+} (en medio ácido), generando una superficie opaca que se observa a detalle en la Figura 51.



Figura 51. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 en las fases del proceso de decapado a x4.

Al estudiar las diferentes superficies mediante la perfilometría de contacto, se aprecia que los electrodos pulidos mecánicamente tienen una superficie más uniforme (Figura 52), con un Ra promedio de 0,034 μm , mientras que las superficies decapadas (Figura 53) exhibieron mayores valores de rugosidad, con un Ra promedio de 0,086 μm , lo cual se debe al ataque superficial que generan las soluciones empleadas para dicho proceso, en la Tabla 30 de los Anexos se muestran los valores medidos para las superficies con estos tratamientos.



Figura 52. Perfil de superficie modificada mediante pulitura.



Figura 53. Perfil de superficie modificada mediante decapado.

Esta técnica permitió apreciar que las capas de óxido formados espontáneamente son muy delgadas, dado que al analizar las superficies evaluadas en el microscopio óptico, se apreciaron las marcas del recorrido de la punta palpadora (Figura 54), lo cual es indicativo de la baja estabilidad mecánica del óxido que se forma espontáneamente sobre estas superficies.



Figura 54. Micrografías de la superficie de electrodos de AA6063 después de las medidas de rugosidad, a una magnificación de x4: A. Pulidos y B. Decapados.

11 Caracterización electroquímica de superficies sin anodizar.

Las medidas del Potencial de Circuito Abierto (PCA) en electrodos de la AA6063 pulidos y decapados fueron realizadas en medio neutro y ácido (como se describe en la Sección 8.3.2.), para cada una de estas mediciones se contó con un conjunto de cuatro (4) electrodos.

Así, el medio ácido induce un efecto importante en las variaciones de las medidas del PCA, apreciándose una mayor desviación en los electrodos pulidos que en los decapados (Figura 55). Los electrodos pulidos (traza roja) mostraron en los primeros 30 *min* una brusca disminución del potencial, debido a que la superficie está siendo fuertemente decapada por el ácido de la solución, de 30 a 120 *min* la disminución de potencial es más leve debido que la solución ácida entra en contacto con

una capa de óxido compacta y disminuye la velocidad del ataque químico estabilizando la superficie, tal y como se aprecia en la respuesta del PCA a partir de 120 *min*.

En contraste, los electrodos decapados (traza negra) mostraron potenciales mayores, lo que se atribuyó a una menor susceptibilidad a modificaciones superficiales, ya que fue removido gran parte del óxido formado espontáneamente sobre la superficie, sin embargo, en los primeros 30 *min* también se observó una pequeña disminución de potencial pues el ácido continuaba removiendo el óxido recién formado al poner en contacto la superficie decapada con el aire del ambiente, luego de los 30 *min* tendió a estabilizar el potencial ya que las modificaciones superficiales causaban menos impactos sobre la superficie. En las Tablas 15 y 16 de los Anexos se muestran los datos correspondientes a estas mediciones.

Este electrolito no solo induce la disolución parcial del óxido que se formó espontáneamente, sino que también al exponer la nueva superficie electródica, tiende a regenerar el óxido superficial, así como a producir reacciones catódicas (al actuar zonas como ánodo y cátodo) que promueven la generación de burbujas de hidrógeno (Figura 56).



Figura 55.Variación del Potencial de Circuito Abierto de electrodos de AA6063 (tratamiento: pulitura y decapado) inmersos en solución de ácido sulfúrico al 18% a temperatura ambiente.



Figura 56. Fotografía de las burbujas producidas en la superficie de los electrodos de la AA6063 durante la medición del PCA en la solución de ácido sulfúrico al 18 %.

Por otro lado, el uso de un medio electrolítico neutro, como el obtenido de la solución de nitrato de potasio 0,1M, generó respuestas ascendentes del PCA (Figura 57), tanto para el electrodo pulido como el decapado, lo cual se debe a que en este medio se favorece la generación de óxido superficial. De esta figura se aprecia un aumento de potencial en los primeros 30 min lo que se atribuye a la generación y crecimiento de nuevo óxido sobre la superficie electródica, proceso que se estabiliza transcurridos 30 min. Este efecto es más notable en los electrodos decapados, los cuales, al poseer una superficie metálica más expuesta, generan potenciales más catódicos que los electrodos pulidos, lo que implica que se forma el óxido superficial más rápidamente y requiere de menor energía para que este proceso se lleve a cabo (los datos correspondientes se encuentran en las Tablas 17 y 18 de los Anexos).



Figura 57. Potencial de Circuito Abierto de electrodos de AA6063 (tratamiento: pulitura y decapado) inmersos en solución de nitrato de potasio 0,1 M a temperatura ambiente.

Las respuestas voltamperométricas de los electrodos en medio ácido y en medio neutro fueron distintas entre sí. Así, los electrodos de la AA6063 pulidos (Figura 58) que fueron sumergidos en una solución de ácido sulfúrico al 18 % (Sección 8.3.2.2.), mostraron una traza característica atribuida a la formación de una capa de óxido a medida que se varía el potencial. Un análisis detallado de este voltamperograma muestra que al iniciar el primer ciclo (traza negra), a potenciales muy catódicos (diferente al PCA) se produce una corriente catódica que puede estar ligada a la evolución de hidrógeno sobre la capa delgada de óxido superficial (Reacción 13); esta traza empieza a sufrir un incremento de corriente (etapa a) que se atribuye a la formación de una nueva capa de óxido de aluminio (Reacción 14) sobre la superficie dado el incremento en el potencial externo; alrededor de 0,25 V la respuesta en corriente parece estabilizarse lo cual pudiese ser indicativo de una velocidad de crecimiento del óxido constante y a aproximadamente 1,00 V, se aprecia un incremento en la respuesta en corriente debido al crecimiento de la capa de óxido dado los altos sobrepotenciales aplicados así como la presencia de reacciones colaterales como la evolución de oxígeno (Reacción 15).

Al invertir el barrido de potencial, se apreció una caída brusca de la corriente lo cual, la literatura, atribuye al bloqueo de la superficie electródica por la capa de óxido inducido por los potenciales aplicados. Esta capa resistiva causa que, al realizar un segundo y tercer barrido de potencial se aprecien valores muy bajos de corriente (etapa c) debido a la capa pasiva de óxido, en esta etapa es probable que también se disuelva parte del óxido al estar en contacto con el electrolito ácido, debido que la alúmina es inestable a pH < 4 (Reacción 16), pero a partir de 0,75 V es superada la barrera energética necesaria para que continúe el crecimiento de óxido (etapa d), por lo que comienza un incremento de corriente hasta el potencial de retorno ^[37-38,55,95].



Figura 58. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 (pulido) en H_2SO_4 al 18% a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

$$2H^{+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$$
Reacción 13
$$2Al^{3+}_{(ox)} + 30^{2-}_{(ox)} \rightarrow Al_{2}O_{3(s)}$$

$$20^{2-}_{(ox)} \rightarrow 0_{2(g)} + 4e^{-}$$
Reacción 15
$$Al_{2}O_{3(s)} + 6H^{+}_{(ac)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(ox)} + 3H_{2}O_{(l)}$$
Reacción 16

Al comparar las respuestas voltamperométricas de electrodos de la AA6063 decapados (traza negra) y pulidos (traza roja) sumergidos en una solución de ácido sulfúrico al 18 % (Figura 59), se aprecian trazas muy similares en su forma, aunque la traza el electrodo decapado exhibe mayores valores de corriente en la etapa a, debido que la superficie tiene menor resistencia para formar óxido "fresco" en la superficie. Las etapas c y d son muy similares entre ambos tratamientos probablemente debido al efecto de decapado que produce la solución ácida. Debe tomarse en cuenta que a medida que incrementa el número de ciclos también aumenta la corriente en el punto de retorno, lo que probablemente ocurre es que a medida que el electrodo se mantiene sumergido en este electrolito ácido, continua siendo decapado y por tanto se vuelve a generar óxido al aplicar sobrepotenciales anódicos.



Figura 59. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 (pulido y decapado) en H₂SO₄ al 18% a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Dado el efecto de disolución el óxido en el medio ácido, estas superficies fueron evaluadas en un medio neutro para estudiar el efecto de la modificación superficial sobre este material electródico. Así, la primera diferencia en la traza voltamperométrica, con respecto al medio ácido, es la ausencia de las corrientes debidas a la reducción de los iones hidrógeno, la cual se encuentra ausente la Figura 60, la respuesta voltamperométrica de la superficie del electrodo de la AA6063 pulida inicia el barrido en sentido anódico (traza negra) y alrededor de 0 *V* comienza un incremento de corriente (etapa a) debido al crecimiento de la capa de óxido de aluminio, seguido por una meseta (etapa b) donde se aprecian diferentes procesos de crecimiento del óxido (hombros). Cuando el barrido retorna en sentido catódico (etapa c) al superficie pasivada se resiste al paso de corriente, causando que no se aprecien incrementos en corriente a medida que se realizan el segundo y tercer barrido (traza roja y azul, respectivamente en la etapa d) ^[95]. Tal y como se indicó previamente, a diferencia de la respuesta en ácido sulfúrico, no se observa la corriente catódica que producida por la evolución de hidrógeno, ya que en medio neutro esta reacción no se ve favorecida y el proceso genera una capa pasiva sobre la superficie electródica.



Figura 60. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 (pulido) en H_2SO_4 al 18% a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Cuando se comparan las respuestas voltamperométricas de los electrodos pulidos (traza roja) y decapados (traza negra) en la Figura 61, tal y como era de esperarse, la superficie recién decapada produjo mayores valores de corriente que los electrodos pulidos y el proceso de formación de óxido se inicia a un potencial más catódico, lo cual se atribuye a que al estar la superficie "libre" de óxido, se favorece la formación de este en la superficie decapada. De allí que el crecimiento del óxido sobre esta superficie comienza a -0.5 V generando un incremento continuo de corriente, esta capa formada tiende a pasivar la superficie tal y como se aprecia, por la disminución importante de corriente en la respuesta obtenida para el segundo y tercer ciclo, en cambio, en el electrodo modificado por pulitura, éste posee una capa de óxido compacta generada espontáneamente, la cual no solo disminuye la respuesta en corriente, sino que desplaza el potencial al cual se induce el crecimiento del óxido (traza roja).



Figura 61. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 (pulido y decapado) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Otra manera de estudiar el efecto del pretratamiento de las superficies electródicas es mediante el uso de las curvas de polarización, las cuales permitirán, a través de los análisis de Táfel, determinar tanto la corriente de intercambio como el potencial de corrosión de la superficie ^[2]. Así, La Figura 62.A. muestra que la superficie pulida tiende a generar mayores corrientes en comparación a la superficie decapada, lo cual es atribuido al medio ácido, y dada la baja velocidad de barrido que se emplea en esta técnica, la superficie pulida sufre el ataque del medio ácido induciendo la disolución de la capa de óxido previamente existente sobre su superficie, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para el PCA en el mismo medio, de allí que a potenciales inferiores a los -0,2V ambas trazas presenten un comportamiento muy similar y generen curvas de Táfel con muy poca diferencia entre los valores de los parámetros obtenidos (Figura 62.B.).


Figura 62. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (pulido y decapado) en H_2SO_4 al 18% a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

En contraste, las curvas de polarización de electrodos pulidos y decapados sumergidos en nitrato de potasio 0,1 *M* (Figura 63.A.) tienen una mayor diferencia entre el potencial de equilibrio y se observa claramente en la Figura 63.B., debido a la cantidad de óxido que protege la superficie, siendo la traza correspondiente al electrodo pulido (traza roja) de un potencial mas anódico que la del electrodo decapado (traza negra), en el electrodo pulido además se observa que los valores de corriente son menores debido que la superficie tiene mayor cantidad de óxido y por ello en el Diagrama de Tafel la traza es más ancha que la del electrodo decapado. El efecto en medio ácido es contrario porque el medio modifica a la superficie del electrodo continuamente (mediante un proceso de decapado), mientras que en el medio neutro el óxido que se formó espontáneamente crea una mayor barrera energética para que se lleve a cabo cualquier reacción.



Figura 63. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (pulido y decapado) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tomando en cuenta los resultados observados en las Figuras 62 y 63, es evidente que el medio juega un papel muy importante, pues de hecho, los potenciales de equilibrio de los electrodos (pulidos y decapados) en medio ácido son muy similares debido que el óxido del electrodo pulido fue removido por el ácido quedando la superficie expuesta de la misma forma que el electrodo decapado; por el contrario, en medio neutro la diferencia del potencial de equilibrio entre las superficies decapadas y pulidas es mayor pues el electrolito no tiene el mismo efecto que el medio ácido, siendo el electrodo más pasivado el que se encuentra a potenciales más anódicos, lo que está ligado a menor susceptibilidad de la pieza. Cada curva de polarización se realizó por triplicado en medio neutro y ácido, tanto para electrodos pulidos como decapados, esta información se encuentra ampliada en la Sección 17.4. y resumida en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y Densidad de Corriente de Intercambio (j_0) promedio con desviación estándar registrados para un conjunto de tres electrodos pulidos y decapados, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

	Tustomismte aun arficial	Electrolito empleado	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
	i ratamiento superficial	en la medición	$E_{eq} \pm 0$ vs Ag	,001 (V) / <i>AgCl</i>	$j_0 \pm 0, 0$	$01\left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$
	Decapado	Ácido sulfúrico al 18 %	-0,502	0,073	7,451	1,253
Λ	Pulitura	Ácido sulfúrico al 18 %	-0,507	0,048	3,892	1,767
	Decapado	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,461	0,085	0,433	0,050
	Pulitura	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,394	0,129	0,069	0,081

Otro parámetro determinado fue la densidad de corriente de intercambio, que como era de esperarse, en superficies más expuestas la corriente fue mayor, ya que el óxido impide el paso de corriente y si este es removido, la corriente aumenta; es notorio que es algunos casos la desviación estándar fue alta lo que se atribuye a la diferencia entre las repeticiones realizadas de cada medida, pues las superficies aunque son sometidas al mismo tratamiento nunca son exactamente iguales.

A partir de las densidades de corriente de intercambio se calcularon la velocidad de corrosión y la resistencia a la corrosión o a la polarización, los valores obtenidos (Tabla 11) dejan en evidencia que mientras más protegida se encuentre la pieza menor es la velocidad de corrosión y mayor es la resistencia a la polarización, pues la protección y resistencia se asocia a la cantidad de óxido que cubre la superficie, mientras que la velocidad de corrosión está ligada a la pérdida de masa que se tiene en el tiempo y se produce con mayor facilidad en piezas desprotegidas.

Tratamiento superficial	Electrolito empleado en la medición	v _{corr} (mm/año)	$R_p(\Omega/cm^2)$	
Decapado	Ácido sulfúrico al 18 %	81,396 × 10 ⁻³	852,16	
Pulitura	Ácido sulfúrico al 18 %	$42,517 \times 10^{-3}$	2.335,17	
Decapado	Nitrato de potasio 0,1 M	$4,730 \times 10^{-3}$	42.391,52	
Pulitura	Nitrato de potasio 0,1 M	$0,754 imes 10^{-3}$	276.273,26	

Tabla 11. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_{corr}) del promedio de un conjunto de tres electrodos pulidos, decapados y anodizados.

Los resultados obtenidos en las curvas de polarización demuestran que el efecto de "disolución del óxido superficial" en medio ácido es el proceso dominante en estas etapas de preparación de las superficies electródicas y que, dado que en todos los análisis voltamperométricos, los electrodos fueron sumergidos en las soluciones de análisis 30 *minutos* hasta alcanzar el PCA, los procesos de formación de óxidos en ambas superficies deben seguir el mismo comportamiento. De allí que al realizar los estudios de impedancia electroquímica de estas superficies muestran, a través del Diagrama de Nyquist (Figura 64), que las respuestas de los electrodos pulidos y decapados se superponen.

En vez de semicírculos, se observan arcos (tanto en el electrodo pulido como en el decapado) con el centro por debajo del semicírculo esperado, lo cual se atribuye a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido. Un inconveniente de estos resultados es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que, por tanto, muestran un semicírculo parcial, esta situación se presenta cuando la relación resistencia-capacitancia del óxido es grande y se obtiene en metales pasivados o en metales en los que se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta ^[96].



Figura 64. Diagrama de Nyquist correspondiente a los electrodos pulidos y decapado en ácido sulfúrico al 18 %.

Tal y como era de esperarse, los Diagramas de Bode (Figura 65.A.) muestran respuestas similares y se observa que a altas y bajas frecuencias hay un dominio resistivo, por lo que tiende a cambiar la pendiente de la respuesta, y es atribuido a la capa de óxido formada o al proceso de formación, aunque la Figura 65.B., permite apreciar una leve diferencia en los ángulos de fase entre los electrodos pulidos y decapados, lo que se atribuye a que a pesar de que ambos electrodos fueron atacados por el medio ácido, la capa compacta del electrodo pulido permanece en la superficie y es la causante de las leves diferencias apreciadas en las curvas de Tafel.



Figura 65. Diagrama de Bode correspondiente a los electrodos pulidos y decapado en ácido sulfúrico al 18 %.

Los Diagramas de Nyquist de los electrodos pulidos y decapados en medio neutro (Figura 66) son diferentes a los de los electrodos estudiados en medio ácido; las respuestas en medio neutro son líneas rectas inclinadas, la traza roja corresponde al electrodo pulido y la traza negra corresponde al electrodo decapado, el cual muestra una ligera curvatura que implica la modificación superficial debido a la remoción del óxido. Este tipo de respuesta implica un óxido con poros ^[2], que también han sido estudiados como irregularidades superficiales en formas de picos ^[97], pues a pesar de que los electrodos fueron pulidos hasta obtener un grado espejo, hay irregularidades que no son perceptibles a la vista.

Por otra parte, se tiene que la respuesta de los electrodos decapados tienen menores valores de impedancia que los del electrodo pulido, debido que al ser sometidos a este proceso, se pierde parte del óxido que naturalmente es resistente al paso de la corriente; a pesar de ello, las respuestas tienen aproximadamente el doble de la impedancia resistiva y supera en un orden de magnitud a los electrodos sumergidos en la solución de ácido sulfúrico al 18 % al ser comparados.



Figura 66. Diagrama de Nyquist de electrodos de AA6063 pulidos y decapados, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

En consecuencia los Diagramas de Bode de los electrodos pulidos y decapados en medio neutro son diferentes a los del medio ácido (Figura 67); la diferencia de impedancia entre los electrodos pulidos y decapados es clara a diferentes frecuencias en la Figura 67.A., como es de esperarse el electrodo decapado (con menos óxido y resistencia) tiene menor impedancia que el pulido, a altas frecuencias ambas respuestas tienden a valores similares debido que se trata de la resistencia del electrolito, que en ambos casos es el mismo. Al comparar las respuestas del ángulo de fase (Figura 67.B.), es notorio que la tendencia es contraria a la del medio ácido, sin embargo, el electrodo decapado a bajas frecuencias aumenta el ángulo de fase como los electrodos el medio ácido debido al tratamiento superficial.



Figura 67. Diagrama de Bode de electrodos de AA6063 pulidos y decapados, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO IV



12 Anodizado.

Tal y como se indicó en la sección experimental (Sección 8.3.1.4.), el proceso de anodizado se llevó a cabo bajo tres condiciones experimentales diferentes, en las cuales se evaluaron tanto el arreglo de la celda como las soluciones electrolíticas, estos experimentos fueron codificados de acuerdo a lo reportado en la Tabla 12:

Designación	Solución ácida de anodizado	Celda de anodizado	Grupo
А.	LEQ	LEQ	5
В.	Ruper	LEQ	6
С.	Ruper	Ruper	7

Tabla 12. Designación de los electrodos anodizados.

Los estudios iniciales del efecto del medio electrolítico ácido sobre el proceso de anodizado implicó someter a las superficies electródicas tanto a la solución ácida empleada por la empresa Ruper como a una solución de ácido sulfúrico preparada en el LEQ. A simple vista se observó que la superficie sometida al ácido LEQ (A.) mostró una ligera coloración amarillenta, un poco translúcida y con una apariencia rugosa, mientras que las superficies resultantes de los tratamientos B. y C. (anodizadas con la solución de Ruper) se observaron ligeramente blancas, opacas y con menos irregularidades o apariencia rugosa.



Figura 68.Comparación de las microscopías ópticas de electrodos de la AA6063 a x10 de magnificación.

El análisis de las micrografías ópticas de las superficies anodizadas (Figura 68) permitió apreciar que la superficie A. presenta una mayor cantidad de irregularidades y orificios, lo cual indica la formación de una capa porosa irregular sobre la superficie electródica producto de la mayor disolución de la capa de óxido por efecto del ácido sulfúrico concentrado, mientras que el uso de la solución Ruper, genera una menor cantidad de orificios en la superficie del óxido y una superficie más opaca, lo cual esta asociado a una menor disolución de la capa de óxido, probablemente por efectos de

Capítulo IV: Estudios en AA6063 anodizado Página 72 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual concentración o del envejecimiento de la solución de anodizado, dado que ésta se emplea continuamente en el anodizado de las piezas del CITEC (ver anexos, Figuras 98-101 para mayores detalles). Estos resultados concuerdan con las medidas de rugosidad obtenidas para estas superficies, las cuales generaron los valores más altos de rugosidad con *Ra* de 0,120 μ m en promedio (Figura 71); mientras que las superficies anodizadas bajo el proceso B. y C. mostraron valores de *Ra* de 0,052 μ m en promedio (Figura 72), lo que deja en evidencia que hay un efecto importante del electrolito empleado durante el proceso de anodizado.

El arreglo electródico (ánodo y cátodo) fue perpendicular en el caso de la celda de Ruper y paralela en la celda del LEQ, en ambos casos las superficies fueron colocadas de forma vertical y por ende, la uniformidad del campo eléctrico, se aprecia en las micrografías de las superficies B. y C. Como se mencionó en la Sección 8.3.1.4., los electrodos durante el proceso de anodizado se acomodaron en posición vertical (Figura 69.A.) a modo de evitar la acumulación de burbujas de hidrógeno (generadas por el cátodo) y de oxígeno (generadas en el ánodo), las cuales tienden a causar convección, falta de uniformidad del anodizado, además de generar alta resistencia y afecta el acabado de la superficie (Figura 69.B.).



Figura 69.Fotografías del anodizado de un electrodo de la AA6063 en A. celda de un compartimiento y B. celda del LEQ.

Para minimizar la generación de hidrógeno se empleó un cátodo de plomo dado que este tipo de electrodo muestra un menor efecto catalítico para la descomposición del medio y la generación de hidrógeno gaseoso en esta superficie, ya que el platino cataliza la producción de este gas ^[69], se aplicó un potencial de (15 *V*), y se empleó una celda más grande que la celda clásica de un compartimiento, debido a los continuos incrementos de temperatura (alrededor de 10 °C) en el proceso de anodizado, lo que produce una superficie en la que son perceptibles grietas (Figura 70) al ser estudiado en el microscopio, lo que conllevó realizar un control más preciso del potencial y temperatura durante el

proceso de anodizado. Estas modificaciones, no causaron efectos significativos en las apariencias finales de las superficies, al menos apreciables bajo el microscópio óptico, y además generaron medidas



Figura 70. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 anodizado con el ácido nuevo y celda controlada con cátodo de platino con superficie en horizontal a 19 V a diferentes magnificaciones.

Los anodizados B. y C. mostraron rugosidades similares con Ra de 0,052 μm para ambos casos en promedio (Figuras 72 y 73), aunque al emplear el anodizado A. se apreció un valor de rugosidad mayor con un Ra de 0,120 μm (Figura 71), de esta forma se corrobora el importante efecto del electrolito en la superficie durante el proceso de anodizado.



Figura 71. Perfil de superficie modificada mediante anodizado A.



Figura 72. Perfil de superficie modificada mediante anodizado B.



Figura 73. Perfil de superficie modificada mediante anodizado C.

Luego de las medidas de rugosidad fueron observadas modificaciones en la superficie de los electrodos con los diferentes tipos de anodizado (Figura 74), debido a la estabilidad mecánica, a diferencia de los electrodos pulidos y decapados.



Figura 74. Micrografías de la superficie de electrodos de AA6063 anodizados después de las medidas de rugosidad, a una magnificación de x4.

13 Caracterización electroquímica de superficies anodizadas.

El estudio del PCA en los electrodos anodizados (Figura 75, manteniendo codificación de la Tabla 12) ratifica lo reportado en la sección anterior referido al efecto del medio electrolítico empleado en el proceso de anodizado. Las superficies A. mostraron una baja dispersión del potencial (alrededor de 0 V) mientras que las superficies B. y C. exhibieron potenciales más catódicos (alrededor de -0,6 V) con mayor variación entre electrodos, sin embargo, tanto los valores como la tendencia general del PCA en el tiempo para los electrodos provenientes de los procesos B. y C. fueron muy similares entre sí, lo cual concuerda con lo observado en las medidas de rugosidad y estaría asociado a que bajo el medio electrolítico empleado por la empresa Ruper, el arreglo de los electrodos no tuvo un gran efecto en el proceso de anodizado. Sin embargo, los bajos valores del PCA para estos electrodos indican que el tipo de óxido formado bajo estos procesos es muy diferente al obtenido cuando se emplea el ácido del LEQ, además, la ausencia de un estado estacionario en estas trazas, pudiesen ser

Capítulo IV: Estudios en AA6063 anodizado

Página 75

indicativo que la superficie puede encontrarse cambiando de forma continua aunque poco perceptible gracias al anodizado. Los datos correspondientes a estas medidas se encuentran en las Tablas 19, 20 y 21 de los Anexos.



Figura 75. Potencial de Circuito Abierto de electrodos de AA6063 anodizados inmersos en solución de nitrato de potasio 0,1 M a temperatura ambiente.

Tal y como era de esperarse las respuestas voltamperométricas de estas superficies (Figura 76.A.) fueron menores en corriente a las obtenidas en las superficies pulidas y decapadas, lo cual es atribuido a la formación inducida de una capa de óxido por el proceso de anodizado; estas superficies mostraron respuestas de corriente menores a las de los electrodos sin anodizar, debido que la resistencia es mayor en la superficie modificada. Al comparar las voltamperometrías en una ampliación (Figura 76.B.) queda en evidencia que las superficies anodizadas B. y C. son las que tienen mayores valores de corriente, mientras que el anodizado A. registra valores de corriente mucho menores. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para el PCA y confirmarían que el método A. produce óxidos más compactos generando mayor protección a la superficie.



Figura 76. A. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos de electrodos de AA6063 anodizados en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s, B. Ampliación.

Las piezas anodizadas con la misma solución ácida comercial que emplea Ruper (trazas roja y azul) muestran respuestas muy similares en la curva de polarización (Figura 77.A.), el incremento abrupto de corriente se debe a la ruptura de la capa de óxido y sólo es apreciable cuando se modifica la escala en corriente (en el orden de 10^{-9}), además, se observa una pendiente característica del proceso de polarización; por otra parte, al comparar la respuesta de esos electrodos con la respuesta del electrodo con anodizado A. (traza negra), la respuesta no muestra el mismo comportamiento y exhibe corrientes aún menores ($10^{-10} a \, 10^{-12} A$), por lo que no es fácil evidenciar la polarización del mismo. El hecho de que la capa de óxido se rompa en los anodizados B. y C. se debe a que el óxido formado no es suficientemente resistente y ello está ligado al electrolito empleado en el proceso de anodizado. La alta dispersión de datos debido a las corrientes tan bajas (y a las limitaciones de los seguidores de corriente del equipo) en el Diagrama de Tafel (Figura 77.B.) impide realizar un cálculo de E_{eq} y j_0 para la traza negra (las trazas originales se muestran en el Anexo, Figura 113).



Figura 77. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (anodizados) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Los valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (i_0) promedio permiten apreciar que si existe un efecto del arreglo de la celda y del campo eléctrico en el proceso de anodizado, ya que la traza del anodizado B. muestra un desplazamiento en el potencial hacia valores más anódicos y mayor corriente de intercambio que la superficie C. (Tabla 13, estas medidas se realizaron por triplicado, ver Sección 17.4.). Adicionalmente, la imposibilidad de medir estos parámetros en las superficies obtenidas con el método A se ven explicadas al analizar los resultados de las medidas de impedancia.

Tabla 13. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y Densidad de Corriente de Intercambio (j_0) promedio con desviación estándar registrados para un conjunto de tres electrodos pulidos, decapados y anodizados sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

T 4	Electrolito empleado	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
l ratamiento superficial	en la medición	$E_{eq} \pm 0,001 (V)$ ys $Aa/AaCl$		$j_0 \pm 0,001 \left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$	
Anodizado A.	Nitrato de potasio 0,1 M	-	-	-	-
Anodizado B.	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,597	0,120	0,005	0,005
Anodizado C.	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,525	0,010	30×10^{-3}	25×10^{-3}

En función de los valores de densidad de corriente de intercambio obtenidos se realizó el cálculo de la velocidad de corrosión y resistencia a la polarización, la información obtenida muestra que el anodizado C. muestra menor velocidad de corrosión que el anodizado B., lo que se refiere a la protección de la pieza debido al óxido que se formó, es importante resaltar que el anodizado A. podría tener menor velocidad de corrosión y mayor resistencia a la polarización que B. y C., sin embargo, debido a la dispersión de los puntos no fue posible realizar su determinación.

Tratamiento superficial	Electrolito empleado en la medición	v _{corr} (mm/año)	$R_p(\Omega/cm^2)$
Anodizado A.	Nitrato de potasio 0,1 M	-	-
Anodizado B.	Nitrato de potasio 0,1 M	$0,055 \times 10^{-3}$	2.626.426,90
Anodizado C.	Nitrato de potasio 0,1 M	$0,003 \times 10^{-3}$	39.603.113,02

Tabla 14. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_{corr}) del promedio de un conjunto de tres electrodos pulidos, decapados y anodizados.

En los Diagramas de Nyquist de los electrodos anodizados (Figura 78) se muestra que la superficie con anodizado A., traza negra, exhibe una mayor resistencia y genera una traza con forma diferente, la cual confirma los cambios superficiales y la presencia de una capa porosa y de la capa barrera ^[2,75]. Mientras que los electrodos anodizados con el mismo medio confirman que la capa de óxido creada en ambas superficies son menos compactas que las obtenidas en el método A, adicionalmente, la traza del anodizado B. muestra un ligero cambio en la pendiente a menores frecuencias (ver ampliación en Figura 78.B.) lo cual confirma que el arreglo de la celda si causa cambios en la estructura o tipo de óxido que se forma en la superficie, tendiendo a generar una capa compacta y una pequeña capa porosa sobre la superficie electródica, en comparación con el método C.



Figura 78. A. Diagrama de Nyquist correspondiente a electrodos anodizados, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M y B. ampliación.

Una gran similitud entre los anodizados B. y C. se muestra en los Diagramas de Bode de los electrodos anodizados (Figura 79.A.), tanto en valores como en forma, mientras que los electrodos con

el anodizado A. mantiene mayores valores de impedancia, atribuido a la característica de la capa de óxido formada; la disminución y posterior aumento en el ángulo de desfasaje en la traza negra, es indicativo de la presencia de un óxido poroso generado sobre una capa compacta, sin embargo, dadas las limitaciones del equipo de impedancia empleado en este trabajo, no fue posible realizar un barrido de frecuencia más amplio, lo cual podría mostrar dos mesetas que corroboraría que se trata de un óxido poroso. En todos los casos se nota la disminución de impedancia, lo que está en concordancia con lo apreciado en las voltamperometrías cíclicas y las curva de polacrización, de la presencia de sistemas muy resistivos debido a la capa de óxido formado (elementos capacitivos). Cuando se analiza en desfasaje de las respuestas en la Figura 79.B., se aprecia que hay pequeñas diferencias perceptibles entre los electrodos B. y C., pues a pesar de que fueron anodizados con el mismo electrolito, también se encuentra el efecto del arreglo de los electrodos en la celda de anodizado que afecta directamente a la formación del óxido en la superficie.



Figura 79. Diagrama de Bode correspondiente a electrodos anodizados en ácido y celda de CITEC, en ácido de CITEC con celda controlada y en ácido nuevo con celda controlada, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

CAPÍTULO V

COMPRARACIÓN DE RESULTADOS VE

14 Comparación de superficies sin anodizar y anodizadas.

Los análisis de PCA de los electrodos con los diferentes tratamientos superficiales (pulidos, decapados y anodizados) muestran un efecto importante del anodizado sobre las piezas sin anodizar (Figura 80), al presentar los electrodos con anodizado A. el potencial es más anódico, lo cual se atribuye a la presencia de un óxido compacto que protege a la superficie de una manera más eficiente que las superficies obtenidas mediante los otros dos procesos de anodizados evaluados en este trabajo (anodizados B. y C.), además de los electrodos sometidos a pulitura mecánica y decapado químico. Sorprendentemente, existe una gran diferencia en las respuestas de PCA para los diferentes procesos de anodizado, lo cual indica que las condiciones del medio ácido y el tipo de celda juegan un papel importante en la obtención del óxido superficial inducido en el proceso de anodizado.



Figura 80.Comparación de la variación del Potencial de Circuito Abierto de electrodos de AA6063 pulidos, decapados y anodizaos, inmersos en solución de nitrato de potasio 0,1 M.

Al evaluar las diferencias entre los electrodos mediante medidas voltamperométricas (Figura 81) se observó, tal y como era de esperarse, que los electrodos pulidos y decapados exhiben mayores valores de corriente que los electrodos anodizados, siendo atribuidas estas respuestas a que mientras más pasivada se encuentra una superficie debido a la cantidad de óxido formado, menor será la corriente generada.



Figura 81. Voltamperograma de tres ciclos de electrodos de AA6063 a una velocidad de barrido de 50 mV/s pulido, decapado y anodizado, en solución de nitrato de potasio 0,1 M.

La formación de la capa pasivante sobre la superficie de los electrodos anodizados causa una drástica disminución en las velocidades de corrosión (Figura 82) e induce mayores resistencias a la polarización en estos electrodos (Figura 83) y es muy probable que el tipo de óxido formado con el anodizado A. sea diferente a los obtenidos por los otros procesos, siendo más resistente y compacto, tal y como lo reflejan las medidas de PCA y de impedancia electroquímica. Como era de esperarse, las velocidades de corrosión más elevadas se obtienen para las superficies metálicas más expuestas, siendo el proceso de decapado el que decididamente expone mayor a la superficie de aluminio.



Figura 82. Histograma de las velocidades de corrosión determinadas para electrodos decapados, pulidos y anodizados, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

Capítulo V: Comparación de resultados. **Reconocimiento-No comercial- Compartir igual**



Figura 83. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (pulido, decapado y anodizados) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Las diferencias entre las respuestas de los electrodos anodizados y sin anodizar en los Diagramas de Nyquist (Figura 84) mostraron que las superficies anodizadas con el electrolito de Ruper, al igual que las superficies pulidas y decapadas, presentaron respuesta en forma de línea inclinada, esta respuesta es característica de óxidos porosos o superficies con pequeñas irregularidades. Estos resultados se aprecian de mejor manera al evaluar las diferencias entre los valores de impedancia (resistiva y capacitiva), pues el anodizado al inducir la formación de óxido, genera mayor resistencia, sin embargo, la respuesta de la superficie con anodizado A. mostró una mayor definición entre la capa porosa y la capa barrea del óxido, además de generar un óxido con mayores valores de impedancia.



Figura 84. A. Diagrama de Nyquits correspondiente a electrodos decapados, pulidos, anodizados sumergidos en nitrato de potasio 0,1 y B. Ampliación.

15 Comparación de superficies pulidas y decapadas en medio ácido y neutro.

Debido a las respuestas electroquímicas obtenidas con los diferentes procesos y medios electrolíticos empleados, se incorporó un análisis comparativo, en el cual se aprecia que al comparar las medidas del PCA (Figura 85), que los electrodos decapados se encuentran a potenciales muy similares tanto en medio neutro como ácido, debido que la superficie en ambos casos queda expuesta, mientras que la superficie de los electrodos pulidos desarrollaron potenciales más anódicos (en medio neutro) y más catódicos (en medio ácido), debido a las modificaciones en la superficie propias del proceso de pulido mecánico, bajo el cual no se logra remover completamente la capa de óxido generado espontáneamente sobre la superficie de los electrodos de aluminio.



Figura 85.Comparación de la variación del Potencial de Circuito Abierto de electrodos de AA6063 pulidos y decapados, inmersos en soluciones de ácido sulfúrico al 18 % y nitrato de potasio 0,1 M.

Estos resultados se aprecian mejor al estudiar las voltamperometrías (Figura 86), ya que al comparar las respuestas de electrodos decapados y pulidos en medio ácido y medio neutro se encuentran dos diferencia importantes: la forma de la respuesta y la corriente generada. Estas diferencias son atribuidas al continuo proceso de decapado que genera el ácido sulfúrico en la superficie de los electrodos, el cual procede a remover de manera continua el óxido presente en las superficies pulidas mecánicamente.



Figura 86. Voltamperograma de tres ciclos de electrodos de AA6063 a una velocidad de barrido de 50 mV/s: pulido y decapado, en soluciones de nitrato de potasio 0,1 M y ácido sulfúrico al 18 %.

Al comparar las respuestas de las curvas de polarización, tanto de los electrodos pulidos y decapados, en medio ácido y neutro (Figura 87) se evidencia que en medio ácido ambos electrodos resultan decapados y por tanto el potencial de equilibrio es muy similar, también al tener menos óxido generan mayores corrientes de intercambio que en el electrolito neutro; mientras que en nitrato de potasio se mostró una diferencia entre los potenciales de equilibrio de los electrodos pulidos (con potencial más anódico debido a la protección que genera el óxido) y decapados (con potencial más catódico debido a que tiene una superficie más expuesta a modificaciones). Lo que lleva a tener valores de velocidad de corrosión menores para las superficies pulidas mecánicamente que para las decapadas, tal y como se aprecia en la Figura 88, en donde claramente se nota el efecto del medio ácido sobre estas respuestas y es atribuida a que la superficie está siendo modificada, por tanto, cuenta con menor cantidad de óxido para su protección.



Figura 87. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (pulido y decapado) en soluciones de nitrato de potasio 0,1 M y ácido sulfúrico al 18 % a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.



Figura 88. Histograma de las velocidades de corrosión determinadas para electrodos decapados y pulidos, sumergidos en soluciones de nitrato de potasio 0,1 M y ácido sulfúrico al 18 %.

Finalmente, estos efectos se reflejan en los estudios impedancia, pues en los Diagramas de Nyquist de los electrodos decapados y pulidos (Figura 89) se muestran respuestas con forma de arco en medio ácido y con forma de línea inclinada en medio neutro, la forma de arco se atribuye a un óxido poroso, mientras que la línea inclinada, es característica de un óxido más compacto y con algunas irregularidades superficiales. Además la impedancia resistiva y capacitiva en nitrato de potasio es mayor, debido que en el medio neutro la superficie no está siendo decapada por la solución de estudio a diferencia de la solución ácida.

Capítulo V: Comparación de resultados.



Figura 89. Diagrama de Nyquist correspondiente a los electrodos pulidos y decapado en nitrato de potasio 0,1 M y ácido sulfúrico al 18 %.

Las diferencias entre las respuestas de impedancia son evidentes al comparar los Diagramas de Bode (Figura 90) de los electrodos sumergidos en los diferentes medio, siendo mayor en nitrato de potasio debido que este medio no decapada la superficie. También se encuentra que cuando el electrolito es nitrato de potasio (traza negra y roja) el ángulo de desfasaje aumenta a medida que aumenta la frecuencia, mientras que en ácido sulfúrico (traza azul y verde) disminuye, debido que en medio ácido la superficie es modificada.



Figura 90. Diagrama de Bode correspondiente a los electrodos pulidos y decapado en nitrato de potasio 0,1 M y ácido sulfúrico al 18 %.

A modo de comparar la rugosidad con cada uno de los tratamientos, previa a las mediciones, se realizaron medidas de rugosidad a un conjunto de electrodos, donde se registró que los valores más bajos de rugosidad correspondían a los electrodos pulidos pues al ser sometidos a este proceso, se tiene una superficie más uniforme, luego de ello, al decapar los electrodos se genera una superficie con más irregularidad debida al ataque que generan las soluciones empleadas para dicho procedimiento. Sin embargo, de esta superficie decapada se obtiene una superficie más unfirme cuando se anodiza con el ácido de Ruper (anodizados B. y C.), teniendo además valores de rugosidad muy similares entre sí, y por el contrario, el anodizado A. produce gran cantidad de irregularidades o porosidad en la superficie, lo que la lleva a posicionarse como la superficie con mayor rugosidad entre estos tratamientos y es por el gran efecto que tiene el electrolito empleado, que disuelve parte de la superficie durante el proceso de anodizado. Los valores promedios de rugosidad (Ra) obtenidos para todos los tratamientos superficiales analizados se presentan en la Figura 91, estas mediciones se realizaron por triplicado y en la Tabla 30 se encuentran cada uno los valores registrados, el promedio y su correspondiente desviación estándar; las micrografías de las superficies con los diferentes tratamiento se encuentra en la Sección 17.1.



Figura 91. Valores de Ra medidos por triplicado en la superficie de electrodos de AA6063.

Capítulo V: Comparación de resultados.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

16 Conclusiones.

- Las técnicas electroquímicas permitieron la caracterización de superficies pulidas, decapadas y anodizadas de la aleación de aluminio 6063, así como el estudio del proceso de formación de óxidos.
- Las técnicas electroquímicas de PCA y EIE pueden ser empleadas en el protocolo de control de calidad para las superficies de la aleación de aluminio 6063 cuando son anodizadas o en tratamientos previos al anodizado.
- Las Voltamperometrías Cíclicas demostraron que ocurre un proceso de formación de óxido en las superficies decapadas, pulidas y con anodizados B. y C. (con el electrolito de Ruper), lo que genera la pasivación de las mismas, este proceso no se logró observar en las superficies con el anodizado A. (electrolito del LEQ) debido que el óxido formado era muy compacto.
- Los valores de las corrientes de intercambio demuestran que el anodizado genera valores inferiores a los electrodos pulidos o decapados, además, estos valores se ven afectados por el medio electrolítico, el cual, favorece la disolución de la capa de óxido formada o en formación, lo cual es responsable para que las respuestas, de las superficies pulidas y decapadas, sean las mismas.
- La velocidad de corrosión es mayor en las superficies decapadas debido a que la superficie se encuentra más desprotegida o con menor cantidad de óxido superfical, en comparación a las pulidas y anodizadas.
- Las velocidades de corrosión en medio ácido son mayores que en medio neutro, debido al efecto de decapado del electrolito.
- Las respuestas de EIE demuestran que durante el proceso de anodizado se forma óxido poroso en la superficie de la aleación de aluminio 6063, el cual tuvo un gran efecto del medio electrolítico de anodizado (entre los anodizados A y B), mientras que un efecto más leve fue detectado debido a la celda de anodizado (entre los anodizados B y C).
- El equipo de Impedancia utilizado tiene restricciones para un barrido más amplio de frecuencias, por ello, los estudios de impedancia fueron limitados para caracterizar en detalle el efecto del tratamiento superficial en los diagramas de Nyquist y Bode.
- El proceso de decapado causa que la superficie presente irregularidades superficiales apreciables al emplear el microscopio óptico y rugosímetro, la cuales tienden a desaparecer en las superficies anodizadas B y C; mientras que en la superficie A se determinó mayor rugosidad

debido que el electrolito tienden a disolver el óxido que se forma durante el proceso de anodizado.

 El Óxido de Aluminio Anódico (OAA) generado en los diferentes tipos de anodizados mostró estabilidad mecánica al ser sometido a las medidas de rugosidad, además, las superficies anodizadas manifestaron mayor estabilidad electroquímica que las superficies pulidas y decapadas, por la disminución de la corriente de intercambio, disminución de la velocidad de corrosión y aumento de la resistencia a la polarización.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo VI: Conclusiones y recomendaciones Página 92 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

17 Recomendaciones.

- Mejorar el arreglo de la celda de anodizado, de tal forma de contar con un campo eléctrico más uniforme.
- Evaluar las respuestas de impedancia en una ventana de frecuencias más amplia, con valores superiores a 10 *KHz* y valores menores a 10 *Hz*.
- Estudiar el anodizado de AA6063 en mezclas de ácidos, a modo de determinar si se obtienen mejores acabados.
- Aplicar electropulido en las piezas de la aleación de aluminio como parte del pre-tratamiento, para evaluar si la superficie anodizada es más uniforme y estable.
- Realizar estudios electroquímicos en superficies selladas, para determinar si hay un efecto adicional del electrolito y celda de anodizado que pueda llegar a afectar a las piezas selladas.
- Realizar estudios de microscopía electrónica de barrido para caracterizar las superficies de la AA6063 anodizadas.
- Estudiar el proceso de anodizado galvanostáticamente, para comparar la eficiencia con el proceso de anodizado potenciostático.

www.bdigital.ula.ve

ANEXOS

www.bdigital.ula.ve

18 Anexos.

18.1 Micrografías ópticas.



*x*4

Figura 92. Microscopía Óptica de electrodo de la AA6063 refrentado a diferentes magnificaciones.

x20

x40

x10





Figura 94. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 en el primer ciclo de decapado en hidróxido de potasio al 28,17 %



x4 x10 x20 x40 Figura 95. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 en el primer ciclo de decapado en ácido nítrico al 5,07 %



Figura 96. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 en el segundo ciclo de decapado en hidróxido de potasio al 28,17 %



x4 x10 x20 x40 Figura 97. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 en el segundo ciclo de decapado en ácido nítrico al 5,07 %



x4x10x20x40Figura 98. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 anodizado (C.) con el ácido y celda de
CITEC con cátodos de plomo a 15 V y entre (20 - 23)°C a diferentes magnificaciones.



x4 x10 x20 x40 Figura 99.Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 anodizado (B.) con el ácido de CITEC y celda controlada con cátodo de plomo con superficie vertical a 15 V y entre (20 – 23)°C a diferentes magnificaciones.



x4 x10 x20 x40 Figura 100. Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 anodizado (A.) con el ácido nuevo y celda controlada con cátodo de plomo con superficie vertical a 15 V y entre (20 – 23)°C a diferentes magnificaciones.



Figura 101.Microscopía Óptica de electrodo de AA6063 anodizado con el ácido nuevo y celda controlada con cátodo de platino con superficie en horizontal a 19 V a diferentes magnificaciones.

www.bdigital.ula.ve

18.2 Potencial de Circuito Abierto (PCA).

		sumergiuos	en actuo sutju	nco un 1070.		
Tiompo		E (1	/) vs Ag/AgCl (KCl sat.) $(\pm 0, 0)$	01)	
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar
0	-0,493	-0,515	-0,351	-0,533	-0,473	0,083
10	-0,565	-0,532	-0,516	-0,549	-0,541	0,021
20	-0,573	-0,552	-0,530	-0,566	-0,555	0,019
30	-0,609	-0,551	-0,534	-0,560	-0,564	0,032
40	-0,613	-0,563	-0,538	-0,579	-0,573	0,031
50	-0,619	-0,584	-0,549	-0,579	-0,583	0,029
60	-0,616	-0,590	-0,561	-0,603	-0,593	0,024
70	-0,631	-0,586	-0,563	-0,593	-0,593	0,028
80	-0,635	-0,614	-0,584	-0,615	-0,612	0,021
90	-0,625	-0,600	-0,576	-0,614	-0,604	0,021
100	-0,634	-0,622	-0,588	-0,607	-0,613	0,020
110	-0,631	-0,603	-0,587	-0,626	-0,612	0,021
120	-0,636	-0,626	-0,601	-0,624	-0,622	0,015
130	-0,640	-0,614	-0,611	-0,635	-0,625	0,015
140	-0,632	-0,618	-0,592	-0,638	-0,620	0,020
150	-0,633	-0,620	-0,608	-0,635	-0,624	0,013
160	-0,633	-0,621	-0,598	-0,625	-0,619	0,015
170	-0,632	-0,622	-0,598	-0,620	-0,618	0,014
180	-0,634	-0,624	-0,601	-0,623	-0,621	0,014

Tabla 15. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos **pulidos** sumergidos en ácido sulfúrico al 18%.

Tabla 16. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos **decapados** sumergidos en ácido sulfúrico al 18%.

Tiompo	E (V) vs Ag/AgCl (KCl sat.) (±0,001)							
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar		
0	-0,505	-0,480	-0,470	-0,457	-0,478	0,020		
10	-0,462	-0,453	-0,456	-0,453	-0,456	0,004		
20	-0,466	-0,458	-0,462	-0,458	-0,461	0,004		
30	-0,471	-0,466	-0,472	-0,465	-0,469	0,004		
40	-0,491	-0,468	-0,479	-0,475	-0,478	0,010		
50	-0,494	-0,473	-0,488	-0,476	-0,483	0,010		
60	-0,493	-0,476	-0,484	-0,480	-0,483	0,007		
70	-0,503	-0,480	-0,486	-0,484	-0,488	0,010		
80	-0,506	-0,486	-0,487	-0,487	-0,492	0,010		
90	-0,507	-0,483	-0,494	-0,495	-0,495	0,010		
100	-0,504	-0,494	-0,495	-0,495	-0,497	0,005		
110	-0,512	-0,496	-0,497	-0,496	-0,500	0,008		
120	-0,511	-0,495	-0,500	-0,498	-0,501	0,007		
130	-0,513	-0,501	-0,500	-0,500	-0,504	0,006		
140	-0,514	-0,501	-0,500	-0,498	-0,503	0,007		
150	-0,523	-0,498	-0,496	-0,508	-0,506	0,012		
160	-0,525	-0,497	-0,505	-0,510	-0,509	0,012		
170	-0,528	-0,504	-0,508	-0,508	-0,512	0,011		
180	-0,529	-0,511	-0,507	-0,512	-0,515	0,010		

T:		E (I	/) vs Ag/AgCl (KCl sat.) (±0,0	01)	
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar
0	-0,485	-0,506	-0,604	-0,583	-0,545	0,058
10	-0,435	-0,441	-0,487	-0,475	-0,460	0,025
20	-0,402	-0,416	-0,451	-0,444	-0,428	0,023
30	-0,378	-0,381	-0,423	-0,426	-0,402	0,026
40	-0,366	-0,361	-0,404	-0,420	-0,388	0,029
50	-0,368	-0,350	-0,423	-0,396	-0,384	0,032
60	-0,366	-0,336	-0,388	-0,430	-0,380	0,036
70	-0,367	-0,328	-0,395	-0,452	-0,386	0,052
80	-0,371	-0,327	-0,402	-0,454	-0,389	0,053
90	-0,371	-0,324	-0,402	-0,456	-0,388	0,055
100	-0,368	-0,313	-0,411	-0,458	-0,388	0,062
110	-0,369	-0,312	-0,418	-0,464	-0,391	0,065
120	-0,368	-0,311	-0,423	-0,465	-0,392	0,067
130	-0,368	-0,308	-0,430	-0,466	-0,393	0,070
140	-0,367	-0,311	-0,432	-0,471	-0,395	0,071
150	-0,369	-0,309	-0,436	-0,478	-0,398	0,074
160	-0,369	-0,308	-0,443	-0,476	-0,399	0,075
170	-0,371	-0,328	-0,441	-0,474	-0,404	0,066
180	-0,365	-0,326	-0,447	-0,475	-0,403	0,070

Tabla 17. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos **pulidos** sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

Tabla 18. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos decapadossumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

Tiomno	E (V) vs Ag/AgCl (KCl sat.) (±0,001)							
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar		
0	-0,702	-0,645	-0,670	-0,672	-0,672	0,023		
10	-0,615	-0,584	-0,601	-0,451	-0,563	0,076		
20	-0,547	-0,552	-0,551	-0,398	-0,512	0,076		
30	-0,521	-0,540	-0,529	-0,375	-0,491	0,078		
40	-0,505	-0,532	-0,519	-0,374	-0,483	0,073		
50	-0,501	-0,530	-0,512	-0,374	-0,479	0,071		
60	-0,499	-0,517	-0,504	-0,379	-0,475	0,064		
70	-0,489	-0,519	-0,502	-0,383	-0,473	0,061		
80	-0,487	-0,513	-0,505	-0,387	-0,473	0,058		
90	-0,485	-0,521	-0,508	-0,381	-0,474	0,064		
100	-0,501	-0,520	-0,512	-0,378	-0,478	0,067		
110	-0,499	-0,517	-0,512	-0,383	-0,478	0,064		
120	-0,494	-0,522	-0,510	-0,385	-0,478	0,063		
130	-0,493	-0,519	-0,507	-0,384	-0,476	0,062		
140	-0,499	-0,518	-0,512	-0,384	-0,478	0,063		
150	-0,507	-0,525	-0,515	-0,385	-0,483	0,066		
160	-0,525	-0,497	-0,505	-0,510	-0,487	0,068		
170	-0,528	-0,504	-0,508	-0,508	-0,487	0,068		
180	-0,529	-0,511	-0,507	-0,512	-0,489	0,069		

Anexos Página 99 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

Tiomno		E (V) vs Ag/AgCl (KCl sat.) (±0,001)							
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar			
0	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,000			
10	-0,001	-0,001	-0,002	-0,002	-0,002	0,001			
20	-0,002	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,001			
30	-0,001	0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,000			
40	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,000			
50	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,000			
60	-0,002	-0,003	-0,002	-0,002	-0,002	0,001			
70	-0,002	-0,002	-0,002	-0,001	-0,002	0,001			
80	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,000			
90	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,000			
100	-0,003	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,001			
110	-0,002	-0,003	-0,003	-0,002	-0,003	0,001			
120	-0,003	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,001			
130	-0,002	-0,003	-0,001	-0,002	-0,002	0,001			
140	-0,001	-0,002	-0,001	-0,002	-0,002	0,001			
150	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,000			
160	-0,002	-0,001	-0,002	-0,002	-0,002	0,001			
170	-0,001	-0,002	-0,002	-0,001	-0,002	0,001			
180	-0,002	-0,002	-0,001	-0,001	-0,002	0,001			

Tabla 19. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos **anodizados** A. sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

Tabla 20. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos anodizados B. sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

Tiompo	E (V) vs Ag/AgCl (KCl sat.) (±0,001)							
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar		
0	-0,454	-0,620	-0,620	-0,540	-0,559	0,079		
10	-0,528	-0,610	-0,590	-0,531	-0,565	0,042		
20	-0,549	-0,609	-0,593	-0,514	-0,566	0,043		
30	-0,563	-0,603	-0,597	-0,510	-0,568	0,043		
40	-0,576	-0,601	-0,610	-0,504	-0,573	0,048		
50	-0,583	-0,595	-0,619	-0,504	-0,575	0,050		
60	-0,588	-0,595	-0,625	-0,503	-0,578	0,052		
70	-0,592	-0,595	-0,630	-0,499	-0,579	0,056		
80	-0,594	-0,592	-0,636	-0,506	-0,582	0,055		
90	-0,596	-0,594	-0,640	-0,508	-0,585	0,055		
100	-0,601	-0,590	-0,645	-0,510	-0,587	0,056		
110	-0,601	-0,582	-0,650	-0,512	-0,586	0,057		
120	-0,606	-0,583	-0,652	-0,515	-0,589	0,057		
130	-0,608	-0,597	-0,655	-0,519	-0,595	0,056		
140	-0,609	-0,603	-0,656	-0,523	-0,598	0,055		
150	-0,610	-0,601	-0,658	-0,526	-0,599	0,055		
160	-0,612	-0,605	-0,660	-0,532	-0,602	0,053		
170	-0,611	-0,606	-0,662	-0,534	-0,603	0,053		
180	-0,613	-0,607	-0,663	-0,536	-0,605	0,052		

Anexos Página 100 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual
Tiemno	E (V) vs Ag/AgCl (KCl sat.) (±0,001)						
(<i>min</i>)	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Electrodo 4	Promedio	Desviación estándar	
0	-0,594	-0,698	-0,543	-0,591	-0,607	0,065	
10	-0,605	-0,699	-0,545	-0,593	-0,611	0,064	
20	-0,612	-0,699	-0,547	-0,594	-0,613	0,064	
30	-0,616	-0,699	-0,543	-0,602	-0,615	0,064	
40	-0,621	-0,700	-0,541	-0,607	-0,617	0,065	
50	-0,623	-0,701	-0,544	-0,608	-0,619	0,065	
60	-0,628	-0,703	-0,552	-0,611	-0,624	0,062	
70	-0,633	-0,704	-0,557	-0,613	-0,627	0,061	
80	-0,634	-0,704	-0,560	-0,615	-0,628	0,059	
90	-0,635	-0,705	-0,564	-0,617	-0,630	0,058	
100	-0,634	-0,707	-0,567	-0,618	-0,632	0,058	
110	-0,633	-0,709	-0,570	-0,620	-0,633	0,057	
120	-0,638	-0,711	-0,573	-0,621	-0,636	0,057	
130	-0,645	-0,712	-0,576	-0,622	-0,639	0,057	
140	-0,656	-0,713	-0,579	-0,623	-0,643	0,056	
150	-0,659	-0,714	-0,580	-0,624	-0,644	0,057	
160	-0,664	-0,717	-0,584	-0,625	-0,648	0,057	
170	-0,665	-0,717	-0,584	-0,625	-0,648	0,057	
180	-0,669	-0,720	-0,587	-0,626	-0,651	0,057	

Tabla 21. Valores de Potencial de Circuito Abierto registrado para cuatro electrodos **anodizados** C. sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

www.bdigital.ula.ve

18.3 Voltamperometría cíclica.



Figura 102. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 pulido por triplicado, en H_2SO_4 al 18 % a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Figura 103. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 decapado por triplicado, en H_2SO_4 al 18 % a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Figura 104. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 pulido por triplicado, en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Figura 105. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 decapado por triplicado, en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Figura 106. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 anodizado A. por triplicado, en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Figura 107. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 anodizado B. por triplicado, en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.



Figura 108. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos del electrodo de AA6063 anodizado C. por triplicado, en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

www.bdigital.ula.ve

18.4 Voltamperometría de Barrido Lineal (VBL): Análisis de Tafel.



Figura 109. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (decapados) por triplicado, en H₂SO₄ al 18 % a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

A continuación se presenta una muestra del cálculo de la densidad de corriente de intercambio (j_0) se determina de la siguiente forma:

$$j_0 = \frac{i_0}{A} \qquad Ecuación 38$$

Donde i_0 es la corriente de intercambio en μA , que se determina a partir de las pendientes de Tafel (b_a y b_c) y A es el área del electrodo expresada en cm^{2} ^[2,86].

$$j_0 = \frac{1,898 \ \mu A}{0,221 \ cm^2} = 8,590 \frac{\mu A}{cm^2}$$
 Ecuación 39

Tabla 22. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) para un conjunto de tres electrodos decapados, sumergidos en ácido sulfúrico al 18 %.

Electrodo	$E_{eq} \pm 0,001 (V) \text{ vs } Ag/AgCl$	$j_0 \pm 0,001 \left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$
1	-0,583	8,590
2	-0,443	6,109
3	-0,480	7,656
Promedio	-0,502	7,451
Desviación Estándar	0,073	1,253

Anexos

Página 106



Figura 110. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (pulidos) por triplicado, en H₂SO₄ al 18 % a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tabla 23. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) para un conjunto de tres electrodos pulidos, sumergidos en ácido sulfúrico al 18 %.



Figura 111. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (decapados) por triplicado, en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tabla 24. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) para un conjunto de tres electrodos decapados, sumergidos en nitrato de potasio 0,1M.

Electrodo	$E_{eq} \pm 0,001 (V) \text{ vs } Ag/AgCl$	$j_0 \pm 0,001 \left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$
1	-0,446	0,485
2	-0,553	0,430
3	-0,384	0,385
Promedio	-0,461	0,433
Desviación Estándar	0,085	0,050



Figura 112. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 (pulidos) por triplicado,) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tabla 25. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) para un conjunto de tres electrodos pulidos, sumergidos en nitrato de potasio 0,1M.

Electrodo	$E_{eq} \pm 0,001 (V) \text{ vs } Ag/AgCl$	$j_0 \pm 0,001 \left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$
1	-0,311	0,014
2	-0,328	0,161
3	-0,542	0,031
Promedio	-0,394	0,069
Desviación Estándar	0,129	0,081

Anexos

Página 108



Figura 113. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 por triplicado (con anodizado A.) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

En este caso la dispersión no permite en cálculo de los valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) .



Figura 114. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 por triplicado (con anodizado B.) en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tabla 26. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) para un conjunto d<u>e tres electrodos con anodizado B.</u>, sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.

Electrodo	$E_{eq} \pm 0,001 (V) \mathrm{vs} Ag/AgCl$	$j_0 \pm 0,001 \left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$
1	-0,618	0,004
2	-0,467	0,000
3	-0,705	0,011
Promedio	-0,597	0,005
Desviación Estándar	0,120	0,005

Anexos

Α.

Página 109



Figura 115. A. Curva de polarización y B. Diagrama de Tafel electrodos de AA6063 por triplicado (con anodizado C.), en KNO₃ 0,1 M a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tabla 27. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y densidad de corriente de Intercambio (j_0) para un conjunto de tres electrodos con anodizado C., sumergidos en nitrato de potasio 0,1 M.



Tabla 28. Valores de Potencial de Equilibrio (E_{eq}) y Densidad de Corriente de Intercambio (j_0) promedio con desviación estándar registrados para un conjunto de tres electrodos pulidos, decapados v anodizados.

Trotomionto sur orficial	Electrolito empleado en la medición	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
i ratamiento superiiciai		$E_{eq} \pm 0,001 (V)$		$j_0 \pm 0,001 \left(\frac{\mu A}{cm^2}\right)$	
		vs Ag/AgCl			
Decapado	Ácido sulfúrico al 18 %	-0,502	0,073	7,451	1,253
Pulitura	Ácido sulfúrico al 18 %	-0,507	0,048	3,892	1,767
Decapado	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,461	0,085	0,433	0,050
Pulitura	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,394	0,129	0,069	0,081
Anodizado A.	Nitrato de potasio 0,1 M	-	-	-	-
Anodizado B.	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,597	0,120	0,005	0,005
Anodizado C.	Nitrato de potasio 0,1 M	-0,525	0,010	30×10^{-3}	25×10^{-3}

Para el cálculo de la velocidad de corrosión es necesario hallar el peso equivalente de la aleación, que viene dado como:

Anexos Página 110 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

$$PE = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{PA_i}}$$
 Ecuación 40

Donde n_i es la valencia del elemento i en la aleación, f_i es la composición porcentual del elemento i en la aleación y PA_i es el peso atómico del elemento i en la aleación. Los elementos que se incluyen en el cálculo deben encontrarse en masa sobre el 1 %.

$$PE (AA6063) = \frac{1}{\frac{0,99 \times 3}{26,98} + \frac{0,01 \times 2}{24,31}} = 9,02 \,g/eq \qquad Ecuación \,41$$

La velocidad de corrosión (v_{corr}) se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$v_{corr} = k \frac{j_0 PE}{\rho} \qquad Ecuación 42$$

Donde $k = 3,27 \times 10^{-3} mm g/\mu A cm año y \rho = 2,70 g/cm^3$, por lo tanto:

$$v_{corr} = 3,27 \times 10^{-3} \frac{8,590 \times 9,02}{2,70} = 93,84 \times 10^{-3} mm/año$$
 Ecuación 43

El cálculo de la resistencia de la polarización se realiza a partir de las pendientes de las pendientes de Tafel, donde b_a es la pendiente anódica y b_c es la pendiente catódica^[2]:

$$R_P = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)j_0}$$
 Ecuación 44

Tabla 29. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (v_{corr}) del promedio de un conjunto de tres electrodos pulidos, decapados y anodizados.

Tratamiento superficial	Electrolito empleado en la medición	v _{corr} (mm/año)	$R_p(\Omega/cm^2)$
Decapado	Ácido sulfúrico al 18 %	$81,396 \times 10^{-3}$	852,16
Pulitura	Ácido sulfúrico al 18 %	$42,517 \times 10^{-3}$	2.335,17
Decapado	Nitrato de potasio 0,1 M	$4,730 \times 10^{-3}$	42.391,52
Pulitura	Nitrato de potasio 0,1 M	$0,754 \times 10^{-3}$	276.273,26
Anodizado A.	Nitrato de potasio 0,1 M	-	-
Anodizado B.	Nitrato de potasio 0,1 M	$0,055 \times 10^{-3}$	2.626.426,90
Anodizado C.	Nitrato de potasio 0,1 M	$0,003 \times 10^{-3}$	39.603.113,02

Anexos Página 111 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual

18.5 Perfilometría de contacto.

Tabla 30. Valores de Ra obtenidos de las medidas realizadas en la superficie de los electrodos deAA6063 con diferentes tratamientos empleando el rugosímetro.

	Electrodo	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Promedio	Desviación Estándar
				μ	m	
	Pulido	0,031	0,036	0,036	0,034	0,003
	Decapado	0,083	0,083	0,091	0,086	0,005
A	Anodizado A.	0,120	0,126	0,114	0,120	0,006
A	Anodizado B.	0,054	0,058	0,045	0,052	0,007
A	Anodizado C.	0,051	0,049	0,055	0,052	0,003

www.bdigital.ula.ve

19 Referencias.

- [1] NZ Institute of Chemistry, «NZ Institute of Chemistry,» 2017. [En línea]. Available: https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/8E-1.pdf. [Último acceso: 10 mayo 2018].
- [2] Chacón, J., Análisis electroquímicos de aleaciones ferrosas y de titanio empleadas para la elaboración de implantes en fijación externa ósea, Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes, 2017.
- [3] Ceballos, G., Gugliemo, G., Chakal, F., Serrano, A., Duran, J., Castelli, B. y Quijada, J., «Scielo: Revista de la Facultad de Medicina,» 2004. [En línea]. Available: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0798-04692004000100012&script=sci_arttext. [Último acceso: 16 marzo 2019].
- [4] Katschmareck, O., «New Ideas for Anodising Aluminium,» *International Surface Technology*, vol. 1, nº 19, s.f..
- [5] Ajeel, S. y Mohammad, U., «The Determination of Optimum Conditions for Anodizing Aluminium Alloy (6063),» *Engineering & Technology*, vol. 26, nº 11, 2008.
- [6] Norek, M., «Porous anodic alumina formed on AA6063 aluminum alloy in a two-step process combining hard and mild anodization,» *Inżynieria Materialowa*, vol. 4, n° 212, 2016.
- [7] Akeret, R., Bichsel, H., Schwall, E., Simon, E. y Textor, M., «The Influence of chemical composition and fabrication procedures on the properties of anodised aluminium surfaces,» *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, vol. 3, n° 2, 2017.
- [8] Vander, G., Suárez, B. y Asensio, J., «Microstructure Investigations of Streak Formation in 6063 Aluminum Extrusions by Optical Metallographic Techniques,» *Microscopy and Microanalysis*, 2013.
- [9] Aparicio, C., Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales, España: Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [10] Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, T., Wang, Y., Kuo, H. y Kia, S., «Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum,» *Surface & Coatings Technology* 200, 2006.
- [11] Máximo, E., «Fijación externa. La herramienta alternativa perfecta.,» *Medigraphic. Volumen 11, Número 1.*, 2015.
- [12] AO Fundation, «Surgery Reference,» [En línea]. Available: https://www2.aofoundation.org/wps/portal/surgery. [Último acceso: 24 febrero 2019].
- [13] Landolt, D., Corrosion and surface chemistry of metals, Italy: EPFL Press, 2007.

- [14] Kikuchi, T., Nakajima, D., Nishinaga, O., Natsui, S. y Suzuki, R., «Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species,» *Faculty of Engineering, Hokkaido University*, 2015.
- [15] López, G., «Biodeteriodo y corrosión de implantes y prótesis metálicos,» Medicina 53, 1993.
- [16] Gutiérrez, P., Una visión histórica de la cirugía ortopédica y traumatológica a través del desarrollo de los bioimplantes, España: Universidad de Cantabria, 2013.
- [17] Bard, A., Inzelt, G. y Scholz, F., Electrochemical Dictionay, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [18] Pistani, J., «Uso de fijadores externos en ortopedia y traumatología veterinaria,» Asociación Argentina de Ortopedia y Traumatología (AAOT). Volumen 59, Reseña N° 5, s.f..
- [19] Servimed C.A., «Servimed C.A.,» 2013. [En línea]. Available: http://www.servimed.com.ve/home/productos/categorias.php?idC=17. [Último acceso: 16 marzo 2019].
- [20] Dipromedicos, «Dipromedicos,» 2015. [En línea]. Available: http://www.dipromedicos.com/index.php/2015-05-26-20-02-13/fijadores-externos-gexfix. [Último acceso: 16 marzo 2019].
- [21] Metals AG, «Total Material,» enero 2003. [En línea]. Available: http://www.totalmateria.com/Article67.htm. [Último acceso: 04 marzo 2019].
- [22] Chacón, J., Estudios Electroquímicos de Superficies de Ti6Al4V Tratadas Mecánicamente para la Elaboración de Piezas para Implantes Óseos, Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes, s.f..
- [23] Aluminium Federation of Southern Africa, «Aluminium Federation of Southern Africa,» 2004. [En línea]. Available: http://www.micomm.co.za/portfolio/afsa/surface_finishers.pdf. [Último acceso: 27 agosto 2018].
- [24] Universidad de Salamanca, «Universidad de Salamanca,» s.f.. [En línea]. Available: http://ocw.usal.es/ensenanzas-tecnicas/materiales-ii/contenidos/METALES%202.pdf. [Último acceso: 20 agosto 2018].
- [25] EcuRed contributors, «EcuRed,» 6 abril 2015. [En línea]. Available: https://www.ecured.cu/Aluminio. [Último acceso: 28 febrero 2019].
- [26] J.W. Winco, Inc, «J.W. Winco, Inc,» 2019. [En línea]. Available: https://www.jwwinco.com/esmx/technical/engineering-tips/pros-and-cons-of-aluminum. [Último acceso: 03 marzo 2019].
- [27] Maffia, E., «UNLP,» 2013. [En línea]. Available: https://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0624/descargar.php?secc=0&id=M0624&id_inc=2717. [Último acceso: 03 marzo 2019].
- [28] Universidad Autónoma de Madrid, «Universidad Autónoma de Madrid,» s.f.. [En línea]. Available: https://www.uam.es/docencia/labvfmat/labvfmat/practicas/practica1/aleacion.htm.

[Último acceso: 13 enero 2019].

- [29] Mukhopadhyay, P., «Alloy Designation, Processing, and Use of AA6XXX Series Aluminium Alloys,» International Scholarly Research Network. ISRN Metallurgy. Volume 2012, Article ID 165082., 2012.
- [30] Glosario, «Glosario: Endurecimiento por precipitación,» 22 03 2017. [En línea]. Available: https://glosarios.servidor-alicante.com/acero/endurecimiento-por-precipitacion. [Último acceso: 02 07 2019].
- [31] Alu-Stock, «Alu-Stock,» s.f.. [En línea]. Available: https://www.alu-stock.es/es/informacion-tecnica/aleaciones/. [Último acceso: 05 enero 2019].
- [32] Bosch, J., Estrada-CinqualbresII, R. y Ramos-Botello, Y., «Scielo: Ingeniería Mecánica vol.14 no.3 La Habana sep.-dic. 2011,» 2011. [En línea]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1815-59442011000300004. [Último acceso: 17 marzo 2019].
- [33] Targa, J. y Vela, T., «Dipòsit Digital de Documents de la UAB,» 2009. [En línea]. Available: https://ddd.uab.cat/pub/clivetpeqani/11307064v29n3/11307064v29n3p141.pdf. [Último acceso: 17 marzo 2019].
- [34] Wright Medical Technology, Inc., Sistemas de fijación externa 150860-0, Memphis, TN-U.S.A.: Wright, 2013.
- [35] Gudla, V. y Ambat, R., «Optically Designed Anodised Aluminium Surfaces: Microstructural and Electrochemical Aspects,» Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark (DTU)., 2015.
- [36] McCafferty, E., Introduction to Corrosion Science, New York-USA: Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
- [37] Corrosion Doctors, «Module Four of CCE 281 Corrosion: Impact, Principles, and Practical Solutions: Aluminum E-pH (Pourbaix) Diagram,» s.f.. [En línea]. Available: https://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagramaluminum.htm. [Último acceso: 27 abril 2019].
- [38] Lee, W. y Park, S., «Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures,» *American Chemical Society*, 2014.
- [39] Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt (ULB), «1. Aluminum anodization,» s.f.. [En línea]. Available: https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf. [Último acceso: 28 agosto 2018].
- [40] Alu-Stock, «Alu-Stock,» s.f.. [En línea]. Available: https://www.alu-stock.es/es/informacion-tecnica/anodizado/. [Último acceso: 05 enero 2019].
- [41] Lin, Y., Lin, Q., Liu, X., Gao, Y., He, J., Wang, W. y Fan, Z., «A Highly Controllable Electrochemical A Highly Controllable Electrochemical Anodic Aluminum Oxide Membranes,»

Nanoscale Research Letters, 2015.

- [42] Arukasi, «Arukasi: Principales operaciones de un torno,» 08 septiembre 2011. [En línea]. Available: https://arukasi.wordpress.com/2011/09/08/principales-operaciones-de-un-torno/. [Último acceso: 16 febrero 2019].
- [43] McCafferty, E. y Trzaskoma-Paulette, P., «Anodic Dissolution and Protection of Aluminum Alloy 7075 in Hydroxide Solutions,» *NACE International. Corrosion–Vol. 53, No. 3.*, 1997.
- [44] Vagaská, A., Fechováa, E., Michalb, P. y Gombárc, M., «The Influence of Input Factors of Aluminium Anodizing Process on Resulting Thickness and Quality of Aluminium Oxide Layer,» *Procedia Engineering 149*, 2016.
- [45] Virk, R., Study of voltage, acid concentration, and temperature on nanopore structures, United Stated: Faculty and Department of Chemical and Materials Engineering, 2008.
- [46] Kim, B. y Lee, J., «Formation of Anodic Aluminum Oxide with Branched and Meshed Pores,» *American Scientific Publishers: Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 16*, 2016.
- [47] Bartolo, N. Sinagra, E. y Mallia, B., «Optimising sulfuric acid hard coat anodising for an Al–Mg– Si wrought aluminium alloy,» *Materials Science-Poland*, *32*(2), 2014.
- [48] Lee, J., Lee, S. y Kim, S., «Effect of Sulfuric Acid Concentration on Electrochemical Characteristics of Nano Porous Structure Formed by Anodizing Process,» American Scientific Publishers: Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 16, 1720–1723, 2016, 2015.
- [49] Yoshimoto, M., Morizono, Y., Tsurekawa, S. y Baba, T., «Anodizing of aluminum in sulfuric acid and oxalic acid solutions with percarboxylic acid-based additive,» *Journal of the Ceramic Society* of Japan 120 [7], 2012.
- [50] Jai, G., Ali, N. y Fawcett, D., «Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development,» *Materials*, 4, 2011.
- [51] Araoyinbo, A., Rahmat, A., Derman, M. y Ahmad, K., «Room temperature anodization of aluminum and the effect of the electrochemical cell in the formation of porous alumina films from acid and alkaline electrolytes,» *Advanced Materials Letters 3(4)*, 2012.
- [52] Stępniowski, W. y Bojar, Z., «Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features,» *Surface & Coatings Technology 206*, 2011.
- [53] Aerts, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransaer, J. y Terryn, H., «Influence of the anodizing temperature on the porosity and the,» *Surface & Coatings Technology 201*, 2007.
- [54] Iwata, T., Matsumoto, T., Terakawa, S. y Kobayashi, H., «Fabrication of Al2O3/Al structure by nitric acid oxidation at room temperature,» *Central European Journal of Physics 8 (6)*, 2010.
- [55] Koroleva, E., Hashimoto, T., Thompson, G. y Skeldon, P., «Anodic Film Formation on Aluminum

in Nitric Acid,» Journal of The Electrochemical Society, 155(12), 2008.

- [56] Runge, J., The Metallurgy of Anodizing Aluminum: Connecting Science to Practice, Chicago, IL-USA: Springer International Publishing AG, 2018.
- [57] D. Rodriguez, «Anodic oxidation of aluminium and its alloys». United States Patente 3,341,435, 1967.
- [58] G. Bengough. United States Patente 1,771,910, 1930.
- [59] Anochrome Technologies Ltd, «Anochrome Technologies Ltd,» s.f.. [En línea]. Available: www.anochrome.co.uk. [Último acceso: 14 diciembre 2018].
- [60] Madakson, P., Malik, I., Laminu, S. y Bashir, I., «Effect of Anodization on the corrosion behavior of Aluminium Alloy in HCl acid and NaOH,» *International Journal of Materials Engineering* 2(4), 2012.
- [61] Stępniowski, W. Nowak-Stępniowskab, A., Preszc, A., Czujkoa, T. y Varind, R., «The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores,» *Materials characterization 91*, 2014.
- [62] Chahrour, K., Ahmed, N., Hashim, M., Elfadill, N., Maryam, W., Ahmad, M. y Bououdina, M., «Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis,» *Superlattices and Microstructures* 88, 2015.
- [63] Technology Strategy Consultants, «tsc Surface Critical Products,» 2013. [En línea]. Available: https://www.tecstrat.com/tsc-surface-critical-products/. [Último acceso: 09 junio 2018].
- [64] Peng, L. y Li, M., «Improved Technology for Hard Anodizing Dissolution of Aluminum Alloy Part,» *The Open Materials Science Journal. Volume 9*, 2015.
- [65] Baltierra, G., García, A., Castruita, L., Camporredondo, J. y Equihua, F., «Recubrimientos: protección de superficie de aluminio por la técnica de anodizado,» *Revista Cienciacierta de la Universidad Autónoma de Coahuila*, nº 15, 2017.
- [66] Kwolek, P., «Hard anodic coatings on aluminium alloys,» Advances in manufacturing science and technology. Volumen. 41, No. 3, 2017.
- [67] Xiangfeng, M., Guoying, W., Hongliang, G., Yundan, Y., Ying, C. y Dettinger, H., «Anodization for 2024 Al Alloy from Sulfuric-Citric Acid and Anticorrosion Performance of Anodization Films,» *International Journal Electrochemical Science*, *8*, 2013.
- [68] Beri, R., Kushwaha, M. y Grover N., «A Review on Studies of Mechanical Properties of Anodized Alumina Oxide,» *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. *Volume: 04 Issue: 07, 2017.*
- [69] Glayman, J. y Farkas, G., Galvanotecnia, España: José O. Avila Montesó-Viladrau(Gerona), 1980.

- [70] Hecker, J., «Anodizing Aluminum,» PF Directory, s.f..
- [71] Gazapo, J. y Gea, J., «SlideShare: TALAT: Anodizing of Aluminium,» 1994. [En línea]. Available: https://es.slideshare.net/corematerials/talat-lecture-5203-anodizing-of-aluminium. [Último acceso: 03 enero 2019].
- [72] Henley, V., Anodic oxidation of aluminium and its alloys, Great Britain: Pergamon Press Ltd., 1982.
- [73] Seung-Jun, L., Seong-Kweon, K., Jae-Yong, J. y Seong-Jong, K., «Determination of Sulfuric Acid Concentration for Anti-Cavitation Characteristics of Al Alloy by Two Step Anodizing Process to Forming Nano Porous,» American Scientific Publishers: Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 14, 2014.
- [74] Short, T., The identification and prevention of defects on anodized aluminium parts, Metal Finishing Information Services Ltd, 2013.
- [75] Alwan, H., «Study Effect of Adding Aluminum Sulfate as Additive for Aluminum Anodizing Process,» *Journal of Babylon University/Engineering Sciences/ No.(1)/ Vol.(22)*, 2014.
- [76] Selvam, M., «Colouring of anodised aluminium by electroless method,» *Institute of Materials, Minerals and Mining: Maney on behalf of the Institute,* 2011.
- [77] Montoya, R., Vera, E., Pineda, Y., y Cedeño, M., «Effect of the layer of anodized 7075-T6 aluminium corrosion properties,» *Journal of Physics: Conf. Series* 786, 2017.
- [78] Grubbs, C., «Anodizing of Aluminium,» Houghton Metal Finishing. Volume 97, Issue 1, Supplement 1, 1999.
- [79] Diggle, J., Downie, T. y Goulding, C., «Anodic oxide films on aluminum,» American Chemical Society: Chemical Reviews, 69 (3), 1969.
- [80] El-Hameed, A., Abdel-Aziz, Y. y El-Tokhy, F., «Anodic Coating Characteristics of Different Aluminum Alloys for Spacecraft Materials Applications,» *Materials Sciences and Applications*, 8, 2017.
- [81] Sharma, A. y Suri, N., «Surface Treatment of Aluminium by Anodizing: A Short Review,» *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), Volume: 04 Issue: 06,* 2017.
- [82] Elgrishi, N., Rountree, K., McCarthy, B., Rountree, E., Eisenhart, T. y Dempsey, J., «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry,» *American Chemical Society: Journal od Chemical Education. 95*, 2018.
- [83] Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T., Principios de Análisis Instrumental, España: McGraw-Hill/Interamericana de España, SAU, 2001.
- [84] Greef, R., Peat, R., Peter, L., Pletcher, D. y Robinson, J., Instrumental Methods in

Electrochemistry, England: Ellis Horwood Limited, 1990.

- [85] Hibbert, D., Introduction to electrochemistry, London, UK: The Macmillan Press LTD, 1993.
- [86] The American Society for Tesitng and Materials, «G102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements,» *The American Society for Tesitng and Materials*, 1994.
- [87] Mendoza, J., Durán, R. y Genescá, J., «Espectroscopía de Impedancia electroquímica en Corrosión,» s.f.. [En línea]. Available: http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF. [Último acceso: 12 febrero 2019].
- [88] Pérez, T., «Aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión de acero de refuerzo embebido en concreto,» *Programa de Corrosión del Golfo de México*, s. f..
- [89] Facultad de Ingeniería UROU, «EIS,» s.f.. [En línea]. Available: https://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/13-10ii.pdf. [Último acceso: 07 febrero 2019].
- [90] Gamry instruments: Redefining Electrochemical Measurement, «Electrochemical Impedance
Spectroscopy Primer,» s.f.. [En línea]. Available:
https://www.chem.uci.edu/~unicorn/243/papers/ECimp1.pdf. [Último acceso: 24 febrero 2019].
- [91] Alexander, C. y Sadiku, M., Fundamentos de Circuitos Eléctricos, México: McGraw-Hill Companies, Inc., 2002.
- [92] Nave, O., «HyperPhysics: Use of Complex Impedance,» s.f.. [En línea]. Available: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/electric/impcom.html. [Último acceso: 24 marzo 2019].
- [93] PalmSens Compact Electrochemical Interfaces, «Bode and Nyquist Plot,» 2019. [En línea]. Available: https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase/bode-and-nyquist-plot/. [Último acceso: 28 marzo 2019].
- [94] Poon, C. y Bhushan, B., «Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler,» *Wear 190*, 1995.
- [95] Schneider, M., Yezerska, O. y Lohrengel, M., «Anodic oxide formation on AA2024: electrochemical and microstructure investigation,» *Corrosion Engineering, Science and Technology. Volumen 43, N*° 4, 2008.
- [96] Vázquez, J., Empleo de la técnica de espectrocopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo, Valencia-España: Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [97] Barsoukov, E. y Macdonald, J., Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, New Jersey-USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Referencias

www.bdigital.ula.ve

Referencias Página 120 Reconocimiento-No comercial- Compartir igual