

PROTECCION DE ALUMINIO
POR ANODIZADO *

Dr. Vicente Vetere **

Lic. Olga Susana Eugeni ***

SERIE II, N° 325

* Trabajo realizado con subsidios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.

*** Becaria de perfeccionamiento del CONICET.

INTRODUCCION

La reacción básica del proceso de anodizado es la conversión de la superficie del aluminio o de sus aleaciones en el óxido correspondiente. Mediante este proceso se logra mejorar una serie de propiedades, entre las cuales pueden citarse:

a) Aumenta la resistencia a la corrosión: la capa de óxidos formada es muy resistente a los ambientes corrosivos, particularmente a los salinos.

b) Aumenta la adhesividad de la película de pintura: la cubierta anódica es una superficie químicamente activa para la mayoría de los esquemas de pintado.

c) Permite un posterior plaqueado: el film anódico tiene una porosidad característica que facilita el electroplaqueado posterior.

d) Mejora el aspecto: al obtenerse objetos brillantes y lustrosos mejora el aspecto estético y aumenta la resistencia a la abrasión; el brillo obtenido depende de las condiciones iniciales del metal base.

e) Mejora la aislación eléctrica: siendo el óxido de aluminio formado, un dieléctrico, se obtienen films delgados de alto poder aislante.

f) Permite la aplicación de emulsiones fotográficas, utilizando la porosidad del film.

PARTE EXPERIMENTAL

Dado que los ensayos de aptitud que se realizan actualmente sobre superficies anodizadas son empíricos, se plantean a menudo serias divergencias en los resultados, lo que

hace difícil su interpretación.

El objetivo fundamental del trabajo es idear métodos electroquímicos que permitan adoptar criterios más racionales para la evaluación de las propiedades del anodizado. El plan de trabajo de esta investigación contempla dos aspectos fundamentales: la obtención de piezas anodizadas, y los ensayos electroquímicos de las películas de óxido, a fin de verificar su comportamiento.

OBTENCION DE PIEZAS ANODIZADAS

Preparación de la superficie

Es condición necesaria que la superficie del aluminio a anodizar, se presente bien lisa y brillante, para evitar que cualquier imperfección o rayadura sea reproducida en la formación de la capa de óxido y también que se originen manchas o aureolas sobre la superficie anodizada.

La preparación de la superficie se realiza de diferentes maneras:

a) Por tratamiento mecánico

Tiene por objeto eliminar las imperfecciones físicas que no desaparecen en el tratamiento químico de decapado. Se obtienen brillos diferentes según que se emplee cepillo, poleas o pastas abrasivas. El arenado se usa cuando no interesa el aspecto decorativo. Las probetas utilizadas en nuestra experiencia (3 x 10 cm, con un espesor de 1 mm, de aluminio puro, 99,9 %) no necesitaron tratamiento mecánico porque se adquirieron pulidas.

b) Desengrasado

Se realizó por vía electrolítica, sumergiendo la probeta en hidróxido de sodio (1 %), con una corriente catódica de 0,5 amperios sobre la chapa, con lo que se obtiene una densidad de corriente de aproximadamente 10 miliamperios por cm^2 .

c) Decapado

Después de la operación de desengrasado, las piezas se lavaron y se procedió al decapado con hidróxido de sodio (20 %) a una temperatura entre 50 y 70°C, sumergiendo la probeta en la solución por breves períodos de tiempo, luego se lavó abundantemente, se neutralizó mediante breves inmersiones en ácido nítrico (10 %) y se volvió a enjuagar. Para obtener brillo especular, se puede proceder a continuación a un pulido químico o electroquímico, que consiste en sumergir la pieza en un baño de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados, a una temperatura de 110°C durante lapsos que oscilan entre 15 y 60 segundos.

Procesos de anodizado

Según sea el objetivo del anodizado, se adoptan materiales de base adecuados para los distintos baños que pueden ser usados. De acuerdo con lo citado en la bibliografía sobre el tema, los baños que se usan (con modificaciones propias, particulares en los diferentes casos) son a base de ácido crómico, de ácido oxálico y de ácido sulfúrico. Las paredes de las cubas para anodizar funcionan como cátodo.

a) Proceso con ácido sulfúrico

Se realiza utilizando una fuente de corriente continua. La solución utilizada para el baño puede variar en concentración desde 10 hasta 25 por ciento.

En las experiencias se utilizó el ácido al 20 %. Debe tenerse muy en cuenta la impureza de cloruros, cuyo contenido no debe exceder de 1 gramo/litro (en ión Cl^-). En la preparación de los baños debe incorporarse el ácido concentrado al agua, lentamente y agitando. En nuestro caso, se operó con una tensión entre 12 y 20 voltios, reduciéndola a 5-6 voltios durante la introducción y extracción de la probeta. La densidad de corriente fue de 1 a 2 amp/dm². El tiempo de anodizado osciló entre 55 y 60 segundos y la temperatura se mantuvo en 20°C.

Como fuente de corriente continua se utilizó un rectificador de 30 voltios y 5 amperios. La celda de trabajo consiste en un recipiente exterior de bronce (15 x 18 x 11 cm).

con entrada y salida de agua, que actúa como camisa. En su interior, se aloja otro recipiente construido en plomo (11 x 14 x 11 cm), que funciona como cátodo. La probeta a anodizar se coloca en un soporte construido en metal (bronce) y madera, con un resguardo de acrílico y se conecta al polo positivo de la unidad rectificadora.

b) Proceso con ácido crómico (H_2CrO_4)

Este método se diferencia del anterior en que se opera en caliente. La temperatura debe regularse entre 38 y 42°C. En las experiencias realizadas, con la misma celda de trabajo ya descrita, se utilizó solución de anhídrido crómico (Cr_2O_3) en concentración de 30-50 g/l, con agitación lenta. La tensión aplicada fue de aproximadamente 20 voltios, obteniéndose densidades de corriente entre 0,3 y 1 amp/dm². El anodizado insume un tiempo de 60 minutos.

c) Proceso con ácido oxálico

Puede trabajarse con corriente continua o alternada (en nuestras experiencias se utilizó exclusivamente continua). Se utilizó baño de ácido oxálico cristalizado (50 g/l) manteniéndose la temperatura entre 25 y 38°C. La celda opera en estas condiciones con una tensión aplicada de 25-30 voltios, con densidad de corriente de aproximadamente 1,6 Amp/cm². El proceso de anodizado con ácido oxálico se aplica cuando son necesarias películas particularmente duras, compactas, de elevado poder aislante; produce tonos amarillo pardo brillantes.

Sellado

Luego del anodizado de las piezas, se procedió a la operación de sellado, la cual se realizó sumergiéndolas durante 30 minutos en agua destilada hirviente.

PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS DE
LA PELICULA DE OXIDO

En esta etapa del trabajo se trató de idear una serie

de ensayos simples y seguros para evaluar la aptitud de la cubierta de óxido y por otro lado, para tener las primeras pautas para interpretar el mecanismo de formación y transformación de la capa anódica.

Esta serie de ensayos será completada más adelante con el estudio de la estructura cristalina del óxido.

De acuerdo con lo expresado, y teniendo en cuenta que se desea diseñar y poner a punto técnicas de medidas electroquímicas, sólo se trabajó con un tipo de anodizado (el que se obtiene utilizando como baño el ácido sulfúrico) y un solo método de sellado (con agua destilada hirviendo).

a) Preparación de la probeta

Una vez obtenidas las probetas de aluminio anodizado, selladas y sin sellar, se procedió a preparar las mismas de manera de eliminar los problemas que normalmente se generan en el borde de las mismas, a fin de que el área expuesta fuera siempre la misma en las diferentes placas.

Para lograr dicho objetivo, se procedió como se esquematiza en la figura 1, dejándose libre un círculo de 2,5 cm

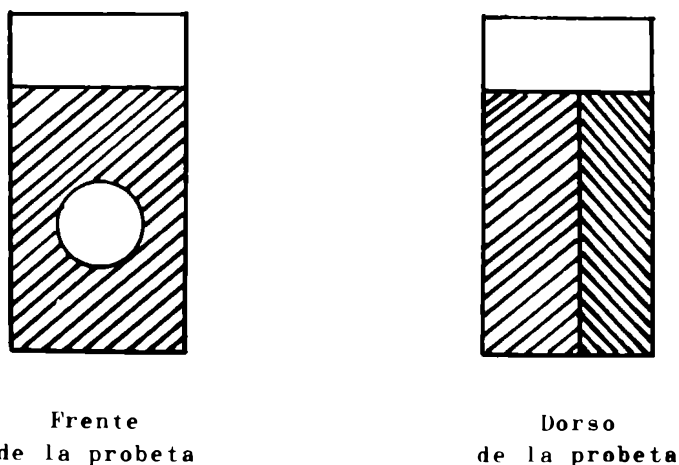


Fig. 1

de diámetro; el resto de la probeta fue cubierta con papel adhesivo, que proporcionó un cierre perfectamente hermético.

b) Medidas de potencial a circuito abierto

Las primeras medidas que se hicieron fueron de potencial a circuito abierto, sobre probetas de aluminio sin ningún tratamiento, de aluminio anodizado sin sellar y de aluminio anodizado sellado.

Para tal fin se utilizó una celda construida de Lucite, de las siguientes dimensiones: largo, 50 cm; ancho, 10 cm y altura, 10 cm.

En la figura 2 se presenta el esquema de la celda usada:

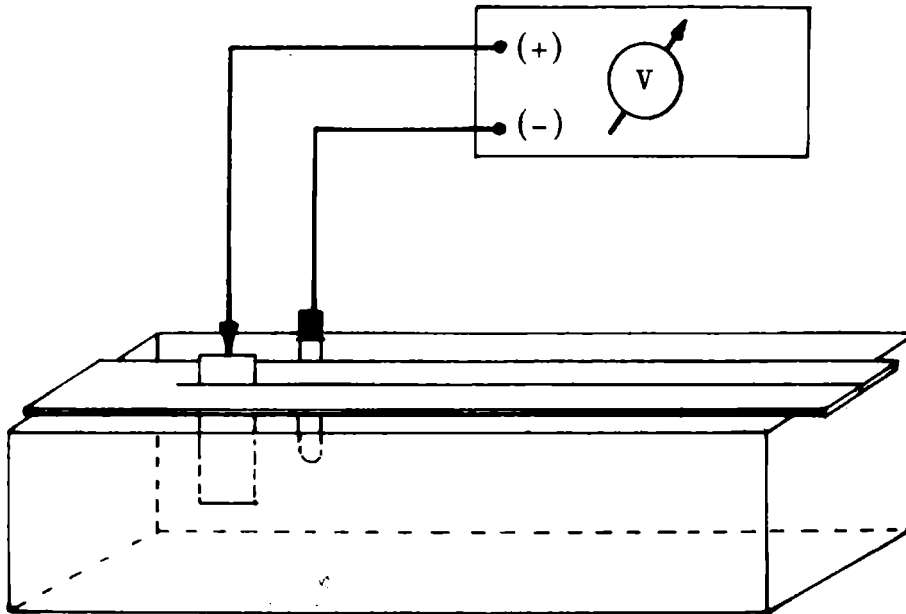


Fig. 2.- Esquema de la celda utilizada para medir potenciales a circuito abierto

Como electrolito se empleó sulfato de sodio 0,2 M. Las medidas se realizaron contra un electrodo de calomel, registrándose las mismas en un voltímetro digital de alta impedancia de entrada.

De acuerdo con los datos que se obtuvieron ensayando probetas de aluminio de los tres tipos ya indicados, puede

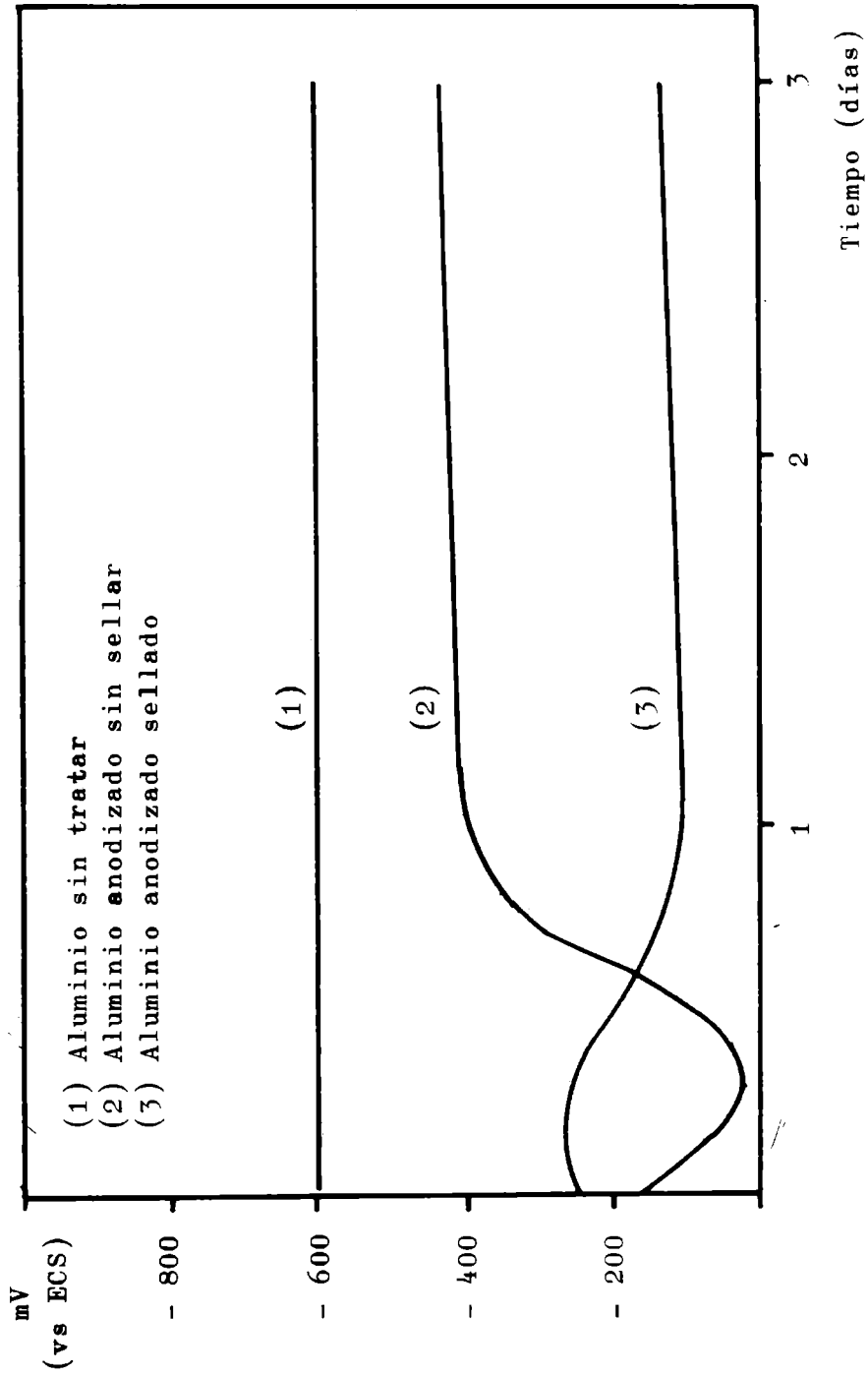


Fig. 3

Curvas características V (mV) vs t (días) de los dis-
tintos tipos de aluminio

verse que la variación del potencial a circuito abierto presenta las características que se indican en la figura 5. Como puede verse, las probetas de aluminio anodizado sin sellar, en un primer momento presentan un comportamiento más noble que las selladas. El valor del potencial a circuito abierto de las probetas anodizadas sin sellar oscila entre 0 y -200 mV, contra -200 a -400 mV para las selladas. Ello puede atribuirse al mayor espesor de la capa de óxido de las probetas de aluminio anodizado sin sellar.

Con el tiempo, dada la elevada porosidad de esta capa, el electrolito penetra y al cabo de un día de inmersión, el valor de su potencial va siendo cada vez menos noble, acercándose paulatinamente al valor del potencial del aluminio natural sin tratamiento alguno.

Los valores que figuran en la tabla I corresponden a las medidas hechas sobre probetas luego de un día de inmersión en solución de sulfato de sodio 0,2 M.

Los valores promedio al cabo de un día son los siguientes: aluminio natural sin tratamiento, $-610 \pm 6,5$ mV; anodizado sin sellar, $-426 \pm 17,6$ mV; anodizado sellado, $-204 \pm 8,85$ mV.

c) Medidas de resistencia óhmica de las probetas de los tres tipos indicados, las que fueron preparadas como ya se estableció anteriormente.

La celda fue construida también en lucite (15 cm de largo, 10 cm de ancho y 10 cm de alto) y se esquematiza en la figura 4.

El soporte de las probetas es una plancha de Lucite de 5 cm de ancho por 20 cm de largo, con dos ranuras transversales donde éstas encajan perfectamente. Todas las medidas fueron hechas contra otra probeta de aluminio natural sin tratamiento, preparada como ya se señaló, y usando un frente de conductividad para tal fin.

El puente electrolito empleado fue solución de sulfato de sodio 0,2 M (SO_4Na_2) y se obtuvieron los valores que se indican en la tabla II.

T A B L A I

Vn	Va.s.s.	Va.s.
- 615	- 400	- 215
- 600	- 390	- 218
- 618	- 445	- 200
- 598	- 415	- 190
- 615	- 495	- 190
- 627	- 428	- 210
- 605	- 450	- 200
- 610	- 440	- 210
- 615	- 429	- 215
- 621	- 430	- 190
- 613	- 435	- 195
- 600	- 400	- 215
- 610	- 400	- 200
- 600	- 410	- 210

Nota.- Los valores están dados en (mV) vs e.c.s.

Vn = potencial del aluminio natural.

Va.s.s.= potencial del aluminio anodizado sin sellar.

Va.s. = potencial del aluminio anodizado sellado.

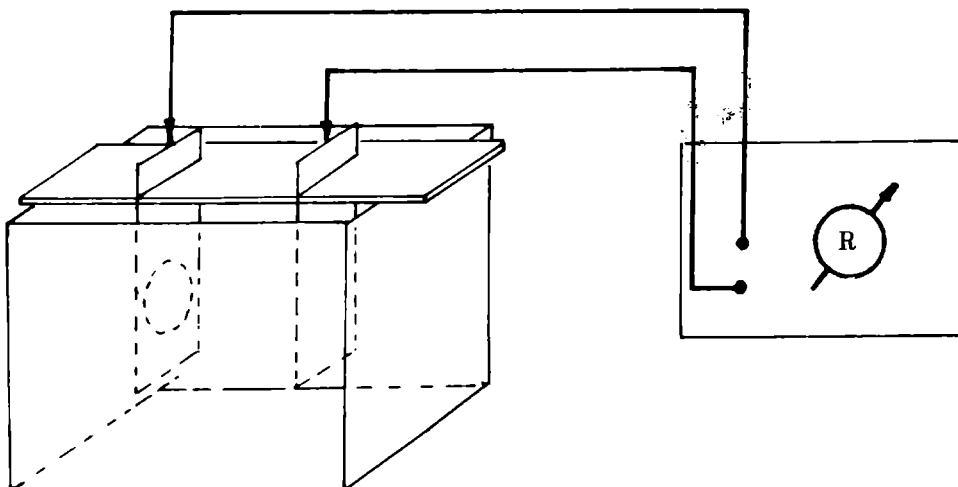


Fig. 4.- Esquema de la celda utilizada para medir resistencias ohmicas

Los valores promedio obtenidos son: aluminio natural $30 \pm 1,86 \Omega / \text{cm}^2$, anodizado sin sellar $706 \pm 74,53 \Omega / \text{cm}^2$ y anodizado sellado $6026 \pm 138,6 \Omega / \text{cm}^2$.

Coincidentemente con lo que debía esperarse, las probetas de aluminio anodizado y sellado tienen una resistencia óhmica mucho mayor que las probetas de aluminio anodizado sin sellar; éstas, a su vez, tienen una resistencia mayor que las probetas de aluminio natural sin tratamiento.

d) Ensayos galvanostáticos

Se trabaja en la celda que se indica en la figura 5.

Se sumergieron las probetas en sulfato de sodio 0,2 M y luego de distintos tiempos de contacto se imprimieron corrientes de $+ 25 \mu \text{A}$. Se dejó estabilizar el potencial y luego se hicieron las correspondientes lecturas. A continuación se aplicó una corriente de $- 25 \mu \text{A}$, repitiéndose la operación indicada.

Los valores obtenidos se indican en las tablas III y IV.

T A B L A II

$R_{A.n}$	$R_{A.a.s.s.}$	$R_{A.a.s.}$
35	800	6000
30	700	5900
27	600	6200
25	800	6500
30	600	6000
30	800	6200
32	700	5800
28	600	5900
32	600	6000
30	800	5800
28	700	5900
32	800	6000
33	800	6100
28	700	5900
30	600	6200

$R_{A.n}$ = resistencia del aluminio natural en Ω / cm^2 .

$R_{A.a.s.s.}$ = resistencia del aluminio anodizado sin sellar
 en Ω / cm^2 .

$R_{A.a.s.}$ = resistencia del aluminio anodizado sellado en
 Ω / cm^2 .

T A B L A III

ENSAYOS GALVANOSTATICOS DESPUES DE 7 HORAS DE INMERSION

V a . n .		V A . a . s . s .				V A . a . s				
+ 25	- 25	A	+ 25	A	- 25	A	+ 25	A	- 25	A
- 100	- 900		+ 5360		- 1040		+ 6420		- 1700	
0	- 1200		+ 4740		- 1430		+ 6430		- 1680	
- 200	- 700		+ 5050		- 1200		+ 6220		- 1680	
- 50	- 1000		+ 4800		- 1250		+ 6330		- 1670	
- 80	- 1150		+ 4930		- 1200		+ 6280		- 1720	
- 20	- 1000		+ 4700		- 1330		+ 6190		- 1680	
- 40	1200		+ 5220		- 1080		+ 6320		- 1710	
- 150	- 800		+ 5020		- 1100		+ 6400		- 1670	
MEDIA	- 80	- 994	+ 4877		- 1204		+ 6324		- 1689	

Nota.- Los valores de V están dados en (mV) vs e.c.s.s.

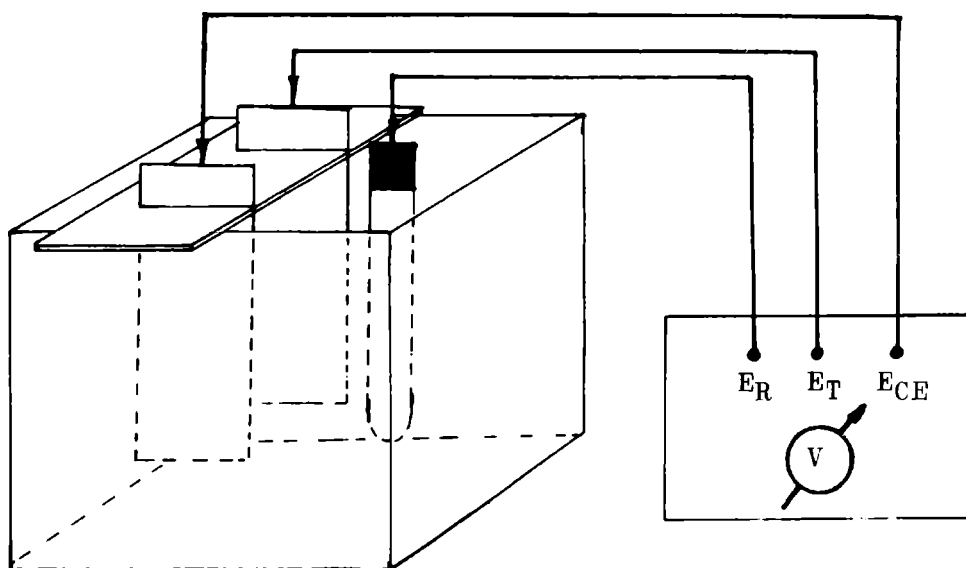


Fig. 5.- Esquema de la celda utilizada para realizar los ensayos galvanostáticos

COMENTARIO FINAL

1. Medida de potencial a circuito abierto

Dado que los potenciales finales promedio, luego de un día son, para el aluminio natural: $-610 \pm 6,5$ mV, para el aluminio anodizado sin sellar $-426 \pm 17,6$ mV y para el aluminio anodizado sellado $-204 \pm 8,85$ mV, se deduce que el método es apto para evaluar diferencias entre las distintas fases del tratamiento que sufre el aluminio desde su estado natural hasta la obtención de la pieza anodizada, perfectamente sellada, apta para servicio.

2. Medidas de resistencia óhmicas

Igual que en el caso anterior, el método es satisfac-

T A B L A IV

ENSAYO GALVANOSTATICO DESPUES DE UN DIA DE INMERSION

V a . n .		V A . a . s . s .				V A . a . s .					
+ 25	A	- 25	A	+ 25	A	- 25	A	+ 25	A	- 25	A
- 1300		- 1380		+ 4280		- 1280		+ 6940		- 3000	
- 1380		- 1420		+ 5700		- 1300		+ 6990		- 3020	
- 1290		- 1310		+ 4320		- 1270		+ 7100		- 3100	
- 1340		- 1370		+ 4680		- 1280		+ 7130		- 3250	
- 1500		- 1520		+ 4910		- 1190		+ 7240		- 3300	
- 1280		- 1330		+ 4140		- 1250		+ 6630		- 2850	
<hr/>											
MEDIA - 1348		- 1388		+ 4672		- 1262		+ 7005		- 3087	

Nota.- Los valores de V están dados en (mV) vs e.c.s.

torio puesto que los valores medios de resistencia son: para el aluminio natural, $300 \pm 2 \Omega/\text{cm}^2$, para el aluminio anodizado sin sellar, $700 \pm 74 \Omega/\text{cm}^2$ y para el aluminio anodizado sellado $6025 \pm 140 \Omega/\text{cm}^2$.

3. Medidas galvanostáticas

Como en los casos anteriores el resultado es satisfactorio ya que los valores promedio son, para los distintos tipos de probetas, los siguientes:

	+ 25 μ A	- 25 μ A	Δ [mV]
Aluminio natural ...	- 1348 mV	- 1388 mV	- 40 mV
Aluminio anodizado sin sellar	- 4672 mV	- 1262 mV	- 3410 mV
Aluminio anodizado sellado	- 7005 mV	- 3087 mV	- 3918 mV

De los resultados obtenidos se concluye que las técnicas electroquímicas consideradas son lo suficientemente alentadoras como para pensar en una futura normalización de las mismas, con el objeto de evaluar la aptitud del anodizado.