

Evaluación de la corrosión de la aleación de aluminio 6063 protegida mediante el proceso de anodizado duro

W. Aperador^{1*}, G. H. Neira², J. H. Bautista- Ruiz^{3*}

¹Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada Bogotá- Colombia. * wiapcb@yahoo.es

²Escuela de Ingeniería Civil, Universidad ICESEI, Cali, Colombia.

³Universidad Francisco de Paula Santander, Avenida Gran Colombia No. 12E - 96. B. Colsag. San José de Cúcuta. Norte de Santander.

* g.ing.materiales@gmail.com

Fecha de recepción del artículo: 03/08/2012 Fecha de aceptación del artículo: 08/08/2012

Resumen

El propósito de este trabajo es presentar las propiedades frente a la corrosión de la aleación de aluminio 6063 mediante el proceso de anodizado duro. En la obtención del recubrimiento se tienen como variables el tiempo de inmersión en el baño de ácido sulfúrico al 15% en peso a una temperatura de 0 ± 3 °C (20, 50 y 80 minutos) y la densidad de corriente (2,7; 4 y 5 A/dm²). El rango de espesores obtenidos va desde 23,3 hasta 125,5 micrómetros. Se midieron las microdurezas a la aleación y a los anodizados, obteniendo que con el proceso de anodizado duro, se alcanza una microdureza de hasta cinco veces el valor de la aleación sin recubrir. Para evaluar el comportamiento a la corrosión, se realizaron las pruebas de curvas de polarización (Tafel) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) sobre probetas de área superficial de 1 cm².

Palabras claves

Anodizado duro, tiempo de inmersión, densidad de corriente, espesor de capa, microdureza, curvas de polarización, EIS.

Abstract

The purpose of this work is show the properties against the corrosion of the aluminum alloy 6063 by means of the process of hard anodizing. In the obtaining of the coating they are had as variable

the time of immersion in the sulfuric acid bath 15% in weight to a temperature of 0 ± 3 °C (20, 50 and 80 minutes) and the density of current (2.7, 4 and 5 A/dm²). The rank of obtained thicknesses goes from 23.3 to 125.5 micrometers. The micro-hardness to the alloy and the hard anodizing were obtaining that with the process of hard anodizing, are reached a micro-hardness of up to five (5) times the value of the alloy without coating. In order to evaluate the behavior to the corrosion the tests of curves of polarization (Tafel) and EIS (Spectroscopy of Impedance Electrochemistry) with samples of surfaces area of 1 cm².

Keywords

Hard Anodizing, time of immersion, density of current, thickness of layer, micro hardness, curves of polarization (Tafel), EIS.

Introducción

El aluminio es el metal más abundante sobre la superficie terrestre. Se caracteriza por ser un metal altamente activo con el medio, pero también por generar una película de óxido (Al₂O₃ - Alúmina) en la superficie que lo protege del medio. Esta se caracteriza por ser uniforme, continua y estable, debido a que se encuentra en estado de mínima energía, lo cual es de suma importancia para proteger al aluminio frente a la corrosión. Además, esa película es porosa y muy blanda, lo

cual no permite aplicaciones ingenieriles, como en maquinaria o materiales que estén bajo esfuerzos que produzcan fricción o abrasión. Por tanto, se han investigado diferentes métodos para conseguir que el aluminio cumpla con estas propiedades (Camargo, 2006), (Giraldo, 2003). La oxidación anódica o normalmente conocida como anodizado, ayuda a controlar la porosidad de la película pero no aumenta la dureza, mientras que el anodizado duro ha sido el método más adecuado para obtener estas propiedades mecánicas tan solicitadas (Thompson, 1983) (Gorman, 2003).

El anodizado duro es un material que ha sustituido a los aceros y otros materiales en muchas aplicaciones, tales como en componentes para bombas, en donde debe resistir el contacto con arena y otros fluidos abrasivos; en componentes para automóviles como pistones y cilindros, en donde además de mejorar la resistencia al desgaste, provee resistencia a la corrosión; en poleas en donde se le prefiere sobre las fundiciones grises por su bajo peso, entre muchas otras. Tan solo en la industria automotriz, el uso del anodizado duro, permitió que el contenido total de partes de aluminio en un vehículo se incrementara en un 110%, desde 1991. Pese a esto, a nivel nacional la utilización más común que se da al anodizado es a nivel arquitectónico, mientras que el uso del anodizado duro se ve reducido tan solo a la protección de ollas (Fratila, 2002), (Metal Handbook, 1985).

En el presente trabajo se realizó el proceso de anodizado duro, presentando las mejoras que se obtienen en las propiedades a la corrosión y al desgaste de la aleación de aluminio 6063 en un baño de ácido sulfúrico (Valencia, 2003).

1. Desarrollo experimental

1.1 Probetas

La cantidad de probetas está relacionada con las variables de entrada que se tuvieron en cuenta. Las variables de entrada fueron: Tiempo de inmersión y la densidad de corriente; para cada una se tuvieron tres valores. Por tanto, son nueve probetas que se

recubrieron, adicionalmente el sustrato de aluminio sin recubrimiento.

1.2 Pretratamiento

Desengrase. Se realizó en la solución comercial de referencia SC-66 a una concentración de 20 g/l por un tiempo de 10 minutos, a una temperatura de 46 ± 2 °C. Éste es un químico adecuado para el proceso, suministrado por la empresa Polikem S.A de Medellín-Colombia.

Decapado. Se realizó durante un minuto, en una solución de hidróxido de sodio (NaOH), a una concentración de 50 g/l (Giraldo, 2003), a una temperatura 52 ± 2 °C.

Neutralizado. Se realizó durante un minuto en ácido nítrico (HNO₃), a una concentración 10% v/v.

Entre cada proceso se realizó un enjuague respectivo con agua bidestilada, durante un tiempo de tres minutos.

1.3 Tratamiento

Para el proceso de anodizado duro se tomó como referencia el proceso Martin Hard Coat (MHC) (Giraldo, 2003). La concentración del ácido sulfúrico del electrolito fue de 15% en peso y 85% en peso de agua. El sistema de agitación utilizado fue aire. La temperatura fue de 0 ± 3 °C, la cual se controló a través de un termómetro digital. Los cátodos utilizados fueron de aluminio de la aleación 6063. La relación ánodo-cátodo estuvo entre 1:1 a 2:1 y la distancia entre ánodo-cátodo fue de 10 cm. El proceso MHC se realiza con una duración de 80 minutos y $2,7$ A/dm². Para efectos de análisis en el comportamiento del anodizado duro, se tomaron los siguientes tiempos de inmersión (t) (20, 50 y 80 minutos) y densidades de corriente (r) (2,7, 4 y 5 A/dm²).

1.4 Sellado

El proceso de sellado se llevó a cabo en frío. Se realizó con la solución comercial denominada

friofix, a una concentración de 4 g/l, a temperatura ambiente, durante un tiempo de 10 minutos; éste es un producto suministrado por Polikem S.A de Medellín. Además en sellado hidrotérmico en agua destilada a 98 ± 2 °C, por un tiempo de 30 minutos.

El proceso de sellado en el anodizado duro no es considerable y no es necesario, ya que los poros que se producen son de muy bajo diámetro comparado con el anodizado comercial. En el anodizado duro no se evalúa la calidad del sellado.

1.5 Pruebas realizadas

Para la medición de la capa se utilizó un equipo Marca Elcometer Instruments Ltd. Model No. 300FNP-23 y para las pruebas de microdureza un equipo marca Wilson Instruments An Instron Company, model 401 MVD, Knoop/vickers tester, S/N VD450, system ID 400KVQ6791. Power 110/220 VAC, 50/60 Hz, 60 VA, peso de 36 kg. Para la medición de la microdureza Vickers no hubo necesidad de realizar ningún tratamiento mecánico a las probetas; se utilizó el microdurómetro HV serie 1000. Para hallar una medida de la microdureza se realizaron tres medidas con una carga de 4,9035 Newton; obtenidas estas medidas se realizó un promedio de las mismas.

La caracterización electroquímica de los anodizados, se llevó a cabo obteniendo curvas de polarización. Las pruebas se realizaron en una celda compuesta por tres electrodos: un electrodo de trabajo (probetas) con un área expuesta de 1 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de alambre de platino; se empleó una solución de NaCl al 3,5%, preparada con agua destilada. La amplitud de la señal sinusoidal utilizada fue de 10 mV. Las curvas de polarización se obtuvieron con una velocidad de escaneo de 0,5 mV/s; un periodo de muestreo 0,2s, un voltaje inicial de -0,25 V y un voltaje final de 1V, con un área de exposición de 1 cm². Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0.1 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV.

2. Resultados

2.1 Espesor de capa

Se midió según la norma ASTM B 244-97 (Reapproved, 2002). En la Tabla 1 se muestran los espesores de capa obtenidos:

Tabla 1. Espesor de capa del anodizado duro.

Probeta No. (t;r)	Espesor de capa (µm)
1 – 80;5	124.780
2 – 20;4	23.775
3 – 80;4	89.360
4 – 50;4	65.650
5 – 50;2,7	49.535
6 – 50;5	85.415
7 – 20;2,7	23.140
8 – 20;5	38.035
9 – 80;2,7	72.865

2.2 Microdureza

La prueba de microdureza se midió según la norma ASTM E 384-05. Las pruebas de microdureza Vickers son un método apropiado en el marco de este análisis, dado que puede obtenerse con certeza el valor de microdureza del recubrimiento y no el del sustrato (Fratila, 2002). En la Tabla 2 se muestran las microdurezas obtenidas:

Tabla 2. Microdurezas del anodizado duro.

Probeta No. (t;r)	Microdureza (Vickers)
Al sin recubrir	86,48
1 – 80;5	224,78
2 – 20;4	185,57
3 – 80;4	368,18
4 – 50;4	423,73
5 – 50;2,7	394,33
6 – 50;5	341,85
7 – 20;2,7	209,56
8 – 20;5	315,58
9 – 80;2,7	389,11

2.3 Curvas de polarización (Tafel)

Los resultados de las curvas de polarización se muestran en la Figura 1 y en la Tabla 3.

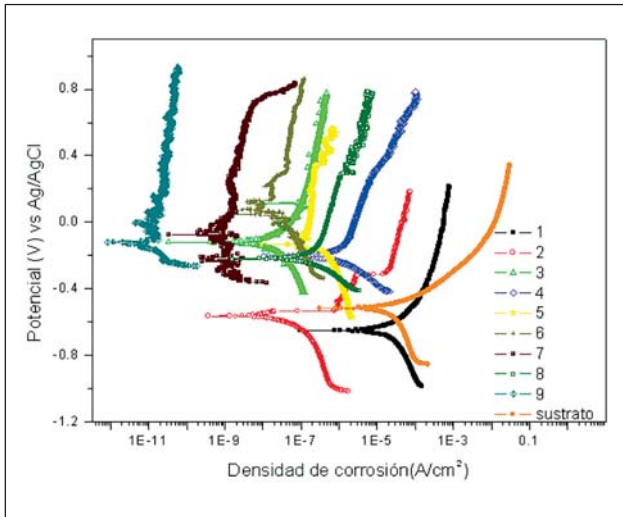


Figura 1. Curvas de polarización (Tafel).

Tabla 3. Densidades de corrosión (I_{corr} (A)).

Probeta No. (t;r)	I_{corr} (A)
9 – 80;2,7	2.22×10^{-11}
7 – 20;2,7	4.12×10^{-09}
6 – 50;5	1.38×10^{-08}
2 – 20;4	4.84×10^{-08}
3 – 80;4	1.44×10^{-07}
8 – 20;5	3.67×10^{-07}
5 – 50;2,7	7.31×10^{-07}
4 – 50;4	1.75×10^{-06}
Al sin recubrir	3.60×10^{-05}
1 – 80;5	90.90
	10^{-04}

2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El método de impedancia permite deducir el comportamiento de la interfaz metal solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar. En la Figura 2 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos.

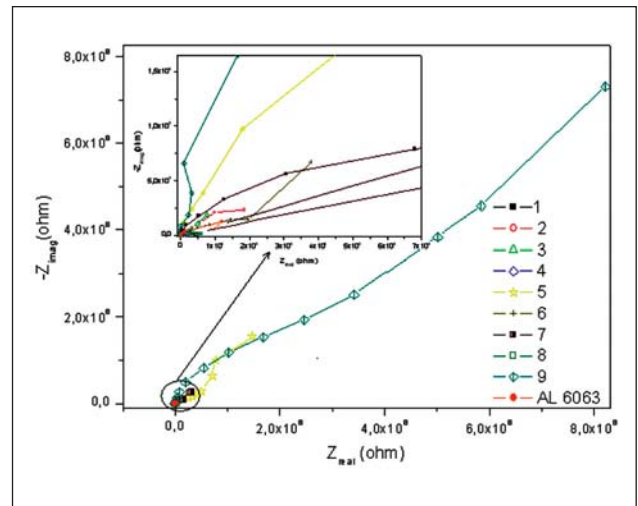


Figura 2. Diagrama de Nyquist.

Tabla 4. Resistencias a la polarización (R_p (Ohm-cm²)).

Probeta No. (t;r)	R_p (Ohm-cm ²)
9 – 80;2,7	$5,06 \times 10^9$
7 – 20;2,7	$1,14 \times 10^8$
6 – 50;5	$4,71 \times 10^6$
3 – 80;4	$2,95 \times 10^6$
2 – 20;4	$7,57 \times 10^5$
5 – 50;2,7	$3,50 \times 10^5$
8 – 20;5	$2,13 \times 10^5$
4 – 50;4	$4,72 \times 10^4$
1 – 80;5	$2,10 \times 10^3$
Al sin recubrir	$1,40 \times 10^3$

3. Análisis de resultados

Haciendo el análisis de los espesores de capa, frente a la densidad de corriente (Figura 3), se presenta que a mayor densidad de corriente, mayor espesor del recubrimiento. Tiende a un comportamiento exponencial positivo, aunque a los 50 minutos tiende a ser lineal. Según el análisis del espesor vs. tiempo de inmersión (Figura 4), se encuentra que a mayor tiempo de inmersión mayor espesor de capa; muestran una tendencia lineal, aunque a una densidad de 4 A/dm^2 , tiende a ser semiparabólico; decrece la pendiente después de los 50 minutos.

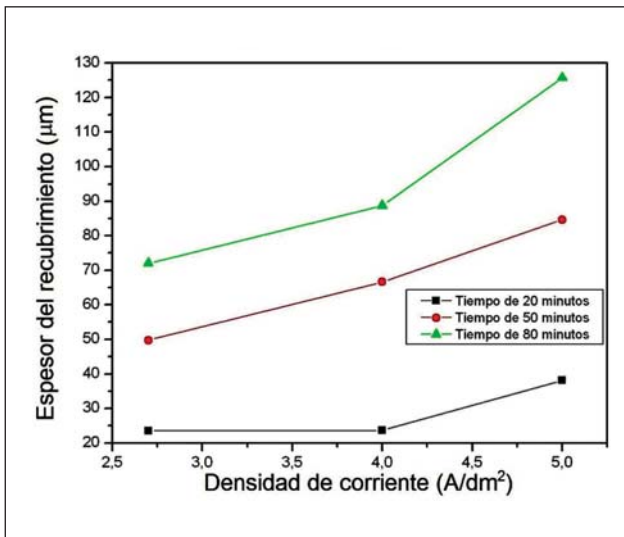


Figura 3. Espesor de capa vs. Densidad de corriente.

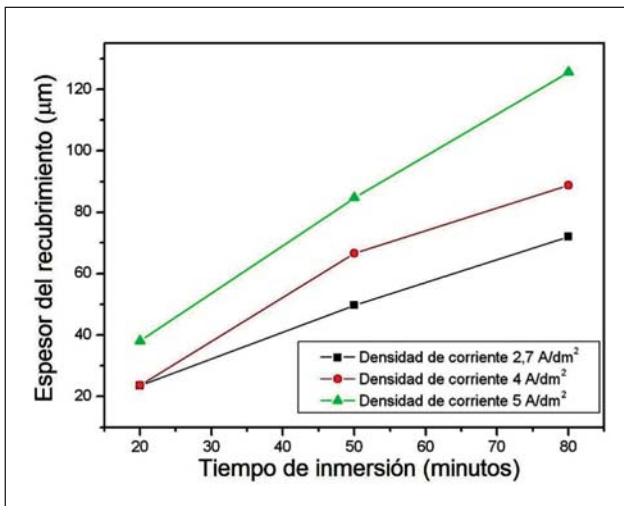


Figura 4. Espesor de capa vs. Tiempo de inmersión.

De acuerdo con las Figuras 3 y 4, no muestran una interacción significativa, por tanto se pueden analizar los efectos independientemente. Se planteó un experimento factorial sin interacción, el cual cumple

con el supuesto de normalidad y homogeneidad. En el análisis de varianza (anova) (Tabla 5), se observa que el aporte de lo controlado en la investigación es del 96%; también muestra que hay diferencias significativas entre los tres tiempos de inmersión e igualmente entre las tres densidades de corriente. Se realizó una prueba post anova de tukey para determinar entre quienes hay dicha diferencia.

Tabla 5. Análisis de varianza (Anova)

Fuente	Espesor		
	Suma de cuadrados	F	Significación
Modelo	8682.0	23,803	0,005
Densidad	1829.92	10,034	0,028
Tiempo	6852.14	37,571	0,003
Error	364.75		
Total corregido	9046.81		

$$R^2 = 0.960$$

De acuerdo a los resultados dados por la prueba de post anova de tukey, muestra que no ha diferencias estadísticas en el espesor entre las densidades de corriente de 2,7 y 4 A/dm² y entre 4 y 5 A/dm². Con respecto al tiempo, nos indica que si hay diferencias en cada uno de los tiempos (Tabla 6).

El comportamiento de la microdureza sigue una parábola en donde presenta un máximo de 425 vickers, alrededor de las 65 micras; después de esto decrece la microdureza (Figura 5), indicando que el espesor no es proporcional a la microdureza. Y además en sistemas ternarios la variación es más pronunciada en promedio de la microdureza (ej. la desviación estándar) (Valencia, 2003).

Tabla 6. Prueba post anova de Tukey.

r	Espesor		T	Espesor		
	1	2		1	2	3
2.7	48.51		20	28.32		
4	59.6	59.6	50		66.86	
5		82.74	80			95.67

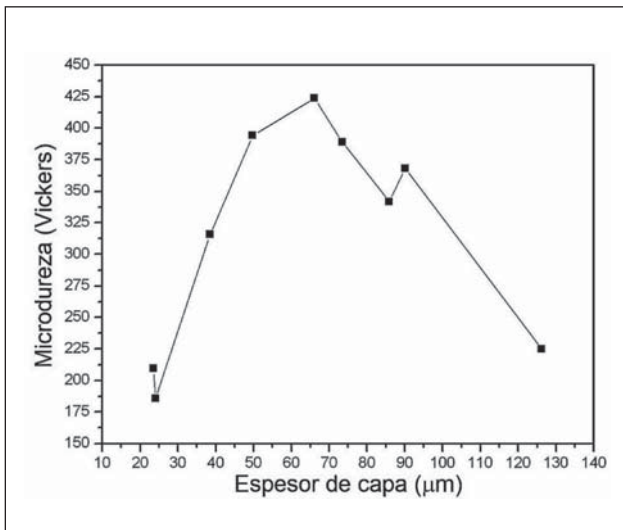


Figura 5. Comportamiento de la microdureza vs. el espesor de capa

La (Figura 6) muestra que hay interacción entre los factores tiempo y densidad. Como no se realizó repetición del experimento, no es posible estimar el error y por eso no es viable hacer anova. Por lo cual el análisis solo es posible realizarlo por medio de este gráfico de interacción, el cual dice que:

- Cuando la densidad es 2,7 (A/dm^2) y los tiempos de inmersión aumentan de 20 minutos a 50 minutos, la variable microdureza aumenta de 209 a 394 Vickers, y disminuye a 389 Vickers a medida que aumentó de 50 a 80 (min).
- Cuando la densidad es 4 (A/dm^2) y los tiempos de inmersión aumentan de 20 minutos a 50 minutos, la variable microdureza aumenta de 185 a 423 (Vickers); luego disminuye a 368 a medida que aumentó el tiempo de 50 a 80 (min).
- Cuando la densidad es 5 (A/dm^2), se tienen los menores valores de microdureza para los tiempos 50 y 80 min. Se observa que la microdureza aumenta un poco cuando se pasa de 20 a 50 min de tiempo de inmersión de 315 a 341 Vickers, y disminuye a 224 Vickers a medida que aumenta de 50 a 80 (min).

A mayor densidad de corriente menor microdureza y mayor es la caída después de los 50 minutos de inmersión. Incrementando la densidad de corriente se presenta mayor incremento en el espesor de capa,

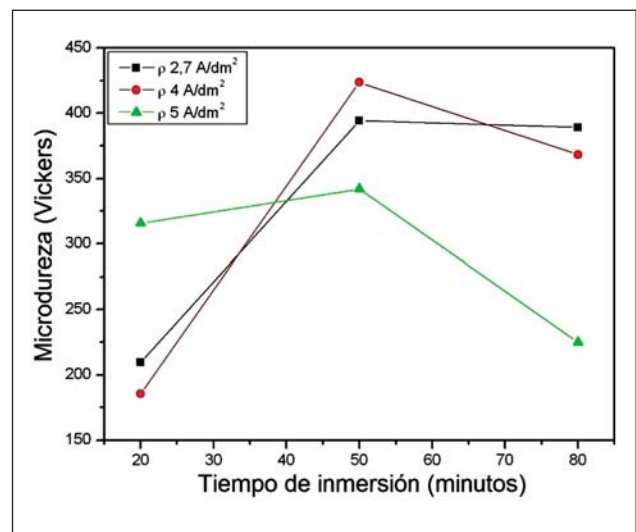


Figura 6. Gráfico de interacción de la microdureza.

mayor voltaje y consecuentemente mayor calor de formación. Esos efectos pueden generar amplios gradientes en la temperatura del electrolito y en la composición a lo largo de las paredes del poro con efectos posiblemente favorables en la disolución del óxido y la adsorción de iones sulfato en las paredes del poro (Gorman, 2003). Además esto causa que se acelere las reacciones en la interfase del sustrato/óxido y consecuentemente aparezcan los defectos. Esos defectos hacen disminuir la microdureza del anodizado (Fratila, 2002). Los mejores valores de microdureza se obtienen a 50 minutos de proceso.

En la Figura 7 se muestra una micrografía de SEM a 750X de la probeta 4 (50 minutos y 4 A/dm^2); la microestructura del anodizado duro que se puede observar es columnar, la cual corresponde a la capa porosa. Los poros se presentan por secciones y no a lo largo completamente de las columnas; esto indica que los poros no están conectados desde la superficie hasta la capa barrera, lo cual es favorable en la resistencia a la corrosión principalmente, ya que no facilitará el paso de los iones por el recubrimiento. Debido a lo anterior, no es necesario sellar la capa de anodizado por la poca porosidad presente y la falta de conectividad de los poros entre sí. Las columnas tienden a desviarse y a unirse entre sí; esto hace que la capa sea más compacta y puede deberse a la distribución de la corriente. La capa

barrera no se alcanza a observar a este aumento, ya que está alrededor de los 12 nanómetros. Además, se ha medido el espesor del recubrimiento, lo cual corrobora la prueba de espesor de capa que se realizó, ya que daba $65,25 \mu\text{m}$ y con SEM $67,27 \mu\text{m}$. Además, se observa que la interfase entre sustrato-recubrimiento es continua, debido a que es un proceso de conversión; por tanto la adherencia es buena. Los otros recubrimientos muestran el mismo comportamiento.

En la Figura 8 se muestra la morfología del anodizado duro, la cual corresponde a una estructura poligonal, con poros pequeños distribuidos sobre la superficie.

Para el análisis de las curvas de polarización Tafel, se muestra que hay interacción entre los factores tiempo y densidad. Por tanto, para el análisis respectivo, se mantiene constante el tiempo de inmersión y se comparan las densidades de corriente (Figuras 9 a 11).

A un tiempo de 20 minutos, se obtienen mayores resistencias a la corrosión a menores densidades de corriente utilizadas en el proceso de formación del recubrimiento, para una densidad de 5 A/dm^2 , la corriente de corrosión fue de $3,67 \times 10^{-7} \text{ A}$. de 4 A/dm^2 fue de $4,84 \times 10^{-8} \text{ A}$ y de $2,7 \text{ A/dm}^2$ fue de $4,12 \times 10^{-9} \text{ A}$. Disminuye 10 A/cm^2 aproximadamente por cada 1 A/dm^2 . Se presenta un disminución de aproximadamente entre $100-10000 \text{ A}$ con respecto a la aleación sin recubrimiento ($3,60 \times 10^{-5} \text{ A}$).

A un tiempo de 50 minutos, también una densidad de corriente de proceso de $2,7 \text{ A/dm}^2$ la densidad de corrosión es de $7,31 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$; tiene menor I_{corr} que la de 4 A/dm^2 , donde la I_{corr} es de $1,75 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ aunque en este caso la de 5 A/dm^2 la I_{corr} es de $1,38 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, en donde supera a las anteriores. En este tiempo se presenta una disminución aproximadamente entre $10-1000 \text{ A}$ con respecto al del material base $3,60 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

A un tiempo de inmersión de 80 minutos, se presenta una gran variación al cambiar la densidad

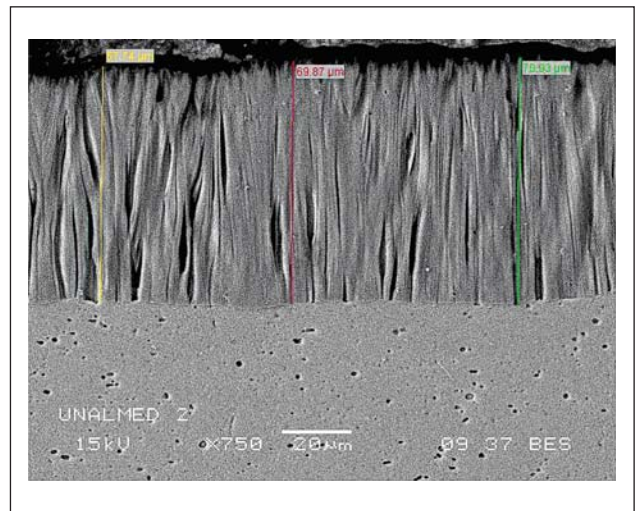


Figura 7. Micrografía (750X) de la probeta obtenida a 50 minutos y 4 A/dm^2 .



Figura 8. Microfotografía en el estereoscopio.

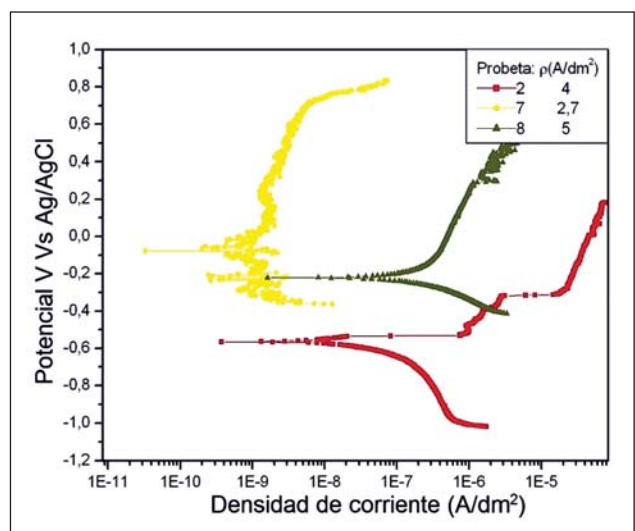


Figura 9. Curvas de polarización (Tafel). Comportamiento de las densidades de corriente a un tiempo constante de 20 minutos.

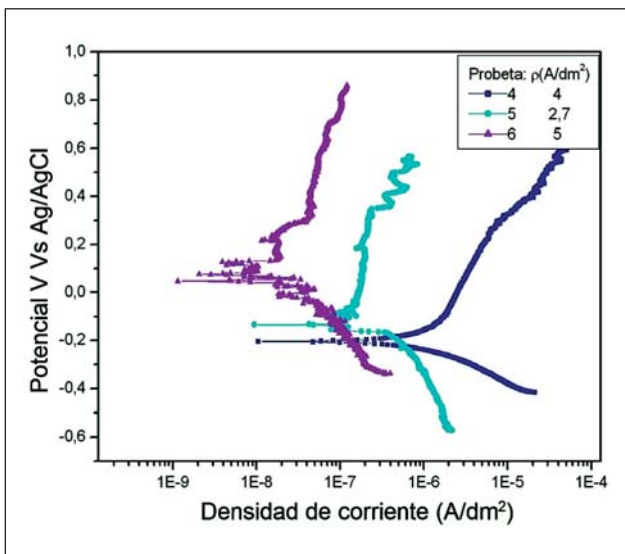


Figura 10. Curvas de polarización (Tafel), comportamiento de las densidades de corriente a un tiempo constante de 50 minutos.

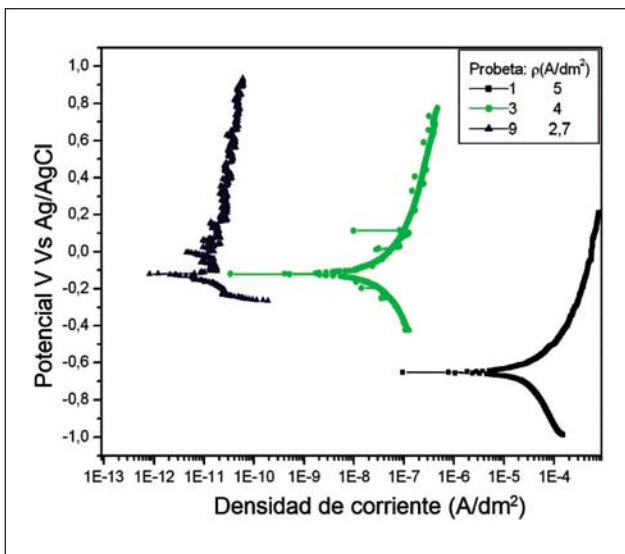


Figura 11. Curvas de polarización Tafel del comportamiento de las densidades de corriente, a un tiempo constante de 80 minutos.

de corriente; aproximadamente en cada una de ellas varían 4 órdenes de magnitud. La de 2,7 A/dm² la I_{corr} es $2,22 \times 10^{-11}$ A/cm², para 4 A/dm² la I_{corr} es $1,44 \times 10^{-7}$ A/cm² y la de 5 A/dm² la I_{corr} es $1,90 \times 10^{-4}$ A/cm². En este caso corrobora lo del tiempo a 20 minutos, donde a menor densidad de corriente, menor I_{corr} , mejor comportamiento

a la corrosión. En este tiempo se presenta una disminución de hasta 6 órdenes de magnitud (1000000 A) con respecto al sustrato sin recubrir, aunque la de mayor densidad 5 A/dm² presenta menor densidad de corriente de corrosión $1,90 \times 10^{-4}$ A/cm² a la del material base ($3,60 \times 10^{-5}$ A/cm²).

De acuerdo a lo anterior, se presenta que a menores densidades de corriente y a mayores tiempos de inmersión utilizadas en la obtención del recubrimiento anódico, presenta una mejor resistencia a la corrosión, teniendo menores I_{corr} ; el único valor que no sigue este comportamiento es la de 50 minutos y 5 A/dm².

Los datos arrojados por EIS son comúnmente analizados por medio de un circuito equivalente, el cual modela lo que está sucediendo en el sistema medido. La mayoría de los elementos de los circuitos en el modelo son elementos eléctricos comunes tales como: resistores, capacitores o condensadores e inductores. La mayoría de los modelos contienen un resistor que simula la resistencia de la solución (Fratila, 2002).

En la probeta uno (Figura 11), con resistencia a la polarización de $2,10 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, es similar a la del sustrato sin recubrimiento $1,40 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Se presentan tres resistencias: la de la solución, la de la capa porosa y la de la capa barrera. Aunque la resistencia de la capa porosa es pequeña ($367,7 \Omega$), los iones tienen que pasar un pico alto para seguir a la capa barrera; ésta tiene mayor resistencia (1558Ω), pero es muy bajo el pico comparado con el anterior, lo que con lleva a que pueden pasar más fácilmente los iones; por tanto esta probeta tiene muy baja resistencia a la corrosión, lo cual corrobora los resultados de las curvas de polarización Tafel ($1,90 \times 10^{-4}$ A/cm²). Lo importante de estas gráficas es que muestran que el punto crítico de está probeta, con respecto a la corrosión, está en que es muy poca la resistencia que ofrece después de la capa porosa. Hay que tener en cuenta que esta probeta tiene un espesor de $125,5$ micrómetros; el más alto, por ende no significa que a mayor espesor de recubrimiento, mejor comportamiento a la corrosión.

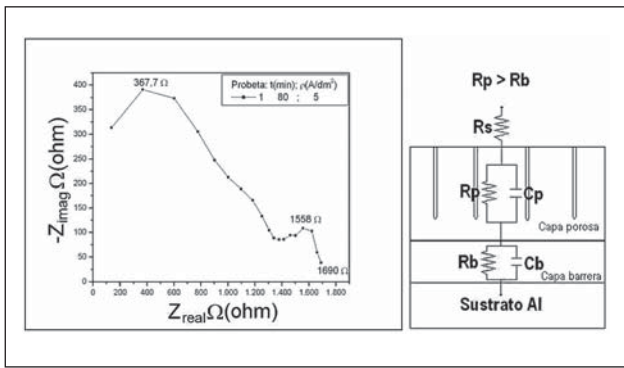


Figura 12. Diagrama de Nyquist de la probeta 1, con su respectivo circuito que lo representa.

En la probeta dos (Figura 13), se presentan también tres resistencias (solución, capa porosa, capa barrera) como en la probeta 1, aunque en esta se presentan resistencias superiores y al contrario de la anterior, la resistencia de la capa barrera es superior a la de la capa porosa. Ello significa que los iones al pasar la capa porosa (22827 Ω), encontrarán un mayor impedimento para lograr llegar al sustrato (99242 Ω). También hay otra diferencia con la anterior: el circuito de la probeta 1, al pasar la resistencia de la capa porosa se cierra y se vuelve a abrir, dándole “opción” a los iones de escoger otra vez entre capacitor o resistencia. En cambio en esta, al pasar la resistencia de la capa porosa no se cierra sino que sigue de una la resistencia de la capa barrera; por eso se ve el cambio de la pendiente en la primera parte. Esta probeta tiene 23,927 micras, a pesar de su espesor tan pequeño tiene una buena resistencia a la corrosión.

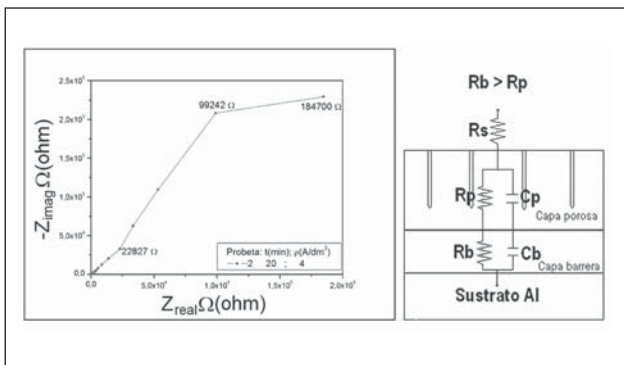


Figura 13. Diagrama de Nyquist de la probeta 2, con su respectivo circuito que lo representa.

En la probeta tres (Figura 14), con una resistencia a la polarización de $2,95 \times 10^6 \Omega\text{-cm}^2$, se presenta un nuevo comportamiento, donde solo se presenta una resistencia que corresponde a la solución y una impedancia de Warburg y funciona como un inductor, donde la impedancia de un inductor se incrementa a medida que la frecuencia crece ($Z=j\omega L$, donde ω es la frecuencia y Z la impedancia; son directamente proporcionales). Esto es totalmente lo contrario a un capacitor, donde la impedancia de un capacitor ($Z=1/j\omega C$, donde C es el capacitor), disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Cabe anotar que la resistencia es independiente de la frecuencia ($Z=R$); esto nos ayuda a entender que los iones “prefirieron” penetrar al sustrato por el inductor, debido a que a medida que aumenta la frecuencia, pueden ingresar más iones; aunque lo que realmente hace, es no dejarlos pasar al sustrato, sino acumularlos debido a su alta frecuencia que puede llegar. Por tanto, la resistencia a la polarización crece en grandes proporciones; esta capacidad depende del espesor de capa; en este caso la probeta tiene 89,769 micrómetros, lo cual es un espesor alto. Esa impedancia de Warburg puede deberse a que la capa porosa por su alto espesor, se ha fragilizado y permite el paso de los iones inicialmente con facilidad, pero al penetrar y llegar a la capa barrera, se le dificulta y lo que hace es acumularlos. Aquí la resistencia es muy pequeña, casi no influye en el comportamiento corrosivo (Zhao, 2008).

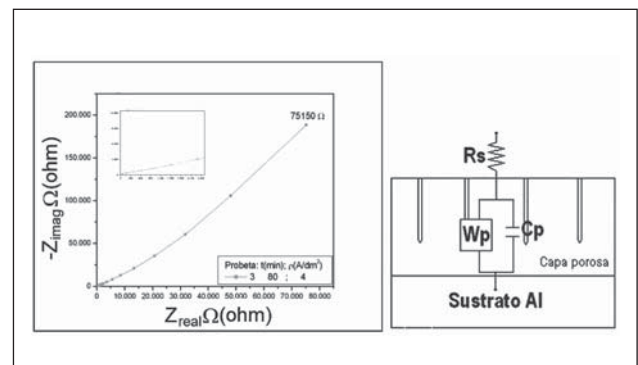


Figura 14. Diagrama de Nyquist de la probeta 3 con su respectivo circuito que lo representa.

En la probeta 4 (Figura 15), también se presenta la impedancia de Warburg, aunque en esta ocasión se

presenta en la capa barrera. Las resistencias de la solución y de la capa porosa marcan el semicírculo que aparece ahí; después cumple su función el inductor, que se indica con un incremento en el valor de la resistencia. La resistencia a la polarización es de $4,72 \times 10^4 \Omega\text{-cm}^2$, un poco superior a la del sustrato ($1,40 \times 10^3 \Omega$).

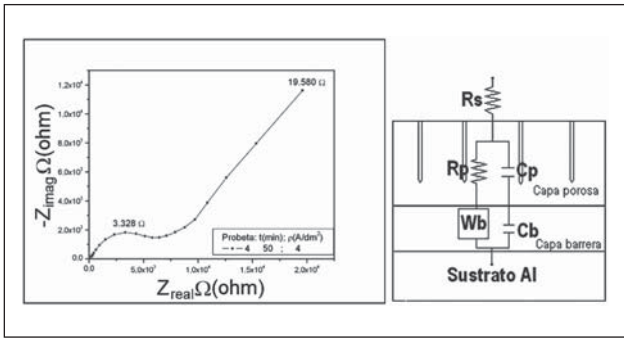


Figura 15. Diagrama de Nyquist de la probeta 4 con su respectivo circuito que lo representa.

En la probeta 5 (Figura 16), con una resistencia a la polarización de $3,50 \times 10^5 \Omega\text{-cm}^2$, aparecen tres resistencias (solución, capa porosa, capa barrera). Una de las características es que no se forma ningún semicírculo completo, sino que vuelve a aumentar. En el circuito se esquematiza, dejando las dos resistencias juntas en paralelo; no se cierra una resistencia y se abre otra, sino que las dos están a la vez; por tanto, si los iones empiezan a pasar por la R_p , deben también pasar por R_b , no puede irse por C_b ; ese conlleva que se tenga mayor resistencia al paso de los iones.

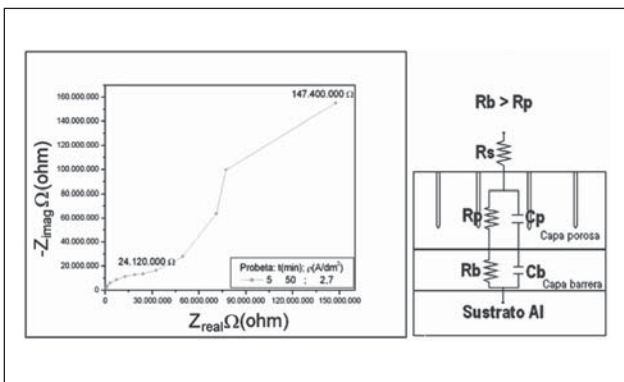


Figura 16. Diagrama de Nyquist de la probeta 5 con su respectivo circuito que lo representa.

En la probeta 6 (Figura 17), se presenta el circuito, donde se plantea que hay dos resistencias y que la resistencia de la capa porosa forma casi el semicírculo, pero aparece una impedancia de Warburg que genera una línea recta en la gráfica. En el circuito se plantea que no se cierra después de la R_p , sino que continúa con el inductor. Esta probeta tiene de resistencia a la polarización $4,71 \times 10^6 \Omega\text{-cm}^2$ que es alta con respecto a la del sustrato, con tres órdenes de magnitud superior.

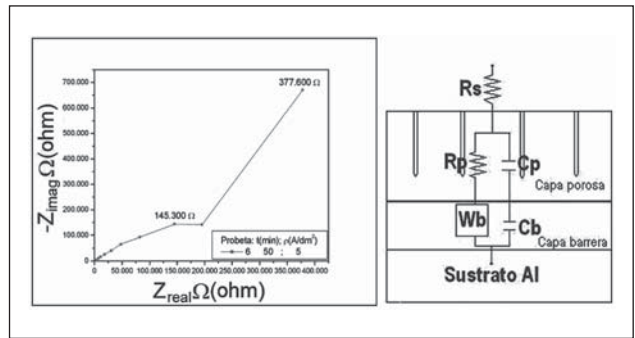


Figura 17. Diagrama de Nyquist de la probeta 6 con su respectivo circuito que lo representa.

Con respecto a la probeta 7 (Figura 18), se presenta un nuevo comportamiento, ya que aparecen casi tres semicírculos que representan a cuatro resistencias totales presentes en este caso (solución, capa de sellado, capa porosa, capa barrera). En este caso, como en algunos de los anteriores, el circuito no se cierra entre ninguna de las resistencias, sino que continúan en paralelo las tres y unidas; esto hace como anteriormente se ha mencionado, incrementar la resistencia. Esta probeta tiene de resistencia a la polarización $1,14 \times 10^8 \Omega\text{-cm}^2$; está en segundo lugar de mayor a menor. Si se compara con el sustrato, tiene cinco órdenes de magnitud superior, y a pesar de tener tan poco espesor de capa, protege en gran parte al sustrato.

En la probeta 8 (Figura 19), se presentan también cuatro resistencias y además se nota la diferencia cuando el circuito se cierra entre algunas de las resistencias. En la gráfica de la izquierda, cuando se completa el semicírculo, significa que se cierra ahí el circuito, pero se vuelve a aumentar

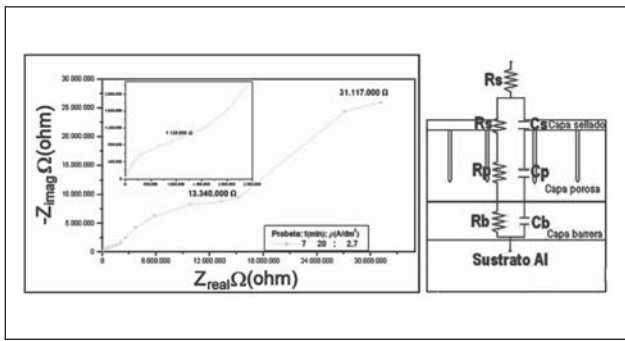


Figura 18. Diagrama de Nyquist de la probeta 7 con su respectivo circuito que lo representa.

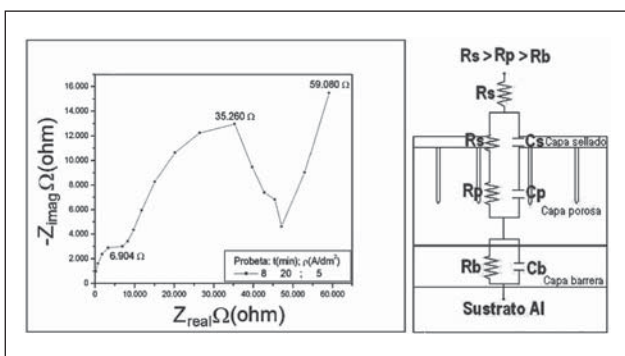


Figura 19. Diagrama de Nyquist de la probeta 8 con su respectivo circuito que lo representa.

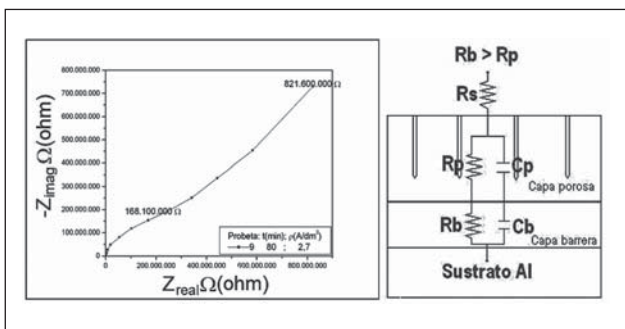


Figura 20. Diagrama de Nyquist de la probeta 9 con su respectivo circuito que lo representa.

generando otra resistencia. Esta probeta a pesar de tener cuatro resistencias, no presenta una resistencia a la polarización tan alta como la anterior. Esta tiene como R_p $2,13 \times 10^5 \Omega\text{-cm}^2$, que es alta comparada con el sustrato; son dos órdenes de magnitud.

La probeta 9 (Figura 20), presentó la mayor resistencia a la polarización con $5,06 \times 10^9 \Omega\text{-cm}^2$; son seis órdenes de magnitud con respecto al sustrato sin recubrir. Esta probeta presenta tres resistencias (Resistencia a: solución, capa porosa y capa barrera) para que los iones tengan que llegar al sustrato. La alta resistencia puede deberse a que este recubrimiento generó pocos poros por la compactación de la capa. Igual que otras probetas, el circuito no se cierra entre las resistencias.

De acuerdo al análisis de EIS y la resistencia a la polarización, se corrobora que a mayores tiempos de inmersión y a menores densidades de corriente, se obtienen los mejores comportamientos a la corrosión.

Conclusiones

A mayor densidad de corriente, mayor espesor de capa; y a mayores tiempos de inmersión, mayor espesor de capa del recubrimiento anódico duro.

La microdureza aumentó hasta 5 veces (probeta 4, a una densidad de corriente de 4 A/dm^2 y tiempo de inmersión de 50 minutos, con 423,75 vickers) la del aluminio sin recubrir, la cual presenta una microdureza de 86,48 vickers.

El comportamiento de la microdureza sigue una parábola, en donde presenta un máximo de 425 vickers alrededor de las 65 micras. Se muestra que no es proporcional y no sigue un comportamiento lineal el espesor de capa con la microdureza.

Se corrobora la estructura porosa, columnar y poligonal del anodizado duro, a través del análisis con el estereoscopio y SEM.

Todos los recubrimientos tuvieron menor I_{corr} y mayor R_p que el sustrato presentan mayor resistencia a la corrosión.

La espectroscopia de impedancia electroquímica, es una herramienta ideal para obtener en detalle la información sobre las características del anodizado duro del aluminio. Se pueden cuantificar los cambios