

**ANODIZADO DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3 EN H₂SO₄ CON ADICIONES DE
H₃BO₃**

**DUVAN GILBERTO CHACÓN BALLESTEROS
REINALDO VARGAS RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2014**

**ANODIZADO DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3 EN H₂SO₄ CON ADICIONES DE
H₃BO₃**

**DUVAN GILBERTO CHACÓN BALLESTEROS
REINALDO VARGAS RODRÍGUEZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Metalúrgico**

Directora:

Ph.D. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

Codirectora:

Ing. SUSANA ANDREA FORERO SOTOMONTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A **Dios** por darme la vida y la salud, para poder llegar a cumplir una de mis grandes metas.

A mis padres **Gilberto Chacón y Ofelia Ballesteros**, por sus enseñanzas, el amor, apoyo y motivación que desde siempre he encontrado en ellos, además todo el esfuerzo que hacen para que pueda ser una mejor persona.

A mis hermanos **Oscar y Nicolas** y demás familiares por todo su apoyo.

A mi novia **Jhenmy Barragan** quien es un motor de inspiración para mi vida.

A mis amigos **Wilmar, Juan Carlos, Giovanni, Santacoloma, Laura, Juan, Harrison, Cusy, Reinaldo, Omar, Jesus, Yeison y Henry** por su acompañamiento en mi trayectoria universitaria.

Finalmente a todos los que me colaboraron de alguna u otra forma y quizá olvidé mencionar.

DUVAN GILBERTO CHACON BALLESTEROS

DEDICATORIA

A Dios y la Vida

Por regalarme días de felicidad y llenos de bendiciones, por permitirme cumplir un gran sueño como este.

A mis padres

Reinaldo Vargas y Nancy Rodríguez por su amor, dedicación, enseñanzas y consejos. Soy quien soy gracias a ellos..... que día a día están a mi lado apoyándome en cada una de mis decisiones.

A mis hermanas y sobrinos

Adriana, Yuly Carolina, María Paula, Ana María y Andrés Felipe, porque con su cariño incondicional me dan fuerzas para enfrentar cualquier obstáculo.

A mis familiares

Por todo su apoyo, sé que siempre cuento con ustedes.

A mis Amigos

Por su compañía y buenos deseos en mi proceso universitario.

Simplemente Gracias.

REINALDO VARGAS RODRÍGUEZ

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirnos alcanzar este logro tan importante en nuestras vidas.

A la Ph.D Sandra Judith García Vergara, por permitirnos realizar el presente trabajo de grado bajo su dirección.

A la ingeniera Susana Forero Sotomonte, su acompañamiento y colaboración a lo largo de todo el trabajo de grado.

Al Grupo de Investigación de Corrosión (GIC) por su colaboración y disponibilidad de equipos y reactivos, para realizar las pruebas de este proyecto de grado.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, en especial al profesor Custodio Vasquez Quintero, por la asesoría durante el desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	19
1. OBJETIVOS.....	21
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2. MARCO TEÓRICO.....	22
2.1. EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	22
2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO	23
2.3. ALEACION DE ALUMINIO AA2024-T3.....	24
2.4. CORROSIÓN EN EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	25
2.4.1. Corrosión del Aluminio.....	25
2.4.2. Corrosión de la Aleación AA2024	26
2.5. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL ALUMINIO	27
2.5.1. Anodizado	27
2.6. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS.....	27
2.6.1. Mecanismo de formación de las películas anódicas porosas.....	28
2.6.1.1. Modelo de disolución química	29
2.6.1.2. Modelo de flujo plástico.....	30
2.6.2. Interfase metal-recubrimiento	31
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
3.1. METODOLOGÍA.....	33
3.2. MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	34
3.3. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO.....	34
3.4. PREPARACIÓN SUPERFICIAL	34
3.5. ANODIZADO	35
3.6. CARACTERIZACIÓN PELÍCULA ANÓDICA.....	36

3.7.	INMERSIÓN	37
3.8.	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO	37
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1.	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3	39
4.2.	ANÁLISIS METALOGRÁFICO DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3	39
4.3.	CURVAS VOLTAJE - TIEMPO.....	40
4.4.	CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA ANÓDICA	42
4.4.1.	Análisis por corrientes parasitas (corrientes de Eddy)	42
4.4.2.	Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM).43	
4.4.3.	Análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).	48
4.4.4.	Dureza de las películas anódicas	49
4.5.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	50
4.5.1.	Aleación AA2024-T3 sin anodizar.....	50
4.5.2.	Aleaciones AA2024-T3 anodizadas, selladas y sin inmersión	52
4.5.3.	Aleaciones AA2024-T3 anodizadas, selladas y con inmersión	54
4.5.4.	Circuitos Equivalentes	56
4.5.5.	Resistencia a la Polarización.....	58
5.	CONCLUSIONES.....	60
6.	RECOMENDACIONES	62
	BIBLIOGRAFÍA.....	63
	ANEXOS	69

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las aleaciones de aluminio según sus elementos aleantes.....	23
Tabla 2. Composición química de la aleación de aluminio AA2024 – T3.....	24
Tabla 3. Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio AA2024 – T3.....	24
Tabla 4. Composición de los electrolitos utilizados.....	35
Tabla 5. Composición química de la aleación AA2024 – T3 objeto de estudio.	39
Tabla 6. Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidos para el anodizado de la aleación AA2024 – T3 en una solución de 0.4 M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ , a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s.....	41
Tabla 7. Espesor promedio de la capa anódica obtenida de acuerdo al porcentaje peso/ volumen de adición de H ₃ BO ₃ al electrolito de H ₂ SO ₄	42
Tabla 8. Microdureza Vickers Vs %(p/v) de adición de H ₃ BO ₃ a la solución 0.4 M de H ₂ SO ₄	49
Tabla 9. Valores de los elementos de los circuitos simulados para los diagramas de impedancia obtenidos de la aleación AA2024-T3 sin anodizar y los recubrimientos anódicos sellados con y sin inmersión.	58
Tabla 10. Comportamiento de la resistencia de polarización para la aleación AA2024-T3 sin anodizar y los recubrimientos anódicos sellados con y sin inmersión.....	59

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructuras de las capas anódicas porosas.	28
Figura 2. Diagrama esquemático de la cinética del crecimiento del poro sobre aluminio en (a) Modo galvanostático y (b) Modo potencioestático.	30
Figura 3. (a) Esquema de la migración de iones, de la capa de enriquecimiento y (b) del proceso de incorporación del elemento aleante en el recubrimiento.	31
Figura 4. Metodología experimental.	33
Figura 5. Dimensiones de la probeta de AA2024 – T3.	34
Figura 6. Esquema del montaje de la celda electroquímica.	36
Figura 7. Fotografía montaje inmersión de las probetas en solución acuosa de H ₂ SO ₄ y HNO ₃ pH = 4 simulación de Lluvias Ácidas. Tiempo de inmersión: 15 días.	37
Figura 8. Esquema del montaje de pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	38
Figura 9. Micrografías de la aleación AA2024 – T3 tomadas a) 50x y b) 2000x.	39
Figura 10. Grafica voltaje vs tiempo para la aleación AA2024 – T3 anodizado en una solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ , a 10 mA/cm ² a 23°C por 1800 s.	40
Figura 11. Espesor promedio de la capa anódica vs %(p/v) adición de H ₃ BO ₃ . .	43
Figura 12. Micrografías electrónicas de la aleación AA2024 anodizada en una solución de 0.4 M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ , a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s. a) 0.4M H ₂ SO ₄ , b) 0.4M H ₂ SO ₄ + 0.4% (p/v) H ₃ BO ₃ , c) 0.4M H ₂ SO ₄ + 0.8% (p/v) H ₃ BO ₃ y d) 0.4M H ₂ SO ₄ + 1.2% (p/v) H ₃ BO ₃	45
Figura 13. Agrietamiento en la superficie de la aleación AA2024 – T3 anodizada en una solución de 0,4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de 0.4% (p/v) H ₃ BO ₃ , a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s. Magnitud 10000X.	46

Figura 14. Superficie de la aleación AA2024 – T3 anodizada en una solución de 0.4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ , a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s. Magnitud 100000X. a) H ₂ SO ₄ 0.4M b) H ₂ SO ₄ 0.4M + 0.4% (p/v) H ₃ BO ₃ c) H ₂ SO ₄ 0.4M + 0.8% (p/v) H ₃ BO ₃ y d) H ₂ SO ₄ 0.4M + 1.2% (p/v) H ₃ BO ₃	47
Figura 15. Espectro EDS representativo de las muestras de la aleación AA2024–T3 anodizada en una solución 0.4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ , a 10 mA/cm ² a 23°C por 1800 s.	48
Figura 16. Microdureza Vickers Vs %(p/v) adición de H ₃ BO ₃ al electrolito base H ₂ SO ₄ al 0.4 M.	50
Figura 17. Diagrama de Bode de la aleación AA2024 – T3 sin anodizar.	51
Figura 18. Diagrama de Nyquist de la aleación AA2024 – T3 sin anodizar.	52
Figura 19. Diagramas de Bode de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s, selladas en agua destilada a 90-100°C por 300 s y sin inmersión. (a) Módulo de impedancia y (b) Ángulo de fase.	53
Figura 20. Diagramas de Nyquist las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s, selladas en agua destilada a 90-100°C por 300 s y sin inmersión.	53
Figura 21. Diagramas de Bode de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s, selladas en agua destilada a 90-100°C por 300s e inmersas en H ₂ SO ₄ y HNO ₃ por 15 días. (a) Módulo de impedancia y (b) Ángulo de fase.	55
Figura 22. Diagramas de Nyquist de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H ₂ SO ₄ con adiciones de H ₃ BO ₃ a 10mA/cm ² a 23°C por 1800s, selladas en agua destilada a 90-100°C por 300s e inmersas en H ₂ SO ₄ y HNO ₃ por 15 días.	55
Figura 23. Circuitos equivalente empleados en la simulación de los diagramas de impedancia de la aleación AA2024-T3. (a) Probeta sin anodizar, (b) Recubrimiento	

anódico sellado y sin inmersión y (c) Recubrimiento anódico sellado y con inmersión.....57

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Fotografía Montaje de la Celda Electrolítica para el anodizado a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ en una solución de $0,4\text{M}$ de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 a 23°C por un tiempo de 1.800s	69

RESUMEN

TITULO: ANODIZADO DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3 EN H₂SO₄ CON ADICIONES DE H₃BO₃*

AUTORES: CHACON BALLESTEROS, Duvan Gilberto. VARGAS RODRÍGUEZ, Reinaldo**

PALABRAS CLAVES: Aluminio, AA2024 – T3, películas anódicas, anodizado, ácido Bórico, ácido sulfúrico.

DESCRIPCIÓN:

El anodizado en soluciones ácidas tales como H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃ y otros son una alternativa para la generación de recubrimientos. En el presente trabajo la formación de películas anódicas sobre la aleación AA2024 – T3 en ácido sulfúrico/ácido sulfúrico/ácido bórico fue estudiada. El objetivo principal es evaluar el efecto de las adiciones de ácido bórico en las propiedades de las películas anódicas (espesor, dureza, morfología y corrosión). El proceso de anodizado se llevó a cabo en 0.4 M H₂SO₄ con adiciones de 0.4, 0.8 y 1.2 %(p/v) de H₃BO₃, 10 mA/cm², a 23 ° y 1800s. Las propiedades de la película anódica se determinaron por corrientes de eddy, dureza vickers y microscopía electrónica de Barrido (MEB). Espectroscopía de impedancia electroquímica fue usada para evaluar la resistencia a la corrosión de las películas anódicas después de su inmersión en una solución de lluvia ácida simulada por 15 días. Con el fin de identificar compuestos en la capa anodizada, se usó EDS.

Se encontró que el espesor de la capa y la dureza aumentan conforme se realizaron las adiciones de ácido bórico/ácido sulfúrico 0.4 M. Además se determinó que las películas con adiciones de ácido bórico 0.8% (p/v) mostraron la mayor resistencia a la polarización por ende un mejor comportamiento frente a la corrosión. Mediante EDS se determinó que en la capa puede existir óxido de magnesio.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: PhD Sandra Judith García Vergara. Codirector: Ing. Susana Andrea Forero Sotomonte

ABSTRACT

TITLE: ANODIZED ALLOY AA2024 – T3 IN H₂SO₄ WITH ADDITIONS DE H₃BO₃*.

AUTHOR: CHACON BALLESTEROS, Duvan Gilberto. VARGAS RODRÍGUEZ, Reinaldo**.

KEYWORDS: Aluminum, AA2024 – T3, anodic films, anodizing, boric acid, sulfuric acid.

DESCRIPTION:

The anodized in acidic solutions such as H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃ and others are an alternative to the generation of coatings. In this work the formation of anodic film on AA2024 - T3 aluminum alloy in sulfuric acid and sulfuric acid/boric solutions was studied. The main purpose is to evaluate the effect of boric acid additions in the properties of the anodic films (thickness, hardness, morphology and corrosion). The anodizing process was carried out in 0.4 M H₂SO₄ with additions of 0.4, 0.8 y 1.2 %(w/v) of H₃BO₃, at 10 mA/cm², at 23 ° C and for 1800 s. The properties of the anodic films were determined by Eddy currents, Vickers hardness and Scanning Electron Microscopy (SEM). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to evaluate the corrosion resistance of the anodic films following its immersion in an acid rain simulated solution for 15 days. In order to identify the anodized layer compounds, EDS was used.

It was found that the thickness of the layer and the hardness increase as the additions of boric acid/sulfuric acid were made 0.4 M. Furthermore it was determined that films with additions of boric acid 0.8 %(w/v) showed the highest resistance to polarization hence a better behavior before corrosion. By EDS was determined that the layer can exist magnesium oxide.

*Degree work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph.D. Saandra Judith García Vergara. Codirector: Ing. Susana Andrea Forero Sotomonte.

INTRODUCCIÓN

Para la industria aeronáutica es muy importante el uso del aluminio en algunos de sus componentes estructurales puesto que provee una buena relación de densidad y resistencia a la corrosión. Por otro lado, el aluminio por si solo presenta limitaciones para su uso debido a su baja resistencia mecánica, por esto se hace necesario modificar sus propiedades mecánicas sometiendo este metal a un tratamiento térmico o aleándolo con determinados elementos. El uso de aleantes, sin embargo, disminuye la resistencia a la corrosión del aluminio.

Existen diversos temas de interés para el desarrollo de proyectos de investigación, innovación y soporte tecnológico, pero un tema que apremia a esta industria es la pérdida de funcionalidad que pueden presentar los materiales metálicos, dadas las condiciones de operación de las aeronaves, y que esto se manifieste en su degradación [15]. La corrosión puede limitar la disponibilidad de las aeronaves y en casos extremos, llevar a una falla catastrófica [15].

Los sistemas de protección han sido durante mucho tiempo la herramienta más utilizada para favorecer la integridad de los materiales frente a la corrosión. Esto ha llevado al desarrollo de nuevos materiales y la generación de métodos de protección más eficientes que aseguren y amplíen la durabilidad de los componentes metálicos, dado que las condiciones de operación son cada vez más exigentes.

Tradicionalmente, uno de los métodos de protección más empleado para la protección anticorrosiva de metales y sus aleaciones, ha sido la generación de recubrimientos basados en cromatos [29]. Sin embargo, los cromatos son compuestos con un alto potencial cancerígeno, especialmente pulmonar, siendo los responsables de daños en el ADN, alergias de piel, reacciones asmáticas, y

ulceraciones, lo que los convierte en compuestos altamente perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente [29]. Por esta razón, en julio de 2007 la Unión Europea prohibió de forma definitiva el uso de estos recubrimientos en todos los sectores industriales, a excepción del aeronáutico [29]. De aquí el gran interés suscitado en los últimos años de producir recubrimientos que no sean agresivos con el medio y que actúen como sistemas eficientes de protección frente a la corrosión, buscando reemplazar los recubrimientos basados en cromo.

Actualmente, la técnica de anodizado en soluciones ácidas de H_2SO_4 , H_3PO_4 y H_3BO_3 es una alternativa limpia y confiable para la generación de recubrimientos. La capa anódica formada presenta una excelente resistencia a la corrosión, debido al comportamiento bifásico de la capa barrera y de la capa porosa, además de una buena resistencia a la abrasión por los espesores alcanzados y por la morfología porosa de la capa [22, 23]. Por otra parte, en la selección del método de protección más apropiado para los materiales empleados en la industria aeronáutica, debe considerarse el deterioro de los componentes metálicos por la presencia de ácidos fuertes provenientes de las lluvias ácidas. Las lluvias ácidas son producidas por el efecto invernadero [3].

Por lo tanto, en el presente trabajo de investigación, se busca generar un recubrimiento sobre la aleación AA2024 – T3 mediante la técnica de anodizado en ácido sulfúrico con adiciones de ácido bórico. Seguidamente el recubrimiento producido se expondrá a una atmósfera agresiva simulada, con el propósito de determinar su resistencia a la corrosión.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el proceso de anodizado de la aleación AA2024 – T3 en una solución de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , para mejorar su resistencia a la corrosión.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Anodizar la aleación AA2024 – T3 en una solución de H_2SO_4 variando la adición de H_3BO_3 entre 0,4 y 1,2 %(p/v).
- Determinar el espesor y la morfología de la capa anódica formada en la superficie de la aleación, por sonda con corrientes de Eddy y microscopía electrónica.
- Analizar el efecto de la adición de H_3BO_3 en la resistencia a la corrosión que presenta la capa anódica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio es un metal plateado muy electropositivo y reactivo, que cuenta con una estructura cubica centrada en las caras (FCC) y no sufren cambios alotrópicos. Este es uno de los materiales más ligeros, con una densidad de 2.7 g/cm^3 , sin embargo el aluminio puro es dúctil y maleable, lo que limita su aplicabilidad [12]. Por esto, se hace necesario modificar sus propiedades mecánicas, sometiendo este metal a un tratamiento térmico o aleándolo con determinados elementos [12]. Aun en el aluminio comercialmente puro (99.99%), las impurezas de (Fe y Si) determinan gran parte sus propiedades mecánicas [9]. Aquellos elementos aleantes tienen el fin de mejorar características específicas, pero por otra parte puede generar deficiencias. Dentro de los principales elementos aleantes están:

- **Cobre (Cu):** Incrementa las propiedades mecánicas pero disminuye la resistencia a la corrosión.
- **Magnesio (Mg):** Produce un aumento de la dureza, de la resistencia a la corrosión y de la soldabilidad, además puede producirse una alta resistencia tras el conformado en frío.
- **Cromo (Cr):** Aumenta la resistencia mecánica cuando está combinado con otros elementos como el Cu, Mn, Mg.
- **Hierro (Fe):** Incrementa la resistencia mecánica.
- **Manganeso (Mn):** Incrementa las propiedades mecánicas, disminuye la resistencia a la corrosión. y reduce la calidad de embutición (aleación 3XXX son utilizadas en productos para almacenar líquidos, etc.)
- **Silicio (Si):** Combinado con magnesio (Mg), logra mayor resistencia mecánica.
- **Titanio (Ti):** Aumenta la resistencia mecánica.
- **Zinc (Zn):** Aumenta la resistencia a la corrosión [14, 20].

2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

Según la sociedad americana de metales (ASM) actualmente existen más de trescientas aleaciones registradas y otras que están siendo desarrolladas, destinadas a nuevas aplicaciones y/o sustituir las existentes [10].

Las aleaciones de aluminio se agrupan en dos grupos, por forja y fundición, a su vez se clasifican en diferentes series designadas mediante un sistema de cuatro dígitos [27]. En la Tabla 1, se observa la designación en que se agrupan las distintas aleaciones de aluminio según el aleante mayoritario de su composición.

Tabla 1. Clasificación de las aleaciones de aluminio según sus elementos aleantes.

Forja		TT	Fundición		TT
1xxx	Comercialmente puro (≥99%Al)	No	1xx.x	Comercialmente puro (≥99%Al)	
2xxx	Al-Cu y Al-Li	Si	2xx.x	Al-Cu	No
3xxx	Al-Mn	No	3xx.x	Al-Si-Cu o Al-Mg-Si	Si
4xxx	Al-Si	No	4xx.x	Al-Si	Algunos
5xxx	Al-Mg	No	5xx.x	Al-Mg	No
6xxx	Al-Mg-Si	Si	6xx.x	Al-Mg-Si	Si
7xxx	Al-Mg-Zn	Si	7xx.x	Al-Mg-Zn	No
8xxx	Al-Li-Sn-Zn	Si	8xx.x	Al-Sn	Si
TT: Tratamiento térmico					

Fuente: RAMIREZ RODRIGUEZ, José Miguel; Trabajo de Grado, Universidad de El Salvador (2009) [27].

De las aleaciones de aluminio más utilizadas como componentes estructurales en la industria Aeroespacial se destacan las de la serie 2xxx y 7xxx por su alta

resistencia mecánica, aunque suelen ser utilizadas algunas otras como la serie 6xxx y 5xxx [14, 26].

2.3. ALEACION DE ALUMINIO AA2024-T3

La aleación de aluminio 2024 contiene hasta 4.9% de Cu, 1.8% de Mg y 0.9% de Mn. Entre todas las aleaciones de aluminio, ésta es una de las más maquinables y es tratable térmicamente. Con un tratamiento como el T3, se genera en la aleación una resistencia a la tensión de 485 MPa, lo que también lo clasifica como una de las aleaciones de aluminio de más alta resistencia [24]. Por otra parte, esta aleación es una de las aleaciones más usadas en la industria aeroespacial debido a sus excelentes características como lo son: un buen comportamiento frente a la fatiga, una velocidad de propagación de grieta muy lenta, buena tolerancia al daño y muy buena tenacidad a la fractura [10]. En la Tabla 2 se presenta la composición nominal de la aleación AA2024 y en la Tabla 3, se presentan los valores de algunas de sus propiedades mecánicas.

Tabla 2. Composición química de la aleación de aluminio AA2024 – T3.

% En masa									
Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Otros	Al
3,8-4,9	1.2-1.8	0.3-0.9	<0.5	<0.5	<0.25	<0.15	<0.1	<0.15	resto

Fuente: A.Aballe, M.Bethencourt, F.J.Botana, M.Marcos y M.A Rodriguez-Chacon. Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, (1998) [1].

Tabla 3. Propiedades mecánicas de la aleación de aluminio AA2024 – T3.

Aleación de aluminio	E (GPa)	Límite elástico (MPa)	UTS (MPa)	% Elongación.
2024-T3	71	345	485	18

Fuente: Parra, A. Monsalve, M. Páez, Y. Sepúlveda, N. Valencia, M. Toledano, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Santiago, Chile [21].

La condición T3 es un tratamiento de solución, el cual consiste en temple, acritud y envejecimiento natural. Este tratamiento se realiza buscando mejorar la resistencia mecánica o reducir las tensiones internas de la aleación [21].

2.4. CORROSIÓN EN EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

2.4.1. Corrosión del Aluminio. Cuando el aluminio entra en contacto con el medio ambiente, este forma una capa dura y muy fina de óxido que lo protege ante el fenómeno de corrosión [2]. Esta película tiene un espesor aproximado de 40 a 50 Å, dependiendo del pH y de la temperatura del medio en que se haya formado y está constituida por dos capas: una interior en contacto con el metal formada de alúmina (Al_2O_3) con un espesor de 20-30 Å y otra exterior formada por la reacción de la capa interna con el medio y constituida por dos óxidos de aluminio hidratados: boehmita e hidrargelita [10]. Sin embargo, la efectividad de esta capa protectora depende del ambiente al que está expuesta, por ejemplo, el ácido clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrado pueden atacar fácilmente al aluminio y a sus aleaciones, mientras que en soluciones de ácido nítrico, amoníaco y en la mayoría de ácidos orgánicos solo reaccionan ligeramente.

La resistencia a la corrosión del aluminio depende de la composición química y concentración de la solución así como de la pureza del metal. Por ejemplo, en ácido nítrico, el aluminio de pureza 99.99%, es mucho más resistente al ataque que el aluminio de pureza 99.5%. Aleantes como el silicio o el zinc hasta 1% afectan muy débilmente sobre la resistencia a la corrosión, mientras variaciones del 0.1% con aleantes como el cobre o el níquel, de elevado número atómico, afectan fuertemente la resistencia a la corrosión [20].

2.4.2. Corrosión de la Aleación AA2024. Los mecanismos de corrosión propuestos en la literatura son básicamente dos; uno es el llamado mecanismo químico, que procede a través de una interacción directa del metal y especies o elementos del medio ambiente. Este es el caso de la oxidación de una superficie metálica donde la adsorción de un gas (oxígeno) promueve el proceso. El otro mecanismo de corrosión descrito es el electroquímico, cuya fuerza impulsora es la existencia de una diferencia de potencial entre sitios anódicos y catódicos presentes en una misma superficie, los que al estar conectados eléctricamente a través del metal y iónicamente a través de un electrolito promueven la oxidación del metal en los sitios anódicos y la reducción de especies del electrolito, principalmente oxígeno o iones hidrógeno, en los sitios catódicos. Adicionalmente, se ha encontrado que en esta aleación se forman segregados en los límites de grano, de algunas especies intermetálicas tales como Al_2Cu , $AlCu_2Mg$, Al_2MgCu [13]. Estas especies potencian la generación de pilas galvánicas al exponer el metal a condiciones de agresividad medioambiental y son las responsables de la corrosión localizada tipo picado e intergranular que sufre el sustrato metálico, estas formas de ataque resultan altamente peligrosas pues pueden llevar a la fractura total y colapso de la pieza metálica [36].

Por otro lado, la incorporación de los aleantes con diferente naturaleza electroquímica, catódica o anódica, altera el potencial de la aleación en un sentido u otro. Y son especialmente relevantes aquellos cuya solubilidad aumenta con la temperatura. Los efectos más importantes desde el punto de vista electroquímico son los producidos por el Cu y Zn. El Mn, al igual que el Cu, altera el potencial en la dirección catódica de manera más fuerte que éste. El Si y Mn introducen cambios minúsculos en el potencial de la aleación así que su influencia en el comportamiento frente a la corrosión es pequeña [6].

2.5. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL ALUMINIO

Debido a que la capa protectora producida de forma natural por el aluminio es muy pequeña y no proporciona la protección adecuada contra condiciones severas como el desgaste abrasivo, corrosión bajo esfuerzos, fatiga y muchos otros tipos de deterioro, se hace necesario emplear otros métodos alternativos para optimizar las propiedades superficiales del aluminio, entre los que se encuentran el anodizado, la electrodeposición y las capas de conversión [28]. Además, existen tratamientos superficiales de preparación como los son el electropulido y el ataque alcalino [28].

2.5.1. Anodizado. El anodizado es uno de los tratamientos superficiales más comunes del aluminio y es realizado para la protección contra la corrosión. Cuando el aluminio y sus aleaciones, son polarizadas anódicamente en soluciones electrolíticas, se forman películas de óxido en los sustratos. Este procedimiento se denomina "anodizado" y la película de óxido formada se llama "Película de óxido anódica". Esta película se puede clasificar en dos grupos: de barrera y de las películas de óxido de tipo poroso [5]. El crecimiento de dicha película está influenciada por el voltaje, densidad de corriente, material a anodizar, tipo y concentración del electrolito [19].

2.6. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ANÓDICOS

La morfología de las películas anódicas de Al_2O_3 depende principalmente del electrolito en que fueron formadas durante el anodizado, y se clasifican en dos (2) tipos [38]:

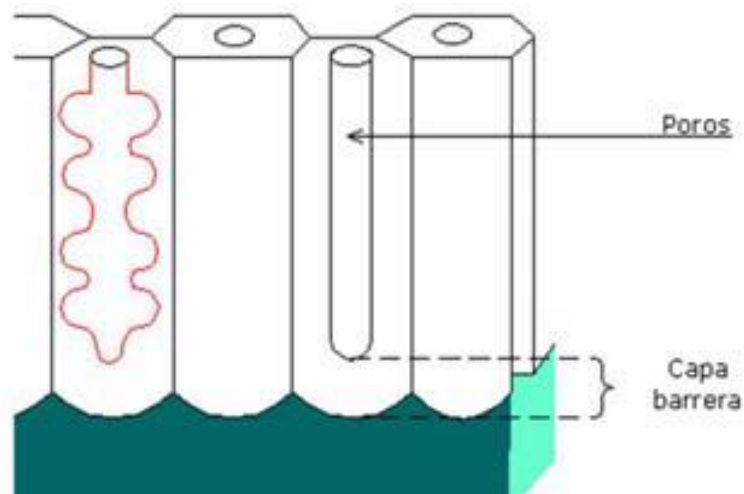
- **Películas anódicas tipo barrera:** Se forman en electrolitos neutros que no tiene acción disolvente sobre la capa de óxido (ej: citratos y sales de ácido tartárico). El crecimiento del óxido se realiza hasta que su resistencia eléctrica aumenta hasta cierto valor e impide la circulación de la corriente hacia el ánodo. Las películas que se forman son muy adherentes y no

conductoras, debido a sus propiedades dieléctricas son de gran aplicación en la industria electrónica [38].

- **Películas anódicas porosas:** Son formadas en medio ácidos, principalmente sulfúricos, crómicos, bóricos y fosfóricos. Su morfología es porosa, puede llegar a tener espesores de micras, y, presenta buena resistencia a la abrasión y a la corrosión. Este tipo de anodizado es el más utilizado en aplicaciones arquitectónicas, en la industria aeroespacial y es el tipo de recubrimiento que se estudia en esta investigación [38]

2.6.1. Mecanismo de formación de las películas anódicas porosas. Las películas porosas o de tipo dúplex están constituidas por una delgada capa barrera unida al metal base y una capa exterior porosa ubicada sobre la capa barrera, según se observa en la Figura 1 [38]. La formación de estas capas de óxido porosas se explica mediante dos modelos: disolución química y flujo plástico.

Figura 1. Estructuras de las capas anódicas porosas.



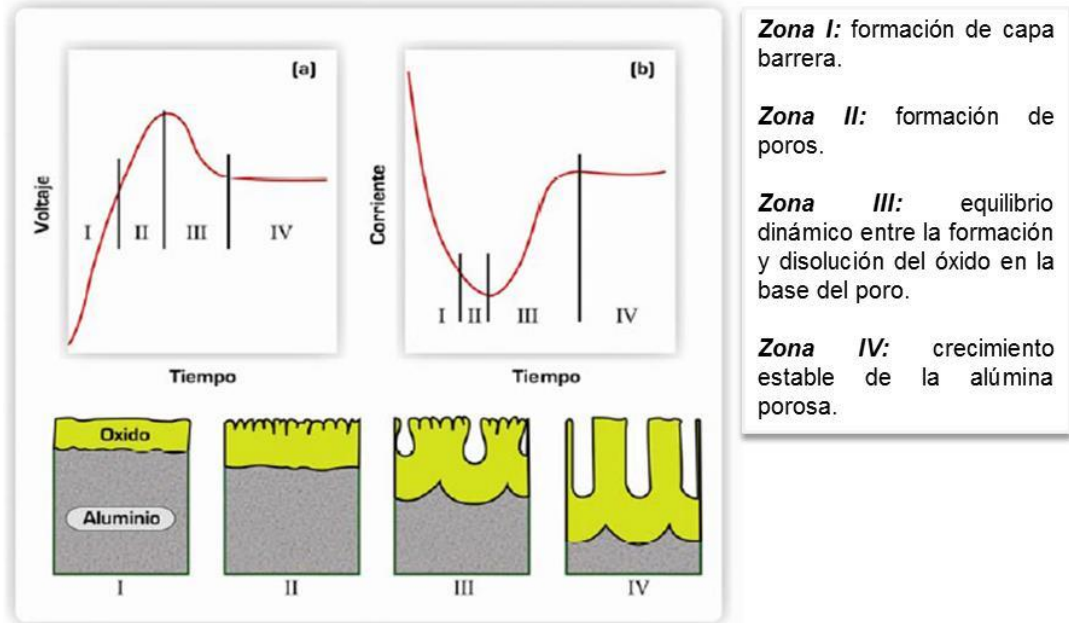
Fuente: WERNICK, S.; PINNER, R.; SHEASBY, P.G. ASM International Finishing Publications, Ltd. Inglaterra. (1987) [38].

2.6.1.1. Modelo de disolución química: La oxidación está asociada al crecimiento de la capa de óxido desde el exterior al interior, mientras que la disolución corresponde con la disolución de la capa de óxido a medida que se forma [38].

Cuando se oxida una pieza de aluminio en una solución que tiene una acción disolvente sobre la capa de alúmina, se observa que la intensidad de la corriente, para una tensión determinada, disminuye muy rápidamente pero se estabiliza en un nivel más elevado. Después de los primeros segundos de la electrólisis, se forma una capa barrera, la cual está compuesta por alúmina anhidra en estado amorfo (ver Figura 2) [38].

Las investigaciones realizadas en los últimos años han puesto de manifiesto que esta capa está constituida por un apilamiento de células hexagonales yuxtapuestas, en las que, el centro será de alúmina amorfa poco resistente a los ácidos, mientras que la periferia está formada por alúmina cristalina muy resistente a los ácidos [38]. Aparecen entonces en la superficie de la capa barrera una multitud de puntos de ataque como consecuencia del efecto de disolución de la película por el electrolito que se produce en el centro de las células de alúmina y que constituye el comienzo de los poros. El proceso de disolución se produce desde el exterior del metal al interior a partir del fondo de los poros (ver Figura 2) [38].

Figura 2. Diagrama esquemático de la cinética del crecimiento del poro sobre aluminio en (a) Modo galvanostático y (b) Modo potencioestático.



Fuente: V. P. Parkhutik y V. I. Shershulsky, J. Phys. D: Appl. Phys. (1992) [38].

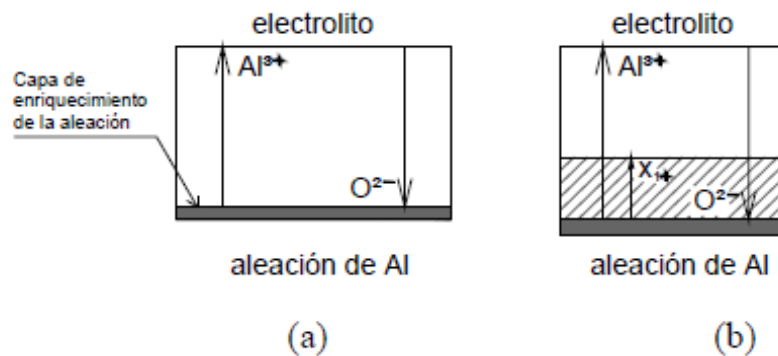
El espesor de ambas capas y el diámetro de los poros dependen fundamentalmente de las condiciones experimentales usadas durante el anodizado del aluminio (tipo de electrolito, voltaje, densidad de corriente, temperatura, etc). Por lo general, la concentración de celdas o poros es del orden de $10^{10}/\text{cm}^2$, y el diámetro del poro en su base varía entre 25 y $150\mu\text{m}$ [38].

2.6.1.2. Modelo de flujo plástico: Se ha encontrado que ciertas características observadas en las películas porosas formadas en electrolitos como ácido sulfúrico y fosfórico, como la retención e inversión de especies de oxígeno usadas como trazadores [32] y el relativo alto espesor de la película de óxido en relación al aluminio oxidado, no pueden ser explicadas por el modelo de disolución química

[37]. Este nuevo modelo sugiere que la porosidad es el resultado del flujo de alúmina anódica desde la capa barrera hacia las paredes del poro [16]. La alúmina se vuelve plástica debido el proceso de transporte iónico dentro de la capa barrera [11] y el flujo se ve favorecido por las tensiones creadas en la capa barrera por electrostricción y por el crecimiento de nueva alúmina [25]. El desplazamiento del óxido en respuesta al esfuerzo puede también explicar el espesor relativamente más grande del óxido formado en relación con el aluminio consumido durante la producción del mismo [34,37].

2.6.2. Interfase metal-recubrimiento: En el proceso de oxidación los cationes de aluminio Al^{3+} migran desde la interfase metal/recubrimiento hasta la interfase recubrimiento/electrolito, mientras que los iones $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ migran en la dirección opuesta. Aproximadamente el 40% del espesor del recubrimiento se forma en la interfase recubrimiento/electrolito por la migración de los iones Al^{3+} , y el 60% restante en la interfase metal/recubrimiento por migración de los iones $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ hacia adentro [8]. Los estudios realizados por Habazaki et al [18], sobre la oxidación de aleaciones binarias de aluminio (Al-X) han puesto de manifiesto que en la formación de los recubrimientos anódicos también se forman capas delgadas enriquecidas del elemento aleante “enriched alloy layers”. (Figura 3a).

Figura 3. (a) Esquema de la migración de iones, de la capa de enriquecimiento y (b) del proceso de incorporación del elemento aleante en el recubrimiento.



Fuente: RAMIREZ, Leidy, Tesis Doctoral, Universidad de la Coruña. (2010) [26].

Esta capa enriquecida se forma en un estado inicial porque al tiempo que se oxida el aluminio se produce la acumulación de átomos aleantes (Cu, Zn, Mg, etc.) en la interfase metal/recubrimiento, incluso en algunos casos es posible la formación de “clusters” (grupos) con concentraciones superiores a la media. Las capas enriquecidas tienen espesores entre 1 μm y 5 μm , y están confinadas justo debajo de la capa anódica [33]. Para aleaciones que contienen una concentración atómica entre 1-5%at del elemento aleante en relación a la masa total de la aleación, la concentración media de la capa enriquecida es del orden del 20 – 40%at. Cuando la concentración de la interfase metal-recubrimiento alcanza un determinado valor lumbral, se inicia la oxidación del elemento aleante, pero este nivel máximo de concentración es función de la composición de la aleación (del tipo de aleante) y de las condiciones de anodizado. En la Figura 3b se representa el esquema de este proceso. La movilización del ión del elemento aleante aparece con la nomenclatura x_1^+ [26].

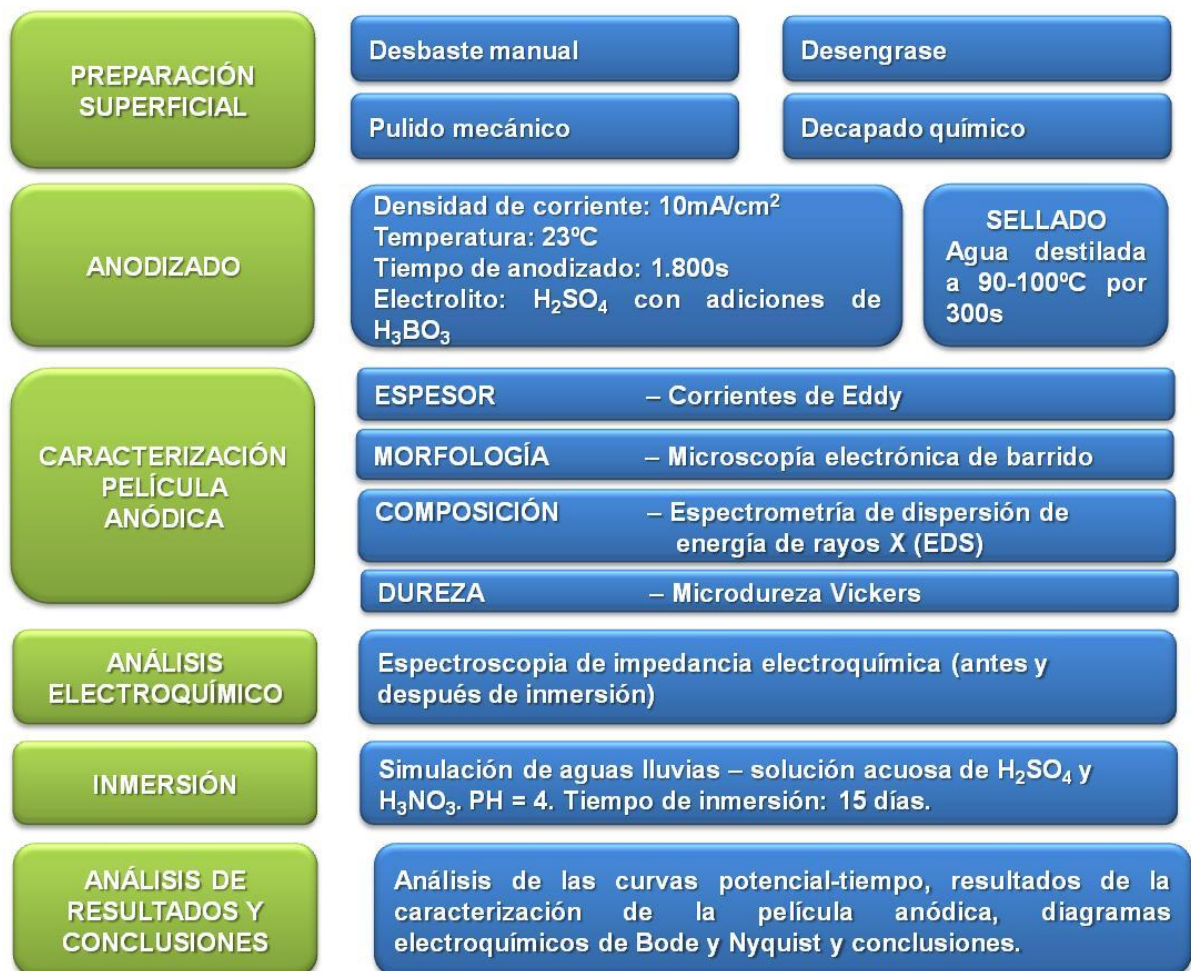
En resumen, la oxidación anódica en aleaciones binarias consistirá en primera instancia, en la oxidación de los átomos de aluminio formando una capa de alúmina pura y una progresiva acumulación del elemento aleante en una delgada capa justo debajo del recubrimiento (capa de enriquecimiento). Según ha demostrado Habazaki et al [8], el desarrollo de las capas de enriquecimiento no está únicamente limitado al proceso de anodizado, también se ha encontrado que se produce cuando realizan otros tratamientos superficiales como pueden ser el pulido químico, electropulido y ataques alcalinos. En estos casos los pretratamientos crean una capa enriquecida de la aleación y el elemento aleante se oxida cuando se inicia el proceso de anodizado [8].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGÍA

El presente trabajo se desarrolló siguiendo la metodología descrita en la Figura 4.

Figura 4. Metodología experimental.

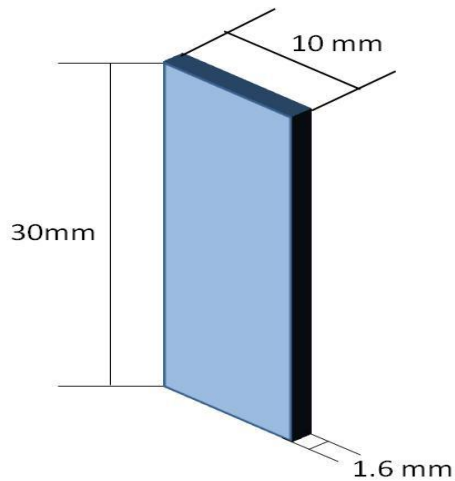


Fuente: Autores.

3.2. MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

En este trabajo de investigación se utilizaron como sustrato, probetas de dimensiones 30x10x1.6 mm de la aleación de aluminio AA2024 – T3 (Figura 5).

Figura 5. Dimensiones de la probeta de AA2024 – T3.



DIMENSIONES PROBETA AA2024 – T3	
ALTURA	30 mm
ANCHO	10 mm
ESPESOR	1.6 mm

Fuente: Autores.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

Luego de recibir las muestras, se procedió a realizar la caracterización metalográfica y química (espectroscopía de emisión óptica) del sustrato. Para esto se efectuó la preparación metalográfica de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM E3–11, con un posterior ataque químico para revelar las fases presentes, utilizando el reactivo KELLER (HF: 2ml, HCl: 3 ml, HNO₃: 5 ml, H₂O: 190 ml).

3.4. PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Las muestras de la aleación AA2024 – T3, fueron desbastadas manualmente con lijas No. 400, 600 y 1200, realizando un posterior pulido mecánico por los paños grueso y fino utilizando alúmina de 3 μ m como material abrasivo. El desengrase

consistió en sumergir las probetas en alcohol y secarlas con aire caliente. Luego, se realizó el decapado químico, en él se sumergieron las muestras en hidróxido de sodio (NaOH) al 5% (p/v), a 60°C durante 30 s, seguido del lavado con agua desionizada e inmersión en ácido nítrico 50% (v/v) a temperatura ambiente durante 60 s. Se lavaron con agua desionizada [4] y secadas al aire para finalmente instalarlas en la celda de anodizado.

3.5. ANODIZADO

Para el proceso de anodizado se utilizó un electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una concentración de 0.4 M, a la cual se le adicionó diferentes concentraciones de ácido bórico (H_3BO_3) (Tabla 4), buscando evaluar la influencia de este último en el recubrimiento formado. El proceso se realizó galvanostáticamente, a una *densidad de corriente constante de 10 mA/cm²* [4]. En el desarrollo de los recubrimientos se mantuvo constante el área del sustrato (4cm²), la temperatura del electrolito fue de 23°C y el tiempo de 1800 s, tiempo necesario para que la capa porosa tenga un crecimiento estable [4]. Finalmente, luego del anodizado se realizó un proceso de sellado, sumergiendo las muestras en agua destilada a 90 - 100°C por un tiempo de 300 s.

Tabla 4. Composición de los electrolitos utilizados.

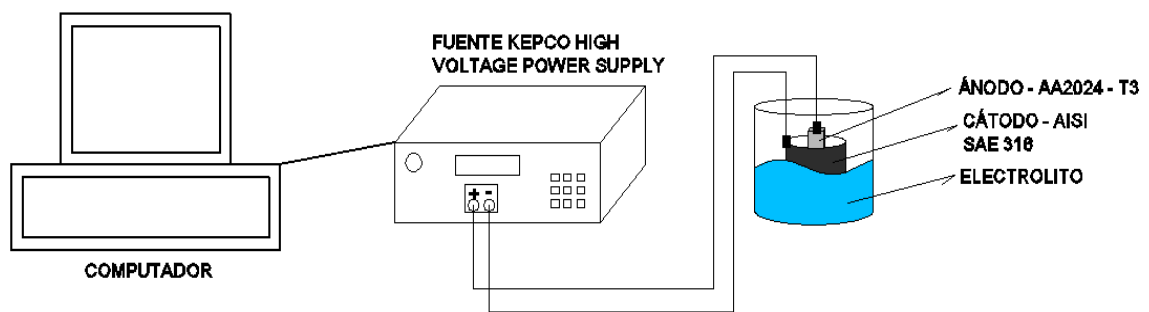
Electrolito N°	[H_2SO_4]	[H_3BO_3]
1	0.4M	-
2	0.4M	0.4% (p/v)
3	0.4M	0.8% (p/v)
4	0.4M	1.2% (p/v)

Fuente: Autores.

El anodizado fue realizado utilizando una fuente KEPCO HIGH VOLTAGE POWER SUPPLY, y mediante el software Labview 8.2 se obtuvieron las gráficas

Voltaje-Tiempo. El anodizado se llevó a cabo en una celda electroquímica, en la cual se utilizó como ánodo la probeta de aluminio AA2024 – T3 y como cátodo un cilindro hueco de acero inoxidable AISI 316 (insoluble - utilidad para flujo de electrones). En la Figura 6, se presenta un esquema representativo del montaje utilizado y en el Anexo A se muestra una fotografía del proceso.

Figura 6. Esquema del montaje de la celda electroquímica.



Fuente: Autores.

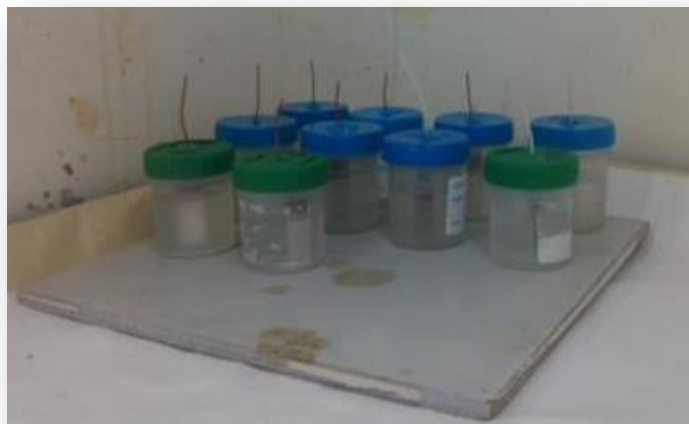
3.6. CARACTERIZACIÓN PELÍCULA ANÓDICA

En la caracterización de la capa anódica, se utilizaron cuatro (4) técnicas. El espesor de la capa anódica se determinó mediante la técnica no destructiva de corrientes parasitas (corrientes de Eddy), para lo cual se empleó el equipo Positector 6000. Para el análisis morfológico, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), en el microscopio electrónico QUANTA FEG 650 ubicado en la sede de Guatiguará. La caracterización del recubrimiento, se realizó mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), el equipo utilizado fue el microscopio electrónico QUANTA FEG 650. Por último, se llevó a cabo el ensayo de Microdureza Vickers, el cual se efectuó en el durómetro INNOVATEST bajo una carga de 20 Kg-f.

3.7. INMERSIÓN

Una vez realizado el proceso de anodizado, sobre las condiciones ya descritas, algunas probetas fueron sometidas a un proceso de inmersión. La inmersión de las probetas anodizadas se realizaron en una solución acuosa de ácidos sulfúrico (H_2SO_4) y nítrico (HNO_3), con un pH = 4, simulando lluvias ácidas. El tiempo de inmersión fue de quince (15) días, el cual es mayor al tiempo de exposición del material durante su servicio.

Figura 7. Fotografía montaje inmersión de las probetas en solución acuosa de H_2SO_4 y HNO_3 pH = 4 simulación de Lluvias Ácidas. Tiempo de inmersión: 15 días.



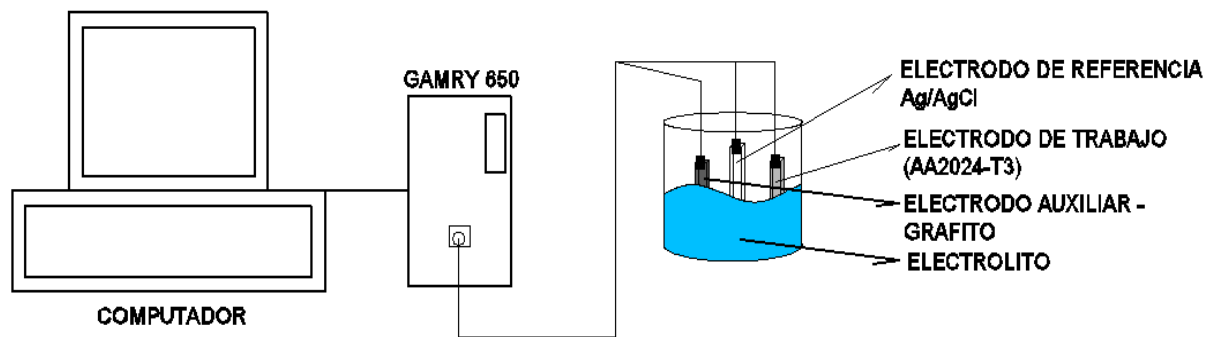
Fuente: Autores.

3.8. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Se realizaron pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) antes y después de la inmersión, buscando caracterizar el comportamiento electroquímico de la interfase electrodo-electrolito. Los ensayos se realizaron en potenciostato/galvanostato GAMRY 600, empleando un rango de frecuencias de 0.01 a 10000 Hz, una amplitud de voltaje de 20 mV y un área expuesta de 2 cm².

La celda electroquímica consistió en un montaje sencillo a temperatura ambiente, con un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), electrodo auxiliar de Grafito, un electrodo de trabajo (muestra de AA2024 – T3) y un electrolito acuoso de H_2SO_4 y HNO_3 con pH= 4.

Figura 8. Esquema del montaje de pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.



Fuente: Autores.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3

Mediante la técnica de espectroscopía de emisión óptica (o de chispa), se determinó la composición química de la aleación AA2024 (Tabla 5). La cual concuerda con la composición química de la AA2024 registrada en la bibliografía (Tabla 2) [1].

Tabla 5. Composición química de la aleación AA2024 – T3 objeto de estudio.

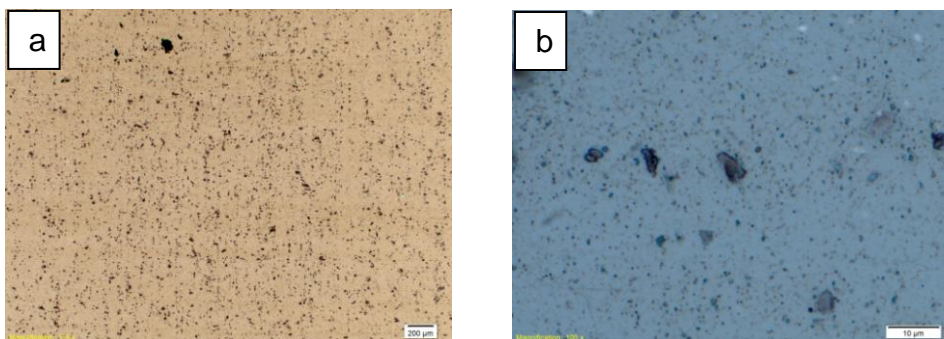
Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al	Otros
% En masa	0.07	0.06	4.45	0.43	1.28	0.01	0.01	0.16	0.016	93.41	0.10

Fuente: Autores.

4.2. ANALISIS METALOGRÁFICO DE LA ALEACIÓN AA2024 – T3

En las micrografías obtenidas de las probetas (Figura 9), se puede observar una microestructura propia de la aleación AA2024 – T3 [13]. Puesto que se encuentran presentes dos (2) fases, una fase de solución sólida de Al-Cu (matriz clara) y una fase de precipitados - compuestos intermetálicos insolubles (fase oscura). Como la aleación AA2024 – T3 pertenece a la serie 2xxx de las aleaciones de aluminio, y esta serie corresponde a aluminios aleados con Cu y Mg; los compuestos intermetálicos insolubles presentes en la fase son precipitados de Al_2CuMg y/o $CuAl_2$ [13].

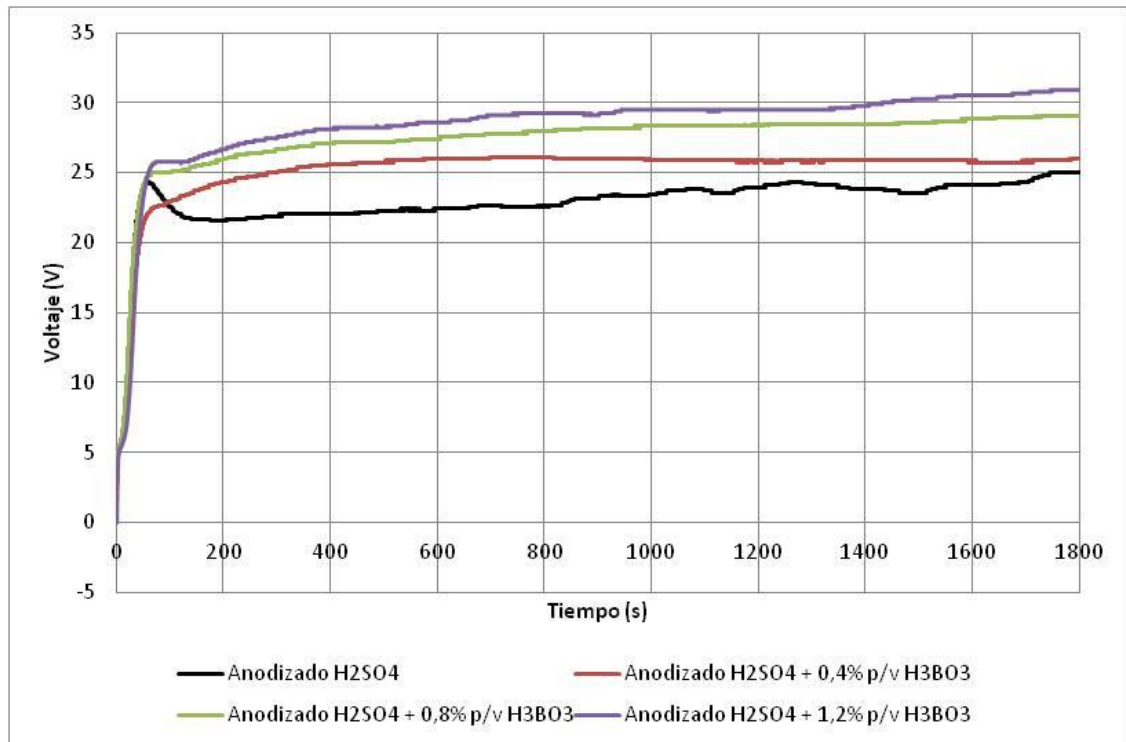
Figura 9. Micrografías de la aleación AA2024 – T3 tomadas a) 50x y b) 2000x.



4.3. CURVAS VOLTAJE - TIEMPO

En la Figura 10, se presentan las curvas voltaje/tiempo obtenidas para la aleación AA2024 – T3 durante el proceso de anodizado en una solución 0.4 M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 a 23°C por 1800 s.

Figura 10. Grafica voltaje vs tiempo para la aleación AA2024 – T3 anodizado en una solución 0.4 M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , a 10 mA/cm^2 a 23°C por 1800 s.



Fuente: Autores.

Las curvas voltaje/tiempo para el anodizado de la aleación AA2024 – T3 en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 inician con un valor de voltaje de aproximadamente cinco (5), esto se debe a que la capa formada naturalmente al exponer la probeta a la atmósfera presenta una resistencia a la densidad de corriente suministrada (10 mA/cm^2).

Las curvas de voltaje/tiempo obtenidas (Figura 10) presentan el comportamiento general de la formación de una película porosa. Se puede observar que todas las curvas presentan la formación de la capa barrera, zona donde el voltaje crece linealmente en un lapso de 0 a 60 s y la velocidad de crecimiento de la capa barrera es de 2.4 a 2.8 V/s. Una vez formada la capa barrera, se observa que el voltaje se estabiliza para todas las soluciones estudiadas, esta zona corresponde a la formación de la capa porosa. La curva voltaje/tiempo correspondiente al anodizado en H₂SO₄ sin adiciones de H₃BO₃, presenta una zona donde el voltaje disminuye, este sector corresponde al inicio del flujo de alúmina anódica de la capa barrera a las paredes del poro. Las demás curvas de voltaje/tiempo presentan un inicio de flujo de alúmina anódica más rápida. Por otra parte, al observar las curvas, se puede deducir que al aumentar el porcentaje de adición de H₃BO₃ en H₂SO₄ se aumentó el voltaje de estabilización y por consiguiente el espesor de la capa anódica, esto se debe a que al agregar H₃BO₃ a la solución de H₂SO₄ se reduce el pH y esto favorece al crecimiento estable de la alúmina porosa.

Tabla 6. Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidos para el anodizado de la aleación AA2024 – T3 en una solución de 0.4 M de H₂SO₄ con adiciones de H₃BO₃, a 10mA/cm² a 23°C por 1800s.

Electrolito	Densidad de Corriente (mA/cm ²)	Tiempo (s)	Velocidad de Crecimiento (V/s)	Voltaje de estabilidad (V)
0.4M H ₂ SO ₄	10	1800	2.46	24.00
0.4M H ₂ SO ₄ + 0.4% (p/v) H ₃ BO ₃			2.76	25.87
0.4M H ₂ SO ₄ + 0.8% (p/v) H ₃ BO ₃			2.41	28.95
0.4M H ₂ SO ₄ + 1.2% (p/v) H ₃ BO ₃			2.74	30.87

Fuente: Autores.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA ANÓDICA

4.4.1. Análisis por corrientes parasitas (corrientes de Eddy)

Se obtuvo el valor medio del espesor de la película anódica, tomando cinco (5) mediciones de cada muestra, mediante el dispositivo Positector 6000 (Tabla 7).

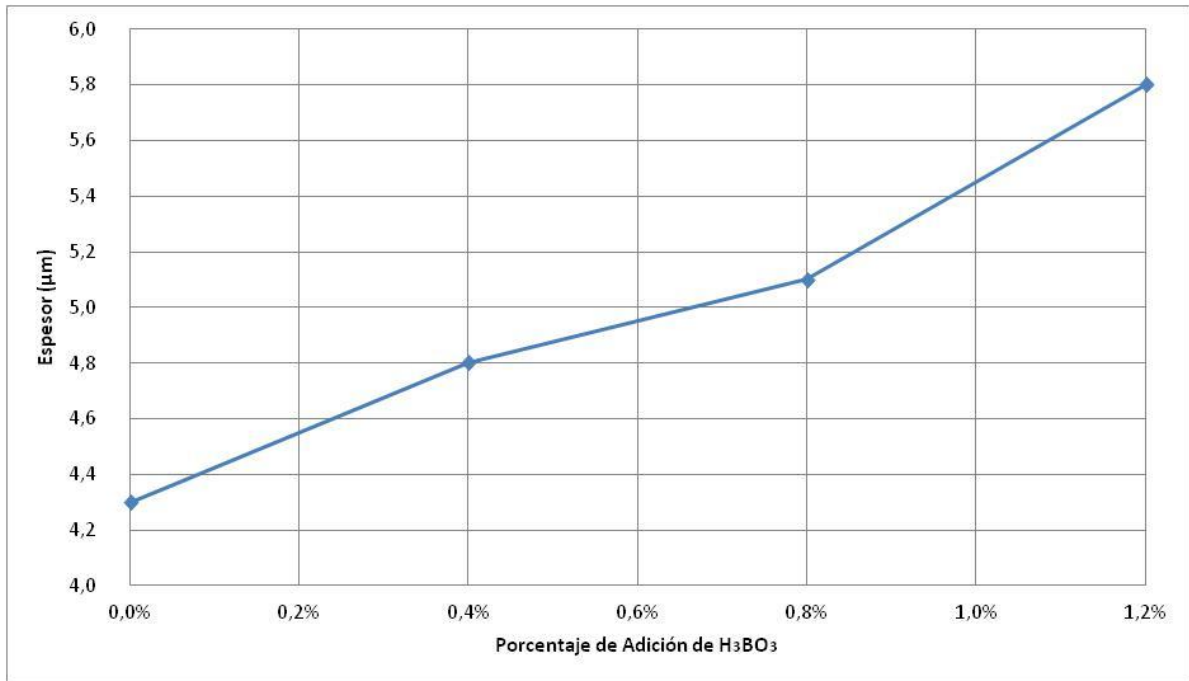
Tabla 7. Espesor promedio de la capa anódica obtenida de acuerdo al porcentaje peso/ volumen de adición de H_3BO_3 al electrolito de H_2SO_4 .

Electrolito	Adición H_3BO_3 (%p/v)	Espesor (μm)					Promedio (μm)
		1	2	3	4	5	
0.4 M H_2SO_4	0.0	4.5	4.0	4.0	4.5	4.5	4.3
0.4M H_2SO_4 + 0.4% (p/v) H_3BO_3	0.4	5.0	4.5	5.0	4.5	5.0	4.8
0.4M H_2SO_4 + 0.8% (p/v) H_3BO_3	0.8	5.5	5.5	5.0	4.5	5.0	5.1
0.4M H_2SO_4 + 1.2% (p/v) H_3BO_3	1.2	6.0	5.5	5.5	6.0	6.0	5.8

Fuente: Autores.

En la Figura 11, se observa que adiciones de H_3BO_3 del 0.4, 0.8 y 1.2 % (p/v) sobre la solución de H_2SO_4 al 0.4 M promueven el aumento del espesor de la capa anódica en comparación con un anodizado en H_2SO_4 al 0.4 M sin adiciones de H_3BO_3 . El mayor espesor de 5.8 μm corresponde al anodizado en la solución con H_2SO_4 al 0.4 M con adición de 1.2% (p/v) de H_3BO_3 y el menor espesor de 4.3 μm correspondiente al anodizado en la solución H_2SO_4 al 0.4M sin adiciones de H_3BO_3 .

Figura 11. Espesor promedio de la capa anódica vs %(p/v) adición de H₃BO₃.



Fuente: Autores.

4.4.2. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas a 10mA/cm² en H₂SO₄ con adiciones de H₃BO₃ a 23°C por 1800 s y selladas en agua destilada a 90-100°C por 300s, fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido.

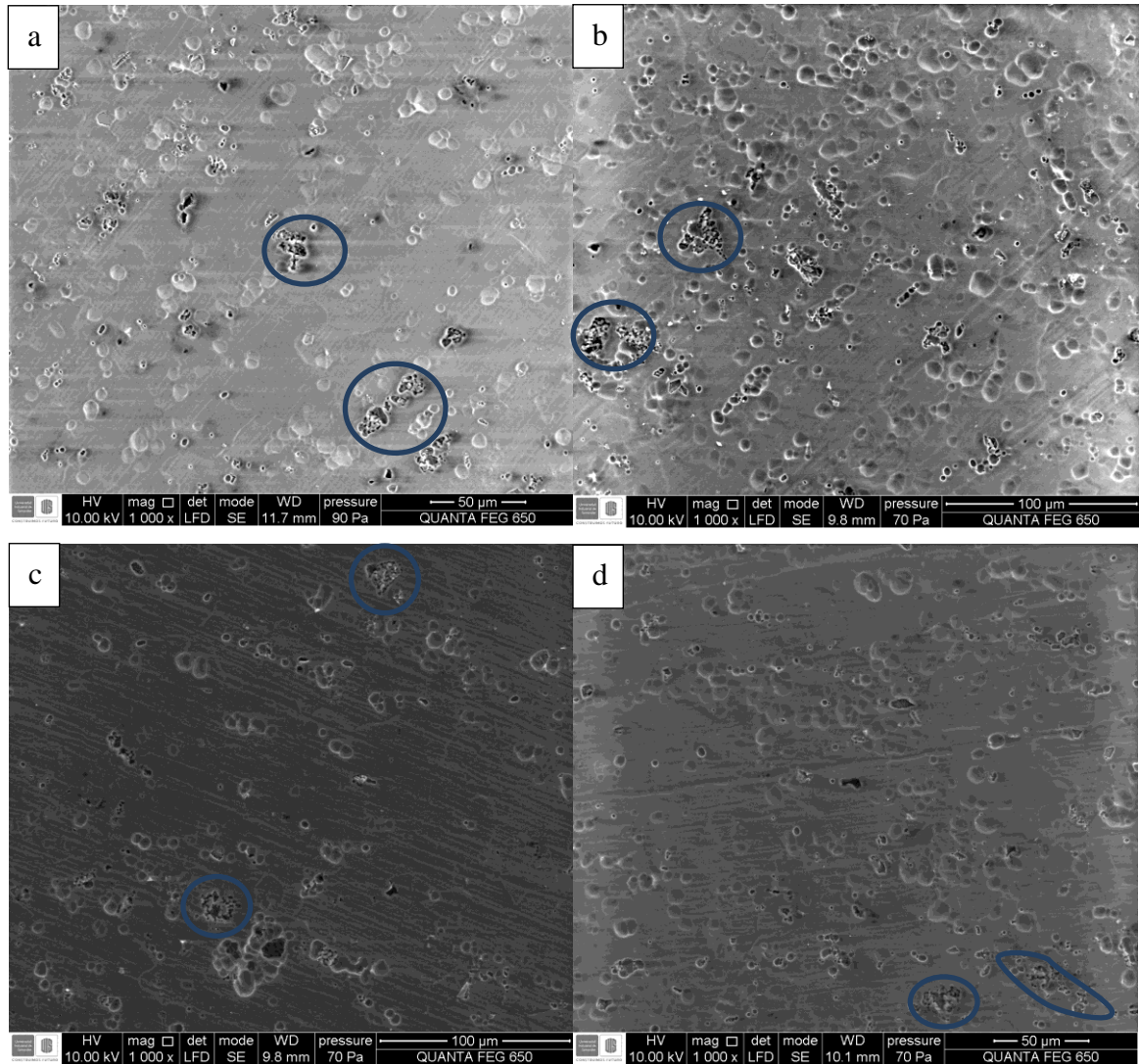
La Figura 12, presenta micrografías electrónicas de barrido de las muestras anodizadas. Se observa sobre superficie de la capa anódica, la presencia de cavidades o huecos tanto los anodizados en ácido sulfúrico y ácido sulfúrico/ácido bórico, mientras que en las zonas circundantes no parecen ser atacadas, tales defectos en la película pueden ser atribuidos al ataque preferencial de las inclusiones presentes en la aleación, durante el decapado antes del proceso de anodizado [31].

Las partículas intermetálicas y la presencia de elementos de aleación en la matriz de aluminio modifican significativamente la morfología de la película anódica. Particularmente la presencia de Cu en solución sólida, este se oxida y conduce a la generación de burbujas de oxígeno durante el crecimiento de la película, lo que induce al quebrantamiento de la película anódica [17, 35].

Al observar las micrografías, se aprecia que existe una reducción de imperfecciones tal como se observó en la Figura 12c en comparación de las Figuras 12 a, b y d. En las zonas encerradas en el círculo azul (Figura 12) se evidencia zonas en las cuales la superficie anodizada del material tiende a crear agrietamientos localizados y evidencia de partículas que están incrustadas en la misma con una estructura de tiras delgadas que sobresalen a la superficie, sin embargo mostrando que las adiciones H_2SO_4 al 0.4 M con adición 0.8% (p/v) H_3BO_3 disminuye la formación de tales agrietamientos.

En la Figura 13 se puede observar con mejor claridad el comportamiento destructivo de dichos agrietamientos, lo cual está relacionado probablemente con la generación de burbujas de oxígeno durante el crecimiento de la película anódica [17, 35]. A su vez tales defectos generados sobre la superficie de la capa anódica son sitios o lugares adecuados para el depósito de electrolitos que por medio de adsorción de iones o moléculas del medio circundante induzcan a la corrosión del mismo.

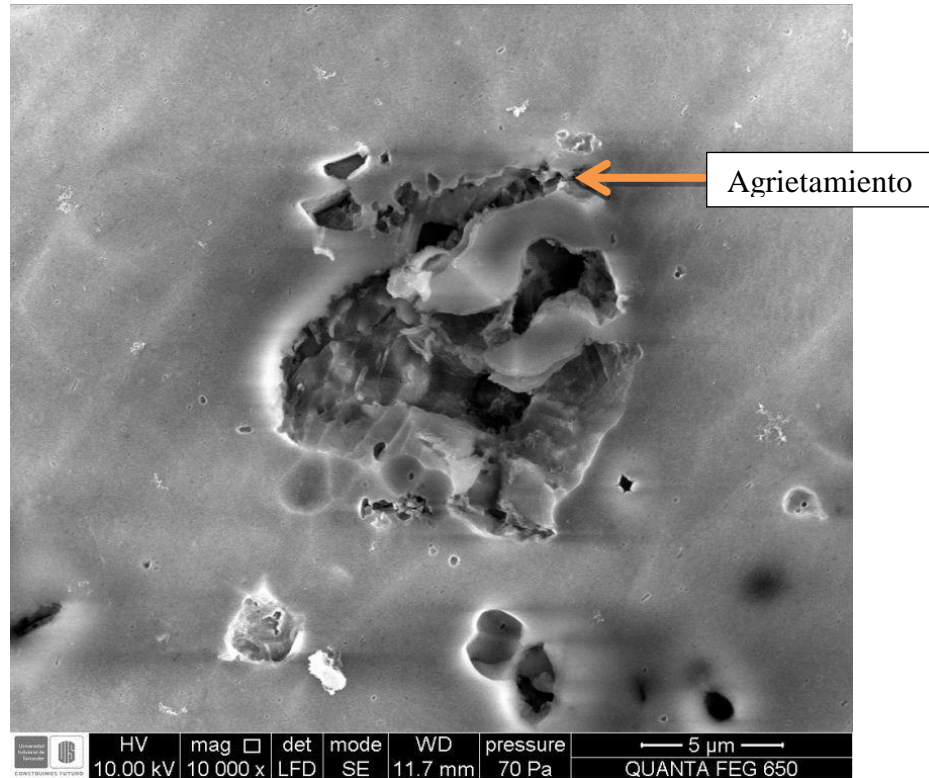
Figura 12. Micrografías electrónicas de la aleación AA2024 anodizada en una solución de 0.4 M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , a $10mA/cm^2$ a $23^\circ C$ por 1800s. a) 0.4M H_2SO_4 , b) 0.4M H_2SO_4 + 0.4% (p/v) H_3BO_3 , c) 0.4M H_2SO_4 + 0.8% (p/v) H_3BO_3 y d) 0.4M H_2SO_4 + 1.2% (p/v) H_3BO_3 .



De lo anterior, se puede decir que la influencia de la adición con 0.8% (p/v) de H_3BO_3 en H_2SO_4 al 0.4 M (Figura 12c), deja ver que existe una menor cantidad de quebrantamientos de la película e imperfecciones de cavidades sobre la muestra anodizada, por lo cual se asume que bajo esta condición electrolítica puede existir

una mayor disolución de contaminantes y quizá una menor generación de burbujas de oxígeno durante la formación de la película anódica.

Figura 13. Agrietamiento en la superficie de la aleación AA2024 – T3 anodizada en una solución de 0,4M de H_2SO_4 con adiciones de 0.4% (p/v) H_3BO_3 , a $10mA/cm^2$ a $23^\circ C$ por 1800s. Magnitud 10000X.

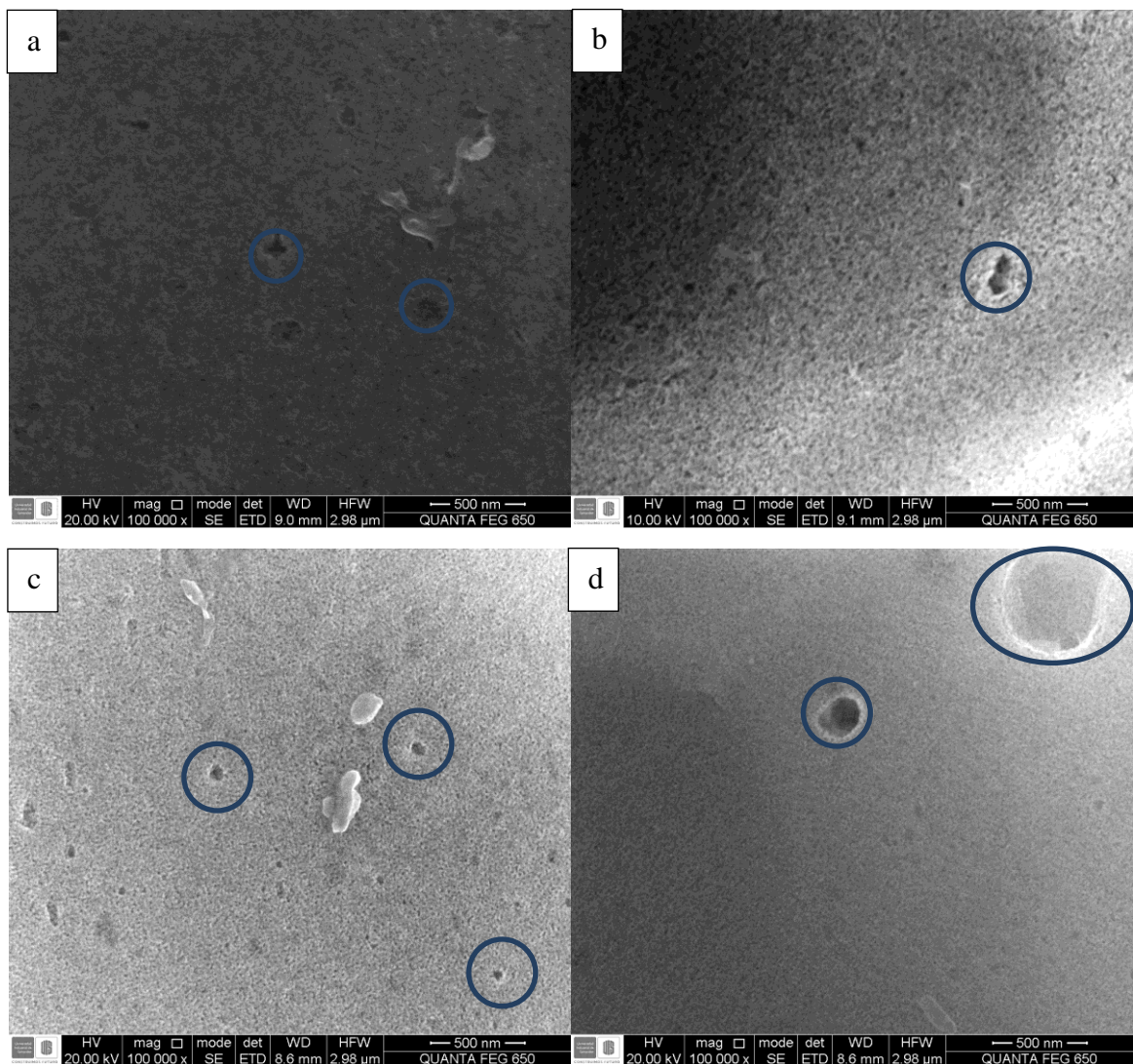


La observación a altas magnificaciones (Figura 14), revela que las superficies de las muestra anodizadas son rugosas, densas y aparentemente homogéneas. Las capas anodizadas en estos electrolitos, mostraron a su vez una distribución homogénea de poros, generando una capa continua en la superficie de la muestra, típicas de los anodizados en el aluminio.

Por otro lado, las zonas enmarcadas con círculos azules (Figura 14) pueden atribuirse a la presencia de compuestos intermetálicos, los cuales se oxidan durante el proceso de anodizado. Siendo el orden de tamaño de tales

imperfecciones $c < a < b < d$, lo que puede aludir que permitan la disolución de electrolitos u otras especies con mayor facilidad la presentada en la Figura 14 d, que puede perjudicar la vida útil del material.

Figura 14. Superficie de la aleación AA2024 – T3 anodizada en una solución de 0.4M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , a $10mA/cm^2$ a $23^\circ C$ por 1800s. Magnitud 100000X. a) H_2SO_4 0.4M b) H_2SO_4 0.4M + 0.4% (p/v) H_3BO_3 c) H_2SO_4 0.4M + 0.8% (p/v) H_3BO_3 y d) H_2SO_4 0.4M + 1.2% (p/v) H_3BO_3 .

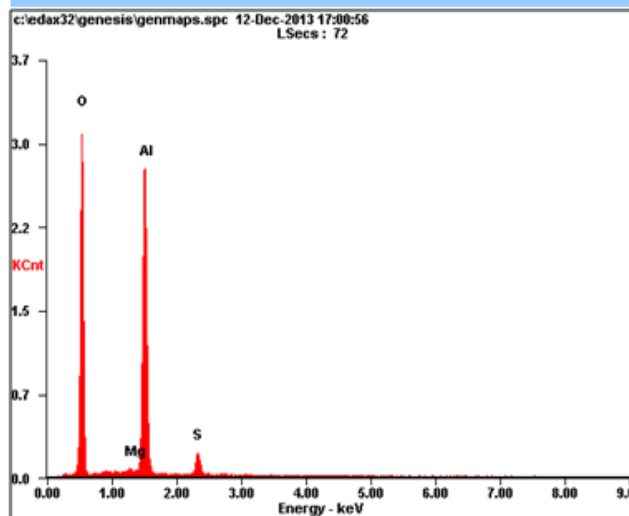


Por medio de las micrografías SEM obtenidas para las diferentes muestras anodizadas en ácido sulfúrico, ácido sulfúrico/ácido bórico se observó que la densidad de la capa anódica posiblemente está influenciada por el tipo del electrolito.

4.4.3. Análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Mediante el espectro EDS representativo de las muestras anodizadas (Figura 15), se observa que el recubrimiento presenta Al y O, elementos que indican la presencia de alúmina hidratada. Además, se observa una leve presencia de Mg, lo que sugiere que puede existir formación de óxido de magnesio, puesto que la aleación contiene un 1.2% de Mg y de acuerdo a la serie galvánica se oxida más rápido que el aluminio.

Figura 15. Espectro EDS representativo de las muestras de la aleación AA2024–T3 anodizada en una solución 0.4M de H₂SO₄ con adiciones de H₃BO₃, a 10 mA/cm² a 23°C por 1800 s.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	44.67	58.04
<i>MgK</i>	00.68	00.58
<i>AlK</i>	48.75	37.56
<i>SK</i>	05.90	03.83
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

La capa de enriquecimiento con base en la bibliografía, deberá estar compuesta por cobre, magnesio y manganeso. El magnesio de acuerdo a los resultados obtenidos en EDS, estará presente en la capa de enriquecimiento en forma de clusters [26].

4.4.4. Dureza de las películas anódicas

Se efectuó la medición de dureza Vickers a las cuatro (4) probetas anodizadas, realizándose tres (3) indentaciones en cada una de ellas, con el fin de obtener un valor promedio, los valores se encuentran registrados en la Tabla 8.

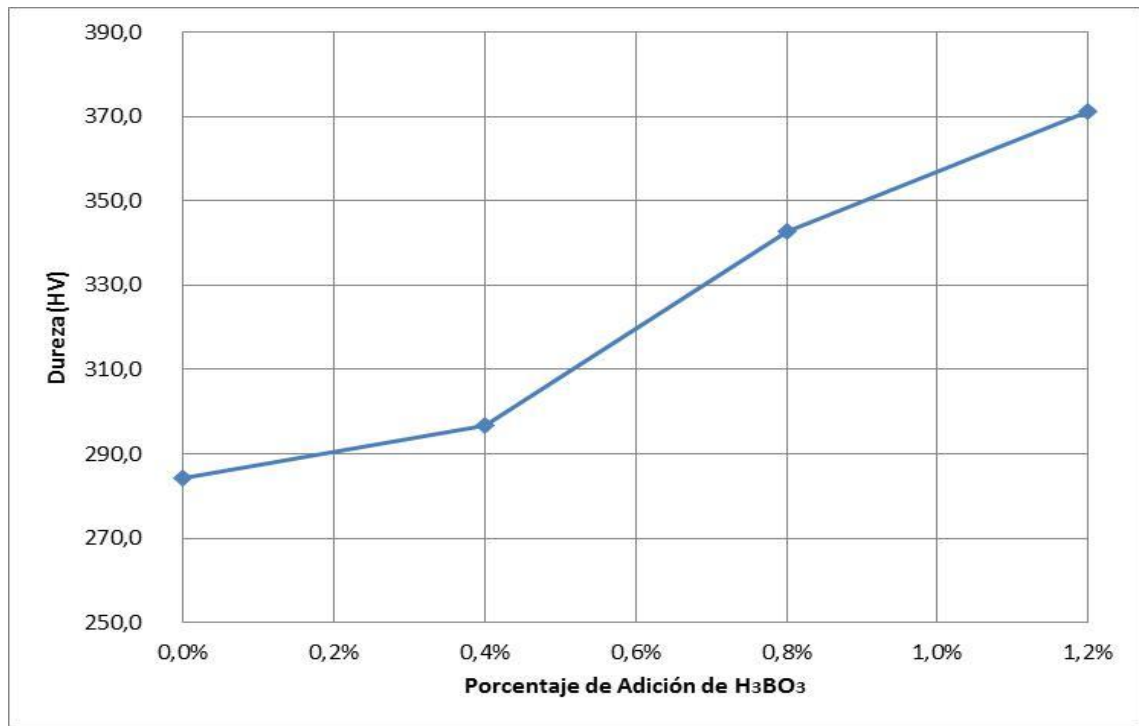
Tabla 8. Microdureza Vickers Vs %(p/v) de adición de H₃BO₃ a la solución 0.4 M de H₂SO₄.

Electrolito	Adición H ₃ BO ₃ (%p/v)	Microdureza Vickers (HV)			Promedio (HV)
		1	2	3	
0.4M H ₂ SO ₄	0.0%	275.0	290.0	288.0	284.3
0.4M H ₂ SO ₄ + 0.4% (p/v) H ₃ BO ₃	0.4%	294.0	298.0	298.0	296.7
0.4M H ₂ SO ₄ + 0.8% (p/v) H ₃ BO ₃	0.8%	350.0	345.0	333.0	342.7
0.4M H ₂ SO ₄ + 1.2% (p/v) H ₃ BO ₃	1.2%	362.0	386.0	366.0	371.3
Carga 20Kgf					

Fuente: Autores.

Se graficaron los valores obtenidos (Figura 16), obteniendo como resultado que la dureza del recubrimiento sobre la aleación AA2024 – T3 aumenta con adiciones de H₃BO₃ al 0.4, 0.8 y 1.2 %(p/v) respectivamente, en una solución de H₂SO₄ al 0.4 M. Presentando la menor dureza (284.3HV) la probeta anodizada en H₂SO₄ al 0.4 M sin adiciones de H₃BO₃, y la mayor dureza alcanzada fue de 371.3HV con adición de 1.2% (p/v) de H₃BO₃ en H₂SO₄ al 0.4 M.

Figura 16. Microdureza Vickers Vs %(p/v) adición de H_3BO_3 al electrolito base H_2SO_4 al 0.4 M.



Fuente: Autores.

La medida de la dureza depende de la formación específica de la capa de óxido, de la extensión del volumen de los poros y de la composición de la aleación. Esto probablemente alta homogeneidad de la superficie que se observó mediante SEM lo cual mostró que la capa con adición 1.2% (p/v) de H_3BO_3 en H_2SO_4 al 0.4 M es menos rugosa, más uniforme y del mayor espesor de la capa anódica formada en comparación a las demás.

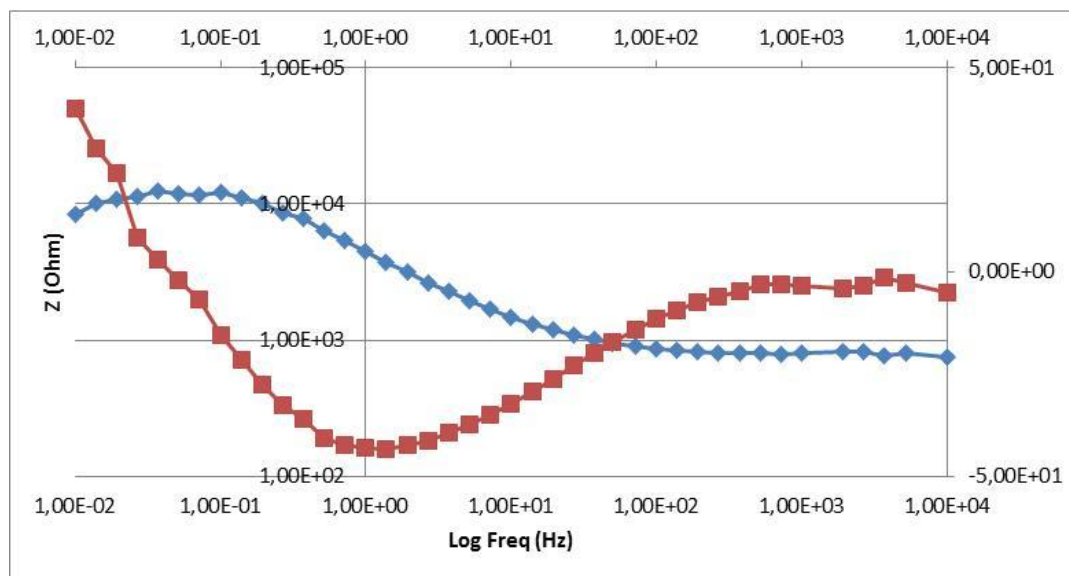
4.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

4.5.1. Aleación AA2024-T3 sin anodizar

En las Figuras 17 y 18 se observan los diagramas de bode (Módulo de impedancia y ángulo de fase) y Nyquist para la aleación AA2024-T3 sin anodizar

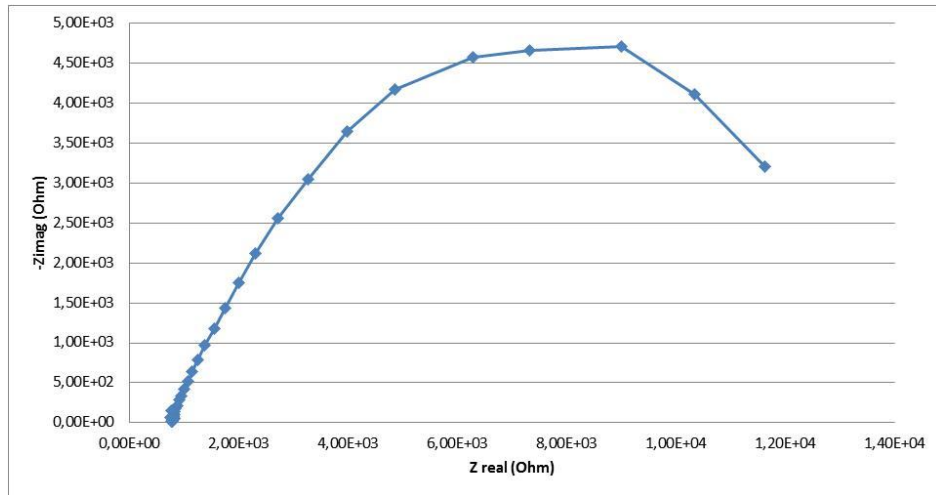
respectivamente. En el diagrama de bode se observa que a bajas frecuencias el ángulo de fase presenta valores menores (± 50) y el módulo de impedancia presenta una tendencia a aumentar, lo cual indica un comportamiento resistivo. Este comportamiento se asocia a la formación de algún producto de corrosión, como la precipitación de algunos compuestos sobre el material que favorecen la pasivación del material. A altas frecuencias se observa un valor constante de módulo de impedancia y un valor constante de ángulo de fase (0), esto está asociado a la interacción entre los compuestos metálicos del sustrato con la solución. En el diagrama de Nyquist (Figura 18) se confirma este comportamiento resistivo, ya que al realizar el barrido del semicírculo formado el valor del módulo de la impedancia real (eje x) siempre es mayor al valor del módulo de la impedancia imaginaria (eje y). Esto indica, que el comportamiento electroquímico de la aleación AA2024-T3 corresponde a una buena respuesta a la corrosión (pasivación) pero presenta una fácil transferencia de masa, debido a los valores de los ángulos de fase y al espesor de la película de óxido formada naturalmente.

Figura 17. Diagrama de Bode de la aleación AA2024 – T3 sin anodizar.



Fuente: Autores.

Figura 18. Diagrama de Nyquist de la aleación AA2024 – T3 sin anodizar.

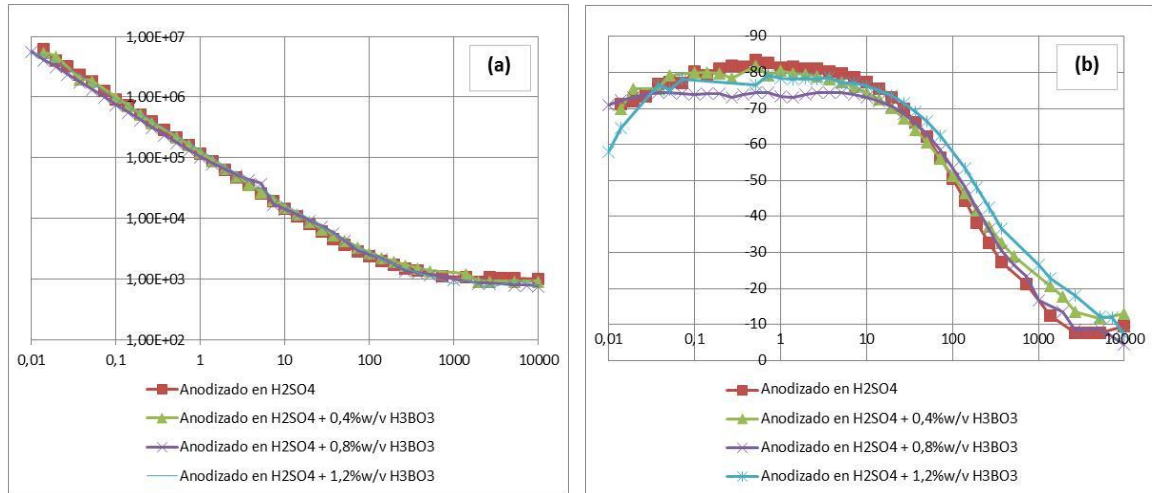


Fuente: Autores.

4.5.2. Aleaciones AA2024-T3 anodizadas, selladas y sin inmersión

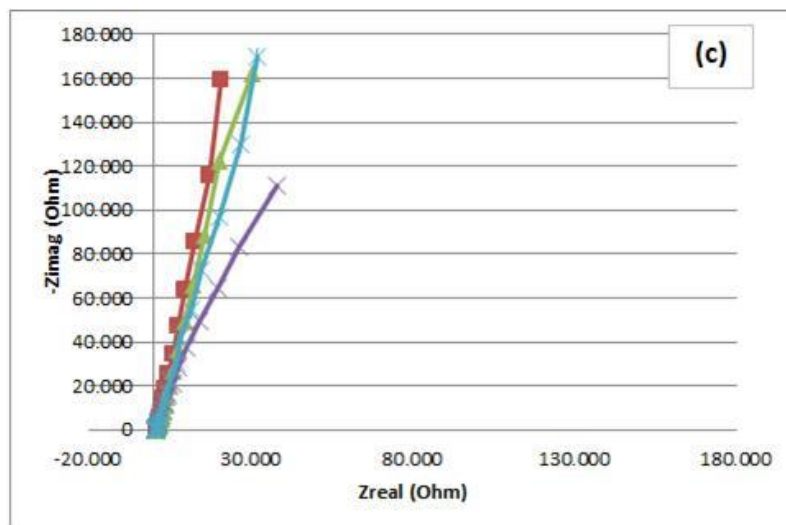
En las Figuras 19 y 20 se observa el comportamiento electroquímico de las muestras anodizadas a 10 mA/cm^2 en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , sellados en agua destilada a $90\text{-}100^\circ\text{C}$ por 300 s y sin inmersión. En el diagrama de bode se puede observar que a bajas y medias frecuencias el comportamiento del recubrimiento corresponde a un comportamiento capacitivo, puesto que los valores de ángulo de fase se encuentran cercanos a -90° y el módulo de la impedancia presenta un crecimiento continuo con respecto al logaritmo de la frecuencia. En la Figura 19b, se evidencia la presencia de un domo, lo cual correspondería a la existencia de una sola capa compacta, esto se debe al proceso de sellado realizado; ya que este, hace que la capa porosa se hidrate generando un llenado del poro y por consiguiente un grado de taponamiento final del mismo [30]. En el diagrama de Nyquist (Figura 20) se puede corroborar el comportamiento capacitivo de la capa, debido a que en el barrido de la curva predomina el valor de la impedancia real sobre la impedancia imaginaria.

Figura 19. Diagramas de Bode de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H₂SO₄ con adiciones de H₃BO₃ a 10mA/cm² a 23°C por 1800s, selladas en agua destilada a 90-100°C por 300 s y sin inmersión. (a) Módulo de impedancia y (b) Ángulo de fase.



Fuente: Autores.

Figura 20. Diagramas de Nyquist las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H₂SO₄ con adiciones de H₃BO₃ a 10mA/cm² a 23°C por 1800s, selladas en agua destilada a 90-100°C por 300 s y sin inmersión.



Fuente: Autores.

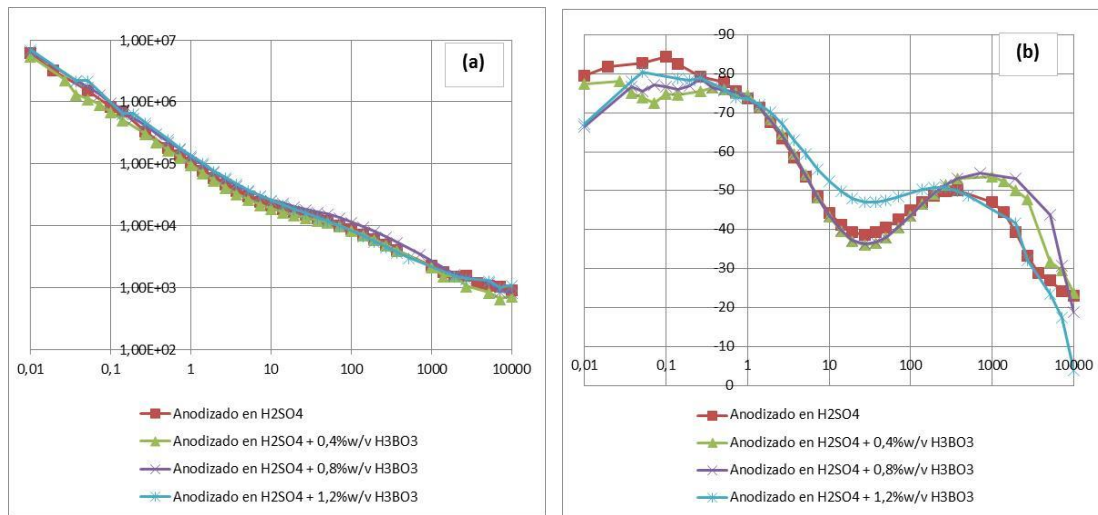
4.5.3. Aleaciones AA2024-T3 anodizadas, selladas y con inmersión

En los diagramas de Bode (Figura 21) y de Nyquist (Figura 22) se observa el comportamiento electroquímico del anodizado de la aleación AA2024-T3 a 10 mA/cm² en H₂SO₄ con adiciones de H₃BO₃, sellados en agua destilada a 90-100°C por 300s e inmersos en H₂SO₄ y HNO₃ por 15 días.

En el diagrama de bode (ángulo de fase vs frecuencia) se presentaron dos domos, lo cual corresponde a un recubrimiento bifásico (capa porosa y capa barrera). La capa porosa se identifica a valores medios de frecuencia, la cual presenta un comportamiento resistivo debido a los bajos valores del ángulo de fase. Este comportamiento se asocia a la disolución de la alúmina hidratada [30] presente en el sellado como consecuencia de la inmersión por 15 días en el ambiente simulado de lluvias ácidas.

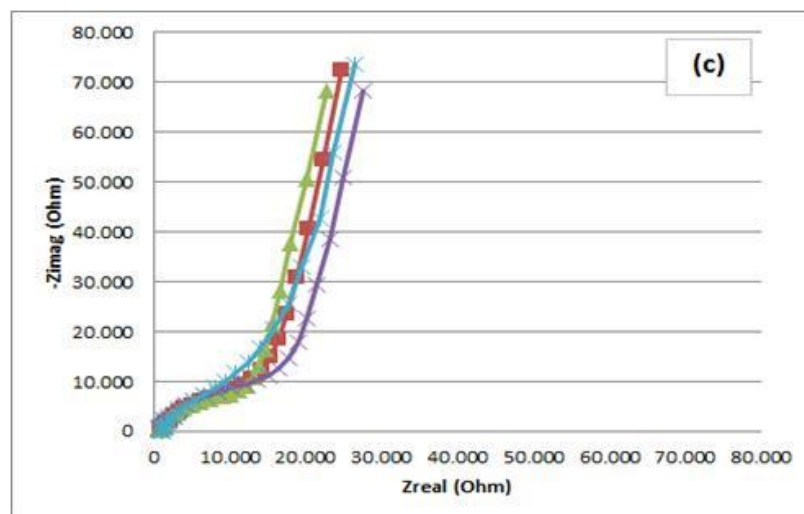
A bajas frecuencias se presenta el comportamiento de la capa barrera, la cual presenta un comportamiento capacitivo, dados los valores del ángulo de fase cercanos a -80°. En el diagrama de Nyquist (Figura 22) se evidencia la presencia de las dos capas, el semicírculo a frecuencias altas y medias corresponde al comportamiento resistivo de la capa porosa y la línea recta con pendiente aproximadamente 4, corresponde al comportamiento capacitivo de la capa barrera.

Figura 21. Diagramas de Bode de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 a $10mA/cm^2$ a $23^\circ C$ por 1800s, selladas en agua destilada a $90-100^\circ C$ por 300s e inmersas en H_2SO_4 y HNO_3 por 15 días. (a) Módulo de impedancia y (b) Ángulo de fase.



Fuente: Autores.

Figura 22. Diagramas de Nyquist de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en una solución 0.4M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 a $10mA/cm^2$ a $23^\circ C$ por 1800s, selladas en agua destilada a $90-100^\circ C$ por 300s e inmersas en H_2SO_4 y HNO_3 por 15 días.



Fuente: Autores.

4.5.4. Circuitos Equivalentes

Para la simulación de los diagramas de impedancia obtenidos para la aleación sin anodizar y para los recubrimientos anódicos sellados sin inmersión y con inmersión, se propusieron los siguientes circuitos equivalentes:

Nomenclatura de los circuitos equivalentes:

R_{sol} = Resistencia de la Solución ($\Omega \cdot cm^2$)

R_b = Resistencia de la capa barrera ($\Omega \cdot cm^2$)

$C_b - T$ = Capacitancia de la capa barrera (F/cm^2)

$C_b - p$ = Exponente de impedancia capa barrera

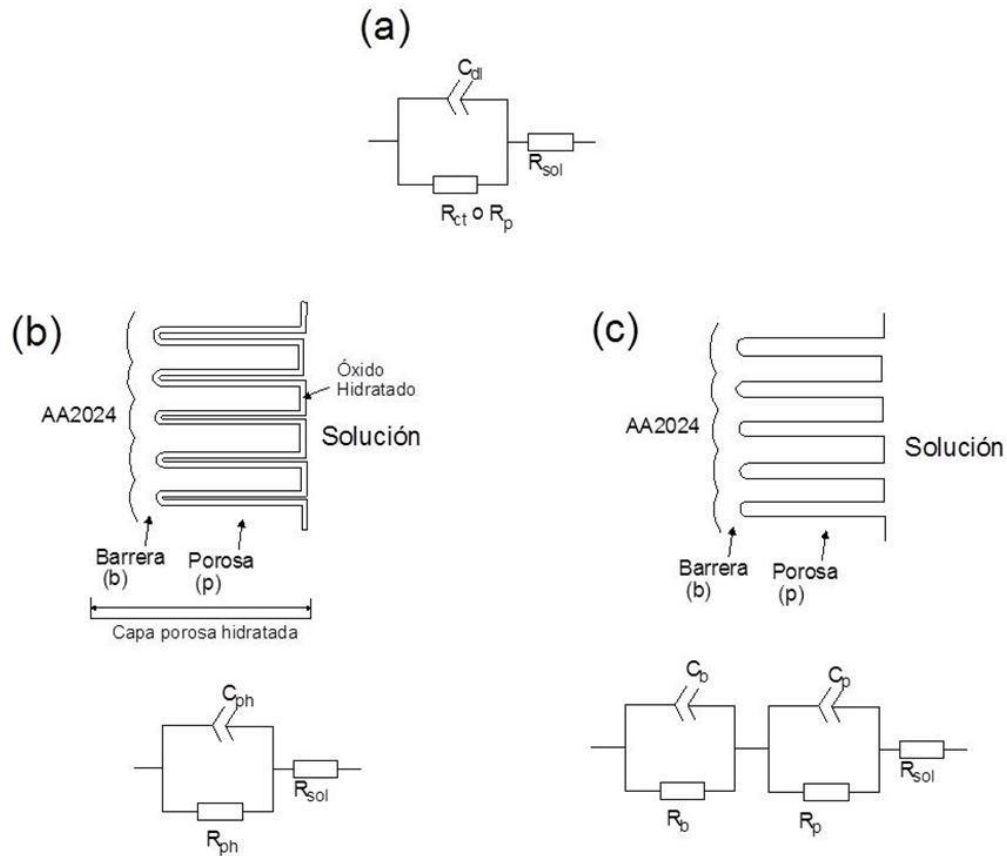
R_p = Resistencia de la capa porosa ($\Omega \cdot cm^2$)

$C_p - T$ = Capacitancia de la capa porosa (F/cm^2)

$C_p - p$ = Exponente de impedancia capa porosa

Para la aleación AA2024-T3 sin anodizar se empleó un modelo simple de circuito que incluye una resistencia de la solución R_{sol} , un doble condensador de capa C_{dl} en paralelo con una resistencia a la polarización (Figura 23c). Para las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , selladas en agua destilada a 90-100°C por 300s y sin inmersión se empleó un circuito de una resistencia de la solución, R_{sol} , en serie con una combinación RC en paralelo de resistencia de la capa porosa hidratada, R_p , y la capacitancia de la capa porosa hidratada, C_p (Figura 23b). Finalmente, para las aleaciones anodizadas en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , selladas en agua destilada a 90-100°C por 300 s e inmersas en H_2SO_4 y HNO_3 por 15 días se sugirió un circuito equivalente que comprende la capa barrera (R_b y C_b) la cual se presenta a bajas frecuencias y con un comportamiento capacitivo, la capa porosa (R_p y C_p) se observa a medias frecuencias con un comportamiento resistivo, y la resistencia de la solución que muestra un comportamiento resistivo entre la interfase recubrimiento/electrolito, R_{sol} (Figura 23a).

Figura 23. Circuitos equivalente empleados en la simulación de los diagramas de impedancia de la aleación AA2024-T3. (a) Probeta sin anodizar, (b) Recubrimiento anódico sellado y sin inmersión y (c) Recubrimiento anódico sellado y con inmersión.



Fuente: Autores.

Los circuitos equivalentes propuestos anteriormente, se simularon con el objeto de obtener los valores cuantitativos de la resistencia a la polarización de cada uno ellos. Puesto que con el valor de Resistencia a la polarización de las probetas anodizadas, selladas, sin inmersión y con inmersión en H_2SO_4 y HNO_3 por 15 días, podemos predecir un comportamiento con respecto a la transferencia de carga y por consiguiente un comportamiento de resistencia a la corrosión.

En la Tabla 9, se resumen los valores de los elementos de los circuitos obtenidos en la simulación y el valor de chi cuadrado, el cual nos proporciona un grado de exactitud y confiabilidad de los valores de los circuitos simulados. Entre menor sea el valor del chi cuadrado mayor será el grado de exactitud, para los circuitos simulados en el presente trabajo se tiene valores de chi cuadrado dentro del rango de 10^{-2} hasta 10^{-3} , dando esto buena confiabilidad y valores acertados.

Tabla 9. Valores de los elementos de los circuitos simulados para los diagramas de impedancia obtenidos de la aleación AA2024-T3 sin anodizar y los recubrimientos anódicos sellados con y sin inmersión.

DESCRIPCIÓN	DÍAS DE INMERSIÓN	ELEMENTOS DEL CIRCUITO							CHI CUADRADO
		Rsol	Cporos - T	Cporos - P	Rporos	Cbarrera - T	Cbarrera - P	Rbarrera	
Sustrato	0	784,6	8,76E-05	0,7207	15273				7,46E-03
Anodizado H ₂ SO ₄	0	1088	1,62E-06	0,89839	4,04E+07				2,74E-02
Anodizado H ₂ SO ₄ + 0,4% H ₃ BO ₃	0	1082	1,65E-06	0,87053	2,32E+07				2,84E-02
Anodizado H ₂ SO ₄ + 0,8% H ₃ BO ₃	0	819,7	2,46E-06	0,84355	2,20E+07				1,97E-02
Anodizado H ₂ SO ₄ + 1,2% H ₃ BO ₃	0	869,3	1,48E-06	0,87957	4,07E+07				1,68E-02
Anodizado H ₂ SO ₄	15	853,2	8,29E-07	0,75714	15292	1,85E-06	0,92751	1,72E+07	3,98E-03
Anodizado H ₂ SO ₄ + 0,4% H ₃ BO ₃	15	543,8	5,00E-07	0,80823	11683	2,18E-06	0,88085	2,10E+07	4,29E-03
Anodizado H ₂ SO ₄ + 0,8% H ₃ BO ₃	15	687,6	3,64E-07	0,81208	16997	1,60E-06	0,87863	3,87E+07	1,10E-02
Anodizado H ₂ SO ₄ + 1,2% H ₃ BO ₃	15	783	1,59E-06	0,68741	23812	1,38E-06	0,93723	1,78E+07	1,08E-02

Fuente: Autores.

4.5.5. Resistencia a la Polarización

Dado que el análisis del comportamiento electroquímico de las muestras anodizadas realizado anteriormente es muy similar, independientemente del %(p/v) de adición de H₃BO₃ al electrolito de H₂SO₄. Se determinó el valor de la resistencia de polarización, a partir de las simulaciones de los circuitos equivalentes realizadas para cada una de las probetas sometidas a EIS, para observar su comportamiento y así poder analizar la influencia del H₃BO₃ en la velocidad de corrosión; puesto que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia de polarización [7].

Tabla 10. Comportamiento de la resistencia de polarización para la aleación AA2024-T3 sin anodizar y los recubrimientos anódicos sellados con y sin inmersión.

PROBETAS	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		TENDENCIA A
	0 Días de Inmersión	15 Días de Inmersión	
Sustrato	1.53E+04		
Anodizado 0.4 M H ₂ SO ₄	4.04E+07	1.72E+07	DISMINUIR
Anodizado 0.4 M H ₂ SO ₄ + 0.4% (p/v) H ₃ BO ₃	2.32E+07	3.87E+07	AUMENTAR
Anodizado 0.4 M H ₂ SO ₄ + 0.8% (p/v) H ₃ BO ₃	2.20E+07	3.87E+07	AUMENTAR
Anodizado 0.4 M H ₂ SO ₄ + 1.2% (p/v) H ₃ BO ₃	2.20E+07	1.78E+07	DISMINUIR

Fuente: Autores.

De la Tabla 10, se puede concluir que las probetas anodizadas en H₂SO₄ con adiciones de 0.4 y 0.8 % (p/v) de H₃BO₃ presentan una mejor resistencia de polarización después de inmersión de 15 días en un ambiente simulado de lluvias ácidas en comparación con la probeta anodizada en el electrolito base H₂SO₄ sin adiciones de H₃BO₃. Además, podemos indicar que existe un porcentaje límite de adición de H₃BO₃, donde el comportamiento de la resistencia de polarización cambia y tiende a disminuir, este comportamiento se pudo observar en la probeta anodizada en H₂SO₄ con adición de 1.2% (p/v) de H₃BO₃.

5. CONCLUSIONES

- El anodizado realizado a la aleación AA2024 – T3 en una solución 0.4M de H_2SO_4 con adiciones con adiciones de H_3BO_3 a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ a 23°C por 1800s, corresponde al comportamiento característico de una capa porosa. Donde se evidencia una zona de formación de capa barrera y una zona de estabilización de voltaje donde se presenta la formación de la capa porosa.
- El comportamiento de respuesta voltaje/tiempo para las muestras anodizadas en una solución 0.4M de H_2SO_4 con adiciones con adiciones de H_3BO_3 a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ a 23°C por 1800s, corresponde al comportamiento característico de una capa porosa. Donde se evidencia una zona de formación de capa barrera y una zona de estabilización de voltaje donde se presenta la formación de la capa porosa.
- La velocidad de crecimiento de la capa barrera a una densidad de corriente constante es independiente del porcentaje de adición de p/v de H_3BO_3 a la solución 0.4M de H_2SO_4 .
- Al realizar el sellado en agua destilada a $90\text{-}100^\circ\text{C}$ por 300s se logró obtener una capa compacta de alúmina hidratada con un grado de taponamiento del poro, la cual de acuerdo a los espectros de impedancia presenta un comportamiento capacitivo brindando una mayor resistencia a la transferencia de masa, evitando flujo de iones a la zona sustrato/recubrimiento.
- Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar que la capa anódica formada en H_2SO_4 con adiciones de 0.4 y 0.8% p/v de H_3BO_3 presenta una superficie con menos imperfecciones.

- El espesor y la dureza de la capa anódica formada en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 es directamente proporcional al %p/v de H_3BO_3 . Los valores máximos de espesor ($5.8\mu m$) y de dureza (371 HV) fueron obtenidos para las muestras anodizadas con el mayor porcentaje de adición de H_3BO_3 investigado (1.2%p/v). Sin embargo, las muestras que tienen un mayor espesor y dureza presentan una baja resistencia de corrosión en lluvias ácidas en comparación a las demás muestras analizadas.
- De acuerdo a los espectros de impedancia y a los valores de resistencia de polarización, podemos afirmar que las probetas anodizadas en H_2SO_4 con adiciones de 0.4 y 0.8 %(p/v) de H_3BO_3 presentan una mejor resistencia de polarización después de inmersión de 15 días en un ambiente simulado de lluvias ácidas en comparación con la probeta anodizada en el electrolito base H_2SO_4 sin adiciones de H_3BO_3 .
- Los análisis electroquímicos realizados a la muestra de la aleación AA2024 – T3 anodizada en H_2SO_4 con adición de 1.2% (p/v) de H_3BO_3 presenta un comportamiento electroquímico similar a las otras muestras pero después de inmersión en simulación de aguas lluvias su resistencia de polarización disminuye, volviendo la aleación más activa. Esto nos hace suponer que existe un porcentaje de adición límite o pico de H_3BO_3 donde el comportamiento de la resistencia a la polarización cambia.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar el proceso de anodizado en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 superiores a 1.2% (p/v), para poder determinar respecto al comportamiento electroquímico si dicho porcentaje corresponde a un porcentaje límite de adición o corresponde a un pico de concentración.
- Realizar análisis de espectroscopia electrónica de Barrido (SEM) antes de realizar el proceso de sellado a fin de observar el tamaño del poro y después de inmersión para observar el rompimiento del sellado.
- Analizar la resistencia a la abrasión de las muestras de la aleación AA2024 – T3 anodizadas en H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 , ya que dichas muestras presentaron un aumento representativo en el espesor y la dureza de la capa anódica formada en comparación con las muestras anodizadas solo en H_2SO_4 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ABALLE, A, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos y M.A Rodríguez - Chacón. *“Seguimiento de la corrosión de la aleación AA2024 en disoluciones de NaCl mediante la medida del ruido electroquímico”*. Revista Metal. Madrid. Consejo superior de investigaciones científicas. Licencia creative commons 3.0. 1998.
- [2] *“Aluminio”*. Universidad Tecnológica de Pereira. Disponible en la web: <http://www.utp.edu.co/~publio17/aluminio.htm>
- [3] ALVAREZ, A et al. *“La corrosión atmosférica y su relación con el mantenimiento anticorrosivo en aleaciones de aluminio aeronáutico 2024-1'3 7075-T6”*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, Volumen 10 Nos. 1 y 2 (1990).
- [4] APERADOR, W et al. *“Efecto De La Densidad De Corriente Sobre La Morfología Y Las Propiedades Electroquímicas En Películas Anódicas Porosas, Crecidas Sobre AA2024-T3”*; Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 15, Escuela de Ingeniería de Antioquia, 2011. Pág. 9-19.
- [5] ASM International. *“Corrosion: Fundamentals, testing, and Protection”*. Metal Handbook. Volumen 13A. Pág. 1897-1909
- [6] ASM International. *“Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials”* Electrochemical properties and corrosion resistance. Metal Handbook. Volumen 2. Pág. 164-166

- [7] BILURBINA ALTER, Luis; LIESA MESTRES, Francisco y IRIBARREN LACO, José Ignacio. *“Corrosión y protección”*. Primera edición, Ediciones UPC, Barcelona, 2003. Pág. 79.
- [8] BROWN, F.; MACKINTOSH, J. *“The Use of Rutherford Backscattering to Study the Behavior of Ion-Implanted Atoms During Anodic Oxidation of Aluminum: Ar, Kr, Xe, K, Rb, Cs, Cl, Br, and I”*. Electrochemical Society. 1973. Pág.1096-1102.
- [9] *“Capítulo 4, Materiales protésicos”*. Disponible en la Web: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lmt/rayon_f_a/capitulo4.pdf.
- [10] CONDE DEL CAMPO, A. *“Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio-litio de interés aeroespacial”*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias físicas. Departamento de Física de Materiales. Madrid, 2002. Pág. 17-20
- [11] D.H. Bradhurst and J.S. Llewelyn Leach. *“The mechanical properties of thin anodic films on aluminum”* J. Electrochem. Soc. 113, (1966). Pág. 1245-1249.
- [12] DELGADO TIENDA, M L *“Sinterización con fase líquida de aleaciones de aluminio de la serie 2xxx. Estudio de su aleación mecánica, adición de estaño y refuerzo con TiCN”*. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. 2008. Pág. 15-30
- [13] ECHAVARRIA V, Alejandro y ORREGO P, Gustavo Adriano; *“Metalúrgica Básica de Algunas Aleaciones de Aluminio Extruidas o Laminadas”*. Revista colombiana de materiales. CIDEMAT, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, 2010.

- [14] “*El aluminio aleado y sus aplicaciones en aeronáutica*”. Disponible en la web: [http://www.aero.ing.unlp.edu.ar/catedras/archivos/Apunte%20de%20Aluminio 11.pdf](http://www.aero.ing.unlp.edu.ar/catedras/archivos/Apunte%20de%20Aluminio%2011.pdf). Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ingeniería. Departamento de Aeronáutica Materiales Aeronáuticos.
- [15] GAONA TIBURCIO, C et al. “*Corrosión en la industria aeroespacial*”. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. Pág. 33-48.
- [16] GARCIA VERGARA, S J et al. Campestrini. “*Mechanical instability and pore generation in anodic alumina*” Proc. Royal Soc. A, Vol. 462, Number 2072, (2006). Pág.2345-2358.
- [17] GARCIA VERGARA, S J; EI KHAZMI, K; SKELDON, P; THOMPSON, G E. “*Influence of copper on the morphology of porous anodic alumina*”. Corrosion Science, Volume 48, issue 10 (October, 2006). Pág. 2937-2946.
- [18] HABAZAKI, H et al. “*The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al-Cu alloys*”. Surface and interface analysis, Elsevier Science Ltd. 1996. 23,892.
- [19] HURTADO, M J et al. “*The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization*”. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias a Departamento de Química Física Aplicada. Madrid, España. Portugaliae Electrochimica Acta 25 (2007). Pág. 153-162.
- [20] IBARS, J. “*Aluminio y aleaciones de aluminio*”. Asociación Española de soldadura y tecnologías de unión. Curso de formación de ingenieros internacionales de soldadura. 2007. Pág. 4-15

- [21] *"Influencia de los tratamientos superficiales en la vida útil a fatiga de la aleación de aluminio 2024-T3"*. Disponible en la web: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/73.pdf>. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Santiago, Chile. Págs. 1-4.
- [22] JIN-SHENG, ZHANG et al. *"The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath"*. University of Chemical Technology Beijing. Surface and Coating Technology 202 (2008). Pág. 3149-3156.
- [23] L. DOMINGUES et al. *"Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications"*. Corrosion Science. Portugal. Pergamon. 45 (2003). Pág. 149-160.
- [24] Military Handbook 5, *"Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures"*, Department of Defense and The Federal Aviation Administration, USA 1998.
- [25] N. Sato, *"A theory for breakdown of anodic oxide films on metals"*. Electrochim. Acta 16 (1971). Pág. 1683-1692.
- [26] RAMÍREZ MEDINA, L J.; *"Fatiga de Aleaciones de Aluminio Aeronáutico con nuevos Tipos de Anodizado de Bajo Impacto Ambiental y Varios Espesores de Recubrimiento"*. Tesis Doctoral. Universidade Da Coruña. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. A Coruña 2010. Pág. 21-26.
- [27] RAMÍREZ RODRÍGUEZ, J M. RAMÍREZ YANES, L W. *"Efecto del anodizado sobre la razón de desgaste de una aleación de aluminio 6061"*. Trabajo de

Grado. Universidad de El Salvador. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Escuela de Ingeniería Mecánica. 2004. Pág. 8-20.

- [28] RENTERÍA, I. “*Crecimiento de películas anódicas nanoporosas de alúmina en solución de ácido crómico*”. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga, 2011. Pág. 25
- [29] ROSERO-NAVARRO, CAROLINA. “*Recubrimientos vítreos realizados por sol-gel para la protección de metales frente a la corrosión*”. Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC). Oficina española de patentes y marcas. Madrid, 2012.
- [30] SCULLY, John R; SILVERMAN, David C y KENDING, Martín W; Electrochemical impedance: analysis and interpretation; ASTM publication code number (PCN): 04-011880-27, philadelphia, (1993). Pág. 255 – 275.
- [31] SHAHZAD, M et al. “*Influence of anodizing process on fatigue life of a machined aluminium alloy*”. Procedia Engineering, 2010. Vol 2, nº 1, Pág. 1015-1024.
- [32] SHEASBY, P. G y PINNER, R. “*The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*”. ASM International, Finishing Publications Ltd, United States 2001.
- [33] SHREIR, L et al. “*Corrosion Control*”. Corrosion 2. 3 Edition Butterworth-Heinemann College. Oxford. 1994.

- [34] SURGANOV, V. F; MOZALEV, A M; MOZALEVA, I. I. "Rate of electrochemical aluminum anodizing and volume growth of anode oxide in orthophosphoric acid solutions". Russian Journal of Applied Chemistry, (1997), Pág. 70, 254.
- [35] THOMPSON, G E. "Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications". Source: Thin Solid Films, Volume 297, Number 1, 1 April 1997, Pág. 192-201.
- [36] VARGAS, E et al. "Evaluación de recubrimientos tipo sol-gel modificados con nanopartículas de Al_2O_3 para la protección de la aleación de aluminio AA2024". Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile. CONAMET/SAM-2008. Pág. 3.
- [37] VRUBLEVSKY, I, et al. "Study of the chemical dissolution of the barrier oxide layer of porous alumina films formed in oxalic acid using a re-anodizing technique". Applied Surface Science, (2004). Pág. 236, 270.
- [38] WERNICK, S; PINNER, R y SHEASBY, P. "The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys". 5th. Edition, Vol. 1. ASM International Finishing Publications, Ltd. England. 1987. Pág. 220-288

ANEXOS

Anexo A. Fotografía Montaje de la Celda Electrolítica para el anodizado a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ en una solución de 0.4M de H_2SO_4 con adiciones de H_3BO_3 a 23°C por un tiempo de 1800s.

