

**EVALUACIÓN DEL ANODIZADO A VOLTAJE ESCALONADO DE UNA
ALEACIÓN AA 7075-T6 EN ÁCIDO SULFÚRICO PARA SISTEMAS EXTERNOS
DE FIJACIÓN ÓSEA**

Autores:

FABIO ABID RAYSTH MARTINEZ

EDGAR ROBLES ARDILA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

BUCARAMANGA

2012

**EVALUACIÓN DEL ANODIZADO A VOLTAJE ESCALONADO DE UNA
ALEACIÓN AA 7075-T6 EN ÁCIDO SULFÚRICO PARA SISTEMAS EXTERNOS
DE FIJACIÓN ÓSEA**

FABIO ABID RAYSTH MARTINEZ

EDGAR ROBLES ARDILA

**Tesis de grado, presentada como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora:

Ph.D SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

BUCARAMANGA

2012

DEDICATORIA

A Díos

Por darme la vida, haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mi madre

Por su apoyo, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, ayudarme a cumplir una etapa más en mi vida, pero más que nada por su amor.

A mis hermanos.

*Mi hermano **Walter** por ser un gran hermano mayor por inculcarme su persistencia para lograr los objetivos, su paciencia y por sus buenos consejos*

*Mi hermana **Roselly** por su cariño, apoyo, estar conmigo en los momentos que más la necesite y por confiar siempre en mí.*

Y amigos

Rafael, Edgar, Isaías, Juan Manuel, Arnol, Emer, Doña norma, Yolanda, Leonardo, Martha, Yesenia y Yuly Katerine por acompañarme en toda mi vida universitaria.

FABIO,

DEDICATORIA

A Dios

Por darme la vida y brindarme la oportunidad de realizar esta importante etapa de mi vida.

A mi madre

María del rosario por su apoyo incondicional, confianza y amor en todo momento.

A mi hermana

Sandra por su cariño, comprensión y colaboración.

Y a mi familia

Por su apoyo en los momentos más difíciles de mi vida

EDGAR

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo le queremos agradecer a Dios por permitirnos alcanzar este paso tan importante en nuestras vidas.

A nuestra directora, la Ph.D Sandra Judith García Vergara, por su acompañamiento, asesoría y colaboración a lo largo de todo el trabajo de grado.

Al Profesor Darío Yesid Peña y al Grupo de Investigación de Corrosión (GIC) por su colaboración y préstamos de equipos como reactivos, para realizar las pruebas de este proyecto de grado.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, en especial a los profesores Custodio Vásquez y Ángel Manuel Meléndez, por la asesoría durante el desarrollo de este proyecto.

A la química Laura Quiroz por su colaboración en el laboratorio del (GIC).

Al técnico Juan Domingo por la colaboración prestada a lo largo de este proyecto.

A todos nuestros amigos de la universidad: Alex, David, Leonardo, Javier Ricardo, Juan Manuel, Julieth, Isaías, Martha Liliana, Rafael y Yesenia.

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. MARCO TEÓRICO	24
3.1 SISTEMA DE FIJACIÓN EXTERNO ÓSEA	24
3.2 EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	25
3.2.1 Comportamiento del aluminio frente a la corrosión	25
3.2.2 Comportamiento de los elementos aleantes en el aluminio	26
3.3 ALEACIÓN AA 7075-T6	27
3.3.1 Composición y características metalúrgicas	28
3.3.2 Propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión	30
3.4 PROCESO DE ANODIZADO DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	30
3.4.1 Preparación superficial	31
3.4.1.1 Desengrasado	31
3.4.1.2 Decapado	31
3.4.1.3 Neutralizado	32

3.5 ANODIZADO	32
3.6 SELLADO	33
3.7 ESTRUCTURA DE LA PELÍCULAS ANÓDICAS	34
3.7.1 Películas anódicas tipo barrera	34
3.7.2 Películas anódicas porosas	35
3.7.2.1 Modelo de disolución química	35
3.7.2.2 Modelo de flujo plástico	36
3.8 OXIDACIÓN ANÓDICA DE ALEACIONES DE ALUMINIO	36
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
4.1 MATERIAL	40
4.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL	41
4.3 ANODIZADO	41
4.4 SELLADO	43
4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	44
4.6 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	45
4.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	46
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
5.1 CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE – TIEMPO	47
5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	55

5.2.1 Circuitos equivalentes	62
5.2.2 Cálculo de espesores de las películas anódicas	64
5.3 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	66
5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	69
6. CONCLUSIONES	73
7. RECOMENDACIONES	75
BIBLIOGRAFÍA	76
ANEXOS	80

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Sistema externo de fijación ósea con mecanismo de transportación y ensamblaje. 24
- Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C. Los valores de potencial son referidos respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). 26
- Figura 3. Efectos de los principales elementos de aleación sobre el potencial electrofítico-solución de aluminio a 24°C. 28
- Figura 4. Diagramas de fase de endurecimiento estructural del aluminio. 29
- Figura 5. Esquema general de un proceso electrofítico. 33
- Figura 6. Películas anódicas: (a) películas anódicas tipo barrera y (b) películas anódicas tipo porosas. 34
- Figura 7. Sección de una aleación y su oxidación anódica, donde la oxidación inicial del aluminio produce enriquecimiento en una película anódica tipo barrera. 37
- Figura 8. Esquema de la celda de anodizado utilizada durante el presente trabajo. 42
- Figura 9. Equipo utilizado para el sellado de las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas en 0.4 M de H₂SO₄ a 6, 12 y 18 V a 60 s a 5 y 24°C en agua destilada a 96°C por 1800 s. 43
- Figura 10. Fotografía de la celda electrofítica para las medidas espectroscopía de impedancia electrofítica para las probetas de aleación AA 7075-T6. 44
- Figura 11. Fotografía de la celda electrofítica para las prueba de extrapolación de Tafel de las probetas de aleación AA 7075-T6. 45

- Figura 12. Curva densidad de corriente - tiempo para la aleación AA 7075-T6 anodizado a un voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H_2SO_4 a 5°C. 48
- Figura 13. Curva densidad de corriente - tiempo para la aleación AA 7075-T6 anodizado a un voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H_2SO_4 a 24°C. 48
- Figura 14. Curvas densidad de corriente - tiempo para la aleación AA 7075-T6 anodizada a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H_2SO_4 a (a) 5°C y (b) 24°C. 50
- Figura 15. Curvas densidad de corriente - tiempo para muestras de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H_2SO_4 a (a) 5°C y (b) 24°C. 53
- Figura 16. Gráfico de Nyquist para la probeta de aleación AA 7075-T6 decapada en NaOH por 120 s y neutralizada en HNO_3 por 5 s. 56
- Figura 17. Gráfico de Bode para la probeta de AA 7075-T6 decapada en NaOH por 120 s y neutralizada en HNO_3 por 5 s. 56
- Figura 18. Gráficos de Nyquist obtenidos para la Probeta de aleación AA 7075-T6 anodizada a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, a 5 y 24°C. 57
- Figura 19. Gráficos de Bode obtenidos para la muestra de aleación AA 7075-T6 anodizada a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, a 5 y 24°C. 57
- Figura 20. Gráficos de Nyquist obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 5°C. 58
- Figura 21. Gráficos de Nyquist obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 24°C. 59
- Figura 22. Gráficos de Bode obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 5°C. 59

Figura 23. Gráficos de Bode obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 24°C. 60

Figura 24. Gráficos de Nyquist para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s. 61

Figura 25. Gráficos de Nyquist para muestras de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 24°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s. 61

Figura 26. Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los resultados experimentales de impedancia electroquímica de la aleación AA 7075-T6: a) Probeta decapada, b) Probeta anodizada sin sellar c) Anodizada y sellada. 63

Figura 27. Curvas de Tafel obtenidas para las probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s. 66

Figura 28. Curvas de Tafel obtenidas para muestras de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 24°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s. 67

Figura 29. Micrografías electrónicas de la aleación AA 7075-T6 anodizada en 0.4 M de H₂SO₄ a voltaje escalonado a 24°C. 70

Figura 30. Micrografía electrónica de barrido de la aleación AA 7075 anodizada a 18 V en 0.4 M H₂SO₄ por 300 s a 24°C. 71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Metodología utilizada para el desarrollo del proyecto de investigación.	39
Tabla 2. Composición químicas de la aleación AA 7075-T6.	40
Tabla 3. Propiedades mecánicas de la aleación AA 7075-T6.	40
Tabla 4. Variables utilizadas en el proceso de anodizado.	42
Tabla 5. Resumen de los parámetros característicos de las curvas densidad de corriente - tiempo obtenidas durante el anodizado de las muestras de la aleación AA 7075-T6 a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 5 y 24°C.	49
Tabla 6. Resumen de los parámetros característicos de las curvas densidad de corriente - tiempo obtenidas durante el anodizado de las muestras de la aleación AA 7075-T6 a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s, en solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 5 y 24°C.	52
Tabla 7. Resumen de los parámetros característicos de las curvas de densidad de corriente – tiempo para muestras de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 5 y 24°C.	54
Tabla 8. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas sin sellar formadas a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s por intervalos de 300 s por cada voltaje, en solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 5 y 24°C.	64
Tabla 9. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas sin sellar formadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s, en solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 5 y 24°C.	64
Tabla 10. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas selladas formadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V a 60 s, en solución 0.4 M de H ₂ SO ₄ a 5 y 24°C.	65

Tabla 11. Datos obtenidos de la técnica de extrapolación Tafel y resistencias a la polarización obtenidas a partir de EIS, para las películas selladas formadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V a 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C. 68

Tabla 12. Resumen de las corrientes de corrosión obtenidas a partir de Extrapolación Tafel y Espectroscopia de impedancia electroquímica , para las películas selladas formadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V a 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C. 69

Tabla 13. Espesores experimentales y teóricos de las películas anódicas desarrolladas en 0.4 M de H₂SO₄ a voltaje escalonado y voltaje fijo a 24°C. 71

Tabla 14. Espesores de la capa anódica porosa determinados por SEM y EIS, para probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltaje de 18 V por 300 s a 24°C. 72

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO PARA CALCULAR LOS ESPESORES DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS A PARTIR DE CAPACITANCIAS.

ANEXO B. MÉTODO PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSION A PARTIR DE EXTRAPOLACION TAFEL Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

ANEXO C. TABLAS DE ESPESORES TEÓRICOS PARA LAS PELÍCULAS ANÓDICAS DESARROLLADAS EN ACIDO SULFÚRICO (H_2SO_4) 0.4 M A TEMPERATURAS DE 5 Y 24°C.

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL ANODIZADO A VOLTAJE ESCALONADO DE UNA ALEACIÓN AA 7075-T6 EN ÁCIDO SULFÚRICO PARA SISTEMAS EXTERNOS DE FIJACIÓN ÓSEA.*

AUTOR: RAYSTH MARTINEZ, Fabio Abid, ROBLES ARDILA Edgar.**

PALABRAS CLAVES: AA 7075-T6, anodizado, ácido sulfúrico, voltaje, temperatura, sellado.

DESCRIPCIÓN: En los últimos años el aluminio y sus aleaciones han sido objeto de investigaciones en la fabricación de instrumentos quirúrgicos y componentes externos de fijación ósea, que se encuentran en contacto directo con fluidos corporales externos e internos. Por tal motivo es común el uso de un proceso electroquímico de oxidación anódica para generar una capa protectora artificial de alúmina (Al_2O_3), que permite disminuir la velocidad de corrosión o desgaste de estos componentes. En el presente trabajo se realizó un proceso de anodizado potencioestático sobre probetas de la aleación AA 7075-T6 a temperaturas de 5 y 24°C en una solución 0.4 M de H_2SO_4 por tiempos de 60, 300 y 1800 s. Además, se realizó un proceso de sellado sobre las probetas anodizadas a 60 s en agua destilada a una temperatura de 96°C. La morfología de las películas anódicas se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), los espesores y la velocidad de corrosión se determinaron mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y extrapolación de Tafel.

Se observó que el anodizado en ácido sulfúrico produce películas anódicas constituidas por una capa barrera y una capa porosa. Se encontró que el espesor de la capa barrera y la resistencia óhmica de las películas anódicas sin sellar son proporcionales al aumento del voltaje aplicado para las dos temperaturas utilizadas. También se determinó que la velocidad de corrosión para las películas anódicas selladas en agua destilada caliente disminuye a medida que aumenta el voltaje aplicado a temperaturas de 5 y 24°C.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Directora: Ph. D. Sandra Judith García Vergara.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE STAGGERED VOLTAGE ANODIZING OF THE AA 7075-T6 ALLOY IN SULFURIC ACID FOR EXTERNAL BONE FIXATION SYSTEMS.*

AUTHOR: RAYSTH MARTINEZ, Fabio Abid, ROBLES ARDILA Edgar.**

KEYWORDS: AA 7075-T6, anodized, sulfuric acid, voltage, temperature, sealing.

DESCRIPTION: In recent years aluminum alloys have been investigated in the manufacture of surgical instruments and external components of bone fixation, which are in direct contact with external and internal fluids. For this purpose is common the use of an electrochemical anodic oxidation process to generate an artificial protective layer of alumina (Al_2O_3), that decreases the corrosion rate or wear of these components. In the present work a potentiostatic anodizing process on the AA 7075-T6 alloy in 0.4 M H_2SO_4 solution at 5 and 24°C, for 60, 300 and 1800 s, was performed. The anodizing was carried out with stepping of the voltage by 3 V after 300 s intervals to a final value of 18 V. Furthermore, a sealing process was carried out on selected anodized specimen in distilled water at 96°C. The morphology of the anodic films was determined by scanning electron microscopy (SEM), while thickness and corrosion rate were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel extrapolation.

The results show that anodizing in sulfuric acid produced oxide layers constituted by a barrier layer and a porous layer. It was found that the thickness of the barrier layer and the ohmic resistance of the unsealed anodic films are proportional to the increase of the voltage applied at the two temperatures used. The corrosion rate for sealed anodic films in hot distilled water decreases with increasing applied voltage at temperatures of 5 to 24°C.

* Degree Work.

** Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials.
Directora: Ph. D. Sandra Judith García Vergara.

INTRODUCCIÓN

El aluminio es el segundo material metálico más utilizado después del hierro en diversos sectores industriales, como el aeronáutico, automovilístico, eléctrico, marítimo y aeroespacial. ^[4] Gracias a sus atractivas propiedades como su baja densidad, su excelente resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas, aún siendo bajas en el aluminio de alta pureza, pueden incrementarse por la adición controlada de elementos aleantes y por la aplicación de tratamientos térmicos y mecánicos. ^[5]

Desde el primer sistema de fijación externa ósea creado por el doctor Ilizarov en 1951 ^[19] hasta la actualidad, las aleaciones de aluminio han sido utilizadas como mecanismo externos de fijación (transportación), debido a sus atractivas características como elevada resistencia mecánica, baja densidad y una aceptable resistencia a la corrosión, debido al óxido de aluminio (Al_2O_3), que se forma naturalmente con el oxígeno del aire. ^[3] Sin embargo, la exposición de las aleaciones de aluminio a atmósferas agresivas (ciudades costeras) y a fluidos corporales externos (sudor) como internos (fluidos extracelulares) promueven su proceso de degradación, que muchas veces causan corrosión localizada, incluyendo picaduras, hendiduras, corrosión por fatiga y esfuerzos. ^[29] Además, la presencia de elementos aleantes en las aleaciones de aluminio alteran la pasividad de la aleación, disminuyendo así su resistencia a la corrosión, por la diferencia que existe entre los microconstituyentes y la matriz, atendiendo a la serie de potenciales estándar vs SHE, y pueden actuar como ánodos o cátodos dentro de la aleación favoreciendo la pérdida de aluminio en la matriz. ^[31]

En la actualidad, el tratamiento superficial más utilizado y económico para prevenir la corrosión del aluminio y sus aleaciones, expuestas a condiciones de servicio (atmósferas agresivas, ácidos, bases y sales) es la oxidación anódica, porque es

un proceso de fácil aplicación, durabilidad y adherencia. ^[23] Por tal motivo, en el presente trabajo se propone desarrollar un proceso de anodizado sobre la aleación AA 7075-T6 en ácido sulfúrico (H_2SO_4) para su potencial aplicación en sistemas externos de fijación ósea, con el fin de estudiar el efecto del voltaje, tiempo y temperatura sobre el espesor, morfología y la velocidad de corrosión de las películas anódicas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- ✓ Evaluar el efecto de la aplicación de un voltaje escalonado en el anodizado de la aleación AA 7075-T6 en ácido sulfúrico para su potencial aplicación en sistemas externos de fijación ósea.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

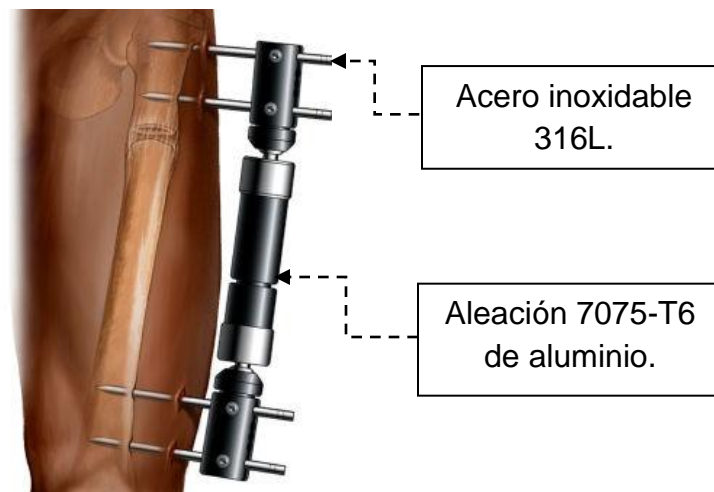
- ✓ Desarrollar capas anódicas porosas en ácido sulfúrico cuando el voltaje es aplicado de forma escalonada y a diferentes temperaturas de exposición.
- ✓ Evaluar la morfología de capas anódicas producidas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- ✓ Determinar el espesor y la velocidad de corrosión de las capas anódicas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

3. MARCO TEÓRICO

3.1 SISTEMA EXTERNO DE FIJACIÓN ÓSEA

Un sistema externo de fijación ósea (Figura1) es un instrumento ortopédico diseñado para estabilizar el hueso mediante un marco relativamente rígido, de alta resistencia mecánica y baja densidad, habitualmente de metal (aleación AA 7075-T6), unido al hueso mediante agujas percutáneas (acero 316L), que se utiliza principalmente en fracturas abiertas graves, fracturas asociadas a quemaduras graves y fracturas con lesiones vasculares. ^[19]

Figura 1. Sistema externo de fijación ósea con mecanismo de transportación y ensamblaje.



Fuente: Autores del proyecto

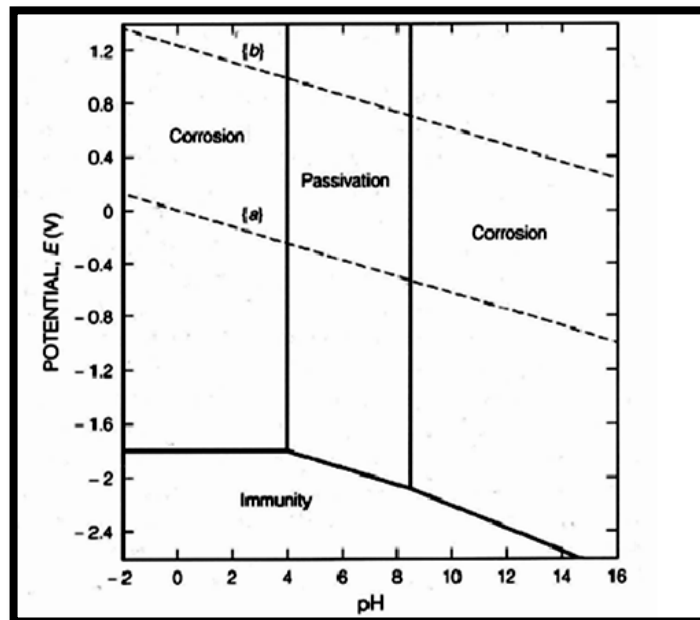
3.2 EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio es el tercer elemento más abundante sobre la tierra pero hasta finales del siglo XIX, era costoso y difícil de producir. Sin embargo, gracias al desarrollo de la energía eléctrica y el proceso Hall-Herault ^[2] para la reducción electrolítica de la alúmina (Al_2O_3) a un metal líquido de aluminio (Al), se permitió que el aluminio se convirtiera en el segundo metal ingenieril más utilizado después del hierro. ^[21]

Entre las propiedades más atractivas del aluminio y sus aleaciones, se encuentra su baja densidad, y las buenas propiedades mecánicas que presenta al ser aleado, tratado térmica y mecánicamente. ^[21] Las anteriores propiedades junto a su elevada conductividad térmica y eléctrica, elevada ductilidad, su neutralidad magnética de elevada importancia en las industrias eléctrica y electrónica, y la naturaleza no tóxica de sus productos de corrosión, permiten su uso en múltiples aplicaciones industriales como el transporte aéreo, marítimo y terrestre, la conducción de la corriente eléctrica, la fabricación de perfiles y estructuras para la construcción, contenedores y envases para almacenamiento y distribución de alimentos. ^[3]

3.2.1 Comportamiento del aluminio frente a la corrosión. El aluminio, en términos termodinámicos, presenta una elevada afinidad con el oxígeno, por el alto valor negativo de su potencial en la serie de fuerzas electromotrices, lo que le permite desarrollar una capa de óxido superficial (Al_2O_3) de carácter protector frente a la corrosión y al desgaste.

Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C. Los valores de potencial son referidos respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).



Fuente: POURBAIX, Marcel, Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, NACE, Houston, 1974.

Las condiciones para la estabilidad termodinámica de la película de óxido están recogidas en el diagrama de Pourbaix (potencial vs pH) (Figura 2).^[22] Como se muestra en este diagrama, el aluminio se pasiva (protegido por su propia película de óxido) en el intervalo de pH de 4 a 8.5. Los límites de este rango varían con la temperatura, con la forma específica de la película de óxido presente y con la presencia de agentes en el medio que puedan formar sales complejas solubles o insolubles con el aluminio.

3.2.2 Comportamiento de los elementos aleantes en el aluminio. El aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal. La capa de óxido que se forma en condiciones naturales en las aleaciones de aluminio tendrá una naturaleza heterogénea e irregular que condicionará sus propiedades protectoras.

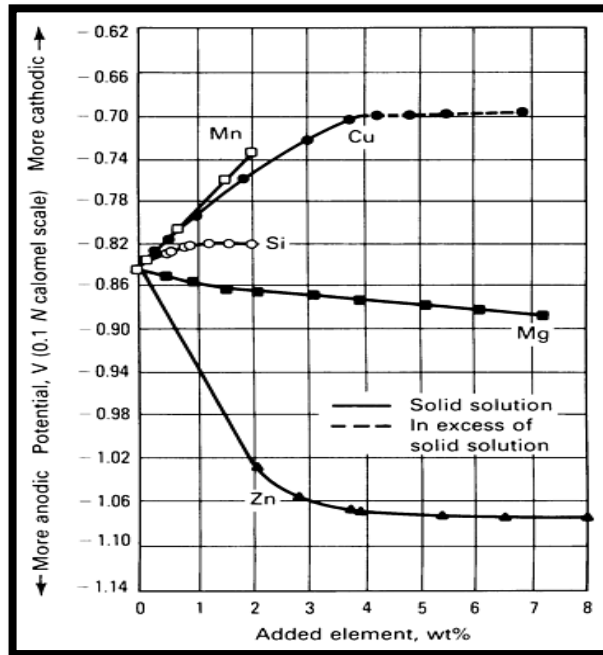
El comportamiento de los elementos aleantes en el aluminio frente a la corrosión, está influenciado por las formas de incorporación de los aleantes, ya sea en solución sólida o precipitados. La formación de precipitados de segunda fase disminuye la adherencia de la película de óxido protectora y altera su continuidad, aumentando la falta de homogeneidad y empobrecimiento de su resistencia a la corrosión. Paralelamente la incorporación de los elementos aleantes con diferente naturaleza electroquímica, catódicos o anódicos, altera el potencial de las aleaciones en una dirección catódica o anódica. ^[32]

Los efectos más importantes desde el punto de vista electroquímico son los producidos por el Cobre, Magnesio y Zinc (Figura 3). ^[4] El cobre cambia el potencial electroquímico de la aleación en dirección catódica y el zinc cambia el potencial en la dirección anódica. El Manganeseo al igual que el cobre, altera el potencial en dirección catódica de manera más fuerte que éste. Desde el punto de vista físico los cambios introducidos por el Cobre y Magnesio proporcionan un gran aumento en las propiedades mecánicas del material como la dureza y la resistencia a la compresión, a la flexión, al corte y a la torsión. ^[13]

3.3 ALEACIÓN AA 7075-T6

La aleación AA 7075-T6 es una de las aleaciones más utilizadas en la industria, debido a los elevados valores de resistencia mecánica y baja densidad, estos son los factores claves que determinan su uso en componentes estructurales que estén sometidos a elevados esfuerzos y que sea necesaria una buena respuesta frente a la corrosión. Los principales usos se encuentran en la industria aeroespacial, militar, nuclear, transporte terrestre y marítimo, así como en el campo de la medicina para sistemas de fijación externa ósea. ^[19-23]

Figura 3. Efectos de los principales elementos de aleación sobre el potencial electrofórico del aluminio a 24°C. [4]



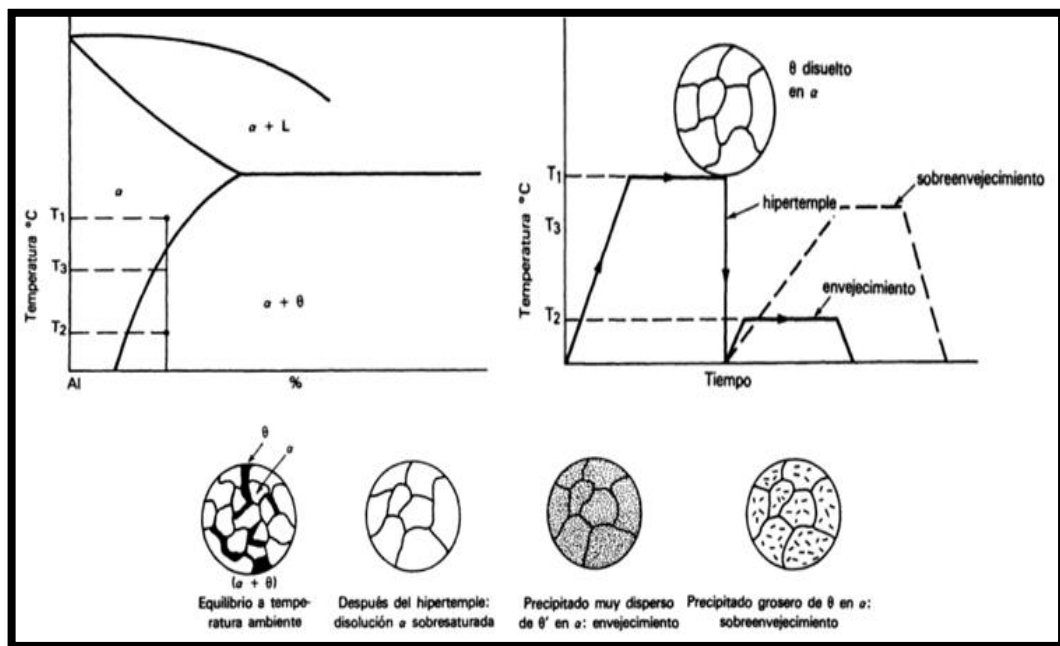
Fuente: ASM Metal HandBook. Corrosion Aluminium.Volumen 13

3.3.1 Composición y características metalúrgicas. La aleación AA 7075-T6 es una aleación de forja de la serie 7xxx. Es la más importante de este grupo y sus principales elementos de composición química son: Zinc entre 5.1 - 6.1 %, Magnesio entre 2.1 - 2.9 % y Cobre entre 1.2 - 2 % en peso. Debido a los elementos aleantes (Cu, Mg y Zn) se trata de una aleación tratable térmicamente y susceptible de endurecerse por envejecimiento, característica que se denota por la letra T. Los números que siguen indican el tipo exacto de tratamiento térmico.^[3- 23]

El tratamiento T6 de precipitación de segundas fases consta de tres etapas; solubilización, temple y envejecimiento. En la primera etapa se calienta la aleación por encima de la línea de sólidos (solvus) del diagrama de equilibrio (Figura 4) permaneciendo a la temperatura de solución para disolver las fases

solubles. Después se hace un enfriamiento brusco para desarrollar la sobresaturación, y por último se aplica la etapa denominada de envejecimiento, que puede ser natural o artificial, según se produzca a temperatura ambiente o a alta temperatura, respectivamente. Como resultado la aleación aumenta su resistencia mecánica por la precipitación de determinados compuestos, constituidos de los elementos de aleación, en el caso de la aleación AA 7075-T6 de zinc, cobre y magnesio principalmente. [30]

Figura 4. Diagramas de fase de endurecimiento estructural del aluminio.



Fuente: MORRAL, F. JIMENO, P. Metalurgia General.

El propósito del endurecimiento por precipitación, es crear, en la aleación una microestructura formada por una dispersión densa y fina de partículas en la matriz de la aleación. Las partículas precipitadas actúan como obstáculos que se oponen al movimiento de las dislocaciones durante la deformación, al restringir el

movimiento de las dislocaciones la aleación se fortalece, aumentando el límite elástico y la resistencia a tracción. ^[28]

3.3.2 Propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Las principales características mecánicas de la aleación AA 7075-T6, son su módulo de elasticidad, límite elástico, resistencia a tracción y tenacidad de fractura a temperatura ambiente. Las aleaciones basadas en el sistema cuaternario Al-Zn-Mg-Cu presentan valores de resistencia y límite elástico, muy elevados entre los [500-600] MPa, respectivamente. ^[3-23]

En particular, la aleación Al-Zn-Mg-Cu presenta tendencia para que los precipitados formen sitios anódicos o catódicos que favorezcan el proceso de pérdida de aluminio en la matriz. ^[31] En la actualidad, el tratamiento superficial más utilizado para prevenir la corrosión de las aleaciones de aluminio, expuestas a condiciones agresivas de servicio es el anodizado, porque además de ser inhibidor de la corrosión, es de fácil aplicación, durabilidad y adherencia. ^[23]

3.4 PROCESO DE ANODIZADO DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

En 1923 Bengough y Stuart desarrollaron el primer proceso de anodizado en ácido crómico ^[1]. La oxidación anódica del aluminio consiste en la obtención de un recubrimiento artificial de óxido de alúmina (Al_2O_3) sobre la superficie metálica en el seno de un electrolito, con la participación de una fuente externa de corriente. El proceso de anodizado consta básicamente de tres etapas; ***preparación superficial, anodizado, coloreado y sellado.*** ^[17]

3.4.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

La preparación superficial de las aleaciones de aluminio, antes de realizar una oxidación anódica consta de tres etapas: desengrasado, decapado y neutralizado.

3.4.1.1 Desengrasado. Es el primer paso de la preparación superficial. Su finalidad es eliminar cualquier rastro de grasa que haya sido depositada en la superficie del metal, ya sea producto de la manipulación del material, de su transporte, o por presencia de aceites o grasa propios del ambiente de fabricación de las probetas. Esta limpieza desengrasante es necesaria para que la reacción anódica pueda tener lugar y la capa de óxido de aluminio se disponga de manera homogénea. El desengrase químico puede realizarse con disolventes orgánicos o en soluciones acuosas alcalinas. ^[10]

3.4.1.2 Decapado. Se utiliza para eliminar el óxido metálico e irregular de la superficie que se quiere recubrir. En las aleaciones de aluminio los decapados industriales más utilizados son en medios alcalinos con hidróxido de sodio Na(OH) concentrado entre 5 al 10 % en peso, a una temperatura de trabajo de 40-70°C, y con un tiempo de inmersión entre 1-3 minutos. El ataque de hidróxido de sodio NaOH al aluminio se presenta, según la siguiente reacción:

(1)

El desprendimiento de hidrógeno produce burbujas o efervescencia alrededor de las piezas decapadas, expulsando las materias de grasas, polvos, depósitos, etc. A consecuencia de los productos químicos que se generan por la acción de las soluciones del decapado y de las impurezas que pueden aparecer por la disolución de las partículas de segunda fase del material base, es indispensable un tratamiento posterior de neutralizado, para eliminar esta película superficial de aspecto uniforme. ^[1]

3.4.1.3 Neutralizado. Se puede llevar a cabo en soluciones que contengan ácido nítrico o fluorhídrico, o mezcla de ellos dependiendo de la aleación. En la mayoría de los casos, es suficiente con la inmersión durante pocos segundos en una solución que contenga un 20-30% v/v de ácido nítrico a temperatura ambiente. ^[23]

3.5 ANODIZADO

El anodizado, es un proceso de oxidación electrolítica en el cual se produce una película de óxido sobre la superficie de un metal, con un espesor mayor a la película de óxido formada de manera natural. El sistema para realizar el proceso de anodizado está formado por dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua, y sumergidos en una celda electroquímica que contiene un electrolito (Figura 5), donde el aluminio o las aleaciones de aluminio actúan como ánodo y de cátodo se utiliza un metal inerte o también aluminio cuya única función será la de cerrar el circuito electrolítico. ^[1] Las reacciones que se producen en el proceso de anodizado son:

Reacción anódica:

(2)

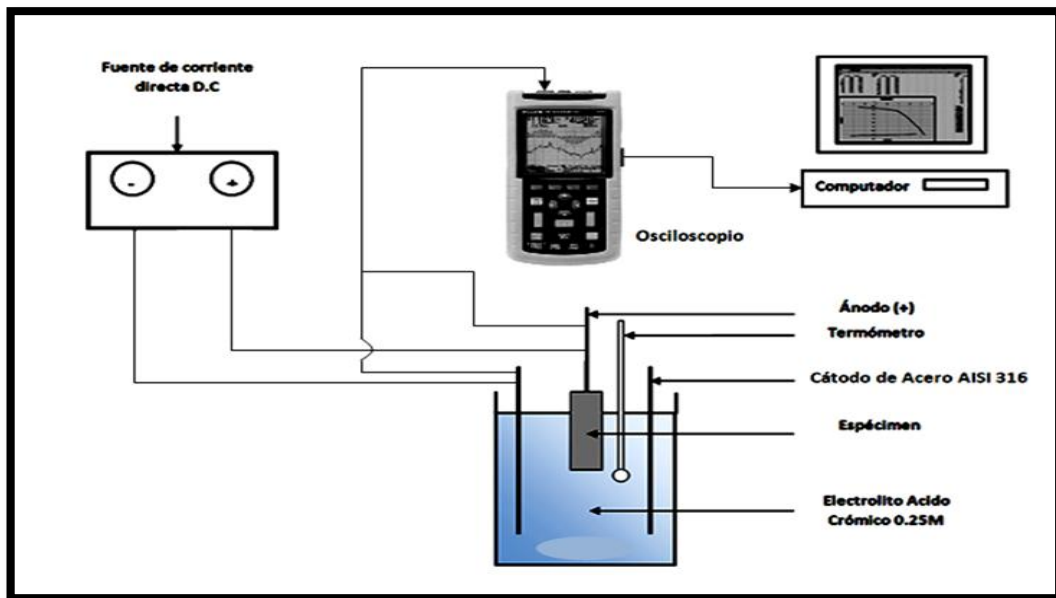
Donde las reacciones catódicas correspondientes son:

(3)

(4)

En el proceso de anodizado del aluminio el espesor y morfología están determinados por la densidad de corriente o intensidad del voltaje aplicado, por el tiempo de anodizado, por la temperatura, por la composición y concentración del electrolito. [1-27]

Figura 5. Esquema general de un proceso electrolítico.



Fuente: Autores del proyecto

3.6 SELLADO

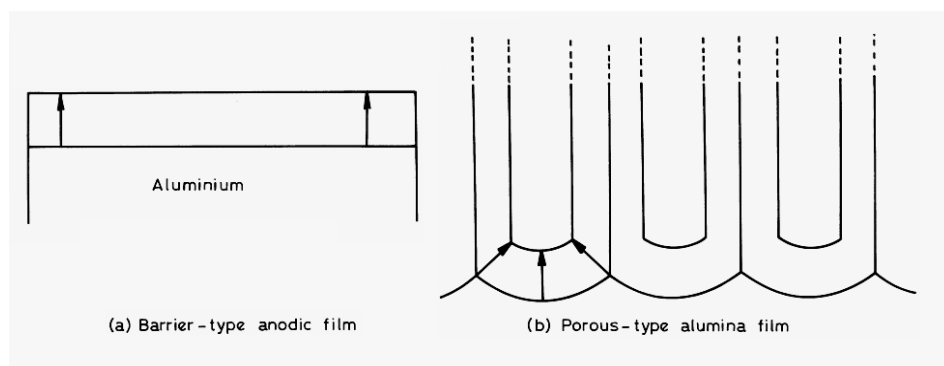
El tratamiento de sellado consiste en hidratar la alúmina de la capa anódica porosa del proceso de anodizado formándose Boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), generando un cambio de volumen el cual cierra la estructura porosa produciendo una mayor resistencia a la corrosión del sustrato. [5]

3.7 ESTRUCTURA DE LA PELÍCULAS ANÓDICAS

Con el desarrollo de la microscopía electrónica de alta resolución, ha sido posible la caracterización de la morfología del óxido, así como la localización de las interfaces metal/película y película/electrolito. El modelo geométrico de las películas anódicas, aceptado en la actualidad por todos los investigadores, coincide básicamente con el propuesto por Keller y sus colaboradores en 1953 ^[16] En este modelo se considera que los recubrimientos porosos obtenidos por oxidación anódica del aluminio están formados por dos capas de óxido de distinta naturaleza, denominados **capa barrera** y **la capa porosa**.

3.7.1 Películas anódicas tipo barrera. Las películas tipo barrera (Figura 6a), se forman en electrolitos neutros que no tienen acción disolvente sobre la capa de óxido. Las películas que se forman son muy adherentes y no conductoras. El crecimiento del óxido se realiza hasta que su resistencia eléctrica es tan elevada que impide la circulación de la corriente hacia el ánodo. Debido a sus propiedades dieléctricas son de gran aplicación en la industria electrónica. ^[27]

Figura 6. Películas anódicas: (a) películas anódicas tipo barrera y (b) películas anódicas tipo porosas.



Fuente: THOMPSON, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.

Xu y colaboradores, ^[6] propusieron que en la formación de capas tipo barrera los cationes de aluminio Al^{3+} migran hacia afuera desde la interfaz metal/película, mientras que los iones $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ migran de la interfaz electrolito/película. Aproximadamente el 40% del espesor del recubrimiento se forma en la interfaz electrolito/película por la migración de los iones Al^{3+} , y el 60% restante en la interfaz metal/película por migración de los iones $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ hacia el interior. ^[6]

3.7.2 Películas anódicas porosas. Las películas tipo porosas (Figura 6b), son formadas en medio ácidos, principalmente en ácidos sulfúrico, crómico y fosfórico. Su morfología es porosa y puede llegar a tener espesores de varias micras, presentando buena resistencia a la abrasión y a la corrosión. Las películas anódicas porosas están constituidas por una delgada capa barrera unida al metal base y una capa exterior porosa ubicada sobre la capa barrera que se puede explicar mediante dos modelos; el de disolución química y el de flujo plástico. ^[27]

3.7.2.1 Modelo de disolución química. En el modelo de disolución química Hoar y Mott ^[15], propusieron que la oxidación está asociada al crecimiento de la capa de alúmina desde el exterior al interior, mientras que al mismo tiempo ocurre la disolución de la capa de alúmina del interior hacia el exterior, ya que las capas anódicas tipo porosa están constituidas por un apilamiento de células hexagonales yuxtapuestas, en las que el centro será de alúmina amorfa (capa barrera) poco resistente a los ácidos, mientras que la periferia está formada por alúmina cristalina (capa porosa) resistente a los ácidos. Aparecen entonces en la superficie de la capa barrera una multitud de puntos de ataque preferenciales como consecuencia del efecto de la disolución del electrolito, asistido por un campo eléctrico, el cual produce el desarrollo de caminos de penetración desde la superficie exterior, los cuales son los precursores de los poros regulares. Debido a que los iones móviles Al^{3+} se pierden en el electrolito, sin la formación de metal sólido se desarrolla eventualmente la capa anódica porosa. ^[27]

3.7.2.2 Modelo de flujo plástico. Este modelo ha indicado que el flujo de alúmina tiene el rol más importante en la generación de los poros. La alúmina fluye desde la capa barrera hacia las paredes de los poros, sugiriendo que el flujo del óxido es una consecuencia de la plasticidad asistida por el alto campo eléctrico en la capa barrera y de la generación de esfuerzos principalmente debido a electrostricción y a la formación de nuevo material de alúmina fresca (Al_2O_3).^[20] 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.^[20-12]

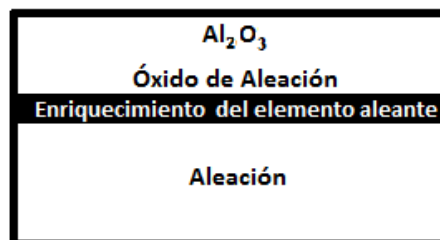
3.8 OXIDACIÓN ANÓDICA DE ALEACIONES DE ALUMINIO

Es evidente que, como materiales estructurales, las aleaciones de aluminio tienen una amplia aplicación, por lo que los diversos elementos aleantes durante la oxidación anódica requieren consideración. Los estudios realizados por Habazaki^[14] sobre la oxidación de aleaciones metaestables pone de manifiesto que en la formación de los recubrimientos anódicos también se forman capas delgadas enriquecidas del elemento aleante (Figura 7). En términos generales, el comportamiento de las aleaciones de aluminio se divide en tres categorías:^[25]

- 1) Los elementos de aleación se oxidan inmediatamente en la interfase aleación/película.
- 2) Los elementos de aleación enriquecen en la interfase aleación/película antes de su oxidación.
- 3) Los elementos de aleación enriquecen sin la posterior oxidación y la incorporación a la película anódica.

En la primera categoría, el litio y magnesio, por ejemplo, se oxidan en la interfase aleación/película y son móviles hacia afuera de la película anódica. En la segunda categoría zinc y cobre, ocurre la oxidación del aluminio inicialmente, con el enriquecimiento de los elementos de aleación en un rango de 1 a 40% en peso sobre una capa de entre 1 a 5 nm de espesor inmediatamente por debajo de la película antes de su oxidación e incorporación en la película anódica. Cuando la concentración de la interfase metal/recubrimiento alcanza un determinado valor umbral, 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 del anodizado. [27] Los elementos de aleación puede tener mayor, menor o similar movilidad que los iones Al^{3+} , incorporándose en las películas anódicas de composición relativamente uniforme o películas que comprenden una película exterior de alúmina y una película interior que contiene los cationes de los elementos de aleación. La movilidad relativa de los elementos de aleación entre la película anódica está relacionada en algún grado con los enlaces de M-O y la influencia del campo eléctrico en la ruptura de los enlaces. En la tercera categoría (por ejemplo el oro), los elementos enriquecen la aleación en la interface aleación/película, sin eventual oxidación e incorporación a la película de alúmina anódica. [27]

Figura 7. Sección de una aleación y su oxidación anódica, donde la oxidación inicial del aluminio produce enriquecimiento, en una película anódica tipo barrera.



Fuente: Autores del proyecto

En el caso de presencia de segundas fases, dichas fases pueden oxidarse, produciendo óxidos de composición y espesor alterados localmente, con una zona de influencia en la alúmina circundante y, dependiendo de la geometría de la partícula y su velocidad de oxidación, la geometría de la película anódica/sustrato se altera significativamente en regiones locales. [27]

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología seguida para dar solución al problema de investigación planteado, consiste del desarrollo de las siguientes etapas que se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Metodología utilizada para el desarrollo del proyecto de investigación.

#	ETAPA	DESCRIPCIÓN	
1	Preparación Superficial	Pulido mecánico Desengrasado Decapado químico	Revisión Bibliográfica
2	Oxidación Anódica	Anodizado en 0.4 M de H ₂ SO ₄ a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s; voltajes fijos por 60 s y 300 s a temperaturas de 5 y 24°C.	
3	Sellado	Sellado de probetas anodizadas a voltaje constante por 60 s a una temperatura de 96°C en agua destilada.	
4	Cálculos de espesores de la películas anódicas	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).	
5	Calculo de la velocidad de corrosión de las películas anódicas selladas	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y extrapolación de TAFEL.	
6	Caracterización Morfológica	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	
7	Análisis de Resultados y Conclusiones Finales	Análisis de curvas voltaje-tiempo, diagramas de Nyquist, Bode y curvas de Tafel.	

Fuente: Autores del proyecto

4.1 MATERIAL

Las especificaciones químicas y mecánicas de las probetas de aleación AA 7075-T6, adquiridas en la Compañía General de Aceros S.A se resumen en las Tabla 2 y 3.

Tabla 2. Composición químicas de la aleación AA 7075-T6.

Composición Químicas (% peso)						
Material	Al	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn
Aleación AA 7075-T6	89,6	1,6	2,4	0,17	0,23	6,0

Fuente: Cia. General de Aceros S.A

Tabla 3. Propiedades mecánicas de la aleación AA 7075-T6.

Propiedades Mecánicas			
Material	Esf. Máximo de tensión	Esf de Fluencia	Dureza HB
Alumold 1(500)	560-620 Mpa	510-570 Mpa	175-190

Fuente: Cia. General de Aceros S.A

4.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Inicialmente a las probetas de AA 7075-T6 se les realizó un pulido mecánico utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (180, 220, 320, 400 y 600), luego fueron pulidas en paño verde con abrasivo de alúmina de 3.0 μm . Seguidamente, las muestras fueron desengrasadas con etanol y agua destilada. Después se realizó el decapado químico de las probetas en una solución 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH), a una temperatura de 40°C durante 2 minutos. Luego, las probetas fueron neutralizadas con ácido nítrico (HNO_3) al 25% (v/v), durante 5 segundos. Finalmente, las probetas fueron sumergidas en agua destilada agitada durante 2 minutos con agitación mecánica moderada y secadas en aire frío por 2 minutos.

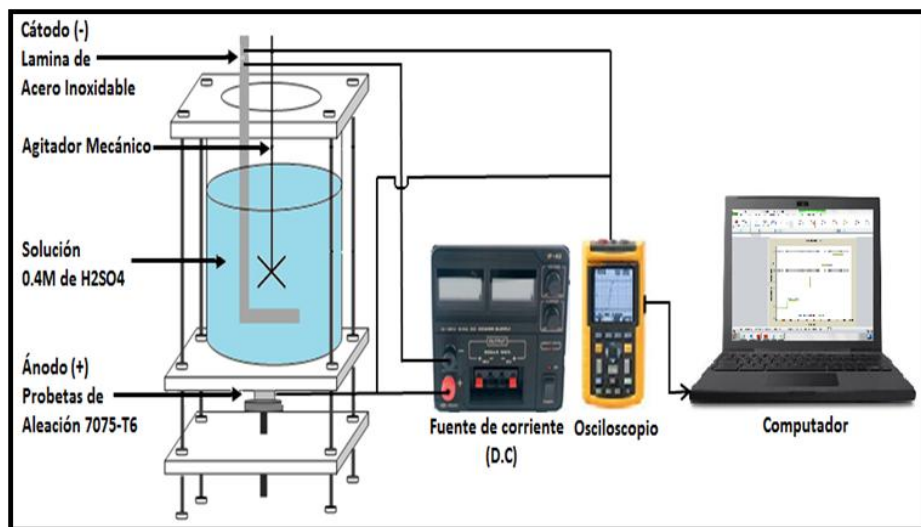
4.3 ANODIZADO

Para realizar el proceso de anodizado se utilizó una celda electrolítica donde la probeta de aleación AA 7075-T6 actúa como ánodo (+) y una lámina de acero inoxidable AISI 316 actúa como cátodo (-). El electrolito utilizado es una solución 0.4 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se usó una fuente de potencia Thermo EW 28408 y un osciloscopio Fluke 123 para las respectivas mediciones de corriente como se muestra en la Figura 8.

En el presente trabajo de investigación se realizaron tres grupos de anodizado. El primer anodizado se hizo variando de forma escalonada de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por un tiempo de 1800 s, con intervalos de 300 s para cada voltaje. El segundo proceso de anodizado se realizó aplicando voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por un tiempo de 300 s a cada voltaje. Y finalmente el tercer anodizado se realizó aplicando voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por un tiempo de 60 s a cada voltaje. La temperatura del electrolito fue ajustado a 5 y 24°C para los tres grupos de

anodizado. Las muestras después de ser anodizadas fueron sumergidas en agua destilada agitada para limpiar y neutralizar el ácido sulfúrico, luego fueron secadas con aire frío durante dos minutos antes de ser almacenadas en el desecador. En la Tabla 4 se presenta un resumen de las variables utilizadas en el proceso de anodizado.

Figura 8. Esquema de la celda de anodizado utilizada durante el presente trabajo.



Fuente Autores del proyecto

Tabla 4. Variables utilizadas en el proceso de anodizado.

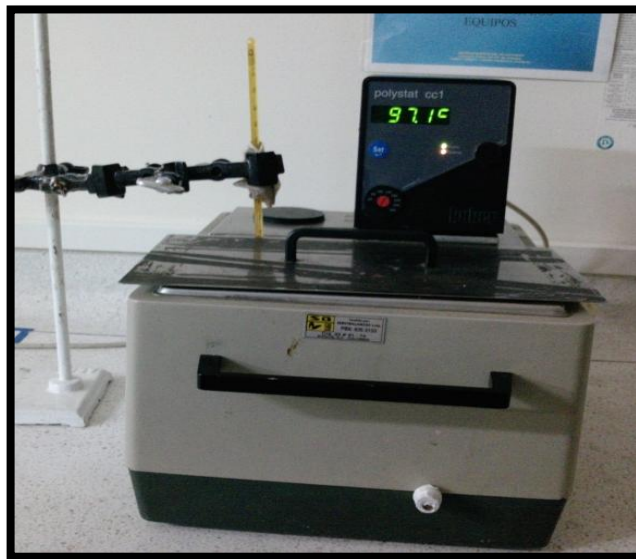
VARIABLE DE OPERACIÓN	FIJAS	MANIPULABLES
Voltaje		X
Temperatura		X
Tiempo		X
Electrolito	X	
Concentración del electrolito	X	
Material del cátodo	X	
Volumen del baño	X	
Dimensiones y tipo de celda	X	
Agitación	X	
Distancia entre electrodos	X	

Fuente Autores del proyecto

4.4 SELLADO

Para realizar las pruebas de sellado sobre las probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a 60 s, se realizo sumergiendo las probetas en vasos precipitado de 500 ml de agua destilada a una temperatura de 96°C por 1800 s, utilizando el Termostato Polystat CC1, para mantener la temperatura constante, además se utilizó un termómetro para ajustar con mayor precisión la temperatura como se muestra en la Figura 9.

Figura 9. Equipo utilizado para el sellado de las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas en 0.4 M de H_2SO_4 a 6, 12 y 18 V por 60 s a 5 y 24°C en agua destilada a 96°C por 1800 s.



Fuente: Autores del proyecto

4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de grafito y probeta de la aleación como electrodo de trabajo. Los gráficos de Nyquist y Bode se obtuvieron por medio de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600, empleando una amplitud del voltaje de 10 mV, un rango de frecuencias desde 100000 hasta 0.1 Hz, 7 puntos por década, una solución de NaCl 0,1 M y un tiempo de estabilización de 600 s. La Figura 10 muestra la fotografía del montaje experimental para la toma de medidas de impedancia.

Figura 10. Fotografía de la celda electroquímica para las medidas espectroscopía de impedancia electroquímica para las probetas de aleación AA 7075-T6.

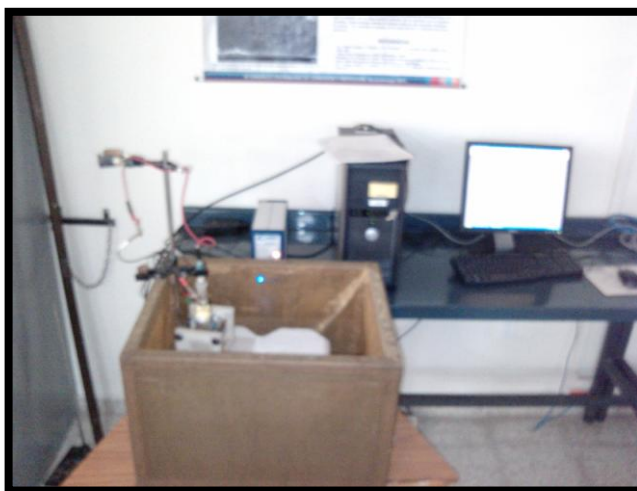


Fuente: Autores del proyecto

4.6 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Las pruebas de extrapolación de Tafel se realizaron en una celda electroquímica plana, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de grafito, en una solución acuosa 0.1 M de NaCl a 24°C. Las curvas de Tafel se obtuvieron por medio de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600, aplicando como condición de entrada en el software, un potencial de barrido de -200 mV a 200 mV con respecto al potencial de corrosión y una velocidad de barrido de 0,5 mV/s a un tiempo de estabilización de 600 segundos, la densidad del material (2,83 gr/cm³), un área de exposición 0,30 cm² y un peso equivalente (9,58). La Figura 11 muestra la fotografía del montaje experimental para la toma de las curvas de Tafel. En el anexo B se presenta una descripción detallada de esta técnica de caracterización.

Figura 11. Fotografía de la celda electroquímica para las prueba de extrapolación de Tafel de las probetas de aleación AA 7075-T6.



Fuente: Autores del proyecto

4.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

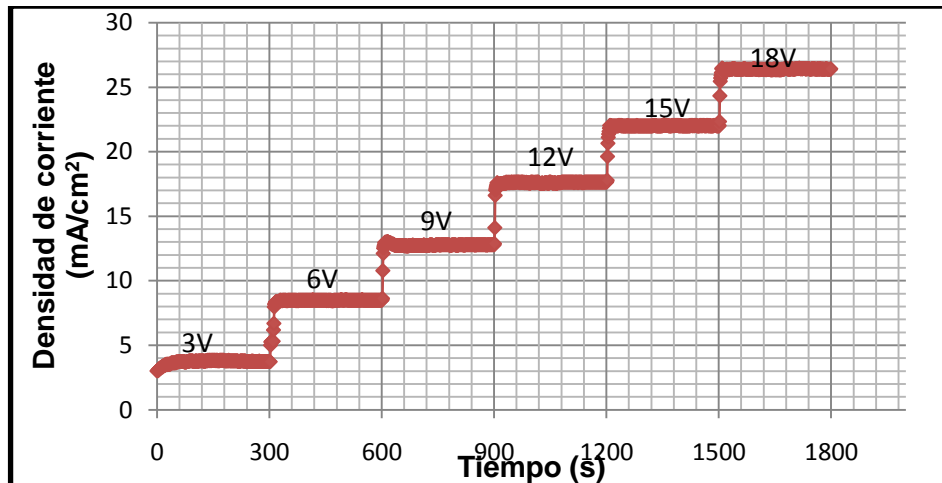
Muestras anodizadas de la aleación AA 7075-T6 fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se estudiaron los cambios en la morfología superficial y transversal de la probetas luego de ser anodizadas en ácido sulfúrico variando el voltaje aplicado como la temperatura de anodizado. El se llevo cabo en un instrumento Zeiss Ultra 55, usando un voltaje de aceleración de 1.5 kV y una distancia de trabajo de aproximadamente 2.5-3.3 mm, El equipo fue facilitado por la Universidad de Manchester.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE - TIEMPO

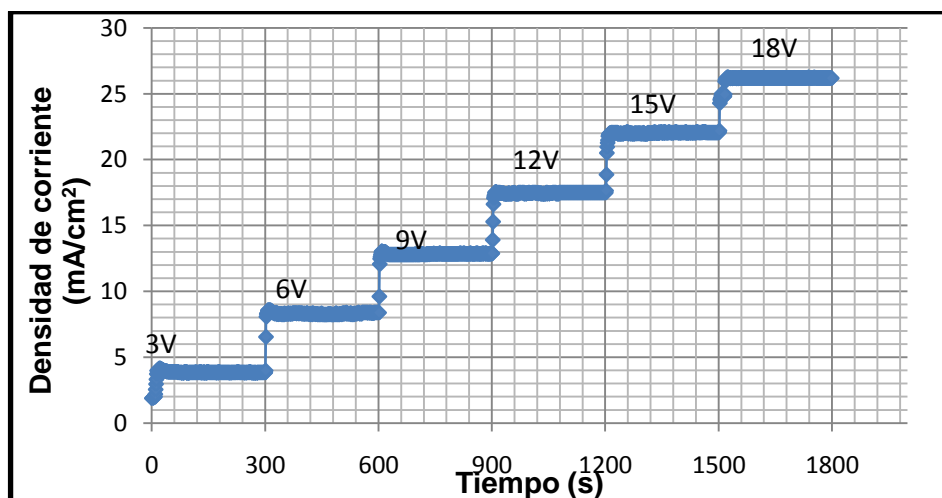
Las curvas densidad de corriente - tiempo para las probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a temperaturas de 5 y 24°C se presentan en las Figuras 12 y 13. Las dos curvas presentan el mismo comportamiento y similares respuestas de densidad de corriente durante el tiempo de anodizado. Por ejemplo, el valor inicial de la densidad de corriente es de 3,01 mA y 1,89 mA para 5 y 24°C respectivamente. Y el valor final de estabilización de la densidad de corriente de las curvas es de 26,43 mA/cm² y 26,18 mA/cm² para la temperatura de 5 y 24°C. También se encontró que la carga aplicada y densidades de corriente de estabilización de cada escalón fueron similares para las dos curvas densidad de corriente – tiempo a 5°C como a 24°C. En la Tabla 5 se resumen los diversos parámetros observados de las curvas densidad de corriente - tiempo para las dos temperaturas utilizadas.

Figura 12. Curva densidad de corriente - tiempo para la aleación AA 7075-T6 anodizada a un voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5°C.



Fuente: Autores del proyecto

Figura 13. Curva densidad de corriente - tiempo para la aleación AA 7075-T6 anodizada a un voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 24°C.



Fuente: Autores del proyecto

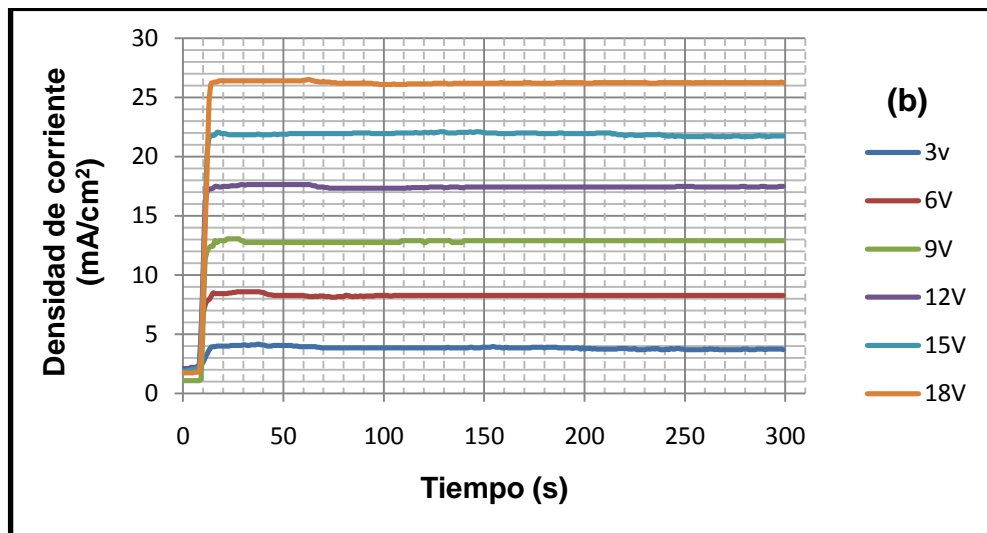
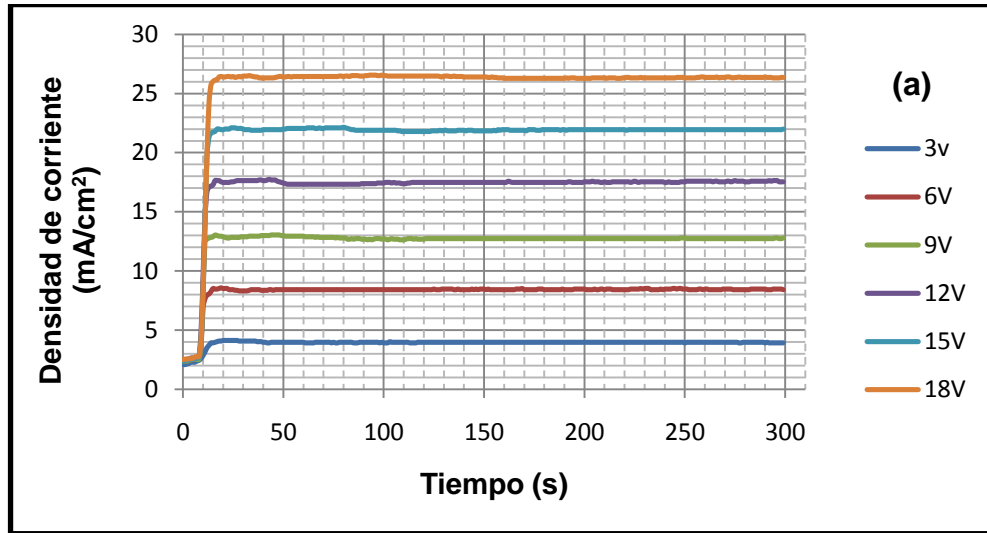
Tabla 5. Resumen de los parámetros característicos de las curvas densidad de corriente - tiempo obtenidas durante el anodizado de las muestras de la aleación AA 7075-T6 a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Temperatura (°C)	Voltaje aplicado (V)	Tiempo (s)	Aumento inicial de la I (mA/cm ²)	I de estabilización (mA/cm ²)
5	3	300	3,01	3,73
24	3	300	1,89	3,83
5	6	300	3,73	8,48
24	6	300	3,83	8,33
5	9	300	8,48	12,78
24	9	300	8,33	12,88
5	12	300	12,78	17,64
24	12	300	12,88	17,48
5	15	300	17,64	22,04
24	15	300	17,48	22,04
5	18	300	22,04	26,43
24	18	300	22,04	26,18

Fuente: Autores del proyecto

En la Figuras 14 (a) y 14(b) se presentan las curvas de densidad de corriente – tiempo para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a temperaturas de (a) 5°C y (b) 24°C, utilizadas para comparar su comportamiento y parámetros característicos con las curvas anodizadas a voltaje escalonado.

Figura 14 (a) y (b). Curvas densidad de corriente - tiempo para la aleación AA 7075-T6 anodizada a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s para cada voltaje, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a (a) 5°C y (b) 24°C.



Fuente: Autores del proyecto

Las curvas densidad de corriente - tiempo para temperaturas de 5 y 24°C de probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizada a voltajes fijos 3 V por 300 s Figura 14(a) y 14(b), muestran un comportamiento similar y representativo de la formación de las películas anódicas porosas. En el caso de la probeta anodizada a 3 V por 300 s se observa un ascenso inicial de la densidad de corriente de aproximadamente 2,09 mA/cm² y 1,99 mA/cm² para 5 y 24°C respectivamente, debido a la presencia de una delgada película de óxido formada de manera natural sobre la aleación AA 7075-T6 decajada. La densidad de corriente aumenta linealmente con respecto al tiempo para las dos temperaturas empleadas, indicando la formación de la película barrera. La velocidad de formación de las películas barreras es 0,263 y 0,264 mA/cm²*s para 5 y 24°C respectivamente. Luego de esta región lineal, la densidad de corriente alcanza un valor máximo, y seguidamente comienza a disminuir. Esta región de transición corresponde a la formación de los primeros embrio poros, los cuales alcanzarán sus dimensiones finales, una vez que la densidad de corriente alcance su estado estacionario. La densidad final de estabilización para la probeta anodizada a 3 V por 300 s es de 3,93 mA/cm² y 3,68 mA/cm² a 5 y 24°C respectivamente.

Un comportamiento similar se observa en las curvas densidad de corriente – tiempo para las probetas anodizadas a los demás voltajes. Sin embargo, se observa que las pendientes de la región lineal de las curvas densidad de corriente - tiempo aumentan al incrementar el voltaje de anodizado para las dos temperaturas. Una vez las regiones lineales terminan, los voltajes de estabilización también aumentan proporcionalmente al voltaje aplicado. En la Tabla 6 se resumen los diversos parámetros observados de las curvas densidad de corriente - tiempo para los seis voltajes utilizadas a 5 y 24°C.

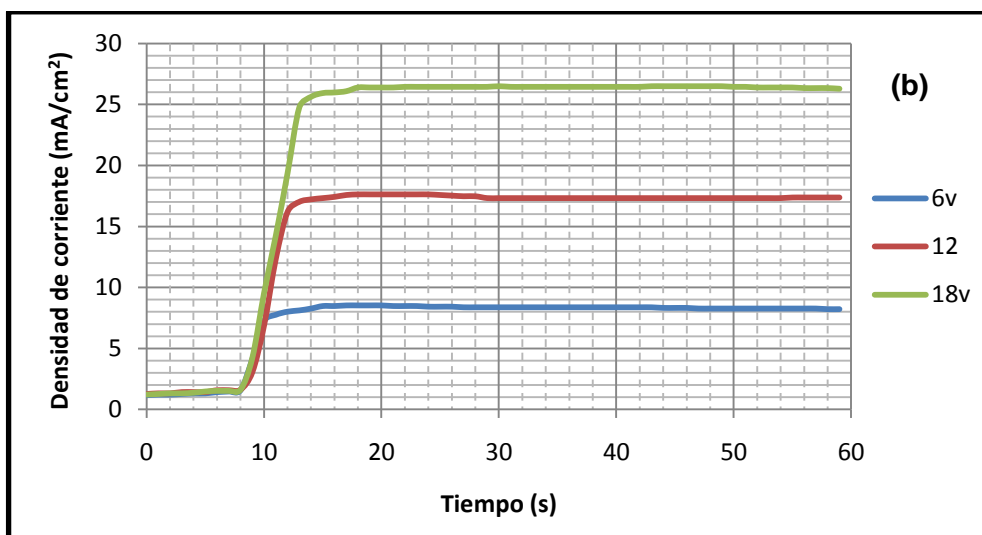
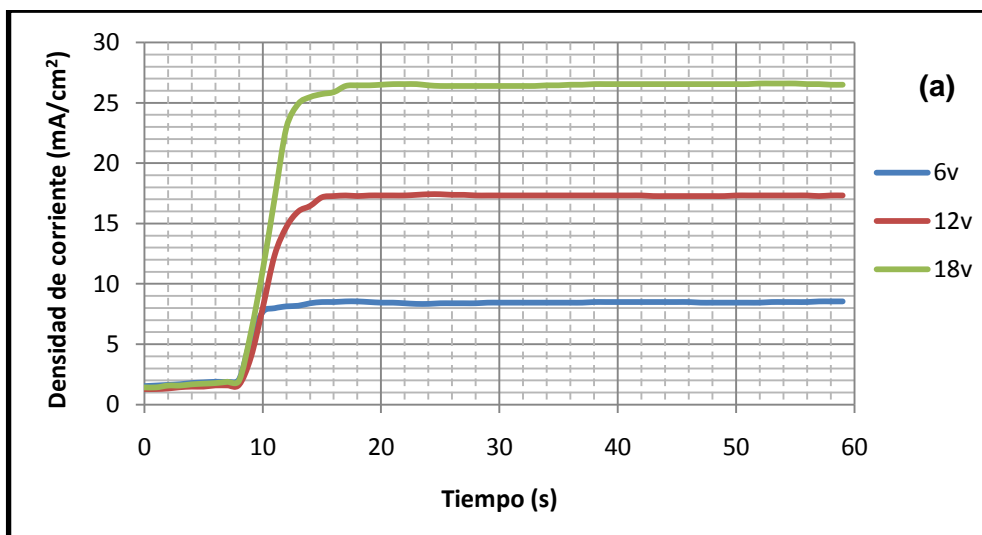
Tabla 6. Resumen de los parámetros característicos de las curvas densidad de corriente - tiempo obtenidas durante el anodizado de las muestras de la aleación AA 7075-T6 a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Temperatura (°C)	Voltaje aplicado (V)	Tiempo (s)	I de inicio (mA/cm ²)	Pendiente (I/cm ² *s)	I de estabilización (mA/cm ²)
5	3	300	2,09	0,26	3,93
24	3	300	1,99	0,26	3,68
5	6	300	2,4	1,85	8,43
24	6	300	1,89	1,5	8,28
5	9	300	2,4	2,9	12,78
24	9	300	1,07	3,75	12,88
5	12	300	2,5	3,21	17,54
24	12	300	2,09	4	17,48
5	15	300	2,4	4,192	21,98
24	15	300	1,89	4,59	21,73
5	18	300	2,53	4,56	26,34
24	18	300	1,73	4,41	26,23

Fuente: Autores del proyecto

En la Figura 15 se presentan las curvas de densidad de corriente – tiempo para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a (a) 5°C y (b) 24°C, que se utilizaron para sellarlas en agua caliente a 96°C por 1800 s. Para determinar sus espesores mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y, sus velocidades de corrosión mediante extrapolación de Tafel y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Figura 15. Curvas densidad de corriente - tiempo para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a (a) 5°C y (b) 24°C.



Fuente: Autores del proyecto

Las curvas densidad de corriente – tiempo de la Figura 15 presentan un similar comportamiento a las curvas obtenidas en la Figura 14 para los mismos voltajes utilizados. La densidad de corriente de inicio, la pendiente de crecimiento de la película barrera, así como la densidad de corriente de estabilización final para 5 y 24°C, se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Resumen de los parámetros característicos de las curvas de densidad de corriente – tiempo para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Temperatura (°C)	Voltaje aplicado (V)	Tiempo (s)	Aumento inicial de la I (mA/cm ²)	Pendiente (I/s)	I de estabilización (mA/cm ²)
5	6	60	1,53	2,07	8,54
24	6	60	1,17	2,16	8,23
5	12	60	1,27	3,46	17,33
24	12	60	1,27	3,84	17,38
5	18	60	1,43	4,35	26,49
24	18	60	1,22	4,73	26,28

Fuente: Autores del proyecto

En resumen, el comportamiento individual de cada escalón de las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltaje escalonado por 1800 s, fueron afines al comportamiento de las probetas anodizadas a voltajes fijos por 60 s y 300 s, para las dos temperaturas utilizadas. También se observó que el área bajo la curva de las curvas densidad de corriente – tiempo son proporcionales al aumento del tiempo y representan la carga total aplicada al sistema, de la cual dependerá el espesor final de las películas anódicas.

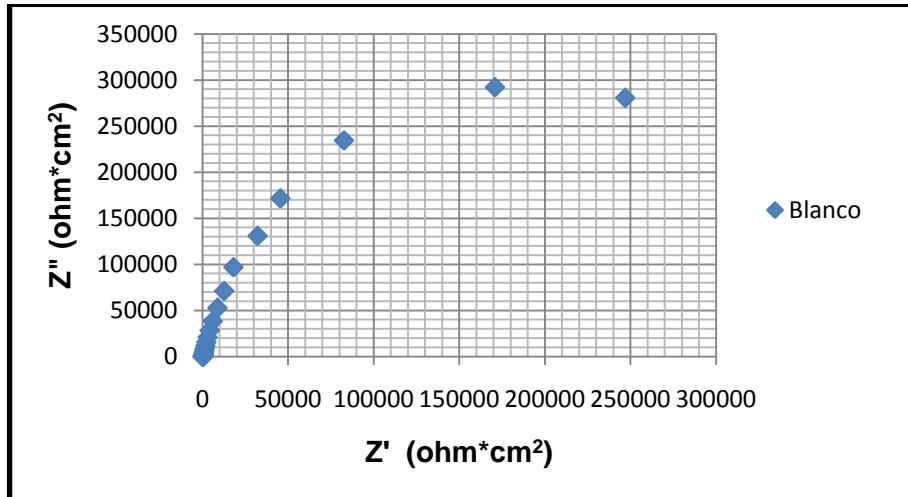
5.2 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Mediante esta técnica se estudiarán las modificaciones de las propiedades electroquímicas de los recubrimientos de anodizado sobre la probeta de aleación AA 7075-T6 selladas y sin sellar. En este trabajo se utilizan los diagramas de Nyquist y Bode (módulo de impedancia) para analizar el comportamiento del recubrimiento anódico.

El comportamiento de impedancia electroquímica de la probeta de aleación AA 7075-T6 decajada mostradas en las Figuras 16 y 17 muestran un espectro de impedancia con un componente simple típico asociado a la doble capa eléctrica de la aleación en una solución acuosa, donde la resistencia está relacionada con los procesos de corrosión, es decir, la resistencia a la polarización ^[9]. Por consiguiente, las resistencias y capacitancias de las películas formadas por anodizado, se atribuyen directamente a las películas anódicas ^[18]. Debido al aislamiento dieléctrico que muestran las películas de alúmina el efecto de la doble capa eléctrica sobre las resistencias y capacitancias de las muestras anodizadas puede considerarse despreciable. ^[18]

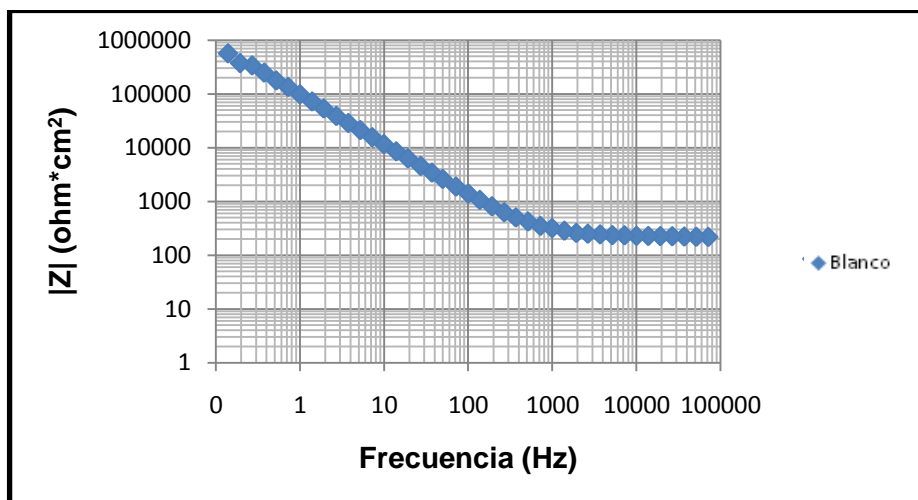
Las Figuras 18 y 19 presentan los gráficos de Nyquist y Bode para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizada a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje a 5 y 24°C. En el gráfico de Nyquist se observa que la resistencia óhmica es relativamente mayor para las probetas anodizadas a 5°C. En el gráfico de Bode se observa que las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas muestran un mayor módulo de la impedancia con respecto a la probeta sin anodizar.

Figura 16. Gráfico de Nyquist para la probeta de aleación AA 7075-T6 decapada en NaOH por 120 s y neutralizada en HNO₃ por 5 s.



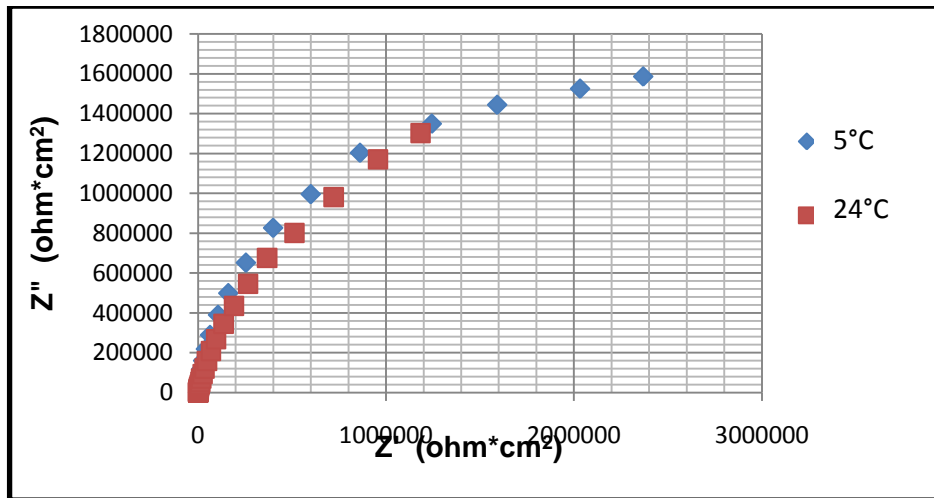
Fuente: Autores del proyecto

Figura 17. Gráfico de Bode para la probeta de AA 7075-T6 decapada en NaOH por 120 s y neutralizada en HNO₃ por 5 s.



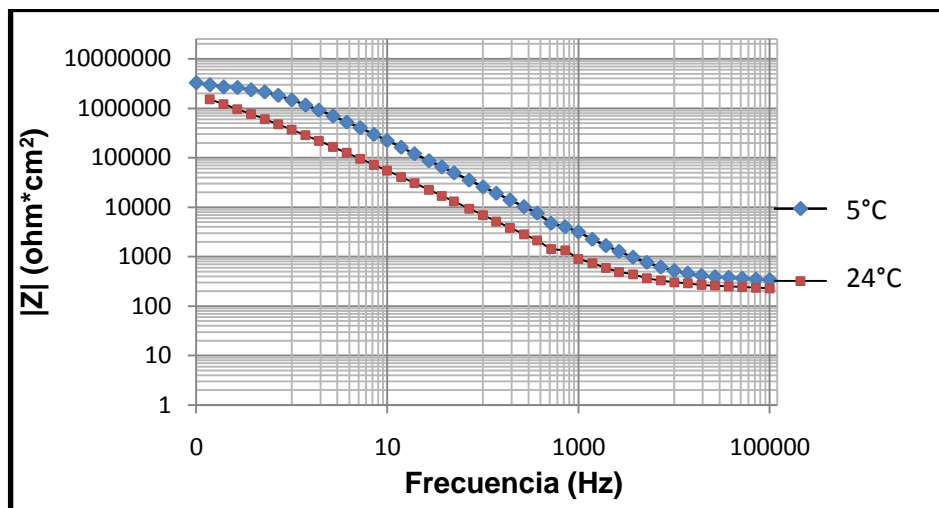
Fuente: Autores del proyecto

Figura 18. Gráficos de Nyquist obtenidos para la Probeta de aleación AA 7075-T6 anodizada a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, a 5 y 24°C.



Fuente: Autores del proyecto

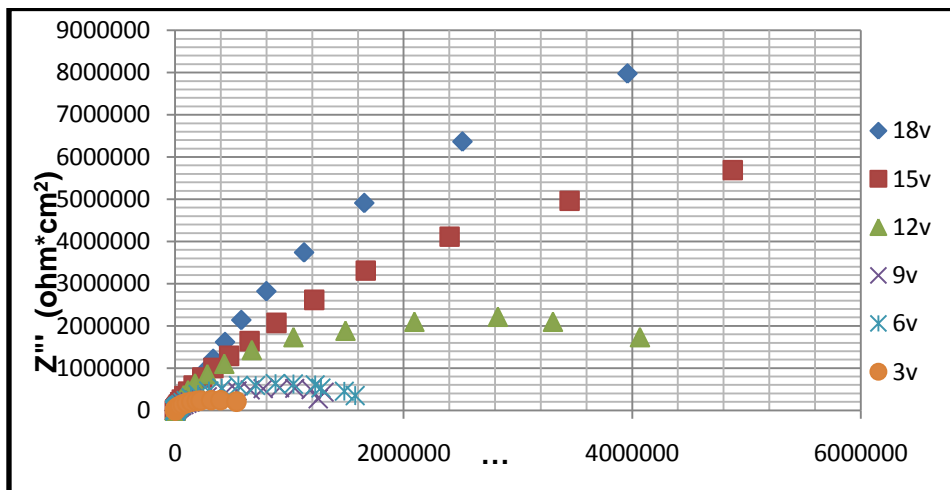
Figura 19. Gráficos de Bode obtenidos para la probeta de aleación AA 7075-T6 anodizada a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje, a 5 y 24°C.



Fuente: Autores del proyecto

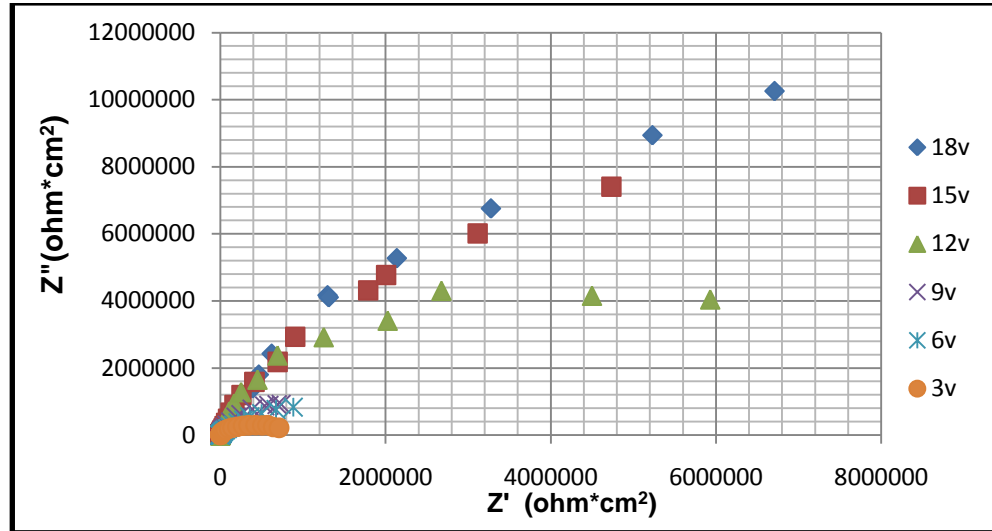
Las Figuras 20, 21, 22 y 23 presentan los gráficos de Nyquist y bode para las muestras de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V por 300 s para 5 y 24°C. En los diagramas de Nyquist de las Figuras 20 y 21 se observa que la impedancia aumenta proporcionalmente con respecto al voltaje aplicado. También se observa una similitud entre los gráficos de Nyquist probetas anodizadas a 5 y 24°C, con una pequeña diferencia de superioridad en las muestras anodizadas a 24°C, por lo que muy probablemente los espesores de la película barrera formadas a 5 y 24°C son similares. Lo anterior concuerda con lo observado en las curvas densidad de corriente - tiempo. En los diagramas de Bode de las Figuras 22 y 23 en frecuencias medias, que es donde se evalúa la transferencia de carga, se observa un aumento en el módulo de impedancia de las películas anódicas desarrolladas con respecto a la probeta decapada. También se observan tres cambios de pendiente, atribuidos a los tres procesos de interacción de la corriente alterna aplicada. El primero con la resistencia que ofrece el electrolito, el segundo con la capa barrera y finalmente con el material base.

Figura 20. Gráficos de Nyquist obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 5°C.



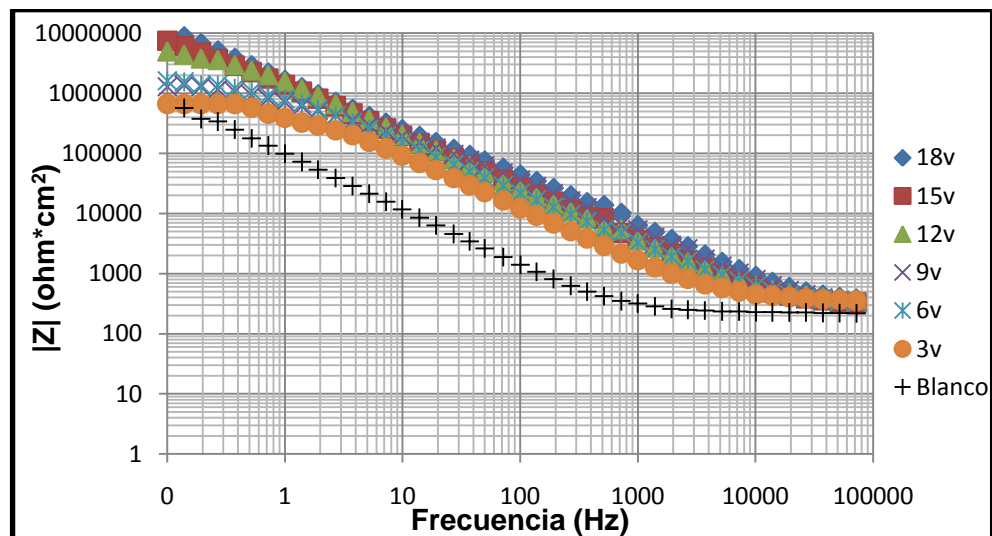
Fuente: Autores del proyecto

Figura 21. Gráficos de Nyquist obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 24°C.



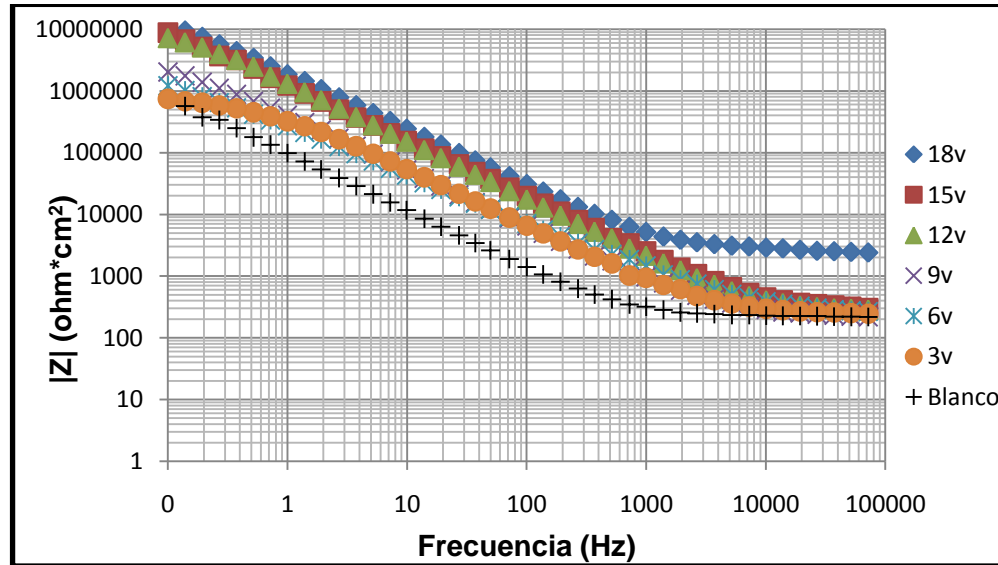
Fuente: Autores del proyecto

Figura 22. Gráficos de Bode obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 5°C.



Fuente: Autores del proyecto

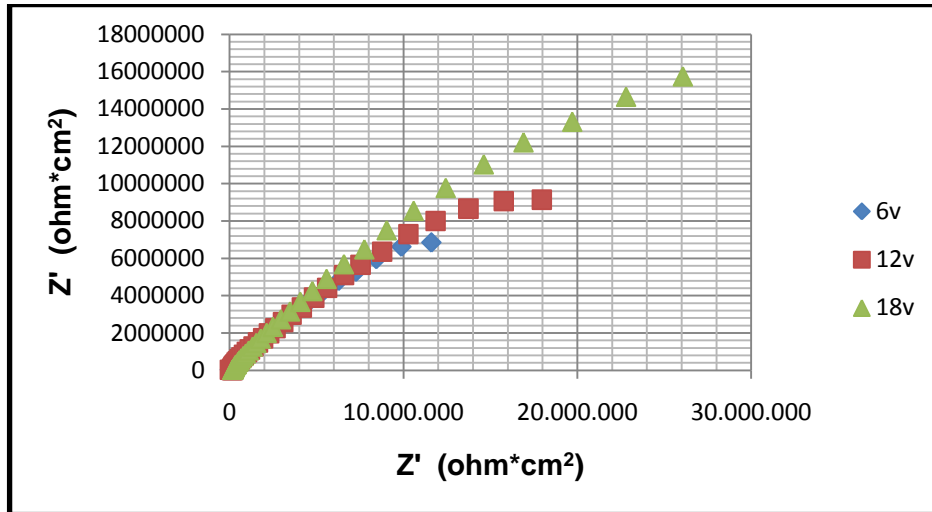
Figura 23. Gráficos de Bode obtenidos para las probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s para 24°C.



Fuente: Autores del proyecto

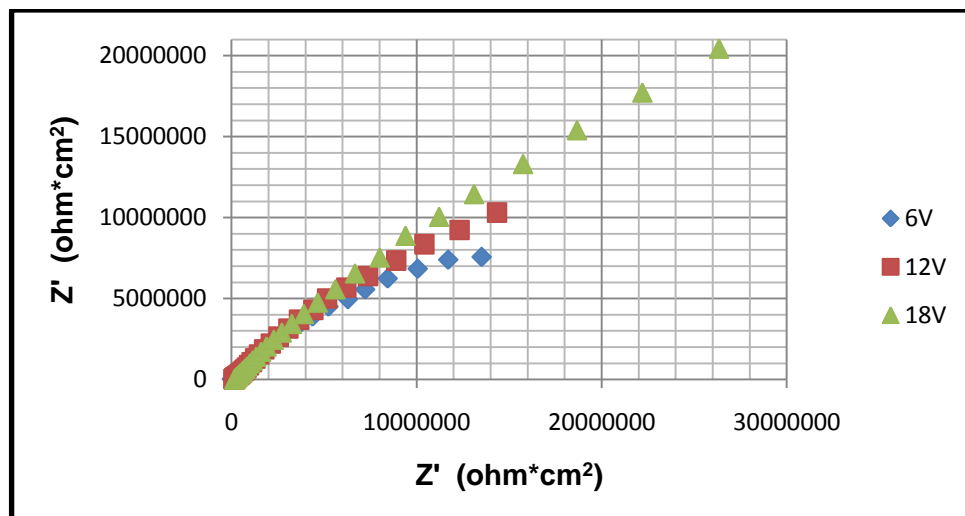
Las Figuras 24 y 25 presentan los gráficos de Nyquist para las probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s a 5 y 24°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s. Se observa que la impedancia aumenta proporcionalmente con respecto al voltaje aplicado. También se observa una similitud entre los gráficos de Nyquist para las probetas anodizadas a 5 y 24°C.

Figura 24. Gráficos de Nyquist para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s.



Fuente: Autores del proyecto

Figura 25. Gráficos de Nyquist para probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 24°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s.



Fuente: Autores del proyecto

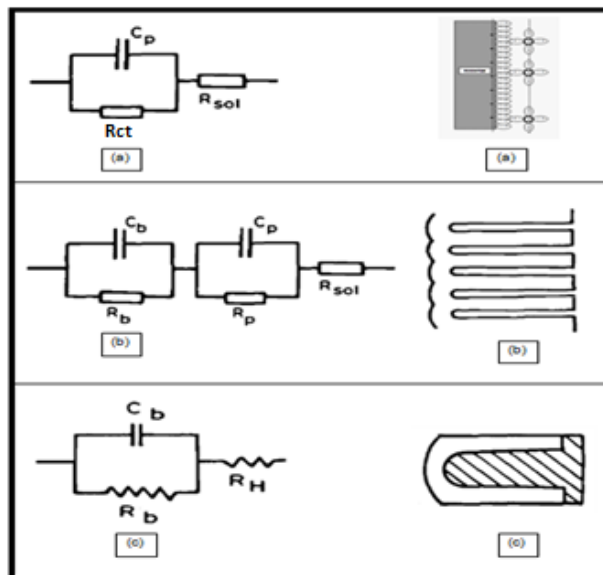
De acuerdo a los diagramas de Nyquist de las probetas AA 7075-T6 anodizadas a voltaje escalonado sin sellar por 1800 s se observa una menor resistencia óhmica que las probetas anodizadas sin sellar a voltaje fijo por 300 s para 12, 15 y 18 V. Además, se compararon los diagramas de Nyquist de las probetas anodizadas a voltaje fijo por solo 60 s y selladas en agua destilada a 96°C con las probetas anodizadas sin sellar a voltaje fijo por 300 s, mostrando el impacto que tiene el sellado sobre las probetas anodizadas debido a la alta resistencia óhmica que genera las películas selladas, que es próxima a 2Moh muy parecida a la resistencia óhmica de las probetas sin sellar a 12 V por 300 s. Lo que sucede es que durante el proceso de sellado se produce la hidratación de la alúmina, formándose la boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), esta transformación va acompañada de un aumento de volumen el cual cierra la estructura porosa generando una película de óxido más compacta libre de poros aumentando su resistencia a la corrosión ^[24].

5.2.1 Circuitos equivalentes. En la modelización de los diagramas de impedancia para la probeta decapada y los recubrimientos anódicos sellados y sin sellar, se han propuestos los circuitos equivalentes que se presentan en la Figura 26.

Para las películas anódicas sin sellar se empleó un circuito equivalente que consta de una resistencia con dos combinaciones en paralelo de una resistencia y un elemento de fase constante (Figura 26 (b)). En el caso de las películas anódicas selladas en agua destilada a 96°C, se empleó un circuito simple compuesto por una resistencia en serie con una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante (Figura 26(c)). Para la probeta sin anodizar, se empleó un circuito con una resistencia simple en serie con una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante (Figura 26(a)).

La convención para los elementos de circuito es:

Figura 26. Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los resultados experimentales de impedancia electroquímica de la aleación AA 7075-T6: a) Probeta decapada, b) Probeta anodizada sin sellar c) Anodizada y sellada.



Fuente: Autores del proyecto

5.2.2. Cálculo de espesores de las películas anódicas. Para el cálculo de espesores de las películas anodizadas sin sellar a 300 s y 1800 s, se tomaron los valores de la capacitancia de la capa barrera obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica con el software Z-view. Los valores de los espesores calculados mediante EIS, se presentan en las Tablas 8 y 9. El anexo A muestra con detalle el cálculo de los espesores.

Tabla 8. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas sin sellar formadas a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s por intervalos de 300 s por cada voltaje, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Tiempo (s)	Voltaje Aplicado	Espesor de la capa barrera (nm)	
		5°C	24°C
1800	Escalonado	75,51	64,72

Fuente: Autores del proyecto

Tabla 9. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas sin sellar formadas a voltajes fijos de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 300 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Tiempo (s)	Voltaje Aplicado	Espesor de la capa barrera (nm)	
		5°C	24°C
300	3	19,47	15,72
300	6	26,25	26,2
300	9	31,85	27,8
300	12	49,26	52,33
300	15	52,53	49,32
300	18	61,16	75,76

Fuente: Autores del proyecto

Puede observarse que el espesor de la capa barrera calculada para las películas anódicas sin sellar anodizadas a voltaje de forma escalonada y voltaje fijo a temperaturas de 5 y 24°C, presenta un valor similar que se encuentre en el rango de los 15 a 76 nm como se observa en las Tabla 8 y 9. Sin embargo, se encontró que los espesores de la capa barrera aumentan relativamente al aumento del voltaje aplicado.

Para el cálculo de espesores de las películas anodizadas selladas a 60 s, se tomaron los valores de la capacitancia de la capa anódica sellada obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica con el software Z-view. Los valores de los espesores calculados mediante EIS, se presentan en la Tabla 10, donde podemos observar que las películas anódicas de las probetas selladas aumentan su espesor debido al aumento en el crecimiento de la capa porosa a medida que aumentan el voltaje aplicado para anodizar.

Tabla 10. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas selladas formadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V a 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

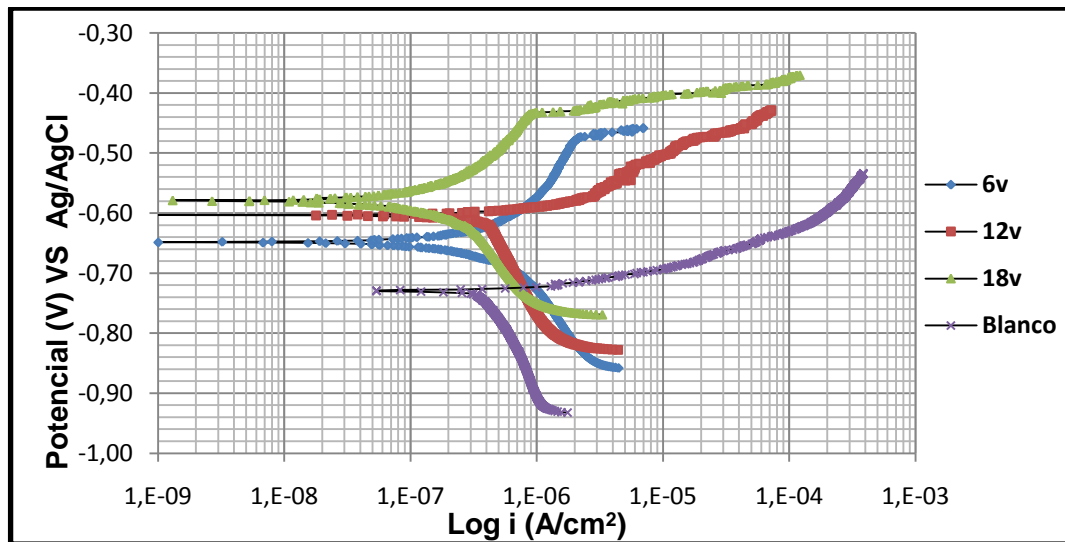
Tiempo (s)	Voltaje Aplicado (V)	Espesor del óxido formado calculado por EIS (nm)	
		24°C	5°C
60	6	100,09	86,03
60	12	143,28	166,12
60	18	149,35	171,27

Fuente: Autores del proyecto

5.3 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

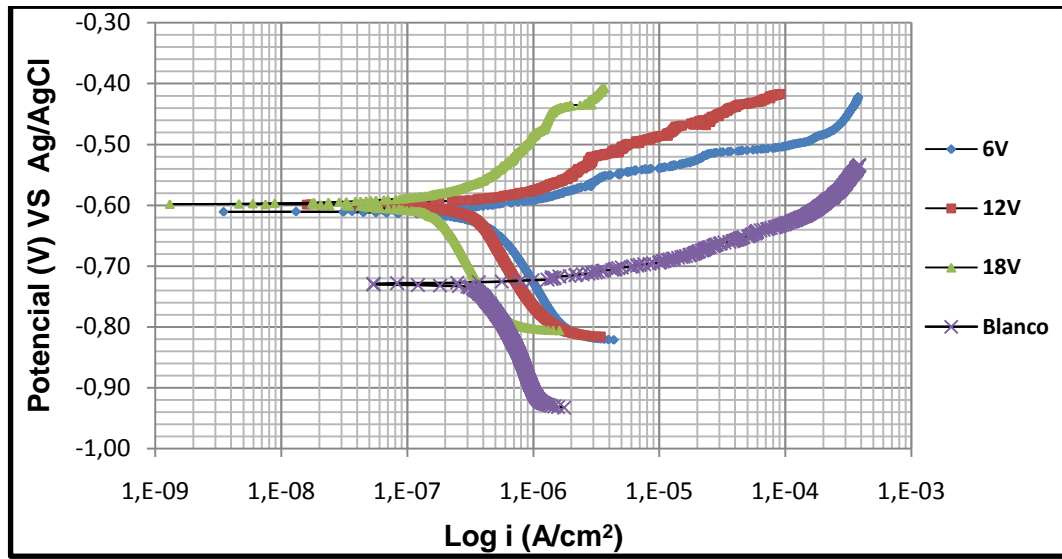
Las Figuras 27 y 28 muestran las curvas de Tafel obtenidas para las probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H_2SO_4 a 5 y 24°C, y selladas en agua a 96°C por 1800 s. Se puede observar que las curvas de polarización siguen un comportamiento similar, independiente de la temperatura de anodizado. También se observa que las probetas anodizadas y selladas se desplazaron a potenciales mas positivos, entre -0,58 a -0,62 V cuando el voltaje de anodizado aumento de 6 a 18 V a 5 y 24°C, comparado con la probeta de aleación sin anodizar y sin sellar, que se encuentran en potenciales de -0,73 V aproximadamente.

Figura 27. Curvas de polarización Tafel obtenidas para las probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H_2SO_4 a 5°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s.



Fuente: Autores del proyecto

Figura 28. Curvas Tafel obtenidas para muestras de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 24°C y selladas en agua caliente a 96°C por 1800 s.



Fuente: Autores del proyecto

La Tabla 11 muestra los valores de las pendientes anódicas y catódicas obtenidas de las curvas de extrapolación Tafel y la resistencia a la polarización obtenida a partir de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para los anodizados realizados. El cálculo de estos valores, se realizó siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G-102 (ver anexo B). A partir de estos valores se calculó la velocidad de corrosión de las probetas anodizadas y selladas.

Tabla 11. Datos obtenidos de la técnica de extrapolación Tafel y resistencias a la polarización obtenidas a partir de EIS, para las películas selladas formadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V a 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Tiempo (s)	Voltaje (V)	β _a		β _c		R _p (ohm*cm ²)	
		5°C	24°C	5°C	24°C	5°C	24°C
Blanco		43,00		-257,00		8,44E+05	
60	6	38,30	23,50	-61,00	-57,50	2,43E+07	2,68E+07
60	12	28,10	34,10	-77,50	-58,50	2,49E+07	2,38E+07
60	18	32,60	32,80	-38,50	-44,70	3,71E+07	5,81E+07

Fuente: Autores del proyecto

En la Tabla 12 se presentan los valores de la velocidad de corrosión determinados a partir de la prueba de extrapolación Tafel y espectroscopía de impedancia electroquímica, a continuación se muestra la ecuación que se utilizó para determinar la velocidad de corrosión para cada una de las probetas:

$$CR = K_1 \cdot \frac{1}{i_{corr}} \cdot EW \quad (5)$$

Donde:

K₁: 0,1288 (MPY*G/μA*cm)

: 2,83 (g/cm³)

EW: 11,4395 (peso equivalente)

Tabla 12. Resumen de las corrientes y velocidades de corrosión obtenidas a partir de Extrapolación Tafel y Espectroscopia de impedancia electroquímica, para las películas selladas formadas a voltajes fijos de 6, 12 y 18 V por 60 s, en solución 0.4 M de H₂SO₄ a 5 y 24°C.

Tiempo (s)	Voltaje (V)	icor Tafel (A/cm ²)		icor EIS (A/cm ²)		mpy (Tafel)		mpy (EIS)	
		5°C	24°C	5°C	24°C	5°C	24°C	5°C	24°C
Blanco		8,18E-07		1,90E-06		4,26E-01		9,89E-01	
60	6	1,11E-07	1,57E-07	4,20E-07	2,70E-07	5,78E-02	8,17E-02	2,19E-01	1,41E-01
60	12	3,32E-07	2,26E-07	3,59E-07	3,93E-07	1,73E-01	1,18E-01	1,87E-01	2,05E-01
60	18	3,04E-08	5,14E-08	2,06E-07	1,41E-07	1,58E-02	2,68E-02	1,07E-01	7,34E-02

Fuente: Autores del proyecto

Los resultados de las velocidades de corrosión obtenidos mediante las técnicas de extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica, mostradas en la Tabla 12 indican que la velocidad de corrosión disminuye a medida que aumenta el voltaje de anodizado. También podemos observar que los valores obtenidos de velocidades de corrosión son aceptables teniendo en cuenta que las probetas fueron anodizadas por solo 60 s.

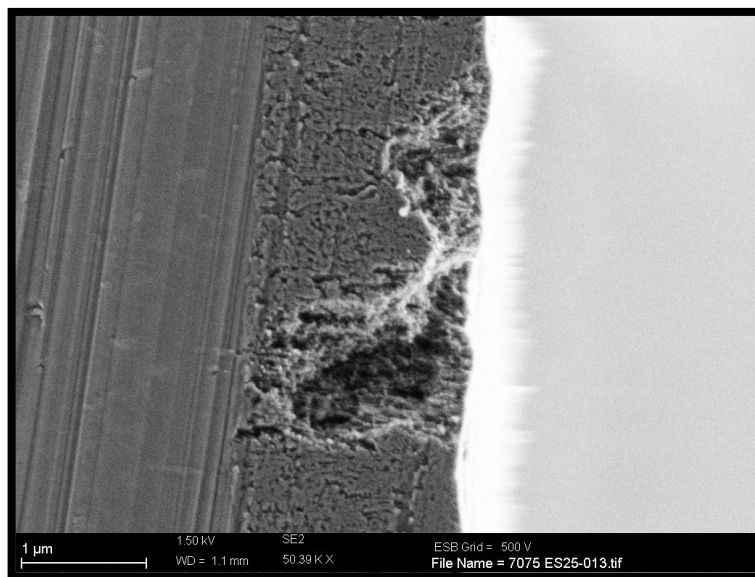
5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Cortes transversales de probetas de la aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltaje escalonado y a voltaje fijo de 18 V a 24°C fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido. Se determinó estudiar únicamente las probetas anodizadas a 24°C debido a que las curvas de densidad de corriente – tiempo y los diagramas de Nyquist y Bode presentaron un comportamiento similar con respecto a las probetas anodizadas a 5°C.

Las Figuras 29 y 30 presentan las micrográficas electrónicas de la aleación AA 7075-T6 anodizada en una solución 0.4 M de H_2SO_4 a voltaje escalonado por 1800 s y voltaje fijo de 18 V por 300 s a 24°C. En ambos casos, las películas anódicas presentan una morfología porosa característica, de acuerdo con lo observado en las curvas densidad de corriente-tiempo. Sin embargo, debido al procedimiento usado en la preparación de las muestras, detalles específicos de la morfología de las películas porosas, como la capa barrera, no pudieron ser observados.

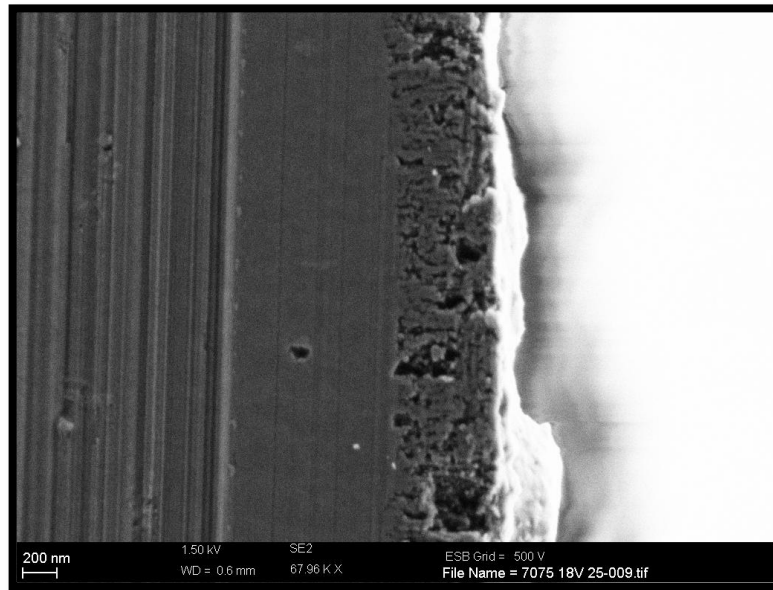
De acuerdo con las micrográficas, el espesor de la película anódica porosa formada a voltaje escalonado es de 1625 nm, mientras que el espesor de la película anódica formada a voltaje fijo de 18 V es de 665 nm (Tabla 13).

Figura 29. Micrográficas electrónicas de la aleación AA 7075-T6 anodizada en 0.4 M de H_2SO_4 a voltaje escalonado 24°C.



Fuente: Microscopio electrónico de barrido. Universidad de Manchester.

Figura 30. Micrografía electrónica de barrido de la aleación AA 7075 anodizada a 18 V en 0.4 M H₂SO₄ por 300 s a 24°C.



Fuente: Microscopio electrónico de barrido. Universidad de Manchester.

Tabla 13. Espesores experimentales y teóricos de las películas anódicas desarrolladas en 0.4 M de H₂SO₄ a voltaje escalonado y voltaje fijo a 24°C.

Tiempo (s)	Voltaje Aplicado (V)	Esesor Observados mediante SEM (µm)	Esesor teórico de oxido formado (µm)
		24°C	24°C
1800	Escalonado	1,62	12,82
300	18	0,66	3,58

Fuente: Autores del proyecto

Los espesores determinados por SEM para las probetas anodizadas a voltaje escalonado y voltaje fijo esta muy por debajo de los espesores teóricos mostrados en la Tabla 13, sugiriendo que durante el proceso de anodizado se presentan fenómenos alternos, como evolución de oxígeno, que impiden que toda la carga aplicada sea utilizada para oxidar la aleación y producir la película anódica. Este fenómeno ha sido reportado ampliamente en la literatura y su origen radica en la presencia de partículas de segunda fase en esta aleación.^[25]

En el presente trabajo se determinó el espesor de las películas anódicas por SEM y EIS, una comparación, para el caso particular del anodizado a voltaje fijo de 18 V, se presenta en la Tabla 14, Como se puede observar los espesores determinados por ambas técnicas muestran valores similares. De esta forma se podría sugerir que los espesores de la capa barrera determinados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica para las probetas anodizadas a 300 y 1800 s se encuentran próximos a los espesores reales.

Tabla 14. Espesores de la capa anódica porosa determinados por SEM y EIS, para probetas de aleación AA 7075-T6 anodizadas a voltaje de 18 V por 300 s a 24°C.

Temperatura (°C)	Voltaje (V)	Tiempo (s)	Espesor capa porosa SEM (nm)	Espesor capa porosa EIS (nm)
24	18	60	665	745

Fuente: Autores del proyecto

6. CONCLUSIONES

- ✓ Las graficas densidad de corriente – tiempo desarrolladas por medio del anodizado potencioestático en una solución 0.4 M de H_2SO_4 a 5 y 24°C, por diferentes tiempos de hasta 1800 s, presentaron un comportamiento característico de la formación de películas anódicas porosas. Donde se observaron las tres zonas características del proceso, la primera correspondiente a la formación de la capa barrera, la segunda a la formación de los primeros embrio poros y por último el crecimiento de la película porosa. Además, mostraron un aumento proporcional de la pendiente y la corriente de estabilización a medida que aumenta el voltaje aplicado, indicando una mayor velocidad de crecimiento y un aumento del espesor final de la película anódica para las dos temperaturas usadas.

- ✓ De acuerdo con los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se puede afirmar que las películas anódicas desarrolladas presentan mayor resistencia óhmica a medida que aumenta el voltaje aplicado, para las temperaturas de 5 y 24°C. Es decir a medida que aumenta el espesor de la película anódica.

- ✓ Los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica, junto con las curvas de densidad de corriente – tiempo, sugieren que la variable temperatura no representó ningún cambio significativo sobre los espesores y las resistencias óhmicas de las películas anódicas desarrolladas sobre la aleación AA 7075 a las condiciones usadas en el presente trabajo.

- ✓ El espesor de la capa barrea obtenido a partir de los diagramas de Nyquist y Bode para las películas anódicas sin sellar a 300 s y 1800 s, presentan valores en un rango de 15 a 76 nm, tanto para 5°C como para 24°C. Corroborando que el espesor de la capa barrera de las películas anódicas sobre el aluminio y sus aleaciones no dependen del tiempo de anodizado.

- ✓ Las velocidades de corrosión determinadas a través de la extrapolación Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas desarrolladas a 60 s y posteriormente selladas, fueron menores con respecto a la probeta sin anodizar, por tal motivo se puede concluir que las probetas anodizadas ofrecen mayor protección. Además, se encontró que la velocidad de corrosión disminuye a medida que aumenta el voltaje aplicado.

- ✓ Los espesores de las películas anódicas desarrolladas por la aplicación del voltaje de forma escalonada y voltaje fijo a 5 y 24°C, observadas mediante microscopia electrónica de barrido muestran una gran diferencia con respecto a los valores teóricos calculados sugiriendo que durante el proceso de anodizado hubo evolución de oxígeno y se redujo la eficiencia del proceso de anodizado.

- ✓ La aplicación del proceso de anodizado para desarrollar sistemas externos de fijación ósea con la aleación AA 7075-T6, aplicando un voltaje de forma escalonada de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 V a 1800 s con intervalos de 300 s para cada voltaje podría ser un proceso alternativo para proteger la aleación contra la corrosión en ambientes biológicos, debido a que se formaron películas anódicas porosas de alta resistencia óhmica.

7. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar estudios sobre el comportamiento que tiene los elementos de segunda fase sobre la morfología y espesores de las películas anódicas desarrolladas sobre la aleación AA 7075-T6 por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).
- ✓ Utilizar un electrolito neutro como el pentaborato de amonio para realizar las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), con el fin de evitar el picado del material, y así permitir mejorar el cálculo de espesores de la capa anódica. Además se recomienda realizar pruebas de resistencia a la corrosión de la aleación AA 7075-T6 ante fluidos corporales simulados.
- ✓ Comparar la resistencia a la corrosión de probetas de aleación AA 7075-T6 anodizada de forma escalonada por media hora con probetas anodizadas por media a voltaje constante.
- ✓ Mejorar las condiciones de decapado o implementar un método distinto para la preparación superficial de la aleación AA 7075-T6, realizada en este trabajo de investigación, que no permita revelar los elementos de segunda fase de la aleación y que active la superficie del material para el anodizado.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. AGUIRRE, L. CASTILLO, E. AVILA, J. Modelos matemáticos para determinar las condiciones óptimas de anodizado. Universidad Industrial de Santander. 1994 p. 3-51.
2. ASKELAND, D. Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Thomson, 2008 p. 231-765.
3. ASM. Metal Handbook. Volumen 2 .Properties and selection: non alloys and special-purpose materials. 1990 p. 17-758.
4. ASM. Metal Handbook. Volumen13. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. 1987p. 1427-1506.
5. BARTOLOMÉ, J. Caracterización mediante técnicas de microscopía electrónica (MEB Y MET) del anodizado y sellado del aluminio: comportamiento en la exposición a la atmósfera. Madrid. 2008.
6. BETHUNE ,B. THOMPSON, E. XU, Y. WOOD , G. Anion incorporation and migration during barrier film formation on aluminium Corrosion and Protection Centre. University of Manchester. Corrosion Science.1987 p. 83-93
7. CABRERA, N. and MOTT, N. F., Theory of the oxidation of metals, Reports on Progress in Physics, 1985. 163.
8. CONDE, A. DAMBORENEA, J. Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio-litio de interés aeroespacial. Madrid. 1996.

9. COTTIS, Robert and TURGOOSE, Stephen, Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy, NACE International, 1999.
10. GALÁN, J. TOLEDANO, M. Fundamentos y aplicaciones de materiales. Andavira Editora. Santiago de Compostela. 2009.
11. GARCIA, J. Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte, Thin solid films, 2007, 515, 5418.
12. GARCIA, S. IGLESIAS, L. BLANCO, E. SKELDON, P. THOMSON, G. CAMPESTRINI. Mechanical instability and pore generation in anodic alumina. The royal society. 2006.
13. GODARD, P. An insight into the corrosion behavior of aluminum, Materials Performance, Volume 20. 1981 p. 9–15.
15. HOAR, T AND MOTT, J. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Volume 9. February 1959 p. 97–99.
14. HABAZAKI, H. SHIMIZU, K. SKELDON, P. THOMPSON, G. WOOD, G. "Corrosion Science: The importance of surface treatment to the anodic oxidation behavior of Al-Cu alloys".. Elsevier. 1996.
16. KELLER, F. M.S. HUNTER, S. ROBINSON, D. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. J. Electrochem. Soc. 1953 p. 411-419.
17. LIZARBE, R. Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio. Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión, Consejo Superior de investigaciones Científicas (C.S.I.C.). Primera Edición. Grafimad.S.A. Madrid. 1984.

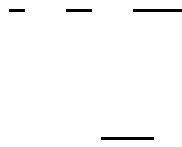
18. LU, Q. Dielectric properties of anodic films formed on sputtering-deposited tantalum in phosphoric acid solution, *Thin Solid Films*, 2003 p. 238-24.
19. MARTÍNEZ, G. GONZÁLEZ, C. CERROLAZA, M. Aplicación del método de elementos finitos para el análisis y diseño de fijadores externos con transportación ósea. Centro de Bioingeniería, Instituto de Materiales y Modelos Estructurales, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. 2002.
20. MOTT, F. On the oxidation of silicon, *Philosophical magazine, Part B*, 1987.
21. PARK, O. Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International Materials. 1993 p. 639-644.
22. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, NACE, Houston, 1974.
23. RAMIREZ, L. Fatiga de aleaciones de aluminio aeronáutico con nuevos tipos de anodizado de bajo impacto ambiental y varios espesores de recubrimiento. Universidad da Coruña. España. 2010 p. 9-25.
24. SHEASBY, P. G y PINNER, R., The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, ASM International, Finishing Publications Ltd, United States 2001.
25. SKELDON, P. HABAZAKI, H. SHIMIZU, K. ZHOU, X. P. THOMPSON, G. WOOD, C. The valence state of copper in anodic films formed on Al-1at.% Cu alloy. *Corrosion Science Elsevier*. May 2005 p. 1299-1306.

26. SNOGAN, F. BLANC, C. MANKOWSKY, G. PEBERE, N. Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminum alloys. Surface & Coatings Technology. Francia. 2001 p. 94-103.
27. THOMPSON, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. Corrosion and Protection Centre, UMIST, Manchester. 1997p.192-201.
28. TOLEDANO, M. MONSALVE, A. Estudio de la interface metal/recubrimiento y su influencia en la vida a fatiga en aleaciones de aluminio aeronáuticas. USACH y ETSICCP - UDC. Chile, España. 2006.
29. U KAMACHI, M. SRIDHAR, M. BALDEV, R. Corrosion of bio implants. Metallurgy and Materials Group. India. Vol. 28. 2003 p. 601–637.
30. VALECIA, A. Tecnología del tratamiento térmico de metales. Editorial Universidad de Antioquia. Segunda edición. Colombia 1992 p. 431-444.
31. WOOD, G. THOMPSON, G. XU, G. SKELDON, M. SKELDON, P. SHIMIZU, K. Electronoptical studies of the filming and corrosion behaviour of aluminium. International Conference on advances in localized corrosion, NACE-9, 1987.
32. YOUNG, L. Anodic oxide films. Acta Metall. Academic Press Inc. London Academic Press. 1961.

9. ANEXOS

ANEXO A. MÉTODO PARA CALCULAR LOS ESPESORES DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS A PARTIR DE CAPACITANCIAS

Los espesores de las películas anódicas pueden calcularse considerándolas como un capacitor de placas paralelas. La capacitancia de un condensador de placas paralelas depende de su geometría así:



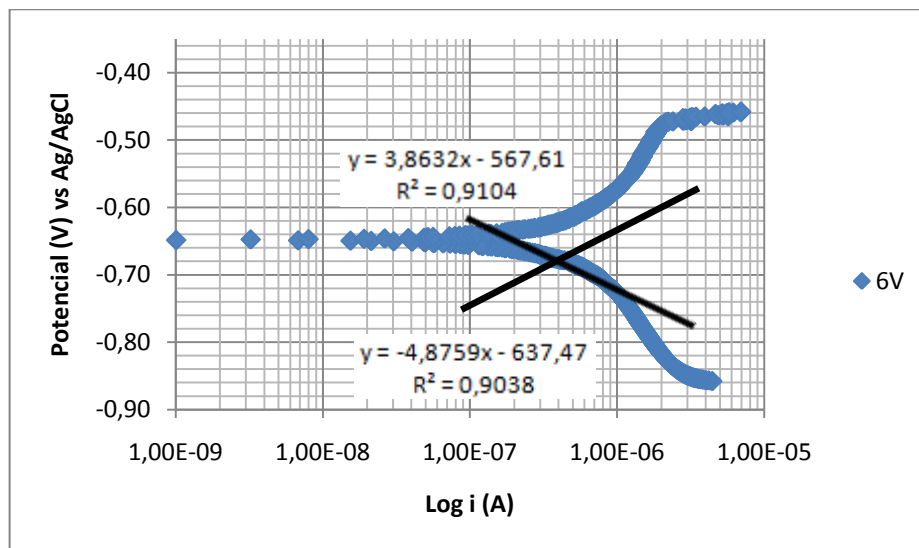
Por lo tanto, los espesores de las películas se obtienen reemplazando los valores de capacitancia por unidad de área obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica, y las constantes κ y ϵ_0 . En donde ϵ es la permisividad de la película anódica ϵ_0 es la permisividad en el vacío ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), κ es la constante dieléctrica del material anódico (8.5), A es el área anodizada, y d es el espesor de la película. Por ejemplo para la película formada a voltaje escalonada por 1800 segundos a temperatura de 5°C se obtuvo una capacitancia por unidad de área de $9,961 \cdot 10^{-8}$ F/cm². Así el valor del espesor será:



ANEXO B. MÉTODO PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSION A PARTIR DE EXTRAPOLACION TAFEL Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

A partir de las curvas Tafel se determino las pendientes anódicas y catódicas, así como la densidad de corrosión. Para detallar el método por el cual se obtuvieron los valores expuestos en la tabla (8) y (9), se hace uso de la curva de Tafel para la probeta anodizada a 6V por 60s en 0.4M de H₂SO₄ a 5°C, y sellada en agua destilada caliente por 1800s a 96°C.



Fuente: Autores del proyecto

Inicialmente se calcula el valor del potencial de corrosión, para esto se promedian los valores de los potenciales de corrosión anódicos y catódicos obtenidos en los

datos. El cambio de signo en el valor de la de corriente, indica cuales son dichos potenciales.

Potencial (V)	Corriente (A/cm ²)
-5,99E-01	-2,07E-08
-5,99E-01	-1,58E-08
-5,98E-01	6,81E-09
-5,98E-01	1,72E-08

Una vez conocido el valor del potencial de corrosión, se toman 10 puntos cercanos a este valor, en cada curva (anódica y catódica), y se hace una regresión lineal para obtener las pendientes de Tafel. En este caso, se tomaron los siguientes puntos:

Corriente (A/cm ²)	Potencial (V)	Log i(A/cm ²)	Potencial (mV)
Parte catódica			
-9,26E-08	-6,03E-01	-7,03	-603,30
-7,20E-08	-6,03E-01	-7,14	-602,82
-5,77E-08	-6,02E-01	-7,23	-602,32
-5,93E-08	-6,02E-01	-7,22	-601,83
-4,45E-08	-6,01E-01	-7,35	-601,36
-2,13E-08	-6,01E-01	-7,67	-600,83
-2,13E-08	-6,00E-01	-7,67	-600,33
-1,57E-08	-6,00E-01	-7,80	-599,86

-2,07E-08	-5,99E-01	-7,68	-599,33
-1,58E-08	-5,99E-01	-7,80	-598,85

De la regresión lineal, se obtienen la ecuación mostrada en la grafica:

Ecuación catódica:

Para conocer el valor del logaritmo de la densidad de corriente de corrosión, se toma una de las ecuaciones, en este caso la ecuación catódica, se iguala al valor del potencial de corrosión calculado anteriormente, y se despeja x.

Finalmente se toma el antilogaritmo y se conoce el valor de la densidad de corriente de corrosión, necesario para hallar la velocidad de corrosión del sistema.

)

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La densidad de corrosión determinada mediante EIS, se hizo a partir de la constante Stern-Geary B y la resistencia a la polarización R_p . La ecuación utilizada para determinar la densidad de corrosión se muestra a continuación:

—

La resistencia a la polarización se determina partir de la simulación de los datos de los diagramas de impedancia (Nyquist y bode) mediante el software Zview, presentados en la tabla 8. Y la constante de Stern-Geary B , se encuentra a partir de las pendientes anódicas y catódicas de las curvas Tafel, mediante la siguiente ecuación:

—————

Para detallar el método por el cual se obtuvieron los valores expuestos en la tabla 11, se utilizaron los datos obtenidos en los diagramas de impedancia para la probeta anodizada a 6V por 60s en 0.4M de H₂SO₄ a 5°C, y sellada en agua destilada caliente por 1800s a 96°C

— ————— —

————— —————

ANEXO C. TABLAS DE ESPESORES TEÓRICOS PARA LAS PELÍCULAS ANÓDICAS DESARROLLADAS EN ACIDO SULFÚRICO (H₂SO₄) 0.4 M A TEMPERATURAS DE 5 Y 24°C

Tabla 1. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas sin sellar formadas a voltaje escalonado de 3, 6, 9, 12, 15 y 18V a 1800s por intervalos de 300s por cada voltaje, en solución 0.4M de H₂SO₄ a 5^oC y 24^oC.

Tiempo (s)	Temperatura (°C)	Carga aplicada (C/cm ²)	Espesor de aluminio oxidado (µm)	Espesor teórico de óxido formado (µm)	Espesor de la capa barrera (nm)
1800	5	27,17	9,39	12,86	75,51
1800	24	27,07	9,35	12,82	64,72

Tabla 2. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas sin sellar formadas a voltaje de 3, 6, 9, 12, 15 y 18V a 300s, en solución 0.4M de H₂SO₄ a 5^oC y 24^oC.

Temperatura (°C)	Voltaje (V)	Carga aplicada (C/cm ²)	Espesor de aluminio oxidado (µm)	Espesor teórico de óxido formado (µm)	Espesor de la capa barrera (nm)
5	3	1,17	0,40	0,55	19,47
24	3	1,12	0,38	0,53	15,72
5	6	2,46	0,85	1,16	26,25
24		2,41	0,83	1,14	26,20
5	9	3,71	1,28	1,76	31,85

24	9	3,71	1,284	1,76	27,80
5	12	5,08	1,75	2,40	49,26
24	12	5,06	1,75	2,39	52,33
5	15	6,34	2,19	3,00	52,53
24	15	6,33	2,19	3,00	49,32
5	18	7,62	2,63	3,60	61,16
24	18	7,57	2,61	3,58	75,767

Fuente: Autores del proyecto

Tabla 3. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas selladas formadas a voltaje de 6, 12 y 18V a 60s, en solución 0.4M de H₂SO₄ a 5⁰C y 24⁰C.

Temperatura (°C)	Voltaje (V)	Carga aplicada (C/cm ²)	Espesor de aluminio oxidado (µm)	Espesor teórico de óxido formado (µm)	Espesor de la capa anódica (nm)
5	6	0,43	0,15	0,2	86,03
24	6	0,42	0,14	0,2	100,09
5	12	0,85	0,29	0,4	166,12
24	12	0,86	0,29	0,4	143,28
5	18	1,29	0,44	0,61	171,27
24	18	1,28	0,44	0,6	149,35

Fuente: Autores del proyecto