

## Durabilidad del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de muy diferentes corrosividades. II. Aluminio anodizado<sup>(\*)</sup>

V. López\*, E. Escudero\*, J.A. González\*, E. Otero\* y M. Morcillo\*

**Resumen** Se estudia el comportamiento de tres anodizados, de 7, 17 y 28  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, durante la exposición en 11 estaciones de corrosión atmosférica, con salinidades que oscilan entre 2,1 y 684  $\text{mg Cl}^- \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . En la valoración de resultados se utilizaron técnicas gravimétricas, de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), microanálisis por EDX, ensayos normalizados de control de calidad, microscopía óptica y, ocasionalmente, microscopía electrónica. Se demuestra que la anodización, con un sellado correcto y siempre que supere un umbral mínimo de espesor, no bien definido, es una solución adecuada para prevenir la corrosión localizada del aluminio y conservar el aspecto, incluso, en atmósferas de elevada corrosividad. Los anodizados de 7  $\mu\text{m}$  sufren corrosión, en los ambientes más agresivos, a partir del segundo ciclo anual. La corrosión, cuando se presenta, es localizada, en forma de picaduras o de corrosión filiforme.

**Palabras clave** Aluminio. Anodizado. Durabilidad. Pérdida de masa. Corrosión atmosférica.

### Durability of bare and anodised aluminium in atmosphere of very different corrosivities. II. Anodised aluminium

**Abstract** The behaviour of three anodic films with thicknesses of approximately 7, 17 and 28  $\mu\text{m}$  is studied in atmospheric exposure at 11 natural testing stations with salinity levels ranging between 2.1 and 684  $\text{mg Cl}^- \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ . To evaluate the results, use was made of gravimetric techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), EDX microanalysis, standard quality control tests, optical microscopy and, occasionally, electron microscopy. It is shown that anodising with correct sealing is an appropriate solution for preventing localised corrosion of aluminium and conserving its appearance, even in atmospheres of high corrosivity, provided that an ill-defined minimum thickness threshold is passed. The 7  $\mu\text{m}$  anodic films suffer corrosion after the second annual cycle in the most aggressive environments. Corrosion, when it occurs, is localised in the form of pitting or filiform corrosion.

**Keywords** Aluminium. Anodising. Durability. Mass loss. Atmospheric corrosion.

#### 1. INTRODUCCIÓN

Godard<sup>[1]</sup> enumera, con claridad, las razones en las que se sustenta la difusión del aluminio anodizado en la arquitectura:

- El recubrimiento retiene menos suciedad atmosférica y es mucho más fácil de limpiar.
- En atmósferas industriales, el recubrimiento tiende a picarse, dependiendo de su espesor el tiempo para la iniciación de las picaduras.
- La capa anódica de óxido de aluminio tiene las mismas características químicas que las pelícu-

las de óxido formadas espontáneamente, disolviéndose en los ácidos y bases fuertes.

- Las ventajas principales de los óxidos anódicos son su aspecto decorativo y la facilidad con que se limpian. La anodización raramente representa una solución a los problemas de corrosión en medios naturales.

Existe una amplia experiencia previa, en muchos países, que confirman lo acertado de las apreciaciones anteriores. El espesor de los recubrimientos protectores<sup>[2 y 3]</sup> y la agresividad ambiental parecen ser las variables de mayor influencia sobre

(\*) Trabajo recibido el día 12 de marzo de 2004 y aceptado en su forma final el día 2 de octubre de 2004.

(\*) CENIM, Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid.

el comportamiento del aluminio en la atmósfera<sup>[4-6]</sup>. Unos autores determinan que el logaritmo del tiempo necesario para llegar a un determinado tipo de deterioro es proporcional al espesor de las capas anódicas<sup>[2]</sup>, mientras que otros encuentran una relación inversa entre la frecuencia de las picaduras y el espesor<sup>[3]</sup>. La penetraciones medias de la corrosión oscilan desde valores elevados, de 0,7-0,9  $\mu\text{m/año}$ , determinados por Oelsner en atmósferas fuertemente industriales<sup>[4]</sup>, a valores insignificantes, inferiores a 0,1  $\mu\text{m/año}$ , que pueden deducirse de los resultados de Fahy en algunas atmósferas de Nueva Zelanda<sup>[5]</sup>,  $\leq 0,14 \mu\text{m/año}$  en la atmósfera urbana de Madrid<sup>[6]</sup>, pasando por valores intermedios, de 0,4-0,6  $\mu\text{m/año}$  en ambientes marinos<sup>[4]</sup>. En muchos casos, serían previsible durabilidades de 100 o más años para los espesores de anodizado habituales en las aplicaciones arquitectónicas<sup>[6]</sup>.

Basándose en los resultados precedentes, estimamos que resulta defendible la idea de que el anodizado representa, frecuentemente, una solución eficaz a los problemas de corrosión del aluminio en ambientes naturales. Sería el único punto de desacuerdo con las apreciaciones de Godard<sup>[1]</sup>. En este sentido, el objetivo principal de esta segunda parte es demostrar que la anodización y sellado del aluminio representan un método eficaz de prevención de la "corrosión cosmética" del aluminio, en una gran variedad de atmósferas. Con dicha finalidad, se expusieron muestras de aluminio protegidas con tres espesores distintos de anodizado, en 11 atmósferas con un amplio espectro de corrosividades<sup>[7-9]</sup>. Se prescinde de las pruebas de corta duración, en cámaras de ensayos acelerados en el laboratorio, debido a que pueden suministrar orientaciones poco seguras de lo que sucede durante exposiciones muy prolongadas bajo condiciones reales de servicio<sup>[10]</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales utilizados

Se anodizaron probetas de aluminio de pureza comercial (99,5 % Al), de  $15 \times 10 \times 0,15 \text{ cm}$ , en solución de ácido sulfúrico del 18 % en peso, a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1,5 \text{ A/dm}^2$ , durante distintos tiempos, de manera que resultaran capas anódicas de 7, 18 y 28  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar inferior a 1  $\mu\text{m}$ , cubriendo el margen usual de espesores en aplicaciones arquitectónicas. Las muestras se expusieron en las mismas 11 estaciones de ensayos naturales que las probetas de aluminio desnudo, cuyo comporta-

miento se analizó en la Parte I<sup>[9]</sup>, con salinidades que varían entre los 2,1  $\text{mg Cl}^- \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1}$  de Esmeraldas (Ecuador) hasta los 684  $\text{mg Cl}^- \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1}$  de Viriato (Cuba). Todos los espesores se sellaron durante 60 min en agua destilada a ebullición, tiempo suficiente para obtener calidades de sellado que superen las exigencias industriales<sup>[11]</sup>, incluso, en los anodizados de mayor espesor.

### 2.2. Métodos de ensayo

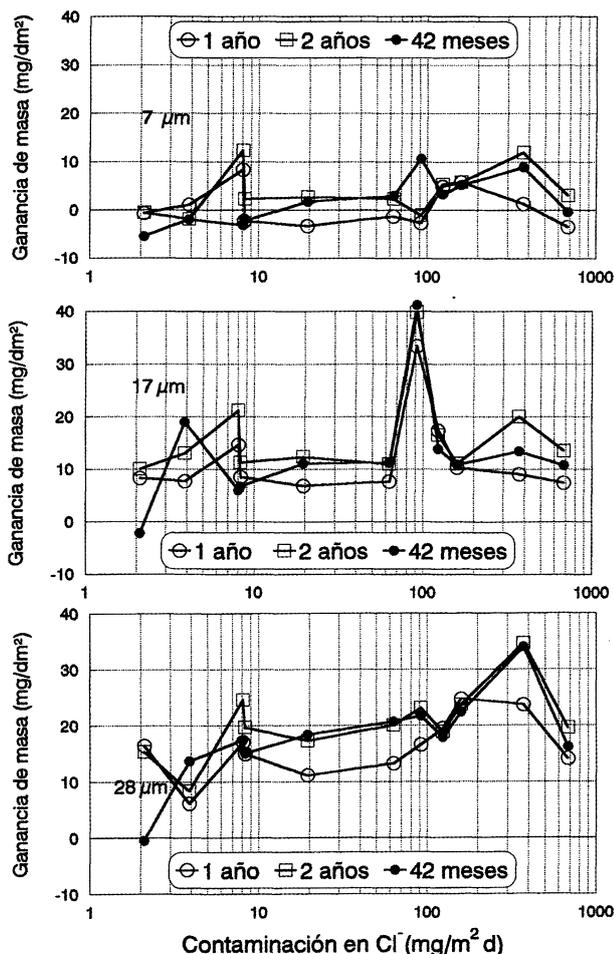
Se retiraron dos probetas de cada espesor después de 12, 24 y 42 meses de exposición, realizando determinaciones gravimétricas, inicialmente, y después de cada periodo de exposición. Se siguió la evolución de las características físico-químicas de los anodizados mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica y los ensayos normalizados de control de calidad del sellado: ensayo de la gota de colorante y de la medida de la admitancia a 1 kHz<sup>[11]</sup>. También se llevó a cabo una cuidadosa observación visual y con la lupa hasta 60 aumentos y, adicionalmente, pero ya no en todas las muestras, determinaciones analíticas por EDX con la microsonda electrónica y de la profundidad de las picaduras por microscopía óptica.

Los ensayos de control de calidad de sellado se realizaron tal como se especifica en las normas<sup>[11]</sup>, pero no sólo al finalizar la operación, sino también después de cada periodo de exposición. Los diagramas de impedancia se obtuvieron sobre una superficie de  $1 \text{ cm}^2$ , delimitada con cinta adhesiva, entre 100 kHz y 1 mHz, con el equipo y célula de ensayo ya descritos con anterioridad<sup>[12]</sup>.

## 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 1 se condensan las variaciones de masa experimentadas por cada espesor del recubrimiento, en función de la contaminación ambiental y la duración de la exposición. Los anodizados de 7  $\mu\text{m}$  exhiben variaciones de masa muy pequeñas, de uno u otro signo, que no dependen de la contaminación ambiental. Los anodizados de 17 y 28  $\mu\text{m}$  exhiben ganancias de masa en todas las estaciones, mayores al crecer el espesor, pero que no parecen ofrecer relación alguna con el grado de contaminación. Sorprende la desproporcionada ganancia de masa comprobada para el espesor intermedio en la estación Lima, que no es atribuible, como se justificara más adelante, a un proceso de corrosión.

La ganancia media de masa es de unos  $10 \text{ mg/dm}^2$ , durante el primer ciclo anual, para el

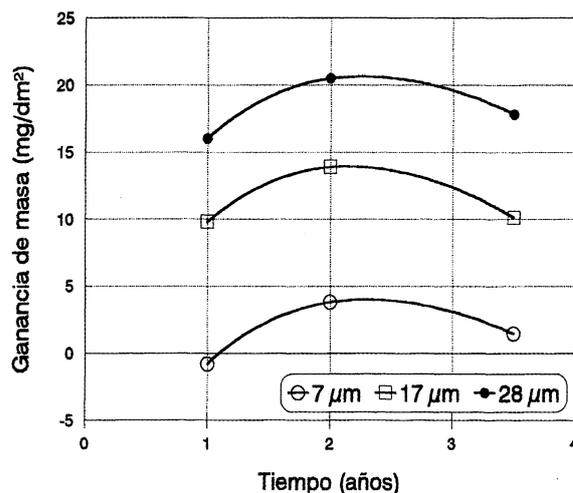


**Figura 1.** Variaciones de masa experimentadas por cada espesor del recubrimiento, en función de la contaminación ambiental y la duración de la exposición.

Figure 1. Mass variations experienced for each coating thickness as a function of environmental pollution and exposure time.

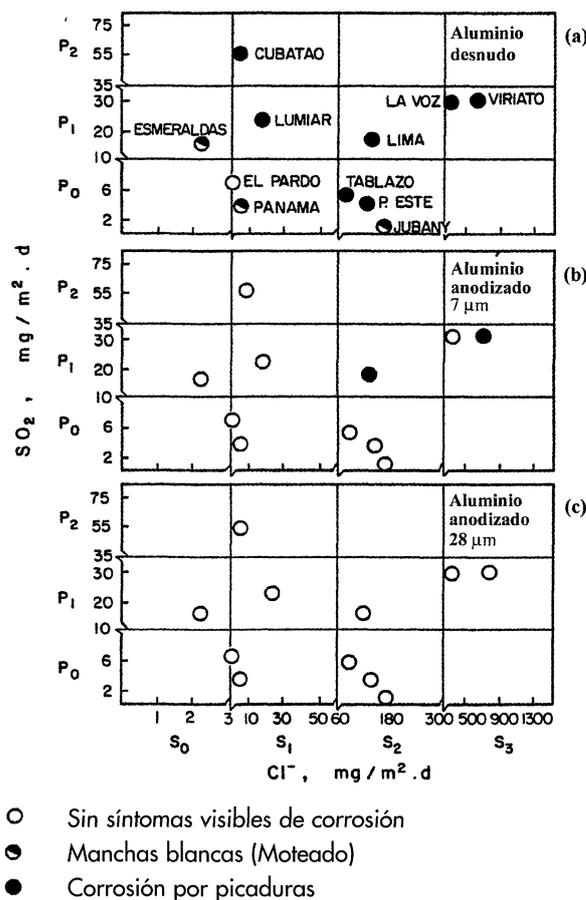
espesor intermedio y de 17 mg/dm<sup>2</sup> para los anodizados de 28 μm; estabilizándose, prácticamente, durante el segundo y el tercer ciclo anual, como puede apreciarse en la figura 2. En realidad, entre 24 y 42 meses se produce una reducción mínima de masa, que podría atribuirse a la lógica dispersión de resultados o, incluso, al inicio de procesos de desgaste o corrosión.

En los esquemas de la figura 3 tratan de resumirse, mediante símbolos, dentro de un diagrama correspondiente a la clasificación de las agresividades ambientales en función de los contenidos en SO<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup> (salinidad) de las atmósferas, construido según la norma ISO 9223 [13], los síntomas de corrosión en las distintas estaciones de ensayo consideradas en el estudio, a los 42 meses de exposición. Concretamente, se señalan, para el aluminio desnudo y protegido por anodizados de 7 y 28 μm, la



**Figura 2.** Variaciones medias de masa para cada uno de los espesores considerados en los tres periodos de exposición.

Figure 2. Average mass variations for each considered thickness in the three exposure times.



**Figura 3.** Sintomatología de corrosión apreciada visualmente, al final de los 42 meses de exposición en las 11 estaciones de ensayo, en las probetas de aluminio desnudo (a) y protegidas con anodizados de 7 (b) y 28 (c) μm anódicos.

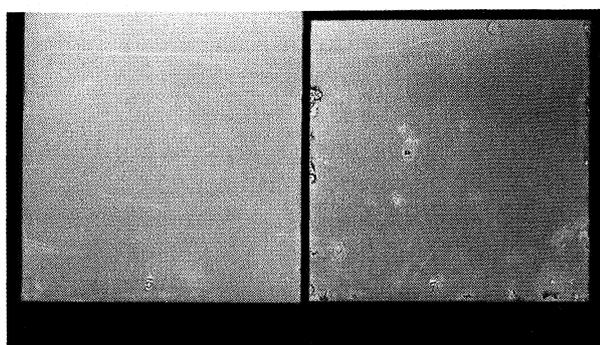
Figure 3. Corrosion symptoms visible to the naked eye after 42 months of exposure at the 11 testing stations on aluminium specimens in bare state (a) and protected with 7 (b) and 28 (c) μm anodic films.

ausencia de corrosión localizada, la aparición de manchas superficiales, que sólo perjudican el aspecto, y la aparición de corrosión por picaduras. Es frecuente un cierto deslustre o pérdida de brillo en los anodizados, que no se refleja en el diagrama.

La fotografía de la figura 4 trata de ofrecer una prueba de las ventajas de recurrir a espesores grandes de anodizado en atmósferas muy agresivas, comparando, al término de la exposición en Lima, los aspectos de los anodizados de espesores extremos, 7 y 28  $\mu\text{m}$ .

Como puede comprobarse en los espectros EDX de la figura 5, los resultados obtenidos en superficie (Fig. 5a) apenas difieren de los obtenidos en el interior de picaduras (Fig. 5b). Estos microanálisis corresponden a una zona exenta de corrosión y a los productos de corrosión del interior de la picadura de la figura 6, formada en el anodizado de 7  $\mu\text{m}$  de espesor sometido, durante 42 meses, a la atmósfera de Viriato, la de máxima salinidad. En la misma figura se incluye, a efectos comparativos, el espectro obtenido en una zona sana del aluminio desnudo expuesto en el mismo lugar e igual periodo de tiempo (Fig. 5c).

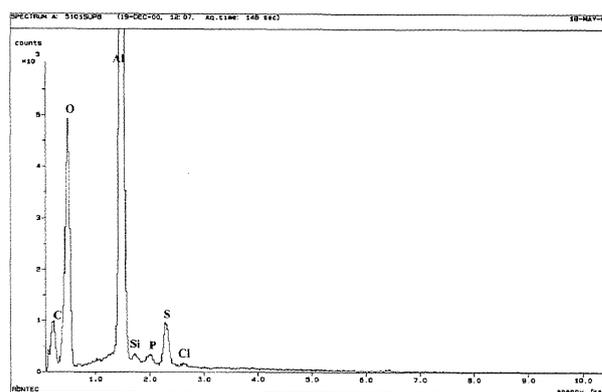
La corrosión, cuando se produce, se localiza en forma de picaduras, siendo en la estación Lima donde primero aparece y en mayor número de puntos, si bien la profundidad del ataque es semejante a la registrada en Viriato (Fig. 7). En Lima, si se detecta una diferencia clara entre los microanálisis en zona sana y en los productos de corrosión, sobre todo en lo relativo al contenido en cloro, que se encuentra en mucha mayor concentración en el interior de las picaduras, así como en la proporción de silicio, que es mayor en superficie (Fig. 8).



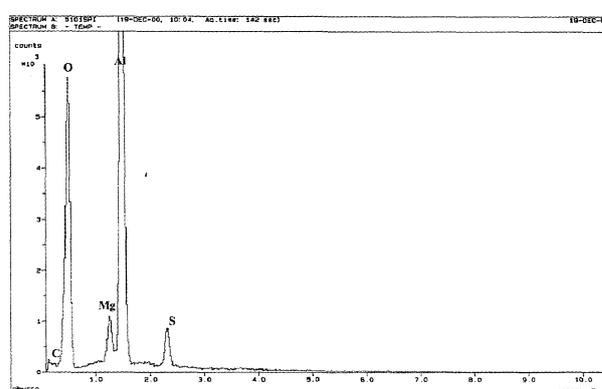
**Figura 4.** Aspecto de los anodizados de 7 (derecha) y 28  $\mu\text{m}$  (izquierda) expuestos durante 42 meses en la estación Lima. Al aumentar el espesor del recubrimiento se retrasa o elimina la aparición de síntomas de corrosión.

*Figure 4. Aspect of 7 and 28  $\mu\text{m}$  anodic films exposed for 42 months at Lima station. Increasing the coating thickness delays or eliminates the appearance of corrosion symptoms.*

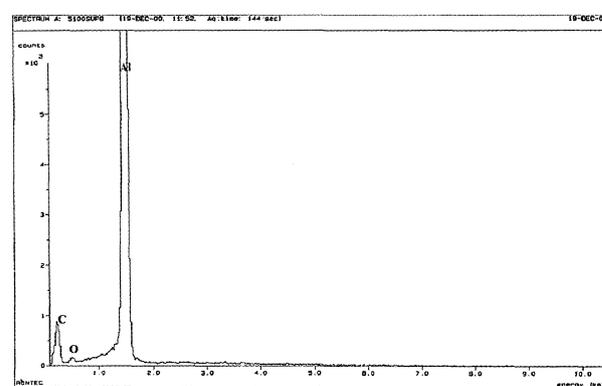
*Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 270-279*



a)



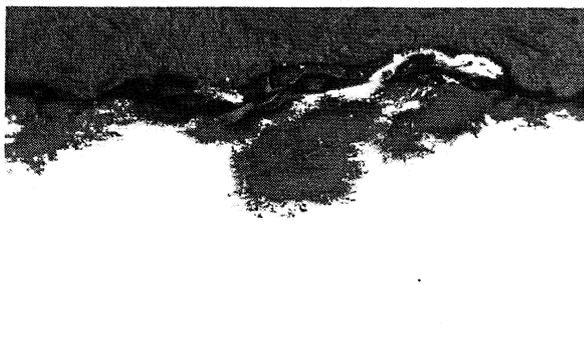
b)



c)

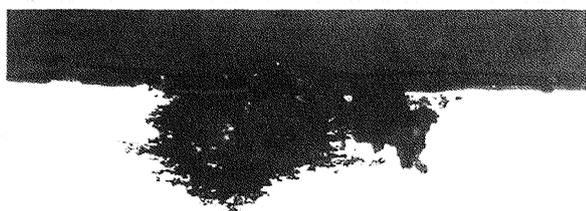
**Figura 5.** Espectros EDX correspondientes a una zona de la superficie sin atacar del anodizado de 7  $\mu\text{m}$  (a), a los productos de corrosión de una picadura del mismo recubrimiento (b), y a otra zona sin corrosión del aluminio desnudo (c). Los tres análisis realizados al término de los 42 meses de exposición en la estación Viriato.

*Figure 5. EDX spectra corresponding to an attack-free zone of the 7  $\mu\text{m}$  anodic film (a), pitting corrosion products on the same coating (b) and a corrosion-free zone of the bare aluminium specimen (c). All three analysis were performed after 42 months of exposure at Viriato station.*



**Figura 6.** Picadura sobre la que se realizó el microanálisis del espectro EDX de la figura 5b. X100.

*Figure 6.* Pit upon which microanalysis of the EDX spectrum in figure 5b was performed. X100.

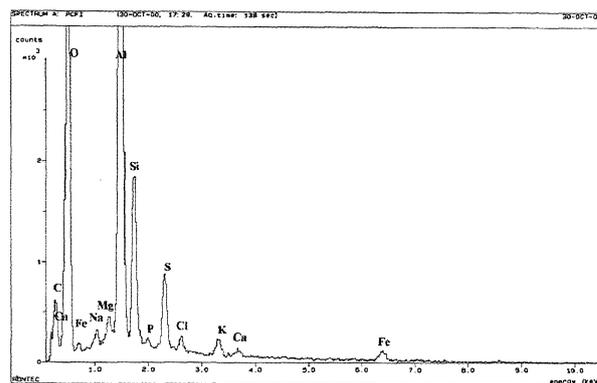


**Figura 7.** Corte transversal a través de una de las picaduras desarrolladas en el anodizado de 7  $\mu\text{m}$ , después de 42 meses de exposición en la estación Lima. X200.

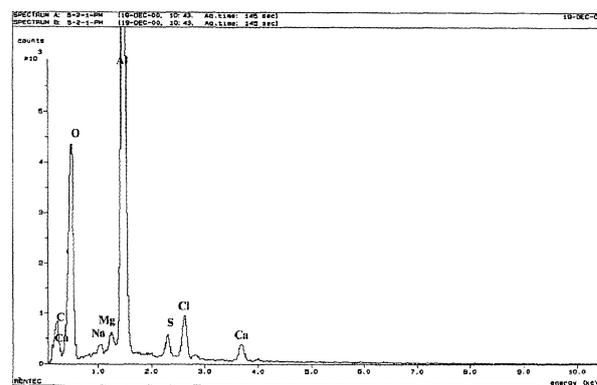
*Figure 7.* Cross section through a pit developed on the 7  $\mu\text{m}$  anodic film after 42 months of exposure at Lima station. X200.

El ataque localizado adopta, en ocasiones, la morfología característica de la corrosión filiforme, como queda patente en la macrografía de la figura 9. Esto sucede con relativa frecuencia en la estación de Lima y excepcionalmente en la estación de Viriato. En las micrografías de las figuras 10, 11 y 12 se reproducen un corte transversal de un filamento, y cortes longitudinales en los extremos del mismo, respectivamente<sup>[14]</sup>.

Las figuras 13 y 14 muestran los diagramas de impedancia de los tres espesores de anodizado, inmediatamente después del sellado y al final del segundo ciclo anual, en la estación Panamá. Con el envejecimiento, tiene lugar un aumento progresivo, durante plazos prolongadísimos de tiempo, de la resistencia de la capa porosa,  $R_p$ , deducida a partir de la extrapolación de los semicírculos que se definen aceptablemente en la representación de



a)



b)

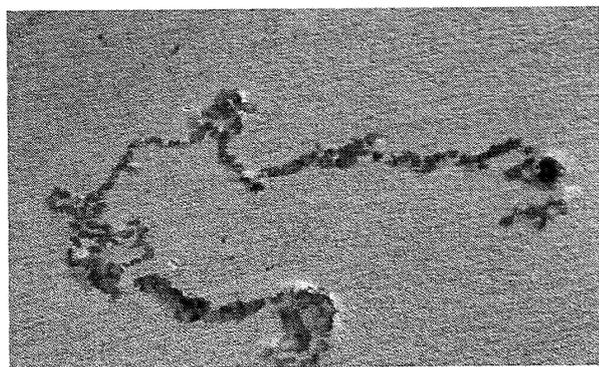
**Figura 8.** Espectros EDX obtenidos en áreas no atacadas de la superficie del anodizado de 7  $\mu\text{m}$ , después de 42 meses de exposición a la atmósfera Lima (a), y en la sección transversal de una picadura desarrollada sobre la misma probeta (b).

*Figure 8.* EDX spectra obtained on an attack-free area of the 7  $\mu\text{m}$  anodic film after 42 months of exposure to the Lima atmosphere (a) and in the cross section of a pit developed on the same specimen (b).

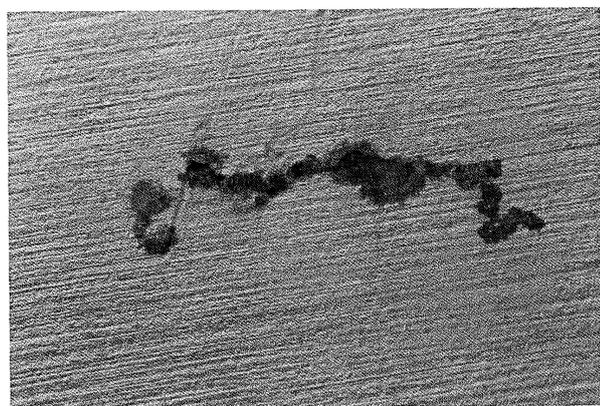
Nyquist o de la impedancia del tramo, casi horizontal, de la representación de Bode ( $\log Z$  v. frecuencia). Hay que recurrir a una escala 10 veces mayor que la utilizada con sellados recientes, para representar los valores de  $R_p$ , determinados a los 24 meses de exposición.

En la micrografía de la figura 15, obtenida con el microscopio electrónico de transmisión, sobre una sección paralela de una película anódica sin sellar, separada del sustrato de aluminio por disolución de éste en una solución de cloruro mercúrico y adelgazada con un haz iónico<sup>[15]</sup>, puede apreciarse la estructura hexagonal de la capa porosa y el diámetro de los poros.

En la tabla I se incluyen los resultados de los ensayos de la gota de colorante y de la admitancia a 1 kHz, obtenidos inmediatamente después de la anodización y sellado y al final de los tres períodos



a)



b)

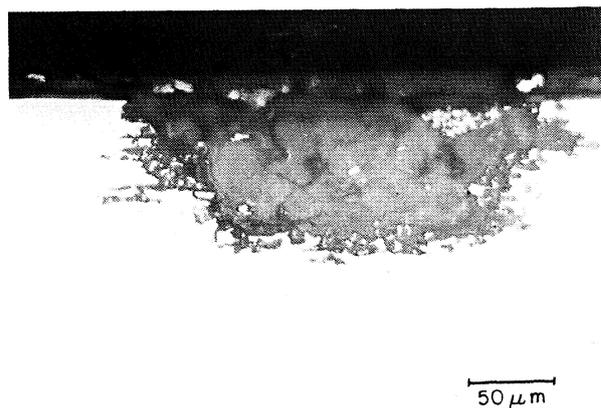
**Figura 9.** Ejemplos de corrosión filiforme desarrollada en los anodizados de 7  $\mu\text{m}$ , expuestos 42 meses en las estaciones Lima (a) y Viriato (b).

Figure 9. Examples of filiform corrosion developed on 7  $\mu\text{m}$  anodic films exposed for 42 months at Lima (a) and Viriato (b) stations.

de exposición en las estaciones Panamá y La Voz, como representativas de atmósferas con grados extremos de contaminación. Se incluyen, así mismo, los valores de la  $R_p$  deducidos a partir de los diagramas de impedancia correspondientes a los mismos grados de envejecimiento, como una posible alternativa a los ensayos normalizados de control de la calidad de sellado.

#### 4. DISCUSIÓN

Que los anodizados de 7  $\mu\text{m}$  experimenten variaciones de masa muy reducidas, de uno u otro signo, mientras que los de 17 y 28  $\mu\text{m}$  muestren siempre ganancias, más elevadas al crecer el espesor (Figs. 1 y 2), induce a pensar que dichas variaciones no se deben a procesos de corrosión, sino a que se completa la obturación de los poros, que no se rellenan totalmente en la operación de sellado. En



**Figura 10.** Corte transversal de uno de los filamentos desarrollados sobre el anodizado de menor espesor sometido durante 42 meses al efecto de la atmósfera de Lima.

Figure 10. Cross section of one of the filaments developed on the anodic film of the lowest thickness exposed for 42 months to the effect of the Lima atmosphere.

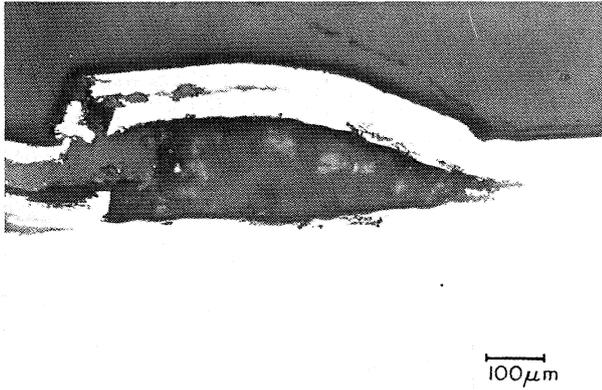


**Figura 11.** Corte longitudinal en el extremo de la cola de uno de los filamentos. Anodizado de 7  $\mu\text{m}$ , expuesto 42 meses a la atmósfera de Lima. X100.

Figure 11. Longitudinal section at the tail end of one of the filaments. 7  $\mu\text{m}$  anodic film exposed for 42 months to the Lima atmosphere. X100.

apoyo de esta hipótesis pueden añadirse las siguientes argumentaciones:

- Que la ganancia de masa total, en el sellado y durante el primer año de exposición, sea prácticamente constante e independiente del grado inicial de sellado<sup>[16]</sup>.
- Que dicha ganancia de masa total sea, prácticamente, proporcional al espesor.
- Que una vez que se rellenan los poros durante el primer año, se estabilice la masa (Fig. 2).
- Que se llegue, a partir del espesor del recubrimiento, por cálculo del número de poros por unidad de superficie y de su diámetro (Fig. 15), a



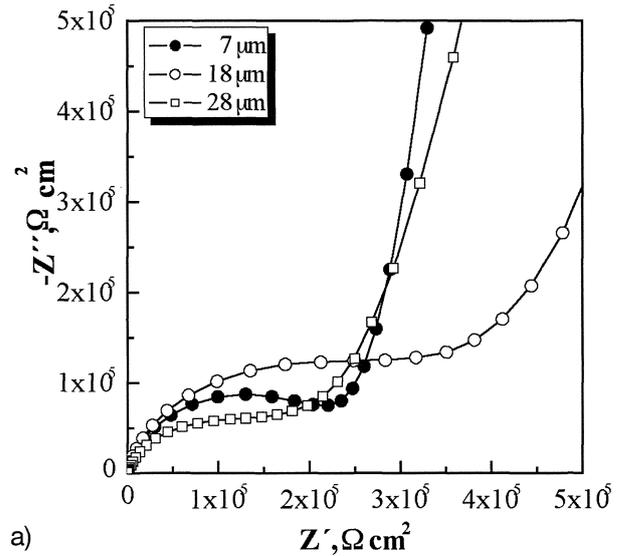
**Figura 12.** Corte longitudinal en el extremo de cabeza de uno de los filamentos. Anodizado de 7  $\mu\text{m}$ , expuesto 42 meses a la atmósfera de Lima.

Figure 12. Longitudinal section at the head end of one of the filaments. 7  $\mu\text{m}$  anodic film exposed for 42 months to the Lima atmosphere.

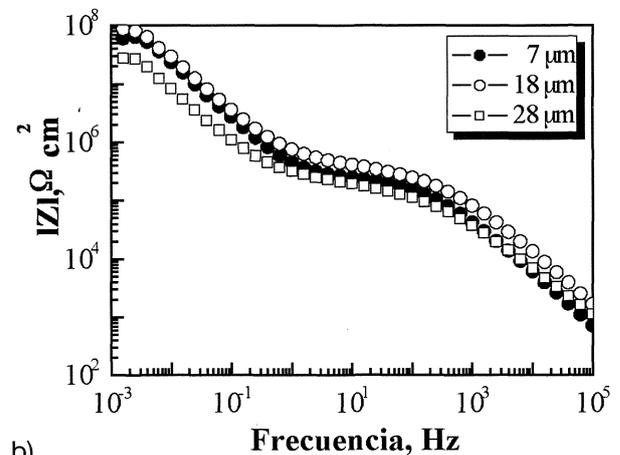
estimaciones de ganancias de masa concordantes con las determinadas experimentalmente.

La ganancia de masa, tan elevada para el caso del espesor intermedio en la estación Lima (44  $\text{mg dm}^{-2}$ ), se debe, muy probablemente, a que no se habían sellado las probetas (debido a un error aislado), pues equivale a la suma del agua absorbida en el sellado y durante la exposición en el resto de las estaciones.

Podría añadirse que no son de esperar procesos de corrosión en anodizados continuos, sin defectos, puesto que el aluminio en la alúmina anhidra o hidratada ya se encuentra en la forma de  $\text{Al}^{3+}$ , formando parte de compuestos termodinámicamente estables, como en la naturaleza. No obstante, bien a causa de defectos del recubrimiento o de la formación de electrolitos superficiales corrosivos, favorecida por depósitos de suciedad y la contaminación ambiental, puede producirse ataque, que suele ser localizado en forma de picaduras (Figs. 6 y 7) y, menos frecuentemente, de corrosión filiforme (Figs. 9-12). La penetración de la corrosión es similar en las dos formas de corrosión localizada, ya se trate de corrosión por picaduras (Fig.7) o filiforme (Fig. 10). La permanencia de una delgada capa metálica en la cabeza del filamento (Fig. 12) parece una etapa lógica del proceso, si se acepta la formación de pHs ácidos en el frente de avance<sup>[17 y 18]</sup>. La acidez local sería capaz de atacar al aluminio y a sus óxidos, siendo la reducción de protones la semirreacción catódica. Los protones del medio ácido pueden penetrar en la red metálica y reducirse a  $\text{H}_2$ , provocando una ex-



a)



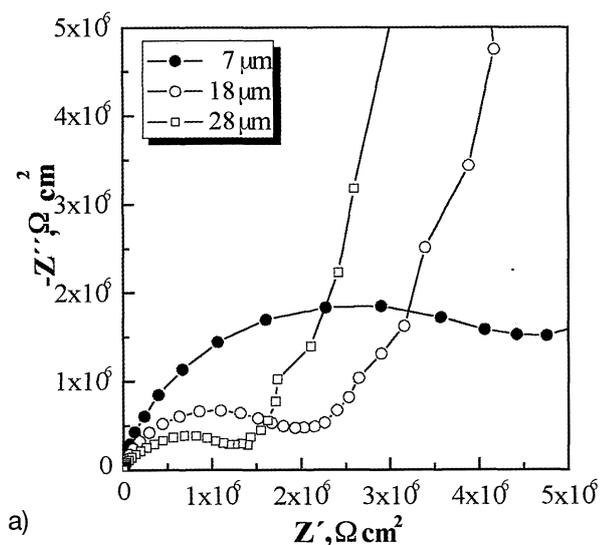
b)

**Figura 13.** Diagramas de impedancia (Nyquist y Bode) de las capas anódicas de 7, 18 y 28  $\mu\text{m}$ , inmediatamente después de un sellado de 60 min en agua desionizada a ebullición.

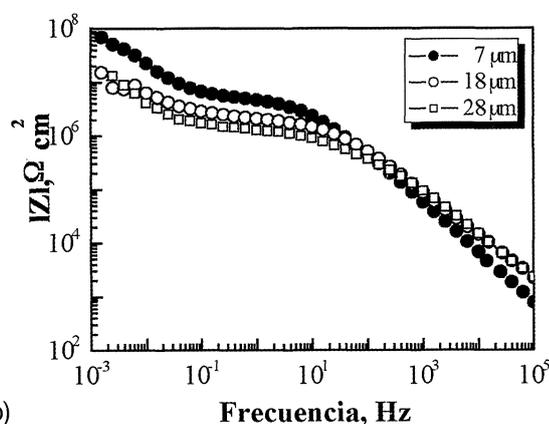
Figure 13. Impedance diagrams (Nyquist and Bode) for the 7, 18 and 28  $\mu\text{m}$  anodic films immediately after sealing for 60 min in boiling deionised water.

foliación superficial o ampollamiento, antes de que la acidez disuelva la parte metálica más externa (Fig. 12).

Los microanálisis de las figuras 5a y 5b, 8a y 8b, realizados después de un lavado cuidadoso de las probetas con agua destilada, revelan que el oxígeno y el aluminio son los elementos esenciales de los compuestos superficiales. Es lo que cabría esperar de las capas anódicas, ya sean anhidras o hidratadas. El oxígeno desaparece prácticamente en los espectros correspondientes al aluminio desnudo (Fig. 5c). Los anodizados muestran siempre un contenido apreciable de azufre, que proviene de la contaminación de la pared de los poros con el



a)



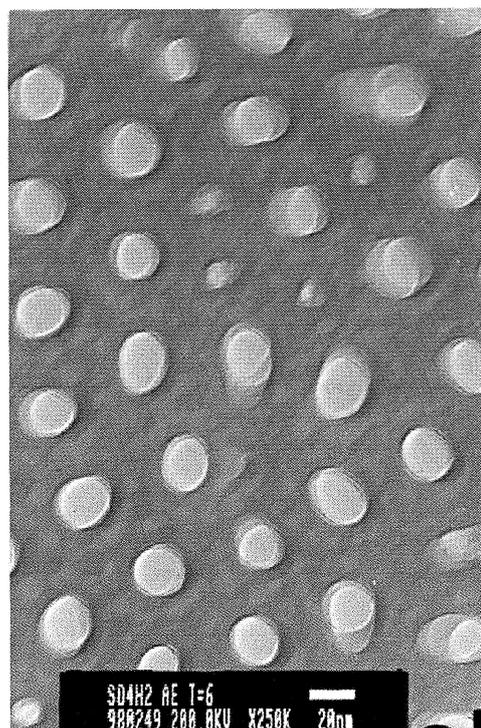
b)

**Figura 14.** Diagramas de impedancia (Nyquist y Bode) de las capas anódicas de 7, 18 y 28  $\mu\text{m}$ , a los 24 meses de exposición en la atmósfera de Panamá.

Figure 14. Impedance diagrams (Nyquist and Bode) for the 7, 18 and 28  $\mu\text{m}$  anodic films after 24 months of exposure in the Panama atmosphere.

anión del baño de anodizado<sup>[19]</sup>, pues tampoco se suele hallar en el aluminio desnudo expuesto en la mayoría de las estaciones. Se exceptúan Lima y Cubatao con abundantes depósitos de suciedad y alta contaminación.

Los microanálisis del interior de las picaduras no son muy distintos de los correspondientes a zonas superficiales sin corroer, porque los productos de corrosión del aluminio siguen estando constituidos esencialmente por oxígeno y aluminio. Extraña que apenas se detecte cloro en las picaduras desarrolladas en la atmósfera de Viriato, con una salinidad muy elevada (Fig. 5b). En Lima, si se detecta, en cambio, mayor concentración de éste en las picaduras, junto con una gran variedad de contaminantes (Fig. 8b). Esto, unido a la gran canti-



**Figura 15.** Sección paralela a la superficie del aluminio anodizado y sin sellar, obtenida con el microscopio electrónico de transmisión.

Figure 15. Section parallel to the surface of the unsealed anodised aluminium, obtained with the transmission electron microscope.

dad de depósitos de suciedad, favorece la condensación de humedad y la formación de electrolitos superficiales agresivos para la alúmina, que se traduce en la aparición de picaduras en el anodizado de menor espesor (Fig. 4). Es posible, incluso, que tengan lugar procesos de corrosión microbiológica. El clima parece ideal para el desarrollo de colonias de bacterias y, junto al aluminio y oxígeno de la alúmina, se detectan elementos como el calcio, fósforo, silicio, cloro y azufre, que se encuentran, incluso fuera de las picaduras, entre los productos de corrosión cuando hay participación bacteriana<sup>[20 y 21]</sup>.

Si no se forman pHs ácidos que disuelvan la alúmina, el anodizado tiene que tener discontinuidades donde se inicie la formación de picaduras. Esto explicaría la gran importancia del espesor de los anodizados en el tiempo de aparición y la frecuencia de las picaduras<sup>[2 y 3]</sup>, discontinuidades que pueden provocar las partículas de intermetálicos. Si se considera que la relación de Pilling y Bedworth, entre el volumen del óxido formado y el metal destruido es, aproximadamente, 1,30 para el aluminio<sup>[22]</sup>, al crecer el espesor del anodizado

**Tabla I.** Valores de la gota de colorante, de la admitancia a 1 kHz y de la resistencia de la capa porosa para distintos grados de envejecimiento de los anodizados, en estaciones representativas de atmósferas con grados extremos de polución

*Table I. Dye drop values, admittance at 1 kHz and porous layer resistance for different anodic film ageing degrees at representative stations of atmospheres with extreme pollution levels*

Estación	Exposición meses	R <sub>p</sub> kΩcm <sup>2</sup>	Gota de colorante	Admitancia μS
7 μm		248	0,5	8
17 μm	0	375	0,5	18
28 μm		211	0,5	24
PANAMA 1*		1.380	0,5	1
PANAMA 2*	12	8.640	0,5	5
PANAMA 3*		6.210	0,5	6
PANAMA 1		5.390	0	5,8
PANAMA 2	24	2.220	0	5,7
PANAMA 3		1.780	0	6,3
PANAMA 1		5.430	1	8
PANAMA 2	42	17.800	1	6
PANAMA 3		8.130	1	8
LA VOZ 1		1.880	0	2
LA VOZ 2	12	9.370	0	5
LA VOZ 3		820	0	7
LA VOZ 1		1.400	0	6
LA VOZ 2	24	1.970	0	7
LA VOZ 3		3.330	0	8
LA VOZ 1		4.370	0,5	6
LA VOZ 2	42	43.700	0	9
LA VOZ 3		30.000	0,5	9

\* Los números 1, 2 y 3 se refieren a anodizados de 7, 17 y 28 μm, respectivamente.

terminaría por recubrir los defectos, evitando la aparición de picaduras. Evidentemente, se necesitarán espesores de óxido crecientes cuanto mayor sea el tamaño de las partículas de intermetálicos.

Todos los índices de calidad de las capas anódicas mejoran con el envejecimiento<sup>[12]</sup>, lo que las distingue de cualquier otro tipo de recubrimiento protector. Sin embargo, los ensayos normalizados de control de calidad, como la gota de colorante o la admitancia a 1 kHz, que deben ser inferiores a 2 y a 20 μS (para una película de 20 μm), respectivamente<sup>[11]</sup>, son de limitada sensibilidad para calidades que superen las exigencias industriales, siendo incapaces de caracterizar, por ejemplo, los cambios que el envejecimiento provoca en las pro-

iedades físico-químicas de los recubrimientos (Tabla I). En cambio, a partir de diagramas de impedancia como los de las figuras 13 y 14, se pueden estimar, con una sensibilidad muy elevada, los parámetros que definen la integridad y calidad de las capas barrera y porosa. En la tabla I puede comprobarse el amplísimo margen de variación de la resistencia de la capa porosa, R<sub>p</sub>, con el envejecimiento, en contraste con los cambios insignificantes de la gota de colorante y la admitancia. Este parámetro ofrece un índice rápido y cuantitativo del estado de desarrollo de los procesos de hidratación en los que se basa la operación industrial de sellado, que se considera tanto más perfecto cuanto mayor es R<sub>p</sub><sup>[23]</sup>. Los datos de la tabla I demuestran, pues, que la calidad de los anodizados mejora continuamente con el envejecimiento. Los resultados no parecen depender del grado de contaminación, salvo en el caso de los anodizados de bajo espesor, que desarrollan corrosión localizada, por picaduras o filiforme, en atmósferas de muy elevada corrosividad (Figs. 3, 4, 6, 7 y 9-12).

Quiere resaltarse, finalmente, que la anodización evita la corrosión por picaduras y el deterioro en la apariencia del aluminio desnudo en la mayoría de las estaciones, incluso para agresividades considerables y espesores muy reducidos, según se evidencia comparando los esquemas de las figuras 3a y 3b. Es más, con anodizados de espesor suficiente, el periodo de inducción de la corrosión localizada supera los 42 meses de exposición, incluso en atmósferas de extremada corrosividad (Figs. 3c y 4).

## 5. CONCLUSIONES

En el anodizado de 7 μm se producen variaciones de masa insignificantes, de uno u otro signo, en la exposición atmosférica en ambientes de agresividades muy diferentes. En los anodizados de 17 y 28 μm se produce un aumento medio de masa de 10 y 17 mg dm<sup>-2</sup> durante el primer año, atribuible a la absorción de agua e hidratación de la alúmina hasta la obturación total de los poros, que quedan parcialmente llenos en la operación de sellado.

Pasado el primer ciclo anual, las variaciones de masa son tan insignificantes que permiten deducir durabilidades muy altas para los anodizados en la mayoría de los ambientes.

La anodización y sellado del aluminio, con un espesor de recubrimiento crítico, no bien definido, es una solución adecuada para los problemas de corrosión localizada en atmósferas fuertemente

contaminadas, al menos para exposiciones inferiores a 42 meses.

Excepcionalmente, en las estaciones Lima y Viriato, las de mayor agresividad, los anodizados de 7  $\mu\text{m}$  exhiben, ya durante el segundo año, corrosión por picaduras y filiforme.

Pero, incluso, el anodizado de menor espesor representa, para el período de tiempo considerado, una protección eficaz en atmósferas de agresividades bajas y medias.

El proceso de envejecimiento supone una mejora de todos los índices de calidad de las capas anódicas, sin que importe, superado el espesor crítico, el grado de contaminación de las estaciones de ensayo.

### Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a F. Corvo (Cuba), S. Flores (Perú), E. Almeida (Portugal), M. Sánchez (Panamá), J. Peña (Ecuador), F. Fragata (Brasil), S. Rivero (Uruguay), O.T de Rincón (Venezuela) y B. Rosales (Argentina) la exposición de los materiales en sus estaciones de ensayo, coordinadores en sus respectivos países del Proyecto PATINA, así como a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación parcial de las investigaciones.

### REFERENCIAS

- [1] H.P. GODARD, *Mater. Perform.* 20 (1981) 9-15.
- [2] V.E. CARTER, *J. Inst. Met.* 100 (1972) 208-217.
- [3] R.C. SPOONER, *Plating* 57 (1970) 817-823.
- [4] G. OELSNER, *Aluminium* 54 (1978) 530-531.

- [5] F.W. FAHY, *Br. Corros. J.* 18 (1983) 179-183.
- [6] V. LÓPEZ, J.A. GONZÁLEZ, A. BAUTISTA, E. OTERO y R. LIZARBE, *Corros. Sci.* 40 (1998) 693-704.
- [7] J.A. GONZÁLEZ *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 110-115.
- [8] N. BETANCOURTT *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 38-42.
- [9] J.A. GONZÁLEZ, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ, J. SIMANCAS y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid*, 40 (2004) 259-269.
- [10] S. WERNICK, R. PINNER y P. SHEASBY, *The surface treatments of aluminium and its alloys*, 5<sup>th</sup> Edition, ASM International and Finishing Publications Ltd., Metals Park, Ohio, 1987, p. 829.
- [11] Normas UNE-EN 12373-4, UNE-EN 12373-5 y UNE-EN 12373 -6, (1999).
- [12] R. LIZARBE, J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO y V. LÓPEZ, *Rev. Metal. Madrid* 26 (1990) 359-367.
- [13] ISO 9223: International Organization of Standardization, Geneve, 1992.
- [14] J.A. GONZÁLEZ, M. MORCILLO, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ y E. OTERO, *Surf. Coat. Tech.* 153 (2002) 225-234.
- [15] V. LÓPEZ *et al.*, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 104-109.
- [16] V. LÓPEZ, E. OTERO, A. BAUTISTA y J.A. GONZÁLEZ, *Aluminium* 74 (1998) 398-402.
- [17] A. BAUTISTA, *Progr. Org. Coat.* 28 (1996) 49-58.
- [18] A. BAUTISTA, P. GARCÉS, J.A. GONZÁLEZ y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* 326 (1996) 329-333.
- [19] G.E. THOMPSON, R.C. FOURNEAUX y G.C. WOOD, *Corros. Sci.* 18 (1978) 481-498.
- [20] R.E. TATNALL, *Mater. Perform.* 20 (1981) 41-48.
- [21] R.E. TATNALL, *Mater. Perform.* 20 (1981) 32-38.
- [22] E. OTERO, *Corrosión y degradación de materiales*, Ed. Síntesis, Madrid, 1997, pp. 241-254.
- [23] T.P. HOAR y G.C. WOOD, *Electrochim. Acta* 7 (1962) 333.