Envejecimiento del aluminio anodizado insuficientemente sellado^(•)

V. López^(*), A. Bautista^(*), E. Otero^(*) y J.A. $González^{(*)}$

Resumen En este trabajo se estudiaron los diferentes grados de sellado de recubrimientos anódicos de aluminio obtenidos por inmersión en agua desionizada y en disoluciones de acetato y trietanolamina a 50 °C (temperatura muy inferior a la empleada en el sellado hidrotérmico tradicional). Para ello se emplearon los ensayos normalizados de absorción de la gota de colorante, inercia a la disolución ácida y medida de la admitancia a 1 kHz y se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Se estudió, además, el efecto del envejecimiento en la atmósfera sobre los recubrimientos sellados en estas condiciones y el aumento de su grado de sellado que tiene lugar espontáneamente.

Palabras clave: Sellado. Aluminio anodizado. Envejecimiento. Atmósfera. Aditivos.

Ageing of anodized aluminium insufficiently sealed

Abstract In this paper, the different qualities of sealing of aluminium anodic films obtained in de-ionized and in acetate and triethanolamine solutions at 50 $^{\circ}$ C (temperature much lower than the one used in the traditional hydrothermal sealing) are studied. The standarized dye absortion, acid disolution and admitance at 1 kHz tests have been employed, and mesurements of electrochemical impedance spectroscopy have been carried out. The effect of the ageing in the atmosphere on the films sealed in these conditions and the increase of their degree of sealing which spontaneously takes place, are also studied.

Keywords: Sealing. Anodized aluminium. Ageing. Atmosphere. Aditives.

1. INTRODUCCIÓN

La anodización del aluminio es un proceso industrial mediante el cual se aumenta el espesor de la capa natural de alúmina (Al_2O_3) con el objeto de conseguir un material de mayor resistencia a la corrosión y a la abrasión. Estos recubrimientos protectores, cuando se generan con fines arquitectónicos o decorativos, son porosos, tienen un espesor de 3-35 µm y están formados por dos capas (Fig. 1): la capa barrera y la porosa. La capa barrera es la más interna, se halla en contacto directo con el metal y representa sólo entre un 0,1 y un 2,0 % del espesor total del recubrimiento de óxido, es compacta y posee una elevada constante dieléctrica. La capa porosa es la más externa, comprende todo el volumen de óxido atravesado por los poros y no tiene propiedades aislantes. La estructura de la capa porosa fue descrita por primera vez por Keller (1) en 1953, y está formada por celdas hexagonales con un poro central que atraviesa el óxido perpendicularmente a la superficie.

El carácter poroso de los recubrimientos de aluminio obtenidos anódicamente hace que tengan propiedades absorbentes y posibilita su coloración. Estas mismas propiedades absorbentes, sin embargo, son la causa de la gran capacidad para absorber suciedad del aluminio anodizado, y hacen que necesite un proceso posterior de sellado. El sellado transforma la superficie de los recubrimientos mediante la eliminación o la disminución drástica de su porosidad. Con el sellado se consigue conservar el aspecto de las piezas, aumentar su resistencia a la corrosión y, en los recubrimientos pigmentados, garantizar la estabilidad del color.

Rev. Metal. Madrid, 32 (5), 1996 303

^(•) Trabajo recibido el día 18 de diciembre de 1995.

^(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).



FIG. 1.— Representación esquemática de la estructura de los recubrimientos porosos del aluminio anodizado.

FIG. 1.— Schematic representation of the structure of porous anodic films on anodized aluminium.

El método de sellado más empleado por los anodizadores de todo el mundo es el llamado sellado en agua a ebullición. Mediante este proceso, las piezas anodizadas se sumergen en agua a temperatura de ebullición durante un tiempo que depende del espesor del recubrimiento anódico (se recomiendan tiempos de sellado de 2-5 min por μ m de espesor). Esto provoca la hidratación de la alúmina anhidra, transformándola en bohemita, Al₂O₃·H₂O. La bohemita es menos densa que la alúmina y el aumento de volumen hace que se cierren los poros (2).

A pesar de que el sellado en agua a ebullición es un procedimiento sencillo y efectivo, presenta los siguientes inconvenientes:

- a) Tiene un elevado coste energético.
- b) Requiere largos tiempos de sellado.
- c) Las altas temperaturas empleadas afectan al bienestar de los trabajadores, especialmente durante los meses de verano.
- d) El vapor desprendido puede originar problemas de corrosión en techos y superestructuras.
- e) En invierno, la condensación en los techos genera un goteo continuo de agua sobre el personal y el equipo.
- f) Da lugar a la aparición del "polvo blanco" de sellado.
- g) Reduce la dureza del óxido.
 Estos inconvenientes explican el gran interés

que han suscitado en los últimos años los procedimientos alternativos de sellado a bajas temperaturas (3-9). También se han investigado y llegado a aplicar industrialmente aditivos aceleradores del proceso de sellado como las sales de níquel (2 y 9), los acetatos (3, 10 y 11) o la trietanolamina (TEA) (3).

La experiencia ha demostrado que el aluminio anodizado sin sellar o con un sellado de mala calidad es más susceptible a ensuciarse y a corroerse que el correctamente sellado. Sin embargo, también se ha comprobado que los recubrimientos sin sellar, si están expuestos a una atmósfera no demasiado agresiva y con un grado de humedad suficiente, sufren un proceso espontáneo de envejecimiento que sella sus poros, y que prevalece sobre el deterioro (12-14). Este proceso de envejecimiento también tiene lugar en recubrimientos sellados, tanto correcta como incorrectamente, en los cuales los poros se encuentran ya llenos de agua o de alguna disolución. En estos casos se produce un aumento de la calidad del sellado con el tiempo (13 y 14). El envejecimiento se prolonga de forma natural durante años e incluso decenios, llegando a producir sellados de calidad superior a la exigida en las normas, independientemente del grado inicial de sellado (13 y 14). La lentitud de este proceso ha hecho que hasta el momento, sin embargo, no se considerara de utilidad industrial.

En este trabajo se estudian las diferencias en la cinética de envejecimiento en función de los productos añadidos al baño de sellado, en un intento de encontrar aditivos cuya acción catalítica permita proponer alternativas a los procesos actuales de sellado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Se utilizaron probetas de aluminio de pureza comercial (99,5 %) de 5 × 10 cm, anodizadas en una disolución de H_2SO_4 al 18 % a 20 °C, con una densidad de corriente continua constante de 1,5 A/dm², durante 45 min. El espesor de la capa de óxido generada fue, habitualmente, de 20 ± 1 µm. Las probetas anodizadas se sellaron durante diferentes tiempos sumergiéndolas en agua desionizada sin aditivos y en disoluciones de 0,5 g/l de anión acetato y 2 cm³/l de trietanolamina (TEA), siempre a 50 °C.

2.2. Métodos

En cada una de las circunstancias se evaluó la calidad del sellado obtenido mediante los ensayos normalizados de absorción de la gota de colorante (15) y medida de la admitancia a 1 kHz (16), métodos rutinarios normalizados de control de la producción, y con el ensayo de inercia a la disolución ácida en medio fosfocrómico (17). Este último procedimiento, aunque no se usa en el control rutinario de la producción, debido a su lenta ejecución y a su carácter destructivo, tiene especial interés por estar admitido como método de arbitraje para determinar la calidad del sellado. Los valores límites para la aceptación o el rechazo en estos ensayos están en el número 2 para la intensidad de la gota de colorante, en 20 μ S para una célula de 133 mm² en el caso de la admitancia y en 30 mg/dm² en el ensayo de la disolución ácida. La calidad del sellado mejora en los tres casos con la reducción del correspondiente índice numérico.

Los estudios se completaron con medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), que ha sido propuesta en la bibliografía como una técnica adecuada para seguir la evolución de los procesos de sellado (12-14 y 18-20). Como ejemplo, se muestran en la figura 2 los diferentes diagramas de impedancia obtenidos en las condiciones extremas en las que se puede encontrar en la práctica el aluminio: anodizado y correctamente sellado, anodizado sin sellar y sin anodizar.

3. RESULTADOS

Las figuras 3 a 8 muestran el efecto acelerador sobre el proceso de sellado de las adiciones de acetato sódico y TEA cuando dicho sellado tiene lugar a 50 °C, temperatura muy inferior a la del proceso convencional. El primer paso del proceso de sellado es el llenado de los poros con el agua o con la disolución de sellado. Esta etapa no se modifica sustancialmente por la presencia de aditivos, aunque quizá la absorción sea un poco más rápida y el aumento de masa un poco mayor en disoluciones de acetato y TEA que en agua desionizada (Fig. 3).

Los resultados del ensayo de la gota de colorante (Fig. 4), pese a su carácter subjetivo, revelan una pérdida mucho más rápida del poder absorbente de los recubrimientos anódicos cuando el sellado se hace en disoluciones de acetato, que cuando se hace en agua desionizada. Las 24 h de sellado necesarias en agua desionizada se reducen a la mitad cuando se adicionan acetatos al baño. Este efecto acelerador es aún más intenso en disoluciones de TEA, en las que 1 h es suficiente para superar este ensayo.

Los largos tiempos de sellado necesarios para superar el ensayo de la disolución ácida en agua desionizada a 50 °C (más de 10 días), se ven reducidos a 3-4 días en presencia de acetato y a 20 h en disoluciones de TEA (Fig. 5).

Los requisitos exigidos por el ensayo de la admitancia a 1 kHz hacen necesarios períodos de



FIG. 2.— Diagramas de impedancia correspondientes a: aluminio anodizado y correctamente sellado, aluminio anodizado sin sellar y aluminio sin anodizar.

FIG. 2.— Impedance diagrams for: properly sealed anodized aluminium, unsealed anodized aluminium and non-anodized aluminium.

inmersión de aproximadamente 8 días en agua destilada, de casi 3 días en disoluciones de acetato y de sólo poco más de 15 h en TEA (Fig. 6).

Diagramas de EIE como los de la figura 7 permiten evaluar las transformaciones que tienen lugar durante el proceso de sellado. Para un tiempo de sellado de 1 h en TEA a 50 °C, los resultados, según el diagrama de Bode que representa log Z frente a $\log \omega$, se adaptan a una recta de pendiente próxima a -1 en todo el intervalo de frecuencias. Esto es prueba de un control capacitivo atribuible a la capacidad de la capa barrera, y similar al que presentan los recubrimientos anódicos sin sellar (curva 2 de la Fig. 2). Al aumentar el tiempo de inmersión en el baño de sellado, se define, cada vez con mayor claridad, un tramo prácticamente horizontal a frecuencias medias, como demuestran los datos de la figura 7a), en la que se representan las respuestas obtenidas para tiempos de inmersión comprendidos entre 1 h



FIG. 3.— Variación de la cantidad de agua absorbida con el tiempo de inmersión en agua desionizada, en una disolución de 0,5 g/l de anión acetato y en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina, mantenidas a 50 °C.

FIG. 3.— Variation of the amount of absorbed water with the immersion time in de-ionized water, in a disolution of 0.5 g/l of acetate anion and in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine, at 50 °C.



FIG. 4.— Variación de los resultados del ensayo de la gota de colorante con el tiempo de inmersión en agua desionizada, en una disolución de 0,5 g/l de anión acetato y en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina, mantenidas a 50 °C.

FIG. 4.— Variation of the stain levels of the dye absortion test with the immersion time in de-ionized water, in a disolution of 0.5 g/l of acetate anion and in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine, at 50 °C.

(curva inferior) y 24 h (curva superior). Este tramo, en el que el valor de la impedancia es casi independiente de la frecuencia, revela un control resistivo, atribuible a la resistencia de la capa porosa, R_p , que, a su vez, está directamente relacionada con la calidad del sellado (19). Los diagramas correspondientes a 16 y 24 h de inmersión son similares a la curva 1 de la figura 2, es decir, muestran ya el aspecto característico de un buen sellado.



FIG. 5.— Variación de la inercia a la disolución ácida en medio fosfocrómico con el tiempo de inmersión en agua desionizada, en una disolución de 0,5 g/l de anión acetato y en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina, mantenidas a 50 °C.

FIG. 5.— Variation of the weight loss after the phospocromic acid dissolution test with the immersion time in de-ionized water, in a disolution of 0.5 g/l of acetate anion and in a disolution of $2 \text{ cm}^3/l$ of triethanolamine, at 50 °C.



FIG. 6.— Variación de la admitancia a 1 kHz con el tiempo de inmersión en agua desionizada, en una disolución de 0,5 g/l de anión acetato y en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina, mantenidas a 50 °C.

FIG. 6.— Variation of the admittance at 1 kHz with the immersion time in de-ionized water, in a disolution of 0.5 g/l of acetate anion and in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine, at 50 °C.

Los valores de R_p , estimados mediante la identificación de este parámetro con la impedancia correspondiente al ángulo de desfase mínimo, aumentan con el tiempo de sellado (Fig. 8). Para tiempos de inmersión no muy largos, el aumento de



FIG. 7.— Diagramas de impedancia correspondientes a aluminio anodizado sellado a 50 °C durante diferentes tiempos en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina.

FIG. 7.— Impedance diagrams for anodized aluminium sealed at 50 °C for different times in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine.

 $R_{\rm p}$ es sensiblemente más rápido en disoluciones de acetato que en agua desionizada, y todavía mucho más pronunciado en disoluciones de TEA.

Pero las transformaciones de los recubrimientos anódicos continúan después de que las probetas se han extraído del baño de sellado, debido al proceso natural de envejecimiento en la atmósfera. Los cambios son muy rápidos durante los primeros días, especialmente en recubrimientos con sellados deficientes, dando lugar a grandes aumentos en el valor R_p (Fig. 9). Las transformaciones continúan produciéndose de forma espontánea y la R_p continúa aumentando, aunque a menor velocidad, durante mucho tiempo (Fig. 10).

4. DISCUSIÓN

La primera etapa del proceso de sellado es la saturación del volumen de los poros con agua o con alguna disolución. La figura 3 muestra que sólo



FIG. 8.— Variación de la resistencia de la capa porosa con el tiempo de inmersión en agua desionizada, en una disolución de 0,5 g/l de anión acetato y en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina, mantenidas a 50 °C.

FIG. 8.— Variation of the resistance of the porous layer with the immersion time in de-ionized water, in a disolution of 0.5 g/l of acetate anion and in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine, at 50 °C.



FIG. 9.— Evolución de la resistencia de la capa porosa de probetas de aluminio anodizado selladas durante diferentes tiempos en una disolución de $2 \text{ cm}^3/\text{l}$ de trietanolamina a 50 °C durante el primer mes de exposición en la atmósfera de Madrid.

FIG. 9.— Evolution of the resistance of the porous layer of anodized aluminium sealed for different times in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine, at 50 °C, during the first month of exposition to the Madrid atmosphere.

12-16 h de inmersión a 50 °C son suficientes para producir una ganancia de masa en torno a 50 mg/dm² en el aluminio anodizado. Esta es, aproximadamente, la cantidad de agua máxima que

Rev. Metal. Madrid, 32 (5), 1996 307



FIG. 10.— Evolución de la resistencia de la capa porosa de probetas de aluminio anodizado selladas durante 1 y 24 h en una disolución de 2 cm³/l de trietanolamina a 50 °C a lo largo de 4 meses de exposición en la atmósfera de Madrid.

FIG. 10.— Evolution of the resistance of the porous layer of anodized aluminium sealed 1 and 24 h in a disolution of 2 cm³/l of triethanolamine at 50 °C, during 6 months of exposition to the Madrid atmosphere.

pueden contener los poros de un recubrimiento de 20 μ m, asumiendo las dimensiones y el número de poros por unidad de superficie propuestos en la bibliografía (21). La posterior reacción del agua absorbida con la alúmina anhidra y la transformación de esta en hidratada (probablemente en bayerita, Al₂O₃·3H₂O) (22), por ser la temperatura de sellado inferior a 80 °C, no se traducen en variaciones significativas de la masa de la capa anódica.

La reacción de hidratación de la alúmina es inicialmente más rápida en la superficie externa, formando una delgada capa que obtura la boca de los poros (2, 23 y 24) y hace que el recubrimiento pierda sus propiedades absorbentes. Esto se refleja en el ensayo de la gota de colorante (Fig. 4), que es el primero que se supera en cualquiera de los baños de sellado empleados.

El hidrato formado posee una elevada estabilidad química, por lo que, cuando la capa superficial de este compuesto es lo suficientemente consistente para evitar el paso del ácido agresivo al interior de los poros, se supera el ensayo de inercia a la disolución ácida (Fig. 5).

Durante las últimas etapas del sellado en procesos de no muy corta duración y durante el envejecimiento posterior de los recubrimientos, la alúmina anhidra de las paredes interiores de los poros sufre también reacciones de hidratación (2, 23 y 24). La medida de la admitancia (Fig. 6), que es sensible no sólo a la formación superficial del hidrato, sino también a las transformaciones que tienen lugar en todo el espesor de la capa porosa, informa sobre estas transformaciones. El aumento de los valores de R_p obtenidos a partir de EIS (Figs. 7 y 8) también refleja estos cambios en el interior de los poros.

Las mínimas diferencias registradas en la ganancia de masa en cada uno de los baños de sellado no permiten postular variaciones en la cinética de los procesos de hidratación debido a la presencia de aditivos (Fig. 3). Los aditivos reducen, sin embargo, y de forma muy significativa, los tiempos de inmersión necesarios para superar los ensayos normalizados (Figs. 4 a 6). La comparación de los datos de la figura 3 con los de las figuras 4 y 5, revela que la absorción de agua durante el sellado en baños con TEA requiere más tiempo que la superación de los ensayos de la gota de colorante y de la inercia a la disolución ácida. Esto sugiere que este aditivo cataliza la formación de algún compuesto superficial que obtura la boca de los poros. Aun así, y a pesar de este efecto catalítico, los tiempos de inmersión requeridos para satisfacer los ensayos de control de calidad en cualquiera de los baños empleados a 50 °C son muy largos y resultan de dudoso aprovechamiento industrial.

Por otro lado, el envejecimiento natural que, como ya se ha comentado, tiene lugar en la atmósfera, es capaz de lograr una calidad de sellado aceptable a partir de recubrimientos inicialmente sin sellar. Sin embargo, la lentitud de este proceso a temperatura ambiente implica el riesgo de que las capas anódicas se ensucien y se deterioren debido a sus propiedades absorbentes antes de alcanzar un grado de sellado adecuado. Resulta interesante, por tanto, considerar la posibilidad de realizar sellados de baja calidad en los que se bloquee simplemente la boca de los poros, como los que se pueden obtener a 50 °C en presencia de aditivos con tiempos de inmersión no demasiado largos. Esto elimina las características absorbentes del recubrimiento y es suficiente para garantizar la conservación de su aspecto estético y su resistencia a la corrosión (Fig. 10). El autosellado espontáneo aumenta la calidad de los sellados deficientes expuestos a la atmósfera y es capaz de eliminar diferencias entre sellados inicialmente correctos e incorrectos en pocas semanas (Fig. 9)

5. CONCLUSIONES

 Existe la posibilidad de lograr sellados de calidad suficiente a bajas temperaturas, en plazos de

308

tiempo discretos, mediante la adición al baño de sellado de compuestos que aceleren el proceso.

- El acetato de sodio, y sobre todo la TEA, favorecen la formación de compuestos que obturan la boca de los poros, incluso a temperaturas muy inferiores a la de ebullición, acelerando además el envejecimiento de la capa anódica.
- Aunque el sellado sea incompleto, la saturación de los poros y la pérdida de su capacidad absorbente son suficientes para garantizar la durabilidad y la conservación del aspecto del aluminio anodizado.
- El envejecimiento en la atmósfera tiende a igualar con el tiempo el grado de sellado de recubrimientos de calidades iniciales de sellado muy diferentes.

Agradecimiento

A. Bautista agradece al Ministerio de Educación y Ciencia de España la concesión de una beca que ha hecho posible su participación en este trabajo.

REFERENCIAS

- (1) KELLER, F., HUNTER, M.S. y ROBINSON, D.L. J. Electrochem. Soc., 100 (9), 1953: 411-419.
- (2) WERNICK, S., PINNER, R. y SHEASBY, P.G. The Surface Treatment and Finishing of Alumnium and its Alloys. Vol. 2, Cap. 11. 5^a Ed. ASM International. Metals Park, Ohio (EE.UU.), 1987: 773-856.
- (3) DE PAOLINI, E. y DITO, A. *Aluminium*, 66 (3), 1990: 243-245.

- (4) KALANTARY, M.R., GABE, D.R. y Ross, D.H. J. Appl. Electrochem., 22 (3), 1992: 268-276.
- (5) MAJID, R., KALANTATY, M.R., GABE, D.R. y Ross, D.H. *Plat. Surf. Fin.*, 30 (12), 1993: 52-56.
- (6) LI, Z., ZHU, Z., JIANG, Z. y YAN, M. Plat. Surf. Fin., 30
 (9), 1993: 79-81.
- (7) LI, Z. y ZHU, Z. Plat. Surf. Fin., 30 (10), 1993: 77-80.
- (8) SHORT, E.P. y MORITA, A. *Trans IMF*, 69 (parte 1), Feb. 1989: 13-17.
- (9) YAFFE, B. Met. Finish., 88 (5), 1990: 41-45.
- (10) LIZARBE, R. Rev. Metal. Madrid, 22 (4), 1986: 235-242.
- (11) LIZARBE, R. Rev. Metal. Madrid, 24 (6), 1988: 402-410.
- (12) LIZARBE, R., GONZÁLEZ, J.A., LÓPEZ, W. y OTERO, E. Aluminium, 68 (2), 1992: 140-144.
- (13) LIZARBE, R., GONZÁLEZ, J.A., OTERO, E. y LÓPEZ, V. Aluminium, 69 (6), 1993: 548-552.
- (14) LIZARBE, R., LÓPEZ, V. y GONZÁLEZ, J.A. Pint. Acabados Ind., 35 (207), 1993: 70-77.
- (15) Norma UNE 38-017-82.
- (16) Norma UNE 38-026-93.
- (17) Norma UNE 38-018-82.
- (18) HITZING, J., JUTTER, K., LORENZ, W.J. y PAATSCH, W. J. *Electrochem. Soc.*, 68 (5), 1986: 887-892.
- (19) LIZARBE, R., LÓPEZ, W., OTERO, E. Y GONZÁLEZ, J.A. *Rev. Metal. Madrid*, 26 (6), 1990: 359-367.
- (20) MANSFELD, F. y KENDING, M.W. Werks. Korros., 36 (11), 1985: 473-483.
- (21) BRACE, A.W. The Technology of Anodizing Aluminium. Cap. 1. Robert Droper Ltd. Teddington, Middx., (Reino Unido), 1968: 1-11.
- (22) FEI, R. y JING, Y. J. Mater. Eng. (China), (6), 1988: 17-20.
- (23) WEFERS, K. Aluminium, 49 (8), 1973: 553-561.
- (24) WEFERS, K. Aluminium, 49 (9), 1973: 622-624.