

Caesalpinia Coriara como aditivo para anodizado de aluminio¹

Eduardo Lodato¹, María Quintero¹ y Nathaly Romero²

¹Escuela de ingeniería química, Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela.

²Centro de Investigación de Corrosión. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

Correo electrónico: eduardolodato1998@gmail.com, m.adriana.quintero@gmail.com y natycorrosio@gmail.com

Recibido: 14-12-2020

Aceptado: 19-04-2021

Resumen

El fruto del Dividivi (*Caesalpinia Coriara*) combinado con Trietanolamina (TEA) ha demostrado tener impacto sobre el anodizado de aluminio, debido a esto el objetivo de este proyecto es evaluar si el fruto de Dividivi y TEA puede funcionar como un aditivo para reducir la concentración de ácido sulfúrico utilizado en el proceso de anodización para la aleación de aluminio 7050. Se espera que este proceso de anodización generará una capa de barrera que puede aumentar la adhesión del recubrimiento en comparación con los sistemas actuales utilizados en aplicaciones aeroespaciales. Para lograr esto se utilizaron diversos métodos como: espesor de capa de óxido por MEB (ASTM B487), prueba de extracción (ISO 4624). La prueba de espesores logro demostrar que el dividivi si posee un impacto positivo sobre la capa de óxido generada (futuros resultados se comentaran)

Palabras clave: Aluminio, anodizado, dividivi, trietanolamina, ácido sulfúrico

Caesalpinia Coriara as an additive for aluminum anodizing

Abstract

The fruit of Dividivi (*Caesalpinia Coriara*) combined with Triethanolamine (TEA) has been shown to have an impact on aluminum anodizing. For this reason, the objective of this project is to evaluate if the fruit of Dividivi and TEA can function as an additive to reduce concentration of sulfuric acid used in the anodizing process for 7050 aluminum alloy. This anodizing process is expected to generate a barrier layer that can increase the adhesion of the coating compared to current systems used in aerospace applications. To achieve this, various methods were used such as: oxide layer SEM (ASTM B487), pull-off test (ISO 4624). Obtaining as a result for the first test that the average thickness of the samples anodized with dividivi presented a positive result. (Future results will be added)

Keywords: Aluminum, anodize, dividivi, triethanolamine, sulfuric acid

Introducción

El aluminio es uno de los materiales más utilizados a nivel industrial con gran número de aplicaciones. Una de las características más importantes de este material es que presenta una alta resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película pasiva de óxido de aluminio. Dicha capa puede ser formada artificialmente mediante la aplicación de corrientes eléctricas dentro de una celda electrolítica, incrementando el espesor del mismo y mejorando la resistencia a la corrosión y erosión.

Durante muchos años se utilizó principalmente Acido Crómico como electrolito para realizar el anodizado, este fue prohibido por sus tendencias contaminantes. Para evitar la contaminación del ambiente se empezó a usar Ácido Sulfúrico el cual, a pesar de ser menos perjudicial para el ecosistema, sigue siendo una fuente importante en la generación de subproductos que pueden ser perjudicial para el planeta Tierra.

De igual forma el aluminio anodizado ha sido utilizado como el principal material de construcción en los aviones de uso comercial y militar, esto se debe a sus diversas propiedades mecánicas. De esta manera, la necesidad de aplicar recubrimientos poliméricos se destaca con la finalidad de evitar que el material se deteriore rápidamente. El anodizado de aluminio posee la propiedad de que en su capa porosa se genera una gran adherencia a las pinturas.

Una gran cantidad de países y centros de investigación han invertido tiempo y dinero en buscar soluciones a la cantidad de corriente necesaria para elaborar el anodizado de aluminio. Una de las investigaciones más recientes elaborada por Romero [1] consistió en anodizar una serie probetas con electrolitos compuestos de ácidos orgánicos y diversas sustancias naturales como aditivos para disminuir la cantidad de Ácido Sulfúrico utilizada en este proceso o hasta eliminarlo. De esta forma uno de los sistemas con mejores resultados con respecto a espesor de anodizado y resistencia a la corrosión fue el elaborado con Ácido Sulfúrico, Trietanolamina y Caesalpinia Coriaria (Dividivi).

Por estos motivos el objetivo principal de este trabajo de investigación consiste en evaluar la capacidad de adherencia que posee el anodizado de aluminio con recubrimientos de polímeros, y analizar la influencia del aditivo de dividivi en este efecto. Para esto se aplicará un recubrimiento epóxico, de tal forma que se pueda llevar a cabo la prueba denominada Pull-off bajo la norma ISO 4624 [2] y se realizarán imágenes de la superficie anodizada previo al pintado mediante un microscopio electrónico de barridos.

Metodología

El proceso utilizado para el anodizado consistió en una celda electrolítica compuesta por dos electrodos de aluminio de 5 cm de ancho por 5 cm de largo con un espesor total de 6.5mm de la serie 7050. Para la fuente de corriente externa de la celda electrolítica se utilizó un Potenciostato/Galvanostato ZRA Gamry PC4 750, el cual suministra la densidad de corriente para el proceso. El mismo estuvo conectado a un software que permitió el monitoreo del potencial, utilizando como parámetros de tiempo del proceso (t) y la densidad de corriente usada.

Diseño de la celda.

La Figura 1 muestra la celda, la cual tuvo las siguientes características:

- Un recipiente de PVC transparente con una capacidad de 1500 ml para poder observar la evolución de los gases, en cada electrodo, dentro de la celda electrolítica.
- Tres electrodos de aluminio, un ánodo y dos cátodos, cada uno con un área total de 50 cm², para las probetas de 5 cm x 5 cm x 6.5mm.
- Un electrodo de referencia de Ag/AgCl para las mediciones de potencial en las probetas.
- Diferentes medios electrolíticos.

Como fuente de corriente externa se utilizó un rectificador Eaysa 40-50 VDC:40 e IDC:5 A, el cual mantuvo la intensidad de corriente constante durante el experimento. La celda fue monitoreada utilizando

un multímetro, para el registro de los voltajes; los datos fueron registrados en una hoja de Excel para la construcción de las gráficas, potencial vs tiempo, para cada probeta (Figura 1).

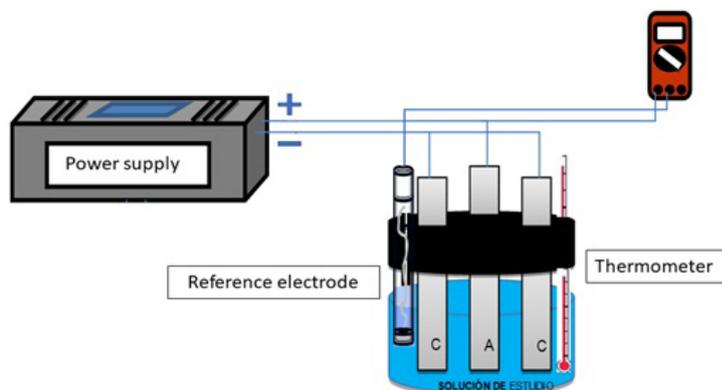


Figura 1. Esquema completo del proceso de anodizado.

Tratamiento de las probetas.

La uniformidad en la superficie de las muestras es un factor fundamental en la realización de todo anodizado ya que esto permitirá que se genere una capa de óxido con espesores estables a lo largo de la muestra, en caso de que el tratamiento este defectuoso se podrían generar puntos donde la corrosión atacaría con mayor facilidad, por lo tanto, la muestra tendría que ser desechada. Los procesos utilizados para tratar la superficie de las muestras fueron:

1. Pulido
2. Desengrasado
3. Decapado
4. Neutralización

Definición de Parámetros.

La definición de parámetros durante un proceso de anodizado es fundamental para el éxito del mismo, ya que, dependiendo de factores como densidad de corriente, tiempo y concentración, cambia totalmente entre unas aplicaciones y otras. Para el caso de esta investigación se tomó en cuenta la siguiente Tabla como referencia para hallar valores óptimos de anodizado que permitieran satisfacer los resultados esperados:

Tabla 1. Parámetros del Anodizado

| Densidad de corriente (A/dm ²) | Tiempo de anodizado (min) | Concentración de electrolito (%m/m) |
|-----------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| 0.1-1.9 | 30-120 | 1-35 |

Nota: Romero *et al.* [3]

Caracterización de las películas de anodizado.

Una vez preparadas las muestras, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para el análisis de las características morfológicas de la película anódica de cada una de las muestras. Para determinar el espesor de la capa anódica, según la norma ASTM B 487[4]; se examinó el corte perpen-

dicular o transversal a la superficie del recubrimiento y para el estudio de la porosidad, medición de la longitud y espaciamiento entre los poros, y plano paralelo a la superficie.

Análisis de la fuerza de adherencia de los recubrimientos poliméricos sobre los sustratos añadiendo la TEA con y sin el aditivo de Dividivi.

Las pruebas de adherencia se realizaron según la norma ISO 4624[2], después de 15 días de curado de los esquemas de recubrimiento. Para la prueba se utilizó un adhesivo epóxico de 2 toneladas, luego de 3 días de curado, se procedió mediante una broca especial a eliminar los restos de pega del borde. Luego de eliminar los restos del adhesivo se aplicó mediante un instrumento de tensión, una carga al Dolly de manera de obtener una tensión suficientemente alta, hasta que lo despegue por completo de la superficie. Se caracterizó la falla según lo establecido en el manual proporcionado en la norma ISO 4624[2].

Resultados

Influencia de la TEA con y sin el aditivo de Dividivi en la formación de la película de óxido del Anodizado de Aluminio.

Luego de realizar los procedimientos y pruebas descritas en la metodología, se logró obtener diferentes muestras de aluminio anodizado con electrolitos a base de ácido sulfúrico en baja concentración y aditivos comprendidos por los sistemas TEA y TEA + dividivi. Esto con el fin de evaluar la influencia de estos aditivos en la película de óxido, de tal forma que se pueda analizar el estímulo de estos en la adherencia del material con un recubrimiento polimérico y así poder realizar una comparación con muestras de investigaciones anteriores.

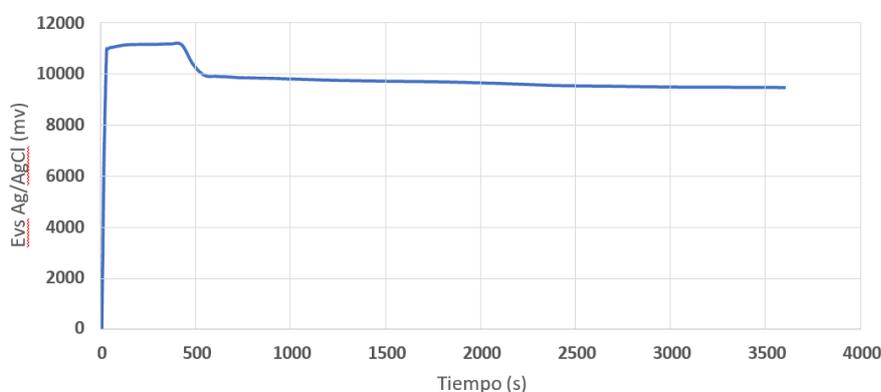


Figura 2. Potencial vs Tiempo a baja densidad de corriente para el sistema TEA + Dividivi

Los resultados en la figura 2 muestran la variación de potencial versus tiempo, donde se caracteriza como el potencial se incrementa a un valor máximo de 11171mV, siendo este el potencial de ruptura, luego a partir de 540 segundo, se mantiene un potencial constante de alrededor de 9500 mV un potencial similar al que se presenta para el sistema de referencia color verde en la figura 3, de esta forma es notable qué aunque el valor es similar al obtenido se presenta una diferencia de alrededor de 2000mV, que puede manifestarse como la formación de una capa barrera, con mayor resistencia a la electricidad.

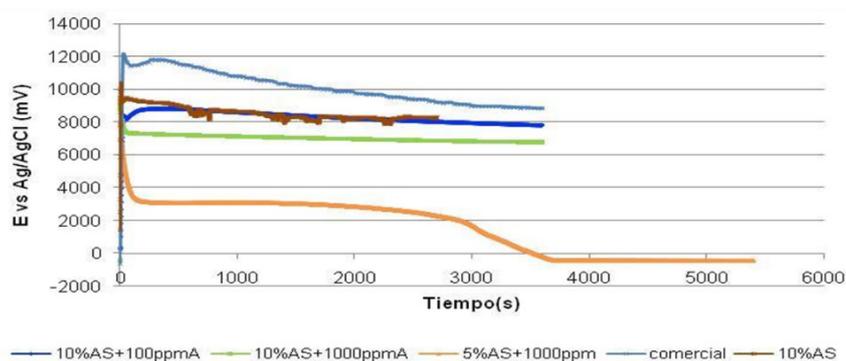


Figura 3. Referencia de antecedentes para el sistema TEA + Dividivi (Potencial vs Tiempo).

Nota: Romero [1]

De igual forma, aunque se alcanzó un potencial de ruptura mayor al descrito en trabajos anteriores como el de Espina [5] el tiempo en el cual la muestra permanece en potenciales elevados es 20 veces más prolongado, esto podría significar que la cantidad de energía utilizada es insuficiente para romper la capa barrera y empezar el desarrollo de la capa porosa del material. Es por ello, que se tomó extremo cuidado al momento de medir los espesores, alcanzando valores entre 2 y 3 μm con la cantidad de corriente especificada, muy por debajo del valor esperado (8 μm). Estos resultados en los espesores se le atribuye a la diferencia en la composición del aluminio, ya que en la gráfica de referencia (figura 2) se utilizó el material de la serie 3000, la cual posee un contenido significativo de manganeso, mientras que en esta investigación se utilizó aluminio 7050, el cual está aleado con zinc, cobre y magnesio mayormente.

Debido a la diferencia de espesores que se obtuvo entre los resultados de referencia y las primeras muestras elaboradas a baja densidad de corriente, se realizó un incremento a la densidad de corriente de alrededor 3 veces más y así suministrarle al aluminio la cantidad de energía necesaria para vencer las capas de alta resistividad que se generaban por la aleación 7050, las cuales impedían la formación de la capa barrera y la capa porosa de suficiente espesor para proteger al aluminio contra la corrosión.

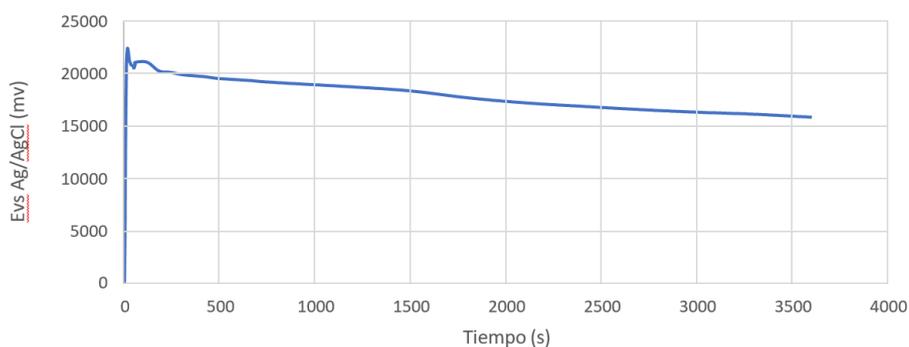


Figura 4. Potencial vs Tiempo a media densidad de corriente para el sistema TEA + Dividivi muestra #1.

En la figura 4 se observó que el potencial de ruptura obtenido con el electrodo de Ag/AgCl tiene un valor de 21910mV el cual representa un poco más del doble que el sistema a baja densidad de corriente, sin embargo, en este caso la muestra anodizada logró alcanzar espesores de alrededor de 9 μm lo cual

significa que este obtuvo un resultado satisfactorio para llevar a cabo la investigación; por lo cual, se trabajó las muestras con la misma densidad de corriente utilizada para elaborar la figura 4.

Sistema elaborado con Dividivi y TEA.

Se realizaron dos sistemas uno con dividivi y otro sin este elemento. Esto con el propósito de evaluar si el dividivi realmente provee propiedades anticorrosivas adicionales a la capa de óxido del aluminio durante el proceso de anodizado. Para determinar los cambios se realizaron pruebas y diversos análisis que se presentaran a continuación, a fin de evidenciar una comparación objetiva de ambos sistemas, evaluando inicialmente espesores obtenidos, potenciales de ruptura y potenciales estacionarios.

En el caso del sistema TEA + dividivi se observó que este requiere un total de 22161mV para terminar de formar la capa barrera (Figura 5), de igual forma la constitución de la capa porosa empieza en el momento que se llega al potencial de ruptura, debido a la baja en la resistencia iónica del óxido, este proceso ocurre en un potencial alrededor de 20000mV. Finalmente, se apreció que la tercera parte de la figura no coincide perfectamente con la establecida en la teoría, ya que no se alcanza un potencial estable a lo largo del proceso, y, que más bien, esta baja a medida que se aumenta el tiempo de anodizado.

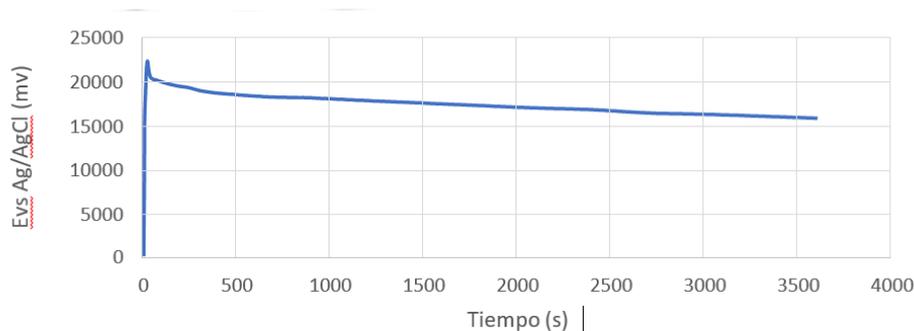


Figura 5. Potencial vs Tiempo para el sistema TEA + Dividivi muestra #2.

Para el proceso de anodizado aplicando este electrolito y a la corriente determinada se obtuvo una capa de óxido que se considera satisfactoria ya que al realizar las mediciones según la norma ASTM B 244-97[6] con el Positector 4000 se logró determinar que las muestras tienen un espesor de anodizado promedio $9,8 \mu m$. Este resultado se encuentra entre los rangos descritos sobre especificación de anodizado militar de Estados Unidos Mil-A-8625 para este tipo de anodizado.

Sistema elaborado con TEA.

El proceso de anodizado con TEA presentó resultados, inferiores a los obtenidos durante las pruebas con el Dividivi. En las gráficas el valor del potencial de ruptura para este proceso fue de un total de 21431mV vs Ag/AgCl. De igual forma el potencial estándar que se manejo fue de alrededor de 18000mV, esto demuestra que en el caso de este sistema existió menos tiempo para la formación de la capa barrera ya que la solución presentaba una menor resistividad eléctrica.

El espesor de las muestras anodizadas con este electrolito, es de $8.2 \mu m$. Este valor es de $1.6 \mu m$ por debajo del obtenido con el aditivo de Dividivi, esto se le atribuye a lo expuesto anteriormente, sobre la formación de la capa barrera durante el proceso, de igual forma este espesor también se encuentra en lo descrito en la especificación de anodizado militar de Estados Unidos Mil-A-8625.

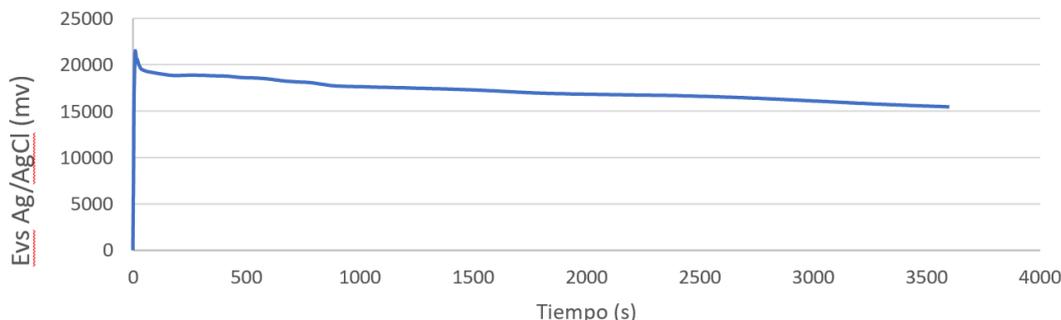


Figura 6. Potencial vs Tiempo para el sistema TEA.

Análisis de la fuerza de adherencia de los recubrimientos poliméricos sobre los sustratos añadiendo la TEA con y sin el aditivo de Dividivi.

Durante la fase de pintado de las muestras se alcanzó el valor de espesor de película seca promedio establecido en $20 \mu\text{m}$ por la hoja técnica del producto. Los ensayos de adherencia realizados muestran que para ambos sistemas se presentó un fallo en el adhesivo epóxico al momento de pasar los 6894.76 kPa, por lo cual determinar el valor exacto de la fuerza de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento es difícil. Esta falla se representa mediante el diagrama de la Figura 7 donde únicamente el área naranja que representa el adhesivo fue desprendida, dejando el recubrimiento sin ningún tipo de falla.

Este tipo de falla se presenta cuando la fuerza de adherencia sustrato/polímero es mayor a la fuerza polímero/adhesivo. De esta forma se entiende que la fuerza que une al sustrato y al recubrimiento polimérico supera los 6894.76 kPa (Figura 7), este valor se considera como aceptable o bueno. Para obtener el valor real de esta prueba es necesario optar por un adhesivo que resista una mayor presión, sin embargo, debido a las limitantes que se encuentran en Venezuela conseguir un mejor epóxico no fue posible.

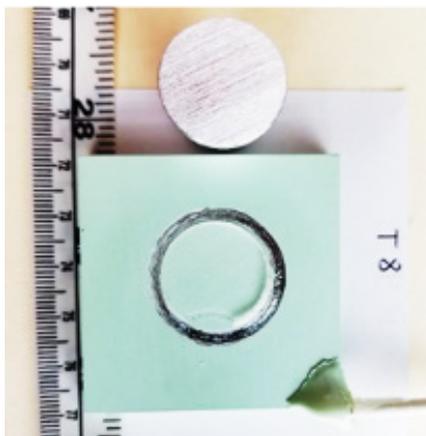


Figura 7. Fotografía luego del ensayo Pull-off del sistema compuesto por TEA.

Caracterización mediante microscopía electrónica de barridos de la formación de películas de óxido

Debido a los resultados obtenidos, se analizó únicamente mediante microscopía electrónica de barridos a la muestra del sistema con el aditivo de Dividivi. En la imagen, se observó la formación de una capa con gran cantidad de poros de diferentes tamaños que van desde $1,11 \mu\text{m}$ a $2,73 \mu\text{m}$ aproximadamente tal como se representa en la Figura 8; asimismo, se evidencia como el anodizado presenta

una porosidad nodular que se podría clasificar como inusual, ya que no se adapta a la forma hexagonal descrita en la literatura.

Keller, Hunter y Robinson (1953) Keller *et al.* [7] a través de detalladas observaciones microscópicas de las películas anódicas, propusieron el primer modelo de estructura de las películas porosas. Ellos las describieron como una empaquetadura ajustada y ordenada en celdas hexagonales, cada una conteniendo un poro central en forma estrellada, aproximadamente cilíndrico, perpendicular al sustrato metálico y separado de éste por una película tipo barrera.

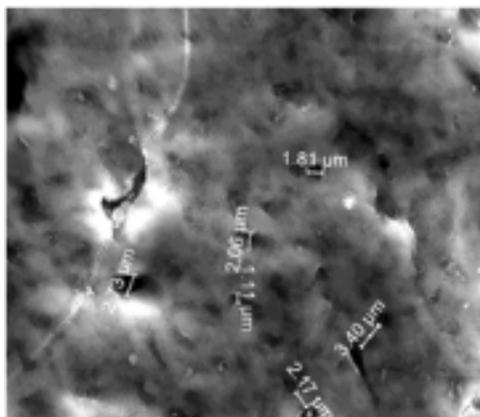


Figura 8. Diámetro de los poros tomado mediante microscopía

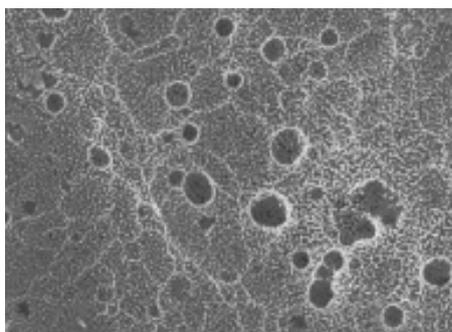


Figura 9. Fotomicrografía de la superficie a 50.000X

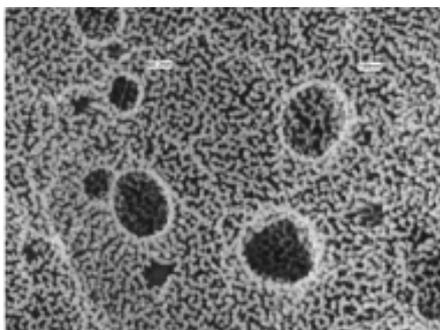


Figura 10. Fotomicrografía de la superficie a 100.000X.

Esta estructura nodular observada en las fotomicrografías a distintas X (Figura 9 y 10), podría ser la causante de los resultados de adherencia que actualmente se consideran como aceptables/buenos, sin embargo, se deben hacer otras pruebas para lograr determinar con certeza la capacidad de adherencia que presenta este sistema y otras distintas propiedades que puedan presentar al tener este tipo de estructura no descrito en otras investigaciones.

Conclusiones

El mejor anodizado de acuerdo a espesor fue el realizado con TEA y Dividivi; ya que, presentó en promedio una superioridad de $1.6 \mu\text{m}$ con respecto al sistema elaborado únicamente con TEA.

Los resultados obtenidos indican que el dividivi tiene un efecto significativo sobre la capa de anodizado del aluminio, incluso en bajas concentraciones.

La falla obtenida durante el ensayo Pull-off esta únicamente relacionada con la adherencia entre el adhesivo y el recubrimiento polimérico.

La fuerza de adherencia que existe entre la capa de óxido del aluminio 7050 anodizado y el recubrimiento polimérico supera los 6894.76 kPa.

La estructura nodular de los poros podría ser el causante, de un efecto positivo en la adherencia del recubrimiento polimérico sobre el aluminio 7050 anodizado.

Referencias

[1] Romero, Nathaly. Uso de mezclas de Ácidos/sustancias naturales amigables con el medio ambiente, en la producción de Anodizado. Investigación Presentada para la optar al doctorado en ingeniería en la Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo, Venezuela. (2015)

[2] La norma ISO 4624: 2016. Pinturas y Barnices. Ensayo de Adherencia por Tracción. Pull-off test for adhesión. AENOR, Asociación española de Normalización y Certificación, 18 pp.

[3] Romero, Nathalie; de Rincón, Oladis Troconis; Millano, Valentina; Gallo, Jonathan; López, Gustavo; NACE International Corrosion Conference Proceedings; Houston: 1-15. Houston: NACE International. 2016

[4] La norma ASTM B 487: 2020. Método de Prueba standard para medición de metal y oxido de espesor de revestimiento por microscopio electrónico. ASTM, American Society for testing and Mateials (USA).

[5] Espina. Desempeño de Anodizados con sustancias naturales mediante técnicas electroquímicas. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela (2011)

[6] La norma ASTM B 244:1997. Standard test method for measurement of thickness of anodic coatings on non-magnetic basis metal with for testing and Materials.

[7] Keller, Hunter y Robinson (1953) Structural Features of oxide coatings on aluminum. Journal of the electrochemical society, 100, 411pp

Nota especial

¹Artículo de investigación derivado del Trabajo Especial de Grado, titulado: Caesalpinia Coriaria como aditivo a la trietanolamina y su influencia en la adherencia de recubrimientos polimericos sobre aluminio 7050 anodizado, presentado en la Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela.