

## Autoprotección del aluminio anodizado sin sellar expuesto a la atmósfera<sup>(\*)</sup>

E. Escudero\*, M<sup>a</sup>.J. Bartolomé\*, V. López\*, J. Simancas\*, J.A. González\*, M. Morcillo\*  
y E. Otero\*

**Resumen** Para confirmar o rebatir la idea, muy difundida, de que la operación de sellado es imprescindible para garantizar una buena resistencia del aluminio anodizado a la corrosión atmosférica, se expusieron muestras de anodizados sin sellar, de tres espesores diferentes, en 9 atmósferas de Iberoamérica, con salinidades comprendidas entre 3,9 y 684 mg m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> de cloruros. Por las más variadas técnicas, desde la microscopía electrónica de barrido o transmisión a la medida directa por gravimetría, pasando por los ensayos normalizados de control de calidad del sellado y la medida indirecta por técnicas electroquímicas, se demuestra la capacidad de autosellado, durante la exposición a la atmósfera, de los recubrimientos anódicos sin sellar. Sorprendentemente, a diferencia de lo que ocurre en recubrimientos protectores de otra naturaleza, la calidad de los anodizados mejora con el envejecimiento.

**Palabras clave** Aluminio. Anodizados sin sellar. Autosellado. Técnicas electroquímicas. MEB. MET.

### Self-protection of unsealed anodised aluminium exposed to atmosphere

**Abstract** To confirm or refute the widely held idea that the sealing operation is vital to guarantee the good resistance of anodised aluminium to atmospheric corrosion, unsealed anodised specimens with three different film thicknesses were exposed in 9 atmospheres in Iberoamerica with salinity values of between 3.9 and 684 mg m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> of chlorides. Using a wide variety of techniques, from scanning and transmission electron microscopy to direct measurements by gravimetry, and including indirect measurements by electrochemical techniques as well as standard sealing quality control tests, the self-sealing capacity of unsealed anodic coatings during atmospheric exposure is demonstrated. Surprisingly, unlike other types of protective coatings, the quality of anodic films improves with ageing.

**Keywords** Aluminium. Unsealed anodic films. Self-sealing. Electrochemical techniques. SEM. TEM.

### 1. INTRODUCCIÓN

Debido a su porosidad, las capas anódicas tienen un gran desarrollo superficial, cercano a 20 m<sup>2</sup>/g<sup>[1]</sup>, lo que les confiere una gran capacidad absorbente, que facilita el ensuciamiento y la penetración de los agentes agresivos líquidos y gaseosos, haciendo temer por la durabilidad de los anodizados en los ambientes naturales contaminados. La resistencia a la corrosión se asegura en la práctica mediante la operación industrial del sellado, que se realiza tradicionalmente, desde hace unos 70 años<sup>[2]</sup>, en agua desionizada a ebullición, durante un tiempo de 2 min por µm de espesor del recubrimiento anódico<sup>[3]</sup>.

No debe extrañar, por tanto que, salvo en contadas excepciones<sup>[4-7]</sup>, no se haya prestado atención al comportamiento del aluminio anodizado sin sellar frente a la corrosión atmosférica. Sin embargo, debido a sus propiedades absorbentes, las películas anódicas de óxido de aluminio sin sellar están sometidas en los ambientes naturales a dos tipos de fenómenos de influencias contrapuestas, al "autosellado", que promueve una progresiva protección del sustrato metálico y a un "deterioro", también progresivo, debido al ensuciamiento y a la corrosión. Dependiendo de la agresividad del medio, un fenómeno prevalecerá sobre el otro. Este hecho, generalmente admitido<sup>[4-7]</sup>, no ha merecido

(\*) Trabajo recibido el día 1 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 29 de septiembre de 2004.

(\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Avda. Gregorio del Amo, nº 8. 28040-Madrid (España).

atención industrial, a causa de su extremada lentitud, aunque termine produciendo sellados de calidad similar a los obtenidos por el procedimiento tradicional<sup>[1 y 6-7]</sup>.

A pesar de la aparente falta de interés técnico, la inquietud por desentrañar el comportamiento de un material tan difundido en el sector de la construcción como el aluminio anodizado, en condiciones supuestamente inadmisibles (sin sellar), ha inducido a pedir a los coordinadores nacionales del proyecto Pátina<sup>[8]</sup> que expusieran en sus estaciones, ya avanzado el proyecto, probetas con anodizados de tres espesores, idénticas a las que ya se estaban ensayando<sup>[8-12]</sup>, pero sin sellar. Se trata de conocer, apoyándose en una gran diversidad de atmósferas con salinidades comprendidas entre 3,9 y 684 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> de cloruros, hasta que punto la capacidad

de autoprotección comprobada en la atmósfera de Madrid, de moderada agresividad, puede generalizarse a otros ambientes naturales más corrosivos.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En las estaciones de ensayos naturales del proyecto Iberoamericano Pátina<sup>[8]</sup>, relacionadas en la Tabla I por orden de contaminaciones crecientes en cloruros, se expusieron probetas rectangulares de aluminio de pureza comercial, 99,5% Al, de 150×100×1,5 mm, previamente anodizadas durante distintos tiempos, de manera que resultaron capas de óxido de 7, 17 y 28 μm, aproximadamente, cubriendo el margen de espesores usual en las aplicaciones arquitectónicas. La anodización se llevó a

**Tabla I.** Sintomatología visual de la corrosión en el aluminio desnudo y anodizado sin sellar de distintos espesores, expuesto 10 meses en las distintas estaciones de ensayo. Contaminación en cloruros de las estaciones y corrosividades de las mismas según norma ISO 9223

*Table I. Visual signs of corrosion in bare aluminium and unsealed anodized aluminium specimens of different thicknesses after 10 months exposure at the different test stations. Chloride pollution and corrosivity levels of the test stations according to standard ISO 9223*

ESTACIÓN / PAÍS	Al anodizado sin sellar				Cl <sup>-</sup> mg/m <sup>2</sup> d	CORROSIVIDADES	
	Al desnudo	7 μm	17 μm	28 μm		Clim.	Corr.
EL PARDO (ESPAÑA)	θ	○	○	○	3,9	C3	C1
MADRID (ESPAÑA)	—	○	○	○	6,9	C3	C1
PANAMÁ (PANAMÁ)	θ	○	○	○	9,8	C3	C2
LUMIAR (PORTUGAL)	●	○	○	○	19,6	C3	C2
LIMA (PERÚ)	●■	●	■	○	92	C3-C4	C5
COJIMAR (CUBA)	—	●	○	○	112	C3-C4	—
PUNTA DEL ESTE (URUGUAY)	●	●	○	○	124	C3-C4	C3
JUBANY (ANTÁRTIDA ARGENTINA)	●	○	○	○	160*	C3-C4	C2
VIRIATO (CUBA)	●	●	○	○	684	C5	C3

○ Sin síntomas de ataque localizado

θ Moteado

■ Corrosión por picaduras sólo en los cantos de las probetas

● Corrosión por picaduras

■ Ampollas

\* Datos estimados

cabo en condiciones industriales: solución de ácido sulfúrico del 18 % en peso, a 20 °C y 1,5 A dm<sup>-2</sup>.

Los períodos de exposición fueron cortos de 10 y 16 meses, si bien los fallos de los recubrimientos anódicos sin sellar, de producirse, deben tener lugar rápidamente, antes de que la lluvia u otro tipo de precipitaciones sea capaz de producir un lento autosellado protector. A efectos comparativos se hacen referencias puntuales a probetas de aluminio desnudo expuestas durante el proyecto Pátina en las mismas estaciones de ensayo<sup>[8-12]</sup>. Una vez concluidos los ensayos de exposición natural, se utilizaron técnicas gravimétricas para cuantificar la corrosión, ensayos normalizados de control de calidad del sellado, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para caracterizar la evolución de las propiedades físico-químicas de los anodizados y, ocasionalmente, las microscopías óptica y electrónica.

### 3. RESULTADOS

En la tabla I se enumeran los síntomas de corrosión, visibles y apreciados bajo observación hasta 60 aumentos, tanto para el aluminio desnudo como para el anodizado sin sellar, en las 9 estaciones en que éste último ha sido expuesto. Concretamente se resalta, mediante símbolos, la ausencia de síntomas visibles de deterioro, la presencia de corrosión localizada por picaduras, de corrosión en los cantos, de manchas blancas o "moteado" y de ampollas precursoras de picaduras. En términos generales, el anodizado mejora el aspecto, eliminando cualquier sintomatología visible de corrosión localizada para espesores suficientes, aún en el caso de las capas anódicas sin sellar. La mejora se aprecia incluso para el menor de los espesores, si bien no se evita la corrosión localizada en atmósferas muy contaminadas, que aparece antes y para menores salinidades en los anodizados sin sellar que en los sellados. También se indican en la tabla I las características de las estaciones de ensayo, incluyendo las categorías de corrosividad estimadas a partir de los datos ambientales y de los datos de corrosión del primer año, deducidas ambas a partir de la norma ISO 9223<sup>[13]</sup>. Puede comprobarse que los datos de corrosión conducen a corrosividades sensiblemente inferiores que las deducidas de las características climatológicas de las estaciones.

En la figura 1 se reúnen las variaciones de masa experimentadas, en las distintas estaciones de ensayo, por los recubrimientos anódicos sin sellar, pa-

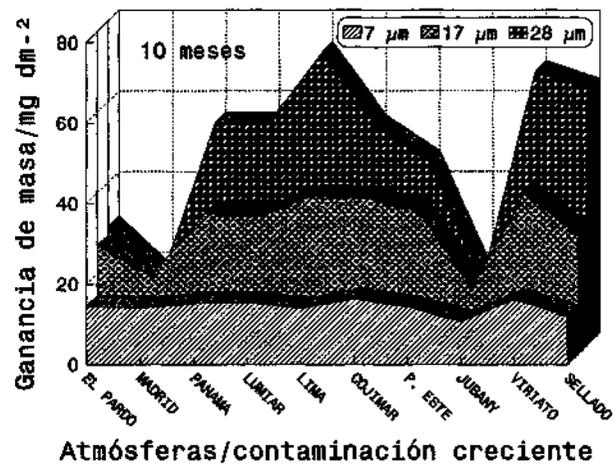
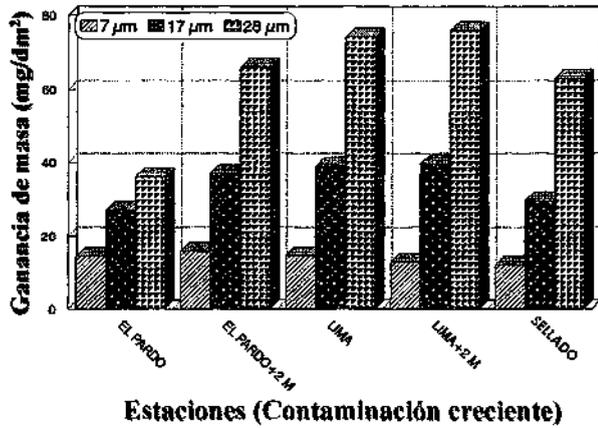


Figura 1. Variaciones de masa en función del espesor de anodizado para 10 meses de exposición. Las estaciones están situadas por orden de salinidad creciente.

Figure 1. Mass variations as a function of film thickness after 10 months of exposure. Stations appear in increasing order of salinity.

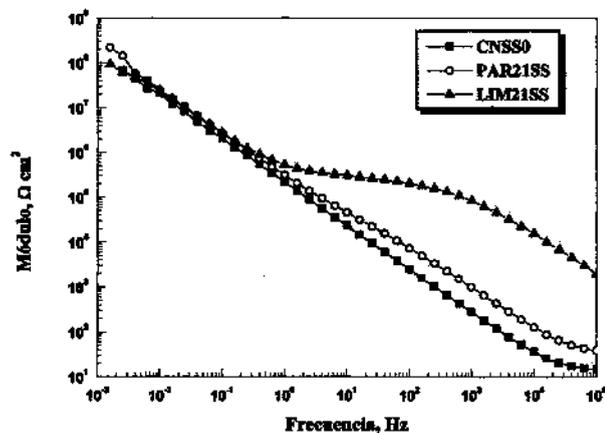
ra el período de exposición de 10 meses, y los 3 espesores considerados. En Lima y Viriato la ganancia de masa, probablemente debida a la absorción de agua exclusivamente, es prácticamente proporcional al espesor del anodizado, haciendo sospechar que se produce el llenado total de los poros. En cambio, en estaciones secas, como El Pardo y Madrid, la absorción es mucho menor y prácticamente independiente de la longitud de los poros. En la figura se incluye también, a efectos comparativos, las variaciones de masa que se producen durante el sellado para los distintos espesores. Una vez retiradas las probetas de las estaciones de ensayo, se ha comprobado en el laboratorio que las muestras con la red de poros aún parcialmente vacía absorbían agua, saturándose, al introducirlas en cámara de humedad, como demuestran los resultados de la figura 2. Los recubrimientos sin sellar conservan, pues, durante años, su capacidad de autosellado (de autoprotección).

La figura 3 reúne los diagramas de impedancia (diagramas de Bode) obtenidos para los anodizados de 17 µm después de 10 meses de exposición en las estaciones de El Pardo y Lima, como ejemplos de niveles extremos de absorción de agua por la red de poros del anodizado, es decir, de niveles de autosellado aún incipiente y avanzado. La respuesta del anodizado sin sellar expuesto en Lima es típica de un anodizado correctamente sellado<sup>[12]</sup>. Se incluye la curva correspondiente a un anodizado sin sellar, inmediatamente después de obtenido, para facilitar la apreciación visual del



**Figure 2.** Variaciones de masa en las estaciones de El Pardo y Lima durante la exposición y con un periodo adicional de 2 meses en cámara húmeda, iniciado después de 6 meses de permanencia en el ambiente seco del laboratorio.

Figure 2. Mass variations at El Pardo and Lima stations during exposure, plus 2 additional months in wet chamber initiated after a 6 months period in dry atmosphere of laboratory.

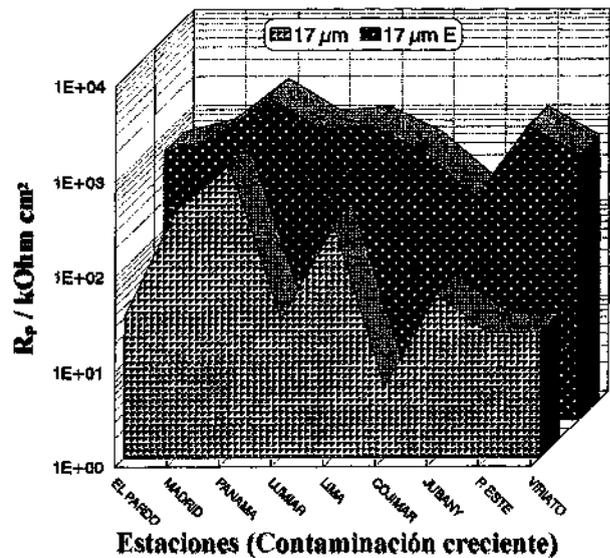


**Figure 3.** Diagramas de impedancia de los anodizados sin sellar de 17 μm al final de 10 meses de exposición en las estaciones de El Pardo (○) y Lima (▲). Se incluye también, a efectos comparativos el diagrama de un anodizado sin sellar recién obtenido (■).

Figure 3. Impedance diagrams for 17 μm unsealed anodic films after 10 months of exposure at El Pardo (○) and Lima (▲) stations. For comparative purposes, data for an unsealed anodic film recently obtained (■) are also included.

grado de autosellado. La resistencia de la capa porosa,  $R_p$ , derivada del tramo casi horizontal de los diagramas de Bode<sup>[1]</sup>, sigue aumentando con el envejecimiento durante espacios prolongadísimos de tiempo, como testimonian los resultados reunidos en la figura 4.

A modo de ejemplo de la información que puede extraerse de los ensayos normalizados de con-



**Figure 4.** Valores de  $R_p$  al término de 10 meses de exposición en todas las estaciones de ensayo, para el caso de los anodizados sin sellar de 17 μm de espesor, y al final de un envejecimiento adicional de 2 años en la atmósfera seca del laboratorio.

Figure 4.  $R_p$  values after 10 months of exposure at all stations for 17 μm unsealed anodic films, and after additional ageing for 2 years in dry atmosphere of laboratory.

trol de calidad, se ofrecen en la figura 5 los resultados del ensayo de admitancia a 1 kHz<sup>[14]</sup> para todas las estaciones de ensayo y los 3 espesores de anodizado, a los 10 y 16 meses de exposición. Con el envejecimiento, se produce un progreso del autosellado, muy significativo en algunos casos. De hecho superan las exigencias de la norma (admitancias menores de 20 μS) sólo 5 de las 27 muestras a los 10 meses de exposición, mientras que ya son 15 las que superarían el ensayo a los 16 meses, a pesar de que sólo han transcurrido 6 meses de envejecimiento adicional.

Finalmente, las micrografías de la figura 6, obtenidas con el microscopio electrónico de barrido en un recubrimiento sin sellar, permiten apreciar el tamaño de los poros y la estructura de celdillas hexagonales característica de los anodizados en la sección paralela al plano de la superficie, así como el trazado perpendicular de los poros al substrato y, aunque con cierta dificultad, que se encuentran vacíos en toda su longitud, en la sección longitudinal adyacente a la capa barrera.

#### 4. DISCUSIÓN

Antes de analizar el comportamiento de los anodizados sin sellar, se quiere dejar constancia de que, a

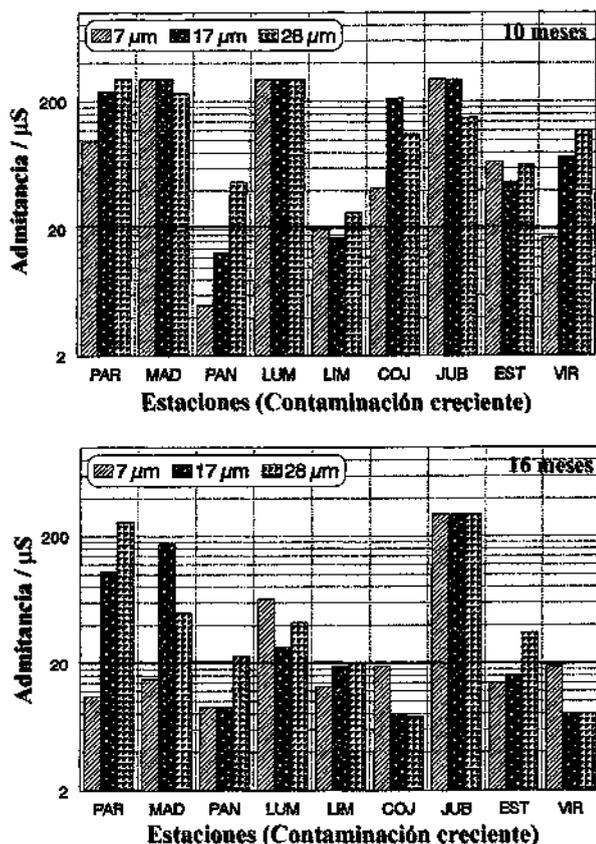


Figure 5. Valores de la admittancia a 1 kHz al final de los 10 y 16 meses de exposición en las distintas estaciones de ensayo.

Figure 5. Admittance values at 1 kHz obtained after exposure for 10 and 16 months of specimens at the different test stations.

pesar de su red de poros abierta (Fig. 6), ofrecen protección contra la corrosión en ambientes de baja o moderada corrosividad, mostrándose eficaces a la hora de preservar el aspecto del aluminio, como puede deducirse de la simple observación de la sintomatología visible de la corrosión, descrita en la tabla I. El aspecto se resiente mucho, en cambio, en el aluminio desnudo y algo para los recubrimientos de pequeño espesor en el anodizado sin sellar. En pequeños espesores el sellado favorece la conservación del aspecto<sup>[15]</sup>, pero a partir de un umbral crítico de espesores, no bien definido, el comportamiento a largo plazo de los anodizados sin sellar no se distingue de los correctamente sellados.

Las técnicas gravimétricas no miden corrosión ni desgaste, al menos en los primeros ciclos anuales; al contrario, se comprueba una cierta ganancia de masa, debida a la absorción de agua durante la exposición (Fig. 1). El proceso se completa, prácticamente, durante el primer año, al menos en los ambientes de elevada HR, como los de Lima y Vi-

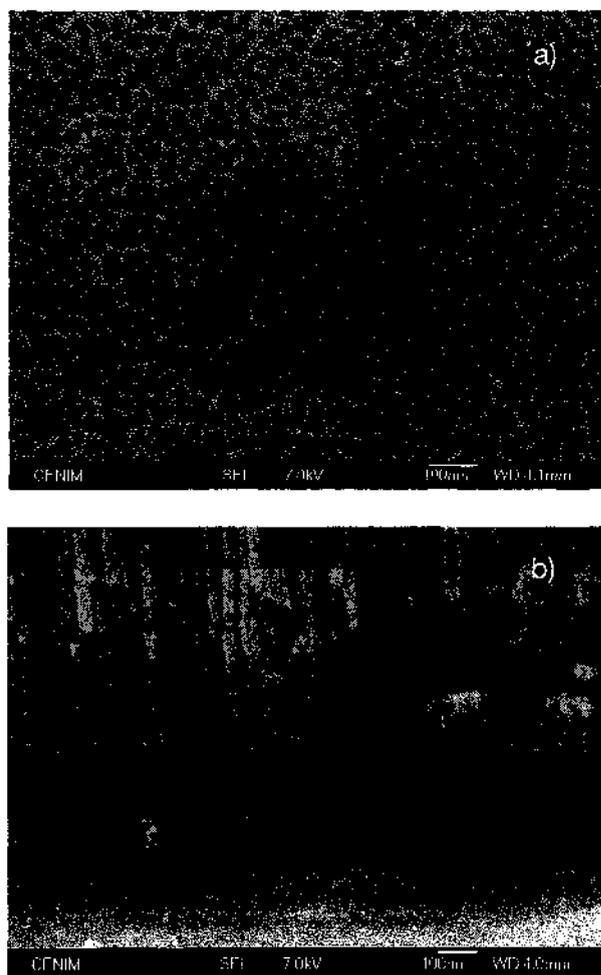


Figure 6. Micrografías electrónicas de barrido del recubrimiento anódico sin sellar: a) en una sección paralela al plano de la superficie (x 100K); y b) en una sección longitudinal en la zona adyacente a la capa barrera (x 80K).

Figure 6. Micrographs obtained by SEM of unsealed anodic film: a) section parallel to surface plane (x 100K); and b) cross section of the coating in adjacent zone to barrier layer (x 80K).

riato por ejemplo, con ganancias de masa muy parecidas a las determinadas durante el sellado y, prácticamente proporcionales al espesor de capa. Las cosas suceden, pues, como cabría esperar de un lento proceso de autosellado, que se inicia con la saturación de los poros, inicialmente vacíos (Fig. 6). En ambientes de reducida humedad relativa, como Madrid o El Pardo, los procesos de autosellado se dificultan, demorándose hasta que se produce una climatología favorable, ya que el paso del tiempo no destruye la capacidad de absorción de los anodizados sin sellar (Fig. 2). Curiosamente, en la estación de Júbany, en la Antártida Argentina, a pesar de su elevada HR ambiental, los resultados gravimétricos son similares a los de Madrid,

induciendo a pensar que la humedad superficial, transformada en hielo, no penetra en el interior de los poros.

Por otras técnicas, como la EIE (Fig. 3), o los ensayos normalizados de control de calidad (Fig. 5), se puede llegar, también, a conclusiones similares: la verificación de un lento autosellado natural<sup>[1 y 6-7]</sup>. Aquí sólo se quiere resaltar que el auto-sellado tiene lugar en todo tipo de atmósferas, aunque con cinéticas muy diferentes, lentas en los ambientes secos, como el de la estación de El Pardo y, mucho más rápidas en ambientes de elevada humedad relativa, como en el de Lima<sup>[14]</sup>, en los que se determinan diagramas típicos de un buen sellado, ya a los 10 meses de exposición (Fig. 3), que revelan un incremento continuado de la resistencia de la capa porosa (de la calidad de los anodizados) con el proceso de autosellado-envejecimiento de los recubrimientos anódicos (Fig. 4).

Quiere resaltarse que, de acuerdo a la evolución con el tiempo de todos los índices cuantitativos utilizados en la caracterización de las capas anódicas, ya sea el aumento de  $R_p$ <sup>[1]</sup> o la disminución de la admitancia a 1 kHz<sup>[14]</sup>, por ejemplo (Figs. 4 y 5), la calidad de las mismas, a diferencia de los que sucede con cualquier otro tipo de recubrimiento protector, aumenta con el envejecimiento.

## 5. CONCLUSIONES

- La capa porosa del aluminio anodizado sin sellar sufre, a temperatura ambiente, un lento proceso de autosellado, tanto más rápidamente cuanto mayores sean las precipitaciones y humedad relativa ambiental.
- Por encima de un umbral crítico, no bien definido, de espesores de anodizado, se completa el proceso de autosellado antes de que aparezcan síntomas de corrosión, incluso en las atmósferas más agresivas.
- Con un tiempo suficiente de autosellado se pasa, en todo tipo de atmósferas, de diagramas de impedancia característicos de anodizados sin sellar a los típicos de los anodizados correctamente sellados.
- Todos los índices de calidad de las capas anódicas sin sellar mejoran con el autosellado-envejecimiento, llegando a superarse los requisitos de calidad de sellado establecidos industrialmente.
- La capacidad de autosellado no se pierde con el tiempo y puede completarse en varios períodos de humectación muy distanciados entre sí.

## 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) coordinadores en sus respectivos países del Proyecto PATINA, la exposición de los materiales en sus estaciones de ensayo, así como a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación parcial de las investigaciones.

## REFERENCIAS

- [1] J.A. GONZÁLEZ, V. LÓPEZ, E. OTERO and A. BAUTISTA, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 984-990.
- [2] S. WERNICK, R. PINNER and P. SHEASBY, *The Surface Treatments of Aluminium and its Alloys*, 5th ed., ASM International and Finishing Publications Ltd., Metals Park, Ohio, USA, 1987, pp. 773-856.
- [3] R. LIZARBE, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Coordinador J.A. GONZÁLEZ. Ed. CSIC, Madrid, España, 1984, pp. 461-484.
- [4] R.C. SPOONER, *Plating* 57 (1970) 817-823.
- [5] R.C. SPOONER, *Finishing of Aluminium*, Ed. Reinhold Publ. Corp., 1963, pp. 127-160.
- [6] R. LIZARBE, J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO and V. LÓPEZ, *Aluminium* 69 (1993) 548-552.
- [7] J.A. GONZÁLEZ, M. MORCILLO, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ, A. BAUTISTA and E. OTERO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2003) 110-115.
- [8] J.A. GONZÁLEZ y Col., *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica*. Parte II: Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Red Temática PÁTINA, XV.D/CYTED. Eds. M. Morcillo, E. Almeida, F. Fragata y Z. Panosian, Madrid, España, 2002, pp. 495-522.
- [9] J.A. GONZÁLEZ, M. MORCILLO, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ, and E. OTERO, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 225-234.
- [10] V. LÓPEZ, J. A. GONZÁLEZ, E. OTERO, E. ESCUDERO and M. MORCILLO, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 235-244.
- [11] J.A. GONZÁLEZ, E. ESCUDERO, V. LÓPEZ, J. SIMANCAS y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid*, 40 (2004) 259-269.
- [12] V. LÓPEZ, E. ESCUDERO, J. A. GONZÁLEZ, E. OTERO y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 270-279.
- [13] Norma ISO 9223, *Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification* (1992).
- [14] Norma UNE-EN 12373-5, *Aluminio y aleaciones de aluminio. Anodización. Parte 5: Evaluación de la calidad del sellado de los recubrimientos anódicos de óxido mediante la medida de la admitancia* (1999).
- [15] E. ESCUDERO, Tesis Doctoral, UCM, Facultad de Ciencias Químicas, Mayo de 2004.