

Planta piloto para la docencia del proceso de anodizado y coloreado del aluminio.

Sergio Castillo y Peregrin V. Olcina.

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias Químicas
Universitat de València. Burjassot (Valencia, España)

RESUMEN

Se presenta en este artículo la instalación de una sencilla planta piloto para, con los medios propios de un laboratorio de prácticas de Química Física (Electroquímica) y muy poco gasto, poder realizar diversas experiencias de tratamiento de superficies de aluminio: limpieza, pulido, anodizado y coloreado. Así mismo, el control de los resultados obtenidos en función del tiempo, temperatura, densidad de corriente, etc.

SUMMARY.-

This article presents a simple and cheap pilot plant installation for the Physical Chemistry Laboratory measurements (Electrochemistry). Various experiments concerning the aluminum surface treatments could be done: cleaning, polishing, anodizing and colouring. Furthermore, controlling the required results as a function of time, temperature, current density, etc. can be achieved by the proposed pilot plant.

1.- Introducción.-

El motivo de la realización de este trabajo ha sido el considerar la importancia que hoy en día tiene el uso del aluminio anodizado en toda la carpintería metálica y, sin embargo, que no se le de su debida exposición en los cursos de la carrera de Químicas.

Se ha proyectado como una práctica a realizar en el laboratorio de Electroquímica. Se consigue por la colaboración de, al menos, tres alumnos o parejas (según la cantidad o la forma de trabajo). Así, la duración es de cuatro semanas, a razón de tres tardes por semana.

Hemos construido una pequeña planta piloto, buscando la similitud con la industrial, pero procurando utilizar los medios y materiales comunes en cualquier laboratorio. Quizá hemos necesitado algún equipo de medida del color que no se tiene habitualmente, pero siempre es posible acudir un día, con todas las muestras, a otro departamento o industria amiga y hacer las medidas necesarias en breves momentos, pues están standarizadas.

2.- Procesos a seguir.-

En primer lugar debe hacerse un tratamiento previo de la superficie del aluminio, para eliminar productos de oxidación o disimular defectos que pueden influir en la calidad del producto final. Se puede realizar mediante un DECAPADO QUIMICO, con disoluciones más o menos agresivas, o bien MECANICAMENTE, con ayuda de abrasivos y lubricantes, siendo entonces necesario un PREDESENGRASE antes de pulir o satinar la superficie que queremos anodizar, pues en caso contrario la grasa impediría el correcto pulido. Este se consigue, bien por ESMERILADO MECANICO (que requerirá un nuevo desengrasado), o bien por PULIDO ELECTROQUIMICO. Después de bien enjuagadas, para eliminar cualquier resto de

partículas o productos químicos, las piezas están preparadas para ser ANODIZADAS y en su caso COLOREADAS. El proceso finaliza con un SELLADO y un CONTROL DE CALIDAD sobre el producto acabado.

3.- Material utilizado.-

3.1.- Pulido mecánico.-

Pulidora eléctrica con discos de tela cosida, cuyos bordes se tratan con una pasta compuesta por alúmina y aceite. También se usan papeles de lija de diversos granos.

3.2.- Cubas electrolíticas.-

En un principio fueron vasos de precipitados pero, debido a su forma cilíndrica, modificaban la distribución del campo eléctrico, impidiendo la formación homogénea de la capa de óxido, lo que se detecta al colorear la pieza. Por esta razón decidimos el uso de cubetas prismáticas de metacrilato. En la Fig. 1 se representa el esquema de la misma,

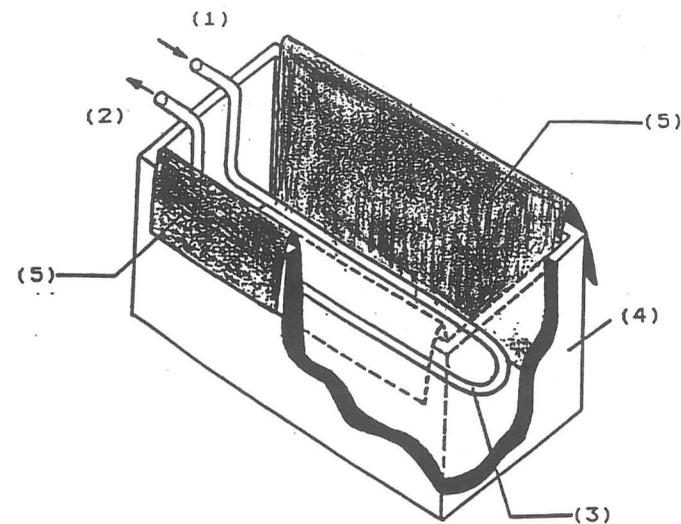


Figura 1.- Diseño de la cuba utilizada en el anodizado.

donde los numeros indican: (1) Toma de entrada del agua de refrigeración. (2) Salida del agua de refrigeración. (3) Tubo de vidrio de refrigeración (estabilizador de la temperatura). (4) Recipiente de metacrilato. (5) Placas de plomo (cátodos).

3.3.- Electrodos.-

Despues de probar distintos materiales que actuen de cátodo, como cobre y carbón, decidimos usar dos placas de plomo enfrentadas, ajustadas perfectamente sobre las dos paredes mayores de la cuba, con lo que conseguimos una distribución uniforme de la corriente. Los ánodos son las mismas piezas a anodizar, que, en numero de tres para efectos estadísticos de operación, se introducen suspendidas en un bastidor conectado al polo positivo del generador.

3.4.- Agitación.-

Es preferible una agitación suave, conseguida mediante un agitador magnético en el fondo de la cubeta, o bien mediante un pequeño motor que produce un ligero balanceo del bastidor que sujeta las piezas de aluminio que estamos tratando.

3.5.- Regulación de temperatura.-

Detectada la temperatura mediante un termómetro introducido en la disolución, y para evitar el ascenso de la misma, lo que ocurre normalmente durante el proceso de anodizado debido al paso de la corriente eléctrica por la solución, se dispone un sistema de refrigeración constituido por un tubo de vidrio plegado en toda la extensión de la base de la cuba, por el que circula agua fria a caudal regulado.

3.6.- Medida de impedancias.-

Los espesores se calculan en función de la impedancia que ofrece la capa de óxido al paso de la corriente eléctrica alterna. Para ello hemos construido una célula formada por dos láminas de metacrilato que, unidas por cuatro muelles, comprimen un tubo de plástico que ajusta perfectamente (con un área conocida) sobre la superficie del aluminio anodizado. En su interior introducimos una solución de NaCl al 3 %, realizando el contacto eléctrico mediante un electrodo de platino conectado a uno de los bornes del generador de corriente alterna. El aluminio metal cierra el circuito. Se aplican diversas tensiones entre ambos electrodos, midiendo, por tanto, distintas intensidades, lo que permite calcular así el valor medio de las impedancias, que se tabulan frente a espesores determinados por técnicas destructivas o que requieran probetas de forma o tamaño muy específico. En la figura 2 se presenta el diseño de la célula.

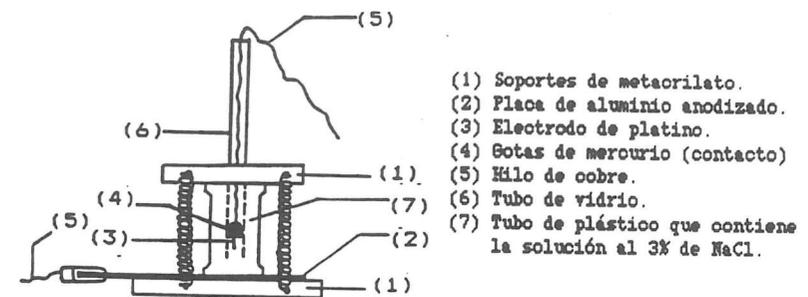


Figura 2.- Dispositivo para el estudio de impedancias

3.7.- Fuentes de corriente eléctrica.-

La corriente continua se alimentó con un equipo SBS, que dispone de un voltímetro con escala dividida entre 0 y 10 V, y un

amperímetro que permite lecturas de 0 a 10 A, aunque es preferible la utilización de otros instrumentos más sensibles, conectados en los puntos de utilización.

Para los casos de uso de corriente alterna (coloreado y medida de impedancias) es mejor utilizar un simple transformador de múltiples salidas.

Por ejemplo, hay en el mercado uno que teniendo entrada a 125 y 220 V y salidas de 3, 6, 9, 12, 15, 18 y 24 V, es muy económico. Hacer las conexiones y sus correspondientes medidas de voltaje e intensidad es sumamente sencillo.

3.8.- Sellado.-

Aunque en la mayoría de los casos hemos utilizado baños a ebullición en medio ambiente, también se comprueba el efecto del sellado mediante el uso de un autoclave marca Handyclave, modelo HP-15, capaz de regular la presión entre 1 y 2 kg/cm².

3.9.- Medidas del color.-

La determinación de la longitud de onda dominante con que se nos presenta el color superficial de las piezas se realiza con un espectrofotómetro Lambda-9 de Perkin Elmer. Pero, para conocer los valores de los parámetros del triestímulo X, Y y Z, utilizamos un colorímetro modelo CR-200 de Minolta. Los valores obtenidos, introducidos en sus correspondientes programas de cálculo, nos han dado los parámetros que pensamos reflejan más fielmente la sensibilidad del ojo humano. Los sistemas utilizados han sido: CIE (Y,x,y), HUNTER (L,a,b), CIE LAB (L*,a*,b*) y L*,C*,H*.

3.10.- Degradación del color.-

Durante varios meses, a lo largo del curso, hemos expuesto al sol las piezas coloreadas, durante 8 horas diarias. Pero posteriormente, con el fin de acelerar sus efectos, instalamos una cámara provista de dos tubos de luz ultravioleta, EYE G8T5, donde mantenemos las probetas de ensayo durante periodos continuados de 72 y 96 horas.

4.- Baños.-

Se utilizan diversos baños, según la finalidad de su aplicación (decapado, desengrase, acabado, anodizado, etc.), siguiendo distintas recetas bibliográficas para poder comparar su bondad. En el apéndice (apartado 7), citamos aquellos que nos han dado mejores resultados, incluyendo algunos comentarios.

5.- Estudios realizados.-

Siendo muchos los factores que afectan al proceso global, tanto del anodizado como del coloreado, hemos probado distintos tratamientos, tipos de baños, temperaturas, etc. a fin de determinar cual o cuales son los que mejor resultados nos podían dar, eligiendo finalmente, para el montaje de la práctica, los más representativos.

Como es lógico, se comienza limpiando la superficie de las probetas (decapado y desengrase), utilizando diversas soluciones, que se citan en los puntos 7.1 y 7.2 del apéndice.

Le sigue un tratamiento de abrillantado o de mateado (ver 7.3) de la citada superficie, antes de proceder al anodizado.

En los casos que se presentan a continuación, si no se indica lo contrario, se ha utilizado para el anodizado un baño con ácido sulfúrico y ácido oxálico con corriente (ver 7.4).

Veamos diversos procesos y sus resultados.

5.1.- Determinación de espesores.-

En los primeros casos hay que determinar el espesor de la capa de anodizado por un método destructivo. El proceso a seguir, representado en la figura 3, es el siguiente:

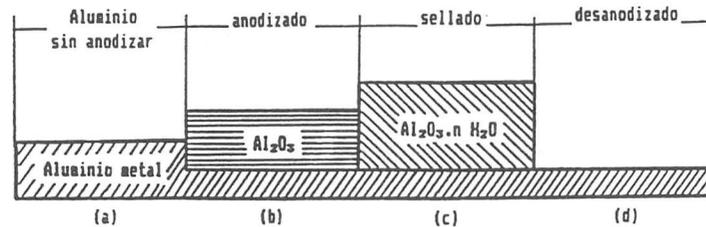


Figura 3.- Determinación del espesor por un método destructivo, gravimétrico.

1.- Se pesa la pieza de aluminio que debe estar perfectamente limpia, antes de introducirla en el baño de anodizado (zona a de la figura).

2.- Se anodiza según las condiciones establecidas. Se enjuaga abundantemente y se seca en estufa a 110° antes de pesar (zona b).

3.- Se sellan los poros, hidratándose la capa oxidada. Se seca en estufa y se pesa (zona c).

4.- Finalmente se destruye la capa de anodizado, introduciendo la pieza en un baño de mezcla sulfocrómica (ver 7.1). Se lava con agua, se seca y se pesa (zona d).

La diferencia de pesadas, para una superficie determinada, nos permite conocer el espesor de la capa de óxido.

Posteriormente, la determinación de los espesores se realizó mediante la medida de impedancias, con la célula y método citado anteriormente (ver 3.6). Al comparar con el método destructivo se obtienen rectas de calibrado como la representada en la figura 4, donde se puede apreciar el aumento lineal de la impedancia con el espesor.

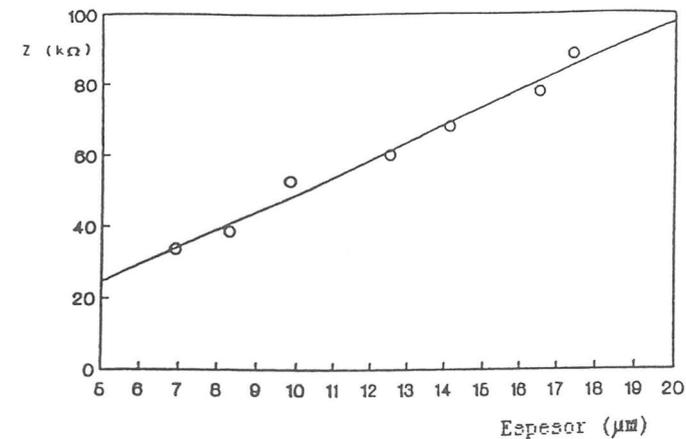


Figura 4.- Variación de la impedancia (Z) con el espesor de la capa de óxido.

5.2.- Estudio del espesor.-

Son muy variados los factores que influyen en el espesor de la capa de óxido, veamos algunos:

5.2.1.- Influencia del baño.-

Presentamos en la figura 5 tan solo la comparación de dos de los baños de anodizado mas simples, pero que han dado los mejores rendimientos. Son los baños de sulfúrico y de sulfúrico con ác.oxálico (ver apendice 7.4).

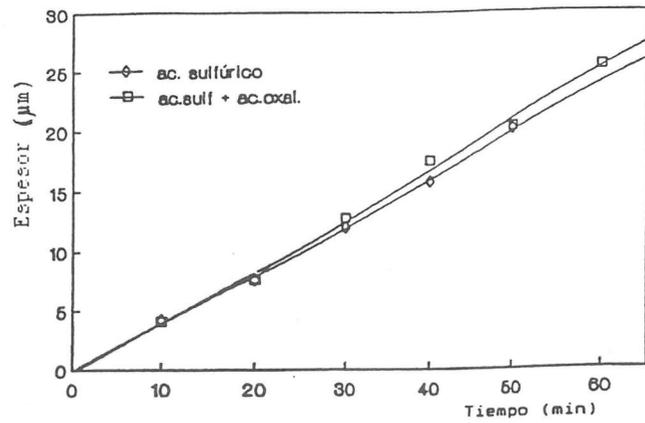


Figura 5.- Comparación de los espesores conseguidos, bajo las mismas condiciones físicas, con el baño de ác.sulfúrico y el de su mezcla con ác.oxálico.

Se puede observar en ambos casos el crecimiento lineal de la capa anódica con la duración del tratamiento. El menor rendimiento de la solución sulfúrica se debe al hecho de que el medio disuelve tanto el aluminio como el producto oxidado, si no se tienen las debidas precauciones. Sin embargo, la adición de un 5 % de ácido oxálico disminuye la solubilidad del óxido, permite rebajar la concentración del sulfúrico a menos del 10 %, y también trabajar a temperaturas superiores a los 25°C, lo que nos evita el tener que enfriar en los procesos realizados durante casi medio año, dada la benignidad de nuestro clima.

5.2.2.-Influencia del tiempo y la temperatura.-

Como podemos observar en la figura 6, el espesor de la capa de óxido aumenta con el tiempo, en forma lineal cuando se mantiene la temperatura entre 20 y 25°C.

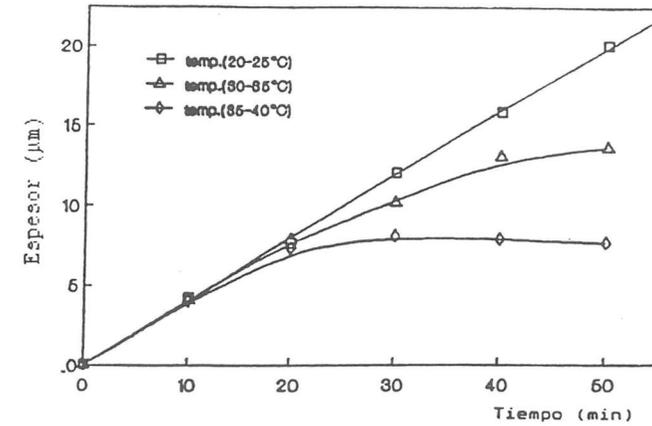


Figura 6.- Variación del espesor de la capa de óxido con el tiempo de exposición, para distintas temperaturas del baño de anodizado.

Pero cuando se eleva ésta, el incremento de espesor va disminuyendo, hasta el extremo de que para valores superiores a los 35°C se mantiene constante a partir de la media hora, bien sea por sellarse los poros y no permitir que prosiga la oxidación, o bien debido a pérdidas por disolución.

5.2.3.- Influencia de la densidad de corriente.-

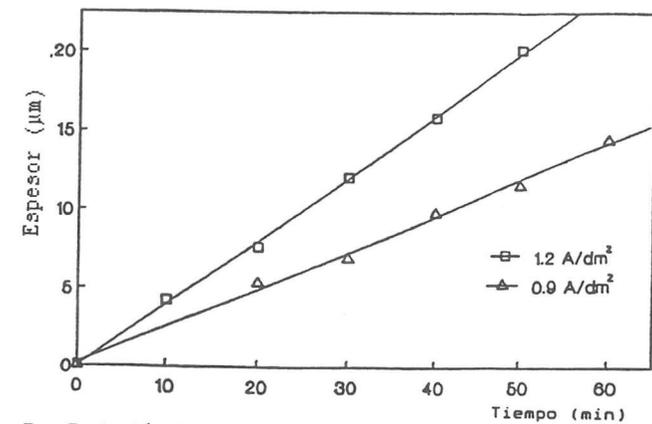


Figura 7.- Variación del espesor con el tiempo de exposición para distintas densidades de corriente aplicadas.

En la figura 7 se ha representado la variación del espesor de la capa de anodizado con distintos tiempos, pero manteniendo la temperatura a 20°C, para dos densidades de corriente diferentes. Se puede comprobar el crecimiento lineal del espesor, resultando mayor a mayores intensidades.

5.3.- Aluminio consumido durante el anodizado.-

El método de medida destructivo nos permite conocer también la capa de aluminio consumido para la formación del óxido, lo que aplicamos para la determinación de la pérdida de material en la pieza a anodizar, y relacionarlo con su riqueza en el baño (y sus posibles consecuencias en el rendimiento del mismo).

5.3.1.- Influencia del baño.-

Utilizando las mismas condiciones correspondientes a los baños de anodizado sulfúrico del apartado 5.2.1, mostramos la figura 8, donde, frente a un crecimiento lineal del consumo del metal en ambos casos, es lógicamente mayor la pérdida de aluminio para el baño sin oxálico.

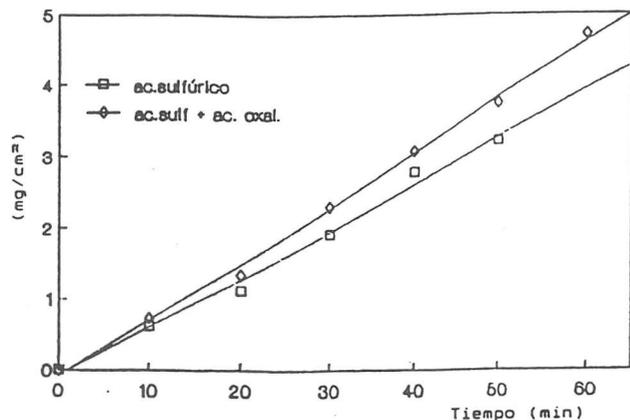


Figura 8.- Comparación de la masa total de aluminio consumido por unidad de superficie, según los métodos de anodizado citados.

5.3.2.- Influencia de la temperatura.-

En la figura 9 se representa el consumo de aluminio por unidad de superficie en función del tiempo de anodizado, pudiéndose observar como resulta ser mayor, cuanto más elevada sea la temperatura, aunque sean menores los espesores conseguidos (ver fig. 6), siendo esto debido a la pérdida por solubilidad de los productos formados.

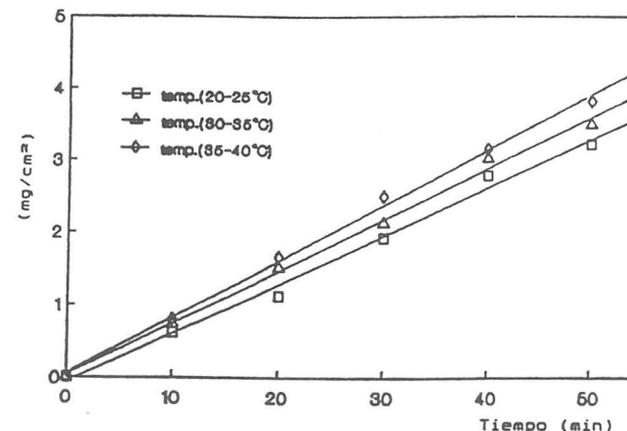


Figura 9.- Variación de la masa total de aluminio consumido por unidad de superficie, frente al tiempo de exposición, a distintas temperaturas.

5.3.3.- Influencia de la densidad de corriente.-

Por otra parte la densidad de corriente, al influir en la mayor formación de espesor de capa anodizada (ver fig.7), también lo hace en el consumo de aluminio metal, tal como se demuestra en los resultados presentados en la figura 10.

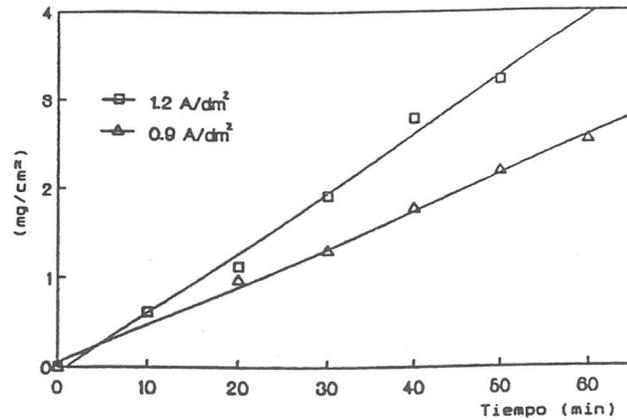


Figura 10.- Variación de la masa total de aluminio consumido por unidad de superficie, en función del tiempo de exposición y de la densidad de corriente.

5.4.- Sellado.-

La calidad del sellado depende del tiempo que se mantienen las piezas en el baño, y también de la temperatura. Cuando se utiliza agua caliente, próxima a la ebullición, se logra buenos resultados sumergiendo las piezas a razón de 2 minutos por micra de espesor. Ese tiempo se reduce a la mitad cuando se emplea el autoclave a 2 Kg/cm² de presión.

La calidad del sellado se comprueba en las piezas coloreadas, como veremos después, y también por la medida del carácter aislante de la capa de óxido. Así, las piezas selladas con agua caliente sólo presentan un carácter semiaislante, pues al realizar la medida de impedancias se encuentra, para capas de espesores medios de 15 µm., una tensión de ruptura que oscila entre 12 y 15 V.c.a.

Las mismas pruebas realizadas sobre piezas selladas en autoclave demuestran la formación de una capa mas compacta y aislante para el mismo espesor, estando comprendidas las tensiones de ruptura entre 20 y 24 V.c.a. Valores muy similares a las piezas comerciales.

5.5.- Carácter protector del óxido -

Siendo que sabemos determinar la cantidad de óxido formado por unidad de superficie y también el aluminio consumido, se puede calcular el factor R del carácter protector, según la regla de Pilling-Betworth, para distintas condiciones de trabajo. Así:

5.5.1.- Influencia del baño.-

En la figura 11 se presenta la variación del factor R de Pilling-Betworth para los dos baños sulfúricos, uno de ellos con adición de ácido oxálico.

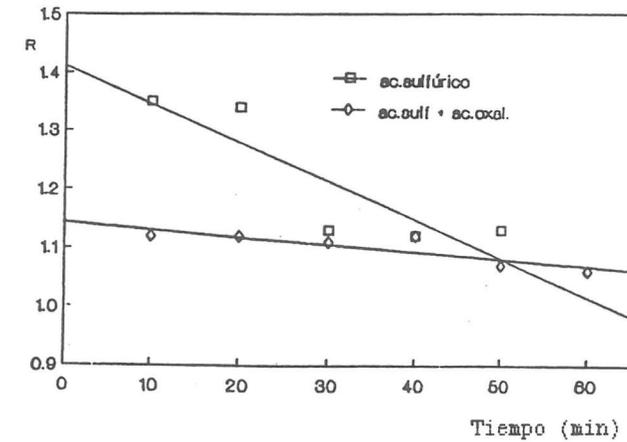


Figura 11.- Comparación del carácter protector en ambos métodos de anodizado, frente a la duración del tratamiento.

Se puede observar la notable disminución del carácter protector ante la solución sulfúrica con el tiempo de tratamiento, habida cuenta la acción disolvente que produce en el hidróxido formado. Sin embargo, es muy pequeña la pendiente que presenta la recta de valores de R cuando el baño posee una adición de ácido oxálico, ya que éste hace disminuir la solubilidad.

5.5.2.- Influencia de la temperatura.-

Veamos en la figura 12, para un anodizado con H_2SO_4 , como disminuye el caracter protectivo de la capa de Al_2O_3 al aumentar la duraci3n del proceso, con mayor intensidad cuanto m3s elevada es la temperatura, motivado por la mayor solubilidad en caliente del hidr3xido que se va formando.

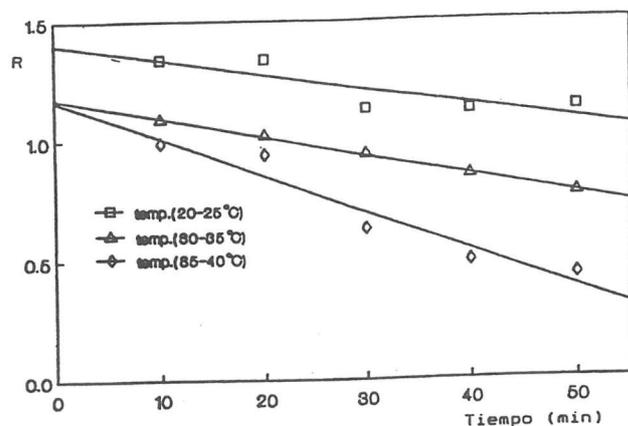


Figura 12.- Variaci3n del factor R con la temperatura y el tiempo de exposici3n.

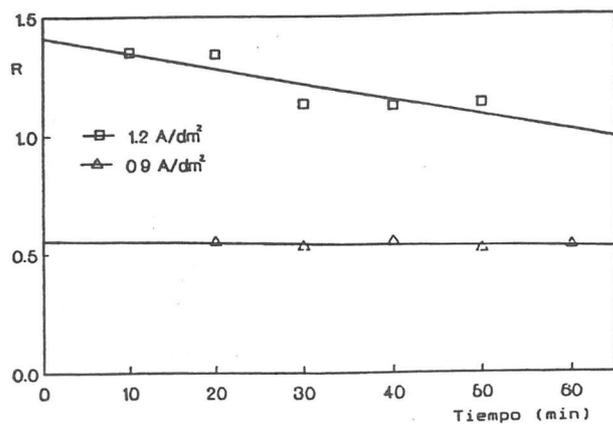


Figura 13.-Variaci3n del caracter protectivo con la densidad de corriente y el tiempo.

5.5.3.- Influencia de la densidad de corriente.-

Mientras que, a valores mayores de la densidad de corriente el caracter protectivo del Al_2O_3 disminuye con la duraci3n del proceso, a valores menores se mantiene practicamente constante (Figura 13), aunque manifiestando, en general, un menor indice de protectividad.

5.6.- Estudio del sellado y degradaci3n del color.-

Esta parte del trabajo tiene dos vertientes. Por un lado comprobar las distintas recetas y m3todos que facilita la bibliograf3a. y por otro hacer un estudio de la perdida o modificaci3n del color con el tiempo, que podr3 ser debida a deficiencias del sellado o bien a un envejecimiento fotoquimico.

El estudio de la calidad del sellado se hace por inmersi3n en agua, agitada a temperatura ambiente mediante un ba3o ultras3nico, en periodos de tiempo sucesivos (para evitar su calentamiento) que superan las 50 horas. Midiendo las coordenadas crom3ticas de las piezas te3idas, antes y despues del tratamiento, comprobaremos la estanqueidad del sellado.

5.6.1.- Resultados en el sellado y color.-

Se han utilizado piezas, anodizadas previamente, con un espesor medio de Al_2O_3 de 15 μm , obtenido con ba3os de mezcla de H_2SO_4 y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Las piezas coloreadas por inmersi3n y selladas con agua caliente pierden mas del 50% de su color ante el tratamiento en ba3o ultras3nico de 50 horas. Las coloreadas electroliticamente pierden tan solo un 20%. En el caso del sellado en autoclave no se aprecian las modificaciones del color, tras el tratamiento en el ba3o con ultrasonidos, si no es con el uso del colorimetro.

Por otra parte, las piezas coloreadas por inmersión, independientemente del tipo de sellado utilizado, se decoloran notablemente por exposición directa al sol, no así las coloreadas electrolíticamente, que deben someterse a iluminación con lámparas ultravioleta. Este hecho se ha demostrado tanto con los espectros de reflectancia como en la variación de las coordenadas cromáticas.

Los colores azules pierden intensidad, tornándose más pálidos. También pierden pureza los dorados y los rojos, aumentando la longitud de onda dominante hacia tonos más amarillentos o rojizos respectivamente, no siendo observables estos cambios a simple vista en la mayoría de los casos.

Tabla I.- Valores del matiz y la saturación para los colores dorado y rojo, obtenidos a distintos potenciales.

Color	Potencial (V)	Pureza del color (%)	Longitud de onda (nm)
DORADO	6	26.2	572
	9	33.5	574
	12	39.1	574
Comercial	—	39.1	574.6
ROJO	6	19.0	595.5
	9	22.1	596.4
	12	28.4	596.7
	15	36.8	592.8
Comercial	—	34.9	598.9

En la **Tabla I**, se presentan los resultados para dos colores, uno dorado y otro rojo, comparando el matiz y pureza obtenidos frente a los comerciales. La duración de cada proceso fue de 10 minutos. Se puede observar como aumenta la pureza del color frente al potencial aplicado sin que se modifique notablemente la longitud de onda dominante. Para potenciales mayores aparecen irregulari-

dades por rotura de la capa de óxido, mientras que no se ha conseguido colorear con menos de 6 V.

Tabla II.- Variación de las coordenadas cromáticas para un color rojo obtenido electrolíticamente a 15 V, pero a tiempos distintos.

Tiempo	L*	a*	b*
5	43.54	19.77	13.94
10	27.02	13.31	5.14
15	29.05	4.97	2.26
comercial	30.94	19.79	8.97

En la **Tabla II** se hace el estudio de la variación de las coordenadas cromáticas, para el mismo color rojo citado en la **Tabla I** obtenido a 15 V, en función del tiempo de tratamiento electroquímico. Aunque el color parece ser el mismo, los valores de L*, a* y b* obtenidos nos demuestran la variación, tanto del cromatismo como de la pureza, que puede influir en la durabilidad del matiz con el tiempo y la iluminación. La comparación con el producto comercial nos indica que no deben sobrepasarse los 10 minutos de tratamiento.

Finalmente, en la **Tabla III**, se presenta el efecto de envejecimiento del color de dos de las piezas citadas en la **Tabla I**, comparando los datos iniciales con los obtenidos después de haber estado 72 horas expuestas a las radiaciones ultravioleta. Además del corrimiento hacia longitudes de onda más larga, podemos observar, por la variación del valor de L*, como la luminosidad de las piezas doradas aumenta (aumenta el componente blanco), mientras que en el caso de las rojizas se oscurecen, por aumentar el componente negro.

Tabla III.- Variación de las coordenadas cromáticas de piezas coloreadas electrolíticamente, tras estar expuestas 72 horas a rayos UV.

Color	Espectro	L*	a*	b*	Pureza del color (I)	Longitud de onda (nm)
DORADO	antes (b)	72.97	0.30	29.00	39.1	574.0
	despues (c)	73.66	-1.25	24.56	36.7	574.4
	Comercial (a)	75.69	-0.56	28.07	39.1	574.6
ROJO	antes (b)	27.02	13.32	5.13	28.4	596.7
	despues (c)	26.59	13.48	4.39	23.9	599.0
	Comercial (a)	30.95	19.80	8.95	34.9	598.9

6.- Conclusiones generales.-

La planta piloto conseguida es sencilla y económica, permitiendo realizar experiencias de anodizado y coloreado del aluminio, controlando temperatura, pH, espesores, sellado, color, tensión y densidad de corriente, etc., con técnicas al alcance de cualquier laboratorio de prácticas.

La duración de las experiencias, dependiendo de su repetición estadística, está comprendida entre seis y ocho sesiones de tres horas cada una.

Aunque se incluyen comentarios sobre los resultados en cada proceso, es conveniente insistir que: se recomienda el anodizado con ácido sulfúrico y ácido oxálico, el sellado en autoclave y la coloración con paso de corriente, con potenciales aplicados entre 6 y 15 V.

7.- Apéndice (baños recomendados).-

Se relacionan y comentan en este apéndice algunos de los baños que mejores resultados han dado para las distintas aplicaciones, indicando su procedencia bibliográfica:

7.1.- **Decapado.**- Para eliminar las capas de óxido o depósitos de sales formados en posibles procesos anteriores

El mas simple (2): Acido nítrico..... 50 %
Temperatura..... ambiente

Aunque la adición del 1% de ácido fluorhídrico (1) inhibe notablememnte la disolución del aluminio por el ac. nítrico, sin embargo la pieza adquiere una tonalidad blanquecina.

Tambien según la obra de Massuet(2), hemos utilizado el baño:

Acido crómico.....150 g/l
Acido sulfúrico..... 30 g/l
Tiempo de inmersión..... 2-5 min.
Temperatura..... ambiente.

en el cual el ácido crómico actua como inhibidor del ataque del sulfúrico sobre la superficie del aluminio, que presenta un aspecto claro y brillante.

7.2.- **Desengrase.**- Se utilizan para eliminar la grasa y suciedad acumulada durante el almacenaje o los tratamientos mecánicos, pudiendo actuar por disolución (con acetona, calentando ligeramente), por saponificación, o por aceleración electródica

Nos han dado buenos resultados dos baños de tratamiento:

químico a) Ver(8) Carbonato sódico..... 25 g/l
Fosfato trisódico..... 25 g/l
Detergente..... 2 %
Temperatura..... 60-80°C
Tiempo..... 5 minutos
b) Ver (2) Hidróxido sódico.....5-10 %
Metasilicato sódico..... 1 %
Temperatura..... 70°C
Tiempo..... < 30 segundos

Y finalmente para el tratamiento electrolítico, ver (2. 7), preferimos el baño a), anterior, con las condiciones de:

- Tensión6-8 V
- Densidad de corriente.....5 A/dm²
- Tiempo< 2 minutos
- Anodos.....acero inox.
- Temperatura.....20-35°C

7.3.- Para acabados decorativos.- Con ellos modificamos el estado inicial de la superficie metálica, mateandola o abriglantandola.

a) Mateado, ver (2) y (3).

- Hidróxido sodico.....5-10 % modifica resultados
- Temperatura.....70°C
- Tiempo.....< 5 minutos.

b) Abriglantado, ver (2).

- Acido fosfórico.....48 % en volumen.
- Acido nítrico.....31 % en volumen
- Acido sulfúrico.....21 % en volumen
- Acetato de cobre.....1 %
- Temperatura.....110°C
- Tiempo.....hasta un minuto.

También nos ha dado buen resultado la solución alcalina del método Brytal (con paso de corriente), debido al carácter anfótero del aluminio.

- Carbonato sodico anhidro.....15 %
- Fosfato trisodico anhidro.....5 %
- Temperatura70-90°C
- Densidad de corriente3-4 A/dm²
- Tiempo1 a 10 minutos.

7.4.- Anodizado.- Son aquellos con los que producimos la oxidación forzada de la superficie, bien sin corriente, o bien con corriente continua, obteniendo de esta forma capas de mayor espesor y dureza.

a) Muy sencillo (1) consiste en introducirlo en agua destilada a la temperatura de 95°C durante tiempos que varían según las condiciones deseadas.

b) Los mejores resultados los obtenemos con métodos electroquímicos, bien con ácido sulfúrico o con la mezcla de oxálico y sulfúrico:

b,1) Con ácido sulfúrico, ver (1,8):

- Ac. sulfúrico.....10 - 15 % (vol.)
- Temperatura.....20-25°C
- Densidad de corriente.....1 a 1.6 A/dm²
- Voltaje.....12 - 16 V
- Velocidad de oxidación.....0,4 micras/segundo
- Cátodos.....plomo

b,2) Con adición de ácido oxálico (1 y 4):

- Ac. sulfúrico.....7 - 10 % (vol.)
- Ac oxálico.....5 %
- Temperatura.....20-40°C
- Densidad de corriente.....1 - 1.5 A/dm²
- Cátodos.....plomo

los comentarios a estos baños se han hecho en el apartado 5.2 1.

7.5.- Coloreado.- Son baños con sustancias colorantes o pigmentos, que reaccionan con el óxido o se absorben en él, depositándose en el fondo de los poros con ayuda de débiles corrientes alternas.

Para el coloreado por inmersión se precisan unas condiciones generales:

- Temperatura..... 60°C
- Tiempo..... 10 a 15 minutos
- pH..... 3,5 a 7,5
- Concentración del colorante para obtener
 - color pálido..... 0.3 a 1.5 g/l
 - color intenso..... 3 a 6 g/l
 - color oscuro..... 9 a 12 g/l.

Algunos de los colores se han obtenido con las siguientes mezclas:

- Amarillo.- Bicarbonato potásico con acetato de plomo.
- Bronce.- Acetato de cobalto con permanganato potásico
- Negro - Acetato de Cu, Ni ó Co y sulfato amónico
- Azul.- Ferrocianuro potásico y sulfato férrico.

En el caso del coloreado electrolítico citaremos:

Bronce a negro, dependiendo de la tensión aplicada y el tiempo de exposición, se consigue con:

- Sulfato de estaño (II)..... 16 g/l
- Acido sulfúrico..... 14 g/l.
- Temperatura..... ambiente
- Densidad de corriente..... 0.2-0.5 A/dm²

Oro, por depositarse óxido de manganeso en el fondo de los poros

- Permanganato potásico..... 4 g/l
- Acido sulfúrico..... 15 g/l
- Temperatura..... ambiente
- Tiempo..... 10 minutos
- Voltaje..... 12 V c.a.
- Densidad de corriente..... 0,24 A/dm²

- Color rojo: Sulfato de cobre..... 15 g/l
- Acido sulfurico..... 15 g/l
- Temperatura..... ambiente
- Tiempo..... 10 minutos
- Voltaje..... 15 V c.a.
- Densidad de corriente..... 0,42 A/dm²

la adición de un 1 % de sacarosa permite obtener colores mas uniformes.

7.6.- Sellado.- Para cerrar los poros, lo que se consigue por efecto de la hidratación del óxido, protegiendo de esta forma el trabajo realizado anteriormente.

Aunque se consiguen muy buenos resultados con soluciones de sales inorgánicas (2 y 4) en cuanto al sellado y protección a la corrosión, tienen el inconveniente de dejar una ligera coloración que perjudica al acabado. Por eso hemos preferido sellar con agua destilada en caliente, ligeramente acidificada.

Condiciones: Agua destilada

- Temperatura..... 95 a 100°C
- Tiempo de inmersión..... 2 minutos/micra
- pH..... 5,5 a 6,5
- Corrector del pH..... ác. acético

Bibliografía.-

- (1) Vargel, C. "El comportamiento del aluminio y sus aleaciones" Ediciones URMO, Bilbao (1981).
- (2) Massuet Grau, V. "Anodizado y coloreado del aluminio y sus aleaciones". Editorial CEDEL (3ª edición), Barcelona (1968).
- (3) Llorca, F. "Anodizado y coloración del aluminio". Edit. CEDEL, Barcelona (1966).
- (4) "La oxidación anódica del aluminio" (Versión española debidamente autorizada del "Canning Handbook on Electroplating" (21 edición). Edit. CEDEL, Barcelona (1973).
- (5) Griffini, D. "Esmerilado y pulido mecánico del aluminio y sus aleaciones". Edit. CEDEL. Barcelona (1964).
- (6) Qualanod Internacional, "Directrices relativas a la marca de CALIDAD EWAA/EURAS para película anódica sobre aluminio extruido o laminado destinado a arquitectura". ASESAN (1983).
- (7) Lloret Boscá, G. "Tratamientos de preparación previa: tipos, aditivos y condicionantes". AIMEE, Valencia (1988).
- (8) Pérez Prieto, C. "Depósitos electrolíticos sobre aluminio" Edit. CEDEL, Barcelona (1964).

(Accepted, 24 April 1992)

Digital Simulation of Cyclic Voltammetry - Influence of the Space Discretization Technique

M. AMÉLIA N.D.A. LEMOS, ARMANDO J.L. POMBEIRO
Centro de Química Estrutural
Complexo I
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex
Portugal

ABSTRACT. The application of unequal space grid discretization to the solution of the diffusion equations in cyclic voltammetry by the line method (semi-discretization) is subjected to a preliminary analysis. It is shown that a carefully chosen exponentially expanding space grid can improve the accuracy of digital simulations by this method, although a significant improvement is only obtained for moderate values of the expanding parameter (larger values for this parameter result in performance degradation).

1. Introduction

Digital simulation techniques have been gaining popularity, even among experimental chemists, due to the current availability of inexpensive and fast computation means. The development of new programming techniques, leading to user-friendly programs, is also favouring the widespread use of digital simulation.

Electrochemistry, and in particular cyclic voltammetry, has been a very active field for digital simulation, and the quest for an "universally efficient" method still attracts a lot of attention.

In the present work we are concerned with the space discretization technique, and its effect on the accuracy of the computed voltammograms. The interest of this type of investigation has already been recognized by Britz [1] who suggested that it would be worthwhile to study the improvement of the space discretization, in order to make the