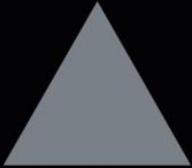


2020-2021  
ENTREGABLE



# Proyecto "T-WEAR"

**DESARROLLO DE CAPAS ANODICAS AVANZADAS RESISTENTES AL DES-  
GASTE BAJO ALTA TEMPERATURA**

## ENTREGABLE:

**Entregable 6.1. Informe final de resultados globales.**

**Informe resumen final que sirva de exposición alcanzada durante  
todas las anualidades. Se describen los resultados más significantes.**

Número de proyecto: 22000058

Expediente: IMDEEA/2020/31

Duración: Del 01/07/2020 al 30/09/2021

Coordinado en AIDIMME por: NIÑEROLA GONZALEZ, RUBEN

Línea de I+D: **SUPERFICIES MODIFICADAS**



**GENERALITAT  
VALENCIANA**

**IVACE**  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



**UNIÓN EUROPEA**  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional

*Una manera de hacer Europa*

"Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,  
dentro del Programa Operativo FEDER  
de la Comunitat Valenciana 2014 - 2020"

# ÍNDICE

---

## Contenido

<b>1</b>	<b>Procedimiento</b> .....	<b>5</b>
1.1	Proceso de aplicación de capas anódicas. Proceso convencional .....	5
1.2	Proceso de aplicación de capas anódicas. Proceso de anodizado por corriente pulsante...8	
1.3	Relación del espesor del anodizado con el tiempo: .....	11
1.4	Material base empleado en los anodizados. ....	13
<b>2</b>	<b>Actividades realizadas</b> .....	<b>13</b>
2.1	Caracterización estructural de las capas desarrolladas.....	13
2.2	Caracterización tribológica superficial de capas anódicas.....	15
2.3	Caracterización a temperatura.....	16
2.4	Valoración y análisis de resultados.....	16
<b>3</b>	<b>Establecimiento de las condiciones de proceso</b> .....	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>Recubrimientos</b> .....	<b>20</b>
4.1	Recubrimientos a pulsos rápidos.....	20
4.2	Recubrimientos a pulsos lentos. Valor de la tensión .....	20
4.3	Recubrimientos a pulsos lentos. Valor del tiempo de periodo .....	21
<b>5</b>	<b>Valoración y análisis de resultados</b> .....	<b>22</b>
5.1	Comparación de resultados .....	22
<b>6</b>	<b>Resumen. Conclusiones</b> .....	<b>26</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografía T-WEAR</b> .....	<b>27</b>

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1 Etapas del proceso de anodizado convencional y pulsante .....	6
Figura 2 Esquema de la etapa de anodizado .....	7
Figura 3 Etapas de pretratamientos antes de la etapa del anodizado, donde existen dos líneas, con o sin pulido superficial.....	7
Figura 4 Gráfica de la variación de la tensión en corriente pulsante vs continua.....	9
Figura 5 Imágenes de los equipos y etapas de desarrollo de recubrimientos a nivel de laboratorio.....	9
Figura 6 Imágenes de los equipos y etapas de desarrollo de recubrimientos a nivel de laboratorio... ..	10
Figura 7 Variación de la temperatura con el tiempo de anodizado, corriente continua. ....	11
Figura 8 Variación de la temperatura a distintos voltajes.....	11
Figura 9 Variación de la velocidad de disolución ( $V_{dis}$ ) y oxidación ( $V_{ox}$ ) con el tiempo (t). ....	12
Figura 10 Relación del voltaje de anodizado con el espesor de la capa anódica. ....	12
Figura 11. Microscopio óptico Nikon Eclipse LV100POL. ....	13
Figura 12. Microscopio de fuerza atómica Park system XE150.....	14
Figura 13. Equipos de caracterización superficial empleados en el proyecto. A la izquierda tribómetro y a la derecha el equipo de rayado.....	15
Figura 14. Detalle del desgaste de una de las muestras ensayadas en el proyecto. ....	16
Figura 15. Detalle donde se puede ver el equipo de desgaste durante la ejecución de un ensayo. En la derecha podemos ver el horno sobre el tribómetro.....	16
Figura 16 Correspondencia entre amperaje y voltaje. ....	17
Figura 17 Relación esquemática entre el voltaje y la densidad de corriente.....	18
Figura 1 Comparativa de la evolución en espesor y consumo de corriente continua y pulsante.....	22
Figura 2 Consumo de A/min por micra de la capa anódica.....	23
Figura 3 Potencial de corrosión y desgaste corrosivo .....	23
Figura 4 Comparativa tribológica de corriente continua y pulsante para 60 rpm .....	24
Figura 5 Comparativa tribológica de corriente continua y pulsante para 100 rpm .....	24
Figura 6 Evolución comparativa scrath entre corriente pulsante y continua. ....	25

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1 Relación del voltaje de anodizado con el espesor de la capa anódica y temperatura. ....	12
Tabla 1 Tiempo del periodo, $T_{on}$ : 9 ms/ $T_{off}$ : 2 ms, espesor .....	20
Tabla 2 Tiempo del periodo, $T_{on}$ : 90 ms/ $T_{off}$ : 20 ms, espesor .....	20
Tabla 3 Tiempo del periodo, $T_{on}$ : 900 ms/ $T_{off}$ : 200 ms, espesor y consumo .....	20
Tabla 4 Tiempo del periodo, $T_{on}$ : 900 ms/ $T_{off}$ : 200 ms (15 y 18V), espesor y consumo .....	20
Tabla 5 Comparación entre pulsos lentos de 120 a 900 ms.....	21
Tabla 6 Comparación de variación en tiempos mínimos para un tiempo máximo fijo.....	21
Tabla 7 Comparación para tiempos máximos superiores a 900 ms.....	21
Tabla 8 Comparativa con pulsos más lentos a los 900 ms. ....	21

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

## 1 **Procedimiento**

### 1.1 **Proceso de aplicación de capas anódicas. Proceso convencional**

El aluminio se cubre de forma natural de una capa protectora de óxido con estructura amorfa. El proceso de anodizado permite la formación de una capa cristalina y transparente de óxido (alúmina) que confiere al metal base una protección uniforme y duradera.

Las capas anódicas obtenidas en el proceso de anodizado son de mayor espesor que la natural, y presentan una mayor resistencia a la corrosión, mejor resistencia a la abrasión y constituye una base excelente para una posterior coloración.

La anodización es un proceso electrolítico que genera un crecimiento de una capa de óxido de aluminio con estructura hexagonal, prisma hexagonal, con nanoporo en el centro. Los poros formados son paralelos entre ellos y perpendiculares a la superficie del aluminio. Su estructura depende del electrolito, concentración, temperatura, intensidad, duración, etc.

El anodizado se aplica normalmente por inmersión. En función del tamaño y las características de las piezas, se pueden tratar en bastidor o en masa. Se emplean cubas de gran tamaño para componentes grandes, pero en el caso del proyecto en cuestión se ha llevado a cabo la experimentación a nivel de laboratorio. Esto nos permite producir recubrimiento a través de cubas más pequeñas, y también nos evita grandes mantenimientos de línea o cambio de componentes auxiliares.

En la imagen inferior se muestra el proceso llevado a cabo durante la ejecución del proyecto, donde podemos ver los pasos o cubas y las principales variables que tienen lugar. En la zona del anodizado podemos ver el proceso convencional con sus variables y el proceso pulsante que presenta unas variables distintas a las convencionales. Como se puede ver la sustitución es directa.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

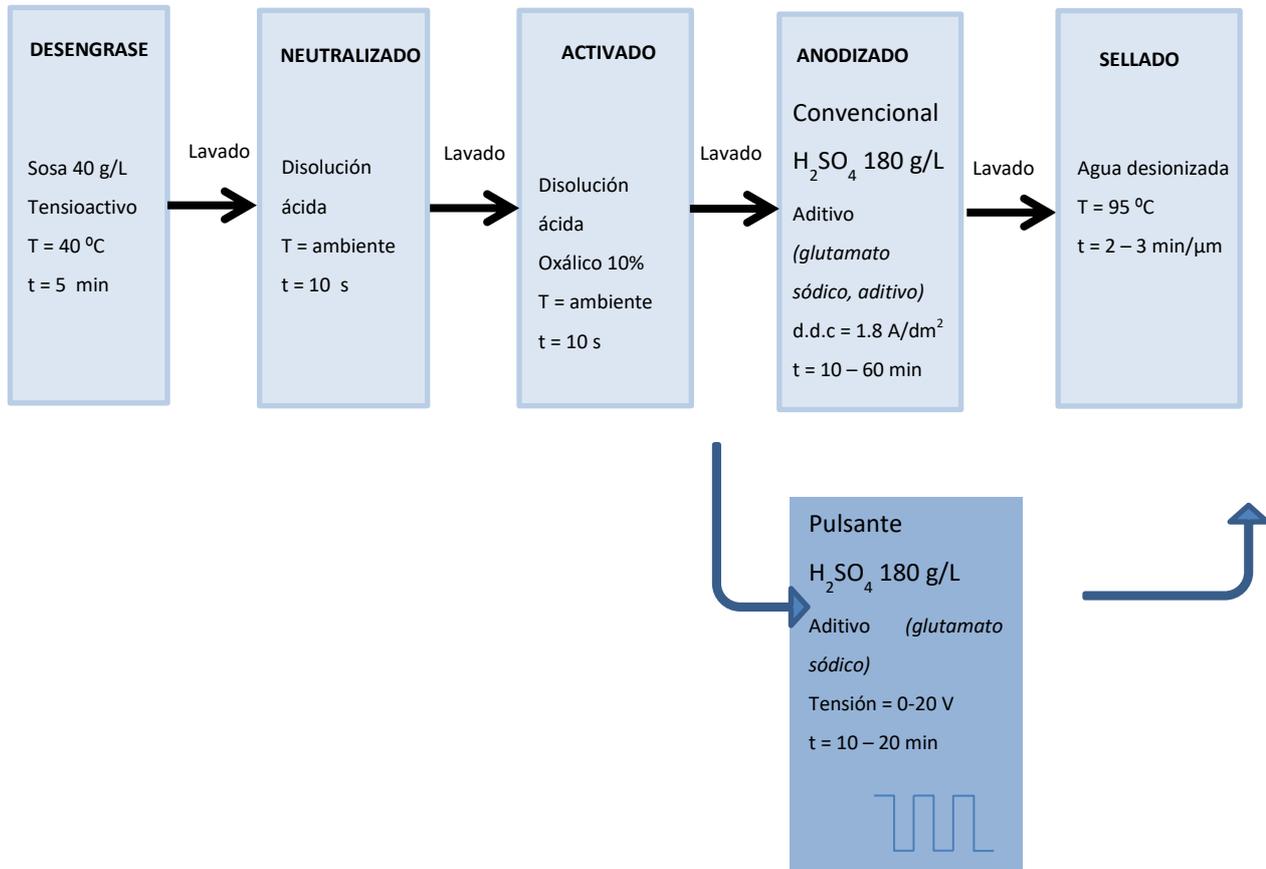
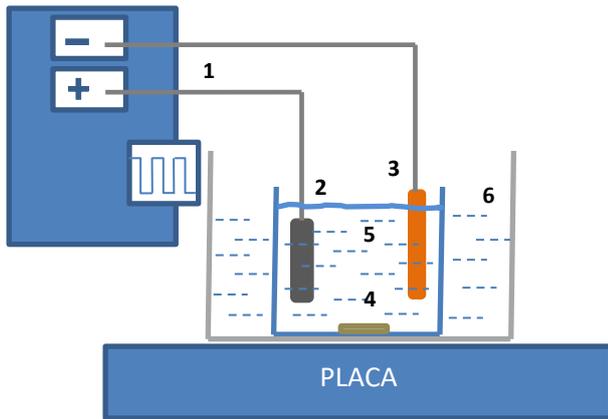


Figura 1 Etapas del proceso de anodizado convencional y pulsante

Las etapas descritas en la imagen anterior han tenido que reproducirse en laboratorio a través de diversas pruebas que han tenido que ser validadas por los diferentes resultados obtenidos.

La naturaleza del film depositado se controla por el electrolito y las condiciones empleadas. Si el óxido no es soluble en el electrolito, puede crecer hasta que la resistencia eléctrica de la capa sea tan elevada que impida el paso de la corriente. El resultado es una capa delgada, adherente, no porosa y no conductora. Si el óxido es ligeramente soluble en el electrolito, se obtienen capas de anodizado porosas. En este caso, la capa crece bajo la influencia de la corriente aplicada, y se disuelve al mismo tiempo, favoreciendo el crecimiento de los poros.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura



1. Fuente de corriente continua.
2. Muestra de aluminio.
3. Electrodo de titanio platinizado.
4. Agitador magnético.
5. Electrolito ácido.
6. Baño refrigerante.

Figura 2 Esquema de la etapa de anodizado

El estado superficial del material base, interviene en el crecimiento de la capa anódica, la rugosidad es un factor importante en el ordenamiento del crecimiento de la capa anódica, de ahí que previo a la etapa de anodizado se tomen dos vías comparativas en el pretratamiento, una vía sin pulido superficial y otra con pulido superficial, químico o electropulido. El esquema nº 3 representa las etapas del pretratamiento.

**Pretratamiento**

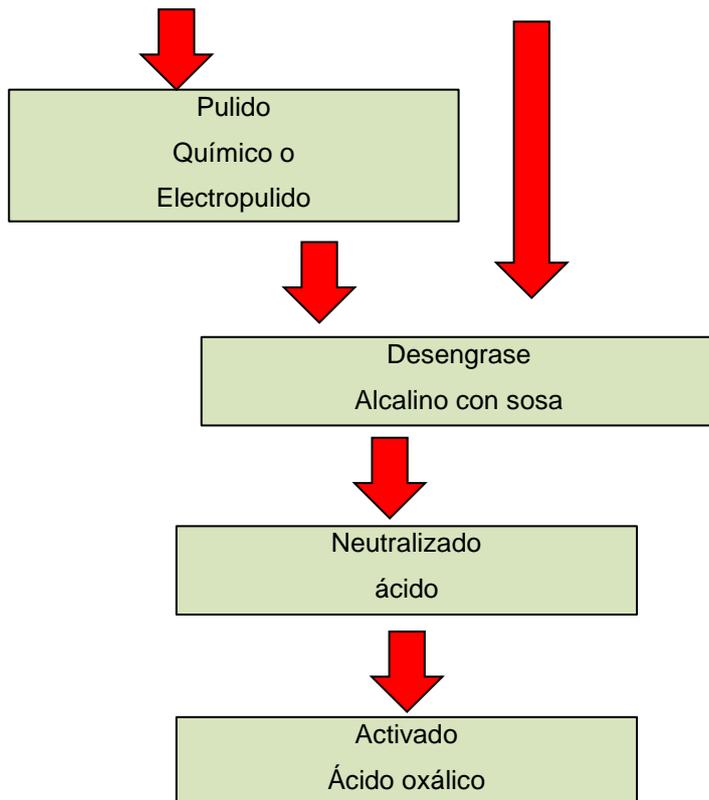


Figura 3 Etapas de pretratamientos antes de la etapa del anodizado, donde existen dos líneas, con o sin pulido superficial.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

## 1.2 ***Proceso de aplicación de capas anódicas. Proceso de anodizado por corriente pulsante.***

En el anodizado convencional, el modo de corriente directa ha sido tradicionalmente aplicado para la generación de la capa anódica, en nuestro caso se emplea una corriente por pulsos, aplicación de dos valores de potenciales (corriente), uno alto y otro bajo, durante periodos de tiempo muy cortos, dando tiempo a la superficie del aluminio para recuperarse durante el periodo de baja densidad de corriente.

El empleo de una corriente pulsada aporta muchas ventajas, de las que destacan entre ellas la disipación de calor y la posibilidad de disminución de la capa de barrera (reduciendo así la resistencia eléctrica del revestimiento).

Es posible, principalmente en el caso de las aleaciones anodizables fáciles, aumentar la densidad de corriente media aplicada, de tal forma que podemos disminuir la duración total del proceso. Otra de las ventajas se debe principalmente a la obtención de unas propiedades más limpias de la corriente pulsada que dan lugar a reducir defectos y problemas críticos.

El empleo de una corriente pulsada, introduce muchas variables en el sistema (forma de onda de la corriente, frecuencia, niveles y tiempos de los segmentos de corriente que componen la forma de onda).

La idea de usar anodizado con corriente pulsante es el disponer de una densidad de corriente promedio más alta en el proceso total, lo que supone reducir el tiempo total, mejorando las propiedades de la capa anódica. Pulsar entre dos valores de corriente continúa en lugar de utilizar el mismo valor durante todo el proceso, ofrece varias posibilidades para las condiciones individuales del proceso. En la figura nº 4 se muestra un diagrama esquemático de pulsos formados por ondas cuadradas.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

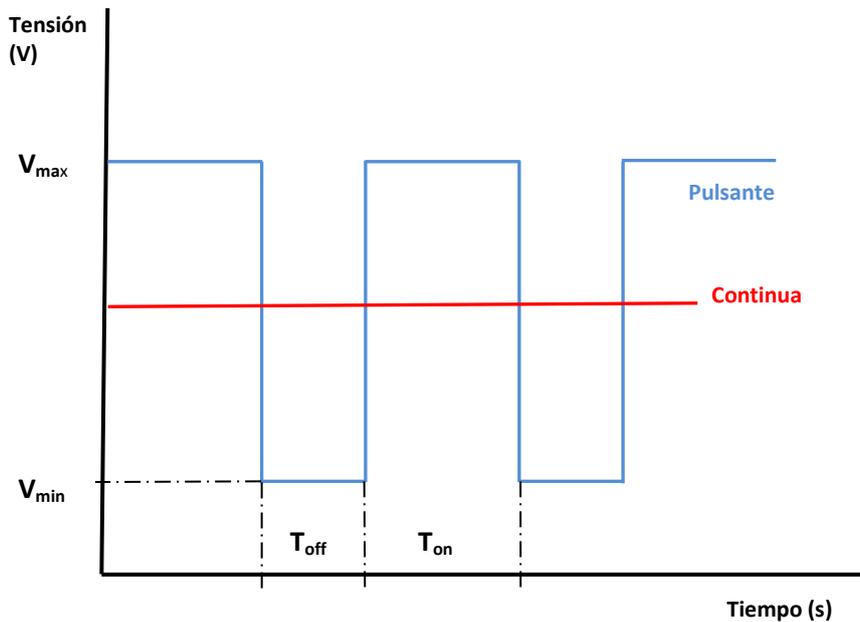


Figura 4 Gráfica de la variación de la tensión en corriente pulsante vs continua.

Durante la ejecución del proyecto se han establecido las variables a las cuales se comienza a realizar las pruebas. En principio trabajamos empleando pulsos de baja frecuencia, es decir pulsos donde  $T_{on}$  es más largo que  $T_{off}$ , con una relación que puede estar comprendida entre las siguientes ecuaciones,  $T_{off} = T_{on} * 0,10$  y  $T_{off} = T_{on} * 0,70$ .

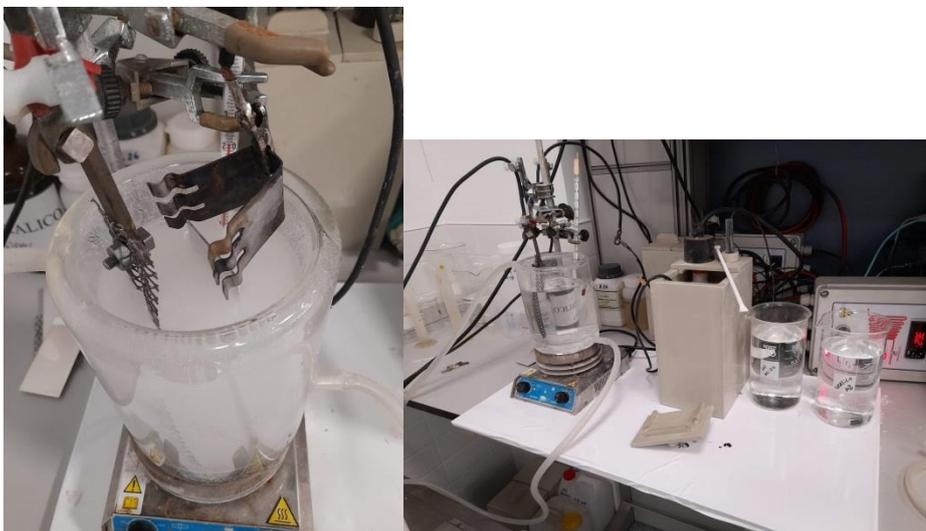


Figura 5 Imágenes de los equipos y etapas de desarrollo de recubrimientos a nivel de laboratorio.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**



Figura 6 Imágenes de los equipos y etapas de desarrollo de recubrimientos a nivel de laboratorio.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

### 1.3 Relación del espesor del anodizado con el tiempo:

Para estudiar el crecimiento del espesor del anodizado con el tiempo, se varió el tiempo de anodizado, desde 10 a 60 min, con incrementos de 10 en 10 minutos, con el uso de corriente continua convencional de 2 A/dm<sup>2</sup>. Se observó el aumento de la temperatura conforme transcurre el tiempo de anodizado con corriente continua. Este aumento de la temperatura es debido al efecto Joule (el paso de corriente a través de los poros), que produce un desprendimiento de calor durante el proceso de anodizado.

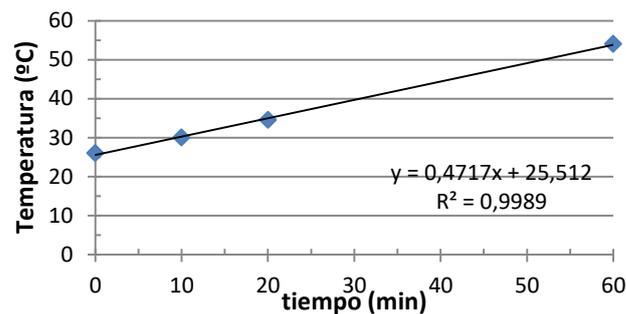


Figura 7 Variación de la temperatura con el tiempo de anodizado, corriente continua.

Después se observó la evolución de la temperatura con corriente pulsante, con pulsos bajos de 100 y 50 mseg, para tres voltajes diferentes, 15, 18 y 20 voltios, como voltaje máximo y 0 voltios como voltaje mínimo.

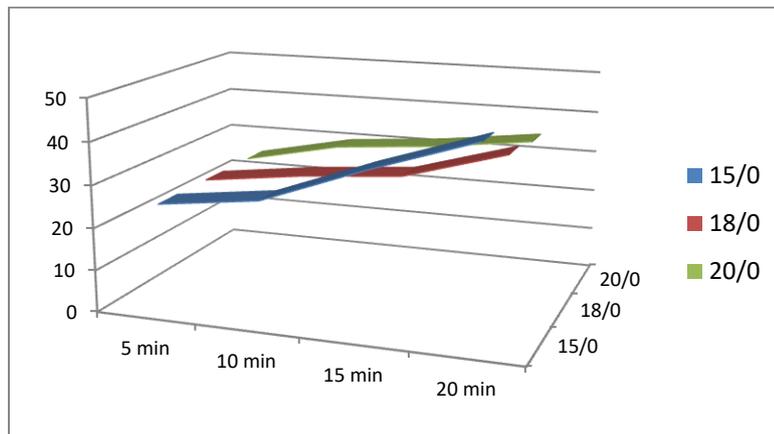


Figura 8 Variación de la temperatura a distintos voltajes

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

El aumento de la temperatura en el proceso de anodizado, aumenta la velocidad de disolución de los iones de la capa de oxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), sin afectar la velocidad de oxidación, como se muestra en la inferior.

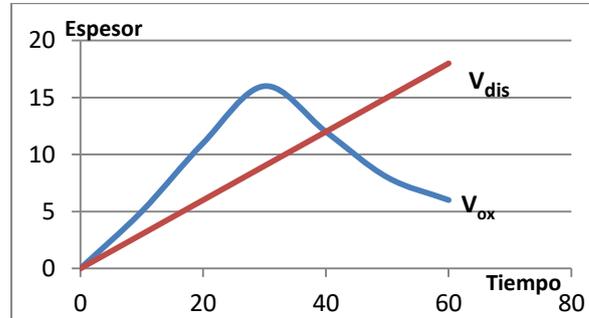


Figura 9 Variación de la velocidad de disolución ( $V_{dis}$ ) y oxidación ( $V_{ox}$ ) con el tiempo (t).

Se realizaron tres condiciones de voltaje, 15, 18 y 20 voltios de máxima y 0 voltios como mínima en todos los anteriores, verificando cada 5 minutos la evolución de la temperatura, sin recirculación de agua de enfriamiento, con pulsos de  $T_{on}$  100 ms y  $T_{off}$  50 ms.

Tabla 1 Relación del voltaje de anodizado con el espesor de la capa anódica y temperatura.

Voltaje	Temperatura °C				Espesor $\mu m$
	5 min	10 min	15 min	20 min	
15/0	25	28	37	45	2,1
18/0	25	28	30	35	8,9
20/0	25	30	32	35	18,7

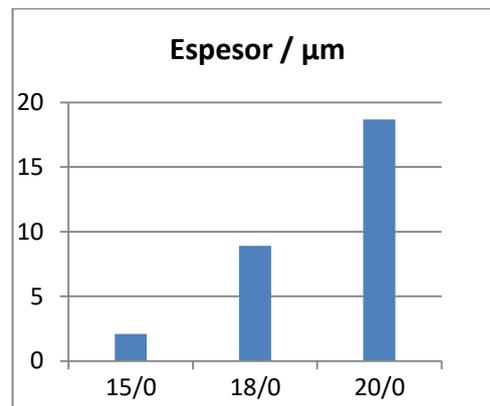


Figura 10 Relación del voltaje de anodizado con el espesor de la capa anódica.

Se observa que un menor voltaje de anodizado acompañado de un aumento de la temperatura, aumenta la velocidad de disolución de los iones anodizados y por ende se reduce el espesor de la capa de  $Al_2O_3$ . Se ha reportado que trabajar a una temperatura de anodización más baja, permite un mejor control de la formación de la capa de óxido de aluminio. Debido a ello, en los siguientes ensayos se trabaja bajo control de la temperatura a 18-20 °C, bajo tensiones de trabajo en máxima de 20 voltios, y se comparan los resultados obtenidos a diferentes tiempos de periodo.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

#### 1.4 **Material base empleado en los anodizados.**

Para los desarrollos en laboratorio se emplearon probetas planas y rectangulares fabricadas mediante procesos convencionales de laminación del aluminio, placas de 50x100 mm, de aluminio sin alear, que corresponde a la aleación EN AW 1200 (EN AW Al 99.0). A continuación se presentan los datos obtenidos de los análisis químicos de la aleación empleada.

Material	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ga
Placa	0,102	0,75	0,003	0,008	0,002	0,001	0,094	0,041	0,020

## 2 **Actividades realizadas**

### 2.1 **Caracterización estructural de las capas desarrolladas**

Se han llevado a cabo tareas de caracterización del recubrimiento desarrollado tanto desde un punto de vista microestructural como de medición de las propiedades corrosivas. Para ello se ha desarrollado análisis basados en:

→ Morfología de las capas anódicas a nivel superficial, mediante la caracterización por microscopía óptica (MO) y electrónica (SEM).

La microscopía óptica se utilizó principalmente para la caracterización de la parte superficial del recubrimiento y la observación de las pistas de desgaste tras los ensayos tribológicos. El microscopio utilizado es un Nikon Eclipse LV100POL equipado con una cámara de alta definición Nikon DS-Fi1 y de un sistema de análisis y tratamiento de imágenes. La captura y mediciones se realizaron con el software NIS – Elements AR.



Figura 11. Microscopio óptico Nikon Eclipse LV100POL.

Los análisis llevados a cabo mediante microscopía electrónica de barrido se han realizado con la participación del servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

→ Caracterización de la morfología de las capas anódicas a escala nanométrica mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica se utiliza para obtener imágenes con resoluciones nanométricas o incluso atómicas. Este tipo de microscopía se puede aplicar eficazmente en el campo del análisis superficial. El equipo se basa en el principio de que cuando una punta, integrada al extremo de un voladizo, se coloca dentro de la separación interatómica entre la punta y la muestra, se desarrollan potenciales interatómicos entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie. Esto hace que a medida que la punta se mueve por la superficie, el voladizo tiende a moverse de arriba a abajo con los cambios en los contornos de la superficie.

Midiendo la deflexión del voladizo, se pueden trazar las características topográficas de la superficie. La medición de la fuerza atómica entre una muestra y la punta se mide usando un láser y un detector para monitorear el movimiento en voladizo. Finalmente, se puede construir una imagen tridimensional registrando el movimiento del voladizo en la dirección Z en función de la posición X e Y de la muestra. Los desarrollos en la tecnología láser han hecho posible detectar desviaciones muy pequeñas (nivel atómico) del voladizo para ser detectadas fácilmente.

Durante la ejecución del proyecto se han llevado a cabo diversas medidas de las muestras procesadas mediante el microscopio de fuerza atómica presente en las instalaciones de AIDIME, de marca ParkSystem XE 150.

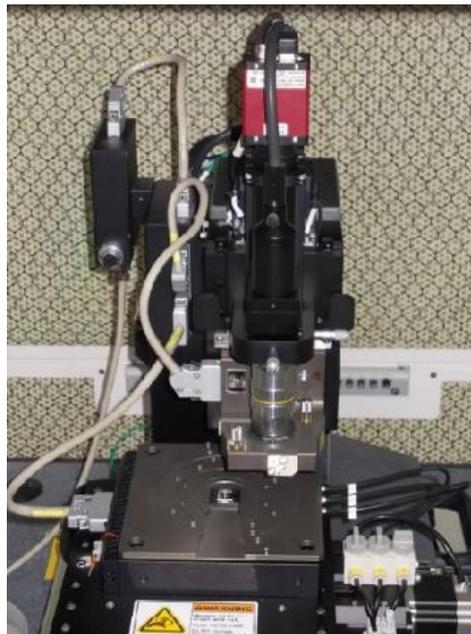


Figura 12. Microscopio de fuerza atómica Park system XE150.

→ Caracterización de las propiedades corrosivas de las capas anódicas, mediante técnicas electroquímicas, espectroscopia de impedancia (EIS), y curvas de polarización.

La espectroscopía de impedancias es una técnica no destructiva de alta sensibilidad capaz de detectar pequeños cambios en el sistema. Se lleva a cabo mediante la perturbación de potenciales de

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

baja amplitud, a frecuencias distintas. El potencial aplicado tendrá como respuesta una intensidad. La relación entre estas dos señales permite conocer la impedancia del sistema.

**2.2 Caracterización tribológica superficial de capas anódicas**

Caracterización de las propiedades tribológicas de las capas anódicas mediante equipos de tribología, resistencia al desgaste (pin on disc o ball on disc) y resistencia al rayado (scratch), en donde se ha obtenido el coeficiente de fricción y fuerza al rayado del sistema. Se caracteriza también la morfología de mecanismos de desgaste predominante en los análisis desarrollados.

El equipo principal de ensayo a desgaste es el tribómetro que es una maquina encargada de medir las propiedades de fricción y desgaste de un material o recubrimiento, mediante la utilización de una carga, con posibilidad de cambiar velocidad y temperatura. En el estudio en cuestión el desgaste se ha llevado a cabo de forma lineal y circular, dependiendo de las características de la muestra.

Otro equipo empleado en el proyecto es el de rayado, mediante el cual podemos ejercer una fuerza tangencial sobre el recubrimiento y ver el comportamiento de este a distintos niveles de penetración. De la misma forma, podemos aplicar una fuerza gradual en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato mediante una punta Rockwell de tal manera que se produce un astillado del recubrimiento.

En un determinado momento crítico el recubrimiento comienza a romperse y las cargas críticas son detectadas mediante un microscopio óptico relacionando las imágenes con las gráficas obtenidas de la célula de carga. Los equipos empleado es el proyecto son de marca MICROTTEST.



Figura 13. Equipos de caracterización superficial empleados en el proyecto. A la izquierda tribómetro y a la derecha el equipo de rayado.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**



Figura 14. Detalle del desgaste de una de las muestras ensayadas en el proyecto.



Figura 15. Detalle donde se puede ver el equipo de desgaste durante la ejecución de un ensayo. En la derecha podemos ver el horno sobre el tribómetro.

### 2.3 **Caracterización a temperatura**

Caracterización de las capas anódicas al comportamiento tribológico con variabilidad de la temperatura, teniendo en cuenta los resultados de la variabilidad de carga y velocidad anteriores. De la misma forma que en la etapa anterior se caracteriza la morfología del mecanismo de desgaste predominante.

### 2.4 **Valoración y análisis de resultados**

Esta es una tarea final de resultados, fruto de un compendio de datos obtenidos en etapas anteriores y analizadas en esta. Tarea de Valoración y análisis de los resultados teniendo en cuenta los valores encontrados después de las caracterizaciones.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

### 3 Establecimiento de las condiciones de proceso.

Como mejora de los procesos de anodizado, se han sugerido aditivos, aumento de la concentración de ácido y temperatura como formas de mejorar y ahorrar energía. Pero en nuestro caso, creemos que el electrolito debe ser lo más simple posible para maximizar la calidad y el ahorro de energía. El electrolito que formulamos no contiene más de 200 g/l (18% en peso) de ácido sulfúrico con un contenido de aluminio de 5 a 15 g/l, la temperatura la mantenemos entre 18-20 °C, y la densidad de corriente la mantenemos entre 1 y 4 A/dm<sup>2</sup>.

Cómo inicio, y para poder centrar las condiciones de voltaje, se comprobó con corriente continua, qué amperaje se corresponde con un voltaje establecido, en un tramo de 1 a 5 amperios

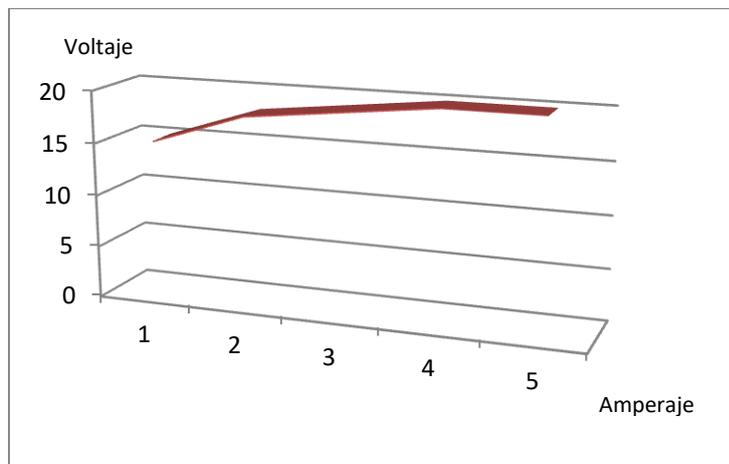


Figura 16 Correspondencia entre amperaje y voltaje.

Se puede comprobar que a partir de 4 amperios, el voltaje parece estabilizarse en 20 voltios, de ahí que tomemos como voltaje máximo para el desarrollo del proyecto, 20 voltios, y como mínimo, 0 voltios, ya que a voltajes negativos, corrientes catódicas, los resultados no son buenos, debido a que dan lugar a desplazamientos de H<sup>+</sup> hacia la capa de óxido, lo que aumenta la disolución química y daña la uniformidad de la capa anódica.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

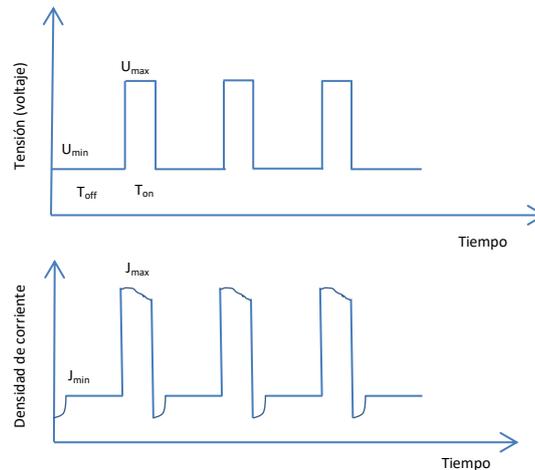


Figura 17 Relación esquemática entre el voltaje y la densidad de corriente.

En la imagen superior se esquematiza la relación entre los gráficos de la tensión aplicada, voltaje, y la respuesta de la corriente, donde vemos cierta deformación en los picos y valles, lo cual sería la respuesta real al potencial establecido.

Durante el anodizado convencional, el paso de corriente o consumo, se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$q = i * t$$

Donde “q” es la carga (coulombios), “i” la densidad de corriente (A/dm<sup>2</sup>), y “t” tiempo (segundos). En el caso de anodizado por corriente pulsante, la ecuación anterior es función del ciclo de trabajo, transformándose en la siguiente ecuación.

$$q = \left( \frac{D}{100} * i_1 + \left( 1 - \frac{D}{100} \right) * i_2 \right) * t$$

D = ciclo de trabajo

i<sub>1</sub> = densidad de corriente máxima.

i<sub>2</sub> = densidad de corriente mínima.

$$D = \left( \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} * 100 \right)$$

τ<sub>1</sub> = tiempo de periodo máximo (T<sub>on</sub>)

τ<sub>2</sub> = tiempo de periodo mínimo (T<sub>off</sub>)

τ = tiempo del periodo (τ<sub>1</sub>+τ<sub>2</sub>)

Cuando pulsa entre dos valores de densidad de corriente o potencial, un período alto y un período bajo, dan tiempo a la superficie del aluminio para recuperarse durante el período de baja densidad de corriente.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

Cuando se aumenta la corriente/voltaje, la corriente inducida alcanza un nivel estable, y durante este periodo de tiempo, la resistencia en el fondo del poro, interfase aluminio y capa de óxido, alcanza niveles bajos, lo que beneficia a la generación de la capa de óxido. Cuando la corriente/voltaje disminuye drásticamente, la densidad de corriente baja debido a un aumento de la resistencia en el fondo del poro. En este periodo bajo, la formación del óxido es lenta, pero más lenta es la disolución química, es el periodo de recuperación.

El periodo de recuperación tiene dos importantes beneficios, reduce la disolución química y mejora la uniformidad de la distribución de poros.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se establece como condiciones iniciales para los valores de la tensión, voltaje, el emplear como tensión máxima el valor de 20 voltios, y tensión mínima de 0 voltios, sin llegar a corrientes catódicas, corrientes negativas.



GENERALITAT  
VALENCIANA

**IVACE**  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional  
*Una manera de hacer Europa*

*“Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,  
dentro del Programa Operativo FEDER  
de la Comunitat Valenciana 2014 - 2020”*

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

## 4 Recubrimientos

### 4.1 Recubrimientos a pulsos rápidos

Dentro del trabajo de anodizado por corriente pulsante, distinguiremos entre pulsos rápidos, para tiempos de máxima ( $T_{on}$ ), por debajo de los 150 milisegundos (ms), y pulsos lentos para tiempos de máxima, por encima de dicho tiempo, con tiempos de máxima mayores a tiempo de mínima ( $T_{off}$ ).

Tabla 2 Tiempo del periodo,  $T_{on}$ : 9 ms/ $T_{off}$ : 2 ms, espesor

Tiempo min.	Periodo ms	Tensión Volt.	Espesor micras	Consumo A/min
10	9/2	20/0	1,81	5,49
20	9/2	20/0	3,8	10,43

Tabla 3 Tiempo del periodo,  $T_{on}$ : 90 ms/ $T_{off}$ : 20 ms, espesor

Tiempo min.	Periodo ms	Tensión Volt.	Espesor micras	Consumo A/min
10	90/20	20/0	9,3	30,86
20	90/20	20/0	16,8	32,36
30	90/20	20/0	23,4	68,91

### 4.2 Recubrimientos a pulsos lentos. Valor de la tensión

En este caso, el tiempo de máxima se sube a los 900 ms, con la idea de subir a segundos en un posterior tratamiento. También como tiempo de mínima se establece una relación de  $T_{off} = T_{on} * 0,22$ , lo que nos da en principio un tiempo de mínima de 200 ms, todo ello bajo las condiciones de tensión máxima de 20 V y tensión mínima de 0 V.

Tabla 4 Tiempo del periodo,  $T_{on}$ : 900 ms/ $T_{off}$ : 200 ms, espesor y consumo

Tiempo min.	Periodo ms	Tensión Volt.	Espesor micras	Consumo A/min
10	900/200	20/0	22,6	45,67
20	900/200	20/0	43,2	102,37

Para poder evaluar la influencia de la tensión, también se realizaron anodizados a tensiones de 15 y 18 voltios como tensiones altas y 0 voltios como tensión baja.

Tabla 5 Tiempo del periodo,  $T_{on}$ : 900 ms/ $T_{off}$ : 200 ms (15 y 18V), espesor y consumo

Tiempo min.	Periodo ms	Tensión Volt.	Espesor micras	Consumo A/min
10	900/200	15/0	2,8	10,66
10	900/200	18/0	5,9	17,52

Como se desprende de la tabla anterior, el bajar la tensión de 20 voltios, influye de manera importante en el espesor, baja considerablemente. Por ello se decide dejar como variable fija una tensión máxima en el periodo de 20 voltios, y de 0 voltios en tensión mínima.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

### 4.3 Recubrimientos a pulsos lentos. Valor del tiempo de periodo

Una vez establecida la tensión, comprobamos la influencia de los tiempos del pulso del periodo, y cuyos resultados fueron los siguientes:

Tabla 6 Comparación entre pulsos lentos de 120 a 900 ms

Tiempo min.	Tensión Volt.	Periodo ms	Espesor micras	Consumo A/min
10	20/0	120/30	1,8	10,56
10	20/0	500/150	11,8	33,41
10	20/0	900/300	15,2	32,6

De la tabla anterior se deduce que tiempos altos funcionan mejor. Para establecer la mejor relación entre los tiempos del periodo, se dejó fijo el tiempo de máxima en 900 ms y se fue variando los tiempos de mínima.

Tabla 7 Comparación de variación en tiempos mínimos para un tiempo máximo fijo.

Tiempo min.	Tensión Volt.	Periodo ms	Espesor micras	Consumo A/min
20	20/0	900/100	37,6	95,72
20	20/0	900/200	43,2	102,37
20	20/0	900/300	40,8	96,36
20	20/0	900/400	32,1	83,15
20	20/0	900/500	19,2	56,41

Vemos que la relación que más espesor de capa anódica alcanza, es la relación 900/200 ms, y el consumo está en consecuencia con el espesor, mayor consumo a mayor espesor.

Para poder evaluar tiempos superiores a los 900 ms como tiempos de máxima, se compararon tiempos superiores a los 900 ms.

Tabla 8 Comparación para tiempos máximos superiores a 900 ms.

Tiempo min.	Tensión Volt.	Periodo	Espesor micras	Consumo
20	20/0	900/200	43,2	102,37
20	20/0	900/300	40,2	96,34
20	20/0	1200/300	25,7	77,92
20	20/0	1200/600	20,9	60,42

Parece que subir el tiempo de máxima en el periodo no mejora en el espesor. También quisimos comprobar si se variaban las condiciones de tensión y un aumento drástico en el tiempo de máxima y mínima del periodo.

Tabla 9 Comparativa con pulsos más lentos a los 900 ms.

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

Tiempo min.	Tensión Volt.	Periodo	Espesor micras	Consumo
20	20/5	900/300	24,8	67,88
20	20/5	2 s/1 s	25,1	87,30
20	20/5	5 s/1 s	45,6	150,02

## 5 Valoración y análisis de resultados

### 5.1 Comparación de resultados

Se compara el espesor y el consumo realizado en corriente continua y corriente pulsante. Como se desprende de dicha gráfica, el mayor espesor se corresponde con aplicaciones de periodos con tiempos altos, lo que implica a su vez consumos altos, siendo las condiciones de 900/200 y 900/300, las que ofrecen valores de espesor alto con consumos bajos para dichos espesores.

El consumo evoluciona en el sentido del espesor, es decir, cuando el espesor sube, el consumo sube, siendo el más equilibrado el de las condiciones 900/200 y 900/300, disparándose cuando se aplican periodos de tiempos altos, segundos, como es el caso de 10/2 seg y 90/20 seg.

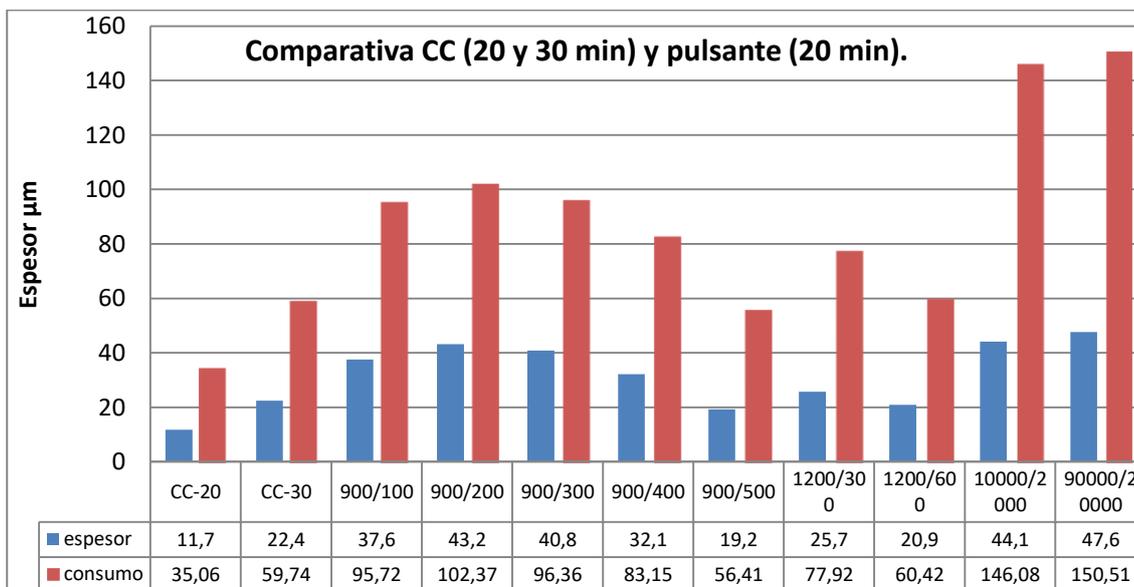


Figura 18 Comparativa de la evolución en espesor y consumo de corriente continua y pulsante

Por otra parte, se observa que para alcanzar el mismo espesor, la condición de corriente continua necesita más tiempo y consumo. Si comparamos espesores, tabla 13, tenemos espesores de 11,7 y 22,4 micras para corriente continua a 20 y 30 minutos, con consumos de 35,06 y 59,74 A/min, respectivamente, que en corriente pulsante de condición 900/200, se necesitan 5 y 10 minutos, con un consumo de 27,11 y 45,67, lo que representa una reducción en el tiempo de aplicación superior al 60%, y una reducción en el consumo en torno al 23%, para alcanzar un mismo espesor.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

La figura 40 refleja el consumo por micras de la capa anodizada, observando que las condiciones que menor consumo por micra ofrecen son las condiciones de 900/200 y 900/300 ms, tal como se ha señalado anteriormente.

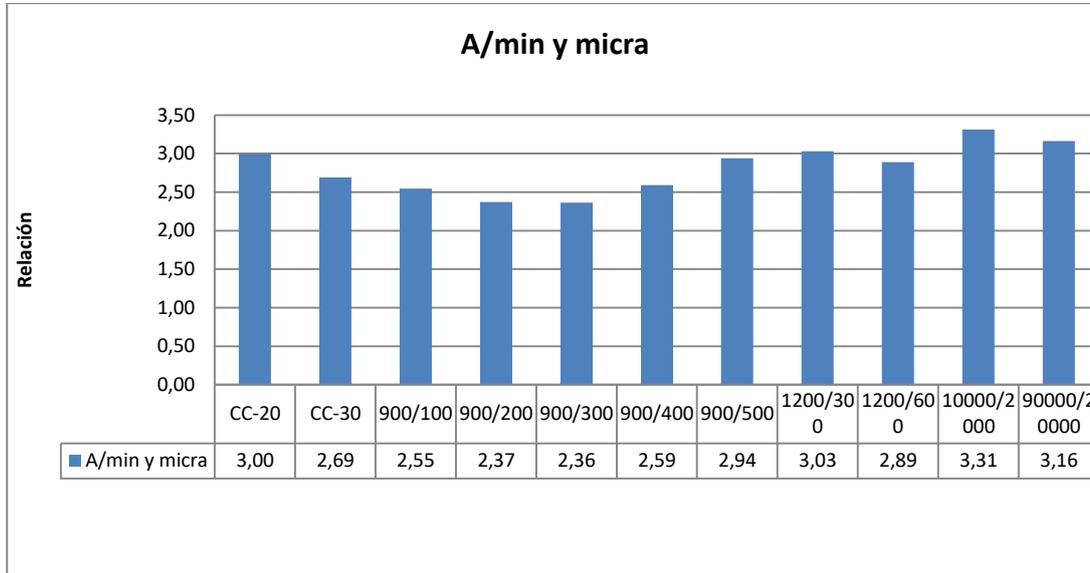


Figura 19 Consumo de A/min por micra de la capa anódica.

En la figura 41 se puede ver la evolución del potencial de corrosión, así como la evolución en la tasa de corrosión correspondiente a varias condiciones de corriente pulsante, donde vemos que las condiciones de 900/200 y 900/300, se comportan como las mejores, siendo las de menor espesor las más afectadas, 90/20 y 900/300 para 20/5 V de pulso.

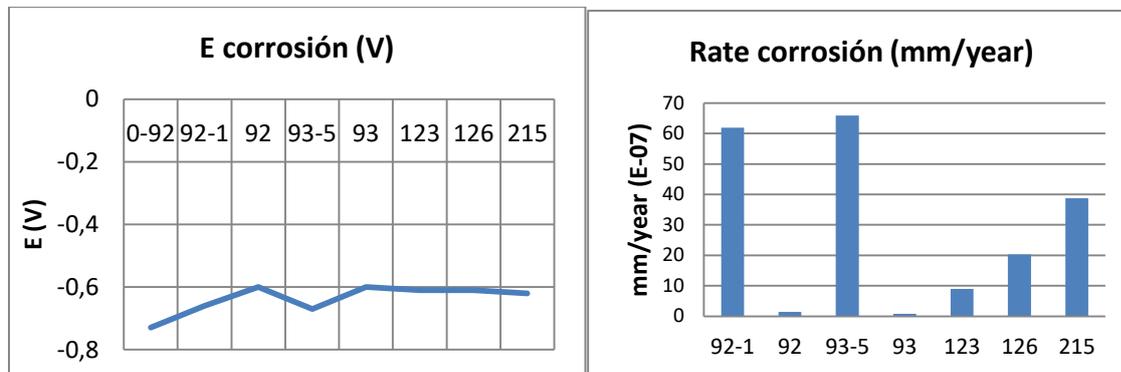


Figura 20 Potencial de corrosión y desgaste corrosivo

En la figura inferior se representa la gráfica comparativa del coeficiente de fricción a 60 rpm entre corriente continua y pulsante. Como se desprende de dicha gráfica, el coeficiente de fricción para corriente pulsante tiende a tener un coeficiente mayor a la corriente continua, excepto cuando en pulsante se baja la tensión aplicada de 20 a 15 voltios. En el caso del coeficiente de fricción a 100

“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura

rpm, figura 43, la evolución es similar a la gráfica de 60 rpm, poseen la misma tendencia con coeficientes similares.

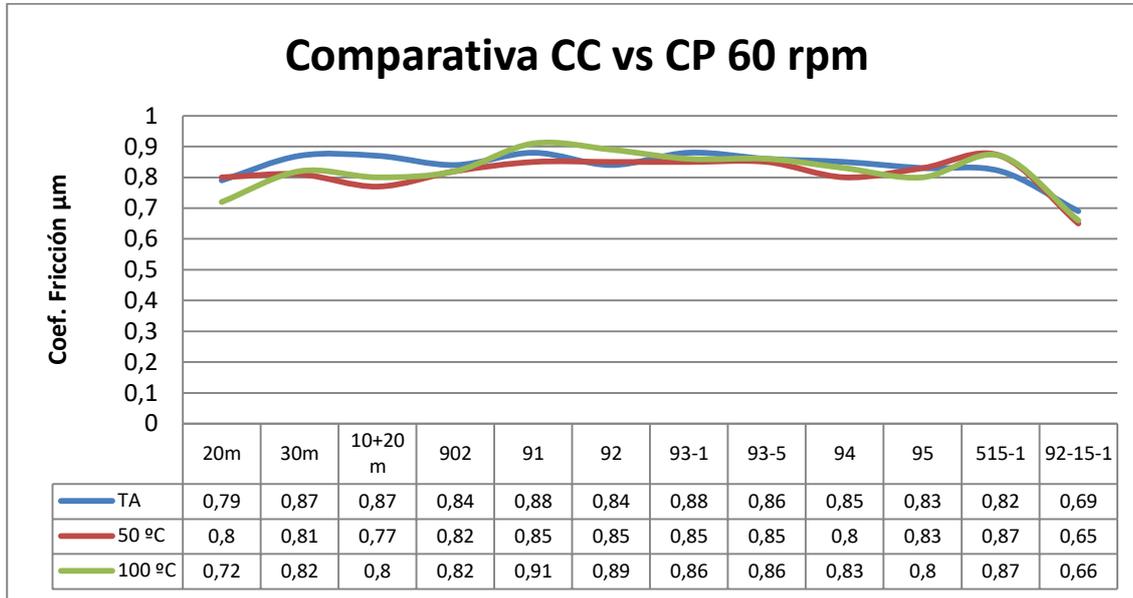


Figura 21 Comparativa tribológica de corriente continua y pulsante para 60 rpm

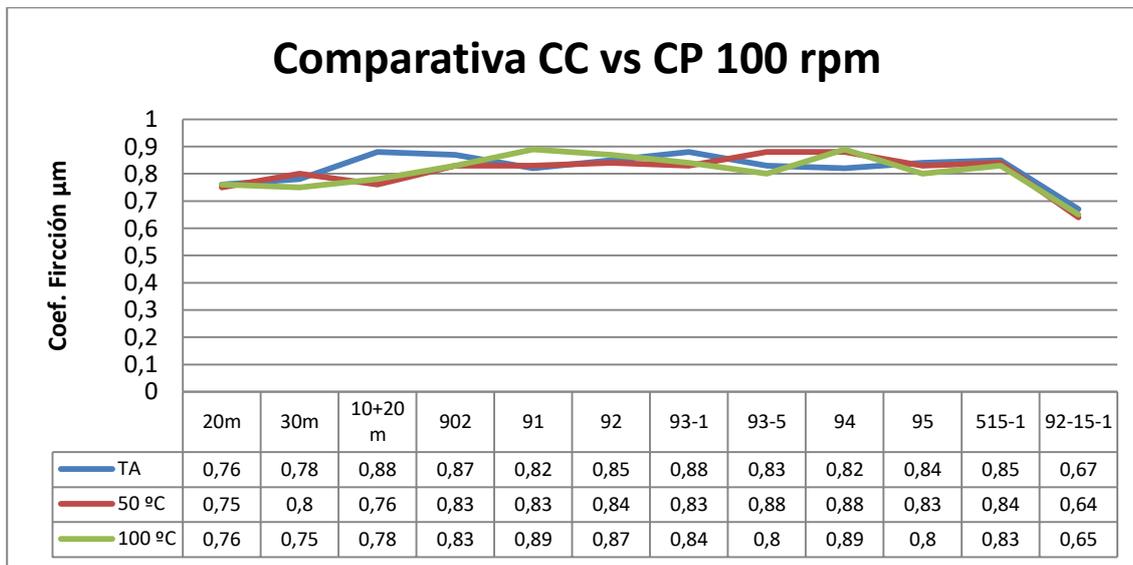


Figura 22 Comparativa tribológica de corriente continua y pulsante para 100 rpm

En la figura 44 se refleja la comparativa en la evolución de la resistencia al rayado por scrath, entre corriente continua y pulsante, observando que la condición que necesita más fuerza y mayor desplazamiento se corresponde con la condición 900/300 ms (20/0V). En el caso de corriente continua, la condición de 30 min, posee mayor desplazamiento, pero disminuye la fuerza, capas más

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

blandas, siendo la condición 10+20 la que necesita más fuerza, más dura (más ordenada dentro de la corriente continua).

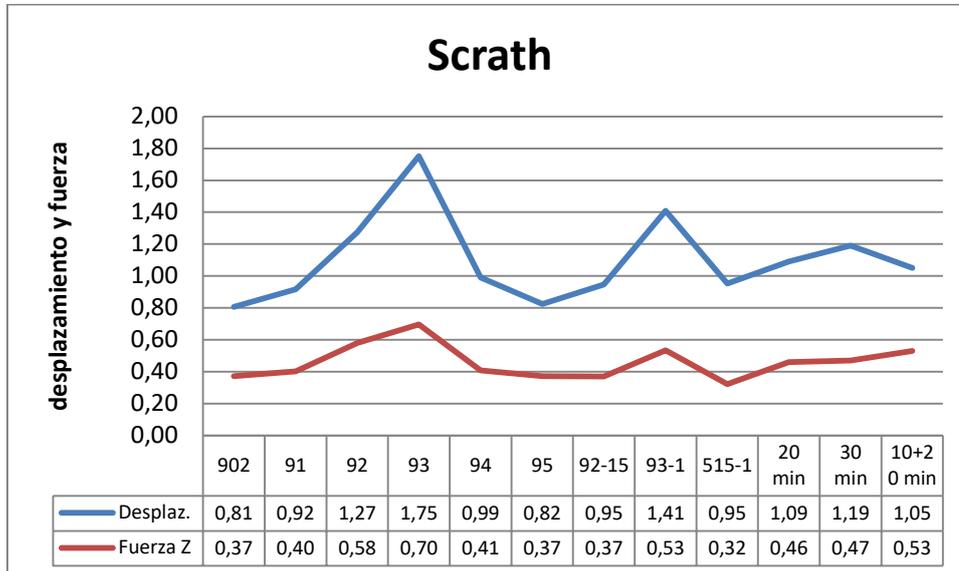


Figura 23 Evolución comparativa scrath entre corriente pulsante y continua.

## 6 **Resumen. Conclusiones**

- En el anodizado para pulsos rápidos, tiempos de máxima por debajo de los 150 ms, se obtienen espesores bajos con consumos altos, del orden de 3 A/min por micra.
- Pulsos más largos dan mejores resultados, mayores espesores, en lo que parece que se corresponde aplicando la relación  $i_2 = i_1 * 0,25$ .
- Los resultados obtenidos a tensiones mínimas de 0 V, son mejores que los encontrados a potenciales más positivos, o negativos.
- La densidad de corriente máxima encontrada fue de 4 A/dm<sup>2</sup>, con un ciclo de trabajo comprendido entre 50-75%.
- La frecuencia que mejores resultados se obtuvieron, fue entorno a los 50-55 Hz
- Tiempos de máxima por encima de 1 seg., parece que no mejoran la capa anódica, estableciéndose como tiempo de máxima en los 900 ms, donde se encuentran los mejores rendimientos y consumos por micra del recubrimiento, del orden de los 2,4 A/min, por micra.
- La reducción del tiempo de aplicación para un mismo espesor, es superior al 60 %.
- La reducción en el consumo se establece en un 23%.
- La morfología superficial presenta una serie de depresiones, bajo las cuales se distribuyen homogéneamente las celdas del anodizado.
- Las celdas del anodizado presenta tamaños, de forma generalizada, correspondientes a valores de 120 – 170 nm, estando la porosidad el poro comprendida en un tamaño del 30% del tamaño de la celda, 30-50 nm.
- La tasa de corrosión disminuye de forma significativa, para los valores establecidos como condiciones mejoradas.
- El coeficiente de fricción mantiene cierta homogeneidad a pesar de aumentar la temperatura ambiental.
- El coeficiente de fricción de la capa anódica realizada por corriente pulsante puede conducir a valores más altos que la realizada por corriente continua, debido a un aumento de la dureza de la capa anódica por pulsante.
- El ensayo de scratch muestra una mejora con respecto a la capa de anodizado convencional.

## 7 Bibliografía T-WEAR

A continuación se muestra la principal bibliografía consultada durante la ejecución del proyecto.

- K. Yokoyama, H. Konno, H. Takahashi, M. Nagayama, Advantages of pulse anodizing, *Plat. Surf. Finish.* 69 (1982) 62–65.
- G.C. Tu, L.Y. Huang, Hard anodizing of 2024 aluminium alloy using pulsed DC and AC power, *Trans. Inst. Met. Finish.* 65 (1987) 60–66.
- C. Colombini, The use of pulse rectifiers in anodizing and plating, *Met. Finish.* 90 (1992) 31–36.
- H.H. Shih, S.L. Tzou, Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current, *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 278e285.
- D. Kanagaraj, V. Raj, S. Vincent, B. Prasanna Kumar, A. Senthil Kumar, S. Venkata, Krishna Iyer, Pulse anodizing of AA1100 aluminium alloy in oxalic acid electrolyte, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 285–288.
- Pulse anodizing of aluminium: The recovery effect. J. Rasmussen. *Light Metals Finishing* 2002.
- W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. G€osele, Structural engineering of nanoporous anodic aluminum oxide by pulse anodization of aluminium, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 234e239.
- A. Deacon, K. Burfelt, P. Weldingh,. A new approach to pulse anodising - Decreasing energy consumption Increasing productivity. *AluConsult*.
- Anne Deacon. Theoretical Introduction to pulse Anodizing. *AluConsult*. 2008
- C.K. Chung, W.T. Chang, M.W. Liao, H.C. Chang, Effect of pulse voltage and aluminum purity on the characteristics of anodic aluminum oxide using hybrid pulse anodization at room temperature, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4754e4758.
- M. Franco, T. Hari Krishna, A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, A comparative study on the corrosion behaviour of hard anodic coatings on AA 6061 obtained using DC and pulsed DC power sources, *Acta Metall. Sin.* 26 (2013) 647–656.
- W. Aperador, A. Delgado, J. Bautista, Improved corrosion protection properties in anodic films type porous on 2024 T3 aluminium alloys obtained by pulse reverse plating, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 9607–9617.
- X. Zhao, G. Wei, X. Meng, A. Zhang, High performance alumina films prepared by direct current plus pulse anodization, *Surf. Eng.* 30 (2014) 455e459.
- N. Tsyntsar, B. Kavas, J. Sort, M. Urgen, J.P. Celis, Mechanical and frictional behaviour of nanoporous anodised aluminium, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 887–895.
- M. Guezmil, W. Bensalah, A. Khalladi, K. Elleuch, M. Depetris-Wery, H.F. Ayedi, Friction coefficient and microhardness of anodized aluminum alloys under different elaboration conditions, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 25 (2015) 1950–1960
- A. Bozza, R. Giovanardi, T. Manfredini, P. Mattioli, Pulsed current effect on hard anodizing process of 7075-T6 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 270 (2015) 139–144.
- I. Mohammadi, A. Afshar, Modification of nanostructured anodized aluminium coatings by pulse current mode, *Surf. Coat. Technol.* 278 (2015) 48–55.
- Mohammadi, I.; Ahmadi, S.; Afshar, A. Effect of pulse current parameters on the mechanical and corrosion properties of anodized nanoporous aluminum coatings. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 183, 490–498.

**“T-WEAR” – Desarrollo de capas anódicas avanzadas resistentes al desgaste bajo alta temperatura**

- Bononi, M.; Giovanardi, R.; Bozza, A. Pulsed current hard anodizing of heat treated aluminum alloys: Frequency and current amplitude influence. Surf. Coat. Technol. 2016, 307, 861–870.
- M. Bononi, R. Giovanardi, A. Bozza, P. Mattioli, Pulsed current effect on hard anodizing process of 2024-T3 aluminium alloy, Surf. Coat. Technol. 289 (2016) 110–117
- M. Bargaia, K. Elleuch, M. Wery, and H. F. Ayedi. Optimization of mechanical and tribological properties of anodized 5754 aluminium alloy. Surface Engineering and Applied Electrochemistry · July 2017.
- Roshani, M.; Sabour Rouhaghdam, A.; Aliofkhaeaei, M.; Heydari Astaraee, A. Optimization of mechanical properties for pulsed anodizing of aluminum. Surf. Coat. Technol. 2017, 310, 17–24.
- S. Huang, B. Jiang, C. Liu, Q. Shao and H. Li, Effect of Negative Current on the Microstructure of Oxide Coatings Prepared by Hybrid Pulse Anodization, Metals 2018.
- High Frequency Pulse Anodising of Aluminium for Decorative Applications. Thesis by Fleming Jensen, 2019.
- F. Jensen, Ib Kongstad, K. Dirscherl, V. Chakravarthy Gudla, R. AmbatHigh. Frequency pulse anodising of recycled 5006 aluminium alloy for optimised decorative appearance. Surface & Coatings Technology 2019. SCT 24519.
- P. Kwolek, D. Drapata, K. Krupa, A. Obloj, T. Tokarski, J. Sieniawski. Mechanical properties of a pulsed anodised 5005 aluminium alloy. Surface & Coatings Technology 383 (2020) 125233.
- 



GENERALITAT  
VALENCIANA



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional  
*Una manera de hacer Europa*

*\*Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,  
dentro del Programa Operativo FEDER  
de la Comunitat Valenciana 2014 - 2020\**