

**Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas,
Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado.
Doctorado en Ciencias Aplicadas**

Doctoranda
Ing. Florencia Alejandra Bruera

Síntesis y caracterización de recubrimientos nanoestructurados de Óxido de aluminio

**Tesis de Doctorado presentada para obtener el título de
“Doctor en Ciencias Aplicadas”**

“Este documento es resultado del financiamiento otorgado por el Estado Nacional, por lo tanto queda sujeto al cumplimiento de la Ley N° 26.899”.

Directora
Dra. Alicia Esther Ares

Posadas, Misiones 2020



Esta obra está licenciado bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Universidad Nacional de Misiones
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas
y Naturales



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE ÓXIDO DE ALUMINIO

Por: Ing. Florencia Alejandra BRUERA

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y
Naturales de la Universidad Nacional de Misiones para optar al grado
académico de

DOCTORA EN CIENCIAS APLICADAS

Posadas, República Argentina

2020

Directora
Dra. Alicia Esther ARES

TRIBUNAL EXAMINADOR (Resolución Consejo Directivo N° 375-20)

Dra. Elsa Mónica FARFÁN TORRES (UNSA)

Dr. Oscar Alfredo ALBANI (IMAM-FCEQyN-UNaM)

Dr. Laura Lidia VILLALBA (INBIOMIS-FCEQyN-UNaM)

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA (Disposición N° 0155)

Posadas, 15 de marzo de 2021

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS
NANOESTRUCTURADOS DE ÓXIDO DE ALUMINIO**

Ing. Florencia Alejandra BRUERA

Lugar de desarrollo del trabajo de tesis:
Laboratorio del ProMyF-IMAM (UNaM-CONICET)

COMISIÓN DE SUPERVISIÓN (Resolución Consejo Directivo N° 259-16)

Dra. Elsa Mónica FARFÁN TORRES (UNSA)

Dr. María Evangelina VALLEJOS (IMAM-FCEQyN-UNaM)

Dr. Silvia Mirta ROZENBERG (UBA)

CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS

Proyecto de Carrera N° 10933/11
Con reconocimiento de la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación
Universitaria (CONEAU) N° 344/

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e Instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo.

¡MUCHAS GRACIAS!

A mi Directora, Dra. Alicia Esther Ares, por su acompañamiento, motivación y guía constante.

A la Dra. María Laura Vera, por su ayuda, orientación, acompañamiento, predisposición y motivación contante.

Al Dr. Gustavo Raúl Kramer, por su permanente motivación, asistencia, trabajo en equipo, dedicación en la resolución de problemas y paciencia.

Al Dr. Jonathan Schuster, por su predisposición y colaboración en la realización de ensayos experimentales.

A la Dra. Silvina Ramos, Santiago Aballay, Agustina Ponce de León y Marco Zurko por su participación en el desarrollo experimental de la presente Tesis.

Al Dr. Mario Rosenberger, por su predisposición y asesoramiento.

Al Tribunal Evaluador, a la Comisión de Supervisión y al Comité Académico del Doctorado en Ciencias Aplicadas.

A mis Colegas de Trabajo en el IMAM: ProMyF, PMMM y PROCyP, por su ayuda y compañerismo.

Al CONICET y la FCEQyN por los fondos invertidos.

A Adriana Domínguez y Pablo Reynoso (CAC-CNEA), por permitirnos realizar las observaciones en el microscopio electrónico de barrido.

Al Dr. Daniel Vega (CNEA), por permitirme realizar los ensayos de Difracción de Rayos X.

A la Mgter. Claudia Martínez e Ing. Gustavo Escalada, por su paciencia y predisposición para diagramar la actividad docente.

En lo personal, quisiera agradecer a:

Mi familia, mis padres Alfredo y Mónica y mi hermana Camila, por su amor, cariño, comprensión y ayuda incondicional.

Mis abuelos, tíos, primos y amigos por formar parte de momentos hermosos.

Mi nueva familia, por su enorme cariño y amistad.

A Gustavo Kramer, con todo mi amor.

RESUMEN

En las últimas décadas, la nanotecnología ha ganado gran atención por parte de los investigadores y se han desarrollado nanomateriales de innovación para una gran variedad de aplicaciones. Hoy, el foco de las investigaciones se centra especialmente en materiales nanoestructurados porosos auto-organizados con una disposición periódica de poros debido a las altas expectativas con respecto a sus aplicaciones. En este caso, el óxido de aluminio anódico (OAA) nanoporoso con sus propiedades sobresalientes se ha convertido en un nanomaterial de vanguardia tecnológica por sus crecientes aplicaciones en filtración y separación molecular, catálisis, generación y almacenamiento de energía, electrónica y fotónica, sensores y biosensores, entrega de fármacos, incluyendo la síntesis de plantillas para la obtención de materiales nanotubulares.

La síntesis de óxido de aluminio con estructura nanoporosa de matriz hexagonal densamente empaquetada y altamente ordenada puede lograrse por anodización electroquímica, un proceso tecnológicamente simple y económico que no requiere de ninguna plantilla y litografía para obtener nanoporos ordenados, de diferentes tamaños o geometrías. De esta manera, es posible desarrollar películas o recubrimientos con innovadores diseños y características, cada vez más específicas según su funcionalidad.

En los últimos años, la mayoría de las investigaciones se han enfocado a la obtención de películas anódicas altamente ordenadas a partir de aluminio de alta pureza. Sin embargo, el aluminio de alta pureza tiene un costo excesivamente alto y su disponibilidad en el mercado es limitada. En contraste, la síntesis y caracterización de películas anódicas nanoestructuradas a partir de aleaciones comerciales de aluminio permiten ampliar el campo de estudio, innovar en la tecnología de los materiales, y por sobre todo, constituye una alternativa importante para la reducción de los costos de producción y el desarrollo de nuevas aplicaciones.

La presente tesis doctoral tiene como objetivo sintetizar y caracterizar películas nanoestructuradas de óxidos de aluminio mediante la oxidación anódica de una aleación comercial, para ser utilizados en diferentes aplicaciones tecnológicas, como biomateriales, catalizadores, sensores, filtros, celdas combustibles y solares.

ABSTRACT

In recent decades, nanotechnology has gained considerable attention from researchers, and innovative nanomaterials have been developed for a wide variety of applications. Today, the research interest is especially focused on self-organizing porous nanostructured materials with a periodic arrangement of pores due to the high expectations regarding their applications. In this case, nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) with its outstanding properties has become a cutting-edge nanomaterial for its growing applications in filtration and molecular separation, catalysis, generation and storage of energy, electronics and photonics, sensors and biosensors, drug delivery, including the synthesis of templates for obtaining nanotubular materials.

Highly ordered, densely packed, hexagonal matrix nanoporous structure aluminum oxide synthesis can be accomplished by electrochemical anodizing, a technologically simple and inexpensive process that does not require any template and lithography to obtain ordered nanopores of different sizes or geometries. In this way, it is possible to develop films or coatings with innovative designs and characteristics, increasingly specific according to their functionality.

In recent years, most research has focused on obtaining highly ordered anodic films from high purity aluminum. However, high purity aluminum has an excessively high cost and its availability in the market is limited. In contrast, the synthesis and characterization of nanostructured anodic films from commercial aluminum alloys allow to expand the field of study, innovate in the technology of materials, and above all, it constitutes an important alternative for the reduction of production costs and developing new applications.

The objective of this doctoral thesis is to synthesize and characterize nanostructured coatings of aluminum oxides through the anodic oxidation of one commercial alloy, to be used in different technological applications, such as biomaterials, catalysts, sensors, filters, fuel cells and solar cells.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

A- INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I: MARCO GENERAL Y OBJETIVOS

MARCO GENERAL DE LA TESIS.....	2
1. <i>Objetivo General</i>	3
2. <i>Objetivos Específicos</i>	3
3. <i>Estructura general de la tesis</i>	3

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. <i>Aluminio y sus aleaciones</i>	8
2. <i>Óxido de aluminio nanoestructurado y su interés en nanotecnología</i>	10
3. <i>Síntesis anódica de películas nanoestructuradas de Al₂O₃</i>	16
3.1. <i>Condiciones de voltaje/densidad de corriente en el proceso de oxidación anódica del aluminio</i>	17
3.2. <i>Naturaleza, concentración y temperatura del electrolito utilizado en el proceso de oxidación anódica del aluminio</i>	19
3.3. <i>Importancia de la preparación superficial del sustrato</i>	20
3.4. <i>Formación del óxido de aluminio nanoporoso</i>	24
3.5. <i>Etapas del proceso de anodización de aluminio</i>	28
3.6. <i>Membranas de OAA</i>	28
4. <i>Caracterización superficial de los recubrimientos</i>	30
4.1. <i>Morfología y estructura</i>	30
4.1.1. <i>Diámetro de poro</i>	31
4.1.2. <i>Distancia interporo</i>	32
4.1.3. <i>Densidad de poro</i>	32
4.1.4. <i>Ordenamiento de la matriz porosa</i>	33
4.1.5. <i>Porosidad</i>	34
4.1.6. <i>Espesor de película</i>	35

4.2.	Rugosidad.....	35
4.3.	Estructura cristalina.....	37
5.	<i>Propiedades de los recubrimientos</i>	38
5.1.	Dureza	38
5.2.	Caracterización electroquímica y resistencia a la corrosión	40
5.2.1.	Curvas de Polarización.....	41
5.2.2.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	43
5.3.	Mojabilidad superficial	45

B- MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

	<i>INTRODUCCIÓN</i>	61
1.	<i>Preparación del sustrato</i>	61
1.1	Material utilizado como sustrato	61
1.2	Preparación del sustrato	61
1.2.1	Corte del Material.....	62
1.2.2	Análisis composicional y metalográfico	63
1.2.3	Inclusión de la probeta.....	63
1.2.4	Pretratamientos mecánicos-químicos	64
1.2.5	Pretratamientos electroquímicos	65
1.2.6	Combinación de etapas de pretratamiento mecánicos-químicos y electroquímicos	66
1.2.7	Influencia de los pretratamientos mecánicos-químicos-electroquímicos en el recubrimiento anódico de Al 1050	67
2.	<i>Síntesis de películas de óxido de aluminio por oxidación anódica</i>	67
2.1.	Procedimiento general de anodización.....	67
2.2.	Evaluación de la influencia de los parámetros de síntesis anódica en las características de las películas	69

2.1.1. Evaluación de la influencia de la concentración y temperatura del electrolito, el voltaje y tiempo de anodización en las características de las películas obtenidas con un solo paso de anodización	69
2.1.2. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito, su concentración y temperatura y el voltaje de anodización en las características de las películas obtenidas con dos pasos de anodización.....	70
2.3. Síntesis de membranas de OAA mediante oxidación anódica.....	71
3. <i>Caracterización morfológica de las películas de OAA</i>	72
3.1. Observación superficial.....	72
3.2. Medición del diámetro de poro, distancia interporo, densidad de poro y porosidad.....	72
3.3. Medición del grado de ordenamiento de la matriz porosa	75
3.4. Medición del espesor.....	77
3.5. Determinación de la rugosidad.....	78
3.6. Determinación de la estructura cristalina del recubrimiento.....	79
4. <i>Evaluación de las propiedades de los recubrimientos</i>	80
4.1. Dureza	80
4.2. Resistencia a la corrosión	81
4.2.1. Curvas de Polarización Potenciodinámica (PP)	81
4.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	82
4.3. Mojabilidad superficial	83

C- RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

CAPÍTULO IV: PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

<i>INTRODUCCIÓN</i>	89
1. <i>Caracterización del sustrato</i>	90
1.1 Análisis Composicional	90
1.2 Análisis Metalográfico	91

2.	<i>Preparación del sustrato</i>	92
	2.1 Selección de pretratamientos mecánicos-químicos-electroquímicos.....	92
	2.2 Evaluación de la etapa de electropulido.....	96
3.	<i>Influencia de los pretratamientos mecánicos-químicos-electroquímicos en el recubrimiento anódico de Al 1050</i>	103
	<i>CONCLUSIONES PRELIMINARES</i>	110
	<i>CAPÍTULO V: OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE Al₂O₃ MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA EN UN PASO</i>	
	<i>INTRODUCCIÓN</i>	116
1.	<i>Síntesis y caracterización morfológica de recubrimientos de OAA a partir de Al 1050 empleando un paso de anodización</i>	117
	1.1. Influencia de las variables (C, T y V) durante la síntesis de OAA - Curvas j vs tiempo	117
	1.2. Influencia de las variables (C, T y V) en la morfología y estructura de los recubrimientos.....	121
	1.2.1. Ordenamiento de la película de OAA	121
	1.2.2. Tamaño de poro	126
	1.2.3. Distancia interporo	126
	1.2.4. Densidad de poro	127
	1.2.5. Espesor	130
	1.2.6. Porosidad	132
	1.2.7. Estructura cristalina.....	133
	1.3. Influencia del tiempo de anodización en la morfología de los recubrimientos	134
	<i>CONCLUSIONES PRELIMINARES</i>	137
	<i>CAPÍTULO VI: OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE Al₂O₃ MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA EN DOS PASOS</i>	
	<i>INTRODUCCIÓN</i>	144
1.	<i>Síntesis y caracterización morfológica de recubrimientos de OAA a partir de Al 1050 empleando dos pasos de anodización</i>	145

1.1. Influencia de las variables (C, T y V) durante la síntesis de OAA en ácido oxálico - Curvas j vs. tiempo	147
1.2. Influencia de las variables (C, T y V) en la morfología de los recubrimientos sintetizados en ácido oxálico	149
1.2.1. Ordenamiento de la película de OAA	150
1.2.2. Tamaño de poro	155
1.2.3. Distancia interporo	159
1.2.4. Densidad de poro	160
1.2.5. Espesor	161
1.2.6. Porosidad	163
1.3. Influencia de las variables (C, T y V) durante la síntesis de OAA en ácido sulfúrico - Curvas j vs. tiempo	165
1.4. Influencia de las variables (C, T y V) en la morfología de los recubrimientos sintetizados en ácido sulfúrico	167
1.4.1. Ordenamiento de la película de OAA	168
1.4.2. Tamaño de poro	172
1.4.3. Distancia interporo	176
1.4.4. Densidad de poro	177
1.4.5. Espesor	178
1.4.6. Porosidad	180
<i>CONCLUSIONES PRELIMINARES</i>	183
<i>CAPÍTULO VII: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS</i>	
<i>INTRODUCCIÓN</i>	192
1. <i>Microdureza de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico</i>	192
<i>CONCLUSIONES PRELIMINARES</i>	194
<i>CAPÍTULO VIII: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS</i>	

<i>INTRODUCCIÓN</i>	197
1. <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) de los óxidos de aluminio sintetizados con dos pasos de anodización a diferentes temperaturas y voltajes</i>	197
2. <i>Curvas de polarización del Al 1050 sin recubrir y recubierto con Al₂O₃ mediante oxidación anódica</i>	205
<i>CONCLUSIONES PRELIMINARES</i>	208
CAPÍTULO IX: EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS	
<i>INTRODUCCIÓN</i>	213
1. <i>Mojabilidad superficial de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico</i>	214
<i>CONCLUSIONES PRELIMINARES</i>	217
CAPÍTULO X: CONCLUSIONES GENERALES	
1. <i>Conclusiones Generales</i>	220
CAPÍTULO XI: TRABAJOS FUTUROS	
1. <i>Estudios complementarios</i> :.....	225
2. <i>Nuevas líneas de investigación</i> :	225
CAPÍTULO XII: PUBLICACIONES	
1. <i>Publicaciones en revistas con Referato</i>	227
2. <i>Artículos en preparación</i>	227
3. <i>Publicaciones en Proceedings de Congresos (Artículos Completos)</i>	227
4. <i>Presentaciones a Congresos</i>	228
4.1. <i>Presentaciones Orales</i>	228
4.2. <i>Presentaciones en Posters</i>	228
CAPÍTULO XII: PROYECTOS Y SUBSIDIOS	
1. <i>Proyectos de Investigación dentro de los cuales se desarrolló la Tesis</i>	231
2. <i>Subsidios con los que se financió el desarrollo de la Tesis</i>	231
D- APÉNDICE	
<i>APÉNDICE I</i>	233

Influencia del pretratamiento térmico en el recubrimiento anódico de Al 1050	233
<i>APÉNDICE II</i>	235
Síntesis de membranas de óxido de aluminio anódico	235
<i>APÉNDICE III</i>	238
Evaluación de la rugosidad promedio superficial de las películas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en ácido oxálico a diferentes concentraciones y temperaturas ..	238
<i>APÉNDICE VI</i>	240
Micrografías superficiales de las muestras en los distintos pasos del proceso de anodización en ácido oxálico 0.3 M	240
<i>APÉNDICE V</i>	247
Comparación entre el 1er y 2do paso de anodización en ácido oxálico 0.3 M a 20°C y 40-60 V	247

Parte A

INTRODUCCIÓN

Capítulo I

MARCO GENERAL Y OBJETIVOS

MARCO GENERAL DE LA TESIS

La temática abordada en la presente tesis surge como una nueva línea de investigación en el campo de la oxidación anódica empleando como sustrato aluminio y sus aleaciones, dentro del Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF) de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM) y del Instituto de Materiales de Misiones (IMaM-CONICET).

El equipo de trabajo que conforma el IMaM (correspondientes al Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF) y el Programa de Materiales, Metrología y Modelización (PMMM) cuenta con amplia experiencia y conocimientos en el estudio del aluminio y sus aleaciones [1-14] y en el campo de la nanotecnología, específicamente en la síntesis y caracterización de dióxido de titanio mediante la técnica de oxidación anódica [15-25]. Por lo tanto, esta nueva línea de investigación sobre la síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de aluminio, permitiría ampliar el campo de estudio al involucrar a las diferentes líneas de investigación que se desarrollan en el Instituto de Materiales de Misiones. De esta manera, la presente tesis contribuiría con el desarrollo tecnológico y científico a nivel provincial y nacional, proyectando a futuro el desarrollo de una aplicación en particular: el diseño de reactores enzimáticos, basados en óxido de aluminio nanoporoso como soporte de enzimas.

La anodización del aluminio es un proceso electroquímico sencillo y económico que cambia la química de la superficie del metal, a través de la oxidación, para producir una capa de óxido anódico. Durante este proceso, se puede producir una matriz auto-organizada y altamente ordenada de poros cilíndricos con diámetros de poro controlables de escala nanométrica, con periodicidad y alta densidad de poros por unidad de superficie. Esto le confiere al óxido de aluminio anódico (OAA) una multiplicidad de aplicaciones al ser utilizado como plantillas para la síntesis de otras nanoestructuras, como sensores biológicos/químicos, dispositivos nanoelectrónicos, membranas de filtro, andamios médicos para ingeniería de tejidos y como soporte enzimático [26].

El estudio de la síntesis y caracterización de estas nanoestructuras ha sido reflejado en muchos trabajos debido al especial interés que ha ganado el OAA en los últimos años [26-32], sin embargo, no se ha evidenciado hasta el momento un estudio sistemático que relacione las propiedades de las películas de óxido de aluminio nanoestructuradas con los parámetros de síntesis anódica, empleando como sustrato aluminio de pureza comercial y mejorando las condiciones de síntesis para reducir los costos.

Debido a lo anterior y, considerando el factor económico, se propone la realización de experimentos sencillos y de bajo costo que permitan obtener satisfactoriamente películas de óxido de aluminio nanoestructuradas y caracterizarlas para avanzar en otras instancias hacia su aplicación biotecnológica.

1. Objetivo General

El objetivo general de la presente Tesis es sintetizar y caracterizar recubrimientos nanoestructurados de óxidos de aluminio mediante oxidación anódica, para ser utilizados en diferentes aplicaciones tecnológicas, como biomateriales, catalizadores y sensores.

2. Objetivos Específicos

- Obtener mediante oxidación anódica recubrimientos nanoestructurados en probetas de aleaciones comerciales de aluminio.
- Analizar la influencia de los parámetros del proceso de oxidación anódica en las características superficiales de los óxidos.
- Caracterizar superficial y estructuralmente los recubrimientos obtenidos.
- Sintetizar membranas de óxido de aluminio anódico.
- Evaluar la microdureza de los recubrimientos sintetizados.
- Evaluar la mojabilidad superficial de los recubrimientos de óxido a través de la medición del ángulo de contacto.
- Evaluar las propiedades electroquímicas de los recubrimientos obtenidos a través de ensayos de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

3. Estructura general de la tesis

La presente Tesis doctoral se estructura en cuatro partes (A, B, C y D), cada una de las cuales se divide en capítulos.

Dicha estructura se vincula con el orden de los objetivos específicos propuestos.

REFERENCIAS del Capítulo I

- [1] Zurko, M., Schvezov, C.E., Ares, A.E. Investigation on Al₂O₃-reinforced zinc-aluminum matrix composites. (2015), *Procedia Materials Science*, 8, 424 – 433.
- [2] Kramer, G.R., Méndez, C.M., Ares, A.E. (2015). Influencia del tiempo de inmersión en bioetanol sobre la resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Si. *Anales AFA*, 26, 124 – 127.
- [3] Kramer, G.R., Méndez, C.M., Ares, A.E. (2015). Evaluation of corrosion resistance of aluminum-based alloys in bioethanol produced in Misiones. *Procedia Materials Science*, 9, 341 – 349.
- [4] Román, A.S., Méndez, C.M., Ares, A.E. (2014). Aleaciones Al-Cu: Estructuras de solidificación y comportamiento electroquímico. *Anales AFA*, 25, 57 – 62.
- [5] Román, A.S., Méndez, C.M., Ares, A.E. (2014). Corrosion resistance of Al-Cu alloys in function of the microstructure. *Materials Science Forum*, 783, 100 – 107.
- [6] Ares, A.E. (2014) Unidirectional solidified Zn-Al-Si-Cu ALLOYS: Columnar-to-Equiaxed Transition (CET). *International Journal of Engineering And Innovative Technology*, 3, 285 – 289.
- [7] Gueijman S.F., Ares, A.E. (2013). Modeling of cooling curves in Zn-Al diluted alloys. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, 3, 293 – 299.
- [8] Ares, A.E., Schvezov, C.E. (2013). Caracterización microestructural de materiales compuestos solidificados direccionalmente. *Anales AFA*, 24, 15 – 27.
- [9] Ares, A.E., Gassa, L.M., Schvezov, C.E., Rosenberger, M.R. (2012). Corrosion and wear resistance of hypoeutectic Zn-Al alloys as a function of structural features. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 394 – 414.
- [10] Ares, A.E., Gassa, L.M. (2012). Corrosion susceptibility of Zn-Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions. *Corrosion Science*, 59, 290 – 306.
- [11] Gueijman, S.F., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2011). Determinación de la porosidad en aleaciones zinc-aluminio empleando el criterio de Niyama. *Revista SAM*, 8, 5 – 15.

[12] Ares, A.E., Méndez, C.M., Gassa, L.M., Schvezov, C.E. (2010). Influencia de la morfología, tamaño y orientación de la estructura de grano en la resistencia a la corrosión del zinc y el aluminio. *Anales AFA*, 22, 14 – 21.

[13] Ares, A.E., Gassa, L.M., Gueijman, S.F., Schvezov, C.E. (2008). Correlation between thermal parameters, structures, dendritic spacing and corrosion behavior of Zn-Al alloys with columnar to equiaxed transition. *Journal of Crystal Growth*, 310, 1355 – 1361.

[14] Ares, A.E., Schvezov, C.E. Comparative analysis of microhardness in directional solidified Zn-27wt%Al, Zn-27wt%Al + CSi and Zn-27wt%Al + AL₂O₃ alloys and composites. (2008). *International Foundry Research/Giessereiforschung*, 60, 6 – 13.

[15] Traid, H.D., Vera, M.L., Ares, A.E., Litter, M.I. (2015). Porous titanium dioxide coatings obtained by anodic oxidation for photocatalytic applications. *Procedia Materials Science*, 9, 619 – 626.

[16] Vera, M.L., Rosenberger, M.R., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2015). Wear resistance of anodic titanium dioxide films produced on ti-6al-4v alloy. *Nanomaterials and Nanotechnology*, Rijeka.

[17] Vera, M.L., J. Schuster, Rosenberger, M.R., Bernard, H., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2015). Evaluation of the haemocompatibility of TiO₂ coatings obtained by anodic oxidation of Ti-6Al-4V. *Procedia Materials Science*, 8, 366 – 374.

[18] Vera, M.L., Linardi, E., Lanzani, L., Méndez, C.M., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2015). Corrosion resistance of titanium dioxide anodic coatings on Ti-6Al-4V. *Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion*, 66, 1140 – 1149.

[19] Vera, M.L., Rosenberger, M.R., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2015). Fabrication of titanium dioxide crystalline coatings by combining Ti-6Al-4V anodic oxidation technique and heat treatments. *International Journal of Biomaterials*.

[20] Vera, M.L., Alterach, M.A., Rosenberger, M.R., Lamas, D.G., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2014). Characterization of TiO₂ nanofilms obtained by sol-gel and anodic oxidation. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 1 – 11.

[21] Schvezov, C.E., Alterach, M.A., Vera, M.L., Rosenberger, M.R., Ares, A.E. (2010) Characteristics of haemocompatible TiO₂ nano-films produced by the sol-gel and anodic oxidation techniques. *JOM* 1989, 62, 84 – 87.

[22] Vera, M.L., Rosenberger, M.R., Lamas, D.G., Schvezov, C.E., Ares, A.E. (2010). Determination of the thickness and crystalline structure of TiO₂ coatings made by anodic oxidation of Ti-6Al-4V. Activity Report of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory 1 1502 – 1502.

[23] Vera, M.L., Ares, A.E., Rosenberger, M.R., Lamas, D.G., Schvezov, C.E. (2009). Terminación por reflectometría de Rayos X del espesor de recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica. Anales AFA, 21, 174 – 178.

[24] Alterach, M.A., Favilla, P.C., Rosenberger, M.R., Lamas, D.G., Ares, A.E., Schvezov, C.E. (2008). Resistencia al desgaste de recubrimientos delgados de TiO₂ para prótesis cardiacas. Anales AFA, 20, 147 – 153.

[25] Vera, M.L., Ares, A.E., Lamas, D.G., Schvezov, C.E. (2008). Preparación y caracterización superficial de recubrimientos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti6Al4V. Primeros avances. Anales AFA, 178 – 183.

[26] Poinern, G.E.J., Ali, N., Fawcett, D. (2011). Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. Materials, 4(3), 487-526.

[27] Cheng, C. Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, China, 2015.

[28] Lee, W., Park, S.J. (2014). Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. Chemical reviews, 114(15), 7487-7556.

[29] Jani, A., Losic, D., Voelcker, N. (2013). Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, Progress in Materials Science, 58, 636–704.

[30] Sulka, G.D. (2008). Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in: Ali Eftekhari (Ed.), Nanostructured Materials in Electrochemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1–116.

[31] Jiang, X.X., Zhao, N.Q. (2005). Review of fabrication and formation mechanisms for anodic aluminum oxide. Journal of Functional Materials, 4, 487-494.

[32] Shingubara, S. (2003). Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. Journal of Nanoparticle Research, 5, 17–30.

Capítulo II

ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. Aluminio y sus aleaciones

El aluminio es un material ampliamente utilizado en la actualidad por presentar una combinación de propiedades de suma utilidad en ingeniería, como ser baja densidad (2.7 g/cm^3), buena resistencia a la corrosión en la mayoría de los entornos naturales (debido a la formación de una película de óxido superficial natural de 1-10 nm de espesor), alta resistencia específica y posibilidad de aumentar su resistencia mecánica mediante aleantes, alta conductividad eléctrica y térmica, no tóxico y de bajo costo [1, 2].

Se trata de uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre y siempre se presenta en estado combinado con otros elementos como hierro, oxígeno y silicio [1, 2]. Sus principales aplicaciones abarcan la construcción de aeróstatos, fuselajes, alas o aviones de estructura íntegramente metálica, la fabricación de conductores para líneas de baja, media y alta tensión, la construcción de cascos de barcos y botes, silos, electrodomésticos, antenas de televisión, radares y radios y la fabricación de utensilios de cocina y envases para contener alimentos. Es también cada vez más utilizado en arquitectura, tanto con propósitos estructurales como ornamentales. Por otra parte, la industria pesada lo emplea en la producción y montaje de maquinarias, trenes y vagones de carga y la industria automotriz en casas rodantes, armadura externa de motores, acoplados y semi remolques [3].

La producción de aluminio se inicia con la transformación de bauxita (mineral con alto porcentaje de óxidos hidratados de aluminio) en óxido de aluminio (Al_2O_3), haciendo reaccionar bauxita con hidróxido sódico a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ en recipientes a presión. Después de la separación del sólido insoluble, se precipita el hidróxido de aluminio y a continuación se engrosa y calcina a óxido de aluminio. A partir del óxido de aluminio se inicia el proceso Hall-Heroult, el cual consiste en una electrólisis para generar aluminio en estado líquido. Para ello, primeramente se disuelve la alúmina en una cuba electrolítica, con adición de criolita (Na_3AlF_6) y de varias sales de fluoruro. Luego se hace circular corriente eléctrica a través de la cuba de acero revestido de brea y carbón de antracita (actuando esto como cátodo), para electrolizar la alúmina disuelta, formándose aluminio y oxígeno molecular. Dentro de la cuba se encuentran ánodos que generalmente son electrodos de grafito de Soldberg. El oxígeno separado se combina para dar dióxido de carbono, mientras que el aluminio formado se acumula en el fondo de la cuba y se extrae periódicamente por sifón o métodos de vacío en crisoles. El aluminio extraído por este proceso se utiliza como materia prima para la producción de lingotes de fundición. En la Figura 2.1, se muestra un esquema de los procesos que involucran la obtención de aluminio [1, 4].

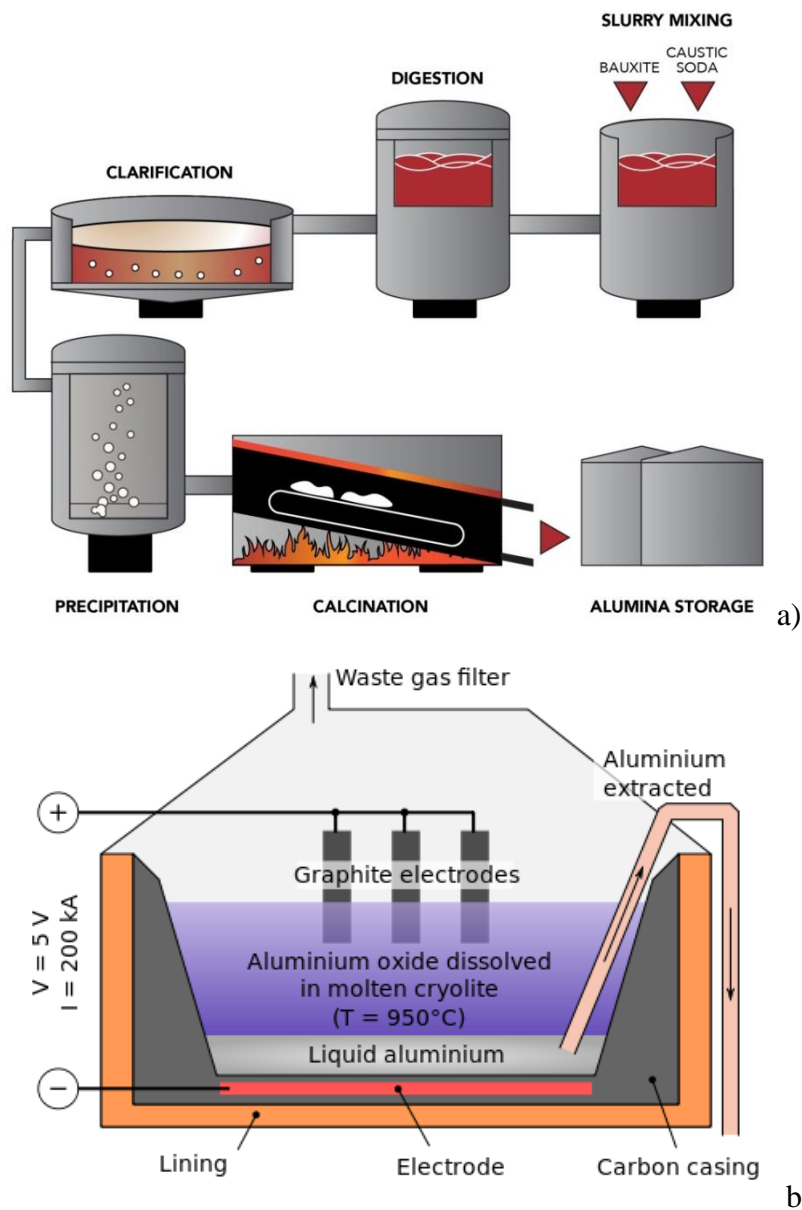


Figura 2.1. Proceso Bayer para la obtención de óxido de aluminio [5] (a) y corte transversal de la celda electrolítica utilizada en el proceso Hall-Heroult para la obtención de aluminio [6] (b).

Las aleaciones de aluminio se clasifican en series en función del principal aleante en la mezcla, y pueden presentarse como aleaciones forjadas o de fundición. Las aleaciones que pertenecen a la misma serie comparten una propiedad característica como la fundibilidad, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, etc. [7, 8].

En la Tabla 2.1 se especifica la designación de las aleaciones de aluminio según las Normas ANSI H35.1 (del inglés *American National Standards Institute*) [9] y el registro de la Asociación de Aluminio de Estados Unidos de América (AA).

Tabla 2.1. Series de las aleaciones de aluminio según Normas ANSI H35.1 [9].

Elementos aleantes	Series de aleación de fundición (*)	Series de aleación forjada
Ninguno	100.X	1000
Cobre	200.X	2000
Silicio con cobre o magnesio / Manganeso	300.X	3000
Silicio	400.X	4000
Magnesio	500.X	5000
Serie no utilizada / Magnesio y Silicio	600.X	6000
Zinc (y cobre)	700.X	7000
Estaño / Otras elementos	800.X	8000
Otros elementos / Serie no utilizada	900.X	9000

(*) El número X que sigue al punto decimal indica si la aleación es una fundición (.0) o un lingote (.1 o .2) [9]

2. Óxido de aluminio nanoestructurado y su interés en nanotecnología

La nanotecnología es una ciencia relativamente nueva que consiste en el estudio, análisis, estructuración, formación, diseño y operación de materiales a escalas moleculares [10]. Se definen a los nanomateriales como aquellos materiales con unidades estructurales básicas (granos, partículas, tubos, esferas, fibras u otros componentes constituyentes) en el rango de 0.1 nm a 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

La nanotecnología permite la creación de nuevos materiales, dispositivos y sistemas, útiles y funcionales, mediante el control de la materia en la escala del nanómetro, y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas a esa escala de longitudes [10, 11].

En la actualidad, la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más activas dentro de la nanotecnología. Existe una gran variedad de técnicas de síntesis en función de la tipología del nanomaterial y del control necesario de los parámetros que definen sus propiedades (tamaño, forma y composición), como se describen en la Figura 2.2. Una clasificación ampliamente considerada para delimitar las técnicas de producción de

nanomateriales se basa en la escala del material o precursor de origen: los métodos descendentes (*top-down*) y los métodos ascendentes (*bottom-up*) [12-14].

La metodología *top-down* produce estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones mediante herramientas mecánicas o procesos fotolitográficos. Son técnicas de elevado coste aunque fáciles de implementar para escalar la producción, dónde la complejidad de los patrones obtenidos está altamente restringida y son difíciles de evitar las imperfecciones en las estructuras sintetizadas [12]. La molienda permite sintetizar nanomateriales por la atrición mecánica del material, mientras que las técnicas litográficas permiten esculpir un material en escala macroscópica hasta la nanoescala utilizando técnicas de ataque químico (disolución con ácidos o disolventes) o físico (bombardeo de iones) [13].

Con las técnicas *bottom-up* la organización de la estructura se consigue con un control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, átomos o moléculas, gracias a su auto-ensamblaje. Esta estrategia promete la oportunidad de obtener nanomateriales con arquitecturas más complejas, con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que la aproximación ascendente produce nanoestructuras y nanomateriales en un estado cercano al equilibrio termodinámico [12].

Asimismo, las técnicas *bottom-up*, se pueden clasificar en función del entorno físico en el que se producen los nanomateriales, en fase gas y fase líquida.

Las técnicas de fase gas son principalmente los procesos de deposición de vapor por vía química o física, la ablación con láser y la generación de spray. Las técnicas de deposición de vapor consisten en la dispersión en fase gas de un precursor para su posterior disposición sobre un catalizador o superficie pre-formada, donde se hace crecer el nanomaterial mediante el ensamblado de los átomos generados en la fase gas. La técnica de ablación con láser requiere de la presencia de un láser capaz de calentar un sustrato que provee el material necesario para la formación de los nanomateriales, mientras que la técnica de spray consiste en la atomización de un precursor disperso en un medio líquido, para formar pequeñas gotas que posteriormente son sometidas a un proceso de evaporación o combustión [13, 14].

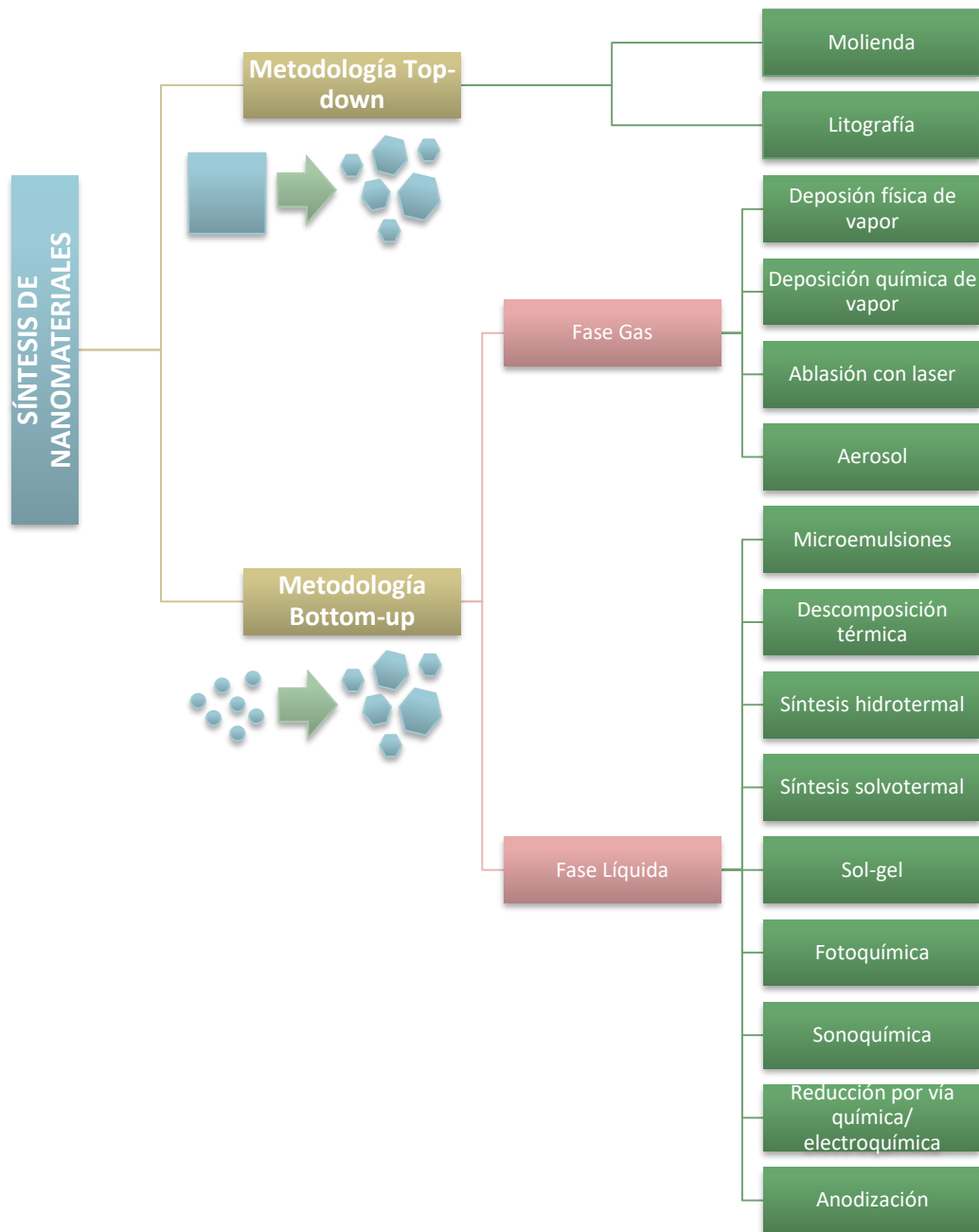


Figura 2.2. Esquema de las técnicas más utilizadas de producción de nanomateriales. Adaptado de [13, 14].

De todas estas técnicas, los procesos de fabricación autoensamblados y autoorganizados son reconocidos como rentables y la ruta más elegante en nanotecnología que conduce a la generación de materiales nanoestructurados complejos y funcionales [15, 16]. En particular, la anodización electroquímica de metales ha permitido la fabricación exitosa de estructuras de óxido metálico nanoporoso altamente ordenadas que incluyen óxido de aluminio anódico, óxido de titanio nanotubular y silicio poroso [17]. La anodización autoordenada de aluminio permite la fabricación simple y de bajo costo de estructuras de poros

controlables con precisión nanométrica, con alta relación de aspecto y escalable industrialmente [18, 19].

Las películas de óxido de aluminio anódico (OAA) son nanoestructuras porosas definidas por una matriz hexagonal de poros altamente empaquetados con nanoporos cilíndricos y paralelos entre sí, perpendiculares al sustrato de Al subyacente. Esta película está conformada por dos tipos de óxido de aluminio: una capa tipo barrera no porosa delgada, dura, resistente al desgaste, que se comporta como un aislante eléctrico, y una estructura de óxido poroso más gruesa, denominada capa porosa.

La capa porosa de OAA se caracteriza por parámetros tales como: la organización de los poros (ordenamiento), el diámetro de poro, la distancia interporo (diámetro de la celda) y el espesor de la pared porosa (Figura 2.3). Se trata de un óxido eléctricamente aislante, térmicamente estable, ópticamente transparente o semitransparente, químicamente estable, de gran área superficial, bio-inerte y un material biocompatible [17, 18, 20].

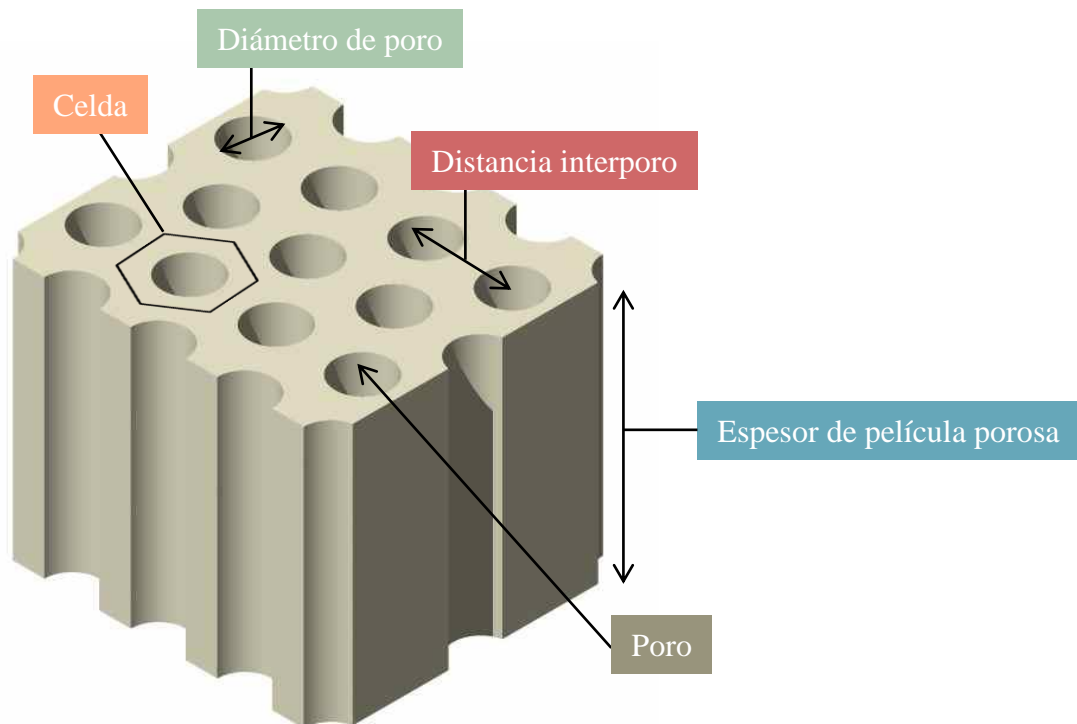


Figura 2.3. Dibujo esquemático de la estructura AAO preparada mediante anodización electroquímica del aluminio.

Estas nanoestructuras son de gran interés en nanotecnología por sus aplicaciones en separación, dispositivos de detección químicos/biológicos, ingeniería de tejidos, catálisis,

almacenamiento de energía, vehículos de suministro de medicamentos y en su uso como plantillas o molde para la generación de otros nanomateriales (Figura 2.4) [17, 21-23]. Asimismo, estas aplicaciones requieren que las películas de OAA tengan propiedades estructurales y químicas definidas, y niveles de complejidad que se puedan lograr a través de la ingeniería estructural durante la fabricación y la funcionalización adecuada en posteriores tratamientos [20].

Las ventajas de usar OAA como plantillas son: (1) estructuras de poro con propiedades morfológicas controlables fácilmente (diámetro de poro, grado de ordenamiento y espesor de membrana), (2) uniformidad de diámetros de poro con alta densidad de poro, (3) geometría de poro cilíndrica con alta relación de aspecto y (4) fácil disolución de la plantilla de OAA con solución ácida o alcalina sin afectar las nanoestructuras confinadas dentro de los nanoporos. Este método ha sido empleado para preparar una gran variedad de nanoestructuras unidimensionales de metales, óxidos metálicos, semiconductores, aleaciones y polímeros, con diversas morfologías. Alternativamente, las nanoestructuras pueden permanecer dentro de los poros de la plantilla AAO y utilizarse como material compuesto o soporte para diversas aplicaciones [17, 24-31].

Las membranas de alúmina nanoporosas son un excelente soporte para la inmovilización de biomoléculas o nanomateriales dada su alta porosidad y química superficial ajustable [32]. Esto ha permitido el desarrollo de novedosos sensores, lográndose inmovilizar enzimas, proteínas, lípidos, anticuerpos, ADN y hasta células enteras que interactúan o captan las moléculas a detectar y que luego pueden analizarse mediante técnicas ópticas, químicas o electroquímicas [20, 32]. Se ha demostrado que AAO es una plataforma particularmente destacada para el desarrollo de dispositivos de detección con un conjunto exclusivo de propiedades ópticas que incluyen reflectancia, transmitancia, absorbancia, espectroscopía de fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, la resonancia de plasmón superficial y la dispersión Raman [17, 20, 33, 34]. Por otra parte, entre los sensores electroquímicos basados en OAA se incluyen los de tipo voltamétricos/amperométricos, impedimétricos, conductométricos, capacitivos y resistivos [17, 20, 35, 36].

Por otra parte, las membranas OAA nanoporosas son plataformas prometedoras para una separación rápida y eficiente en operaciones de separación molecular, filtración y transporte. Los criterios clave para el transporte molecular selectivo son diámetro de poro y química de superficie controlables, distribución de poros estrechos y alta porosidad. Entre las aplicaciones de separación basadas en membranas de OAA se encuentran incluidas la separación de iones multivalentes, aminoácidos, proteínas y ADN [17, 21, 37, 38].

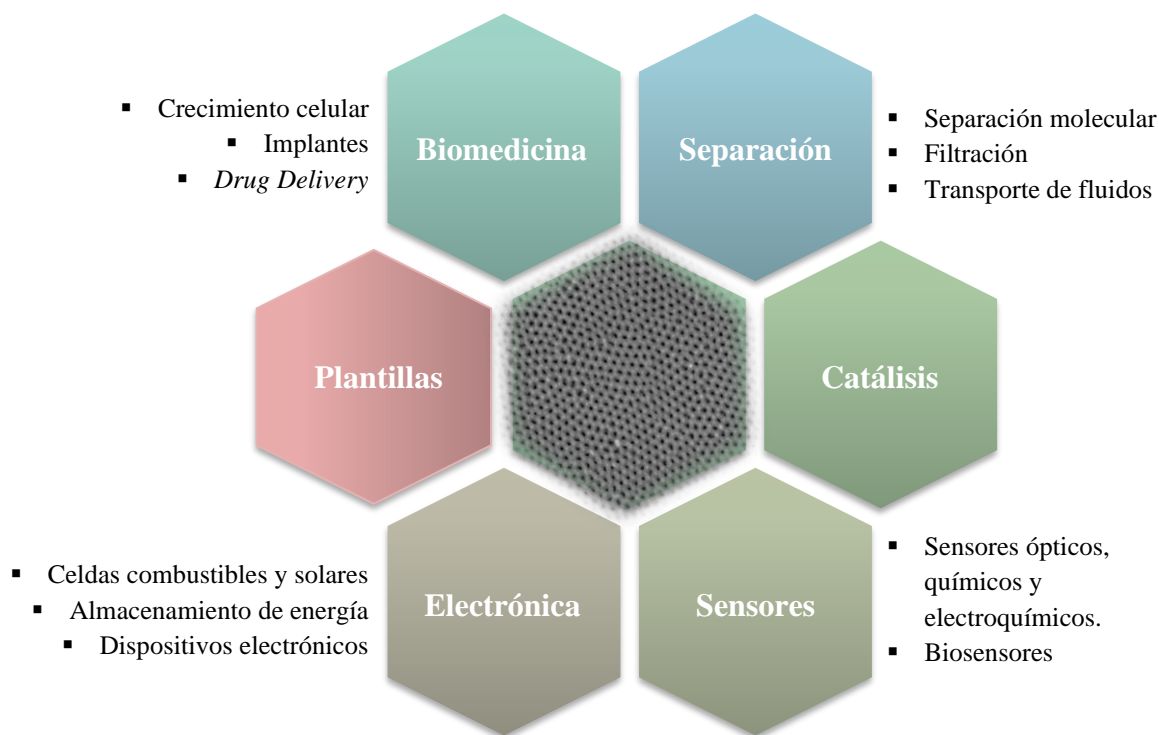


Figura 2.4. Principales aplicaciones del óxido de aluminio. Adaptado de [17].

El uso de estas nanoestructuras en procesos catalíticos es bien conocido debido a su alta área de superficie por unidad de volumen e inercia química. Varios estudios se han centrado en la colocación de diversos componentes catalíticos activos, incluidos metales, nanopartículas de óxidos metálicos, compuestos orgánicos o enzimas dentro de los nanoporos de OAA [17, 39, 40].

Con respecto a las aplicaciones de las películas de óxido de aluminio nanoestructuradas en biomedicina, se destaca su uso como implante ortopédico para el cultivo y crecimiento celular de osteoblastos, como implantes de stent coronario y como medio efectivo para la sustitución aloplástica de los dientes [17, 41-44]. Asimismo, sus propiedades (estabilidad mecánica, inercia química, biocompatibilidad, tamaño y volúmenes de poro controlables) han hecho de las membranas de OAA una excelente plataforma para cargar grandes cantidades de medicamentos y facilitar su liberación controlada en el organismo, además de otras aplicaciones como biocápsulas para inmunoisolación y stents liberadores de fármacos [17, 45, 46].

Por último, las aplicaciones emergentes en electrónica de las películas de OAA como sustrato en pilas de combustible, células solares y cristales fotónicos han recibido una

atención creciente. Por ejemplo, las películas de OAA se pueden utilizar para formar barreras dieléctricas en condensadores electrostáticos y pueden combinarse con otros materiales para la construcción de fotoelectrodos [17, 47, 48].

3. Síntesis anódica de películas nanoestructuradas de Al_2O_3

La anodización del aluminio representa uno de los métodos más importantes y generalizados utilizados para la síntesis de nanoestructuras ordenadas [23]. Se trata de una técnica simple, rentable y de auto-ordenamiento, que produce estructuras nanoporosas altamente ordenadas en un arreglo hexagonal de poros alineados verticalmente [20].

Durante el proceso de anodización, la química superficial del metal es modificada a través de la oxidación, para producir una capa de óxido anódico lo suficientemente gruesa y con diferentes características en función de las variables de síntesis.

A partir de este proceso, se forma sobre el sustrato de aluminio una capa protectora compacta sobre la superficie, conocida comúnmente como capa barrera, y a partir de ella se forma una segunda capa porosa, con una matriz de poros perfectamente definidos. [18-21].

En la Figura 2.5 se representan las principales variables del proceso de anodización electroquímica. El voltaje o densidad de corriente de anodización, el tipo de electrolito, la concentración y la temperatura han sido reconocidos como los parámetros más críticos para controlar el proceso de auto-ordenamiento y la geometría de las estructuras porosas resultantes. Asimismo, la preparación del sustrato juega un papel clave a la hora de sintetizar membranas de OAA altamente ordenadas.

A continuación se describen cada una de éstas variables para la síntesis de películas nanoestructuradas de OAA. La Tabla 2.2 resume las condiciones anódicas experimentales comúnmente utilizadas por varios grupos de investigación en la fabricación de la capa de óxido nano-poroso.

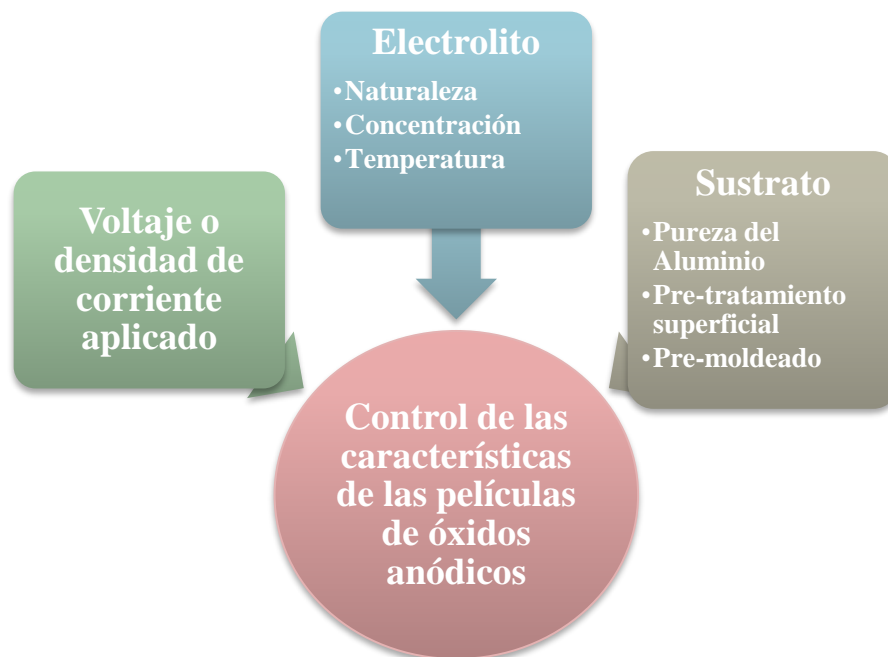


Figura 2.5. Principales variables en el proceso de anodización electroquímica.

3.1. Condiciones de voltaje/densidad de corriente en el proceso de oxidación anódica del aluminio

La oxidación anódica del aluminio para formar películas con arreglo hexagonal de poros puede desarrollarse en régimen potencioestático (voltaje constante), galvanostático (densidad de corriente constante) o alternado ambos.

Tradicionalmente la síntesis del OAA puede llevarse a cabo en dos formas distintas: la anodización suave o la anodización dura. El primer método produce estructuras de poros auto-ordenados empleando bajos voltajes y densidades de corriente, pero es lento y solo funciona para un rango estrecho de condiciones de procesamiento. El segundo método es más rápido, pero requiere altos voltajes y densidades de corriente y produce películas con estructuras de poros desordenadas [49]. Como los altos voltajes aplicados en este método promueven una gran evolución de calor, se requiere algún sistema de refrigeración para eliminar el calor excesivo generado durante la reacción. En la Tabla 2.2 se presentan las condiciones de síntesis comúnmente empleadas en la anodización suave y dura. Cabe destacar que en la presente Tesis se aplica el método de anodización suave, debido a su sencillez y bajo costo, mejorándose los tiempos de crecimiento de la película de óxido a través de la variación de los parámetros de síntesis.

En general, los voltajes más apropiado para los procesos de anodización suave en ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico son 25, 40 y 195 V, respectivamente [22, 24, 26, 39-41]. Dichos voltajes dependen del tipo de ácido y su molaridad. Por ejemplo, Masuda et al. [50] encontraron que en ácido sulfúrico la formación de nanoestructuras altamente ordenadas tiene lugar a 25 y 27 V, reportándose tasas de crecimiento del óxido de 17 y 56 nm/min respectivamente. Por otro lado, en ácido oxálico se determinó como voltaje de auto-ordenamiento 40 V.

Tabla 2.2. Condiciones de anodización suave y dura utilizadas para obtener películas de óxido de aluminio ordenadas. Adaptado de [23].

	Concentración del electrolito (M)	Temperatura del electrolito (°C)	Rango de voltajes aplicados (V)	Tiempo de anodización (h)
Anodización suave	0.3 H ₂ SO ₄	-1	15-35	17
		10	10-25	-
	2.4 H ₂ SO ₄	1		
	6.0 H ₂ SO ₄	20		
	0.3 H ₂ C ₂ O ₄	1-5	30-100	-
	15-20			
		25	40	2.2
	0.2-0.3 H ₃ PO ₄	0-5	160-195	
Anodización dura	1.8 H ₂ SO ₄	0	40-70	-
	0.03-0.06 H ₂ C ₂ O ₄	3	100-160	-
	0.3 H ₂ C ₂ O ₄	1	110-150	2
	0.1 H ₃ PO ₄	-10-0	195	0.25

Para cada electrolito, existe un cierto rango de potencial que se puede aplicar para anodizar sin quemar o romper la película de óxido. Asimismo, en el caso de una extracción débil del calor generado en la reacción, puede ocurrir fácilmente la ruptura de la película de óxido o su disolución anódica, especialmente durante la anodización a alto potencial o campo eléctrico alto [23].

Para un sistema de anodización dado, aunque el voltaje de anodización máximo puede aumentarse hasta cierto punto, reduciendo la concentración del electrolito o disminuyendo la

temperatura de reacción, los efectos prácticos de estos métodos para las anodizaciones suaves son relativamente limitados [51].

3.2. Naturaleza, concentración y temperatura del electrolito utilizado en el proceso de oxidación anódica del aluminio

En general, la anodización del aluminio puede dar como resultado dos tipos diferentes de película de óxido: una película anódica de tipo barrera y una película de óxido porosa, y el resultado depende directamente del electrolito utilizado [23, 52, 53].

En relación a la composición química de la película, se acepta en general que la capa barrera es óxido de aluminio relativamente puro y denso, mientras que la capa porosa está compuesta por hidróxido de aluminio, oxi-hidróxido (AlOOH) y alúmina hidratada, con contaminación de iones radicales ácidos provenientes del electrolito utilizado [54, 55].

El grupo de electrolitos utilizados en la formación de películas de tipo barrera incluye ácidos neutros (pH 5-7) como ácido bórico, borato de amonio, tartrato de amonio y soluciones acuosas de fosfato, así como tetraborato en etilenglicol, ácido perclórico con etanol y algunos electrolitos orgánicos como cítrico, málico, succínico, y ácidos glicólicos [23, 56-59].

Por otra parte, se ha usado electrolitos como ácido oxálico, ácido fosfórico y sulfúrico en el proceso de anodización del aluminio [54, 60], para fabricar nano-poros que varían en tamaño de alrededor de 10 a 240 nm. En particular, las nano-características exigidas por una aplicación particular favorecerán el uso de un tipo de ácido sobre otro y algunos investigadores han usado una combinación de ácidos [21]. La Tabla 2.3 presenta una muestra de los principales ácidos utilizados para producir el crecimiento de óxido de aluminio poroso.

Los electrolitos típicos utilizados para producir este tipo de capa de óxido tienen un pH inferior a 5 y disuelven lentamente la capa de óxido en formación que se forma continuamente. Las propiedades del electrolito son importantes en la formación de porosidad y permeabilidad. Por ejemplo, los electrolitos que están compuestos de ácidos menos concentrados tienden a producir recubrimientos de óxido que son más duros, más gruesos, menos porosos y más resistentes al desgaste que los compuestos de ácidos de mayor concentración [21].

Normalmente, el óxido de aluminio anódico se sintetiza a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente (20 °C). Sin embargo, es un proceso que requiere mucho tiempo (varias horas o inclusive días) porque la tasa de crecimiento del óxido disminuye con la temperatura. A temperaturas del electrolito superiores a los 20 °C aumenta significativamente la tasa de crecimiento del óxido debido al aumento de la movilidad iónica y la conductividad

eléctrica del electrolito, lo cual podría representar una alternativa interesante para reducir los tiempos y costos de síntesis [61, 62].

Tabla 2.3. Voltajes y tiempos de anodización de tres electrolitos de uso común para la producción de una capa de óxido poroso en un sustrato de aluminio. Extraído de [21].

Ácido	Concentración (M)	Voltaje (V)	Tamaño de poro (nm)	Tiempo (h)
Oxálico	0.25	60	75	8
	0.3	30	40	8, 10
	0.3	40	22	12, 4, 8, 12 y 16
	0.3	40	80	8
	0.3	40	50	0.08, 0.17
	0.3	40	40-50	0.67, 2
	0.3	60	80	3, 8
	0.4	40	50	8, 10
	0.5	50	80	8, 10
Sulfúrico	0.3	25	20	12, 4, 8, 12 y 16
	0.5	18	70	4
	2.4	15-25	13-27	-
Fosfórico	0.4	5-40	20-75	-
	0.4	80	80	-
	0.42	87-117	64-79	-

En la Tabla 2.2 se muestran las temperaturas de electrolito comúnmente utilizadas en la síntesis de óxido de aluminio anódico.

3.3. Importancia de la preparación superficial del sustrato

El pretratamiento superficial del sustrato de aluminio y sus aleaciones es un paso clave para obtener nanoestructuras auto-ordenadas de óxido de aluminio mediante el proceso de anodización electroquímica. De acuerdo con Pornein et al. [21] la calidad del sustrato, su estructura superficial y/o cualquier pretratamiento de la superficie tendrán un impacto significativo en la morfología y las nanoestructuras resultantes. Esto significa que el tratamiento superficial debe ser elegido cuidadosamente más aún si se utiliza como sustrato aleaciones de aluminio.

Naturalmente, el sustrato de aluminio tendrá una capa de óxido preexistente sobre su superficie, producida por el oxígeno ambiental en la atmósfera. Además, el sustrato también podría tener una estructura superficial preexistente producida por un proceso mecánico, térmico, químico y electroquímico. Todos estos tratamientos de superficie antes de la anodización pueden tener un impacto significativo en el auto-ordenamiento de las estructuras de poros que se forman en la superficie del sustrato durante el proceso de anodización [21].

Montero-Moreno et al. [63] indicaron la necesidad de aplicar diferentes tratamientos para limpiar los óxidos naturales de la superficie y reducir el número de compuestos intermetálicos en el caso de utilizar aleaciones. Además, para reducir la rugosidad de la superficie, se deben incluir pasos adicionales, como el pulido químico o mecánico y el electropulido.

La rugosidad superficial es un parámetro importante para el crecimiento auto-ordenado de los poros en el proceso de anodización, dado que el mecanismo de nucleación de poros es una combinación de nucleación aleatoria y nucleación producida por los defectos superficiales, como rasguños, hoyos, impurezas y límites de grano. Además, la presencia de aleantes en el sustrato tiende a reducir el crecimiento auto-ordenado de la capa de óxido [21, 23, 63].

A continuación se describen los tratamientos más utilizados y sus variantes para preparar superficialmente el sustrato de aluminio previo al anodizado (utilizándose todas o algunas de estas etapas subsecuentes):

- **Recocido**

Jessensky et al. [64] y Sulka [23] afirman la necesidad de efectuar un recocido, posterior al corte de las láminas de aluminio de alta pureza, bajo la formación de una atmósfera de gas nitrógeno o argón a 500 °C, durante 3 o 5 horas, a fin de reducir las tensiones en el material, aumentar el tamaño de grano y obtener condiciones homogéneas para el crecimiento de poros en grandes áreas. De acuerdo con estos autores, las películas de óxido de aluminio porosas preparadas sin recocido no exhiben ningún dominio ordenado de poros. De manera similar, Nasirpouri et al. [65] propone el recocido de las probetas a 500°C durante 5 horas.

Para el caso de la aleación AA1050, Bai et al. [66] utiliza un recocido a 500 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno para promover la calidad cristalina del aluminio y evitar la formación de una capa de óxido superficial en el sustrato.

- **Desbaste fino**

Desbaste con lija de SiC de granulometría creciente, desde #1200 a #4000, aplicando una fuerza homogénea sobre toda el área de contacto de la pieza y el papel abrasivo a fin de evitar el facetado [67].

- **Pulido**

Cheng [67] propone el pulido de las probetas de aluminio de alta pureza con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm , sobre un paño empleando etilenglicol como lubricante.

- **Desengrasado**

En general, entre los diversos disolventes utilizados para el desengrase, la acetona y el etanol se emplean comúnmente. Debido a su carcinogenicidad moderada o alta, el diclorometano, el tricloroetileno, el benceno y el metanol se han utilizado sólo esporádicamente. Así también, la inmersión de las muestras en 5% de NaOH a 60 °C por 30 segundos o 1 minuto y la subsecuente neutralización en 1:1 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ durante varios segundos constituye otra alternativa. Por otra parte, la mezcla $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20:69) para desengrasar y limpiar el sustrato también se ha empleado [23].

Utilizando como sustrato probetas de AA1050 para la síntesis de películas nanoestructuradas por oxidación anódica, Bai et al. [66] utiliza, luego de las etapas de recocido, desbaste fino y pulido, el desengrasado en un baño de acetona en ultrasonido durante 5 min.

- **Ataque alcalino y decapado**

Montero-Moreno et al. [63] recomiendan realizar un ataque alcalino en una solución de NaOH: Gluconato 5:3 (% en masa) a 55°C, seguido de un decapado en HNO_3 al 30% a temperatura ambiente, para limpiar la superficie y disminuir la cantidad de compuestos intermetálicos en sustratos de baja pureza.

- **Electropulido**

Con objetivo de reducir la rugosidad desde 5 μm hasta 30-20 nm es necesario el pulido electrolítico del material [64]. Dado que esta técnica involucra el uso de ácido perclórico de alta peligrosidad [21, 65], en la literatura se presentan otras alternativas como las propuestas por Petzow [68]:

- Solución electrolítica de 800 ml de etanol 96%, 60 ml ácido perclórico 60%, 140 ml de agua destilada. Cátodo de acero inoxidable. Voltaje entre 30-80 V, durante 15-60 segundos.

- Solución electrolítica de 350 ml de etanol 96%, 400 ml de ácido fosfórico 85%, 250 ml de agua destilada. Cátodo de aluminio. Voltaje entre 40-60 V, durante 4-6 minutos. Temperatura de 40 °C.
- Solución electrolítica de 200 ml de glicerol, 580 ml ácido sulfúrico 95-97%, 220 ml de agua destilada. Cátodo de acero inoxidable. Voltaje entre 1.5-12 V, durante 1-20 minutos.

Por otra parte, Jessensky et al. [64] propone el electropulido en una mezcla 4:4:2 en peso de H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O , finalizada la etapa de recocido y sin pasar por las etapas de desbaste y pulido intermedio. Kao y Chang [69] propone únicamente un electropulido en una mezcla de H_3PO_4 , H_2SO_4 , y agua desionizada con proporción en peso de 2:1,8:1 bajo corriente constante de 2 mA, a 75 °C durante 7 min.

Específicamente para la preparación del AA1050, Bai et al. [66] sugiere un electropulido en solución de ácido perclórico y ácido sulfúrico, con agitación a 700 rpm y a 70 °C.

- **Ataque químico**

Como última etapa del pretratamiento superficial y posterior al electropulido, Montero-Moreno et al. [63] realizan un ataque ácido en $H_3PO_4:CrO_3$ 3.5:2 (% en masa) a 55 °C para lograr una superficie completamente especular.

La selección del aluminio o sus aleaciones como sustrato para sintetizar nanoestructuras altamente ordenadas de óxido mediante el proceso de oxidación anódica está condicionada por el grado de pureza del aluminio del sustrato, dado que la presencia de impurezas o aleantes afectan el desarrollo homogéneo de la película de óxido. Por otra parte, el costo del material es un factor importante en la selección del tipo de sustrato para la síntesis anódica de nanoestructuras, pues aumenta en función del grado de pureza de aluminio.

Hasta ahora, la mayoría de las investigaciones se han enfocado en la obtención de películas anódicas altamente ordenadas con un empaquetamiento hexagonal de poros empleando como sustrato aluminio de pureza 99.99% e incluso 99.999% [64, 65, 70, 71]. Sin embargo, la aleación comercial AA1050 (con 99.5% de Al) [66, 71-75], la aleación AA6082, AA7075, AA5083 y AA6111 son alternativas de sustrato prometedoras para la minimización de costos en la síntesis de películas nanoestructuradas de óxido de aluminio, en detrimento al ordenamiento de la matriz porosa [76].

3.4. Formación del óxido de aluminio nanoporoso

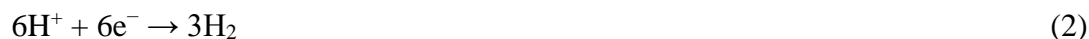
En la Figura 2.6 se presenta el esquema simbólico de una celda electroquímica para el proceso de anodización y en las ecuaciones (1-5) se describen las reacciones electroquímicas que dan lugar a la formación de la película de óxido de aluminio anódico.

La morfología y el arreglo de los poros dentro de las películas de OAA se rigen por las reacciones químicas que se producen en las interfaces de capa oxido/electrolito y la capa óxido/metal [51].

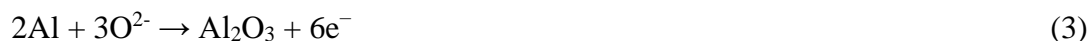
Durante la formación de la capa de óxido poroso, la reacción de disolución anódica de aluminio es presentada por [21]:



La reacción de reducción en el cátodo produce gas hidrógeno:



Las reacciones anódicas que tienen lugar en la interfaz metal/óxido, implican la reacción de los aniones de oxígeno con el aluminio:



En el límite de la interfaz óxido/electrolito, los cationes de aluminio reaccionan con las moléculas de agua, generando óxido de aluminio:



Si se suman las reacciones 1-4 se puede obtener la ecuación general para la anodización de aluminio:



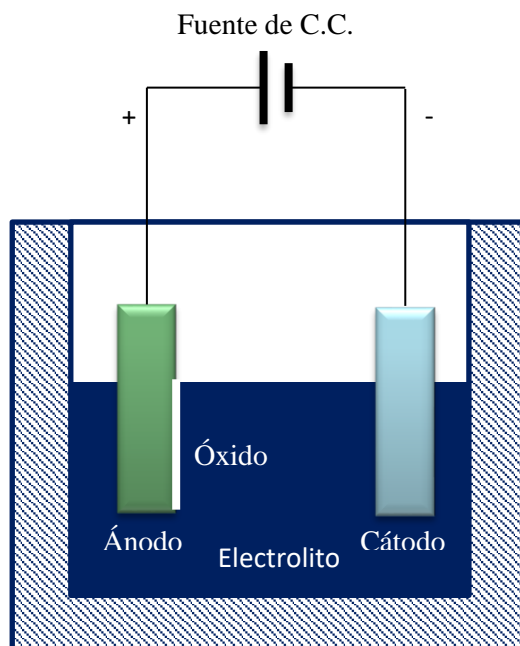


Figura 2.6. Esquema simbólico de una celda electroquímica convencional para el proceso de oxidación anódica.

De acuerdo con Jani et al. [17], al comienzo del proceso de anodización en condiciones de voltaje constante, la superficie del aluminio está cubierta completamente con una capa de óxido compacta y uniforme. Una vez que se ha formado esta capa, la densidad de corriente disminuye rápidamente (Etapa I). La distribución del campo eléctrico depende en gran medida de las inhomogeneidades y la rugosidad de la superficie de la capa de óxido, lo que lleva a un campo eléctrico enfocado localmente y depresiones en la interfaz óxido-electrolito (Etapa II). Como resultado, se produce la disolución de la capa de óxido asistida por campo eléctrico y se forman los primeros poros localizados que luego se convierten en sitios para un mayor crecimiento de poros (Etapa III). El proceso de anodización adicional aumenta la propagación de poros individuales a través de la capa de óxido donde el campo eléctrico máximo se concentra en la punta del poro y disminuye hacia las paredes de los poros.

Los poros no son uniformes en la etapa III, aunque la anodización prolongada mejora el orden de los poros hasta cierto punto. En general, se acepta que la presencia de un pico máximo en la curva densidad de corriente vs tiempo (Etapa III) se asocia a un proceso de reordenamiento de los poros en la superficie [74]. En esta etapa, existe una competencia entre

el crecimiento del óxido en el fondo del poro y al mismo tiempo los procesos de disolución de óxido en las interfaces de la capa de óxido de barrera.

Finalmente, el proceso de crecimiento de poros alcanza un estado estable y se forman poros distribuidos uniformemente (Etapa IV).

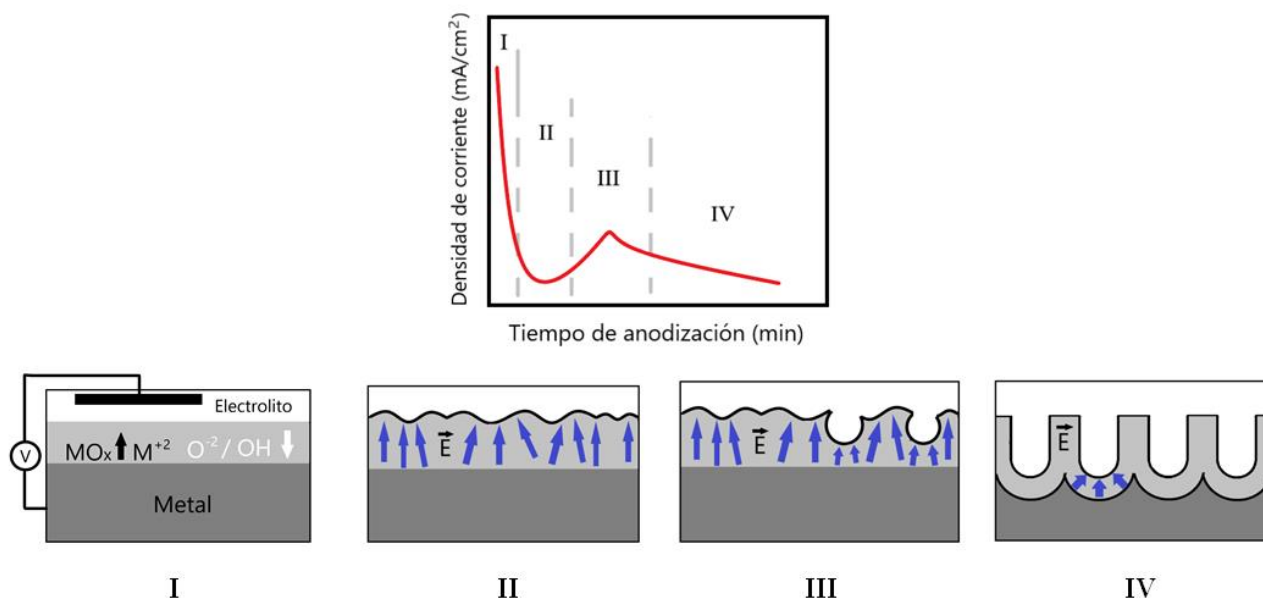


Figura 2.7. Diagrama esquemático del proceso de auto-ordenamiento de la formación de poros mediante anodización electroquímica, incluida la curva de densidad de corriente típica de la anodización electroquímica. Etapas de crecimiento de poros: (I) formación de capa de óxido; (II) formación de pozos por heterogeneidades de campo eléctrico local; (III) formación inicial de poros; (IV) crecimiento de poros en condiciones de estado estacionario. Adaptado de [17].

La velocidad de disminución de la corriente, el tiempo en el que se observa la corriente mínima y la densidad de corriente de formación en estado estacionario depende directamente de las condiciones de anodización, como el potencial de anodización aplicado, la temperatura y la concentración del electrolito. En general, el mínimo de densidad de corriente disminuye al aumentar la intensidad del campo eléctrico, aumentando el potencial de anodización y la temperatura. La disminución en el valor mínimo de la corriente también se observa con el aumento de la concentración de ácidos. La densidad de corriente mínima ocurre antes, con un mayor potencial de anodización y un pH más bajo del electrolito.

El fenómeno de la formación de películas de alúmina porosa anódica se ha estudiado ampliamente durante varias décadas, con un considerable esfuerzo científico dirigido a dilucidar el mecanismo de crecimiento auto-organizado de la capa porosa. Por lo tanto, se han

propuesto y desarrollado varias teorías, siendo el mecanismo de crecimiento asistido por campo eléctrico el más usado en la actualidad.

En general, se acepta que la película porosa de óxido de aluminio anódico se desarrolla a partir de la película de tipo barrera formado sobre aluminio al inicio de la anodización.

Debido a la conducción iónica de alto campo y a la intensidad de campo constante [77], inicialmente se genera una distribución de corriente uniforme sobre toda la superficie dando lugar al crecimiento de la capa barrera. El crecimiento uniforme da como resultado un efecto suavizante sobre la rugosidad inicial del aluminio.

Sin embargo, algunas variaciones locales en la intensidad de campo pueden aparecer en una superficie con defectos, impurezas o características preexistentes, incluidos límites de subgrano, crestas y canales como restos de procedimientos de pretratamiento (por ejemplo, pulido mecánico o electroquímico, grabado) [78]. Esta distribución de corriente no uniforme conduce en consecuencia a una disolución mejorada de óxido asistida por el campo eléctrico y a un espesamiento local de la película (Figura 2.8-b).

La corriente más alta sobre las crestas metálicas, acompañada de un calentamiento local de Joule, da como resultado el desarrollo de una capa de óxido más gruesa [78, 79]. Simultáneamente, la disolución mejorada del óxido asistida por el campo eléctrico tiende a aplanar la interfaz óxido/metal.

Según Thompson [77], la capa de óxido que crece sobre las crestas (sitios defectuosos con impurezas, arañazos) es propensa a generar un estrés altamente localizado. En consecuencia, se producen grietas sucesivas de la película y su curación rápida a la alta densidad de corriente local (Figuras 2.8-c y d). Por lo tanto, con un consumo de base de aluminio y un progreso mejorado en la acumulación de espesor de óxido por encima de los sitios de falla, los eventos de curación de grietas son más pronunciados y la curvatura de la película en la interfaz óxido/metal aumenta (Figura 2.8-e).

Por otro lado, el aumento de la curvatura de los poros (aumento del diámetro de los poros) disminuye la densidad de corriente efectiva a través de la capa de barrera. Como resultado, se inicia el crecimiento de otros poros para mantener una intensidad de campo uniforme a través de la capa de barrera. Cuando las curvaturas de la película de óxido en la interfaz óxido/metal han aumentado lo suficiente y se produce la intersección de las regiones festoneadas, se alcanzan las condiciones de crecimiento estable de los poros.

Para el crecimiento de óxido poroso en estado estacionario, existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de óxido en la interfaz óxido/metal y la disolución de óxido asistido por el campo en la interfaz electrolito/óxido [78].

3.5. Etapas del proceso de anodización de aluminio

Las películas de AAO se pueden fabricar mediante un proceso de anodización de uno, dos, inclusive hasta tres pasos para obtener estructuras con diferentes grados de ordenamiento [65, 78]. En general, la utilización de un solo paso de anodización se lleva a cabo cuando el auto-ordenamiento del OAA no es importante. Sin embargo, si lo que interesa es un elevado – auto-ordenamiento de la matriz de poros, como por ejemplo en la síntesis de plantillas que se utilizarán como molde para la síntesis de otros nanomateriales, es necesario aplicar dos o más pasos de anodización.

De acuerdo con Sulka [23], la formación de poros auto-organizados por anodización electroquímica en dos pasos es un proceso multi-etapa, siendo las principales: 1) pretratamiento de la superficie, 2) primer paso de anodización, 3) ataque químico y 4) segundo paso de anodización.

La etapa de pretratamiento del sustrato tiene como objetivo mejorar la calidad superficial, reduciendo las inhomogeneidades y defectos presentes en el sustrato. A continuación, el primer paso de anodización desarrolla un patrón ordenado de poros en la base que tiende a desorganizarse en la interface óxido/electrolito. Al ser removido el óxido generado durante el primer paso de anodización con el ataque químico, se deja grabado un patrón triangular cóncavo periódico en la superficie del metal. De esta manera, al realizar un segundo paso de anodización sobre la superficie moldeada con el patrón generado durante la primera anodización se logra el crecimiento auto-organizado de los poros.

3.6. Membranas de OAA

El proceso de formación de membranas de óxido de aluminio por anodización es relativamente simple y da como resultado una estructura con alta densidad de nanoporos paralelos [23]. En la Figura 2.8 se presenta un diagrama de flujo de la formación auto-organizada de membranas de OAA con un procedimiento típico de anodización en dos pasos.

Generalmente, la formación de membranas de óxido de aluminio nanoporoso por oxidación anódica involucra las siguientes etapas: 1) pretratamiento del aluminio, 2) primer paso de anodización, 3) ataque químico, 4) segundo paso de anodización, 5) remoción de la base de aluminio y 6) apertura de los poros.

Para separar el óxido de la base de aluminio restante, se puede usar un método de desprendimiento electroquímico que emplea técnicas de voltaje de pulso e inversión [80, 81] o mediante ataque electroquímico en HCl al 20%, con un potencial de funcionamiento entre 1 y 5 V [82]. Sin embargo, el método más extendido se basa en la eliminación química húmeda del aluminio. Para este procedimiento, el sustrato de aluminio no oxidado normalmente se disuelve sumergiendo una muestra anodizada durante unas pocas horas en una solución saturada de HgCl_2 [83, 84] o CuCl_2 saturado [85].

La eliminación de la capa barrera del OAA una vez separado del sustrato, se lleva a cabo mediante el ataque químico del óxido. La base de los nanoporos se abre sumergiéndolos en una solución de H_3PO_4 durante varios minutos dependiendo del espesor de la capa barrera. Cabe destacar que si se prolonga el tiempo de apertura, el ensanchamiento de los poros puede ocurrir simultáneamente [86]. Esto último, permite ajustar el diámetro de los poros abiertos y mejorar el ordenamiento superficial del óxido en función del tiempo de exposición a la solución de ataque químico.

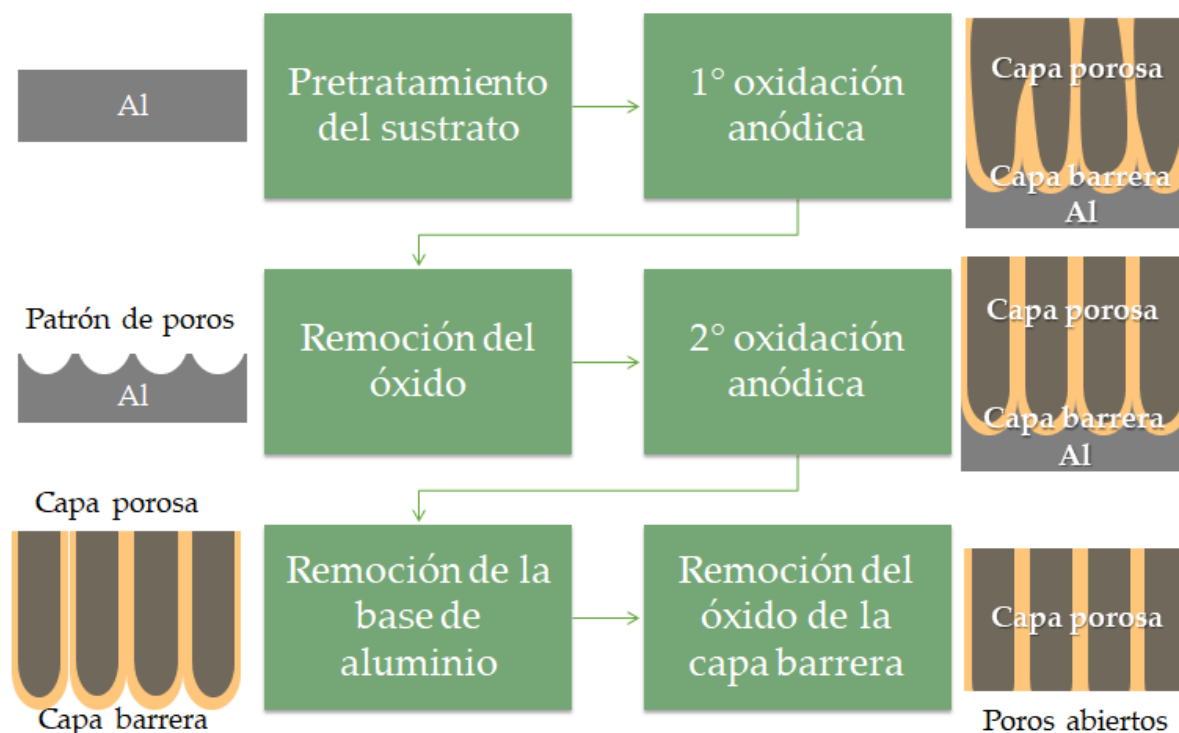


Figura 2.8. Procedimiento de síntesis de membranas/plantillas de óxido de aluminio nanoporoso.

4. Caracterización superficial de los recubrimientos

En general, en la síntesis de recubrimientos nanoestructuras es clave caracterizar debidamente su morfología superficial, su composición de fases cristalinas y la determinación de su espesor. A su vez, dentro de los parámetros morfológicos de las nanoestructuras de OAA se encuentran incluidos el diámetro de poro, la distancia interporo, la densidad de poro, la porosidad y el grado de ordenamiento de la matriz porosa.

Estas características dependen fuertemente de las condiciones de síntesis anódica y a su vez pueden explicar algunas de las propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas. Por lo tanto, resulta de gran interés relacionar las características morfológicas y estructurales del OAA con los parámetros de síntesis anódica y sus propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas, como se describirá en los Capítulos V al IX.

4.1. Morfología y estructura

Las características morfológicas, estructurales y químicas se pueden evaluar a partir de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En esta técnica la interacción de un haz de electrones de alta energía (alrededor de 1-50 keV) con la materia, permite obtener información del material sobre el cual impacta dicho haz [87].

En términos generales, el equipamiento MEB es capaz de construir una imagen de la muestra a través de la detección de la respuesta del material al impacto de un haz de electrones de alta energía. Al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce a su vez electrones que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. Para adquirir la “imagen” se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada. La resolución que puede alcanzarse; es decir, la capacidad de distinguir en la imagen entre dos puntos diferentes pero próximos entre sí, en la superficie del material, puede ser tan alta como 2 nm [88].

Comparativamente con el microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido tiene una mayor profundidad de foco, pudiéndose obtener imágenes “en foco” de todos los puntos de una superficie irregular. Asimismo, se pueden alcanzar aumentos hasta 50.000X presentado gran facilidad de pasaje de uno a otro [88] y se requiere únicamente que las muestras se encuentren limpias y sean conductoras de la electricidad [87].

Por otra parte, en cualquier estudio de materiales la forma correcta de proceder es iniciar por el nivel macroscópico, antes de estudiar los detalles microscópicos, y utilizar las técnicas de microscopía óptica y electrónica como técnicas complementarias [89].

En el caso de materiales opacos la microscopía óptica con luz reflejada permite caracterizar las propiedades metalográficas del material en estudio, como el acabado superficial, los defectos y estructuras de grano. En general, el funcionamiento de un microscopio óptico metalográfico consiste en dirigir un haz paralelo de rayos provenientes de una fuente luminosa hacia la muestra, la cual refleja parte de la luz incidente que pasa por el objetivo dando una imagen ampliada del área iluminada [89].

La determinación de los parámetros morfológicos y estructurales que se describen a continuación generalmente se obtienen mediante al procesamiento de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, utilizando algún software de edición de imágenes. Asimismo, el estudio del espesor de las películas de óxido y las características macro del material y el recubrimiento puede realizarse mediante microscopía óptica.

4.1.1. Diámetro de poro

De acuerdo con Sulka [23], el diámetro de poro de las películas de óxido de aluminio anódico nanoestructuradas (dp) es directamente proporcional al voltaje aplicado. Ono *et al.* [90] describe la relación entre el diámetro de poro y el voltaje de anodización de acuerdo con la ecuación (6).

$$dp = \lambda_{dp} * V \tag{6}$$

Donde dp es el diámetro de poro (en nm), λ_{dp} es una constante de proporcionalidad igual a 1.29 nm/V y V es el voltaje de anodización (en V).

Por otra parte, se afirma que el dp no es sensible al tiempo de anodización [52, 77] y altas temperaturas o electrolitos muy ácidos pueden causar el aumento en el tamaño de los poros, debido a una disolución química mejorada del óxido [77]. Esto se debe a que altas temperaturas de anodización (por ejemplo, cercanas a la temperatura ambiente), aceleran la disolución química del óxido, especialmente si se utilizan ácidos fuertes como electrolito. Sin embargo, Thompson [77] no observó evidencia del efecto de la temperatura sobre dp , en las oxidaciones anódicas realizadas en ácido oxálico y sulfúrico. Algunos autores, observaron

una disminución del diámetro de poro con el incremento de la concentración del electrolito [23, 91].

Por último, el diámetro de poro final del OAA sintetizado por oxidación anódica resulta de la superposición de los efectos generados por cada una de las variables de síntesis. Esto significa grandes posibilidades de ajustar el diámetro de poro, variando las condiciones de síntesis anódica.

4.1.2. Distancia interporo

En general, es aceptado que la distancia interporo de las películas de óxido de aluminio anódico nanoestructuradas (di) es linealmente proporcional al voltaje de anodización, con una constante de proporcionalidad λ_{di} igual a 2.5 nm/V [92]:

$$di = \lambda_{di} * V \quad (7)$$

Asimismo, se ha encontrado que la distancia interporo es débilmente dependiente o independiente de la temperatura de anodización a voltaje constante [78]. Por ejemplo, en las anodizaciones desarrolladas en ácido oxálico, di resultó independiente de la temperatura del electrolito [93], mientras que en las anodizaciones desarrolladas en ácido sulfúrico, la influencia de la temperatura del electrolito resultó significativa [94].

El estudio desarrollado por O'Sullivan and Wood [78], muestra que el incremento en la concentración del electrolito disminuye la distancia interporo.

4.1.3. Densidad de poro

El OAA nanoestructurado presenta un gran número de poros por área superficial, y es por ello que resulta un material sumamente atractivo en microelectrónica y catálisis. Para una distribución de poros ideal dispuestos en forma hexagonal, la densidad de poros (ρ), definida como el número total de poros que ocupan el área de superficie de 1 cm² puede expresarse a través de la siguiente ecuación en (en unidades n° de poros/cm²):

$$\rho = \frac{18.475 \times 10^{12}}{V^2} \quad (8)$$

Esto significaría que un incremento en el voltaje de anodización o en el tamaño de la celda unidad conduciría a una disminución en el número de poros formados dentro de la estructura [23].

4.1.4. Ordenamiento de la matriz porosa

En general, una película de óxido de aluminio anódica nanoestructurada se considera completamente ordenada cuando cada poro está hexagonalmente rodeado por seis poros vecinos [5].

La matriz de nanoporos de óxido de aluminio triangular periódica con un número limitado de defectos en la disposición de los poros es claramente visible en las imágenes MEB, y se demuestra mediante la Transformada Rápida de Fourier (TRF).

La TRF es un algoritmo matemático fundamental en el procesamiento de señales, que aplicada a una imagen digital permite detectar el dominio de frecuencias correspondiente a las intensidades de gris que conforman la matriz de la imagen. Por lo tanto, el análisis de la regularidad del arreglo de poros puede medirse a través del procesamiento de micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos mediante la TRF, teniendo en cuenta la definición de patrones de simetría en el dominio de frecuencias [95].

La TRF de la red proporciona información útil sobre la periodicidad de la estructura en la escala inversa. Para una red perfectamente triangular, un patrón TRF debe constar de seis puntos distintos en los bordes de un hexágono (Figura 2.9-a). Cuando el orden de la red es bajo, pueden aparecer formas de anillo o incluso de disco en la imagen TRF [23, 74, 95]. En la Figura 2.9-b se ejemplifica el arreglo no ideal de nanoporos, atribuidos a los defectos en la disposición hexagonal, observándose el límite entre dominios ordenados.

En general, el ordenamiento de la matriz de poros del OAA está determinado por el voltaje aplicado, la temperatura y el tipo y concentración del electrolito [92]. Kashi y Ramazani [96] han demostrado que tanto la temperatura como la concentración del electrolito tienen un efecto significativo en el arreglo de las matrices nanoporosas. Asimismo, el mejor orden de nanoporos se observa a un cierto valor del voltaje de anodización, conocido como régimen de auto-ordenamiento, que depende a su vez del tipo de electrolito utilizado en la oxidación anódica del aluminio. Para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico, el régimen de auto-ordenamiento ocurre a 25, 40 y 195 V, respectivamente [74].

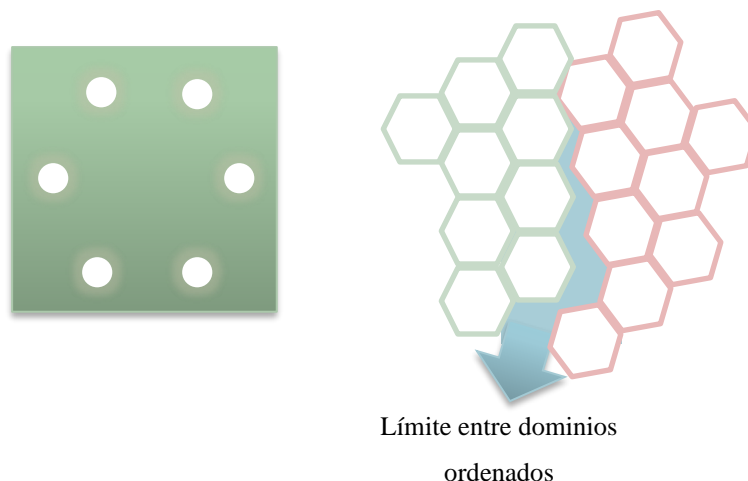


Figura 2.9. Patrón de Transformada Rápida de Fourier para un arreglo ideal de poros de OAA (a), ordenamiento no ideal de la matriz de nanoporos de OAA con dos dominios perfectamente ordenados (b).

Por otra parte, el grado de pureza del aluminio influye notoriamente en el ordenamiento de la matriz nanoporosa. Por ejemplo, Zaraska et al. [97] encontraron un ordenamiento no ideal de poros en las anodizaciones llevadas a cabo a partir de AA1050 respecto a de las películas fabricadas por anodización de aluminio de alta pureza.

En general, la matriz idealmente ordenada de nanoporos obtenida mediante oxidación anódica solo se puede observar dentro de dominios perfectamente ordenados en un área de aproximadamente 0.5 a 5 mm^2 [23].

4.1.5. Porosidad

De acuerdo con Sulka [23], la porosidad de las nanoestructuras de OAA, definida por el cociente entre el volumen de espacio vacío dentro de los nanoporos y el volumen total de la nanoestructura, depende fundamentalmente de la tasa de crecimiento del óxido, la tasa de disolución química del óxido en el electrolito ácido y las condiciones de anodización (naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, tiempo y voltaje de anodización y temperatura).

Los parámetros más importantes que definen la porosidad en la estructura son el potencial de anodización y el pH de la solución [23]. Se ha reportado un decrecimiento exponencial en la porosidad con el incremento en el voltaje de anodización en ácido sulfúrico [98] y en ácido oxálico [99].

Por otra parte, el incremento de la temperatura de anodización produce una disminución de la porosidad en las estructuras sintetizadas en ácido oxálico [99], mientras que lo opuesto ocurre en ácido sulfúrico [98].

La porosidad se define como el porcentaje de área superficial ocupado por los poros a lo largo de toda el área. Para un arreglo hexagonal perfecto de poros individuales y completamente definidos, la porosidad puede estimarse de la siguiente manera:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} * \left(\frac{dp}{di}\right)^2 \quad (9)$$

Asimismo, dado que existen aplicaciones de las películas nanoestructuradas de OAA en las que no se requiere un ordenamiento ideal, la porosidad real puede determinarse mediante el procesamiento de imágenes MEB con algún software como ImageJ.

4.1.6. Espesor de película

El espesor de las películas OAA puede modificarse controlándose los parámetros de síntesis como la naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, el voltaje de anodización y el tiempo de la anodización [97, 100]. Por ejemplo, Zaraska et al. [97] observaron una relación directamente proporcional entre el espesor de la capa de óxido y el tiempo de anodización y Belwalkar et al. [91] encontraron una relación directamente proporcional entre el espesor de la película y la concentración del electrolito.

En general, se acepta que el espesor del óxido nanoporoso está gobernado por el equilibrio dinámico de oxidación y disolución química. El equilibrio dinámico de la formación de óxido (muy dependiente de la concentración de ácido y la disponibilidad de iones de oxígeno) y la disolución (muy dependiente del voltaje de síntesis) [91].

4.2. Rugosidad

En general, las superficies reales, por más perfectas que sean, presentan particularidades que son una marca del método empleado para su obtención (torneado, fresado, rectificado, bruñido, lapidado, etc.). Las superficies así producidas se presentan como conjunto de irregularidades, espaciamiento regular o irregular y que tienden a formar un patrón o textura característica en su extensión (Figura 2.10-a). En esta textura superficial se distinguen dos componentes distintos: rugosidad y ondulación [101].

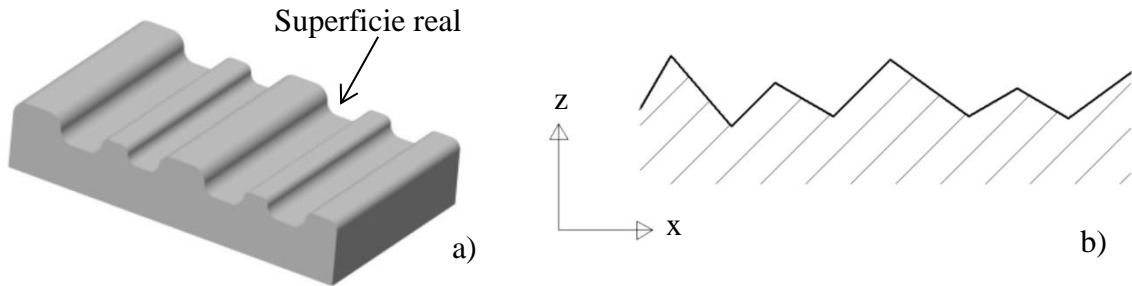


Figura 2.10. Geometría de una superficie real (a) y perfil de rugosidad (b).

La rugosidad superficial está dada por las irregularidades que quedan en la superficie del material después del proceso de manufactura y abarca una amplia gama dimensional, diferenciándose de las ondulaciones que pueden formarse debido a la máquina que se utilice [102].

Esta característica del material se puede examinar desde diferentes perspectivas con distintos instrumentos. En una vista plana de la superficie con un microscopio óptico o mediante un microscopio electrónico de barrido, en una sección transversal a la superficie con sistemas de puntas tipo perfilómetro o con un microscopio de fuerza atómica, o en una sección transversal oblicua, por medios de interferencia óptica [87, 102].

Los perfiles de rugosidad representados como $z = f(x)$ se pueden considerar como gráficos de ondas amplitud (altura) y período (espaciado) independientes (Figura 2.10-b), siendo la información de la altura la de mayor importancia funcional [87].

Por otra parte, la unidad básica es la longitud de muestreo o *cut-off length* (L), necesaria para tener un valor representativo de rugosidad. En general, se adopta como longitud apropiada de muestreo $L = 0.8 \text{ mm}$ y se define la longitud de evaluación como múltiplo (5) de la longitud de muestreo [87].

Existen dos tendencias para abordar la caracterización de amplitudes o alturas de un perfil: a partir de la medición directa de los picos o empleando valores promedios. Se han definido múltiples parámetros para cuantificar la amplitud de los perfiles de rugosidad, siendo el más utilizado la rugosidad media aritmética (R_a).

En la presente Tesis se utilizará el parámetro R_a para cuantificar la rugosidad, definida como la media aritmética de los valores absolutos de la desviación de perfiles de la media en la longitud de muestreo [102]. Por lo tanto, si $z = f(x)$ es el perfil medido a partir de la línea media de referencia y L es la longitud del perfil que se está evaluando (esta puede ser la longitud de muestreo), entonces R_a se define por la ecuación (10).

$$R_a = \int_0^L |z| dx \quad (10)$$

4.3. Estructura cristalina

La estructura cristalina de los recubrimientos es de suma importancia porque influye significativamente sobre las propiedades de los mismos, permitiendo explicar su comportamiento [87].

A través de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es posible determinar las fases presentes, las tensiones residuales en el material, las orientaciones cristalinas y la microdeformación, en forma no destructiva [87].

En el sentido teórico, la difracción es un fenómeno de dispersión de rayos X en el cual participan todos los átomos que constituyen el material irradiado.

Debido al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados en distintos átomos llevan entre si un cierto desfase, interfiriendo en su trayectoria posterior, solo algunos de estos presentarán interferencia constructiva. Las condiciones para el arreglo ordenado de átomos en una estructura cristalina permiten definir los planos la interferencia constructiva. La Ley de Bragg dice que se producirá difracción (correspondiente a la difusión por un plano de la red) si se cumple la relación:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (11)$$

Dónde: λ es la longitud de onda del haz incidente de rayos X utilizado

d es la distancia interplanar.

θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante.

Los haces difractados están caracterizados por su posición angular respecto de haz incidente, su intensidad y su forma. Generalmente, esta información se presenta en un gráfico llamado diagrama de difracción o difractograma, el cuál presenta la intensidad de los picos y su ubicación en 2θ .

En un difractograma cada pico de difracción es producido por una familia de planos atómicos, la posición de cada pico indica la distancia interplanar d_{hkl} entre los planos atómicos del cristalito y la intensidad del pico está asociado a los átomos que están presentes y la ubicación de éstos en los planos atómicos.

Por medio de la difracción de Rayos X se pueden identificar los elementos y las fases, esto es posible debido a que cada elemento, solo o combinado, posee una estructura única. Asimismo, se puede saber en qué proporción se encuentra las fases debido a que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase dependen de la fracción en volumen en que se encuentra dicha fase en la muestra [103, 104]. A partir del ancho de los picos de difracción se puede estimar el tamaño de los cristales [105].

Cuando se hace un barrido θ - 2θ en un difractómetro convencional según la geometría Bragg-Brentano, la profundidad del análisis es del orden de los micrómetros. Si el objetivo es analizar la estructura de los recubrimientos del orden de los nanómetros es necesario reducir el ángulo de incidencia sobre la película para evitar que se observen intensamente los picos del sustrato [106]. Por lo tanto, para analizar recubrimientos delgados se utiliza DRX con incidencia rasante. En este caso se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia (θ_0) fijo (típicamente $1-5^\circ$) y 2θ variable.

A diferencia de la difracción de polvos convencional con geometría θ - 2θ , en la que se observan planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, en el caso de la incidencia rasante se analizan los planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra.

La mayoría de los investigadores han acordado que las películas de óxido de aluminio formadas durante la anodización son óxidos amorfos, o se tratan de óxidos amorfos con algunas formas cristalinas de γ - Al_2O_3 o γ' - Al_2O_3 [23]. Para las anodizaciones de aluminio llevadas a cabo en ácido fosfórico [90, 107], oxálico [108] y sulfúrico [109], se obtuvieron películas de OAA amorfas. Sin embargo, la anodización en ácido crómico puede dar como resultado OAA amorfo con trazas de γ - Al_2O_3 [109].

La cristalización del OAA amorfo puede ocurrir durante el sellado y el calentamiento de la película [109, 110]. McQuaig et al. [111] determinaron que el tratamiento térmico a 900°C da como resultado una transformación a la fase γ -alúmina metaestable con regiones nanocristalinas de α -alúmina, mientras que el tratamiento térmico a 1200°C permite la transformación completa a la fase α -alúmina termodinámicamente estable.

5. Propiedades de los recubrimientos

5.1. Dureza

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica o permanente en su superficie. La medición de la dureza se base en producir una deformación plástica del material superficial utilizando un indentador de geometría definida al que se le

aplica una carga F (kg_f) conocida. Si la superficie de la impronta es S (mm^2), la dureza H (kg/mm^2) quedará definida como [112]:

$$H = F/S \quad (12)$$

El indentador tiene una forma definida (cono, bola o pirámide) y debe estar hecho de un material mucho más duro que el material bajo ensayo. El indentador Vickers es el más sensible de los probadores de dureza utilizados en la producción industrial, tiene una escala continua para todos los materiales y el número de dureza es virtualmente independiente de la carga [87].

Los ensayos Vickers miden la microdureza de un material a través de penetraciones tan pequeñas que se requiere un microscopio óptico para obtener la medición [2]. La determinación de la dureza Vickers se realiza por medio de una impronta de diamante de forma piramidal de base cuadrada, con un ángulo $\alpha = 136^\circ$ medido entre dos caras opuestas por el vértice. En esas condiciones, se puede calcular la superficie S de una impronta y seguidamente la dureza Vickers (HV) resultando [112],

$$HV = 1,8544 * F/d^2 \quad (13)$$

Dónde la d es la diagonal de la impronta dejada por el indentador.

En el caso de los recubrimientos la dureza es importante ya que está ligada a la energía de cohesión entre átomos, a las fuerzas intermoleculares, a la longitud de enlace y al grado de enlaces covalentes, como así también relacionada con su comportamiento tribológico [103]. Así, los índices de dureza se utilizan principalmente como base de comparación de materiales; de sus especificaciones para la manufactura y tratamiento térmico, para el control de calidad y para realizar correlaciones con otras propiedades de los mismos [2].

La indentación producida en una medición de dureza tiene un efecto perturbador tanto en el propio recubrimiento como en el material base o sustrato que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Para el caso de la indentación Vickers, la profundidad total afectada por la impronta es del orden de $1.4d$, de manera que para que la medida no se vea afectada por las propiedades del sustrato, el espesor del recubrimiento debe ser mayor a $1.4d$ [103].

Por lo tanto, para medir las propiedades del recubrimiento, sin la influencia del sustrato, la profundidad de la indentación debe ser menor al 10% del espesor del film [113-115].

Asimismo, para satisfacer la condición de no perturbación, puede reducirse la profundidad de la indentación disminuyendo la carga aplicada, lo cual reduce el tamaño de la impronta.

Aerts et al. [116] evaluaron satisfactoriamente la microdureza de muestras de AA1050 anodizadas en solución de H_2SO_4 y $Al_2(SO_4)_3$ a 17 V variando la temperatura del electrolito de 5 a 55 °C, encontrando una disminución de la microdureza con el aumento de la temperatura del electrolito. Este decremento de la microdureza con el aumento de la temperatura de anodización estuvo estrechamente vinculado con el incremento de la porosidad.

5.2. Caracterización electroquímica y resistencia a la corrosión

La corrosión puede definirse como el deterioro de las propiedades de un material como resultado de una reacción química o electroquímica, considerándose un proceso destructivo que representa una importante pérdida económica [1].

La corrosión química se refiere a reacciones de materiales con medios no iónicos (por ejemplo metales expuestos a fluidos a altas temperaturas), mientras que la corrosión electroquímica se refiere a las reacciones que ocurren cuando el material es expuesto a medios iónicos y existe intercambio de especies cargadas a través del mismo medio que funciona como electrolito [117].

Asimismo, puede clasificarse a la corrosión según la forma en corrosión general o uniforme, donde el ataque al material es homogéneo en toda la superficie y la pérdida de material es fácilmente cuantificable dado que la penetración es igual en todos los puntos de la superficie, y en corrosión localizada (incluyéndose dentro de esta clasificación a la corrosión por placas, por picado, en redijas, intergranular, fisurante, por microorganismos y galvánica) [117, 118].

Para controlar y predecir la corrosión de los materiales existen varios métodos como la selección adecuada de materiales resistentes a la corrosión para un entorno ambiental particular, la aplicación de recubrimientos metálicos, inorgánicos y orgánicos, el diseño adecuado de ingeniería, la protección anódica/catódica y el control de las variables del entorno [1].

El aluminio y sus aleaciones presentan una buena resistencia a la corrosión debido a la película natural de óxido formada sobre la superficie que actúa como recubrimiento [119, 120]. Sin embargo, esta película de óxido protectora de aproximadamente 10 nm de espesor no es suficiente para proteger el material en medios agresivos. Por lo tanto, para incrementar la resistencia de a la corrosión de estos materiales es posible incrementar el espesor del óxido de aluminio protector mediante la técnica de anodización electroquímica y posterior sellado térmico [121, 122].

La estructura de poro abierto de las capas de óxido poroso proporciona poca resistencia a la corrosión, siendo la única resistencia la capa de barrera delgada impermeable adyacente a la superficie de aluminio. Históricamente, la forma más efectiva de mejorar la resistencia a la corrosión de los componentes de aluminio una vez que se habían anodizado era sellar la estructura de los poros y formar una gruesa barrera protectora entre la superficie de Al y el medio ambiente.

El proceso de sellado implica la inmersión de la capa de óxido en agua caliente. Durante este proceso, la superficie externa y las paredes de los poros reaccionan para formar un hidrato cristalino conocido como bohemita [123]. Este óxido hidratado estable e inerte llena los poros internos y proporciona una capa protectora sustancial sobre toda la superficie.

La corrosión se puede medir por métodos analíticos directos como la pérdida de peso o el análisis del metal disuelto en la solución electrolítica por medias espectroscópicas, o indirectos por técnicas electroquímicas que están basadas en las magnitudes eléctricas relacionadas con los proceso de interfaz (potencial de electrodo) y las constantes de velocidad de reacción, que se relaciona con la corriente según la Ley de Faraday [87]. Dentro de éstas últimas, las técnicas de polarización potenciodinámica y la espectroscopía de impedancia electroquímica serán abordadas a continuación por tratarse de métodos rápidos y exactos para evaluar la resistencia a la corrosión y conocer las características electroquímicas del recubrimiento anódico, respectivamente.

5.2.1. Curvas de Polarización

De acuerdo con Galvele y Duffó [118] para predecir la velocidad de corrosión de un sistema, se deben conocer las curvas de polarización (relaciones densidad de corriente vs potencial) de cada una de las reacciones químicas que lo componen.

La evaluación de la corrosión de metales en medios que se presumen corrosivos mediante un ensayo potenciodinámico se fundamenta en la aplicación de una señal de

potencial en forma de “perturbaciones”, para lograr el desplazamiento del potencial de equilibrio al sistema metal/solución, generándose una corriente que ocurre entre el electrodo de trabajo (metal) y el contraelectrodo, componentes de la celda electroquímica [118].

Una curva de polarización potenciodinámica está constituida típicamente por una rama anódica y una rama catódica. La rama anódica se sitúa sobre el potencial de corrosión (E_{corr}) y describe la reacción de oxidación del material metálico, y de acuerdo al sistema metal/solución puede presentar distintas zonas (activa, pasiva y transpasiva). Por otra parte, la rama catódica se ubica por debajo del potencial de corrosión y describe las reacciones de reducción, siendo las más frecuentes la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno en medios acuosos.

El potencial de corrosión se define como el potencial donde ocurren dos reacciones: una de disolución del material a una velocidad dada por la corriente anódica (i_{anod}) y una de reducción de otras especies a una velocidad dada por la corriente catódica (i_{anod}). Los valores absolutos de estas dos corrientes son iguales y a este valor se lo denomina corriente de corrosión (i_{corr}). De esta manera, la corriente que circula al potencial de corrosión es cero pero en el sistema están ocurriendo reacciones anódicas (de oxidación o disolución) y catódicas (de reducción) a la misma velocidad.

El análisis de las curvas de polarización que relacionan el potencial aplicado (en mV o V) con la corriente respuesta (μA o $\log \mu\text{A}$, respecto al área del metal expuesto), permiten obtener información sobre la pasividad del material, susceptibilidad a la corrosión general o localizada, potencial de repasivación del material, etc. [117], definiéndose la pasividad como el estado en el cual un material metálico expuesto a una solución acuosa o a algún solvente orgánico se halla cubierto por una película fina, compacta y adherente de óxidos y/o hidróxidos, que lo protegen de la corrosión.

Varios autores han estudiado el efecto del anodizado de aluminio sobre la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, Bouchama et al. [124] demostraron que el proceso de anodización en dos pasos mejora significativamente la resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de alúmina adherente continua en la superficie del metal, Jilani et al. [125] estudiaron la resistencia a la corrosión del aluminio anodizado en solución de NaCl 3% (porcentaje en masa), observando un aumento de la resistencia a la corrosión por picado, mientras que Lee et al. [126] observaron un incremento en la resistencia a la corrosión de las muestras anodizadas y selladas, considerando que los poros están relacionados con las rutas de migración de los iones corrosivos y el sellado de los poros inhibe el movimiento de iones corrosivos hacia el sustrato.

5.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE, conocida también como EIS por las siglas en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica no estacionaria y no destructiva, aplicada en el estudio de la corrosión para la obtención de información sobre la cinética de corrosión, el estudio de los mecanismos involucrados y la evaluación de la velocidad del proceso [117].

La técnica de EIE se fundamenta en la aplicación de una señal alterna de amplitud pequeña (que puede ser un potencial o una corriente) a un sistema electroquímico (metal/solución) para estudiar la señal respuesta (corriente o potencial alternos, correspondientemente). El uso de una señal de perturbación de baja amplitud ofrece una información más real sobre el comportamiento del sistema, al no ocasionar cambios irreversibles en el mismo, y además, a partir de la variación de la frecuencia en un amplio rango, se pueden distinguir los fenómenos de relajación que se desarrollan en la interfase metal/solución que presentan diferentes constantes de tiempo [127].

Generalmente se utiliza una señal aplicada de potencial alterno y amplitud (E) como perturbación, y se recoge la señal respuesta de corriente alterna (I), teniéndose en cuenta la frecuencia de la perturbación (f) para definir el desfase y la amplitud de la respuesta.

La relación entre el potencial aplicado y la corriente de respuesta, puede ser determinada mediante la aplicación de la ley de Ohm:

$$E = I * Z \tag{14}$$

Donde Z es la función transferencia denominada impedancia.

La impedancia Z se define completamente cuando se especifica su módulo ($|Z|$) y el ángulo que este vector forma con el eje real positivo (del plano real-imaginario o diagrama de Angard), o especificando las magnitudes de sus componente real (Z_{real} o Z_r) y su componente imaginario (Z_{imag} o Z_i) [128]. Dichos componente de la impedancia se definen como:

$$Z_r = |Z| \cos \phi \tag{15}$$

$$Z_i = |Z| \sen \phi \tag{16}$$

Siendo ϕ el ángulo de defasaje correspondiente a la frecuencia angular de fase aplicada ω ($\omega=2\pi f$). Las impedancias Z que contengan a ω , variarán su magnitud y ángulo de defasaje con la variación de frecuencia f .

Si se realiza la aplicación de una perturbación de potencial alterno en un rango definido de frecuencias, se puede obtener un espectro de impedancias, y se puede representar la variación de las impedancias con la frecuencia a partir del diagrama de Nyquist. Este diagrama consiste en un conjunto de puntos, cada uno representando la magnitud y la dirección del vector impedancia para una frecuencia definida, donde, en el eje de abscisa se representa la parte real de la impedancia (componente resistiva) y en el eje de ordenadas se representa la parte imaginaria (componente capacitiva e inductiva) [128].

Otro diagrama donde se puede ver el mismo tipo de respuesta es el de Bode, en el cual se representa en el eje de abscisa el logaritmo de la frecuencia ($\log f$) y en las ordenadas, a la izquierda el logaritmo del módulo de la impedancia Z ($\log |Z|$) y a la derecha el ángulo de defasaje (ϕ) [128].

Para el sistema metal/solución, y cuando el metal en cuestión puede formar una capa protectora, se pueden considerar en los espectros de impedancia tres regiones de frecuencias de las cuales pueden surgir las siguientes interpretaciones: a altas frecuencias, el intervalo donde $|Z|$ es casi constante, para frecuencias por encima de 10^4 Hz ($f > 10^4$ Hz) y con un ángulo de fase de 0 grados, tiene un valor característico de la resistencia óhmica (R_Ω), que involucra las resistencias aportadas por el electrolito (de acuerdo con su resistividad), la disposición geométrica de los electrodos en la celda, la impedancia de los conductores y el electrodo de referencia. Para frecuencias por debajo de los 10 Hz ($f < 10$ Hz) se pueden identificar el aporte de los procesos de transferencia de carga (R_t), transferencia de masa (como la difusión y la dependencia de la migración o movimiento de especies cargadas) y otros procesos de relajación que ocurren en zonas cercanas a la interfase metal/solución. Para el rango de frecuencias intermedias ($10\text{Hz} < f < 10^4\text{Hz}$), generalmente la curva $\log |Z|$ vs frecuencia tiene una pendiente negativa (de valor cercano a -1), lo que da lugar a la interpretación del comportamiento capacitivo de la doble capa formada sobre el electrodo (C_{dl}). Además, en el mismo rango de frecuencias, pueden presentarse leves cambios de pendientes que indican la presencia de elementos de fase constante adicionales (R, C, L).

Los resultados experimentales se pueden interpretar mediante ajuste paramétrico a un modelo teórico, utilizando como expresión del modelo a un análogo eléctrico o circuito equivalente que tiene la misma respuesta que el sistema de estudio (metal/solución). Sin embargo, siempre es necesaria la conversión final de los parámetros macroscópicos del circuito eléctrico en parámetros microscópicos del sistema y sus procesos fisicoquímicos [94].

El ajuste paramétrico de los resultados se realiza usualmente mediante el método de los mínimos cuadrados no lineales [128], y la interpretación de los circuitos (modelos

ajustados) se realiza generalmente mediante la correlación con modelos e interpretaciones propuestos por distintos autores.

5.3. Mojabilidad superficial

La mojabilidad involucra la interacción de un líquido con un sólido y puede definirse como la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido, o en otras palabras, la capacidad que tiene un líquido para formar interfases con el sólido [129, 130].

El ángulo de contacto (θ) es una medida de la mojabilidad superficial y el método más común para su determinación es el de la gota sésil de líquido que descansa sobre una superficie sólida. De esta manera, el ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida [129, 130].

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido, de manera que un bajo ángulo de contacto significa alta mojabilidad y un alto ángulo de contacto indica poca mojabilidad [130, 131].

En la Figura 2.11 se esquematiza la mojabilidad superficial de un sólido por un líquido a partir de la medición del ángulo de contacto, representándose la gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).

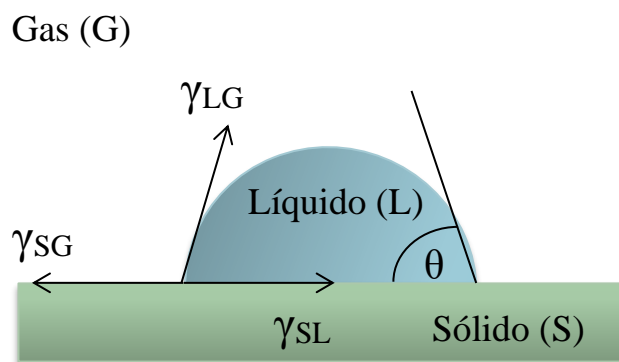


Figura 2.11. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple. Adaptado de [130, 131].

El perfil que adopta la gota es el resultado del balance entre las fuerzas de la superficie y de la interfase, que tienden a minimizar la energía superficial libre del sistema. El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones de interfase γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} , a través de la ecuación de Young (17), Wenzel (18) y Cassie-Baxter (18):

$$\cos\theta_0 = \frac{(\gamma_{SG}-\gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (17)$$

$$\cos\theta_{CB} = r * \frac{(\gamma_{SG}-\gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} = r * \cos\theta_0 \quad (18)$$

$$\cos\theta_{CB} = f_1 * \cos\theta_1 - f_2 * \cos\theta_2 \quad (19)$$

Dónde la θ_0 es el ángulo de contacto de equilibrio, θ_{CB} el ángulo de contacto aparente, r es el factor de rugosidad, θ_1/θ_2 es el ángulo de contacto intrínseco entre dos medios y f_1/f_2 es la relación de área de dos medios en contacto con el líquido [131].

La ecuación de Young se aplica únicamente para una superficie sólida ideal. La ecuación de Wenzel propone que el ángulo de contacto no está relacionado únicamente a la tensión de la superficie como propone Young sino que depende también de la rugosidad superficial. Por último, Cassie-Baxter sugieren que la energía superficial del sólido y la microestructura de la superficie afectan la mojabilidad superficial [131].

Por convenio, cuando $\theta < 90^\circ$ se dice que el líquido moja al sólido o que el sistema moja y cuando $\theta > 90^\circ$ el sistema no moja. Un caso extremo ocurre cuando θ se aproxima a cero, entonces el líquido se expande sobre el sólido y se dice que el mojado es perfecto. Por convención, una superficie se denomina superhidrofóbica cuando el ángulo de contacto de una gota de agua líquida con la superficie supera los 150° y, por otro lado, es superhidrofílico cuando θ es inferior a 10° [132].

De acuerdo con Buijnsters et al. [132] las películas de óxido de aluminio anódico con diámetro de poro controlable y química superficial fácilmente ajustable, son nanomateriales con gran potencial para producir superficies con mojabilidad especial. En general, el óxido de aluminio es un material hidrofílico, con un ángulo de contacto de equilibrio aproximadamente de 80° . Sin embargo, la modificación de los parámetros morfológicos del óxido en función de la variación de las condiciones de síntesis, combinada o no con cambios químicos/estructurales de superficie, pueden modificar el comportamiento hidrofílico a hidrofóbico del óxido según el tipo de aplicación en particular.

REFERENCIAS del Capítulo II

- [1] Smith, W. F., Hashemi, J., Cázares, G. N., González-Caver, P. A. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales (pp. 1032-1032). México, DF: McGraw-Hill.
- [2] Askeland, D. (1998). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. (pp. 366). México, International Thomson Editores
- [3] Nesse, A., Garbossa, G., Pérez, G., Vittori, D., Pregi, N. (2003). Aluminio: ¿culpable o inocente?. Química Viva, 2(1), 9-16.
- [4] Edwards, J. D., Frary, F. C., Jeffries, Z. (1930). The aluminium industry: in two volumes. 1. Aluminium and its production. McGraw-Hill.
- [5] Morris, S. Reducing process variation pays off: Process variation in the Bayer process. <https://www.plapl.com.au/reducing-process-variation-pays-off/> Consultado el 25/11/19.
- [6] Bhatia, S. Aluminium: Metallurgy. <https://chemistryonline.guru/aluminium-metallurgy/> Consultado el 25/11/19.
- [7] ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International (1990), ISBN: 978-0-87170-378-1.
- [8] Totten, G. MacKenzie, G.S. (2003). Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy Processes. Volume 1. Marcel Dekker.
- [9] Norma ANSI H35.1 / H35.1 (M), American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum, The Aluminum Association Inc. and The American National Standards Institute, EE.UU. (2017).
- [10] Gómez-Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. Revista Repertorio de Medicina y Cirugía, 27(2), 75-80.
- [11] Vollath, D. (2013). Nanoparticles-nanocomposites–nanomaterials: An introduction for beginners. John Wiley & Sons.
- [12] Cao, G. (2009). Nanostructures and nanomaterials, Imperial College Press, London, UK.
- [13] Sebastián, V. (2018). Nanocristales, nuevos materiales con propiedades y aplicaciones únicas. Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, 26(3), 306.

[14] Arole, V.M., Munde, S.V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1, 89-93.

[15] Gomar-Nadal, E. Puigmarti-Luis, J. Amabilino, D.B. (2008). Assembly of functional molecular nanostructures on surfaces. *Chem Soc. Rev.*, 37(3), 490–504.

[16] Gooding, J.J., et al. (2003) Self-assembled monolayers into the 21st century: recent advances and applications. *Electroanalysis*, 15(2), 81–96.

[17] Jani, A.M.M., Losic, D., Voelcker, N.H. (2013). Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science*, 58(5), 636-704.

[18] Li, A. P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., Gösele, U. (1998). Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of applied physics*, 84(11), 6023-6026.

[19] Alkire, R.C., Gogotsi, Y., Simon, P. (2008). Nanostructured materials in electrochemistry. John Wiley & Sons.

[20] Santos, A., Kumeria, T., Losic, D. (2013). Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 44, 25–38.

[21] Poinern, G.E.J., Ali, N., Fawcett, D. (2011). Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials*, 4(3), 487-526.

[22] Lee, W., Park, S.J. (2014). Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical reviews*, 114(15), 7487-7556.

[23] Sulka, G.D. (2008). Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. *Nanostructured materials in electrochemistry*, 1, 1-116.

[24] Xu, D., Chen, D., Xu, Y., Shi, X., Guo, G., Gui, L., Tang, Y. (2000). Preparation of II-VI group semiconductor nanowire arrays by dc electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates. *Pure and applied chemistry*, 72(1-2), 127-135.

[25] Kyotani, T., Tsai, L.F., Tomita, A. (1995). Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum oxide film as a template. *Chemistry of materials*, 7(8), 1427-1428.

[26] Jie, J., Wang, G., Wang, Q., Chen, Y., Han, X., Wang, X., Hou, J.G. (2004). Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods on porous aluminum oxide template. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 11976-11980.

[27] Gerein, N.J., Haber, J.A. (2005). Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(37), 17372-17385.

[28] Sulka, G.D., Brzózka, A., Liu, L. (2011). Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. *Electrochimica Acta*, 56(14), 4972-4979.

[29] Zhang, Q., Li, Y.A.N., Xu, D., Gu, Z. (2001). Preparation of silver nanowire arrays in anodic aluminum oxide templates. *Journal of materials science letters*, 20(10), 925-927.

[30] Xiong, S., Wang, Q., Xia, H. (2004). Preparation of polyaniline nanotubes array based on anodic aluminum oxide template. *Materials Research Bulletin*, 39(10), 1569-1580.

[31] Kuang, Q., Lin, Z. W., Lian, W., Jiang, Z.Y., Xie, Z.X., Huang, R.B., Zheng, L.S. (2007). Syntheses of rare-earth metal oxide nanotubes by the sol-gel method assisted with porous anodic aluminum oxide templates. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4), 1236-1242.

[32] Heilmann, A., Teuscher, N., Kiesow, A., Janasek, D., Spohn, U. (2003). Nanoporous Aluminum Oxide as a Novel Support Material for Enzyme Biosensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(5), 375-379.

[33] Yeom, S.H., Yuan, H., Choi, W.Y., Eum, N. S., Kang, S.W. (2011). Development of Localized Surface Plasmon Resonance Based Biosensor Using Au Deposited Nano-Porous Aluminum Anodic Oxide Chip. *Sensor Letters*, 9(1), 92-96.

[34] Ferré-Borrull, J., Pallarès, J., Macías, G., Marsal, L.F. (2014). Nanostructural engineering of nanoporous anodic alumina for biosensing applications. *Materials*, 7(7), 5225-5253.

[35] Deng, J., Toh, C.S. (2013). Impedimetric DNA biosensor based on a nanoporous alumina membrane for the detection of the specific oligonucleotide sequence of dengue virus. *Sensors*, 13(6), 7774-7785.

[36] Wang, L., Liu, Q., Hu, Z., Zhang, Y., Wu, C., Yang, M., Wang, P. (2009). A novel electrochemical biosensor based on dynamic polymerase-extending hybridization for *E. coli* O157: H7 DNA detection. *Talanta*, 78(3), 647-652.

[37] Hong, S.U., Bruening, M.L. (2006). Separation of amino acid mixtures using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 280(1–2), 1–5.

[38] Ouyang, L, Malaisamy, R, Bruening, M.L. (2008). Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations. *J. Membr. Sci.*, 310(1–2), 76–84.

[39] Kjellander, M. (2013). Nanoporous Aluminum Oxide—A Promising Support for Modular Enzyme Reactors (Doctoral dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis).

[40] Dotzauer, D.M., Dai, J., Sun, L., Bruening, M.L. (2006). Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports. *Nano letters*, 6(10), 2268–2272.

[41] Ali, H.O. (2017). Review of porous anodic aluminium oxide (AAO) applications for sensors, MEMS and biomedical devices. *Transactions of the IMF*, 95(6), 290–296.

[42] Stroeve, P., Ileri, N. (2011). Biotechnical and other applications of nanoporous membranes. *Trends in Biotechnology*, 29(6), 259–266.

[43] Leary Swan, E.E., Popat, K.C., Desai, T.A. (2005). Peptide-immobilized nanoporous alumina membranes for enhanced osteoblast adhesion. *Biomaterials*, 26(14), 1969–1976.

[44] Klawitter, J.J., Weinstein, A.M., Cooke, F.W., Peterson, L.J., Pennel, B.M., Mckinney Jr, R.V. (1977). An evaluation of porous alumina ceramic dental implants. *Journal of dental research*, 56(7), 768–776.

[45] Prasad, S., Quijano, J. (2006). Development of nanostructured biomedical micro-drug testing device based on in situ cellular activity monitoring. *Biosens. Bioelectron.*, 21(7), 1219–1229.

[46] Kang, H.J., Kim, D.J., Park, S.J., Yoo, J.B., Ryu, Y.S. (2007). Controlled drug release using nanoporous anodic aluminum oxide on stent. *Thin Solid Films*, 515(12), 5184–5187.

[47] Nakayama K, Tanabe K, Atwater H.A. (2008). Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 93(12), 121903–4.

[48] Banerjee, P., Perez, I., Henn-Lecordier, L., Lee, S.B., Rubloff, G.W. (2009). Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage. *Nature Nanotechnology*, 4(5), 292-296.

[49] Lee, W., Schwirn, K., Steinhart, M., Pippel, E., Scholz, R., Gösele, U. (2008). Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium. *Nature nanotechnology*, 3(4), 234-239.

[50] Masuda, H., Hasegawa, F., Ono, S. (1997). Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of the electrochemical society*, 144(5), L127.

[51] Lopic, D., Santos, A. (2015). *Nanoporous Alumina. Fabr., Str., Prop. and App.* NY: Springer.

[52] Keller, F., Hunter, M.S., Robinson, D.L. (1953). Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, 100(9), 411.

[53] Despić, A.R. (1985). A note on the effect of the electrolyte on the type of growth of anodic oxide on aluminium. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 191(2), 417-423.

[54] Thompson, G.E., Wood, G.C. (1981). Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 290(5803), 230-232.

[55] Le Coz, F., Arurault, L., Datas, L. (2010). Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials characterization*, 61(3), 283-288.

[56] Thompson, G.E. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, 297(1-2), 192-201.

[57] Despić, A., Parkhutik, V.P. (1989). Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide. In *Modern aspects of electrochemistry*, 20, 401-503.

[58] Diggle, J.W., Downie, T.C., Goulding, C.W. (1969). Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3), 365-405.

[59] Takahashi, H., Fujimoto, K., Nagayama, M. (1988). Effect of pH on the distribution of anions in anodic oxide films formed on aluminum in phosphate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(6), 1349.

[60] Furneaux, R. C., Rigby, W. R., & Davidson, A. P. (1989). The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature*, 337(6203), 147-149.

[61] Stępniewski, W.J., Nowak-Stępniewska, A., Presz, A., Czujko, T., Varin, R.A. (2014). The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores. *Materials Characterization*, 91, 1–9. doi:10.1016/j.matchar.2014.01.030

[62] Sulka, G.D., Stępniewski, W.J. (2009). Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta*, 54(14), 3683–3691.

[63] Montero-Moreno, J.M., Sarret, M., Müller, C. (2007). Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. *Surface & Coatings Technology*, 201, 6352–6357.

[64] Jessensky, O., Müller, F.U., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72(10), 1173-1175.

[65] Nasirpour, F., Abdollahzadeh, M., Almasi, M.J., Parvini-Ahmadi, N. (2009). A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation. *Current Applied Physics*, 9, S91–S94.

[66] Bai, A., Hub, C.C., Yang, Y.F., Lin, C.C. (2008). Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. *Electrochimica Acta*, 53, 2258–2264.

[67] Cheng, C. (2015). *Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation*. University of Hong Kong, China.

[68] Petzow, G. (2000). *Metallographic Etching 2nd Edition* (ASM Intern). Ohio, USA: ASM International.

[69] Kao, T.T., Chang, Y.C. (2014). Influence of anodization parameters on the volume expansion of anodic aluminum oxide formed in mixed solution of phosphoric and oxalic acids. *Applied Surface Science*, 288, 654–659. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.091>

[70] Han, X.Y., Shen, W.Z. (2011). Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 56–64.

[71] Hurtado, M.J., Capitán, M.J., Alvarez, J., Fatás, E., Herrasti, P. (2007). The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 153-162.

[72] Na, H.C., Sung, T.J., Yoon, S.H., Hyun, S.K., Kim, M.S., Lee, Y.G., Shin, S.H., Choi, S.M., Yi, S. (2009). Formation of unidirectional nanoporous structures in thickly anodized aluminum oxide layer. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 1013-1017.

[73] Pardo-Saavedra, D.C., Londoño-Calderón, C.L., Menchaca-Nal, S., Pampillo, L.G., Martínez García, R., Socolovsky, L.M. (2013). Morfological study of pore widening process in anodized alumina films. *Anales AFA*, 25(2), 68-71.

[74] Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta*, 55, 4377-4386.

[75] Londoño Calderón, C.L., Menchaca Nal, S., Pardo Saavedra, D.C., Silveyra, J.M., Socolovsky, L.M., Pampillo, L.G., Martínez García, R. (2016). Low cost fabrication of porous anodic alumina: A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization. *Revista Matéria*, 21(3), 677-690.

[76] Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Yar-Ming Wang, Hong-Hsiang (Harry) Kuo, Sheila Kia. (2006). Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2634 – 2641.

[77] Thompson, G.E. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, 297(1-2), 192-201.

[78] O'sullivan, J.P., Wood, G.C. (1970). The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 317(1531), 511-543.

[79] Wood, G.C., O'sullivan, J.P. (1970). The anodizing of aluminium in sulphate solutions. *Electrochimica acta*, 15(12), 1865-1876.

[80] Schneider, J.J., Engstler, J., Budna, K.P., Teichert, C., Franzka, S. (2005). Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology. *European journal of inorganic chemistry*, 2005(12), 2352-2359.

[81] Yuan, J.H., Chen, W., Hui, R.J., Hu, Y.L., Xia, X.H. (2006). Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes. *Electrochimica Acta*, 51(22), 4589-4595.

[82] Mata-Zamora, M. E., & Saniger, J. M. (2005). Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study. *Revista mexicana de física*, 51(5), 502-509.

[83] Jia, Y., Zhou, H., Luo, P., Luo, S., Chen, J., Kuang, Y. (2006). Preparation and characteristics of well-aligned macroporous films on aluminum by high voltage anodization in mixed acid. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 513-518.

[84] Sulka, G.D., Stroobants, S., Moshchalkov, V., Borghs, G., Celis, J.P. (2002). Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(7), D97.

[85] Xu, X.J., Fei, G.T., Zhu, L.Q., Wang, X.W. (2006). A facile approach to the formation of the alumina nanostructures from anodic alumina membranes. *Materials Letters*, 60(19), 2331-2334.

[86] Li, A.P., Müller, F., Gösele, U. (2000). Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina. *Electrochemical and Solid State Letters*, 3(3), 131.

[87] Vera, M.L. (2013). Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO₂, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, UNGSM, CNEA, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato,

[88] Penagos, J.I.C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146.

[89] Mur, F. G., & Planella, J. M. (2005). Metalografía. Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politècnica.

[90] Ono, S., Ichinose, H., Masuko, N. (1992). Lattice images of crystalline anodic alumina formed on a ridged aluminum substrate. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(9), L80.

[91] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., Misiolek, W.Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, 319(1-2), 192-198.

[92] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. (2002). Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. *Nano letters*, 2(7), 677-680.

[93] Hwang, S.K., Jeong, S.H., Hwang, H.Y., Lee, O.J., Lee, K.H. (2002). Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 467-473.

[94] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2007). Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 52(5), 1880-1888.

[95] Vojkuvka, L. Marsal, L.F., Ferre-Borrull, J., Formentin, P., Pallarés J. (2008). Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures*, 44, 577–582.

[96] Kashi, M. A., Ramazani, A. (2005). The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(14), 2396.

[97] Zaraska, L., Sulka, G.D., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays. *Surface and coatings technology*, 205(7), 2432-2437.

[98] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2006). Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films*, 515(1), 338-345.

[99] Bocchetta, P., Sunseri, C., Bottino, A., Capannelli, G., Chiavarotti, G., Piazza, S., Di Quarto, F. (2002). Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution. *Journal of applied electrochemistry*, 32(9), 977-985.

[100] Choudhary, R. K., Mishra, P., Kain, V., Singh, K., Kumar, S., Chakravartty, J. K. (2015). Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: effect of anodizing potential. *Surface and Coatings Technology*, 283, 135-147.

[101] Hinojosa Rivera, M., Reyes Melo, M.E. (2001). La rugosidad de las superficies: Topometría. *Ingenierías*, 4(11), 27-33.

[102] Whitehouse, D.J. *Handbook of Surface and Nanometrology*, IOP Publishing Ltd, 2003.

[103] Míngolo, N., Ortiz, M. Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As. (2006), 253-262

[104] Hermida, J.D. Cristalografía y Difracción. IT/A 58/59. Copyright 2003/2004.

[105] Guinebretiére, R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials, ISTE, (2007), London.

[106] Lamas, D.G. Insidencia rasante y reflectometría de rayos X. Seminario en el marco de la I Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía. Posadas, 10-11 Agosto, 2009.

[107] Brown, I.W.M., Bowden, M.E., Kemmitt, T., MacKenzie, K.J.D. (2006). Structural and thermal characterisation of nanostructured alumina templates. *Current Applied Physics*, 6(3), 557-561.

[108] Yakovleva, N.M., Yakovlev, A.N., Chupakhina, E.A. (2000). Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation. *Thin Solid Films*, 366(1-2), 37-42.

[109] Parkhutik, V.P., Belov, V.T., Chernyckh, M.A. (1990). Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—II. Oxide morphology and structure. *Electrochimica Acta*, 35(6), 961-966.

[110] Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G. (1987) in *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, ASM International, Finishing Publication Ltd., 5th edition, pp. 289–368.

[111] McQuaig, M.K., Toro, A., Van Geertruyden, W., Misiolek, W.Z. (2011). The effect of high temperature heat treatment on the structure and properties of anodic aluminum oxide. *Journal of Materials Science*, 46(1), 243-253.

[112] Rodrigo, A. Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros, Noveno Curso Latinoamericano. Procedimiento de Materiales por Plasma. CNEA-JICA, Bs. As., 2006, 195-215.

[113] Saha, R., Nix, W.D. (2002). Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, 50, 23-38.

[114] Soares, P., Mikowski, C.M., Lepienski, E., Santos E., Soares G.A., Swinka Filho, V., Kuromoto, N.K. (2008). Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films

measures by instrumented indentation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 84B, 524-530

[115] Yao, Z. Development of an indentation method for material surface mechanical properties measurement. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Morgantown, West Virginia, 2005.

[116] Aerts, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransaeer, J., Terryn, H. (2007). Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17), 7310-7317.

[117] Kramer, G. R. (2019). Selección de materiales para la producción de bioetanol en la provincia de misiones. Tesis de Doctorado en Ciencias Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.

[118] Galvele, J.R., Duffó, G.S. (2006). *Degradación de Materiales I – Corrosión*, Jorge Baudino Ediciones, Univ. Nac. Gral. San Martín, Buenos Aires.

[119] Saif, M.T.A., Zhang, S., Haque, A., Hsia, K.J. (2002). Effect of native Al₂O₃ on the elastic response of nanoscale Al films. *Acta Mater.*, 50, 2779–2786.

[120] Campbell, T., Kalia, R. K., Nakano, A., Vashishta, P. (1999). Dynamics of oxidation of aluminum nanoclusters using variable charge molecular dynamics simulations on parallel computers. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 4866–4869.

[121] Zubillaga, O., Cano, F.J., Azkarate, I., Molchan, I.S., Thompson, G.E., Cabral, A.M., Morais, P.J. (2008). Corrosion performance of anodic films containing polyaniline and TiO₂ nanoparticles on AA3105 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 5936.

[122] González, J.A., López, V., Bautista, A., Otero, E., Nóvoa, X.R. (1999). Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements, *J. Appl. Electrochem.*, 29, 229–238.

[123] Feliu, S., Bartolome, M.J., Gonzalez, J.A., Feliu, S. (2007). XPS characterisation of porous and sealed anodic films on aluminium alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 154, C241-C248

[124] Bouchama, L., Azzouz, N., Boukmouche, N., Chopart, J.P., Daltin, A.L., Bouzmit, Y. (2013). Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. *Surface and Coatings Technology*, 235, 676-684.

[125] Jilani, O., Njah, N., Ponthiaux, P. (2014). Corrosion properties of anodized aluminum: Effects of equal channel angular pressing prior to anodization. *Corrosion science*, 89, 163-170.

[126] Lee, J., Jung, U., Kim, W., Chung, W. (2013). Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance. *Applied surface science*, 283, 941-946.

[127] Orazem, M. E., Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, The Electrochemical Society Series, Wiley.

[128] Carranza, R. Técnicas Electroquímicas para la determinación de la Velocidad de Corrosión. PMM/A157/94; IT-25/94, Copyright (2008).

[129] Berg, J. (Ed.). (1993). *Wettability* (Vol. 49). CRC Press.

[130] Savov, L. (1997). Wettability of solids by molten metals and alloys. *METALL*, 51(9), 475-485.

[131] Wu, Y., Zhang, C. (2013). Analysis of anti-condensation mechanism on superhydrophobic anodic aluminum oxide surface. *Applied Thermal Engineering*, 58(1-2), 664–669. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.01.048

[132] Buijnsters, J.G., Zhong, R., Tsyntsar, N., Celis, J.-P. (2013). Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8), 3224-3233.

Parte B

MATERIALES Y MÉTODOS

Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se describe la metodología experimental llevada a cabo durante el desarrollo de la Tesis, abarcando las siguientes etapas:

- 1- Preparación del sustrato,
- 2- Síntesis de películas de óxido de aluminio por oxidación anódica,
- 3- Caracterización morfológica de los recubrimientos,
- 4- Evaluación de las propiedades de los recubrimientos.

1. Preparación del sustrato

1.1 Material utilizado como sustrato

Se define como sustrato al material que se oxidará para sintetizar un recubrimiento de Al_2O_3 mediante oxidación anódica, es decir, al material que funcionará como ánodo en la celda electroquímica. Se seleccionó como sustrato la aleación AA1050 (que se simbolizará en la presente Tesis como Al 1050), cuya composición se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química de Al 1050 (% m/m) [1].

Elemento	Aluminio	Hierro	Silicio	Cobre	Zinc	Titanio	Vanadio	Magnesio	Manganeso
Mín.	99.5	0.12	0.07	-	-	-	-	-	-
Máx.	-	0.3	0.2	0.0505	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05

1.2 Preparación del sustrato

La preparación del sustrato involucró las siguientes etapas:

- a) Corte del material,
- b) Inclusión de la probeta,
- c) Pretratamientos mecánicos-químicos,
- d) Pretratamiento electroquímico,
- e) Limpieza.

Para la preparación completa de la probeta previa a la anodización fue necesario el estudio, selección y optimización de las etapas a), c) y d), describiéndose sus correspondientes variaciones y combinaciones en las secciones siguientes y mostrándose los resultados obtenidos en el Capítulo IV.

La selección de una técnica de corte para obtener probetas con isotropía de granos se determinó a partir del revelado de la macroestructura de grano (ver sección 1.2.2).

La evaluación del efecto de los diferentes pretratamientos y sus combinaciones sobre el sustrato se realizó a través de mediciones de rugosidad promedio (R_a), y del análisis de imágenes obtenidas por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) del sustrato pretratado.

Asimismo, el efecto del pretratamiento seleccionado sobre la regularidad de la disposición de poros se evaluó cualitativamente mediante el análisis de las Transformaciones Rápidas de Fourier (TRF) de las imágenes MEB del sustrato pretratado y anodizado (ver sección 3.3).

A partir de los resultados expuestos en el Capítulo IV se determinó la preparación óptima del sustrato Al 1050 para sintetizar películas nanoestructuradas de óxido de aluminio auto-ordenadas, utilizándose éste procedimiento para las oxidaciones posteriores.

1.2.1 Corte del Material

A partir de una barra de Al 1050 (6 cm de ancho y 1 cm de espesor) se cortaron probetas de aproximadamente 1 cm de ancho, 3 cm de alto y 0.3 cm de espesor empleándose dos técnicas de corte: longitudinal y transversal, como se muestra en la Figura 3.1.

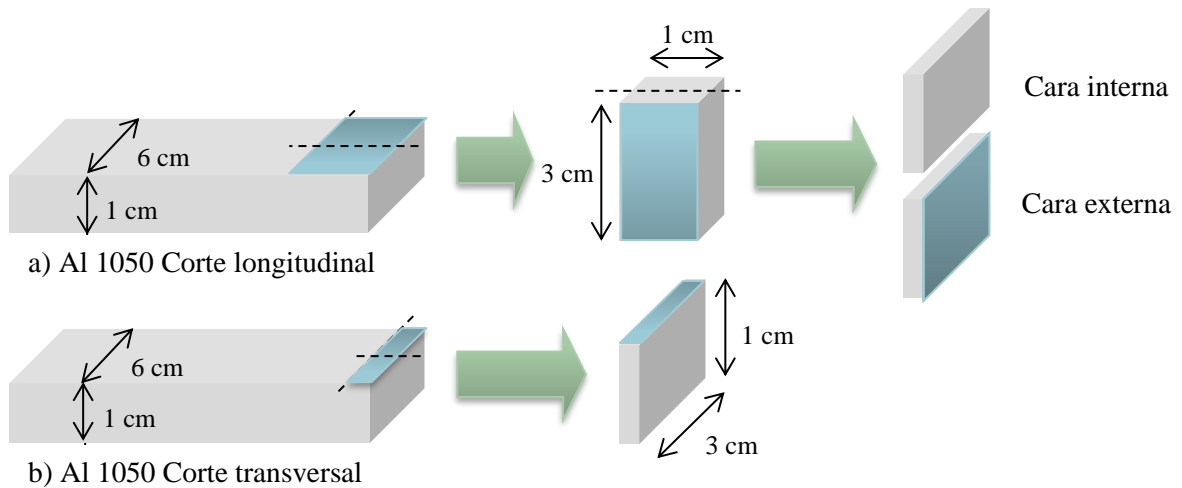


Figura 3.1. Esquema de corte efectuado en una barra de Al 1050, a) longitudinalmente y b) transversalmente.

El corte longitudinal de la barra de Al 1050 (Figura 3.1-a) se realizó manualmente con hojas de sierra de 32 dientes por pulgada, realizándose inicialmente dos cortes transversales para obtener probetas de 1 cm de ancho y 3 cm de largo y a continuación un corte longitudinal

para obtener dos probetas de 0.3 cm de espesor cada una con una cara interna y externa, utilizándose la cara externa para el correspondiente análisis.

El corte transversal de la barra de Al 1050 (Figura 3.1-b) se realizó con una cortadora metalográfica marca Mess Metacut 250.

1.2.2 Análisis composicional y metalográfico

El estudio de la macroestructura de grano se realizó a través de una ataque químico selectivo sobre las superficies de las probetas, empleando el reactivo Keller [2], preparado con 50 ml de agua destilada, 15 ml de ácido clorhídrico 32%, 25 ml de ácido nítrico 65% y 10 ml de ácido fluorhídrico 40%. El revelado de la macroestructura se realizó sumergiendo la probeta pretratada previamente con Desbaste + Pulido 2 (ver sección 1.2.4) en solución Keller durante 15 segundos.

Asimismo, se analizó la composición del material de corte a través de un mapeo por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) del sustrato Al 1050, empleando un equipo EDAX acoplado al MEB Carl Zeiss NTS - SUPRA 40.

1.2.3 Inclusión de la probeta

La inclusión de la probeta se realizó con dos objetivos, por un lado para facilitar su manipulación durante la preparación del sustrato, y por el otro, para aislar los bordes y una de las caras durante el proceso de anodización.

Previo a la inclusión, se preparó un molde de PVC de dimensiones adecuadas para la contención de la probeta y se desbastaron las caras del molde de PVC y los bordes y ambas caras de la probeta a incluir, con papeles abrasivos de CSi de granulometría creciente, desde #80 hasta #380 para optimizar el proceso de inclusión y posterior separación de la muestra del material de soporte.

La inclusión se realizó colocando la muestra sobre una superficie de vidrio con la cara a estudiar hacia abajo y ubicada dentro del molde de PVC. Se preparó una mezcla de acrílico comercial en polvo con un volumen equivalente de monómero hasta obtener un fluido homogéneo y se vertió en el molde hasta cubrir completamente la probeta, dejándose curar durante 20 min.

En la Figura 3.2, se muestra la probeta incluida en acrílico obtenida a partir del procedimiento antes descripto.

Para separar la probeta del material de soporte se utilizaron dos pinzas para ejercer presión sobre el acrílico y quebrarlo hasta liberar la muestra intacta.

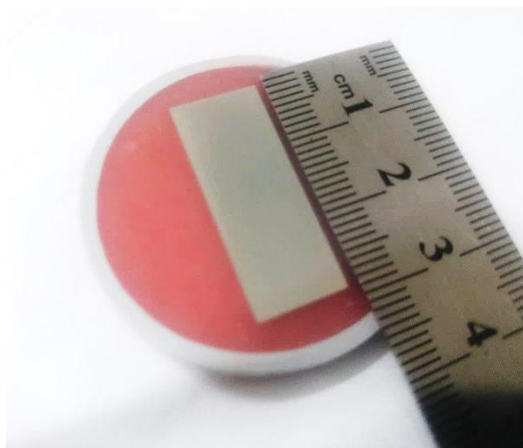


Figura 3.2. Fotografía de una probeta de Al 1050 incluida en acrílico.

1.2.4 Pretratamientos mecánicos-químicos

La preparación superficial del sustrato se realizó a partir de los siguientes pretratamientos mecánicos-químicos [2-8]:

- *Desbaste*

En pulidora de plato giratorio a 250 rpm, con papeles abrasivos de CSi de granulometría creciente, desde #280 a #2500, aplicando una fuerza homogénea sobre toda el área de contacto de la pieza y el papel abrasivo a fin de evitar el facetado.

El mecanismo consiste en efectuar el desbaste en una misma dirección hasta cambiar la granulometría del papel abrasivo e iniciar el desbaste en dirección contraria. La dirección del desbaste se mantiene hasta observar la desaparición del rayado anterior. Se requiere limpiar regularmente el abrasivo con papel absorbente y agua para evitar el opacamiento de la probeta.

- *Pulido*

En pulidora de plato giratorio a 250 rpm, con pastas de diamante de 6 μm y 1 μm , sobre un paño empleando etilenglicol como lubricante y aplicando un movimiento aleatorio de la probeta durante 10 min (Pulido 1), y durante 1 h (Pulido 2) para favorecer la terminación especular.

- *Ataque alcalino*

El ataque alcalino consistió en la inmersión de las probetas en solución 5% m/v de NaOH a 60 °C durante 1 min.

- *Decapado*

El decapado consistió en la inmersión de la probeta en solución 1:1 v/v de ácido nítrico y agua durante 30 segundos.

- *Ataque ácido*

El ataque ácido consistió en la inmersión en solución 6% en masa de ácido fosfórico, 1.8% en masa de ácido crómico, 92.2% en masa de agua destilada a 60 °C durante 3 h. Dicho pretratamiento químico se realizó a continuación del electropulido.

1.2.5 Pretratamientos electroquímicos

El proceso de electropulido utiliza una reacción electroquímica para producir una superficie libre de irregularidades superficiales y de contaminantes, principalmente abrasivos adheridos a la superficie durante los pretratamientos mecánicos.

Las experiencias de electropulido se realizaron en probetas de Al 1050 con un tratamiento superficial de Desbaste + Pulido 2, empleando el mismo sistema de anodización descrito en la sección 2.1. El pretratamiento previo al electropulido se realizó con el objetivo de homogeneizar la superficie y lograr un acabado especular para hacer comparable el análisis de los resultados.

Se empleó como electrolito una solución 3.5:4:2.5 v/v de etanol 96%, ácido fosfórico 85% y agua [2], con agitación magnética vigorosa, durante 3 min y utilizando como cátodo aluminio 99.999% de 6 cm² de área sumergida, variando el voltaje, la temperatura y la limitación de densidad de corriente (*j*) como se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones usadas en las experiencias de electropulido.

Experiencias	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Limitación de <i>j</i> (A/cm ²)
Electropulido 1	60	40	3
Electropulido 2	60	50	3
Electropulido 3	25	40	3
Electropulido 4	25	50	3
Electropulido 5	40	40	0.15
Electropulido 6	60	40	0.15
Electropulido 7	40	40	0.20
Electropulido 8	60	40	0.20
Electropulido 9	40	40	0.25
Electropulido 10	60	40	0.25

En todos los casos se registró la variación de la densidad de corriente (j) con el tiempo de electropulido.

La selección de la mejor condición de electropulido que maximice la homogeneidad de la superficie del sustrato y permita obtener un acabado con el menor número de rayas e imperfecciones, se realizó a partir de las observaciones de los electropulidos 1-10 correspondientes a la Tabla 3.2 mediante MO y MEB.

1.2.6 Combinación de etapas de pretratamiento mecánicos-químicos y electroquímicos

Para determinar el efecto gradual en la calidad superficial del sustrato luego de cada pretratamiento, se realizaron doce experimentos combinando los pretratamientos mecánicos-químicos y electroquímicos anteriormente descriptos como se detalla en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Combinaciones de etapas de pretratamientos.

Exp.	Etapas
0	Sin tratamiento
1	Desbaste
2	Desbaste + Pulido 1
3	Desbaste + Pulido 1 + Ataque alcalino
4	Desbaste + Pulido 1 + Ataque alcalino + Decapado
5	Desbaste + Pulido 1 + Ataque alcalino + Decapado + Electropulido 5
6	Desbaste + Pulido 1 + Ataque alcalino + Decapado + Electropulido 5 + Ataque ácido
7	Desbaste + Pulido 1 + Electropulido 5
8	Desbaste + Pulido 1 + Electropulido 5 + Ataque ácido
9	Desbaste + Pulido 2
10	Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 5
11	Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 5 + Ataque ácido
12	Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido

Al finalizar cada etapa de pretratamiento, las probetas se limpiaron con agua destilada para eliminar cualquier residuo no deseado de la etapa anterior.

A continuación de los experimentos 0 a 12 (Tabla 3.3), las probetas se observaron y fotografiaron en un microscopio óptico. Se tomaron 4 medidas de rugosidad promedio (R_a) por probeta con un rugosímetro TR 200 [9] y se calcularon los valores medios de rugosidad,

con su error asociado, correspondientes a cada combinación de pretratamientos (en la Sección 3.5 se describe con profundidad el procedimiento empleado).

Adicionalmente, en el Apéndice I se analiza el efecto del tratamiento térmico del sustrato, previo a los tratamientos mecánicos, químicos y electroquímicos, sobre el grado de ordenamiento de los recubrimientos de óxido de aluminio anódico sintetizados.

1.2.7 Influencia de los pretratamientos mecánicos-químicos-electroquímicos en el recubrimiento anódico de Al 1050

Para evaluar el efecto del pretratamiento superficial sobre el ordenamiento de la matriz nanoporosa, se realizaron oxidaciones anódicas haciendo circular corriente continua a 40 V, en un paso y en dos pasos sobre el Al 1050 pretratado con los experimentos 9 y 12 (Tabla 3.3).

Las experiencias de oxidación anódica se realizaron en solución de ácido oxálico 0,3 M, a temperatura de 20 ± 2 °C, de acuerdo con el procedimiento explicado en la Sección 2.1 del presente Capítulo. La determinación del diámetro de poro promedio, la Transformada Rápida de Fourier de la imagen MEB y la curva normalizada intensidad de gris versus perfil de línea se describen con detalle en la sección 3.

2. Síntesis de películas de óxido de aluminio por oxidación anódica

2.1. Procedimiento general de anodización

Se sintetizaron recubrimientos mediante un paso y dos pasos de anodización, haciendo circular en cada paso de anodización corriente continua, empleando dos fuentes Atten TPR3003T conectadas en serie en modo potencioestático y con agitación magnética y con control de calentamiento del electrolito, empleando un agitador Arcano 78HW-1.

El sistema de anodización utilizado se muestra en la Figura 3.3.

Se utilizó como cátodo una placa de platino de 12 cm² de área expuesta para oxidar 1 cm² de Al 1050 (ánodo). Los parámetros que se variaron en cada síntesis fueron: naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, voltaje y tiempo de anodización.

La síntesis de películas nanoestructuradas de óxido de aluminio mediante la técnica de anodización en dos pasos consistió en remover la capa de óxido producida durante el primer paso de anodización atacando químicamente la probeta por inmersión durante 3 h en una

solución de 6% H_3PO_4 , 1.8% H_2CrO_4 , y 92.2% de H_2O (porcentajes en masa) a 60 °C. Cabe destacar, que el segundo paso de anodización se realizó en el mismo sustrato y en condiciones idénticas a las del primer paso.



Figura 3.3. Fotografía del sistema de anodización utilizado.

Durante las anodizaciones se registró la densidad de corriente (j) en función del tiempo de anodización.

Se obtuvieron dos muestras (duplicados) con cada condición de anodización y la selección de las condiciones experimentales se realizó en función de los rangos de concentración y temperatura del electrolito y voltaje presentados por Sulka [4], con el objetivo de ampliar las condiciones de síntesis y caracterización de las películas OAA, hasta el momento no exhaustivamente estudiadas.

Las probetas se nombraron con la letra O/S, indicando el tipo de electrolito y un número, indicando la concentración (en Molar) del ácido oxálico (O) o sulfúrico (S) utilizado, seguida de la letra T y un número correspondiente a la temperatura (en °C) del electrolito, seguida de la letra V y un número correspondiente al voltaje (en Voltios) empleado en la anodización, seguida de la letra t (en minúscula) y un número correspondiente al tiempo (en horas) y finalmente, seguida de la letra p (en minúscula) seguida de un número entero correspondiente al número de pasos de anodización. Por ejemplo, la probeta O0.3 T20 V30 t1 p1 corresponde a una probeta anodizada a partir de Al 1050 con ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C, 30 V, durante 1 h y en un solo paso de anodización.

2.2. Evaluación de la influencia de los parámetros de síntesis anódica en las características de las películas

2.1.1. Evaluación de la influencia de la concentración y temperatura del electrolito, el voltaje y tiempo de anodización en las características de las películas obtenidas con un solo paso de anodización

Se sintetizaron recubrimientos mediante un único paso de anodización por duplicado a partir de la aleación Al 1050.

Los parámetros que se variaron en las oxidaciones de Al 1050 fueron: concentración del electrolito (0.3 y 0.9 M), temperatura del electrolito (20, 30 y 40 ± 2 °C), voltaje de anodización (30, 40 y 60 V) y tiempo de anodización (1, 2 y 5 h).

En la Tabla 3.4 se resumen las condiciones experimentales ensayadas para las anodizaciones en un solo paso y la nomenclatura utilizada para diferenciar cada uno de los experimentos.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales de anodización en un paso.

Sustrato	Electrolito	Concentración del electrolito (M)	Temperatura del electrolito (°C)	Voltaje de anodización (V)	Tiempo de anodización (h)	Nomenclatura
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	30	1	O0.3 T20 V30 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	40	1	O0.3 T20 V40 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	40	2	O0.3 T20 V40 t2 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	40	5	O0.3 T20 V40 t5 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	60	1	O0.3 T20 V60 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	30	30	1	O0.3 T30 V30 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	30	40	1	O0.3 T30 V40 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	30	60	1	O0.3 T30 V60 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	40	30	1	O0.3 T40 V30 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	40	40	1	O0.3 T40 V40 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	40	60	1	O0.3 T40 V60 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	20	30	1	O0.9 T20 V30 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	20	40	1	O0.9 T20 V40 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	30	30	1	O0.9 T30 V30 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	30	40	1	O0.9 T30 V40 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	40	30	1	O0.9 T40 V30 t1 p1
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	40	40	1	O0.9 T40 V40 t1 p1

2.1.2. Evaluación de la influencia de la naturaleza del electrolito, su concentración y temperatura y el voltaje de anodización en las características de las películas obtenidas con dos pasos de anodización

Se sintetizaron recubrimientos mediante dos pasos de anodización por duplicado a partir de la aleación Al 1050.

Los parámetros que se variaron en las oxidaciones de Al 1050 fueron: naturaleza, concentración y temperatura del electrolito y voltaje de anodización.

En la Tabla 3.5 se resumen las condiciones experimentales ensayadas para las anodizaciones en dos pasos y la nomenclatura utilizada para diferenciar cada uno de los experimentos.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales de anodización en dos pasos.

Sustrato	Electrolito	Concentración del electrolito (M)	Temperatura del electrolito (°C)	Voltaje de anodización (V)	Tiempo de anodización (h)	Nomenclatura
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	30	1	O0.3 T20 V30 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	40	1	O0.3 T20 V40 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	20	60	1	O0.3 T20 V60 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	30	30	1	O0.3 T30 V30 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	30	40	1	O0.3 T30 V40 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	30	60	1	O0.3 T30 V60 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	40	30	1	O0.3 T40 V30 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	40	40	1	O0.3 T40 V40 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.3	40	60	1	O0.3 T40 V60 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	20	20	1	O0.9 T20 V20 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	20	30	1	O0.9 T20 V30 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	20	40	1	O0.9 T20 V40 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	30	20	1	O0.9 T30 V20 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	30	30	1	O0.9 T30 V30 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	30	40	1	O0.9 T30 V40 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	40	20	1	O0.9 T40 V20 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	40	30	1	O0.9 T40 V30 t1 p2
Al 1050	Ác. oxálico	0.9	40	40	1	O0.9 T40 V60 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	10	10	1	S0.3 T10 V10 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	10	15	1	S0.3 T10 V15 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	10	20	1	S0.3 T10 V20 t1 p2

Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	20	10	1	S0.3 T20 V10 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	20	15	1	S0.3 T20 V15 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	20	20	1	S0.3 T20 V20 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	30	10	1	S0.3 T30 V10 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	30	15	1	S0.3 T30 V15 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	0.3	30	20	1	S0.3 T30 V20 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	5	10	1	S2 T5 V10 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	5	12	1	S2 T5 V12 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	5	15	1	S2 T5 V15 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	10	10	1	S2 T10 V10 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	10	12	1	S2 T10 V12 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	10	15	1	S2 T10 V15 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	20	10	1	S2 T20 V10 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	20	12	1	S2 T20 V12 t1 p2
Al 1050	Ác. Sulfúrico	2	20	15	1	S2 T20 V15 t1 p2

Para estimar la respuesta de los parámetros morfológicos en función del voltaje, la temperatura del electrolito y la concentración de ácido oxálico se realizaron análisis por regresión lineal y no lineal mediante el método de mínimos cuadrados, utilizando el programa estadístico Statgraphics Centurion XV.II.

La fidelidad del ajuste de regresión se estimó mediante el coeficiente de determinación ajustado (\bar{R}^2), indicador de la variabilidad explicada por el modelo propuesto. \bar{R}^2 expresa el porcentaje de variación en la variable de respuesta que es explicado por su relación con una o más variables predictoras, ajustado para el número de predictores en el modelo. Así, cuanto mayor es el valor de \bar{R}^2 mejor es el modelo predictivo propuesto.

2.3. Síntesis de membranas de OAA mediante oxidación anódica

Se obtuvieron membranas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en un solo de anodización en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 60 V por duplicado a partir de Al 1050 (nomenclatura O0.3 T20 V60 t1 p1).

La obtención de membranas de OAA implica la eliminación del sustrato (aluminio) y la capa barrera de óxido para lograr la apertura completa de los poros. Para eliminar el sustrato, se hizo reaccionar la muestra en una solución de 0.1 M de cloruro de cobre en ácido clorhídrico al 7% en masa a 100 °C [10]. Para evitar la degradación de la capa de óxido debido a la acidez del medio se aisló la superficie anodizada con pintura esmalte.

Una vez eliminado el sustrato, el óxido de la capa barrera se atacó en solución de 6% H_3PO_4 , 1.8 % H_2CrO_4 , y 92.2 % de H_2O (porcentajes en masa), a temperatura ambiente durante 10 minutos [11].

Los restos de pintura esmalte se eliminaron con solvente en ultrasonido durante 5 minutos.

Los resultados obtenidos se presentan en el Apéndice II.

3. Caracterización morfológica de las películas de OAA

3.1. Observación superficial

La observación superficial de las probetas se realizó con un microscopio óptico Nikon EPIPHOT (perteneciente al ProMyF, IMaM, Figura 3.4-a) y con un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss NTS - SUPRA 40 (perteneciente al Centro de Microscopía Avanzada, UBA).



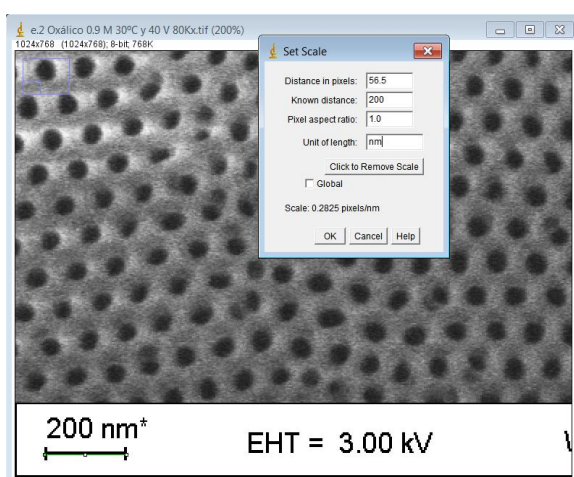
Figura 3.4. Fotografía del microscopio utilizado para la caracterización superficial.

3.2. Medición del diámetro de poro, distancia interporo, densidad de poro y porosidad

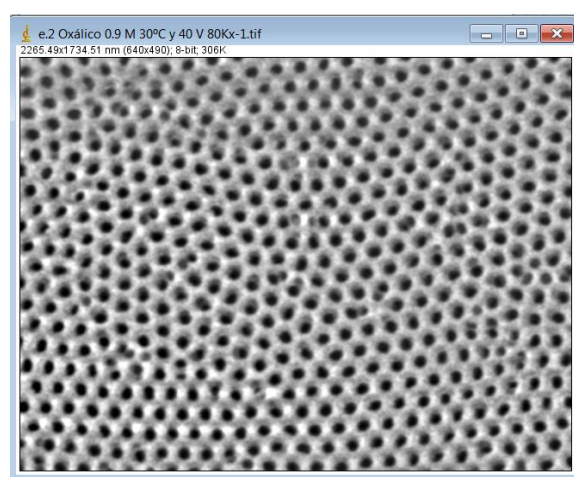
La determinación del diámetro de poro promedio ($\overline{d_p}$), la distancia interporo promedio ($\overline{d_i}$) y la densidad de poro promedio ($\overline{\rho}$), se realizó a partir de las micrografías MEB con el software libre ImageJ de dominio público y de código abierto [12-15].

Para el procesamiento de imágenes con ImageJ se utilizaron micrografías MEB magnificadas 80.000 veces y se procedió de la siguiente manera:

1. Se abrió con ImageJ la micrografía MEB seleccionada desde el botón *file*,
2. Se calibró la imagen MEB dibujando una línea del tamaño de la escala de la imagen con la herramienta *straight*, seleccionando a continuación la función *set escale* de la pestaña *analyze* para completar la distancia conocida y la unidad (Figura 3.5-a).
3. Se seleccionó un recuadro de la zona a analizar (exceptuando el borde inferior que contiene datos) con la función *rectangular* y se duplicó la imagen con la función *duplicate* de la pestaña *image*.
4. A partir del duplicado se aplicó un filtro a la imagen utilizando la función *bandpass filter* de la pestaña *process* y se filtraron las estructuras grandes (bajas frecuencias de la imagen) por debajo de 40 píxeles y las estructuras pequeñas (altas frecuencias de la imagen) por arriba de los 3 píxeles (Figura 3.5-b).
5. La imagen filtrada se procesó utilizando la función *threshold (umbral)*, de la pestaña *image*, para segmentar la imagen en función de sus niveles de gris en dos clases de píxeles, denominados “primer plano” y “fondo” (Figura 3.5-c). Esto permitió separar las características de interés del resto de la imagen, principalmente los poros, y aplicar otras herramientas de análisis como *analyze particles*, *straight* y *measure o multi-point* con gran precisión en las mediciones.



a)



b)

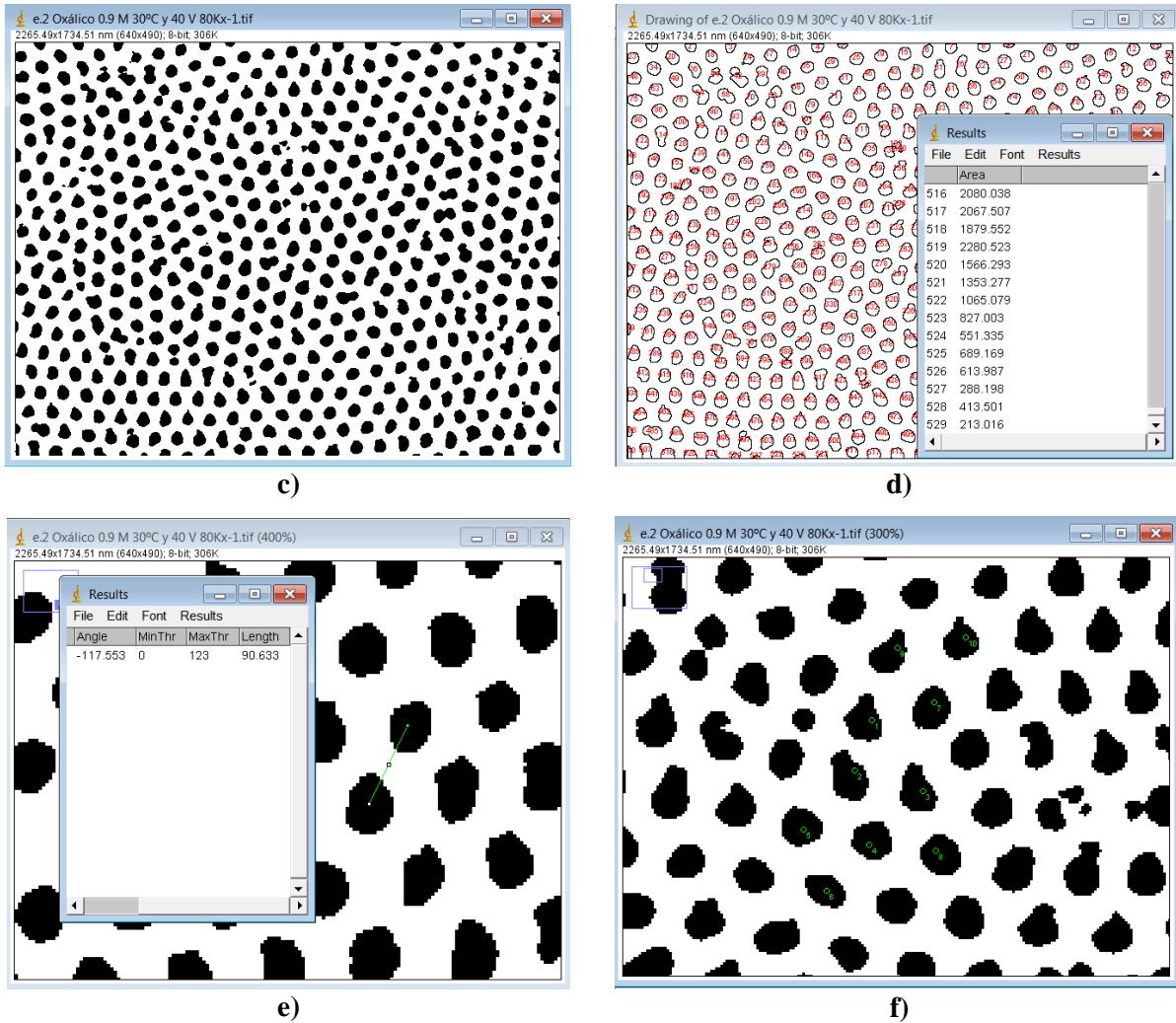


Figura 3.5. Imágenes representativas del procesamiento de micrografías MEB con ImageJ: calibración de la micrografía (a), micrografía filtrada (b), micrografía umbralizada (c), resultado del análisis de partícula (d), medición de la distancia interporo (e), conteo de poros manual (f).

El dp se calculó a partir de la información recolectada mediante la función *analyze particles* (Figura 3.5-d). A partir de la micrografía MEB umbralizada, se realizó el análisis de partícula en toda el área medible de la micrografía, obteniéndose como resultados las medidas de área de cada uno de los poros contabilizados. Esta información se procesó en hoja de cálculo, para calcular el diámetro de poro individual suponiendo una geometría circular (Ecuación 1) y posteriormente se calculó el promedio y el desvío estándar para cada experimento.

$$dp = \sqrt{4 * A/\pi} \quad (1)$$

Para estimar d_i se realizaron 20 mediciones manuales, trazando una línea desde el centro de un poro al centro de otro, utilizando la herramienta *straight* y luego registrando la medida con la función *measure* (Figura 3.5-e). Estas mediciones se realizaron con la micrografía umbralizada y a partir de los datos registrados se calculó el promedio y el desvío estándar.

La ρ se calculó a partir del recuento de poros obtenidos con la función *analyze particles* y el valor del área de medición, aplicando la Ecuación 2. Este procedimiento se aplicó utilizando 4 áreas diferentes de la micrografía MEB umbralizada, y posteriormente se calculó el promedio y el desvío estándar en hoja de cálculo. Para las micrografías que presentaron desprendimientos de óxido fue necesario utilizar la herramienta *multi-point* (Figura 3.5-f) en vez de la función *analyze particles* para obtener un recuento de poros más preciso.

$$\rho = n^{\circ} \text{ de poros} / \text{área de conteo} \quad (2)$$

Para estimar la porosidad promedio (\bar{P}) se analizaron 4 áreas diferentes de la micrografía MEB umbralizada y se aplicó la función *analyze particles* para estimar el porcentaje (%) de la superficie total del óxido ocupada por los poros [16].

3.3. Medición del grado de ordenamiento de la matriz porosa

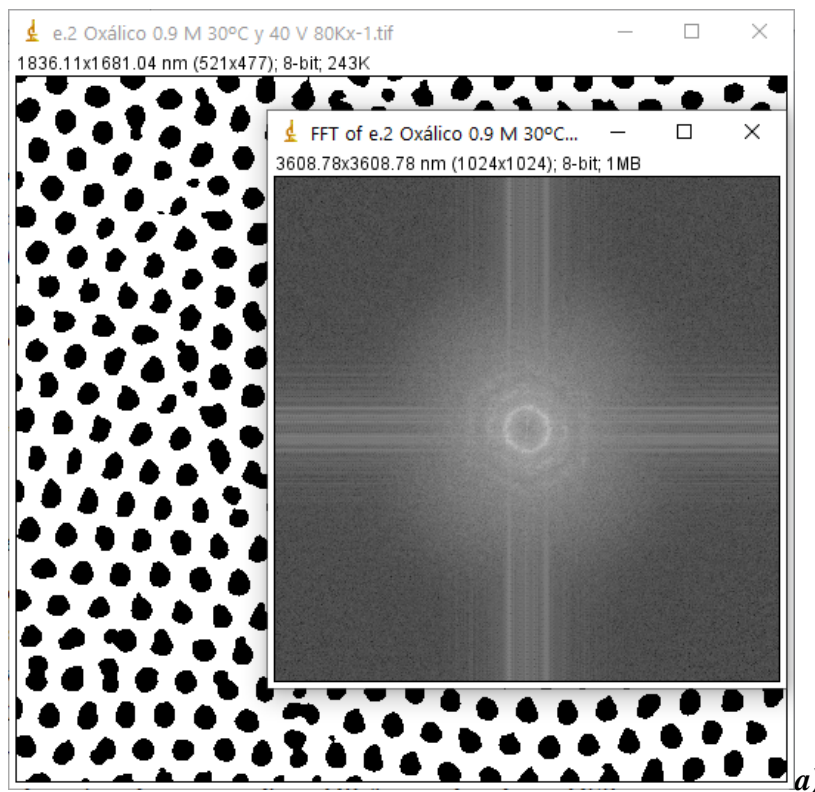
Para determinar el ordenamiento de las estructuras nanoporosas obtenidas se utilizó la Transformada Rápida de Fourier (TRF) de las imágenes MEB en un área de $3 \mu\text{m}^2$, mediante el software ImageJ.

A partir de la TRF de cada imagen MEB se graficó una curva normalizada intensidad de gris versus perfil de línea [17-19], para obtener información sobre la periodicidad del patrón de ordenamiento en el espacio inverso.

Para el procesamiento de imágenes con ImageJ se utilizaron micrografías MEB magnificadas 80.000 veces y se procedió de la siguiente manera:

1. Se abrió con ImageJ la micrografía MEB seleccionada desde el botón *file*,
2. Se calibró la imagen MEB dibujando una línea del tamaño de la escala de la imagen con la herramienta *straight*, seleccionando a continuación la función *set escale* de la pestaña *analyze* para completar la distancia conocida y la unidad (Figura 3.5-a).

3. Se seleccionó un recuadro de área igual a $3 \mu\text{m}^2$ con la función *rectangular* y se duplicó la imagen con la función *duplicate* de la pestaña *image*.
4. A partir del duplicado se aplicó un filtro a la imagen utilizando la función *bandpass filter* de la pestaña *process* y se filtraron las estructuras grandes (bajas frecuencias de la imagen) por debajo de 40 píxeles y las estructuras pequeñas (altas frecuencias de la imagen) por arriba de los 3 píxeles (Figura 3.5-b).
5. La imagen filtrada se procesó utilizando la función *threshold (umbral)*, de la pestaña *image*, para segmentar la imagen en función de sus niveles de gris en dos clases de píxeles, denominados “primer plano” y “fondo” (Figura 3.5-c).
6. Se aplicó la herramienta *TRF* de la pestaña *process* para calcular la Transformada Rápida de Fourier de la imagen umbralizada de $3 \mu\text{m}^2$ de área (Figura 3.6-a).
7. A partir de la TRF obtenida se dibujó una línea con la herramienta *straight* y posteriormente se utilizó la herramienta *plot profile (trazar perfil)* de la pestaña *analyze*, con el objetivo de obtener el gráfico bidimensional en el que se representa nivel de brillo frente a distancia (Figura 3.6-b).



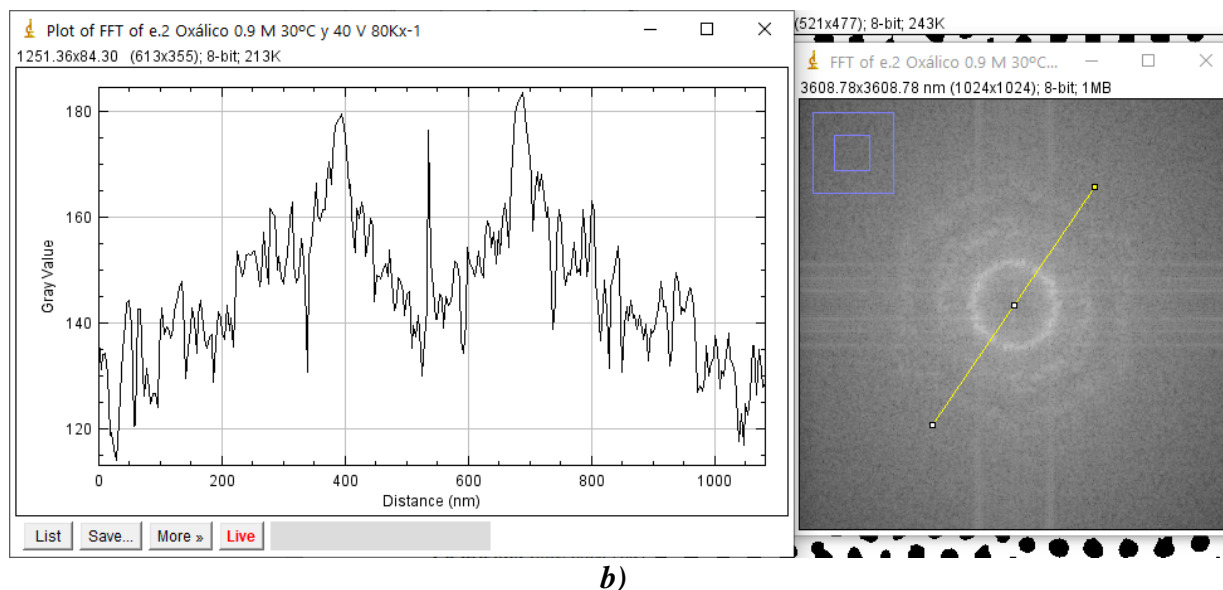


Figura 3.6. Imágenes representativas del procesamiento de micrografías MEB con ImageJ: Transformada Rápida de Fourier (a), curva normalizada intensidad de gris vs. perfil de línea (b).

3.4. Medición del espesor

El espesor de la película del óxido de aluminio anódico puede medirse mediante la observación transversal de una muestra mediante MEB. Sin embargo, dado que las películas de OAA pueden superar los 100 μm en función de las condiciones de síntesis, otra alternativa para la medición de espesores que superen los 5 μm implica la observación transversal de la muestra anodizada utilizando el microscopio óptico metalográfico. Este procedimiento, fue ideado y puesto a punto en el desarrollo de la presente Tesis, y se comprobó su sencillez, rapidez y bajo costo en comparación con las mediciones de espesor realizadas por MEB.

El espesor promedio de las películas de óxido (\bar{e}) se determinó mediante la observación de la sección transversal de la muestra en el microscopio óptico con aumentos de 10 y 40x. Previamente, se preparó la sección transversal de la muestra con los pretratamientos desbaste y pulido 1 (descritos en la sección 1.2.4), para facilitar la identificación de la película de óxido en el microscopio óptico (gris oscuro) del sustrato (gris plateado).

Esta metodología para determinar el espesor mediante MO fue corroborada por MEB, como se observa en la Figura 3.7.

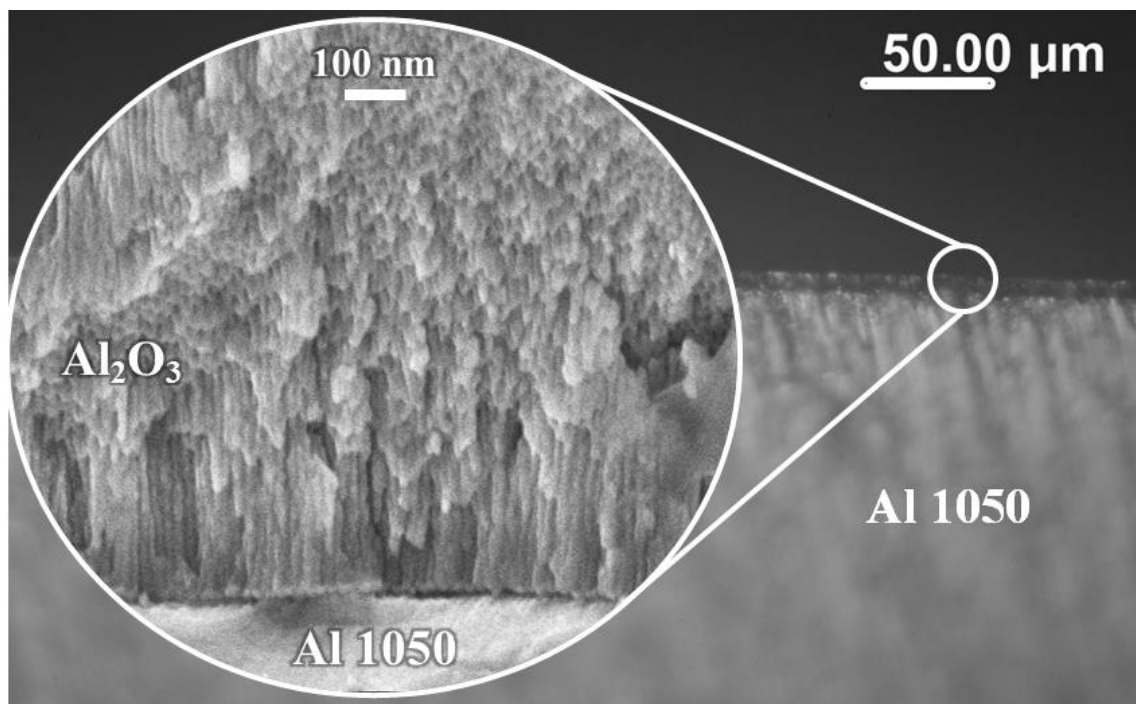


Figura 3.7. Imágenes del espesor de una película de óxido de aluminio, anodizada en dos pasos en ácido sulfúrico 2 M a 10 °C y 10 V, en dos escalas diferentes obtenidas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido [20].

El procesamiento de las micrografías ópticas se realizó con el software ImageJ, a través del cual se calibró la imagen y se realizaron 10 mediciones para calcular el espesor promedio y el desvío estándar de cada experimento.

3.5. Determinación de la rugosidad

Para cuantificar la rugosidad superficial del sustrato y de las películas de óxido anódico se utilizó un rugosímetro Time Group TR-200 (perteneciente al PMMM, IMAm, Figura 3.7). Se tomaron 4 medidas de rugosidad promedio (Ra) por probeta, dos en dirección al largo y dos en dirección al ancho, y se calcularon los valores medios de rugosidad con su error asociado. Las mediciones se realizaron siguiendo la norma ISO 4287 y se utilizaron los siguientes parámetros de medida: longitud de muestreo L= 0.8 m y longitud de evaluación = 4 mm [9].



Figura 3.7. Fotografía del rugosímetro TR200 utilizado en las mediciones de rugosidad.

La determinación de la rugosidad promedio superficial de las muestras anodizadas se realizó sobre las probetas obtenidas según las condiciones representadas en la Tabla 3.6. Dichos resultados se presentan en el Apéndice III.

Tabla 3.6. Probetas caracterizadas en función de su rugosidad superficial.

Probeta
O0.3 T20 V30 t1 p2
O0.3 T20 V40 t1 p2
O0.3 T20 V60 t1 p2
O0.3 T30 V30 t1 p2
O0.3 T30 V40 t1 p2
O0.3 T30 V60 t1 p2
O0.3 T40 V30 t1 p2
O0.3 T40 V40 t1 p2
O0.3 T40 V60 t1 p2

3.6. Determinación de la estructura cristalina del recubrimiento

Se realizaron determinaciones de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX) para una muestra anodizada en un solo paso en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C, 60 V y durante 1 h, (condición O0.3 T20 V60 t1 p1) y su correspondiente blanco (Al 1050).

Se utilizó un difractómetro DRX Panalytical Empyrean (GAIyANN, CAC, CNEA), con longitud de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) y un accesorio acoplado para operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de 1°.

Cada espectro obtenido se normalizó con respecto a la intensidad máxima ($I/I_{\text{máx}}$) y sobre el mismo se identificaron los picos característicos observados, utilizando bases de datos estándares.

4. Evaluación de las propiedades de los recubrimientos

4.1. Dureza

Las mediciones de microdureza Vickers (HV) se efectuaron mediante un microdurómetro Future Tech FM-800 (perteneciente al ProMyF, IMaM, Figura 3.8-a), utilizando una carga de 25-100 gf, durante 15 s, realizándose 15 mediciones por muestra para evaluar el error.

La utilización de cargas diferentes se realizó en función a las características morfológicas de la muestra, para obtener una correcta visualización de la impronta (Figura 3.8-b).

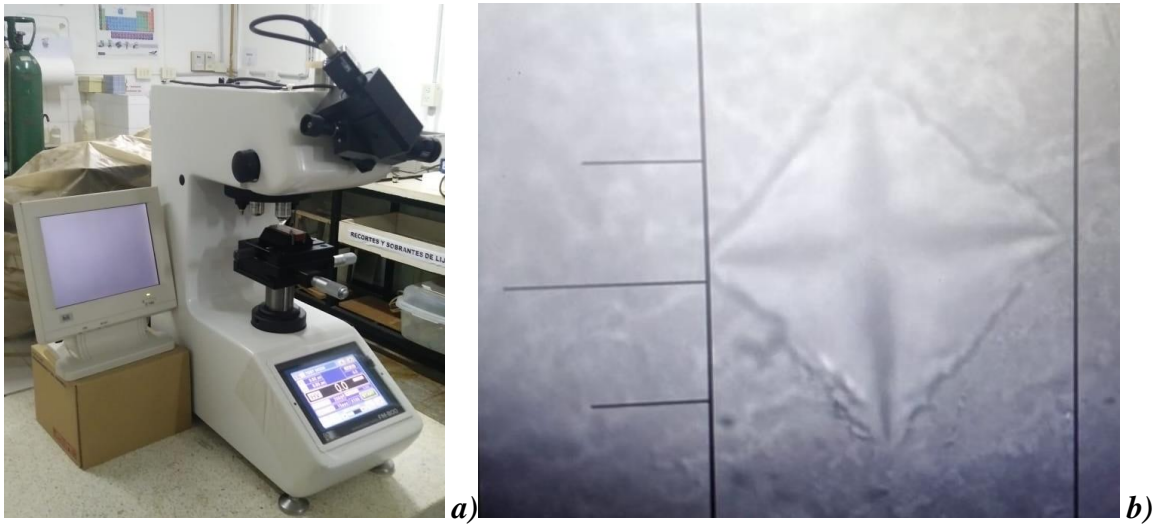


Figura 3.8. Fotografía del microdurómetro FM-800 utilizado en las mediciones de microdureza (a), impronta realizada sobre la superficie de la muestra A1 O0.3 T40 V40 t1 p2 observada a 100x.

La determinación de la microdureza Vickers de las películas de óxido de aluminio anódico, se realizaron sobre las probetas obtenidas según las condiciones representadas en la Tabla 3.7 y sobre el sustrato de Al 1050 (blanco).

Tabla 3.7. Probetas caracterizadas en función de la microdureza.

Probeta	
O0.3 T20 V30 t1 p2	O0.9 T20 V20 t1 p2
O0.3 T20 V40 t1 p2	O0.9 T20 V30 t1 p2
O0.3 T20 V60 t1 p2	O0.9 T20 V40 t1 p2
O0.3 T30 V30 t1 p2	O0.9 T30 V20 t1 p2

O0.3 T30 V40 t1 p2	O0.9 T30 V30 t1 p2
O0.3 T30 V60 t1 p2	O0.9 T30 V40 t1 p2
O0.3 T40 V30 t1 p2	O0.9 T40 V20 t1 p2
O0.3 T40 V40 t1 p2	O0.9 T40 V30 t1 p2
O0.3 T40 V60 t1 p2	O0.9 T40 V60 t1 p2

4.2. Resistencia a la corrosión

4.2.1. Curvas de Polarización Potenciodinámica (PP)

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron por duplicado en películas nanoestructuradas de óxido de aluminio, con y sin sellado, obtenidas a partir de Al 1050 en un solo paso de anodización de 1 h, empleando como electrolito ácido oxálico 0.3 M y variando la temperatura del electrolito en 20 y 30 ± 2 °C y el voltaje de anodización en 30, 40 y 60 V y sobre probetas de Al 1050 pretratadas con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (blanco).

El sellado de los poros se realizó mediante tratamiento térmico en agua destilada a 100 °C durante media hora, posteriormente a la anodización [21].

La delimitación del área de la muestra a evaluar por PP se realizó con pintura esmalte.

Los ensayos electroquímicos de PP se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica de tres electrodos con un electrodo de Referencia de Ag/AgCl/KCl(sat) y un potencióstato Gamry Interfase 1000®, en solución 0.9 % m/v de NaCl (solución fisiológica) a temperatura de 25 °C (Figura 3.9). Se realizó la el seguimiento de la evolución del potencial de circuito abierto (E_{CA}) durante una 1h, exponiendo 1cm^2 del material a la solución.

Para evitar la interferencia del oxígeno en las mediciones, los ensayos se realizaron en medios desaireados, desplazando el oxígeno disuelto en la solución mediante el burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos previo a la experiencia, y a lo largo de toda la misma.

Los ensayos se realizaron con una velocidad de barrido de potencial de 0.16 mV/s, entre -1050mV y -100mV respecto del E_{CA} .

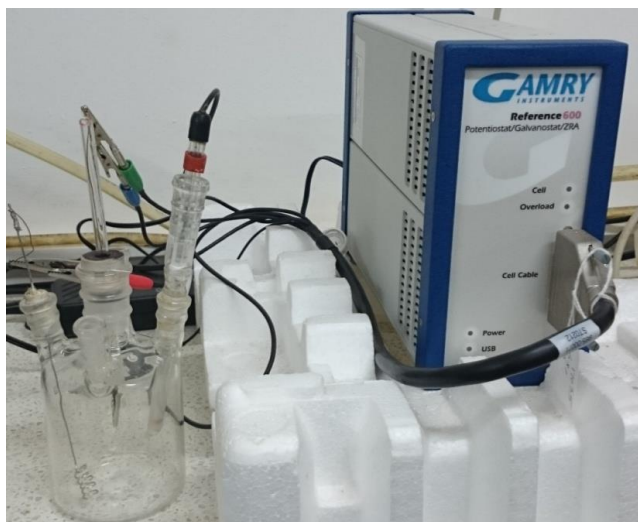


Figura 3.9. Fotografía de la celda electroquímica y el equipo de medición utilizado durante los ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica.

4.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Se realizaron ensayos de EIE en películas nanoestructuradas de óxido de aluminio obtenidas a partir de Al 1050 mediante la oxidación anódica en dos pasos, en solución de ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C), y a diferentes voltajes (30, 40 y 60 V).

La caracterización mediante EIE se realizó exponiendo un área de aproximadamente 1 cm² en solución no agresiva de Na₂SO₄ 3,5 % p/p sin agitación y a temperatura ambiente de 25°C [22]. Para ello, se trabajó con un EIS Gamry Instrument Interface 1000 y se utilizó una celda electroquímica convencional, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) ($ECS = ENH + 0,244 V$).

La delimitación del área de la muestra a evaluar por EIE se realizó con pintura esmalte. Para evitar la interferencia del oxígeno en las mediciones, los ensayos se realizaron en medios desaireados, desplazando el oxígeno disuelto en la solución mediante el burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos previo a la experiencia, y a lo largo de toda la misma.

Los ensayos se realizaron a Potencial de Circuito Abierto, con una amplitud de potencial de ± 10 mV/s y entre un rango de frecuencias: 100 kHz-1 mHz.

Con los espectros de impedancia obtenidos se construyeron diagramas de Nyquist y Bode y se analizaron mediante analogía eléctrica, ajustando circuitos eléctricos compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), y elementos de fase constante (CPE o Q), que expliquen los fenómenos electroquímicos y características propias de la interfase

metal/solución. Para el ajuste de los resultados se utilizó el método de mínimos cuadrados no lineales [23] mediante el software Equivert Boukamp® y Gamry Echem Analyst®.

4.3. Mojabilidad superficial

El ángulo de contacto se midió utilizando la técnica de la gota sésil con un goniómetro perteneciente al PMM-IMaM-UNaM [24] con el que se adquirieron imágenes de las gotas, las cuales se procesaron con el software ImageJ (Figura 3.10). Se midieron los ángulos de contacto con dos líquidos (agua desmineralizada y diiodometano) sobre los recubrimientos de óxidos obtenidos con diferentes condiciones de síntesis (descritos en la Tabla 3.8).

El ángulo de contacto resultó del promedio de los ángulos izquierdo y derecho de cada gota y se midieron 6 gotas por cada líquido en cada probeta, siguiendo el método de cálculo descrito por Schuster *et al.* [25]. Antes de cada medición las probetas se lavaron en ultrasonido con agua desmineralizada y alcohol etílico, dejándose secar por convección natural.

Tabla 3.8. Probetas caracterizadas en función de la mojabilidad superficial.

Probeta	
O0.3 T20 V30 t1 p2	O0.9 T20 V20 t1 p2
O0.3 T20 V40 t1 p2	O0.9 T20 V30 t1 p2
O0.3 T20 V60 t1 p2	O0.9 T20 V40 t1 p2
O0.3 T30 V30 t1 p2	O0.9 T30 V20 t1 p2
O0.3 T30 V40 t1 p2	O0.9 T30 V30 t1 p2
O0.3 T30 V60 t1 p2	O0.9 T30 V40 t1 p2
O0.3 T40 V30 t1 p2	O0.9 T40 V20 t1 p2
O0.3 T40 V40 t1 p2	O0.9 T40 V30 t1 p2
O0.3 T40 V60 t1 p2	O0.9 T40 V60 t1 p2

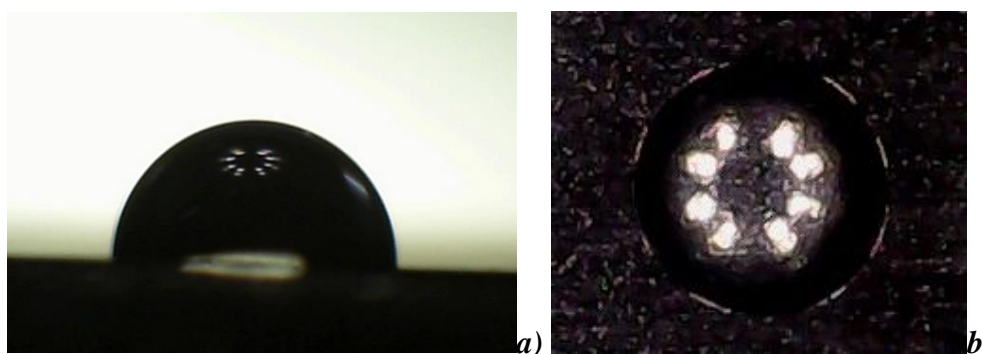


Figura 3.9. Gota de agua sobre la película de óxido de aluminio anódico sintetizada en ácido 0.3 M, a 20°C y 40 V, vista lateral (a) y vista desde arriba (b).

REFERENCIAS del Capítulo III

- [1] ASM Handbook Volume 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International, 1992.
- [2] Petzow, G. Metallographic Etching, second ed., ASM International, Ohio, 2000.
- [3] Cheng. C. Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, China, 2015.
- [4] Sulka, G.D. (2008). Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. Nanostructured materials in electrochemistry, 1, 1-116.
- [5] Jessensky, O., Müller, F., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. Applied physics letters, 72(10), 1173-1175.
- [6] Montero-Moreno, J.M., Sarret, M., Müller, C. (2007). Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. Surface and Coatings Technology, 201(14), 6352-6357.
- [7] Aggerbeck, M., Canulescu, S., Dirscherl, K., Johansen, V. E., Engberg, S., Schou, J., Ambat, R. (2014). Appearance of anodised aluminium: Effect of alloy composition and prior surface finish. Surface and Coatings Technology, 254, 28-41.
- [8] Yu, C.U., Hu, C.C., Bai, A., Yang, Y.F. (2007). Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design. Surface and coatings technology, 201(16-17), 7259-7265.
- [9] Gadelmawla, E.S., Koura, M.M., Maksoud, T.M.A., Elewa, I.M., Soliman, H.H. (2002). Roughness parameters. Journal of materials processing Technology, 123(1), 133-145.
- [10] Poinern, G.E.J., Ali, N., Fawcett, D. (2011). Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. Materials, 4(3), 487-526.
- [11] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., Misiolek, W.Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. Journal of membrane science, 319(1-2), 192-198.
- [12] Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nature methods, 9(7), 671-675.

[13] Vojkuvka, L., Marsal, L.F., Ferré-Borrull, J., Formentin, P., Pallarés, J. (2008). Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures*, 44(4-5), 577-582.

[14] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2006). Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films*, 515(1), 338-345.

[15] Sánchez Valenciano, D. (2014). Análisis del software ImageJ para el análisis científico de imágenes. Proyecto fin de grado. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid. España,

[16] Aerts, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransaer, J., Terryn, H. (2007). Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17), 7310-7317.

[17] Hurtado, M.J., Capitán, M.J., Alvarez, J., Fatás, E., Herrasti, P. (2007). The anodic oxidation of aluminium: fabrication and characterization. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25(1), 153-162.

[18] Londoño Calderón, C.L., Menchaca Nal, S., Pardo Saavedra, D.C., Silveyra, J., Socolovsky, L.M., Pampillo, L.G., Martínez García, R. (2016). Low cost fabrication of porous anodic alumina: A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization. *Rev. Matéria*, 21(3), 677-690.

[19] Kashi, M.A., Ramazani, A. (2005). The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(14), 2396.

[20] Bruera, F.A., Kramer, G.R., Vera, M.L., Ares, A.E. (2019). Evaluation of surface pretreatment stages of Al 1050 to obtain nanostructured anodic films. *Superlattices and Microstructures*, 130, 103–116. URL: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.04.018>

[21] Zuo, Y., Zhao, P.H., Zhao, J.M.. (2003). The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology*, 166, 237–242.

[22] Yoo, Y. H., Park, I. J., Kim, J. G., Kwak, D. H., & Ji, W. S. (2011). Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels. *Fuel*, 90(3), 1208-1214.

[23] Orazem, M.E., Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Wiley, New York).

[24] Schuster, J.M., Schvezov, C.E, Rosenberger, M.R. (2013). A simple method to measure wettability and surface energy of TiO₂ coatings. TMS Annual Meeting & Exhibition, TMS Society, San Antonio, Texas, USA,

[25] Schuster, J.M., Schvezov, C.E., Rosenberger, M.R. (2018). Construction and calibration of a goniometer to measure contact angles and calculate the surface free energy in solids with uncertainty analysis. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 87, 205-215.

Parte C

RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES

Capítulo IV

PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

INTRODUCCIÓN

En el capítulo II se mencionó que la preparación superficial del sustrato y la consecuente disminución de la rugosidad superficial tienen una alta incidencia en el auto-ordenamiento de las estructuras porosas [1-4], de manera que un pretratamiento inadecuado del material puede causar defectos que alteran seriamente la disposición porosa porque los defectos actúan como sitios preferenciales de nucleación de poros [5] y son difíciles de corregir por el método de anodización de dos pasos.

Una superficie lisa del sustrato es beneficiosa para la formación de las matrices de poros ordenadas porque se forma un frente de oxidación más uniforme al comienzo de la anodización [6]. Por lo tanto, la optimización del pretratamiento de la superficie del sustrato permitiría obtener películas de óxido de aluminio nanoporoso con un solo paso de anodización para aquellas aplicaciones donde no se requiere un orden perfecto de la red de poros, como la catálisis, la filtración y la separación molecular, y también de dos pasos de anodización, reduciendo así el tiempo y costo de síntesis.

Para la preparación superficial de los sustratos, diversos autores utilizaron los siguientes pretratamientos consecutivos (todos o diferentes combinaciones de ellos): tratamiento térmico, desbaste, pulido, ataque en NaOH, decapado, electropulido y ataque ácido [2, 6-12]. La mayoría de los autores señalan que la etapa más importante en el pretratamiento superficial del aluminio antes de la anodización es el electropulido de la superficie. Aunque diferentes autores utilizan diversas condiciones de electropulido [2, 7, 10, 13], lo más destacado es el electropulido en solución a 1:4 v/v de ácido perclórico al 60% y etanol a una densidad constante de 0.5 A/cm² a 10 °C. Sin embargo, dado que el ácido perclórico en concentraciones superiores al 60% es altamente inflamable y explosivo, se prefiere usar condiciones de electropulido menos peligrosas en solución de etanol, ácido fosfórico y agua, sin el costo operativo adicional del enfriamiento y en modo potencioestático [10].

Como las condiciones experimentales de cada pretratamiento varían según cada autor y cada tipo de sustrato, en el presente capítulo se propone seleccionar la mejor combinación de etapas de pretratamiento de Al 1050 para sintetizar películas anódicas nanoestructuradas auto-ordenadas. Con este fin, se evalúan diferentes combinaciones de etapas consecutivas de pretratamientos mecánico-químico, electroquímico y térmico, utilizando la rugosidad

promedio y las imágenes de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) del sustrato pretratado como parámetros de selección [14, 15].

Asimismo, debido a la importancia de la etapa de electropulido en el pretratamiento superficial del aluminio se profundiza el estudio de ésta técnica, a través de la búsqueda de condiciones óptimas en la solución de electropulido alternativa de etanol, ácido fosfórico y agua.

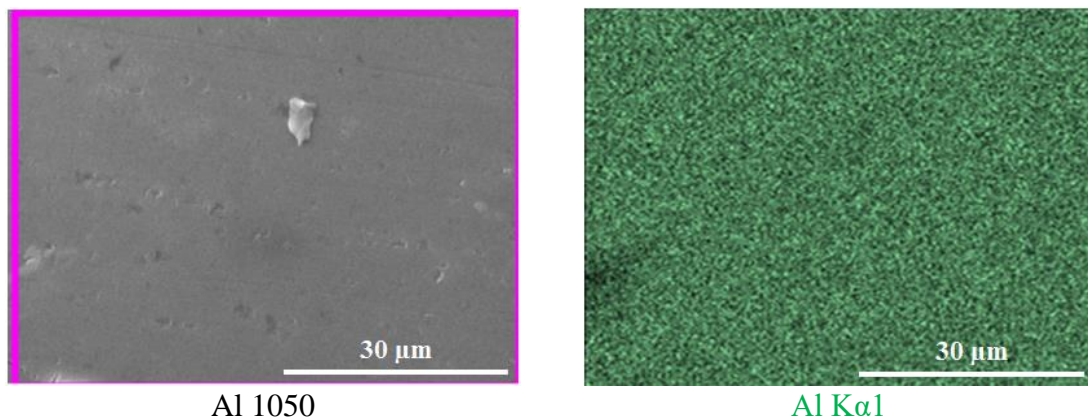
Finalmente, el efecto del pretratamiento seleccionado sobre la regularidad de la disposición de poros se evalúa cualitativamente mediante el análisis de las Transformadas Rápidas de Fourier (TRF) de las imágenes MEB [16, 17].

1. Caracterización del sustrato

1.1 Análisis Composicional

Es sabido que la presencia de impurezas en el sustrato de aluminio produce un frente de oxidación heterogéneo, impidiendo el ordenamiento ideal de la matriz porosa a través del proceso de anodización de dos pasos [2-4, 18, 19]. En la sección 1.1 del Capítulo III, se informa la composición normalizada (comercialmente) de la aleación Al 1050. Para corroborar la existencia de impurezas sobre la superficie de las probetas se realizó el análisis composicional por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X como se indicó en el Capítulo III, sección 1.2.2.

En la Figura 4.1 se presentan las imágenes del mapeo composicional de una muestra de Al 1050 con un pretratamiento de desbaste, identificándose la presencia de impurezas de Fe y Si en su superficie.



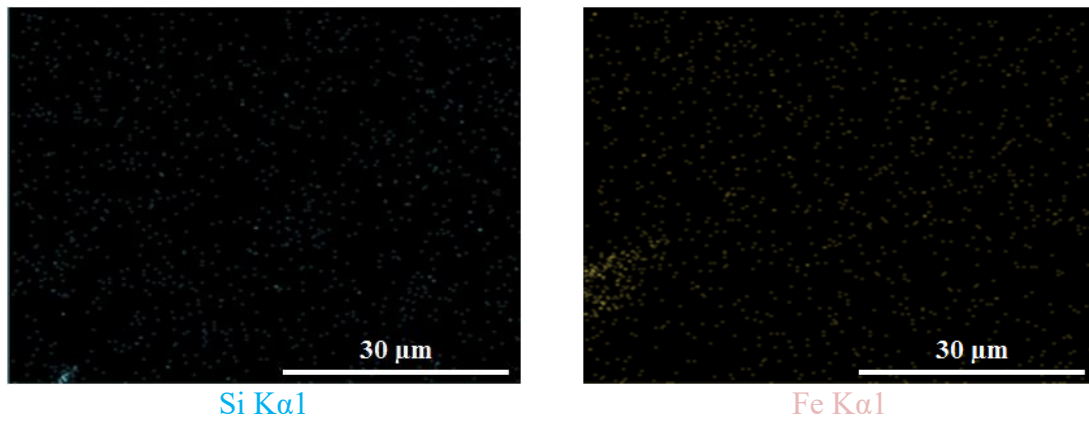


Figura 4.1. Mapeo EDS de Al 1050 (a) [20].

1.2 Análisis Metalográfico

De acuerdo con Jessensky et al. [6], la macroestructura de grano puede inferir en el ordenamiento de la matriz porosas en grandes áreas, siendo deseable granos de tamaño grande y homogéneos entre sí.

La macroestructura de grano del sustrato Al 1050 obtenido por diferentes técnicas de corte se reveló usando el reactivo Keller [10], como se describió en el capítulo III, sección 1.2.2.

En la Figura 4.2 se muestra la fotografía del revelado de la macroestructura de Al 1050 de la cara laminar interna (a), laminar externa (b) y transversal (c), observándose estructuras de granos diferentes en cada caso.

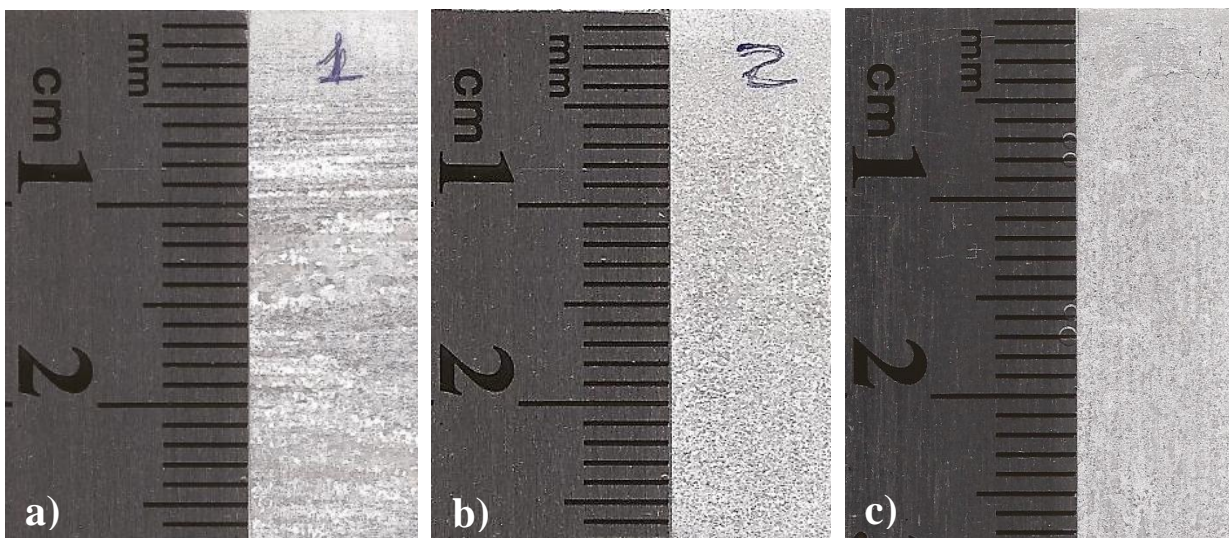


Figura 4.2. Macroestructura de grano del sustrato Al 1050 de la cara laminar interna (a), laminar externa (b) y transversal (c).

La cara laminar interna de Al 1050 (Figura 4.2-a) presenta granos equiaxiales estirados en dirección a la extrusión, mientras que la cara laminar externa de Al 1050 (Figura 4.2-b) presenta granos equiaxiales pequeños y uniformes en toda la superficie, que podrían deberse a la aplicación de algún tratamiento en frío posterior a la extrusión. Por otra parte, la muestra de Al 1050 de corte transversal (Figura 4.2-c) presentó granos pequeños y estirados dando la apariencia de láminas apiladas a lo ancho de la barra.

De acuerdo con estos resultados, se seleccionará la cara laminar externa como superficie de anodización debido a la gran uniformidad de tamaño de los granos. Por lo tanto, en la presente tesis se utilizarán probetas de Al 1050 cortadas longitudinalmente y con la cara externa expuesta a la oxidación.

2. Preparación del sustrato

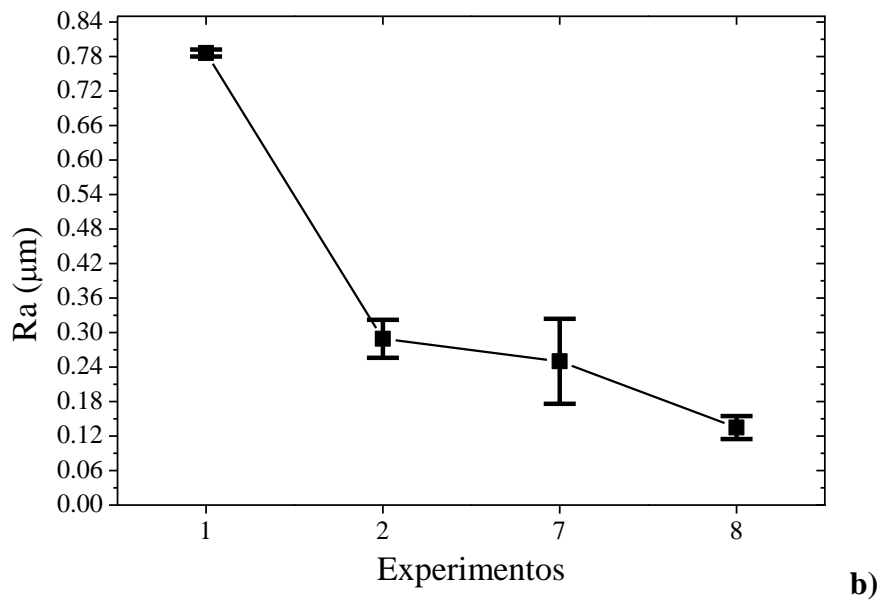
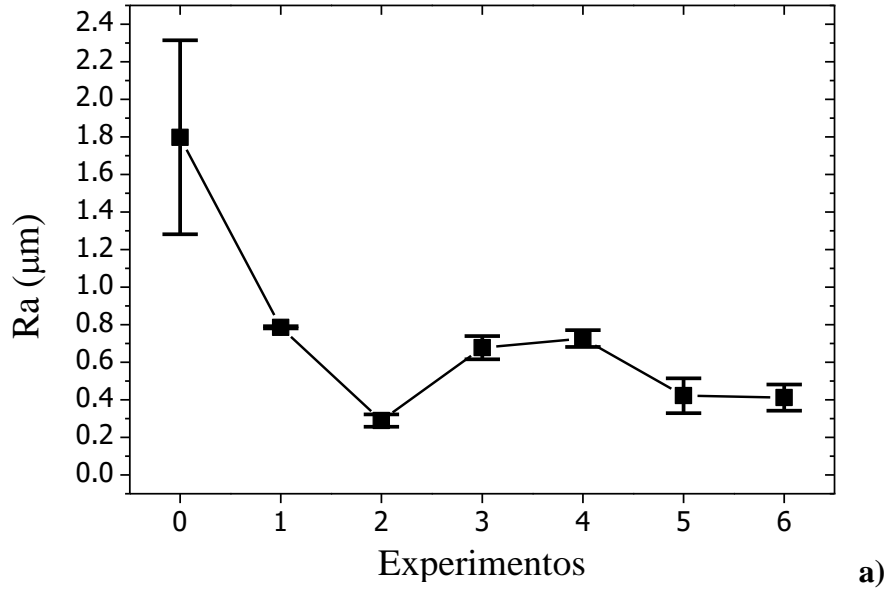
2.1 Selección de pretratamientos mecánicos-químicos-electroquímicos

Para seleccionar la mejor combinación de etapas de pretratamiento de Al 1050 se probaron pretratamientos mecánicos-químicos y electroquímicos, cuya descripción se mencionó en el Capítulo III, sección 1.2.6. Se realizaron doce experimentos en total combinando los pretratamientos como se detalla en la Tabla 3.3, Capítulo III, evaluándose la rugosidad promedio (R_a) superficial y las características de la superficie mediante microscopía óptica.

En la Figura 4.3 se presentan los valores medios de las mediciones de rugosidad (R_a) de las muestras para diversos experimentos de la Tabla 3.3, y en la Figura 4.4 se presentan las micrografías ópticas correspondientes para estos experimentos.

En la Figura 4.3-a, se observa que partiendo de la condición inicial de rugosidad sin tratamiento superficial ($1.798 \mu\text{m}$), se obtuvo una disminución de la rugosidad promedio hasta $0.786 \mu\text{m}$ con el Desbaste (Exp. 1), y hasta $0.289 \mu\text{m}$ con el Desbaste + Pulido 1 (Exp. 2). Las micrografías ópticas de estos tratamientos (Figura 4.4, b y c), demuestran la importancia del Desbaste y del Pulido 1 de las muestras para homogenizar la superficie y eliminar las rayas superficiales del material. Sin embargo, el aspecto opaco de las muestras pulidas durante 10 min (Figura 4.4-c) podrían deberse al empaste de la superficie y la presencia de partículas de SiC adheridas a la superficie del material durante el desbaste, requiriéndose de un mayor tiempo de pulido para su eliminación.

La adición de las etapas de Ataque alcalino (Exp. 3) y Decapado (Exp. 4) provocó un aumento de Ra hasta $0.678 \mu\text{m}$ y $0.726 \mu\text{m}$, respectivamente, debido al ataque químico superficial, por lo que su contribución en la preparación del sustrato podría descartarse.



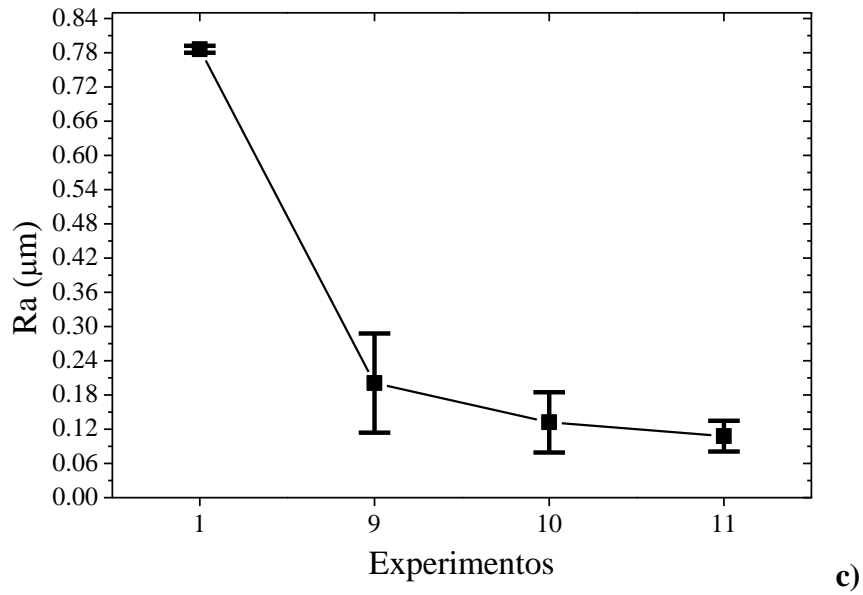
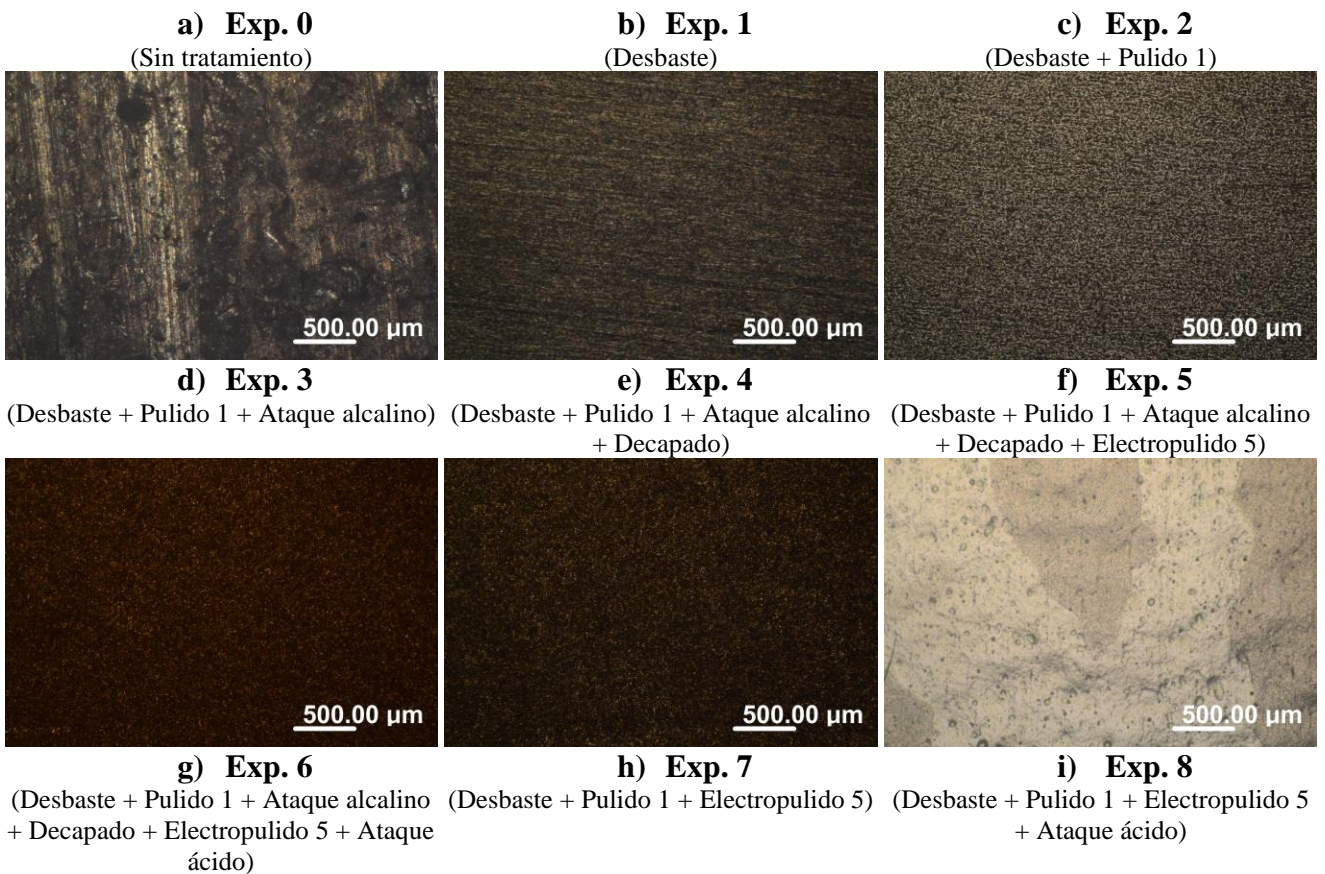


Figura 4.3. Rugosidad promedio (R_a) para la combinación de pretratamientos 0-6 (a), para la combinación de pretratamientos 1, 2, 7 y 8 (b) y para la combinación de pretratamientos 1, 9-11 (c). La definición de los experimentos 0-11 se expresa en la Tabla 3.3 (Capítulo III, sección 1.2.6) [20].



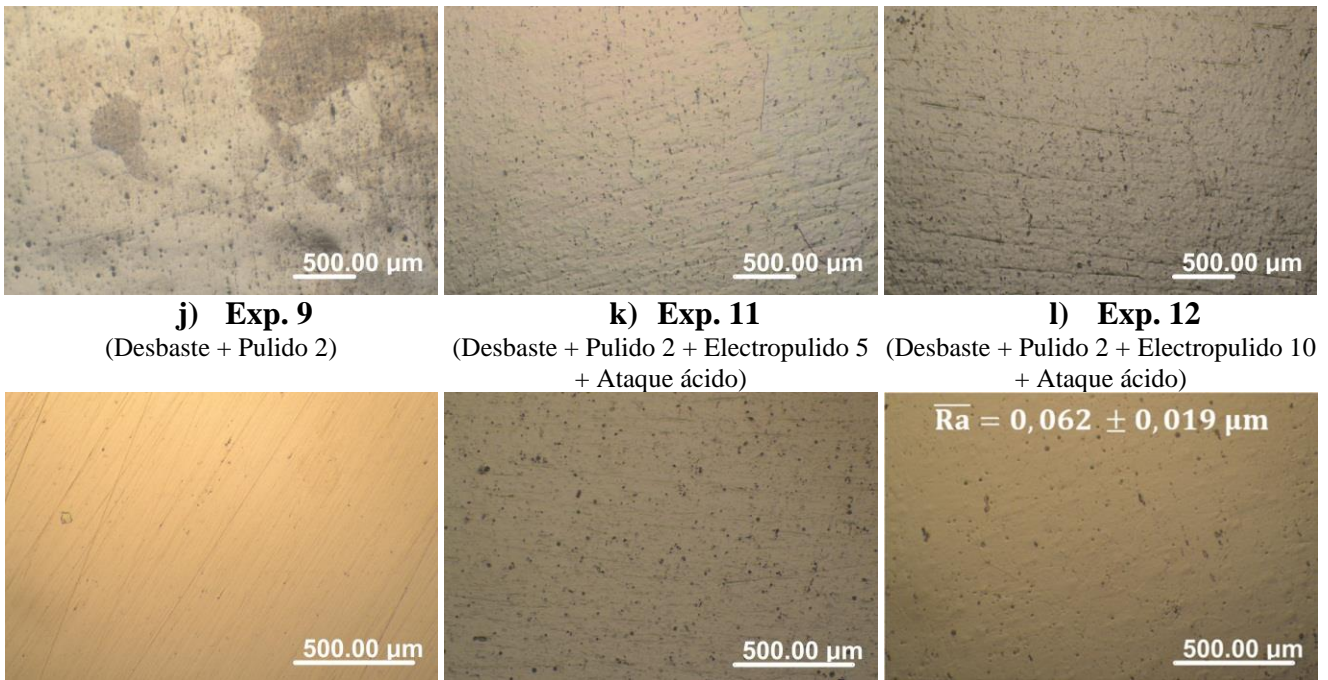


Figura 4.4. Micrografías ópticas de las probetas de Al 1050 para cada combinación de pretratamientos. La definición de los experimentos 0-12 se expresa en la Tabla 3.3 (Capítulo III, sección 1.2.6) [20].

Las etapas subsiguientes de Electropulido 5 (Exp. 5) y Ataque ácido (Exp. 6) resultaron en valores de rugosidad menores a los obtenidos en los Exp. 3 y 4, siendo los valores de Ra de $0.422 \mu\text{m}$ al finalizar el Electropulido 5, y de $0.429 \mu\text{m}$ al finalizar el Ataque ácido. Aunque estos valores son mayores al mínimo de rugosidad obtenido en la etapa de Pulido 1 ($Ra = 0.289 \mu\text{m}$), las imágenes microscópicas de las probetas con estos tratamientos (Figuras 4.4, f y g) revelaron una mejora apreciable de la superficie, eliminándose el empaste y las partículas de SiC adheridas al material y causantes del color negro en el Desbaste (Figura 4.4-b). Además, el ataque ácido eliminó los restos de óxidos y/o partículas intermetálicas de apariencia blanquecina que precipitaron sobre la superficie durante el electropulido, mejorando así el acabado superficial. Por lo tanto, teniéndose en cuenta que la limpieza completa del material se logra con la aplicación de las etapas de Electropulido 5 y Ataque ácido, se realizó una segunda evaluación de la rugosidad descartando las etapas de Ataque alcalino y Decapado que aumentaron la rugosidad. Estos resultados se presentan en la Figura 4.3-b.

Como puede observarse en la Figura 4.3-b, la rugosidad promedio alcanzada para la combinación de etapas Desbaste + Pulido 1 + Electropulido 5 (Exp. 7) resultó en $0.250 \mu\text{m}$, menor que la obtenida con la combinación de pretratamientos Desbaste + Pulido 1 (Exp. 2, Ra

= 0.289 μm). Asimismo, luego de la etapa adicional de Ataque ácido (Exp. 8) la Ra disminuyó hasta 0.135 μm . Las micrografías ópticas correspondientes a los experimentos 7 y 8 (Figura 4.4, h e i) muestran una superficie más homogénea en comparación con las micrografías obtenidas con los experimentos 5 y 6 (Figura 4.4, f y g), aunque aún se observan rayas generadas durante el Desbaste.

Al incrementar el tiempo de pulido de 10 min a 1 h (Pulido 2 en Exp. 9), el efecto se puede observar comparando la Figura 4.4-c con la Figura 4.4-j, en la que puede apreciarse una superficie más brillante y de menor rugosidad ($R_a = 0.201 \pm 0.087 \mu\text{m}$) que la obtenida con el Exp. 2 de Desbaste + Pulido 1 (0.289 μm), debido a la eliminación de un mayor número de rayas y de las partículas de SiC adheridas a la superficie durante el Desbaste.

Además, puede apreciarse en la Figura 4.3-c que la combinación de etapas de pretratamiento Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 5 + Ataque ácido (Exp. 10) permitió reducir la rugosidad promedio del sustrato a $0.108 \pm 0.027 \mu\text{m}$, menor que la obtenida con la combinación de pretratamientos Desbaste + Pulido 2 (Exp. 9, $R_a = 0.201 \mu\text{m}$) y Desbaste + Pulido 1 + Electropulido 5 + Ataque ácido (Exp. 8, $R_a = 0.135 \mu\text{m}$), como puede observarse en la Figura 4.4-k.

De esta manera, la realización de un conjunto de pretratamientos combinados, consecutivos y ordenados, permitió obtener una menor rugosidad final del sustrato, reduciéndose progresivamente el valor de R_a y mejorándose notablemente el aspecto final de la superficie.

2.2 Evaluación de la etapa de electropulido

En el capítulo III, sección 1.2.5, se describió el procedimiento general de electropulido en solución 3.5:4:2.5 v/v de etanol 96%, ácido fosfórico 85% y agua [10]. Con el objetivo de optimizar esta técnica se varió el voltaje, la temperatura y la limitación de densidad de corriente (j) como se describió en la Tabla 3.2. En todos los casos se registró la variación de la densidad de corriente (j) con el tiempo de electropulido y se analizaron las probetas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

El diseño experimental presentado en la Tabla 3.2, fue seleccionado considerando que en las condiciones de electropulido propuestas por Petzow [10], a 40 °C y 40 V, estudios preliminares mostraron la formación de huecos en toda la superficie (con diámetro promedio de $277 \pm 41 \mu\text{m}$), debido a un aumento abrupto de la densidad de corriente hasta alcanzar los 3 A/cm², j máxima soportada por el potencioestado. De esta manera, se amplió el rango de

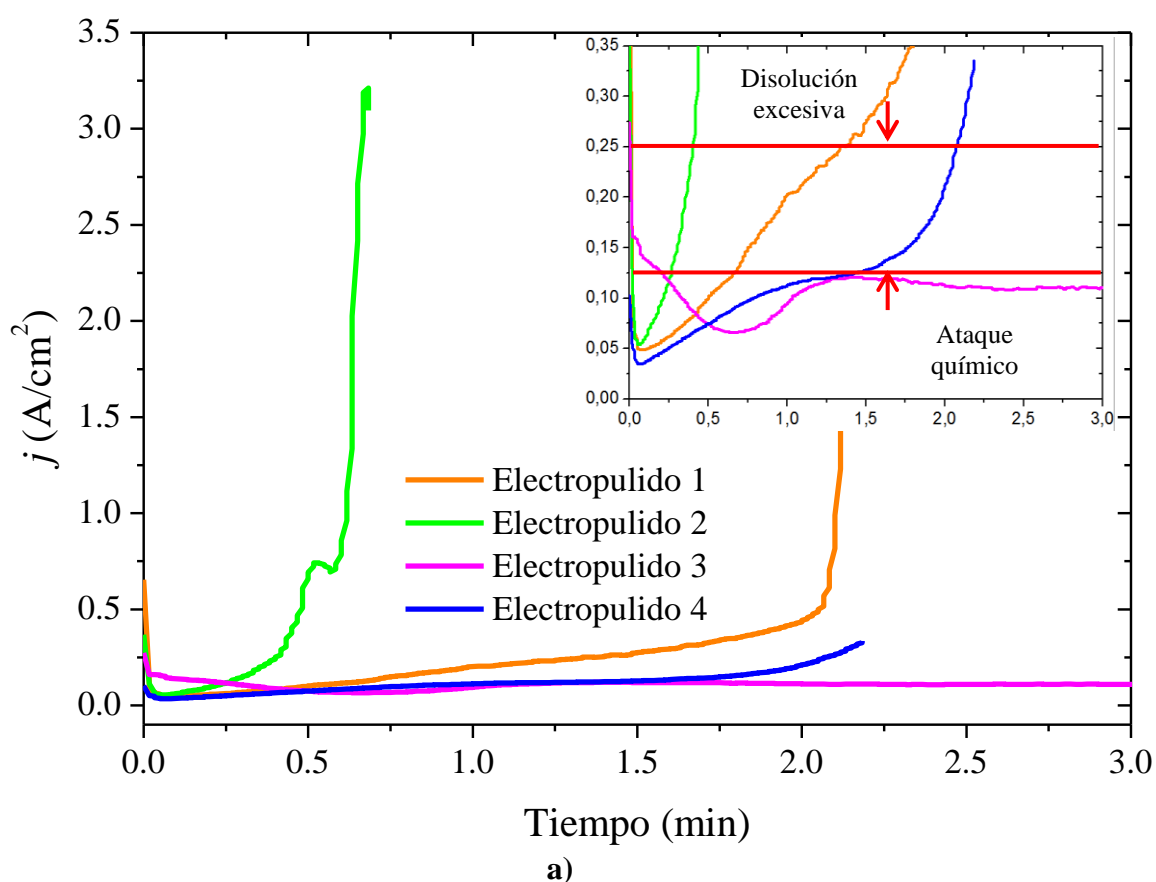
temperaturas y voltajes para estudiar la técnica de electropulido, debiéndose limitar la densidad de corriente para obtener resultados óptimos.

En la Figura 4.5-a se presentan las curvas de densidad de corriente (j) vs tiempo (t) de los experimentos de electropulido en condiciones potencioestáticas a 25 y 60 V y a temperatura constante de 40 y 50 °C (Electropulidos 1-4, Tabla 3.2). En el inset de la Figura 4.5-a se muestra una ampliación de la zona de bajas densidades de corriente. En la curva correspondiente al Electropulido 1, realizado a 60 V y 40 °C, puede observarse un aumento gradual de la densidad de corriente con el tiempo durante los primeros 2 min de exposición, y luego un incremento espontáneo y abrupto de j hasta alcanzar los 3 A/cm², lo que se da en coincidencia con la observación experimental de formación de burbujas sobre la superficie. Al respecto, Landolt [21] propuso que las burbujas de gas generadas durante la reacción de reducción de hidrógeno se adhieren a la superficie y perturban la difusión de los iones incrementando de esta manera el campo eléctrico en la zona y provocando la formación de huecos en zonas preferenciales del sustrato. Este efecto se observa en la micrografía óptica de la Figura 4.5-b, donde se aprecia una estructura con huecos profundos distribuidos en toda el área expuesta.

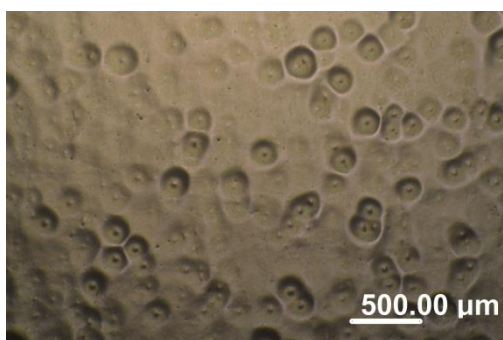
En las condiciones de Electropulido 2, a 60 V y 50 °C, tuvo lugar una disolución del material casi espontánea, alcanzándose los 3 A/cm² a los 36 s de iniciado el proceso, lo que podría deberse a que la temperatura del electrolito incrementa la velocidad de disolución del material, produciéndose un abrupto aumento de la densidad de corriente en menor tiempo. Como consecuencia, se produjo la formación de huecos macroscópicos distribuidos homogéneamente en toda la superficie expuesta (Figura 4.5-d) pero de menor profundidad que los obtenidos a 60 V y 40 °C, debido al menor tiempo de exposición.

En la curva j vs t para el Electropulido 3, a 25 V y 40 °C, se observa que el máximo de densidad de corriente alcanzado en estas condiciones fue de 0,12 A/cm². Como resultado se logró al ataque químico del material y el revelado de su estructura de granos, pero no se eliminaron las rayas de la superficie (Figura 4.5-c). A 25 V y 50 °C (Electropulido 4), el incremento de la temperatura del electrolito permitió alcanzar densidades de corriente más altas que las obtenidas a 25 V y 40 °C, y por encima de los 0.25 A/cm² se inició la formación de burbujas sobre el ánodo (Al 1050), dando lugar a la nucleación de huecos en la superficie del sustrato (Figura 4.5-e). Estos resultados indican que para el electropulido de Al 1050 en condiciones potencioestáticas y en solución de 3.5:4:2.5 v/v de etanol:ácido fosfórico:agua, un incremento de la densidad de corriente por encima de los 0.25 A/cm² produciría una disolución excesiva del sustrato, dando como resultado una superficie con topografía

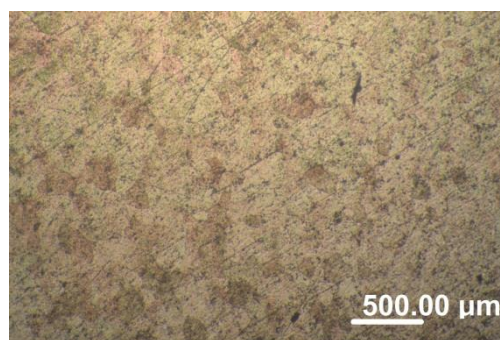
ahuecada que afectaría negativamente la formación posterior de una película anódica nanoestructurada de óxido. Por otra parte, se ha demostrado que si la densidad de corriente se mantiene por debajo de los 0.12 A/cm^2 no tiene lugar el electropulido (Figura 4.5-c), lográndose únicamente el ataque químico del material. De esta manera, para hacer efectivo el electropulido en condiciones potencioestáticas se requieren densidades de corriente en el rango de 0.12 y 0.25 A/cm^2 . Además, se determinó que la selección de la mejor condición de electropulido que minimice la rugosidad superficial del sustrato depende de la combinación de tres variables: la temperatura de la solución electrolítica, el voltaje aplicado y el tiempo de exposición del material [11, 22].



b) Electropulido 1 (40 °C, 60 V)



c) Electropulido 3 (40 °C, 25 V)



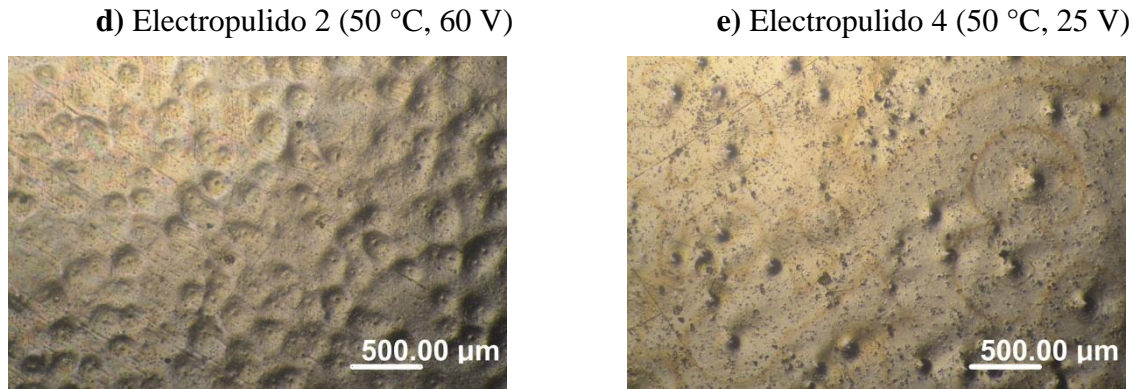
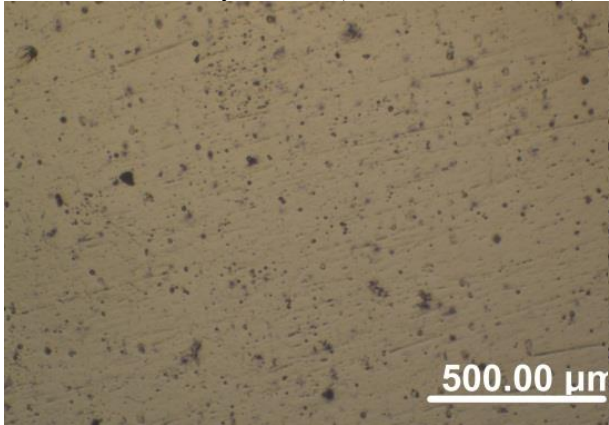


Figura 4.5. Curvas *j-t* para el electropulido de Al 1050 a 60 y 25 V y a 40 y 50 °C, en solución 3.5:4:2.5 v/v de etanol, ácido fosfórico y agua (a). Micrografías ópticas de las probetas de Al 1050 electropulidas a cada voltaje y temperatura (b-e) [20].

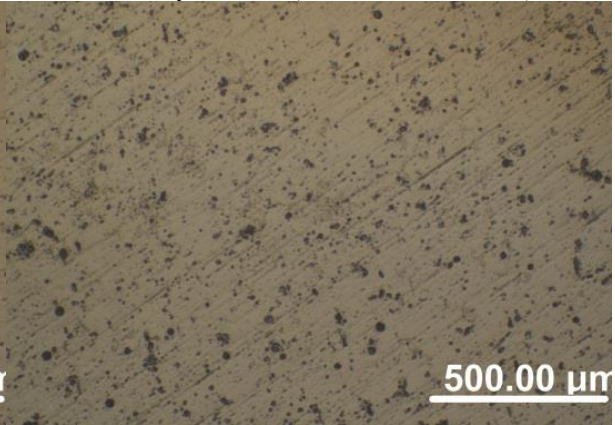
De acuerdo con Ji et al. [23], la temperatura del electrolito durante el electropulido tiene una gran influencia en la definición de un patrón de superficie, obteniéndose patrones que van de puntos a bandas y luego a una estructura de corrosión (picado) a medida que la temperatura aumenta. Sumado a esto, Bandyopadhyay et al. [24] demostraron que al incrementarse el voltaje de electropulido, el patrón de rayas dominante de la superficie se modifica a un patrón de puntos. Por lo tanto, para obtener una condición de electropulido efectivo que minimice las rayas y las inhomogeneidades de la superficie y de lugar a un patrón homogéneo para obtener películas de óxido de aluminio anódico ordenadas, se propone trabajar a una temperatura de 40 °C [10], durante 3 min de exposición y a voltajes superiores a los 25 V, como 60 y 40 V, para asegurar densidades de corrientes por encima de los 0.12 A/cm².

En la Figura 4.6 se presentan las micrografías ópticas de las muestras electropulidas a 40 °C, a 40 y 60 V y con limitaciones de densidad de corriente de 0.15, 0.20 y 0.25 A/cm² (Electropulidos 5-10, Tabla 3.2). Del análisis de las micrografías presentadas se deduce que limitando la densidad de corriente en condiciones potencioestáticas y a voltajes de 40 y 60 V, es posible lograr una disolución controlada de la superficie del sustrato.

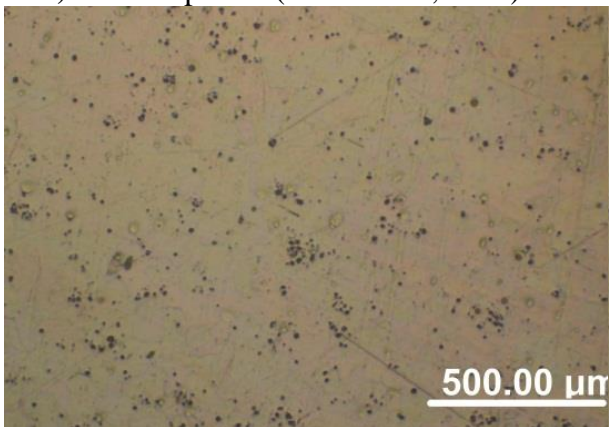
a) Electropulido 5 (0.15 A/cm^2 , 40 V)



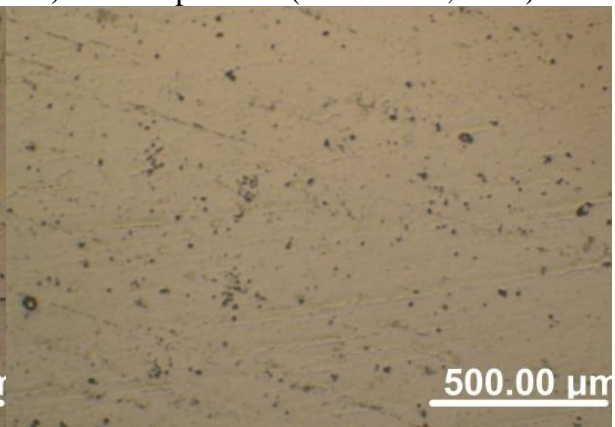
b) Electropulido 6 (0.15 A/cm^2 , 60 V)



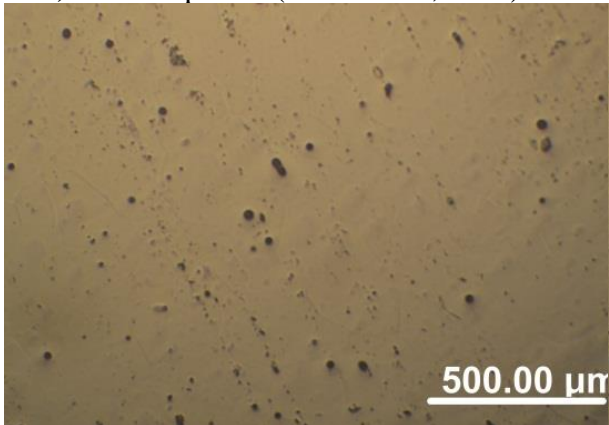
c) Electropulido (0.20 A/cm^2 , 40 V)



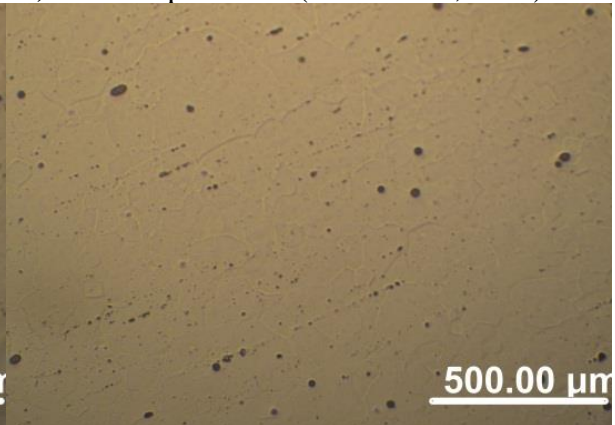
d) Electropulido 8 (0.20 A/cm^2 , 60 V)



e) Electropulido (0.25 A/cm^2 , 40 V)



f) Electropulido 10 (0.25 A/cm^2 , 60 V)



g) Electropulido 10 (0.25 A/cm^2 , 60 V)

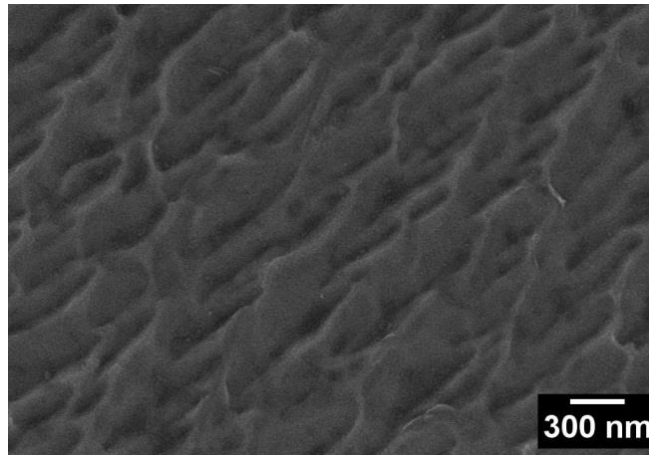


Figura 4.6. Micrografías ópticas de las probetas electropulidas a diferentes voltajes y limitaciones de densidad de corriente, a 40 °C y en solución 3.5:4:2.5 v/v de etanol, ácido fosfórico y agua (a-f). Micrografía electrónica de barrido para el electropulido obtenido a 0.25 A/cm² y 60 V (g) [20].

En las micrografías ópticas de las probetas electropulidas a 40 y 60 V, limitando j en 0.15 A/cm² (Figura 4.6, a y b), se observa en ambos casos una leve disolución del material que no logra reducir las rayas producidas durante la etapa previa de pulido mecánico. Incrementándose el límite de densidad de corriente a 0.20 A/cm², la disolución superficial del sustrato es mayor, observándose una disminución del número de rayas superficiales. Sin embargo, la mejor condición de electropulido se logró aplicando el límite de densidad de corriente de 0.25 A/cm², reduciéndose el número de rayas y las inhomogeneidades superficiales al mínimo. En general, no se aprecian diferencias significativas entre los electropulidos obtenidos a 40 y 60 V con limitación de corriente, aunque se seleccionó como la mejor condición de electropulido aquella obtenida a 60 V y con limitación de corriente de 0.25 A/cm² (Electropulido 10) para asegurar la mayor disolución posible y controlada del material. La micrografía óptica de esta condición de electropulido se muestra en la Figura 4.6-f, identificándose una morfología de superficie de transición desde un arreglo rayado hacia un arreglo de puntos, que se evidencia como una morfología ondulada mediante MEB (Figura 4.6-g) [3, 8, 23, 24].

En la Figura 4.7 se muestra la variación de la densidad de corriente y el voltaje, con el tiempo de exposición del material en la condición de Electropulido 10. Puede observarse que la densidad de corriente disminuye hasta un mínimo debido a la resistencia del sistema aportada en mayor proporción por la capa natural de óxido del aluminio [7, 8]. A continuación, se produce el aumento abrupto de la densidad de corriente debido a la disolución superficial del material hasta alcanzarse el límite de corriente fijado en 0.25 A/cm².

A medida que aumenta la densidad de corriente, el voltaje disminuye y luego se estabiliza para evitar la disolución excesiva del sustrato que de lo contrario daría lugar a una superficie completamente ahuecada e irregular como se muestra en la Figura 4.5-b.

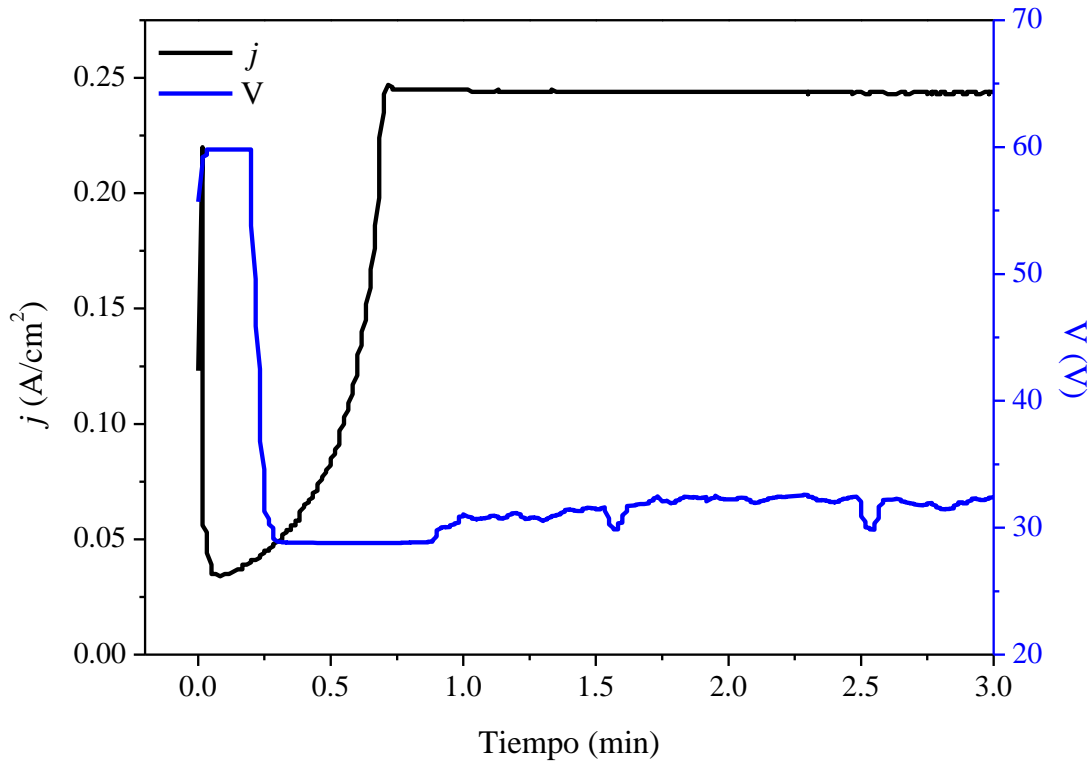


Figura 4.7. Curvas j vs. t durante el Electropulido 10 de Al 1050 a 60 V y con limitación de densidad de corriente en 0.25 A/cm^2 durante 3 minutos y a 40°C en solución 3.5:4:2.5 v/v de etanol, ácido fosfórico y agua [20].

En las secuencias de pretratamientos evaluadas previamente en la sección 2.1 se reemplazó la etapa de Electropulido 5 por Electropulido 10, de manera que la combinación de pretratamientos Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (Exp. 12, Tabla 3.3) permitió reducir la rugosidad promedio de la superficie a $0.062 \pm 0.019 \mu\text{m}$, y obtener una terminación superficial homogénea, como puede observarse en la Figura 4.4-1. El valor de rugosidad hallado es incluso menor que al Ra equivalente de $0.226 \mu\text{m}$ presentado Montero-Moreno et al. [2].

Por lo tanto, los pretratamientos seleccionados: Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido presentaron un cierto grado de sinergismo, que reduce significativamente la rugosidad y favorece el acabado superficial, y por lo tanto, mejora la calidad de la superficie, condición necesaria para obtener películas anódicas nanoporosas.

3. Influencia de los pretratamientos mecánicos-químicos-electroquímicos en el recubrimiento anódico de Al 1050

La influencia de los pretratamientos superficiales sobre el ordenamiento de la matriz nanoporosa se evaluó realizando oxidaciones anódicas en uno y dos pasos sobre probetas de Al 1050 pretratadas con los experimentos 9 y 12 (Tabla 3.3).

Las experiencias de oxidación se realizaron en solución de ácido oxálico 0.3 M, a 40 V y temperatura de 20 ± 2 °C, como se describió en la sección 2.1.7 del Capítulo III. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, determinándose el diámetro promedio de poro de las películas anódicas (\overline{dp}), el diámetro promedio de los agujeros del patrón del sustrato (\overline{dh}), la TRF de la imagen MEB y la curva de intensidad de gris vs perfil de línea.

En la Figura 4.8 a y b se presentan las micrografías electrónicas de barrido del primer paso de anodización de las probetas con pretratamiento Desbaste + Pulido 2 (Exp 9) y con el pretratamiento seleccionado de Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (Exp 12). La selección de estos experimentos para verificar el efecto de los pretratamientos sobre el OAA se fundamenta en la minimización de los tiempos y recursos empleados en relación al acabado superficial logrado.

De todas las combinaciones de pretratamientos evaluadas solamente el tratamiento Desbaste + Pulido 2 permitió obtener un acabado superficial con baja rugosidad en corto tiempo y a bajo costo. Asimismo, la combinación de etapas Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido permitió obtener el mejor acabado superficial con la menor rugosidad en comparación con los demás tratamientos evaluados, aunque con un mayor uso de recursos. Además, si bien la combinación de etapas Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 permitió obtener una Ra menor a la obtenida con la combinación Desbaste + Pulido 2, la presencia de óxidos y/o partículas intermetálicas depositadas durante el electropulido hizo necesaria la aplicación del ataque ácido para su eliminación.

En general, puede observarse una distribución más homogénea de poros en la película nanoestructurada de óxido de aluminio anódico correspondiente a la probeta con mejor acabado superficial. En este sentido, comparando la Figura 4.4-j con la Figura 4.8-a se puede apreciar que las rayas remanentes del pulido mecánico dificultaron el ordenamiento de los poros durante la primer anodización, dando lugar a una película de óxido deformada con poros poco definidos [3], con $\overline{dp} = 27.0 \pm 12.4$ nm. En contraste, la incorporación de las

etapas de Electropulido 10 y Ataque ácido (Figura 4.4-1), permitió obtener una superficie libre de rayas y de baja rugosidad ($R_a = 0.062 \mu\text{m}$) sobre la cual se desarrolló una película de óxido de aluminio anódico más homogéneo y con poros definidos ($\overline{dp} = 39.5 \pm 11.5 \text{ nm}$) (Figura 4.8-b), como consecuencia de una distribución preferencial y efectiva del campo eléctrico sobre un patrón superficial organizado [12].

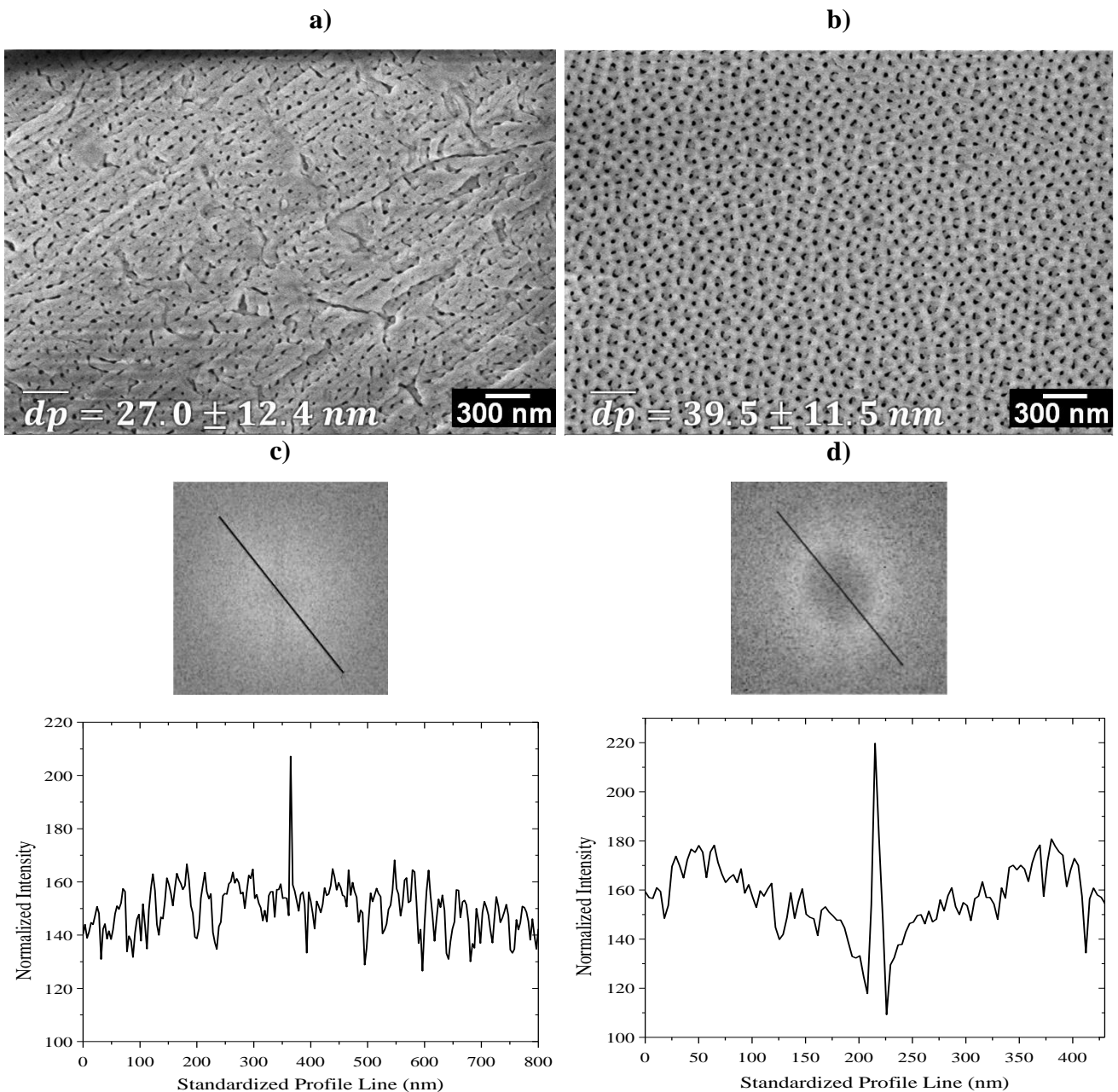


Figura 4.8. Micrográficas electrónicas de barrido para la anodización en un paso de Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 40 V, con pretratamiento Desbaste + Pulido 2 (a) y pretratamiento Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (b) y sus correspondientes Transformadas Rápidas de Fourier y los perfiles de intensidad de gris de la línea negra marcada (c y d) [20].

En general, en las películas de óxido de aluminio anódicas nanoestructuradas se considera como completamente ordenada aquella donde cada poro está hexagonalmente rodeado por seis poros vecinos [25]. Para evaluar el orden de los poros en las películas obtenidas se analizaron las Transformadas Rápidas de Fourier de las imágenes MEB y los perfiles de intensidad de gris correspondientes a cada caso (medidos sobre la línea azul en las Figuras 4.8, c y d). De acuerdo a la literatura, para estructuras nanoporosas altamente ordenadas la TRF de la imagen MEB consiste en un conjunto de 6 puntos con forma hexagonal, mientras que para estructuras menos ordenadas se espera la formación de patrones con forma de anillo, y para aquellas desordenadas, la presencia de patrones en forma de disco difuso [8, 16, 26, 27].

En la Figura 4.8-d, la TRF de la imagen presenta un patrón de ordenamiento en forma de disco difuso, lo cual resulta en un pobre ordenamiento, pero superior al obtenido en la Figura 4.8-c, donde no se evidencia ningún patrón de periodicidad. Sumado a esto, la curva de intensidad vs perfil de línea de la Figura 4.8-d, muestra una mayor simetría y picos de intensidades máximas más definidos que los de la Figura 4.8-c, confirmando de esta manera un mayor ordenamiento de poros en el recubrimiento de la muestra con pretratamiento completo Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido.

El patrón de poros sobre la superficie del sustrato obtenido tras la remoción del óxido de aluminio anódico de las muestras pretratadas con Desbaste + Pulido 2 y con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido puede observarse en la Figura 4.9, a y b respectivamente. El patrón de agujeros que dejó la primera anodización muestra un orden similar en ambos casos, con $\overline{dh} = 78.6 \pm 3.6$ nm. Sin embargo, la TRF de imágenes MEB, presentada en las Figs. 4.9-c y 4.9-d, son diferentes. El TRF del pretratamiento de grabado ácido + pulido 2 + electropulido 10 + grabado ácido (Fig. 4.9-d) muestra la presencia de varios patrones de simetría superpuestos en el espacio recíproco, que impiden el cerramiento del anillo. Esto indica un mayor orden de largo alcance de la red nanoporosa en comparación con las muestras pretratadas con Desbaste + Pulido 2, cuya TRF presenta un patrón en forma de disco difuso (Fig. 4.9-c).

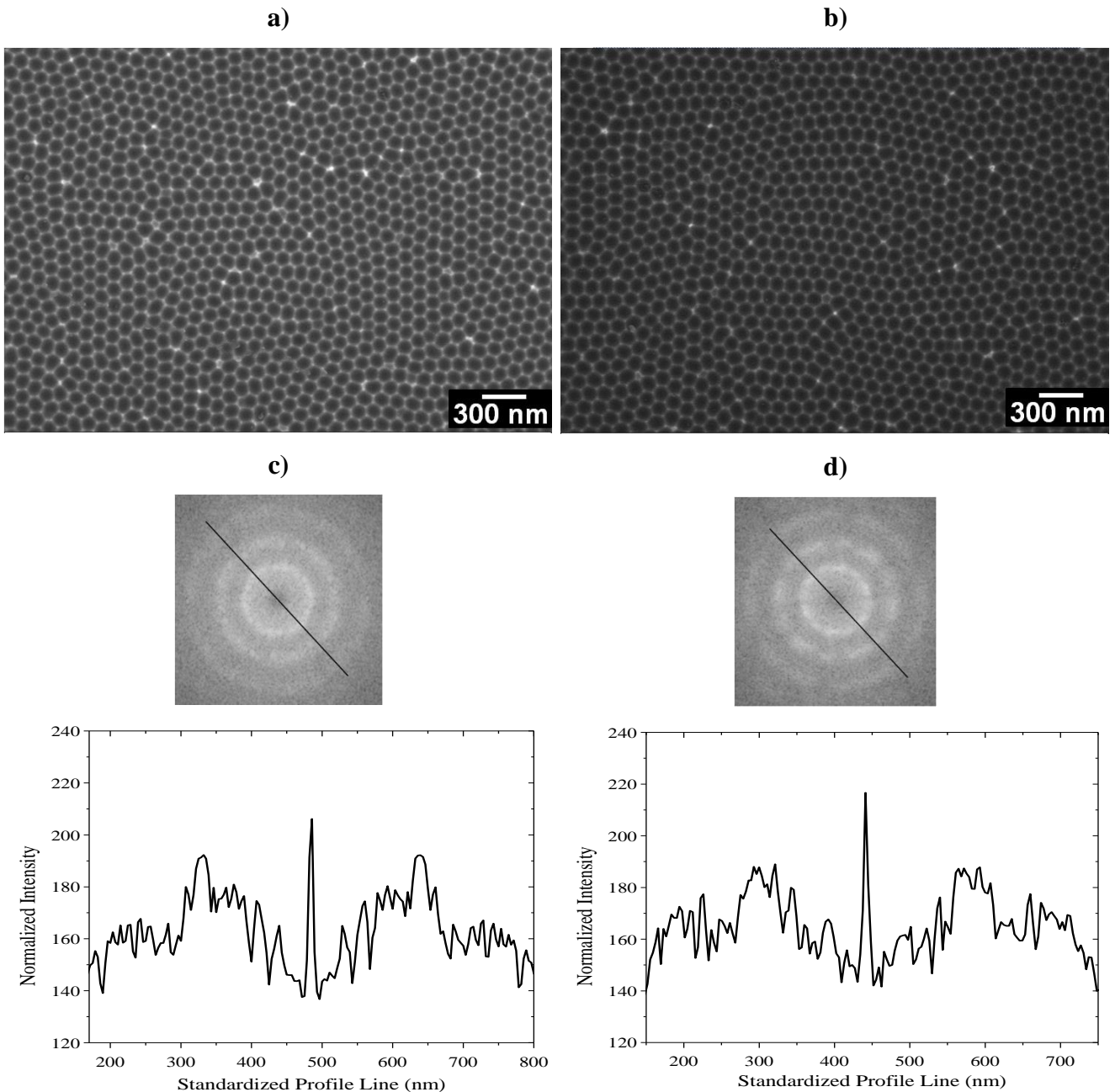
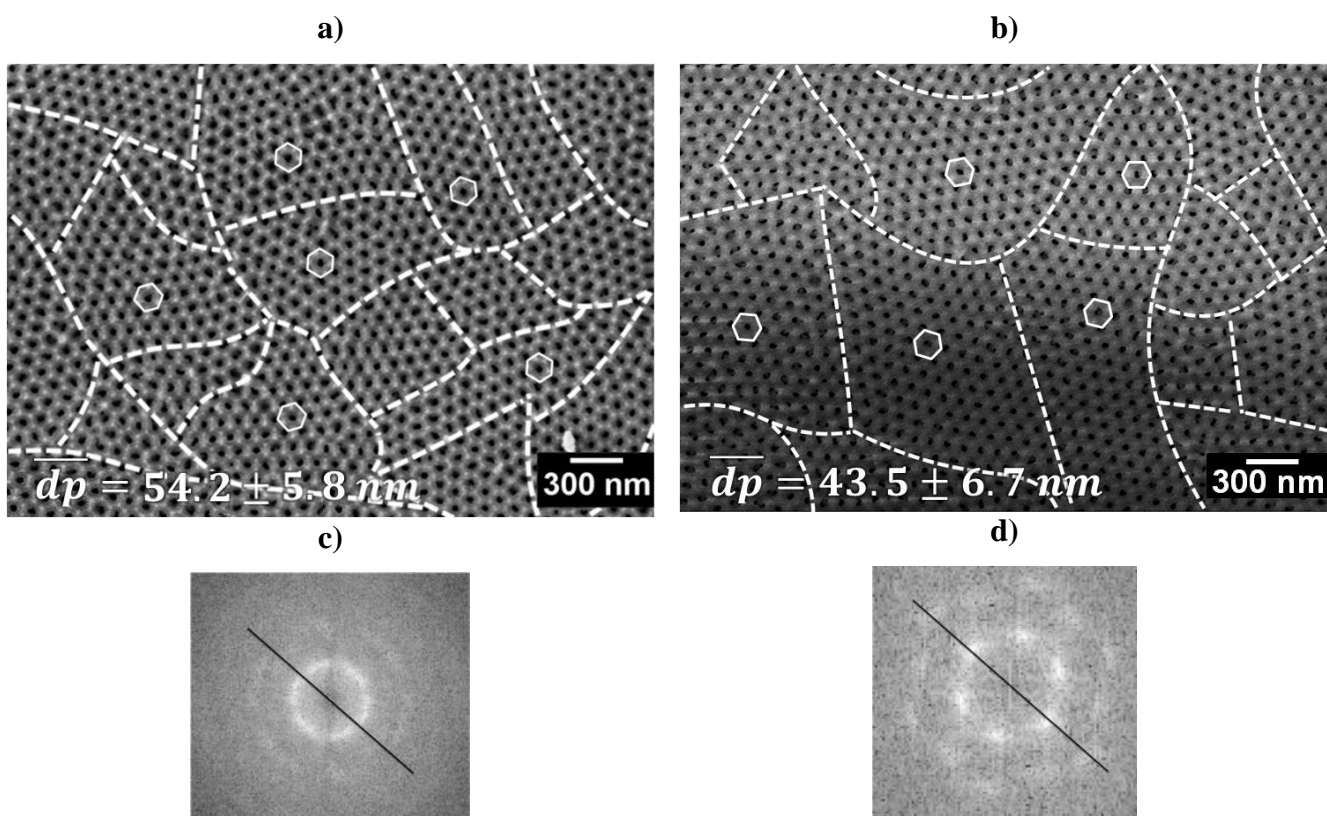


Figura 4.9. Micrografías electrónicas de barrido de los patrones obtenidos tras el ataque químico del anodizado en un paso de Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 40 V, con pretratamiento Desbaste + Pulido 2 (a) y con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (b) y sus correspondientes Transformadas Rápidas de Fourier y los perfiles de intensidad de gris de la línea negra marcada (c y d) [20].

En la Figura 4.10 se presentan las micrografías electrónicas de barrido de las anodizaciones en dos pasos del Al 1050 pretratado con Desbaste + Pulido 2 (Figura 4.10-a) y pretratado con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (Figura 4.10-b). En ambos casos puede apreciarse una estructura nanoporosa con diámetro de poro promedio

entre 43.5 y 54.2 nm, que presenta zonas de ordenamiento bien definidas o dominios ordenados con diferente orientación de la estructura hexagonal de poros (delimitadas con línea intermitente blanca). En cada dominio la orientación diferente en el ordenamiento de poros puede observarse mirando los hexágonos ubicados en cada una de las zonas. Comparando las micrografías MEB, se observa que los segundos anodizados de sustratos con distinto pretratamiento superficial muestran diferencias en el número de dominios ordenados. La muestra pretratada con Desbaste + Pulido 2 (Figura 4.10-a), presenta un mayor número de dominios ordenados, de menor área cada uno. Mientras que el desarrollo de mayores áreas ordenadas (menor número de dominios) se observa en la película de óxido de aluminio pretratada con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (Figura 4.10-b). Esto se corresponde con las TRF de las imágenes MEB de cada probeta. En la Figura 4.10-d la TRF de la imagen MEB permite identificar un mejor ordenamiento de la red de poros en un área de $3 \mu\text{m}^2$ correspondiente a los dominios identificados en la Figura 4.10-b.



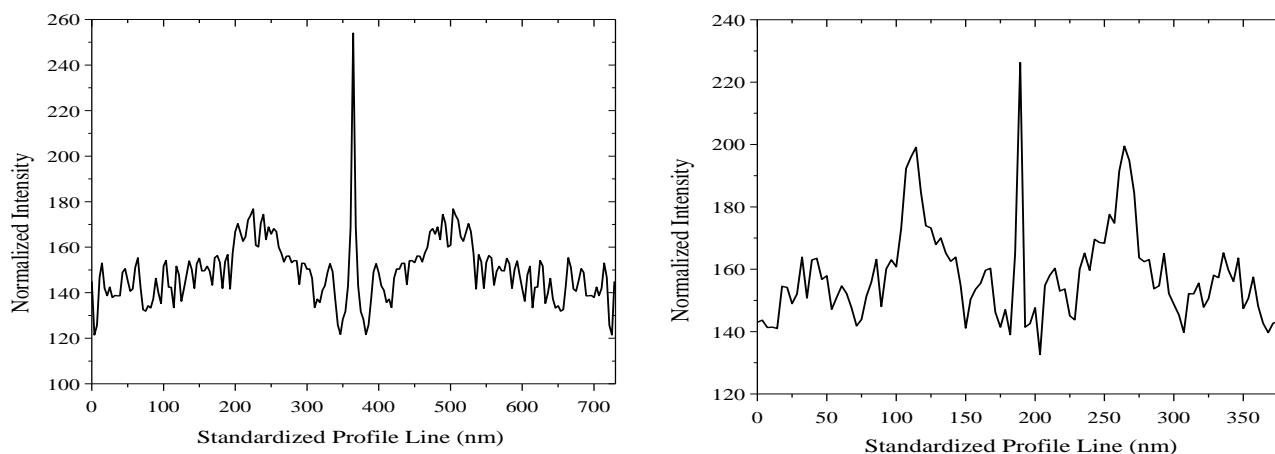


Figura 4.10. Micrografía electrónica de barrido para la anodización en dos pasos de Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 40 V, con pretratamiento Desbaste + Pulido 2 (a) y con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido (b), con sus correspondientes Transformada Rápidas de Fourier y los perfiles de intensidad gris de la línea negra marcada (c y d) [20].

Comparativamente, la TRF de la imagen MEB de la muestra pretratada con Desbaste + Pulido 2 (Figura 4.10-c), muestra un patrón TRF con forma anular estrecha y con un número relativamente mayor de dominios ordenados, indicando una periodicidad de corto alcance en la nanoestructura. Consecuentemente, la curva de intensidad de gris vs perfil de línea de la Figura 4.10-c, presenta alta simetría y un mayor número de picos de intensidades de gris de menor intensidad que los observados en la Figura 4.10-d para la nanoestructura pretratada con Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido, asociados a los dominios ordenados delimitados en la Figura 4.10-a.

Comparando las micrografías MEB de las Figuras 4.8 (a, b) y 4.10 (a, b), correspondientes a las probetas con idéntico tratamiento superficial (Desbaste + Pulido 2 y Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido) y con un paso y dos pasos de anodización, puede observarse que, aunque la primera anodización resulte en una distribución de poros irregular [26] (Figura 4.8, a y b) que depende fuertemente del pretratamiento superficial para minimizar la rugosidad, el segundo paso de anodización permite obtener una película porosa más ordenada y homogénea. Sin embargo, el pretratamiento superficial del sustrato juega un rol decisivo en la síntesis de películas anódicas con ordenamiento de largo alcance en la matriz nanoporosa si se emplea un solo paso de anodización (Figura 4.8, a y b).

Finalmente, la Figura 4.11 muestra un diagrama ilustrativo de los resultados obtenidos en la evaluación de las etapas de pretratamiento de la superficie de Al 1050 para obtener películas anódicas nanoestructuradas, para brindar al lector una comprensión más profunda.

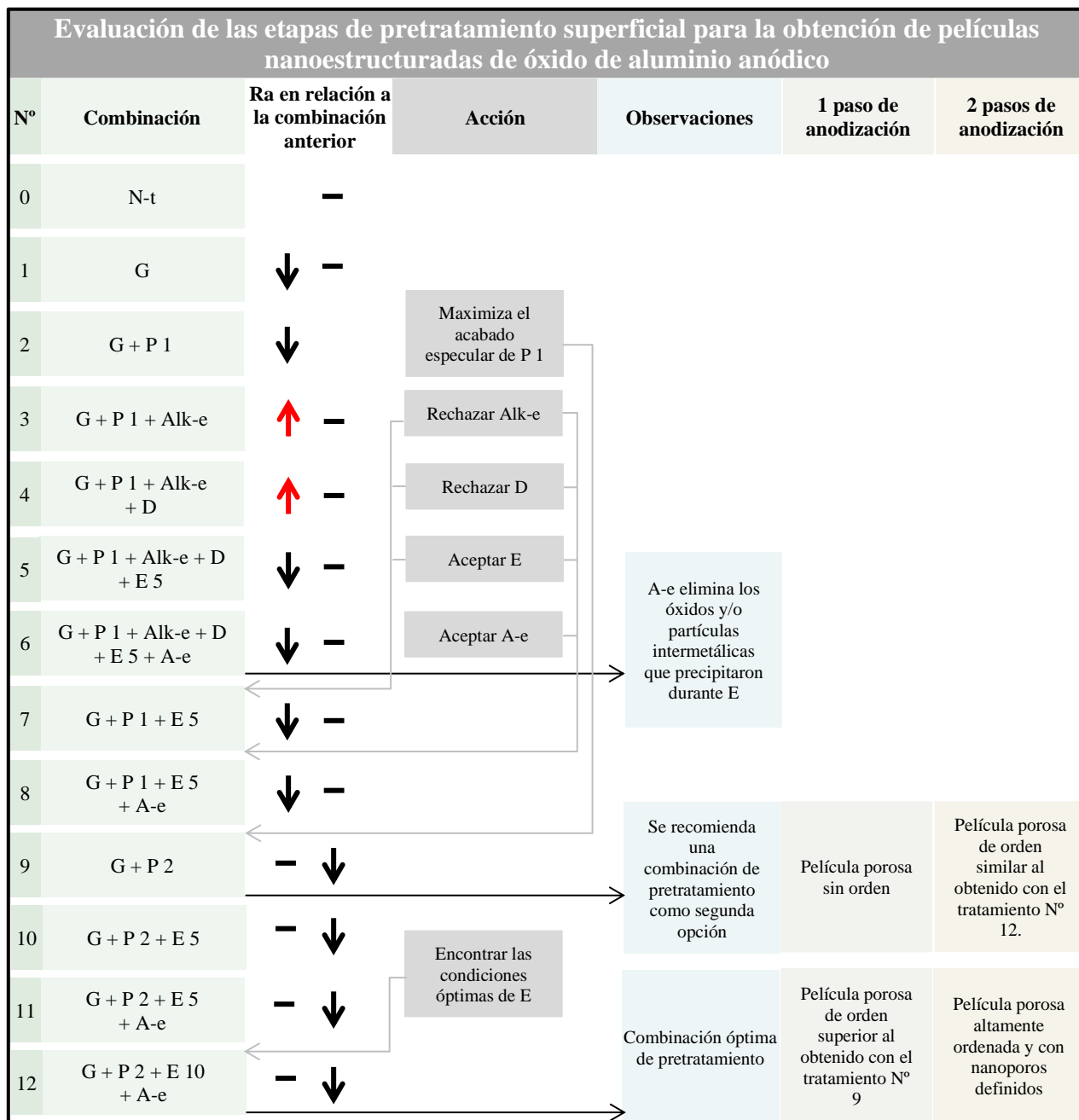


Figura 4.11. Diagrama ilustrativo que resume los resultados obtenidos en la evaluación de las etapas de pretratamiento superficial para sintetizar películas anódicas nanoestructuradas, donde N-t significa que no hay tratamiento, G es Desbaste, P es Pulido, Alk-e es Ataque alcalino, D es Decapado, E es Electropulido y A-e es Ataque ácido [20].

CONCLUSIONES PRELIMINARES

En el presente Capítulo se caracterizó composicional y metalográficamente el sustrato de Al 1050 que será utilizado como ánodo en el proceso electroquímico de oxidación anódica. Asimismo, se analizó la influencia de diferentes pretratamientos superficiales mecánicos-químicos y electroquímicos específicamente del Al 1050 en la formación y ordenamiento de recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio anódico, demostrándose que el desarrollo de estos recubrimientos depende fuertemente del pretratamiento superficial del sustrato.

Se resumen a continuación las principales conclusiones:

- Los sustratos seleccionados como ánodos para el proceso de anodización difieren en su estructura metalográfica.
- La realización de un conjunto de pretratamientos combinados, consecutivos y ordenados, permitió reducir progresivamente la rugosidad y contribuir a la calidad final del sustrato.
- Se descartaron las etapas de Ataque alcalino y Decapado debido a que aumentaron la rugosidad superficial.
- Los pretratamientos Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido presentaron un cierto grado de sinergismo que redujo significativamente la rugosidad promedio superficial a un mínimo de 0.062 μm .
- En los experimentos de electropulido se logró una disolución controlada de la superficie del sustrato limitando la densidad de corriente entre 0.15 y 0.25 A/cm^2 y a voltajes de 40 y 60 V, en condiciones potencioestáticas y en solución de 3.5:4:2.5 v/v de etanol, ácido fosfórico y agua, durante 3 min a 40 °C.
- La mejor condición de electropulido se obtuvo aplicando el límite de densidad de corriente máximo (0.25 A/cm^2) y a 60 V, reduciéndose de esta manera el número de rayas y las inhomogeneidades superficiales al mínimo.
- El segundo paso de anodización realizado en el sustrato con diferentes pretratamientos (Desbaste + Pulido 2 y Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido) produjo un recubrimiento con zonas definidas de diferentes orientaciones de empaquetamientos hexagonales ordenados de poros.
- La obtención de recubrimientos de óxido de aluminio anódico con un ordenamiento de largo alcance en la matriz nanoporosa se logró a partir de Al 1050 pretratado con la combinación de etapas: Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido.

- Si bien sobre sustratos de Al 1050 con diferente acabado superficial, el segundo paso de anodización permite obtener una película porosa más ordenada y homogénea que el primer paso, el pretratamiento superficial del sustrato juega un rol decisivo en el alcance del ordenamiento de la matriz nanoporosa. Pero desde un punto de vista estrictamente económico, la similitud entre los ordenamientos obtenidos con dos pasos de anodización y con diferentes pretratamientos podría ser un factor considerable para la selección de la mejor combinación de pretratamientos superficiales en detrimento del ordenamiento de largo alcance de la red de nanoporos. Sin embargo, la síntesis de películas anódicas con un solo paso de anodización requiere de las condiciones de pretratamiento óptimas antes señaladas para su aplicación nanotecnológica, tales como catálisis, filtración y separación molecular.

REFERENCIAS del Capítulo IV

- [1] Bai, A., Hub, C.C., Yang, Y.F., Lin, C.C. (2008). Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. *Electrochim. Acta*, 53, 2258–2264.
- [2] Montero-Moreno, M., Sarret, M., Müller, C. (2007). Influence of the aluminum surface on the final results of a two step anodizing. *Surf. Coat. Technol.*, 201, 6352–6357.
- [3] Wu, M.T., Leu, I.C., Hon, M.H. (2002). Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(3), 776-782.
- [4] Wu, M.T., Leu, I. C., Hon, M.H. (2004). Growth characteristics of oxide during prolonged anodization of aluminum in preparing ordered nanopore arrays. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 22(5), 2326-2332.
- [5] Leitao, D.C., Sousa, C.T., Ventura, J., Carpinteiro, F., Correia, J.G., Amado, M. M., Araujo, J.P. (2008). Influence of surface pre-treatment in the room temperature fabrication of nanoporous alumina. *physica status solidi c*, 5(11), 3488-3491.
- [6] Jessensky, O., Müller, F., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied physics letters*, 72(10), 1173-1175.
- [7] Cheng, C. (2015). *Electro-chemo-mechanics of anodic porous alumina nano-honeycombs: self-ordered growth and actuation*. Springer.
- [8] Sulka, G.D. (2008). Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in: Ali Eftekhari (Ed.), *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1–116.
- [9] Aggerbeck, M., Canulescu, S., Dirscherl, K., Johansen, V.E., Engberg, S., Schou, J., Ambat, R. (2014). Appearance of anodised aluminium: Effect of alloy composition and prior surface finish. *Surface and Coatings Technology*, 254, 28-41.
- [10] Petzow, G. (2000). *Metallographic Etching*, second ed., ASM International, Ohio.
- [11] Yu, C.U., Hu, C.C., Bai, A., Yang, Y.F. (2007). Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design. *Surface and coatings technology*, 201(16-17), 7259-7265.

[12] Leitao, D.C., Apolinario, A., Sousa, C.T., Ventura, J., Sousa, J.B., Vazquez, M., Araujo, J.P. (2011). Nanoscale topography: a tool to enhance pore order and pore size distribution in anodic aluminum oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17), 8567-8572.

[13] Sulka, G.D., Stepniowski, W.J. (2009). Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochim. Acta*, 54, 3683–3691.

[14] Smith, G.T. (2002) .Industrial metrology: Surfaces and roundness. Springer Science & Business Media, U.K,

[15] Rodriguez Ferreira, V., Sukumaran, J., Andó, M., De Baets, P. (2011). Roughness measurement problems in tribological testing. In *Sustainable Construction and Design 2011 (SCAD)* (Vol. 2, No. 1, pp. 115-121). Ghent University, Laboratory Soete.

[16] Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4377-4386.

[17] Londoño Calderón, C.L., Menchaca Nal, S., Pardo Saavedra, D.C., Silveyra, J., Socolovsky, L.M., Pampillo, L.G., Martínez García, R. (2016). Low cost fabrication of porous anodic alumina: A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization. *Rev. Matéria*, 21(3), 677-690.

[18] Kasi, A.K., Kasi, J.K., Hasan, M., Afzulpurkar, N., Pratontep, S., Porntheeraphat, S., Pankiew, A. (2012). Fabrication of Low Cost Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membrane and their Application for Hemodialysis. *Advanced Materials Research*, 550(553), 2040–2045. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.550-553.2040

[19] Terryn, H., Vereecken, J., Landuyt, J. (1990). Influence of Aluminium Pretreatment on the Growth of Porous Oxide Films. *Transactions of the IMF*, 68(1), 33-37. doi: 10.1080/00202967.1990.11870862

[20] Bruera, F.A., Kramer, G.R., Vera, M.L., Ares, A.E. (2019). Evaluation of surface pretreatment stages of Al 1050 to obtain nanostructured anodic films. *Superlattices Microstruct.*, 130, 103–116. doi:10.1016/j.spmi.2019.04.018.

[21] Landolt, D. (1987). Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochim. Acta*, 32(1), 1–11.

[22] Lee, W., Ji, R., Gösele, U., Nielsch, K. (2006). Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat. Mater.* 5, 741-747.

[23] Ji, L., Huang, K., Li, Y., Wu, Z. Kang, J. (2011) Large-area self-ordered aluminium sub-micrometre dot arrays prepared by electropolishing on polycrystalline aluminium at constant current. *Corrosion Sci.*, 53, 2914–2917.

[24] Bandyopadhyay, S., Millerz, A.E., Changz, H.C., Banerjeez, G., Yuzhakovz, V., Yuex, D.F., Rickerk, R.E., Jonesk, S., Eastman, J.A., Baugher, E., Chandrasekhar, M. (1996). Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays. *Nanotechnol.*, 7, 360–371.

[25] Vojkuvka, L., Marsal, L.F., Ferré-Borrull, J., Formentin, P., Pallarés, J. (2008). Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures*, 44(4-5), 577-582.

[26] Pardo-Saavedra, D.C., Londoño-Calderón, C.L., Menchaca-Nal, S., Pampillo, L.G., Martínez García, R., Socolovsky, L.M. (2013). Morfological study of pore widening process in anodized alumina films. *Anales AFA*, 25(2), 68-71.

[27] Sulka, G.D., Brzózka, A., Zaraska, L., Jaskuła, M. (2010). Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4368-4376.

Capítulo V

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE Al₂O₃ MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA EN UN PASO

INTRODUCCIÓN

La oxidación anódica de aluminio es un proceso electroquímico simple, económico y versátil que permite obtener recubrimientos nanoporosos de diferente morfología y características, variando los parámetros electroquímicos de síntesis como la naturaleza, la concentración y la temperatura del electrolito y el voltaje de anodización [1].

A lo largo de los años muchos esfuerzos se realizaron para optimizar el uso de las películas nanoporosas de OAA en aplicaciones como filtración y separación molecular, catálisis, electrónica y fotónica, generación y almacenamiento de energía, sensores y biosensores, entrega de fármacos y síntesis de plantillas para la obtención de materiales nanotubulares [2-4].

Masuda y Fukuda [5], desarrollaron la técnica de anodización en dos pasos iguales, para obtener nanoestructuras auto-ordenadas y con empaquetamiento hexagonal de poros, sin la necesidad de costosas técnicas litográficas [5, 6]. Esto significó un gran avance en la obtención de nanomateriales a partir de plantillas de OAA. Sin embargo, la síntesis con un solo paso de anodización sigue siendo una alternativa más económica para aquellas aplicaciones nanotecnológicas donde no se requiere demasiado orden en la red de poros, reduciéndose los tiempos y costos de producción.

En general, la mayoría de los investigadores dedicados a anodizar aluminio emplean electrolitos a bajas temperaturas (en el rango de 0-5 °C) [7-12] para reducir las altas tasas de densidad de corriente que consecuentemente genera la disolución del óxido [13, 14]. Esto implica velocidades de crecimiento de óxido muy lentas [15], que demandan muchas horas de anodización e incrementan los costos de síntesis. Sin embargo, temperaturas cercanas a la ambiente (igual o mayor a 20 °C) acortan significativamente el tiempo de anodización, permitiendo la síntesis de películas de gran espesor en corto tiempo, sin la necesidad de un circuito de enfriamiento [3].

Otra forma de minimizar los costos de síntesis de películas de OAA consiste en emplear como sustrato aleaciones comerciales de aluminio, como la aleación Al 1050 (con 99.5% de Al) [1, 16-19], a pesar de que la anodización de aluminio de alta pureza permita obtener películas de mayor orden [11, 15, 20, 21].

En el presente capítulo se propone sintetizar y caracterizar recubrimientos nanoporosos de bajo costo a partir de la anodización en un solo paso de la aleación comercial Al 1050 empleando ácido oxálico a temperaturas cercanas a la ambiente para aplicaciones

tecnológicas como catálisis, filtración y separación molecular en las que el orden del arreglo poroso no es determinante.

Particularmente, en aplicaciones catalíticas es común el uso de películas OAA nanoestructuradas con un tamaño de poro de 40-300 nm y un espesor de 50-250 μm [22-27]. Por ejemplo, Dotzauer et al. [25], inmovilizaron nanopartículas de oro en soportes nanoporosos de OAA con un tamaño de poro de 200 nm y un grosor de 20 μm , para la reducción de 4-nitrofenol. Ganley et al. [26] fabricaron microrreactores catalíticos de aluminio-alúmina para la descomposición de amoníaco en hidrógeno y nitrógeno, con un espesor entre 50 y 60 μm . Milka et al. [27] inmovilizaron con éxito Allinasa en filtros de membrana de AAO de 200 nm de diámetro de poro. Por otro lado, en aplicaciones de filtración y separación molecular, se utilizaron membranas AAO con un tamaño de poro de 10-185 nm, una distancia interporo de 50-140 nm y un espesor de película de 0.7-1 μm [28-30].

Basado en el hecho de que es fundamental seleccionar las condiciones de síntesis que mejor se adaptan a cada aplicación en particular, también se estudia la correlación entre las condiciones de síntesis (concentración de electrolitos, temperatura, voltaje y tiempo de anodización), las curvas de densidad de corriente vs. tiempo [3, 4, 11, 31] y las propiedades morfológicas y estructurales de las películas AAO, definidas principalmente por el diámetro de poro, la distancia interporo, la densidad de poro, el espesor de la película y la porosidad.

Para ello se obtuvieron imágenes superficiales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), procesándose estas últimas a través de la Transformada Rápida de Fourier (TRF) para analizar cualitativamente la regularidad del arreglo de poros.

1. Síntesis y caracterización morfológica de recubrimientos de OAA a partir de Al 1050 empleando un paso de anodización.

1.1. Influencia de las variables (C, T y V) durante la síntesis de OAA - Curvas j vs tiempo

La Figura 5.1 muestra la variación de la densidad de corriente (j) en función del tiempo registrado durante la anodización en un solo paso en ácido oxálico 0.3 M (Figura 5.1-a) y 0.9 M (Figura 5.1-b) a 20, 30 y 40 °C y a 30, 40 y 60 V, durante 1 h. Del análisis de las curvas j vs tiempo de la Figura 5.1-a y 5.1-b, se puede resumir el comportamiento anódico de

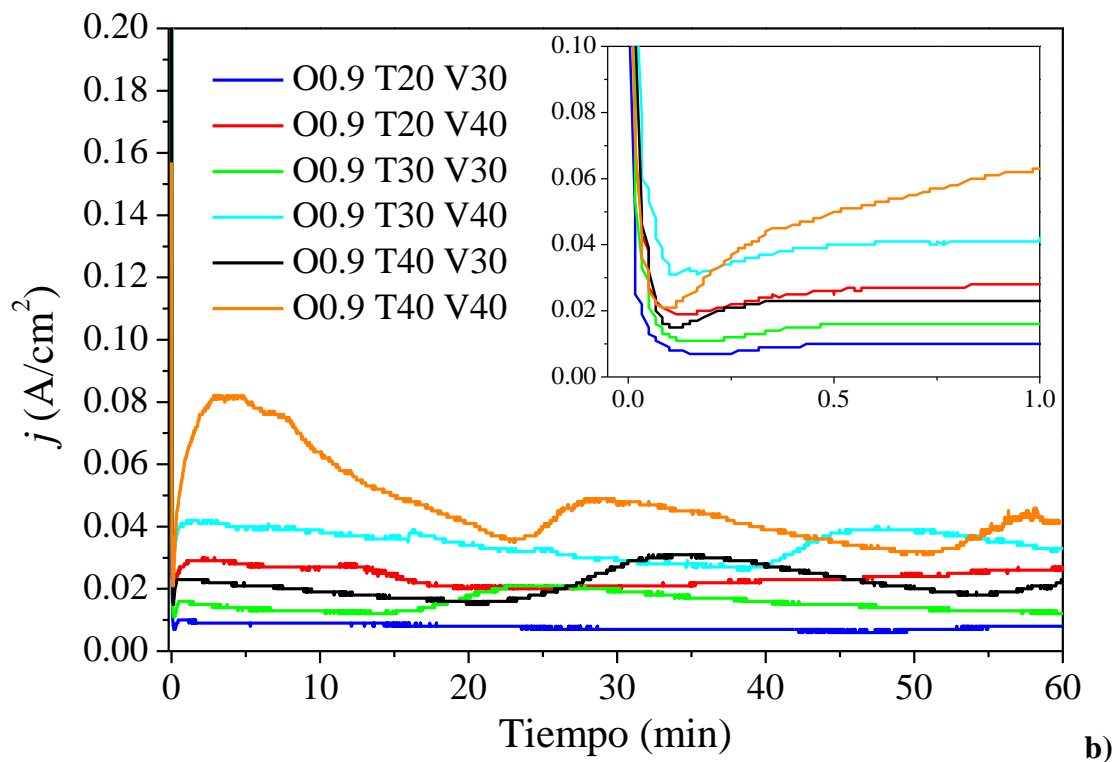
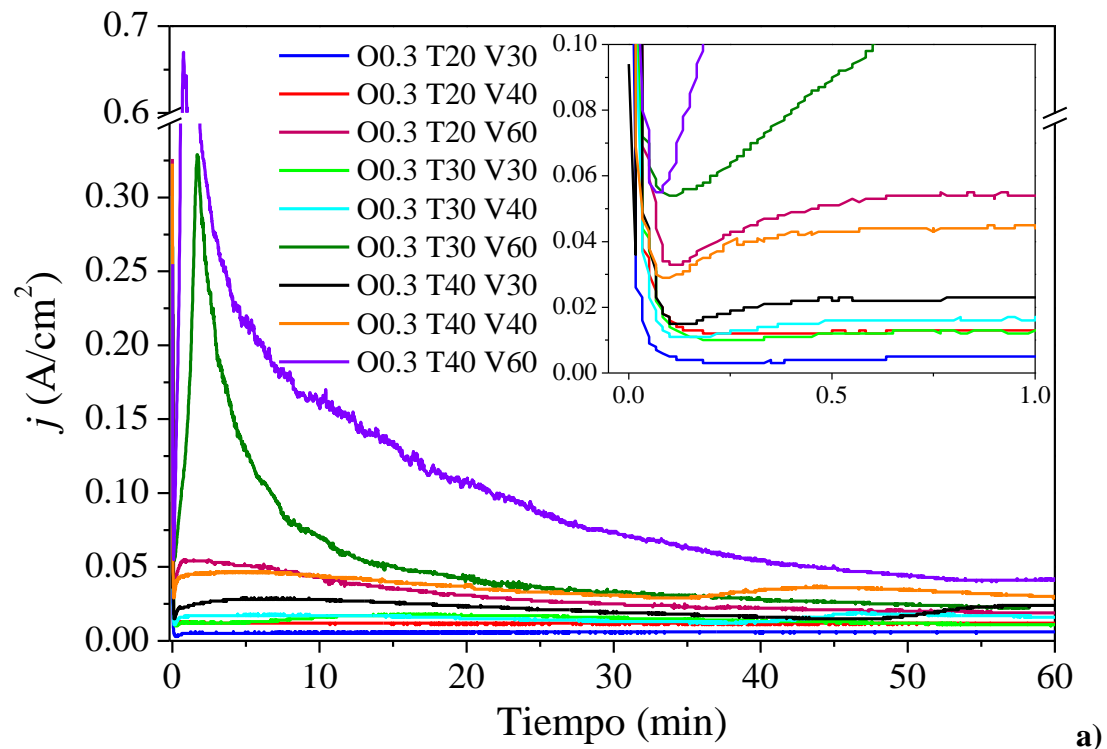
formación de poro en cuatro curvas características como se detalla en la Figura 5.1-c. Dichas curvas están relacionadas con las condiciones de síntesis anódica. La curva (1) corresponde a las anodizados en O0.3 T20 V(30-40), la curva (2) corresponde al anodizado en O0.3 T20 V60, la curva (3) corresponde a los anodizados en O0.3 T(30-40) V(30-40), O0.9 T20 V40 y O0.9 T(30-40) V(30-40) y la curva (4) corresponde a los anodizados en O0.3 M T(20-40) V60.

En general, en las curvas (1) y (2) se identifican cuatro etapas que se corresponden con el proceso de formación de películas porosas de óxido de aluminio anódico (Figura 5.1-c). Durante la etapa I ocurre una disminución abrupta de la densidad de corriente al inicio del proceso de anodización hasta alcanzar un valor mínimo, debido al crecimiento de una capa de óxido compacta y uniforme, del tipo barrera, que incrementa progresivamente la resistencia del sistema al paso de la corriente [2, 3]. En la etapa II, se inicia el proceso de nucleación de los poros y el crecimiento inicial de la estructura porosa por disolución de la capa de óxido barrera asistida por el campo eléctrico. A continuación, en la etapa III, se produce el incremento de j con el tiempo hasta alcanzar un máximo, debido a la ruptura de la capa barrera y la rápida difusión del electrolito a través del óxido. La presencia de un máximo en la curva indica el reordenamiento de la estructura porosa [3]. Finalmente, en la etapa IV ocurre el crecimiento estacionario de los poros y la disolución de la capa de tipo barrera, caracterizada por la lenta disminución de la densidad de corriente hasta alcanzar un valor de equilibrio [3, 4, 19, 28].

Particularmente, las curvas (3) y (4) no parecen alcanzar la etapa IV durante el tiempo de anodización de 1 h. Esto podría deberse a reacciones de oxidación y disolución de la capa de óxido mucho más reactivas, preferentemente a altas concentraciones de ácido oxálico, altas temperaturas del electrolito y altos voltajes de anodización. En este sentido, la curva (3) muestra varias ondulaciones que implican poca estabilidad en el proceso de crecimiento de la película anódica, posiblemente atribuidas a la disolución de sitios preferenciales de la capa porosa (como lo son las inhomogeneidades superficiales, las tensiones residuales del material y la presencia de impurezas) y su posterior oxidación. Por otra parte, la curva (4) muestra picos pronunciados de densidad de corriente en la etapa III, que podrían atribuirse a tasas de disolución más altas en comparación con las tasas de crecimiento del óxido [32], permitiendo la fusión de varios poros adyacentes entre sí para generar poros de mayor tamaño [4]. Esto último es característico para anodizados a 60 V, donde el máximo de j alcanzado en la etapa III supera los 0.05 A/cm².

Comparativamente las curvas j vs. tiempo de las Figuras 5.1-a y 5.1-b, muestran un incremento de los valores de densidad de corriente en todas las etapas del proceso de anodización con el aumento de la temperatura y el voltaje. En la Figura 5.1-a, a temperaturas y voltajes elevados, se observan picos pronunciados de densidad de corriente en las curvas O0.3 T30 V60 t1 y O0.3 T40 V60 t1, mientras que para las demás condiciones de síntesis, el máximo de j alcanzado en la etapa III no supera los 0.05 A/cm². Los picos de densidad de corriente de la Figuras 1-a podrían atribuirse a tasas de disolución más altas en comparación con las tasas de crecimiento del óxido [29], permitiendo la fusión de varios poros adyacentes entre sí para generar poros de mayor tamaño [4]. Estos resultados se correlacionan con las morfologías y características estructurales que se describen a continuación en la Sección 1.2 del presente Capítulo. Además, puede observarse en el inset de la Figura 5.1-a y 5.1-b que el mínimo de densidad de corriente correspondiente a la primera etapa de crecimiento de los poros ocurre más rápido y alcanza valores de corriente más elevados con el aumento del voltaje y la temperatura de la solución, en concordancia con lo señalado por Sulka [3].

El efecto de la concentración de ácido oxálico en la síntesis anódica se observa al comparar los picos iniciales de densidad de corriente para cada condición de síntesis. En general, se observa un incremento de la j máxima inicial con el aumento en la concentración de ácido, favoreciéndose fundamentalmente el proceso de disolución (etapa III). Tal es así, que durante las oxidaciones anódicas en ácido oxálico 0.9 M a 60 V a diferentes temperaturas se produjo una disolución excesiva del óxido provocando un incremento en la densidad de corriente (hasta alrededor de 2 A/cm²) y un aumento incontrolable de la temperatura de la solución (resultados no mostrados), lo que imposibilitó la síntesis anódica durante 1 h en tales condiciones.



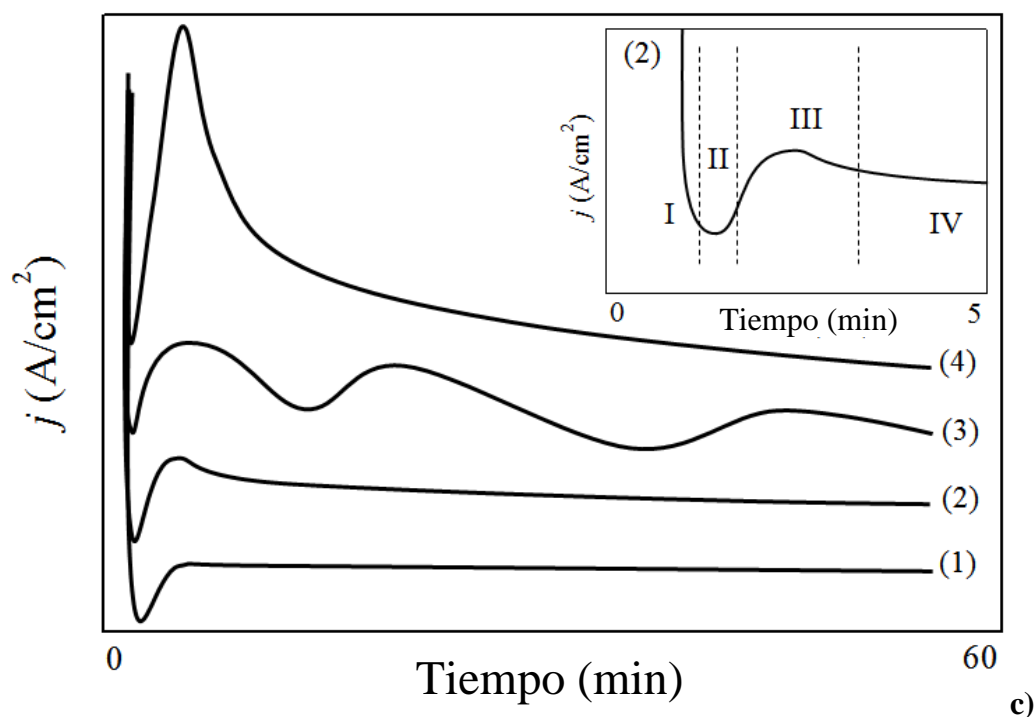


Figura 5.1. Densidad de corriente j vs. tiempo registrada durante el primer paso de anodización de Al 1050 durante 1 h en ácido oxálico 0.3 M (a) y 0.9 M (b) a diferentes voltajes y temperaturas. Etapas del crecimiento de poros (c), I: formación de la capa barrera, II: formación de pits precursores de poros, III: formación de poros y IV: crecimiento de los poros en estado estacionario (adaptado de [33]).

1.2. Influencia de las variables (C, T y V) en la morfología y estructura de los recubrimientos

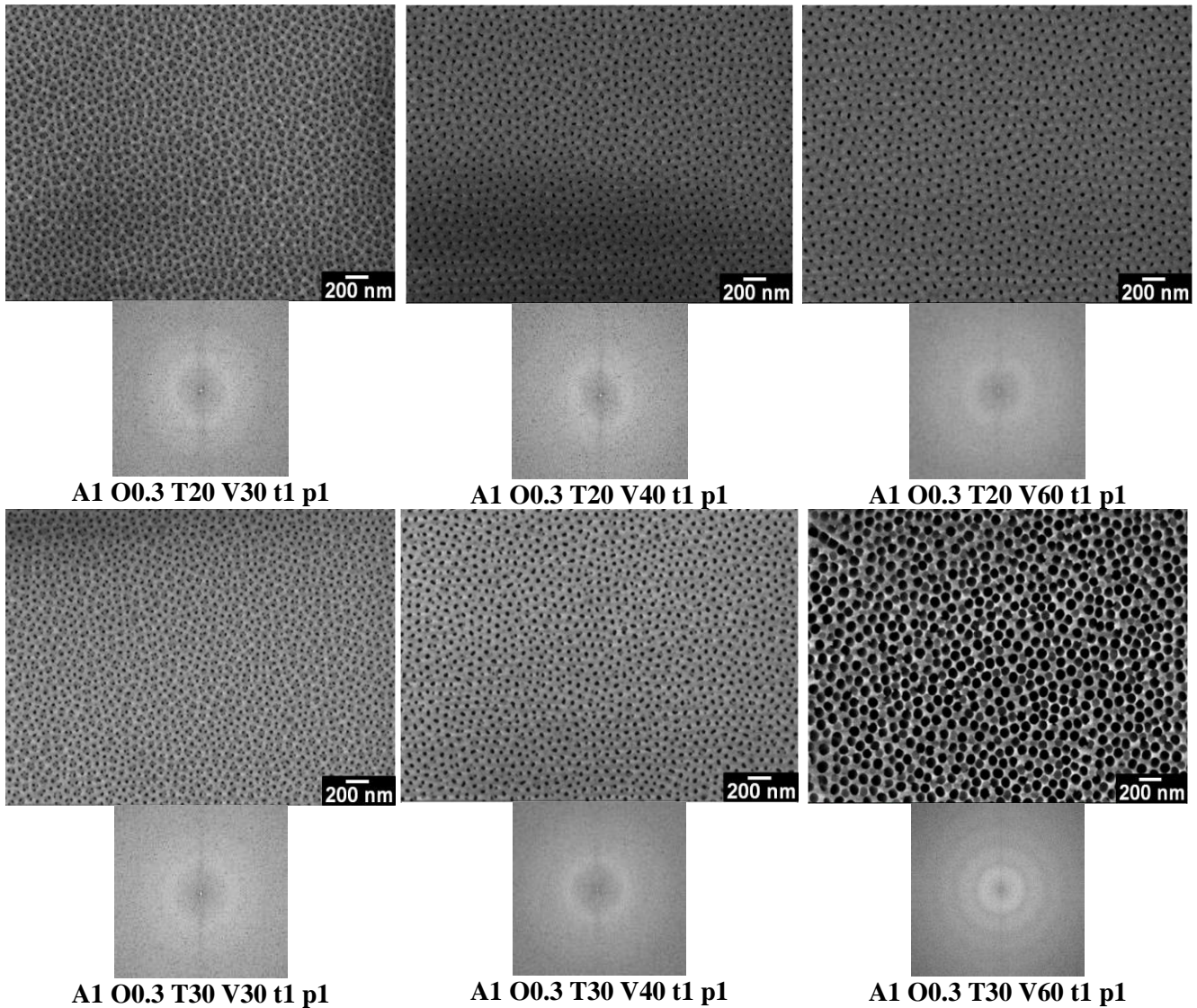
1.2.1. Ordenamiento de la película de OAA

En las Figuras 5.2 y 5.3 se presentan las micrografías MEB de los recubrimientos de óxido anódico obtenidos con diferentes temperaturas y voltajes y con ácido oxálico 0.3 M y 0.9 M, con sus respectivas Transformadas Rápidas de Fourier (TRF).

En general, para todos los casos pueden observarse estructuras nanoporosas, identificándose tres tipos de estructuras: (A) definida por poros ramificados (poros dentro de poros), predominante en la síntesis a 30 V y 20 y 30 °C; (B) definida por poros no ramificados de pared delgada, como consecuencia de las altas temperaturas y elevados voltajes de síntesis; (C) definida como la transición de la primer estructura hacia la segunda, debido a los aumentos de voltaje y temperatura respecto de los niveles mínimos evaluados (20

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al_2O_3 mediante Oxidación Anódica en un paso

$^{\circ}\text{C}$ y 30 V). Estas diferencias morfológicas observadas en la estructura porosa del OAA, coinciden con los resultados descritos en el análisis de las curvas j vs tiempo para cada condición de síntesis. Así, la formación de poros ramificados puede deberse a las bajas tasas de disolución del óxido y la falta de reordenamiento de la matriz porosa, mientras que la no ramificación de los poros puede lograrse con mayores tasas de oxidación y disolución, al incrementarse el voltaje y la temperatura de síntesis.



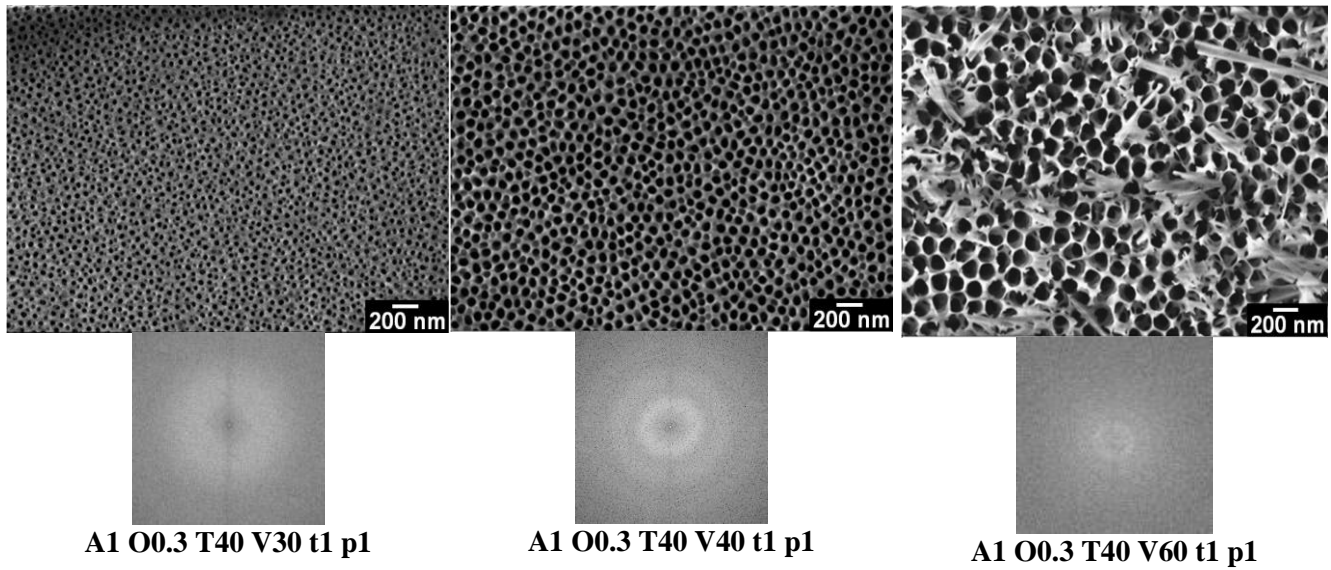
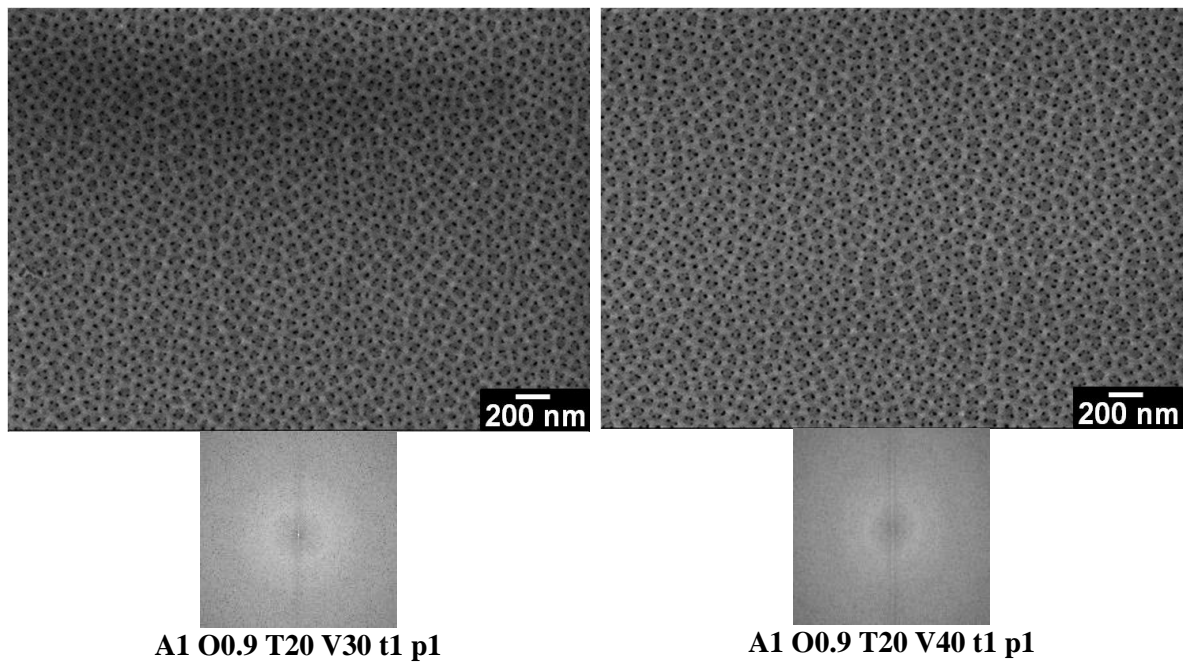


Figura 5.2. Imágenes MEB de las películas nanoestructuradas de óxido de Al 1050 obtenidas en 1 solo paso de anodización de 1 h en ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas y voltajes [33].



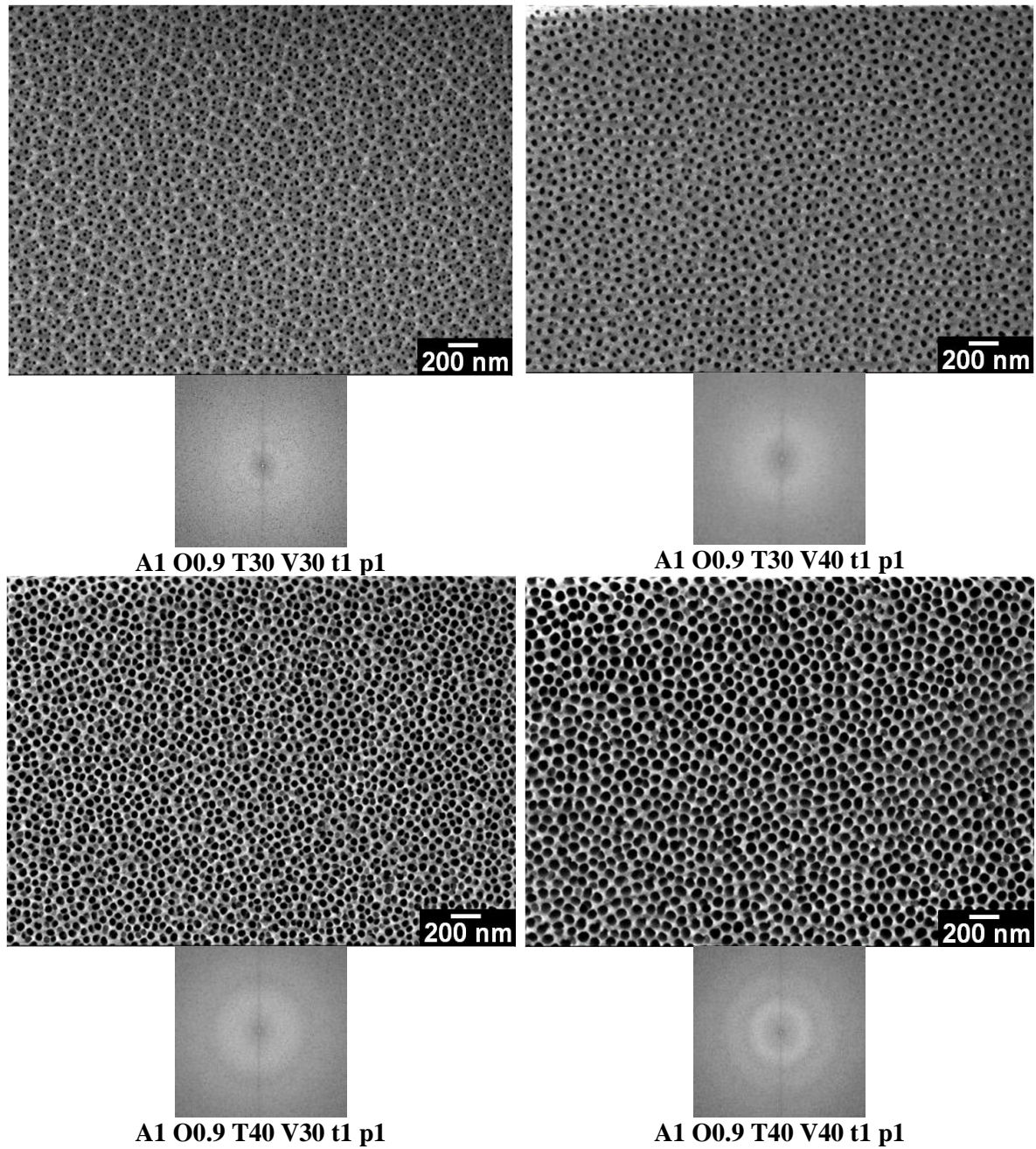


Figura 5.3. Imágenes MEB de las películas nanoestructuradas de óxido de Al 1050 obtenidas en 1 solo paso de anodización de 1 h en ácido oxálico 0.9 M a diferentes temperaturas y voltajes (adaptado de [33]).

En relación al grado de ordenamiento de la matriz porosa, se puede definir como un ordenamiento ideal la distribución de poros en los vértices de un hexágono y un poro central. A partir de las TRF de las imágenes MEB, este arreglo ideal de la matriz nanoporosa se puede visualizar en el espacio recíproco como un patrón de 6 puntos luminosos en los vértices de un

hexágono, mientras que para menores grados de ordenamiento adopta la forma de anillo o de disco difuso.

En general, los recubrimientos de OAA obtenidos por la técnica de anodización de un solo paso no presentan un dominios de poros perfectamente ordenados [3] y esto justifica el uso de la técnica de anodización en dos pasos propuesta por Masuda y Fukuda [5] para lograr películas de OAA auto-ordenadas. Sin embargo, la síntesis con un solo paso de anodización sigue siendo una alternativa más económica para aquellas aplicaciones nanotecnológicas donde no se requiere demasiado orden en la red de poros, reduciéndose los tiempos y costos de producción.

En este sentido, lejos de un ordenamiento ideal, los patrones TRF obtenidos para las películas nanoporosas sintetizadas a través de un solo paso de anodización (Figuras 5.2 y 5.3), tienen forma de disco difuso, independientemente de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y el voltaje de anodización. Esto demuestra un bajo ordenamiento de la matriz nanoporosa.

En la Figura 5.4 se representa la variación de los parámetros morfológicos de las películas nanoestructuradas de OAA sintetizadas en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M en función del voltaje y la temperatura, y en la Tabla 5.1 se muestran los valores medios de dichos parámetros para cada estructura.

Tabla 5.1. Valores medios de los parámetros morfológicos de los recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio obtenidos en ácido oxálico 0.3 M y 0.9 M a diferentes temperaturas, voltajes y tiempos de anodización. (S es la estructura nanoporosa). Adaptado de [33].

Muestra	S	\overline{dp} (nm)	\overline{di} (nm)	$\overline{\rho}$ (poros/cm ²)	\overline{e} (μm)	P (%)
A1 O0.3 T20 V30 t1	A	20.8 ± 5.6	58.9 ± 6.0	2.7 × 10 ¹⁰ ± 2.0 × 10 ⁹	14.6 ± 1.2	9.2 ± 0.7
A1 O0.3 T20 V40 t1	B	39.5 ± 11.5	90.9 ± 12.8	1.7 × 10 ¹⁰ ± 8.4 × 10 ⁸	18.7 ± 1.6	16.5 ± 0.8
A1 O0.3 T20 V60 t1	B	37.5 ± 3.1	116.0 ± 14.5	1.0 × 10 ¹⁰ ± 8.9 × 10 ⁸	80.3 ± 0.8	11.0 ± 1.0
A1 O0.3 T30 V30 t1	A	28.5 ± 7.3	59.2 ± 11.8	2.6 × 10 ¹⁰ ± 7.1 × 10 ⁸	21.3 ± 0.9	16.6 ± 0.5
A1 O0.3 T30 V40 t1	B	34.1 ± 6.4	88.2 ± 9.2	1.5 × 10 ¹⁰ ± 1.6 × 10 ⁸	30.3 ± 2.8	13.7 ± 0.1
A1 O0.3 T30 V60 t1	C	80.5 ± 7.3	115.1 ± 19.7	8.6 × 10 ⁹ ± 2.5 × 10 ⁸	144.6 ± 7.5	43.8 ± 1.3
A1 O0.3 T40 V30 t1	A	35.9 ± 7.9	73.6 ± 10.0	2.6 × 10 ¹⁰ ± 1.0 × 10 ⁹	28.4 ± 0.8	26.3 ± 1.0
A1 O0.3 T40 V40 t1	C	64.0 ± 4.2	91.3 ± 7.5	1.3 × 10 ¹⁰ ± 4.3 × 10 ⁸	75.5 ± 1.0	41.8 ± 1.4
A1 O0.3 T40 V60 t1	C	97.4 ± 27.6	138 ± 20.1	5.4 × 10 ⁹ ± 7.2 × 10 ⁸	124.2 ± 2.8	40.2 ± 5.4
A1 O0.9 T20 V30 t1	A	24.1 ± 5.7	63.4 ± 13.8	3.0 × 10 ¹⁰ ± 1.5 × 10 ⁹	19.7 ± 0.6	13.7 ± 0.7
A1 O0.9 T20 V40 t1	A	21.1 ± 6.1	62.7 ± 17.8	2.8 × 10 ¹⁰ ± 2.3 × 10 ⁸	38.2 ± 1.0	9.8 ± 0.1

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al₂O₃ mediante Oxidación Anódica en un paso

A1 O0.9 T30 V30 t1	A	23.4 ± 6.3	61.7 ± 11.9	2.6 × 10 ¹⁰ ± 2.0 × 10 ⁸	34.4 ± 1.4	11.2 ± 0.1
A1 O0.9 T30 V40 t1	B	26.9 ± 5.0	61.5 ± 10.7	2.6 × 10 ¹⁰ ± 4.8 × 10 ⁸	77.8 ± 0.7	14.8 ± 0.3
A1 O0.9 T40 V30 t1	C	44.6 ± 6.4	62.8 ± 7.5	1.9 × 10 ¹⁰ ± 9.1 × 10 ⁸	66.0 ± 2.0	29.7 ± 1.4
A1 O0.9 T40 V40 t1	C	63.8 ± 7.8	88.3 ± 9.3	1.4 × 10 ¹⁰ ± 6.8 × 10 ⁸	80.2 ± 3.0	44.8 ± 2.2

1.2.2. Tamaño de poro

En las películas sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C, la variación del diámetro de poro promedio (\overline{dp}) con el voltaje fue poco significativa, observándose tamaños de poro entre 20 y 35 nm. Sin embargo, mostraron un incremento del diámetro de poro promedio de 29 a 97 nm al aumentar el voltaje aplicado [3, 9] y la temperatura de la solución en 30 y 40 °C [3, 34] (Figura 5.4-a). Esto podría deberse a un incremento de la disolución del óxido asistida por campo eléctrico y favorecida por una mayor solubilidad del óxido a temperaturas elevadas [3]. Por otro lado, para las películas sintetizadas en ácido oxálico 0.9 M, la variación del \overline{dp} con los incrementos del voltaje y la temperatura del electrolito resultó ser poco significativa a 20 y 30 °C ($\overline{dp} \cong 24 \text{ nm}$), pero no así a 40 °C, midiéndose \overline{dp} de 45 a 64 nm. De esta manera, puede apreciarse que para ambas concentraciones de ácido oxálico, los mayores valores de diámetro de poro promedio se obtienen con los niveles más altos de temperatura y voltaje. Por otra parte, el aumento de concentración de ácido oxálico de 0.3 a 0.9 M sobre el \overline{dp} tuvo un efecto poco significativo a 30 V, mientras que a 40 V se observó una disminución de aproximadamente 10 nm en el diámetro de poro promedio a 20 y 30 °C.

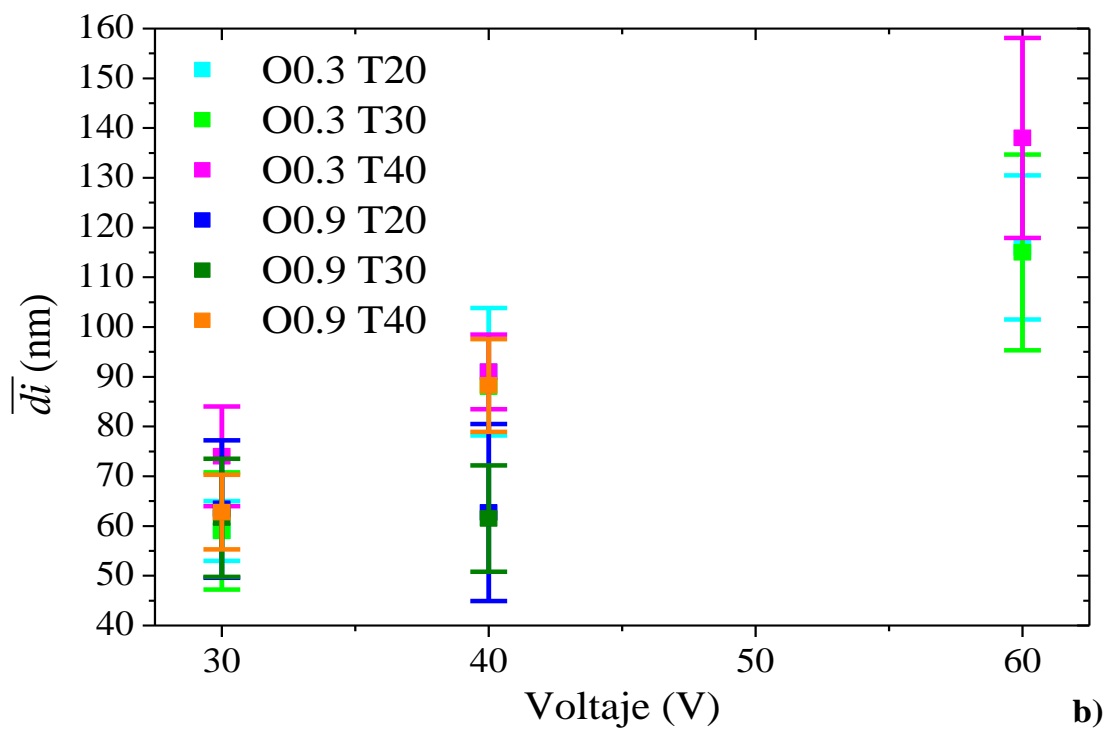
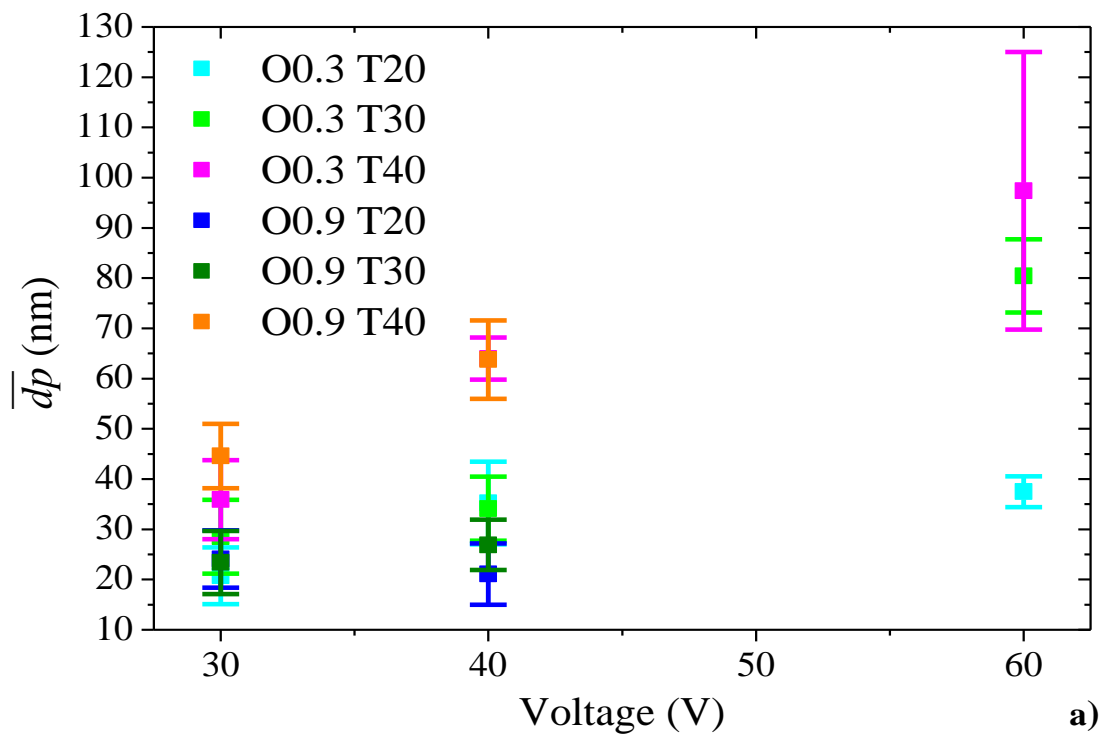
1.2.3. Distancia interporo

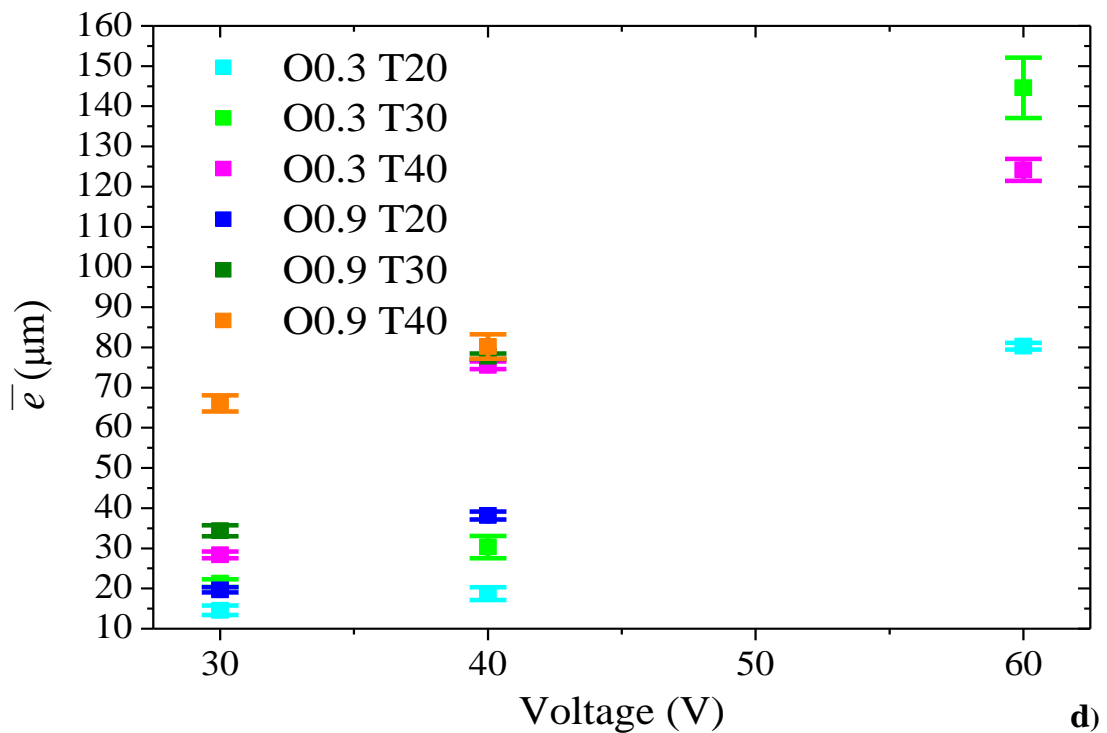
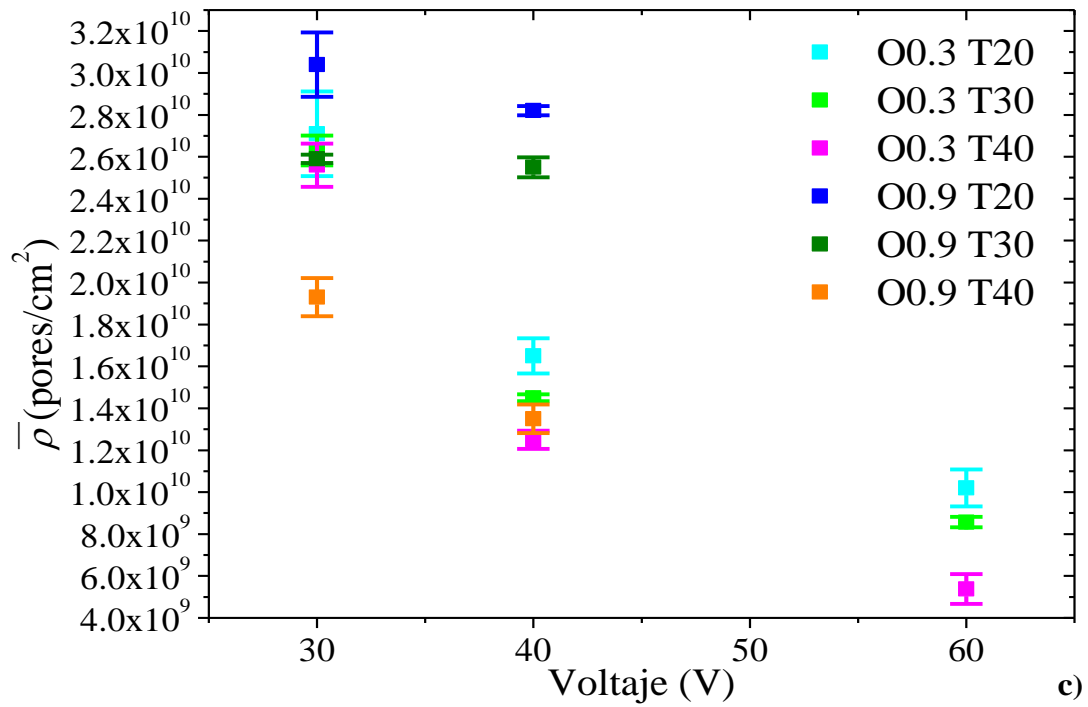
En la Figura 5.4-b puede apreciarse que la distancia interporo promedio (\overline{di}) aumenta de 59 hasta 138 nm con los incrementos de voltaje aproximándose a una relación directamente proporcional para el caso de las películas sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M a 20, 30 y 40 °C. Para las películas sintetizadas en ácido oxálico 0.9 M, la variación de \overline{di} con el aumento del voltaje (de 30 a 40 V) puede observarse únicamente a 40 °C, obteniéndose distancias de interporo de 63 a 88 nm, mientras que a 20 y 30 °C la distancia interporo es constante y de 62 nm. El aumento de \overline{di} con la temperatura del electrolito es apreciable a los 40 °C en relación a los valores de \overline{di} observados a 20 y 30 °C para ambas concentraciones de ácido oxálico. En este sentido, también se observa que la combinación de voltajes y temperaturas elevadas dan lugar a los mayores valores de \overline{di} y viceversa. El efecto de la

concentración de ácido oxálico sobre la distancia de interporo puede apreciarse a 40 V, identificándose una disminución de 28 nm en \bar{d}_i con el aumento de la concentración en 0.3 a 0.9 M. Cabe destacar, que la medición de la distancia de interporo en las estructuras tipo A y B se realizó calculando las distancias entre poros primarios y secundarios. Esto explica la mayor dispersión obtenidas en la estimación de los valores de \bar{d}_i , que se observa en las barras de error de la Figura 4-b.

1.2.4. Densidad de poro

La variación de la densidad de poro ($\bar{\rho}$) de los recubrimientos nanoestructurados de OAA sintetizadas en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M en función de la temperatura y el voltaje se aprecia en la Figura 5.4-c. Para los recubrimientos obtenidos en ácido oxálico 0.3 M la mayor densidad de poros ($\bar{\rho}_{m\acute{a}x} = 2.7 \times 10^{10}$ poros/cm²) se obtiene a 20 °C y 30 V, mientras que la menor ($\bar{\rho}_{m\acute{i}n} = 5.4 \times 10^9$ poros/cm²) tiene lugar a 40 °C y 60 V. Asimismo, para los recubrimientos obtenidos en ácido 0.9 M el máximo de $\bar{\rho}$ se observa a 20 °C y 30 V, mientras que a medida que aumenta el voltaje y la temperatura del electrolito la cantidad de poros por área de superficie disminuye. Esta disminución de la densidad de poros con el aumento del voltaje y la temperatura de la solución es consistente con el aumento del diámetro de poro y la distancia de interporo observadas a altos voltajes y temperaturas. Por otro lado, pueden apreciarse diferencias significativas en la $\bar{\rho}$ al aumentar la concentración de ácido oxálico de 0.3 a 0.9 M a 40 V y 20-30 °C, obteniéndose un aumento de aproximadamente 1.2×10^{10} poros/cm². Asimismo, resulta notable la disminución de la densidad de poros a 30 V y 40 °C, con respecto a los valores medidos para las demás temperaturas de síntesis. Esto podría indicar que el proceso de formación de los nanoporos se trata de un mecanismo complejo que depende fuertemente de la combinación de las variables de síntesis anódica.





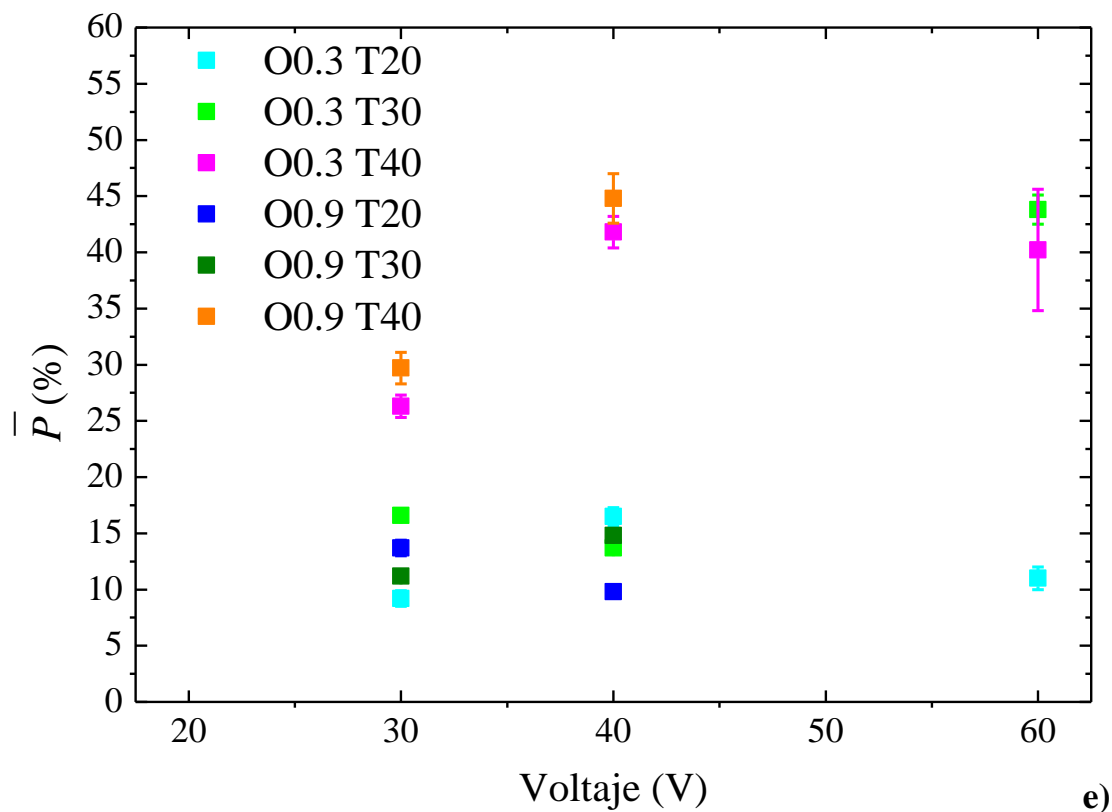


Figura 5.4. Variación del diámetro de poro promedio (a), distancia interporo promedio (b), densidad de poro promedio (c), espesor promedio (d) y porosidad (e) de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio sintetizadas a partir de Al 1050 en 1 paso de anodización de 1 h en función de la concentración y temperatura de ácido oxálico y del voltaje (adaptado de [33]).

1.2.5. Espesor

En la Figura 5.4-d se representan los espesores de los recubrimientos sintetizados en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M en función de la temperatura y el voltaje de anodización. En general, puede apreciarse un aumento de \bar{e} con los incrementos en la concentración de ácido oxálico, la temperatura del electrolito y el voltaje. Así, a 30 V en ácido oxálico 0.3 M el espesor aumentó en 15, 21 y 28 μm con los aumentos de temperatura en 20, 30 y 40 °C, mientras que a temperatura constante de 30 °C, \bar{e} aumentó en 21, 30 y 145 μm con los aumentos de voltaje en 30, 40 y 60 V. Además, el incremento en la concentración de oxálico de 0.3 a 0.9 M para cada combinación de temperatura y voltaje permitió obtener aumentos de espesores de 10 a 35 μm .

El crecimiento longitudinal de los poros depende del equilibrio dinámico entre la oxidación y la disolución del óxido [9]. En este sentido, altos valores de concentración de

ácido, temperatura del electrolito y voltaje incrementan las tasas de oxidación y disolución de la capa barrera, y en consecuencia aumenta el espesor del recubrimiento. En particular, el aumento de la concentración del electrolito genera una mayor conductividad iónica que aumenta la tasa de crecimiento de óxido, produciendo recubrimientos más gruesos [9]. Esto puede correlacionarse con las curvas j vs tiempo de la Figura 5.1, a y b, comparando los valores de densidad de corriente registrados en cada una de las etapas de anodización. Sin embargo, ciertas condiciones de síntesis anódica, 00.3 T40 V60 y 00.9 T40 V40, favorecen el proceso de disolución del óxido por sobre el proceso de oxidación, limitándose el crecimiento de la capa porosa a altos voltajes y temperaturas del electrolito.

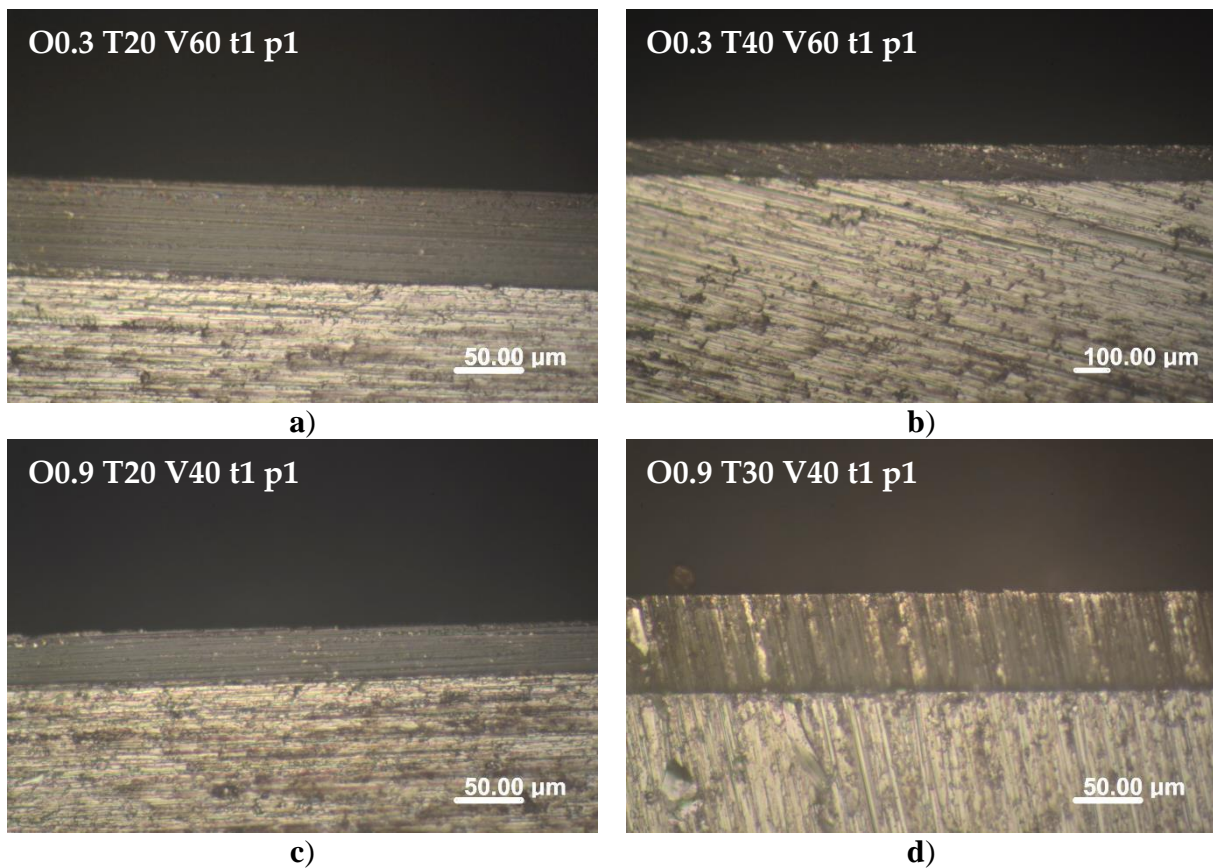


Figura 5.5. Micrografías ópticas de la sección transversal de las películas de AAO obtenidas a partir de Al 1050 mediante un paso de anodización de 1 h en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M a diferentes temperaturas y voltajes [33].

Se obtuvieron recubrimientos nanoporosos de OAA con \overline{dp} entre 21 y 97 nm, \overline{di} entre 59 y 138 nm, $\overline{\rho}$ entre 2.8×10^{10} y 5.4×10^9 poros/cm² y \overline{e} entre 15 y 145 μm, dependiendo de las condiciones de anodización utilizadas. Si bien la morfología de nanoporos está alejada del

empaquetamiento hexagonal ideal definido por un poro central rodeado de seis poros vecinos, típico de los OAA en dos pasos [35], esta característica no es limitante para potenciar aplicaciones tecnológicas como catálisis, filtración y separación molecular, reduciéndose considerablemente los costos de síntesis.

1.2.6. Porosidad

De acuerdo con Sulka [3], la porosidad de las nanoestructuras de OAA depende de la tasa de crecimiento del óxido, la tasa de disolución química del óxido y las condiciones de anodización (naturaleza, temperatura y concentración del electrolito, el tiempo y el voltaje de anodización). Asimismo, los factores más relevantes que afectan la porosidad son el voltaje de anodización y el pH del electrolito.

La variación de la porosidad promedio (\bar{P}) de los recubrimientos nanoestructurados de OAA sintetizadas en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M en función de la temperatura y el voltaje se aprecia en la Figura 5.4-e. Puede observarse para cada concentración del electrolito y para cada voltaje de anodización, un aumento de la porosidad con la temperatura del electrolito, alcanzándose un máximo de \bar{P} en torno al 45%. Esto difiere de los resultados obtenidos por Bochetta et al. [36], los cuales indicaron una disminución de la porosidad con la temperatura del electrolito, utilizando ácido oxálico 0.15 M y temperaturas entre 1-16 °C. El aumento de \bar{P} con la temperatura del electrolito podría explicarse por un aumento de la disolución química del óxido debido a una mayor solubilidad del óxido a altas temperaturas, disminuyendo consecuentemente el espesor de las paredes de los poros e incrementándose el diámetro de poro como pudo observarse en las Figuras 5.2 y 5.3.

Por otra parte, puede observarse que para las muestras sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M a 20 y 40 °C y en ácido oxálico 0.9 M a 40 °C, la porosidad máxima se alcanza a 40 V. En este sentido, se observó una relación no lineal de la porosidad con el voltaje de síntesis para las muestras anodizadas en ácido oxálico 0.3 M, aproximándose a un comportamiento del tipo parabólico. El aumento de \bar{P} con el voltaje de anodización puede explicarse debido al aumento de la disolución del óxido asistida por el campo eléctrico.

Por otra parte, no se observó una tendencia significativa respecto de la porosidad de las nanoestructuras de OAA sintetizadas a diferentes concentraciones. Sin embargo, a 40 °C el aumento de concentración de 0.3 M a 0.9 M mostró un incremento en la porosidad del óxido.

1.2.7. Estructura cristalina

En la Figura 5.6 se presentan los espectros de difracción de rayos X (DRX) del sustrato Al 1050 (blanco) y de la muestra anodizada en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 60 V, y el espectro de DRX con incidencia rasante para la película anodizada.

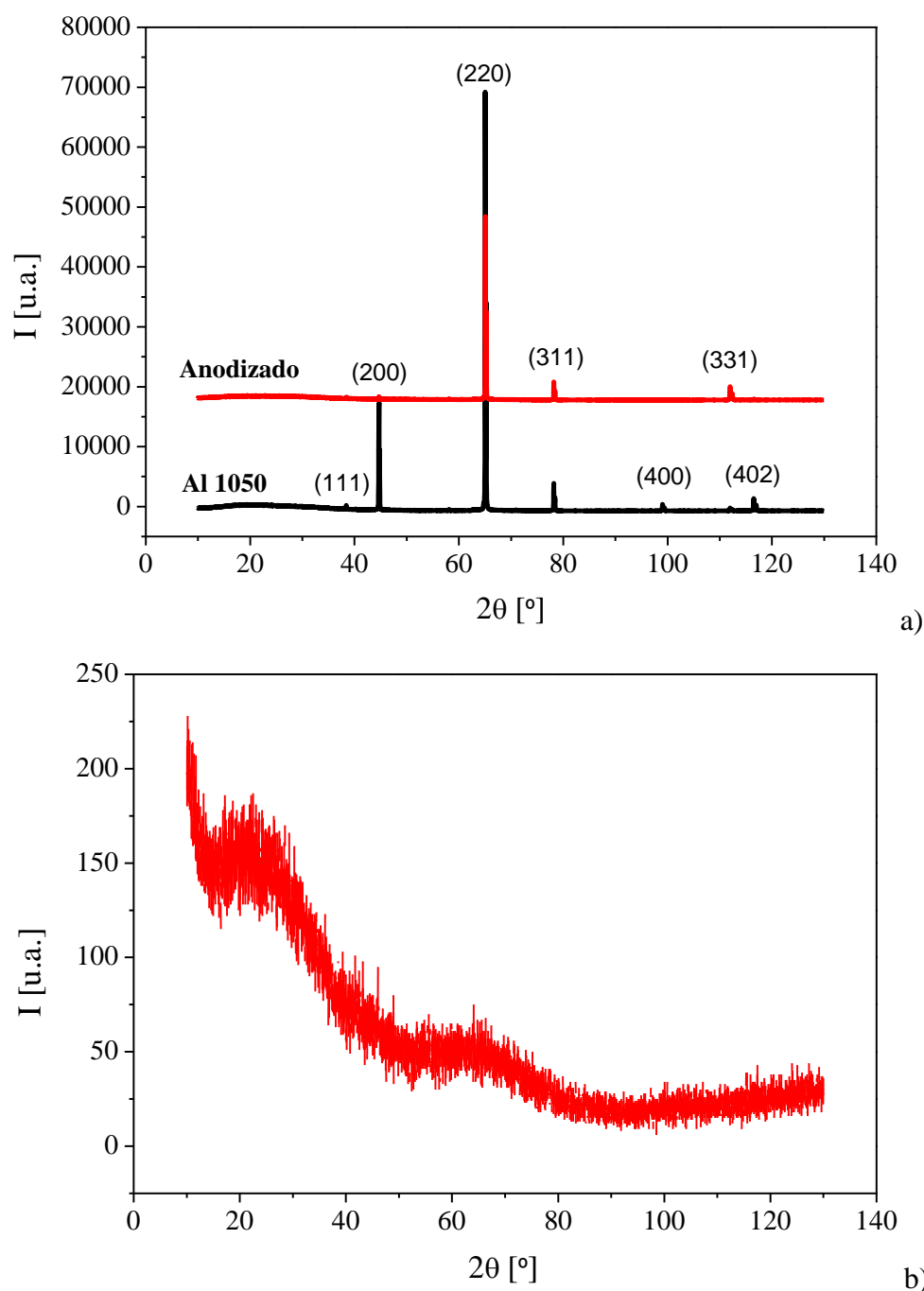


Figura 5.6. Espectro de DRX para el Al 1050 y para el Al 1050 anodizado en ácido oxálico 0.3 M a 20° C y 60 V (a). Espectro de DRX con incidencia rasante para el Al 1050 anodizado en ácido oxálico 0.3 M a 20° C y 60 V.

Puede observarse en la Figura 5.6-a, que en ambos difractogramas (blanco y muestra anodizada) aparecieron picos similares a los del sustrato, predominando el plano cristalográfico identificado por el Índice de Miller 220. Esto indicaría que los rayos X atraviesan la capa de óxido utilizando la difracción de polvos convencional con geometría $\theta - 2\theta$, en la que se observan planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra.

Por otra parte, el espectro de DRX con incidencia rasante aplicada a la película de óxido anódico (Figura 5.6-b) no presentó picos definidos, indicando que la película de óxido de aluminio tiene una estructura amorfa. Estos resultados coinciden con los de Chahrour et al. [32] y Cheng et al. [36] para los óxidos sintetizados en ácido oxálico 0.3 M a 19-20 °C y 35-55 V, sin tratamiento térmico pos-anodización.

1.3. Influencia del tiempo de anodización en la morfología de los recubrimientos

Para evaluar la influencia del tiempo de anodización sobre los parámetros morfológicos del OAA se realizaron anodizaciones en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 40V, variándose el tiempo del primer paso de anodización en 1, 2 y 5 h.

La influencia del tiempo de anodización sobre el espesor de la película de OAA puede observarse en la Figura 5.7-a (señalado con flechas blancas), mientras que en la Figura 5.7-b se representa el espesor de la película de óxido con el tiempo de anodización y el ajuste de los datos por regresión lineal.

Los valores de espesor de película obtenidos corresponden a la suma de los espesores de capa barrera y capa porosa. De acuerdo con Cheng et al. [36], el espesor de capa barrera representa el 0.1 al 2% del espesor total, siendo su contribución despreciable en las medidas de espesor. Así, para la anodización del Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 40 V, puede obtenerse un espesor de 18.7 μm en una 1 hora, de 44.6 μm en 2 horas y 107.5 μm en 5 horas.

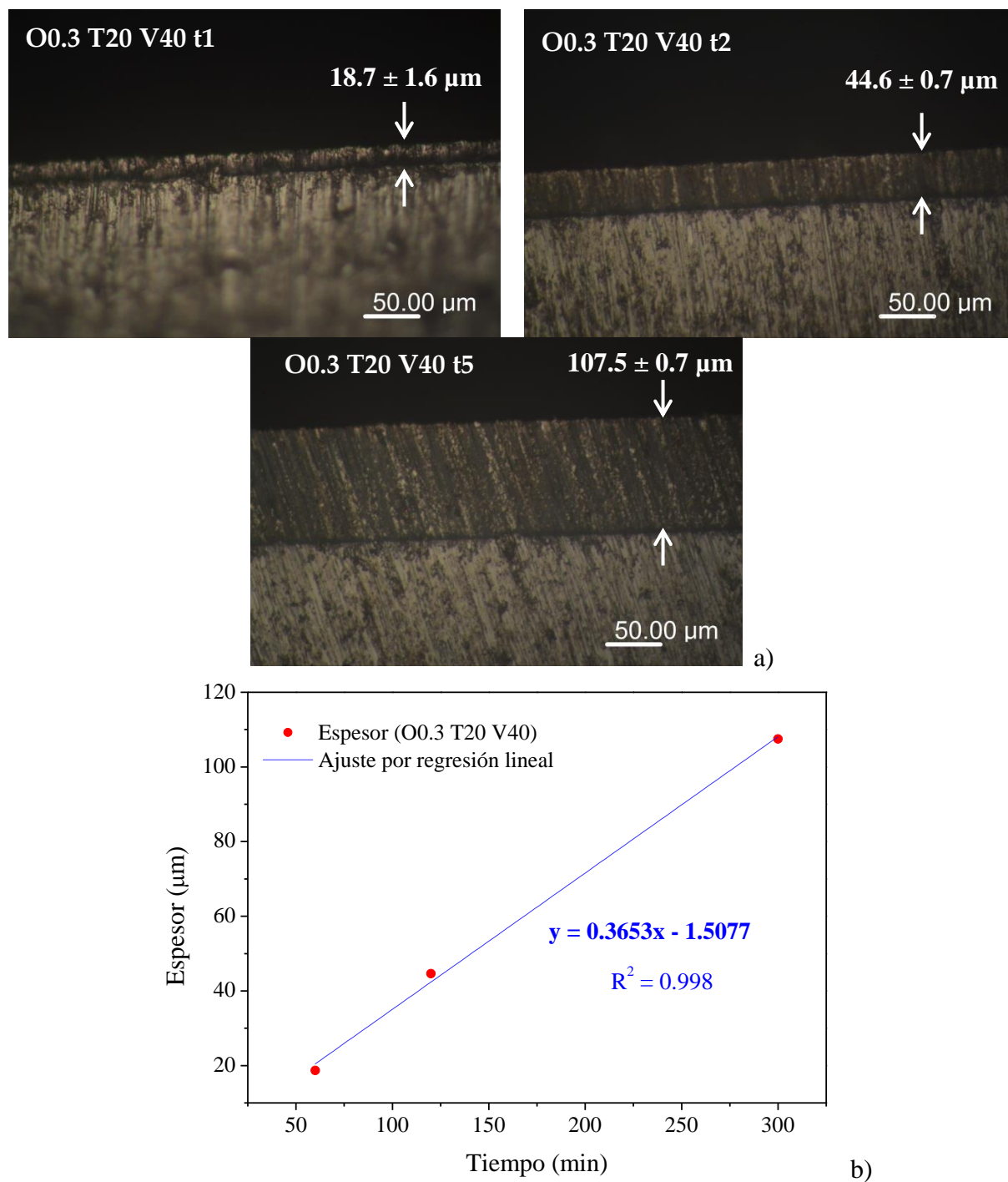


Figura 5.7. Micrografías ópticas de la sección transversal de las películas de AAO obtenidas a partir de Al 1050 mediante 1 paso de anodización en ácido oxálico 0.3 M a 20°C y 40 V, en función del tiempo de anodización.

La Figura 5.7-b muestra que a medida que aumenta el tiempo de anodización se incrementa el espesor de la película a una tasa de crecimiento constante de $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$. Esto

está en concordancia con los resultados obtenidos por varios autores. Por ejemplo, Chahrour et al. [32] midieron una tasa de crecimiento del OAA de 0.06 $\mu\text{m}/\text{min}$, para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido oxálico 0.3 M, a 19 °C, sin especificar el voltaje de anodización. Por otra parte, Hwang et al. [37], determinaron para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido oxálico 0.3 M a 15 °C y 40 V, una tasa de crecimiento del óxido constante igual a 0.13 $\mu\text{m}/\text{min}$ y Zaraska et al. [38] estimaron una tasa de crecimiento del óxido igual a 0.16 $\mu\text{m}/\text{min}$ en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 45 V.

CONCLUSIONES PRELIMINARES

En este Capítulo se caracterizaron morfológicamente los recubrimientos de óxido de aluminio anódico sintetizados en un solo paso de anodización, utilizando como sustrato Al 1050 y Al 99, midiéndose el diámetro de poro, la distancia de interporo, la densidad de poros, el espesor de película y la porosidad.

De los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización morfológica de recubrimientos de óxido de aluminio con un único paso de anodización en diversas condiciones experimentales se concluye que:

- Variando la concentración de ácido oxálico en 0.3 y 0.9 M, la temperatura del electrolito en 20, 30 y 40 °C y el voltaje en 30, 40 y 60 V es posible obtener recubrimientos nanoporosos de OAA con \overline{dp} entre 21 y 97 nm, \overline{di} entre 59 y 138 nm, $\overline{\rho}$ entre 2.8×10^{10} y 5.4×10^9 poros/cm², \overline{e} entre 15 y 145 μ m y \overline{P} entre 9.2 y 44.8 %. De esta manera, seleccionando la combinación adecuada de las variables de síntesis se pueden sintetizar recubrimientos de OAA con las características morfológicas que mejor se adapten a cada aplicación en particular.
- El diámetro de poro, la distancia de interporo y la densidad de poro de las películas anódicas varían significativamente con el voltaje y la temperatura del electrolito, siendo importante el efecto de la concentración de ácido oxálico a 40 V. En general, los mayores valores de \overline{dp} y \overline{di} se obtienen con los niveles más altos de voltaje, temperatura y concentración, por lo que consecuentemente ocurre lo opuesto con la $\overline{\rho}$.
- El espesor de película aumenta con los incrementos en la concentración de ácido oxálico, la temperatura del electrolito y el voltaje. Sin embargo, ciertas condiciones de síntesis anódica favorecen el proceso de disolución del óxido por sobre el proceso de oxidación, limitándose el crecimiento en espesor.
- La porosidad de la película de OAA se incrementa con la temperatura del electrolito alcanzando un máximo a 40 °C, mientras que tiene un comportamiento no lineal con el voltaje de anodización, alcanzando un máximo a 40 V.
- La forma de las curvas anódicas depende fuertemente de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y voltaje de anodización. Estos resultados coinciden con los obtenidos de la caracterización por microscopía óptica y microscopía de barrido, demostrándose la utilidad de las curvas j vs tiempo para predecir de manera sencilla y rápida algunas características morfológicas de los óxidos.

- El tiempo de anodización influye directamente sobre el espesor de la película de óxido, incrementándose el espesor con el tiempo de anodización a razón de 0.36 $\mu\text{m}/\text{min}$.
- Las películas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M, 20 °C y 40 V presentan una estructura amorfa, de manera que los átomos que conforman el sólido están dispuestos en forma irregular y desordenada.

REFERENCIAS del Capítulo V

- [1] Bai, A., Hu, C.C., Yang, Y. F., Lin, C.C. (2008). Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2258-2264.
- [2] Cheng. C. (2015). *Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation*. Springer Theses Recognizing Outstanding Ph.D. Research, Springer, China.
- [3] Sulka, G.D. (2008). *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Ali Eftekhari (ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ed.), Weinheim.
- [4] Jani, A., Losic, D., Voelcker, N. (2013). Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science*, 58 636–704.
- [5] Masuda, H. Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268, 1466 - XXXX.
- [6] Vrublevsky, I., Parkoun, V., Sokol, V., Schreckenbach, J., Marx, G. (2004). The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime. *Applied Surface Science*, 222(1-4), 215-225.
- [7] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. (2002). Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. *Nano letters*, 2(7), 677-680.
- [8] Li, A.P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., Gösele, U. (1998). Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of applied physics*, 84(11), 6023-6026.
- [9] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., Misiolek, W.Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, 319(1-2), 192-198.
- [10] Ghorbani, M., Nasirpouri, F., Saedi, A. (2006). On the growth sequence of highly ordered nanoporous anodic aluminium oxide. *Materials & design*, 27(10), 983-988.
- [11] Han, X.Y., Shen, W.Z. (2011). Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 56–64.

[12] Zhang, F., Liu, X., Pan, C., Zhu, J. (2007). Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6–19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process. *Nanotechnology*, 18(34), 345302.

[13] Chung, C.K., Liao, M.W., Chang, H.C., Lee, C.T. (2011). Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization. *Thin Solid Films*, 520(5), 1554-1558.

[14] Stępniewski, W.J., Bojar, Z. (2011). Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features. *Surface and Coatings Technology*, 206(2–3), 265-272.

[15] Jessensky, O., Müller, F., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72(10), 1173-1175.

[16] Hyun-Chae, N.A., Taek-Jin, S.U.N.G., Seok-Heon, Y.O.O.N., Seung-Kyoun, H.Y.U.N., Mok-Soon, K.I.M., Young-Gi, L.E.E., Sung, Y.I. (2009). Formation of unidirectional nanoporous structures in thickly anodized aluminum oxide layer. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4), 1013-1017.

[17] Pardo-Saavedra, D.C., Londoño-Calderón, C.L., Menchaca-Nal, S., Pampillo, L.G., Martínez García, R., Socolovsky, L.M. (2013). Morfological study of pore widening process in anodized alumina films. *Anales AFA*, 25(2), 68-71.

[18] Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4377-4386.

[19] Londoño Calderón, C.L., Menchaca Nal, S., Pardo Saavedra, D.C., Silveyra, J., Socolovsky, L.M., Pampillo, L.G., Martínez García, R. (2016). Low cost fabrication of porous anodic alumina: A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization. *Revista Matéria*, 21(3), 677-690.

[20] Nasirpouri, F., Abdollahzadeh, M., Almasi, M.J., Parvini-Ahmadi, N. (2009). A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation. *current applied physics*, 9(1), S91-S94.

[21] Hurtado, M.J., Capitán, M.J., Alvarez, J., Fatás, E., Herrasti, P. (2007). The anodic oxidation of aluminium: fabrication and characterization. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25(1), 153-162.

[22] Ingham, C.J., Maat, J., De Vos, W.M. (2012). Where bio meets nano: The many uses for nanoporous aluminum oxide in biotechnology. *Biotechnol. Adv.*, 30(5), 1089-1099.

[23] Poinern, G.E.J, Ali, N., Fawcett D. (2011). Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials*, 4, 487-526.

[24] Stair, P.C., Marshall, C., Xiong, G., Feng, H., Pellin, M.J., Elam, J.W., Curtiss, L., Iton, L., Kung, H., Kung, M., Wang, H.H. (2006). Novel, uniform nanostructured catalytic membranes. *Top. Catal.*, 39, 3–4.

[25] Dotzauer, D.M., Dai, J., Sun, L., Bruening, M.L. (2006). Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports. *Nano Lett.*, 6(10), 2268-2272.

[26] Ganley, J.C, Riechmann, K.L., Seebauer, E.G., Masel, R.I. (2004). Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors. *J. Catal.*, 227, 26–32.

[27] Milka, P., Krest, I., Keusgen, M. (2000). Immobilization of alliinase on porous aluminum oxide. *Biotechnology and bioengineering*, 69(3), 344-348.

[28] Itaya, K., Sugawara, S., Arai, K., Saito, S. (1984). Properties of porous anodic aluminum oxide films as membranes. *Journal of chemical engineering of Japan*, 17(5), 514-520.

[29] Thormann, A., Teuscher, N., Pfannmöller, M., Rothe, U., Heilmann, A. (2007). Nanoporous aluminum oxide membranes for filtration and biofunctionalization. *Small*, 3(6), 1032-1040.

[30] Osmanbeyoglu, H.U., Hur, T.B., Kim, H.K. (2009). Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. *Journal of Membrane Science*, 343(1-2), 1-6.

[31] Sulka, G.D., Stepniowski, W.J. (2009). Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochim. Acta*, 54, 3683–3691.

[32] Chahrour, K.M.; Ahmed, N.M.; Hashim, M.R.; Elfadill, N.G.; Maryam, W.; Ahmad, M.A.; Bououdina, M. Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis. *Superlattices Microstruct.* 2015, 88, 489-500.

[33] Bruera, F.A., Kramer, G.R., Vera, M.L., Ares, A.E. (2019). Synthesis and morphological characterization of nanoporous aluminum oxide films by using a single anodization step. *Coatings*, 9(2), 115-XXX.

[34] Cheng, C., Ng, K.Y., Aluru, N.R., Ngan, A.H.W. (2011). Quantitative characterization of acid concentration and temperature dependent self-ordering conditions of anodic porous alumina. *AIP Adv.*, 1, 042113.

[35] Vojkuvka, L., Marsal, L.F., Ferré-Borrull, J., Formentin, P., Pallarés, J. (2008). Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices Microstruct.*, 44, 577–582.

[36] Bocchetta, P., Sunseri, C., Bottino, A., Capannelli, G., Chiavarotti, G., Piazza, S., Di Quarto, F. (2002). *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(9), 977–985.

[36] Chen, C.C., Chen, J.H., Chao, C.G. (2005). Post-treatment method of producing ordered array of anodic aluminum oxide using general purity commercial (99.7%) aluminum. *Japanese journal of applied physics*, 44(3R), 1529. DOI: 10.1143/JJAP.44.1529

[37] Hwang, S.K., Jeong, S.H., Hwang, H.Y., Lee, O.J., Lee, K.H. (2002). Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 467-473.

[38] Zaraska, L., Sulka, G.D., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays. *Surface and coatings technology*, 205(7), 2432-2437.

Capítulo VI

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE Al_2O_3 MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA EN DOS PASOS

INTRODUCCIÓN

Resulta fundamental estudiar el efecto combinado de las variables de síntesis sobre las propiedades morfológicas de los recubrimientos para avanzar en el desarrollo de nanomateriales cada vez más específicos según su funcionalidad, de una manera sencilla y económica.

El óxido de aluminio nanoporoso se obtiene mediante anodización en soluciones ácidas [1], un proceso electroquímico simple, económico y versátil para producir materiales nanoestructurados con un gran potencial para su implementación a escala comercial [2]. Particularmente, la técnica de anodización en dos pasos iguales, desarrollada por Masuda y Fukuda [3] permite obtener nanoestructuras de alúmina auto-ordenada con empaquetamiento hexagonal de poros, sin la necesidad de costosas técnicas litográficas [3, 4].

Hasta el momento, la mayoría de los estudios se han enfocado en la obtención de películas anódicas altamente ordenadas empleando como sustrato aluminio de alta pureza [5-8]. Sin embargo, la aleación comercial Al 1050 (con 99.5% de Al) es una alternativa de sustrato prometedora para la minimización de los costos de síntesis [9-13], a pesar de que las impurezas de la aleación puedan causar modificaciones en el crecimiento de la película porosa que afectan el auto-ordenamiento de los poros [1].

La morfología del recubrimiento anódico, dada por el ordenamiento de poros, el diámetro de poro, la distancia de interporo, y el espesor de película, dependen del voltaje, la concentración, temperatura y naturaleza del electrolito en el anodizado, y de los pretratamientos de superficie del sustrato [9, 14-18]. En general, el diámetro de poro y la distancia de interporo son directamente proporcionales al voltaje aplicado [19]. Asimismo, se ha encontrado que el diámetro de poro disminuye al disminuir el pH de la solución [20] y la temperatura [21, 22]. Con respecto al espesor de la película de óxido, Belwalkar et al. [21] observaron que el aumento del espesor es proporcional al incremento de la concentración de electrolito ácido, mientras que Kashi et al. [25] atribuyen el crecimiento longitudinal de los poros al aumento de la temperatura del electrolito y Chahrour et al. [24] al incremento del tiempo de anodización. Por otra parte, para la anodización en ácido oxálico 0.3 M, el mejor auto-ordenamiento de la estructura porosa, fue obtenida a 40 V y a 0 °C [25].

Aunque varios autores describieron el efecto de las condiciones de anodización en ácido oxálico y sulfúrico sobre la morfología del óxido [6, 8, 12, 21-31], los rangos de concentración, temperatura y voltaje seleccionados para la síntesis anódica son relativamente

pequeños y a su vez poco se ha descrito a temperaturas cercanas o superiores a la temperatura ambiente (aprox. 20 °C). De acuerdo con Sulka et al. [32], temperaturas relativamente altas (igual o mayor a 20 °C) acortan significativamente el tiempo de anodización, permitiendo la síntesis de membranas de gran espesor y en corto tiempo, sin el costo operativo adicional de un circuito de enfriamiento.

Por otra parte, la relación de los parámetros morfológicos del óxido con cada variable de síntesis se ha estudiado hasta el día de hoy en forma independiente y sin considerar el efecto combinado de las variables de síntesis, encontrándose que el diámetro de poro, la distancia de interporo y el espesor de película son directamente proporcionales al voltaje [19, 27, 28, 33], mientras que la densidad de poro es inversamente proporcional al cuadrado del voltaje [33-35]. Aunque esto resultó en una muy buena aproximación para predecir los valores de los parámetros morfológicos del óxido, aún se requiere matematizar la relación entre estos parámetros y las demás variables de síntesis que influyen en el proceso de anodización.

Por lo tanto, para seleccionar las condiciones de síntesis que mejor se adapten a una aplicación en particular, se requiere de un estudio exhaustivo y sistemático de las propiedades morfológicas y estructurales de las películas, en función de la naturaleza y concentración de ácido, la temperatura del electrolito y el voltaje de anodización.

El presente Capítulo tiene como objetivo evaluar y predecir el efecto combinado de estas variables en las propiedades morfológicas y estructurales de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anódico sintetizadas a partir de la aleación comercial AA 1050 utilizando diferentes electrolitos y la técnica de dos pasos de anodización.

Para ello se obtuvieron imágenes superficiales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), procesándose estas últimas a través de la Transformada Rápida de Fourier (TRF) para analizar cualitativamente la regularidad del arreglo de poros [12, 13] y se realizaron regresiones con los datos cuantitativos obtenidos.

1. Síntesis y caracterización morfológica de recubrimientos de OAA a partir de Al 1050 empleando dos pasos de anodización

Para evaluar y predecir el efecto combinado de las variables de síntesis anódica (naturaleza, concentración y temperatura del electrolito y voltaje) sobre las propiedades

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al₂O₃ mediante Oxidación Anódica en dos pasos

morfológicas y estructurales de las películas nanoestructuradas de OAA, definidas por el diámetro de poro (\overline{dp}), la distancia interporo (\overline{di}), la densidad de poro ($\overline{\rho}$), el espesor (\overline{e}), la porosidad (\overline{P}) y la rugosidad (\overline{r}), se sintetizaron probetas por duplicado a partir de Al 1050 y utilizando la técnica de dos pasos de anodización en las condiciones experimentales descritas en el Capítulo III, sección 2.1.2.

Los resultados cuantitativos obtenidos de la caracterización morfológica, se analizaron mediante regresiones lineales y no lineales. Los modelos de ajuste propuestos se estimaron considerando el análisis de los resultados de la caracterización morfológica y estructural de los recubrimientos de óxido, los resultados de análisis de varianza multifactorial previo a la regresión (no se muestran) y las ecuaciones de ajuste propuestas en la bibliografía considerando las variables en forma independiente [19, 27, 28, 33-35].

Los modelos matemáticos seleccionados para el ajuste de los parámetros morfológicos y estructurales en función de las variables de síntesis se presentan en la Tabla 2, donde \overline{dp} y \overline{di} están en nm, $\overline{\rho}$ en poros/cm², \overline{e} en μ m, C en M, T en °C y V en V. Si bien, el objetivo del análisis de regresión fue encontrar una ecuación para \overline{dp} , \overline{di} , $\overline{\rho}$, \overline{e} y \overline{P} que maximice el valor de \overline{R}^2 , la coherencia entre las predicciones y los resultados experimentales obtenidos fueron fundamentales en la selección.

Tabla 6.1. Ecuaciones matemáticas propuestas para el ajuste de los parámetros morfológicos en función de las variables de síntesis (adaptado de [36]).

Parámetro morfológico	Electrolito	Ecuación de ajuste	
\overline{dp}	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{dp} = c * C + t * T + v * V$	(1)
	Ácido oxálico	$\overline{dp} = c * C + t * T + v * V + tv * T * V$	(2)
	Ácido oxálico	$\overline{dp} = t * T + v * V + tv * T * V$	(3)
	Ácido sulfúrico	$\overline{dp} = v * V$	(4)
\overline{di}	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{di} = c * C + t * T + v * V$	(5)
	Ácido oxálico	$\overline{di} = c * C + t * T + v * V + tv * T * V$	(6)
	Ácido oxálico	$\overline{di} = v * V + tv * T * V$	(7)
	Ácido sulfúrico	$\overline{di} = v * V$	(8)
$\overline{\rho}$	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{\rho} = c * C + t * T + \frac{v^2}{V^2}$	(9)
	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{\rho} = c * C + \frac{v^2}{V^2}$	(10)
\overline{e}	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{e} = c * C + t * T + v * V$	(11)
	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{e} = c * C + t * T + v * V + tv * T * V$	(12)
	Ácido sulfúrico	$\overline{e} = c * C + tv * T * V$	(13)
\overline{P}	Ácido oxálico y sulfúrico	$\overline{P} = c * C + t * T + v * V$	(14)

$$\bar{P} = t * T + v * V \quad (15)$$

1.1. Influencia de las variables (C, T y V) durante la síntesis de OAA en ácido oxálico - Curvas j vs. tiempo

La Figura 6.1 muestra la variación de la densidad de corriente en función del tiempo registrado durante la anodización en dos pasos en ácido oxálico 0.3 M (Figura 6.1-a) y 0.9 M (Figura 6.1-b) a 20, 30 y 40 °C y a 30, 40 y 60 V, durante 1 h.

En la Parte A, sección 3.4 y en el Capítulo V se describieron las etapas del proceso de formación de las nanoestructuras de óxido de aluminio y las cuatro etapas del crecimiento de poros: formación de la capa barrera, formación de pits precursores de poros, formación de poros y crecimiento de los poros en estado estacionario. Asimismo en la Figura 5.1-c (Capítulo V) se presentaron las curvas características *j* vs tiempo para las oxidaciones llevadas a cabo en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M a diferentes temperaturas y voltajes empleándose un solo paso de anodización.

Los resultados presentados en la Figura 6.1 son muy similares a los observados en la Figura 5.1 del Capítulo V, observándose un incremento de los valores de densidad de corriente en todas las etapas del proceso de anodización con del aumento de la temperatura y el voltaje. Asimismo, estos resultados se correlacionan con las morfologías y características estructurales que se describen a continuación en la Sección 1.2 del presente Capítulo.

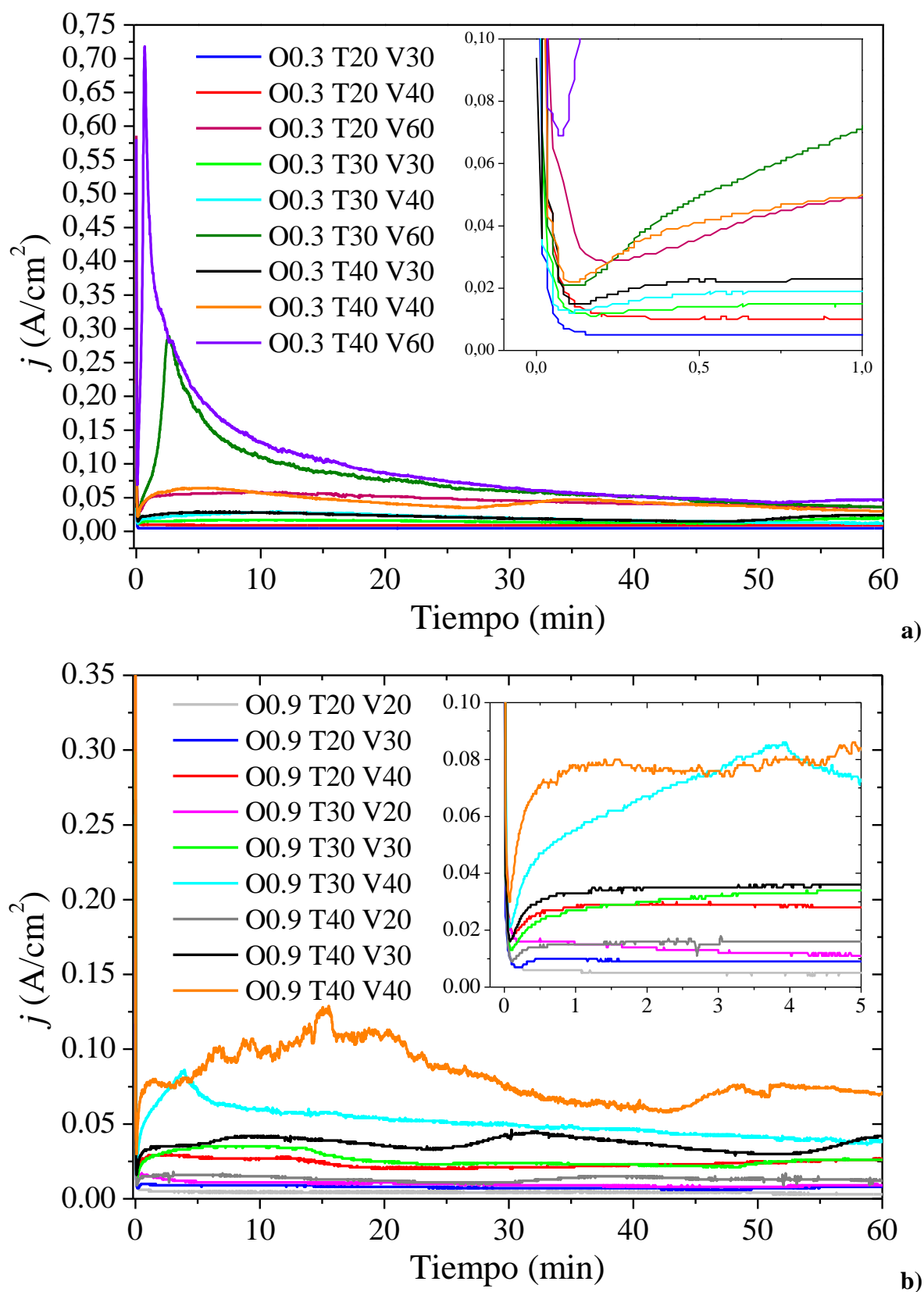


Figura 6.1. Densidad de corriente j vs. tiempo registrada durante el segundo paso de anodización del Al 1050 durante 1 h en ácido oxálico 0.3 M (a) y 0.9 M (b) a diferentes voltajes y temperaturas.

En relación a la forma de las curvas anódicas puede observarse que los picos de densidad de corriente más pronunciados (superando los 0.05 A/cm²) ocurrieron a 60 V a 30 y 40 °C en ácido oxálico 0.3 M (Figura 6.1-a) y a 40 V a 30 y 40 °C en ácido oxálico 0.9 M, de manera similar a lo observado para el primer paso de anodización (Figura 5.1, Capítulo V). Esto indica tasas de disolución de óxido elevadas causada por el efecto sinérgico de voltajes y temperaturas elevadas.

Por otra parte, las curvas *j* vs tiempo correspondientes al primer (Figura 5.1 a y b) y segundo paso de anodización (Figura 6.1 a y b), presentaron leves diferencias en cuanto a la forma y a las densidades de corriente alcanzadas en cada una de las etapas del proceso de crecimiento de la película porosa. Un análisis más profundo se presenta en el Anexo III.

1.2. Influencia de las variables (C, T y V) en la morfología de los recubrimientos sintetizados en ácido oxálico

Dependiendo de las condiciones de anodización utilizadas, se obtuvieron recubrimientos nanoporosos de óxido de aluminio con diferente ordenamiento y \overline{dp} entre 27.2 y 151.3 nm, \overline{di} entre 51.3 y 156.2 nm, $\overline{\rho}$ entre 3.9×10^{10} y 3.5×10^9 , \overline{e} entre 9.6 y 124.5 μm y \overline{P} entre 14.4 y 76.9 %. En la Tabla 6.2 se presentan los valores medios de los parámetros morfológicos y el error asociado para cada condición de síntesis anódica.

Tabla 6.2. Valores medios de los parámetros morfológicos de los recubrimientos nanoestructurados de OAA obtenidos en ácido oxálico en función de la concentración, la temperatura y el voltaje de anodización [36].

Muestra	\overline{dp} (nm)	\overline{di} (nm)	$\overline{\rho}$ (poros/cm²)	\overline{e} (μm)	\overline{P} (%)
O0.3 T20 V30	41.8 ± 6.1	73.8 ± 10.6	$1.8 \times 10^{10} \pm 3.5 \times 10^8$	10.8 ± 0.6	24.7 ± 0.5
O0.3 T20 V30	42.0 ± 4.9	73.5 ± 10.4	$1.9 \times 10^{10} \pm 9.4 \times 10^8$	10.7 ± 0.9	26.3 ± 1.3
O0.3 T20 V40	43.5 ± 6.7	92.3 ± 4.9	$1.1 \times 10^{10} \pm 2.6 \times 10^8$	23.5 ± 0.5	16.3 ± 0.4
O0.3 T20 V40	45.4 ± 5.9	96.0 ± 4.6	$1.1 \times 10^{10} \pm 3.3 \times 10^8$	24.1 ± 0.7	17.8 ± 0.5
O0.3 T20 V60	85.3 ± 18.7	129.7 ± 21.5	$5.4 \times 10^9 \pm 3.7 \times 10^8$	107.7 ± 0.9	30.9 ± 2.1
O0.3 T20 V60	64.2 ± 15.1	118.3 ± 16.4	$6.7 \times 10^9 \pm 5.0 \times 10^8$	108.6 ± 0.8	21.7 ± 1.6
O0.3 T30 V30	42.1 ± 5.0	73.6 ± 10.9	$1.8 \times 10^{10} \pm 8.0 \times 10^8$	22.4 ± 1.0	25.1 ± 1.1
O0.3 T30 V30	45.6 ± 5.6	68.1 ± 10.1	$1.9 \times 10^{10} \pm 9.5 \times 10^8$	20.7 ± 0.9	31.0 ± 1.6
O0.3 T30 V40	60.1 ± 7.2	91.6 ± 16.0	$1.1 \times 10^{10} \pm 7.2 \times 10^8$	50.3 ± 0.6	31.2 ± 2.0
O0.3 T30 V40	49.5 ± 3.3	92.9 ± 10.5	$1.2 \times 10^{10} \pm 5.7 \times 10^8$	49.9 ± 0.6	23.1 ± 1.1
O0.3 T30 V60	114.9 ± 23.4	146.5 ± 18.6	$5.0 \times 10^9 \pm 2.3 \times 10^8$	124.9 ± 1.0	51.8 ± 2.4

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al₂O₃ mediante Oxidación Anódica en dos pasos

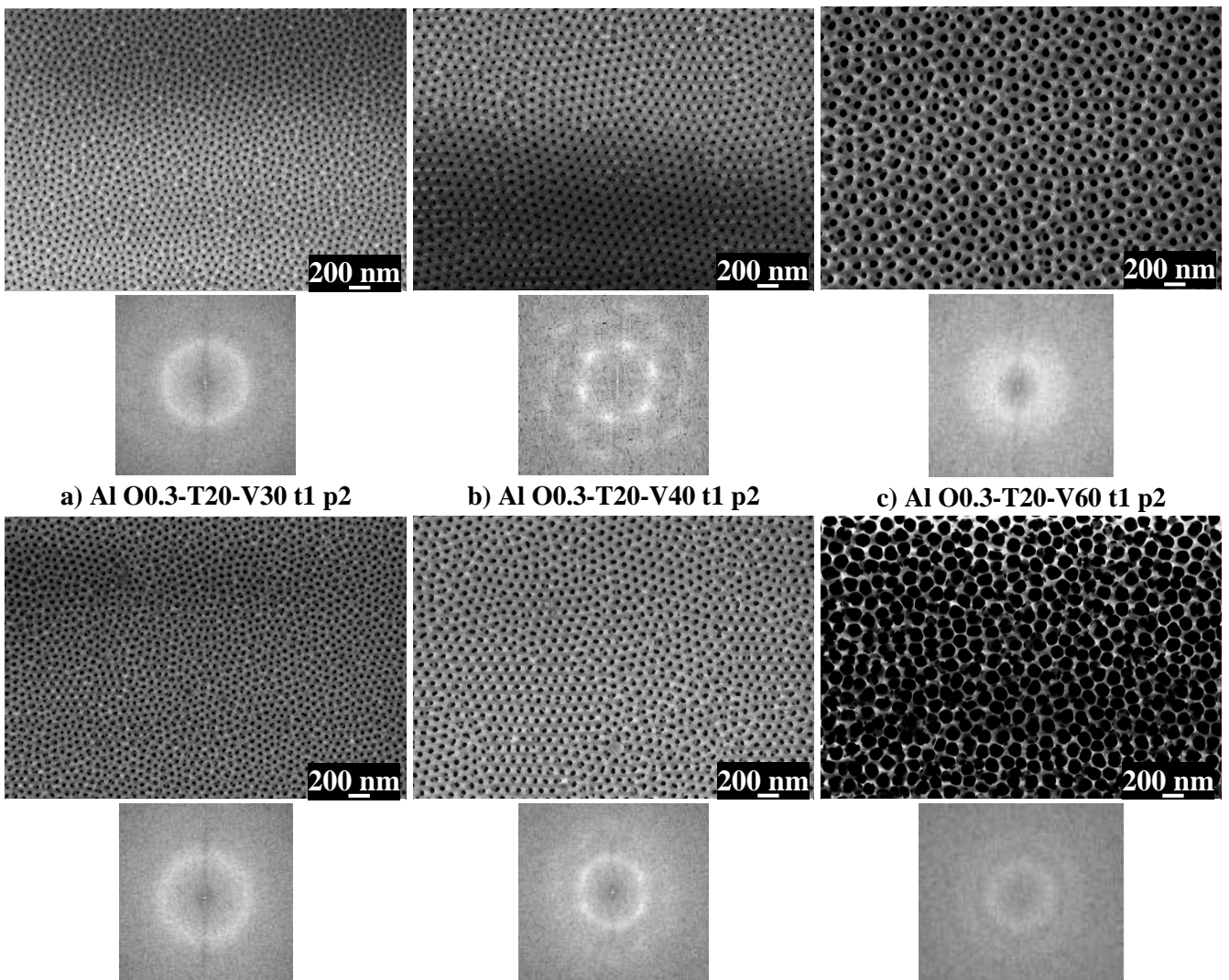
O0.3 T30 V60	132.2 ± 18.5	137.0 ± 15.0	5.6x10 ⁹ ± 2.6x10 ⁸	124.6 ± 1.2	76.9 ± 3.6
O0.3 T40 V30	54.3 ± 4.8	71.8 ± 7.2	1.7x10 ¹⁰ ± 8.7x10 ⁸	31.2 ± 0.7	39.4 ± 2.0
O0.3 T40 V30	54.4 ± 3.8	71.6 ± 10.8	1.9x10 ¹⁰ ± 2.6x10 ⁹	31.9 ± 0.8	44.2 ± 6.0
O0.3 T40 V40	74.5 ± 6.7	106.1 ± 13.4	1.1x10 ¹⁰ ± 5.4x10 ⁸	73.2 ± 0.5	48.0 ± 2.4
O0.3 T40 V40	79.1 ± 6.1	101.1 ± 11.4	1.2x10 ¹⁰ ± 7.1x10 ⁷	73.4 ± 0.5	59.0 ± 0.3
O0.3 T40 V60	151.3 ± 9.0	156.2 ± 14.6	3.9x10 ⁹ ± 6.8x10 ⁸	122.5 ± 0.4	70.1 ± 12.2
O0.3 T40 V60	140.0 ± 8.7	166.9 ± 19.2	3.5x10 ⁹ ± 2.3x10 ⁸	122.2 ± 0.6	53.9 ± 3.5
O0.9 T20 V20	27.2 ± 3.3	53.4 ± 5.2	3.8x10 ¹⁰ ± 2.5x10 ⁸	10.03 ± 0.4	22.1 ± 0.1
O0.9 T20 V20	30.2 ± 3.9	53.1 ± 6.3	3.8x10 ¹⁰ ± 2.3x10 ⁸	9.6 ± 0.5	27.2 ± 0.2
O0.9 T20 V30	37.2 ± 3.5	75.4 ± 5.4	1.9x10 ¹⁰ ± 7.0x10 ⁸	19.4 ± 0.6	20.7 ± 0.8
O0.9 T20 V30	37.4 ± 4.4	72.7 ± 7.5	2.0x10 ¹⁰ ± 6.9x10 ⁸	19.7 ± 0.8	22.0 ± 0.8
O0.9 T20 V40	39.1 ± 2.2	95.7 ± 3.1	1.2x10 ¹⁰ ± 2.5x10 ⁸	36.2 ± 1.1	14.4 ± 0.3
O0.9 T20 V40	48.7 ± 3.5	98.0 ± 5.8	1.2x10 ¹⁰ ± 2.5x10 ⁸	35.5 ± 1.0	22.4 ± 0.5
O0.9 T30 V20	30.0 ± 3.6	50.7 ± 7.3	3.9x10 ¹⁰ ± 6.3x10 ⁸	17.03 ± 0.3	27.6 ± 0.4
O0.9 T30 V20	30.1 ± 3.6	52.0 ± 5.6	3.8x10 ¹⁰ ± 6.0x10 ⁸	16.91 ± 0.3	27.0 ± 0.4
O0.9 T30 V30	38.7 ± 3.2	74.5 ± 4.9	2.0x10 ¹⁰ ± 6.3x10 ⁸	41.7 ± 1.4	23.5 ± 0.7
O0.9 T30 V30	41.7 ± 2.8	72.3 ± 5.8	2.1x10 ¹⁰ ± 6.2x10 ⁸	41.1 ± 1.1	28.7 ± 0.8
O0.9 T30 V40	54.2 ± 3.3	95.3 ± 4.7	1.3x10 ¹⁰ ± 2.6x10 ⁷	105.3 ± 1.2	30.0 ± 0.1
O0.9 T30 V40	46.2 ± 3.5	94.1 ± 4.9	1.3x10 ¹⁰ ± 2.7x10 ⁷	104.5 ± 1.3	21.8 ± 0.0
O0.9 T40 V20	35.5 ± 3.4	51.3 ± 5.7	3.7x10 ¹⁰ ± 1.3x10 ⁹	29.04 ± 1.2	36.6 ± 1.3
O0.9 T40 V20	36.3 ± 3.3	53.7 ± 3.6	3.5x10 ¹⁰ ± 2.0x10 ⁹	30.1 ± 1.0	36.2 ± 2.1
O0.9 T40 V30	50.9 ± 3.3	72.9 ± 4.6	2.0x10 ¹⁰ ± 1.5x10 ⁸	51.7 ± 2.6	40.7 ± 0.3
O0.9 T40 V30	52.8 ± 3.8	68.0 ± 7.0	2.0x10 ¹⁰ ± 1.7x10 ⁸	52.4 ± 2.4	43.8 ± 0.4
O0.9 T40 V60	82.1 ± 2.4	99.2 ± 6.3	1.0x10 ¹⁰ ± 7.5x10 ⁸	89.4 ± 5.5	52.9 ± 4.0
O0.9 T40 V60	71.2 ± 3.6	94.7 ± 3.2	1.1x10 ¹⁰ ± 7.3x10 ⁸	92.0 ± 4.8	43.8 ± 2.9

1.2.1. Ordenamiento de la película de OAA

En la Figura 6.2 y 6.3 se presentan las imágenes MEB de los recubrimientos nanoestructurados de óxido obtenidos por oxidación anódica de Al 1050 en solución de ácido oxálico 0.3 y 0.9 M, respectivamente, a diferentes temperaturas y voltajes. En cada caso, debajo de las micrografías se presentan las respectivas TRF.

Las imágenes MEB de los recubrimientos anódicos muestran estructuras de poros definidas cuyo ordenamiento y morfología dependen fuertemente de las condiciones de síntesis. Puede apreciarse que a altas temperaturas del electrolito (40 °C) y voltaje de

anodización (60 V en ácido oxálico 0.3 M y 40 V en ácido oxálico 0.9 M) se producen roturas y desprendimientos de óxido que alteran la homogeneidad de la película (Figura 6.2, i y Figura 6.3, i). Este colapso de la estructura podría deberse a una expansión de los poros [9], generado por altas tasas de disolución del óxido que dependen fuertemente de la naturaleza y concentración del electrolito, la temperatura y el voltaje de síntesis. De hecho, es preciso mencionar, que durante las oxidaciones anódicas a 60 V en ácido oxálico 0.9 M se observó una disolución excesiva del óxido formado como consecuencia de un incremento abrupto e instantáneo de la densidad de corriente (alrededor de 2 A/cm^2) y de la temperatura de la solución, debiéndose interrumpir el proceso. De acuerdo con Sulka [37], la disolución anódica de la película de óxido puede ocurrir fácilmente durante la anodización a alto potencial si la extracción del calor de reacción es débil. Por lo tanto, películas nanoestructuradas de óxido a 60 V, en ácido oxálico 0.9 M podrían obtenerse a temperaturas cercanas a los $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y utilizando un circuito de enfriamiento.



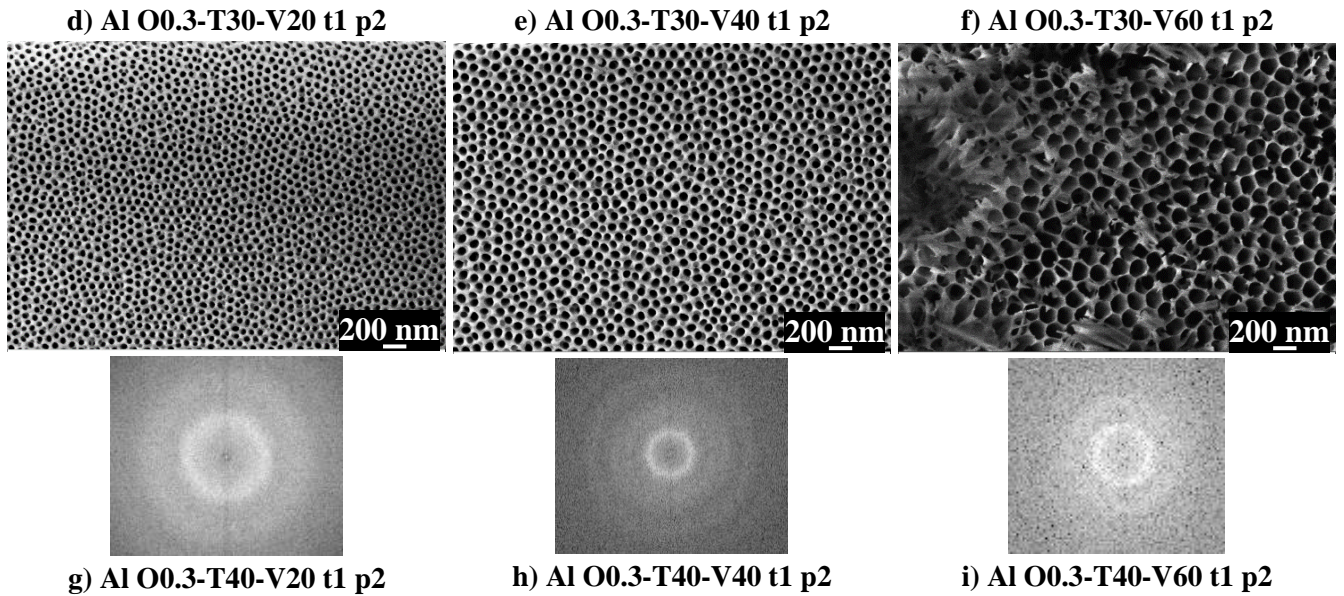


Figura 6.2. Imágenes MEB con sus Transformadas Rápidas de Fourier de los recubrimientos nanoestructurados de óxido obtenidas por oxidación anódica de Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas y voltajes de anodización [36].

En relación a los patrones TRF, Vojkuvka et al. [38] determinaron que el modelo ideal para una estructura porosa perfectamente ordenada tiene un patrón TRF que consiste en una matriz hexagonal recíproca, en la que se identifican seis puntos diferentes en los bordes del hexágono. Para un menor ordenamiento de la matriz porosa, se espera un patrón TRF de forma anular estrecha con seis puntos intensamente visibles, mientras que para muestras desordenadas se observan patrones en forma de disco difuso [11, 12, 32, 37]. En las Figuras 6.2, a, d y g correspondientes a 30 V en ácido oxálico 0.3 M puede observarse que a medida que se incrementa la temperatura de la solución disminuye el ordenamiento de la película porosa, reconociéndose la transformación de un patrón TRF con forma anular estrecha, con un número relativamente grande de dominios ordenados y con límites no nítidos en la Figura 6.2-a a 20 °C, hacia otro con forma de disco difuso en la Figura 6.2-g a 40 °C. De acuerdo con Zaraska et al. [2], esta disminución en el ordenamiento puede explicarse debido a que temperaturas de oxidación por encima de los 0 °C, incrementan la tasa de crecimiento del óxido y en consecuencia, disminuye el tiempo requerido para el proceso de auto-organización de la matriz porosa.

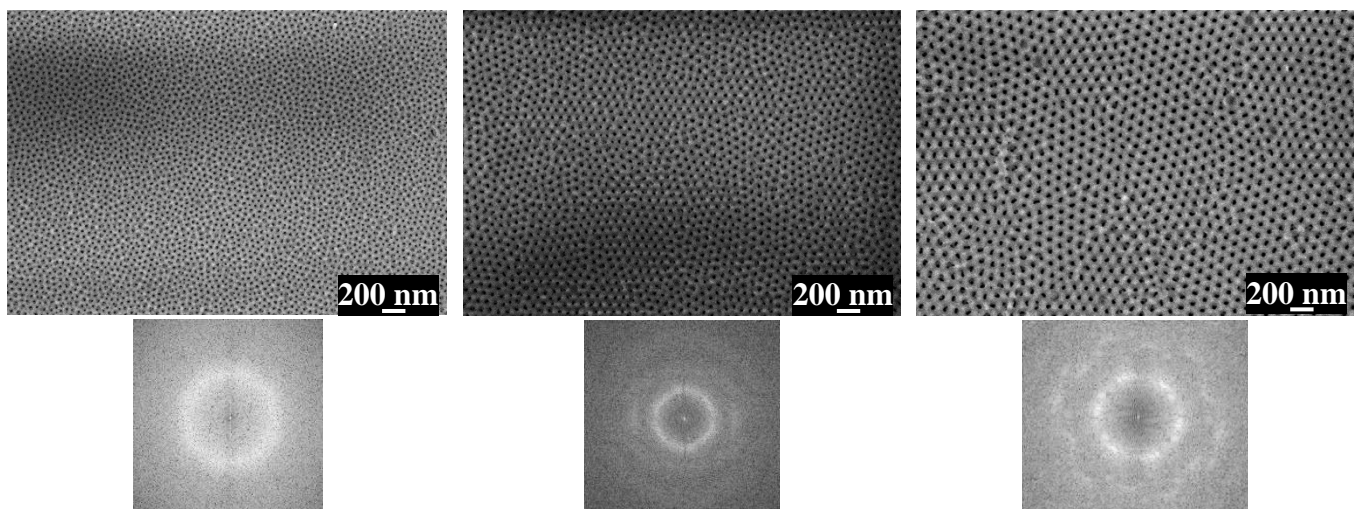
En la Figura 6.2-b, correspondiente al óxido de aluminio anódico sintetizado a 40 V y 20 °C en ácido oxálico 0.3 M, se observa un ordenamiento casi perfecto de la red de poros con la presencia de tres hexágonos en el dominio TRF demostrándose la posibilidad de

obtener películas nanoestructuradas de óxido de aluminio auto-ordenadas a temperatura ambiente y a partir de una aleación de aluminio comercial, similar al ordenamiento obtenido por Kashi y Ramazani [23] en iguales condiciones de síntesis, pero a partir de aluminio de alta pureza. A medida que se incrementa la temperatura del electrolito a 30 y 40 °C (Figuras 6.2, e y f), se observa una disminución en el ordenamiento de la red de poros con la temperatura, sin embargo, el patrón TRF en forma de anillo demuestra mayor orden en las películas sintetizadas a 40 V, que a 30 y 60 V para las temperaturas mencionadas. Estos resultados coinciden con los de Sulka y Stepniowski [26] y con los de Chahrour *et al.* [24], reafirmando que el mejor ordenamiento de poro tiene lugar a 40 V para el anodizado en solución de ácido oxálico 0.3 M.

La identificación de tres patrones de simetría en forma hexagonal en la TRF de la Figura 6.2-b, indica una periodicidad de largo alcance en la nanoestructura y la presencia de más de un dominio de ordenamiento. Este fenómeno podría explicarse por la presencia de las impurezas de Fe y Si ocluidos en la superficie que dificultarían el crecimiento de la película de óxido de aluminio de manera homogénea [12, 38].

Los patrones TRF de las películas anódicas sintetizadas a 60 V en ácido oxálico 0.3 M (Figura 6.2, c, f e i), tienen la apariencia de discos difusos para todas las temperaturas de electrolito evaluadas, indicando desorden en la matriz de poro. Esto podría deberse a que la combinación de un voltaje alto (60 V) y temperaturas superiores a 20 °C aceleran la tasa de crecimiento del óxido y reducen el tiempo de auto-organización de los poros.

Las películas sintetizadas en ácido oxálico 0.9 M a 20 V (Figura 6.3, a, d y g) mostraron poco ordenamiento en la red de nanoporos, con patrones TRF con forma de disco difuso para todas las temperaturas de síntesis (20, 30 y 40 °C).



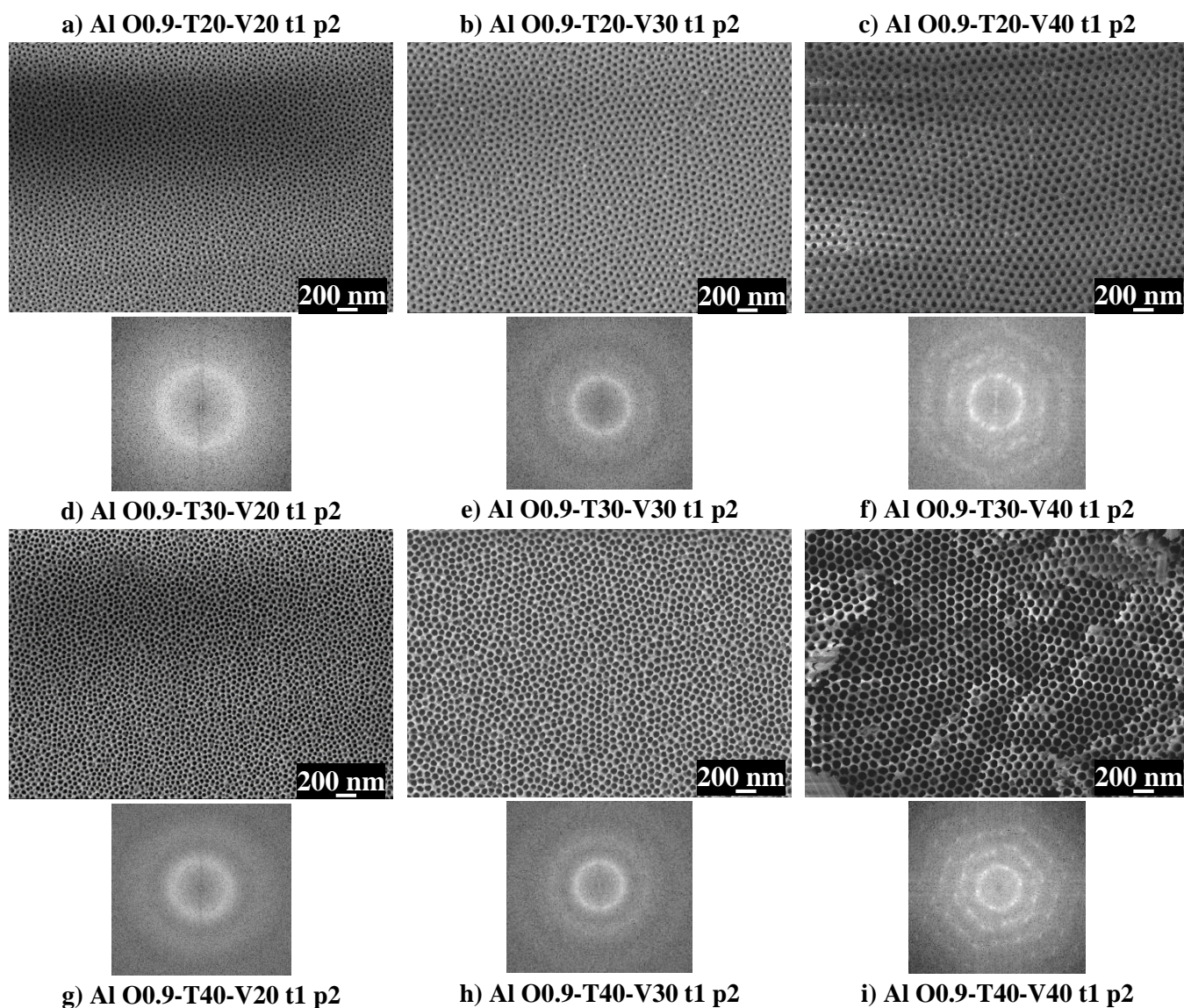


Figura 6.3. Imágenes MEB con sus Transformadas Rápidas de Fourier de las películas nanoestructuradas de óxido de Al 1050 obtenidas en ácido oxálico 0.9 M y a diferentes temperaturas y voltajes de anodización [36].

En las películas sintetizadas en ácido oxálico 0.9 M a 30 V (Figura 6.3 b, e y h), se observa que a medida que se incrementa la temperatura disminuye el ordenamiento de la red de poros como consecuencia del aumento del número de patrones de simetría en detrimento del ordenamiento de largo alcance de la red nanoporosa. De esta manera, se identifica la transformación de un patrón TRF con forma de anillos estrechos (Figura 6.3-b) hacia otros más difusos (Figura 6.3-h). Estos recubrimientos, a diferencia de los sintetizados a 30 V en ácido oxálico 0.3 M (Figura 6.2, a, d y g), presentaron un ordenamiento de la matriz nanoporosa de mayor alcance, siendo evidencia de ello, el afinamiento del anillo del patrón

TRF (Figura 6.3, b, e y h) causado por la presencia de dominios ordenados de mayor área. Estos resultados, concuerdan con los obtenidos por Kashi y Ramazani [23], para diferentes concentraciones de ácido oxálico (0.15, 0.3 y 0.6 M) y temperaturas (0 y 17 °C), demostrando un incremento en el ordenamiento de la película de óxido con el aumento de la concentración del electrolito a temperaturas por arriba de los 0 °C.

Por otra parte, el incremento en el voltaje de síntesis de 20 a 40 V en ácido oxálico 0.9 M, resulta en un mayor ordenamiento de la red nanopososa para cada temperatura del electrolito, identificándose varios patrones de simetría de forma hexagonal definida (Figura 6.3, c, f e i) en comparación con los patrones TRF con forma de discos difusos de las películas anodizadas a 20 V (Figura 6.3, a, d y g) y con los patrones TRF con forma de anillos de las películas anodizadas a 30 V (Figura 6.3, b, e y h). Asimismo, en las condiciones de anodización en ácido oxálico 0.9 M y a 40 V el incremento de la temperatura en 20, 30 y 40 °C disminuye la periodicidad geométrica de la matriz nanoporosa de largo alcance, modificándose el patrón TRF con forma de anillo y compuesto por varios patrones de simetría superpuestos a 20 °C (Figura 6.3-c) hacia un patrón TRF de varios anillos (Figura 6.3-i). Esto podría deberse a que el aumento de la temperatura de la solución electrolítica incrementa la tasa de crecimiento del óxido [23], y esto genera la reducción del tiempo de interacción entre poros vecinos necesario para el proceso de auto-organización [2]. Por otra parte, la presencia de varios anillos en la Figura 6.3, f e i se debe a alguna imperfección de periodicidad en el hexágono ideal, esto significa que no hay tendencia aditiva de las configuraciones de poro periódicas, resultando en un orden de corto alcance.

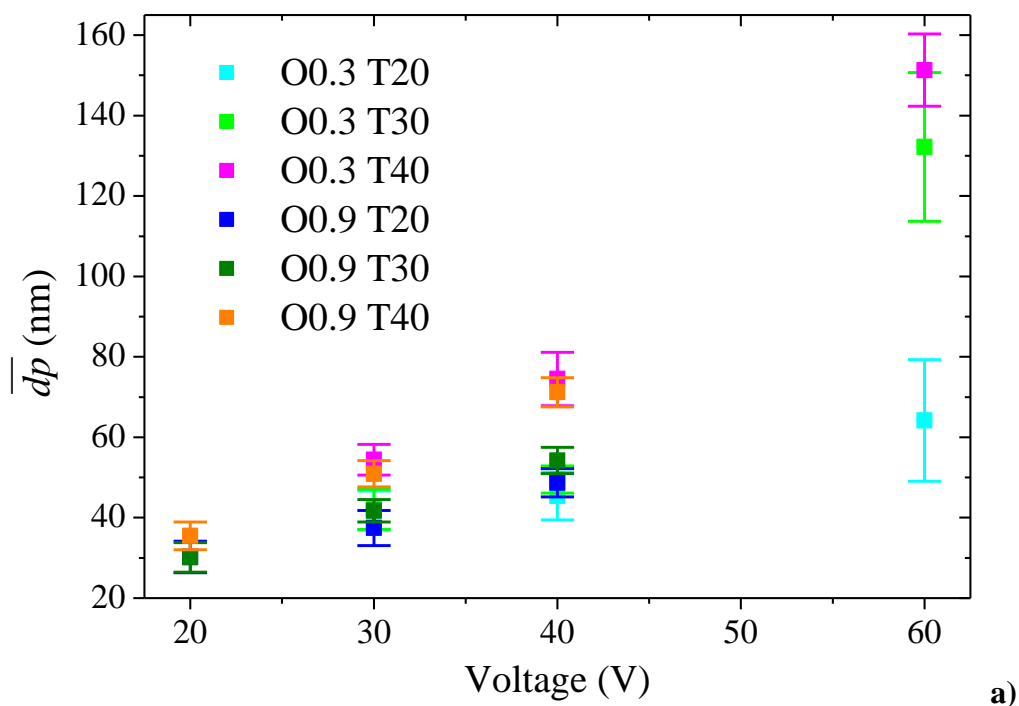
Del análisis de las Figuras 6.2 y 6.3 se comprueba que el voltaje, la temperatura y la concentración del electrolito influyen en el auto-ordenamiento de la matriz porosa [25]. Para ambas concentraciones de ácido oxálico y a diferentes temperaturas del electrolito se ha encontrado que el potencial óptimo del régimen de auto-ordenamiento es 40 V. Además, para cada concentración del electrolito, 20 °C es la temperatura óptima que maximiza el ordenamiento de la matriz porosa. Por otro lado, se ha observado un mayor ordenamiento de las matrices porosas obtenidas en ácido oxálico 0.9 M comparativamente con las obtenidas en ácido oxálico 0.3 M para el rango de voltajes y temperaturas estudiado.

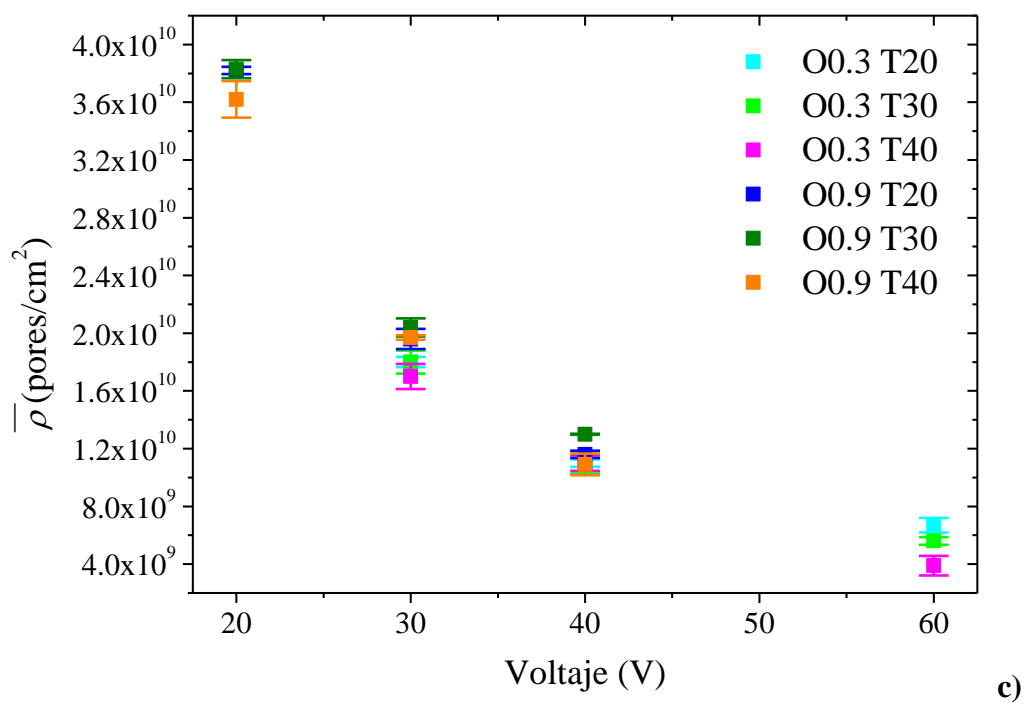
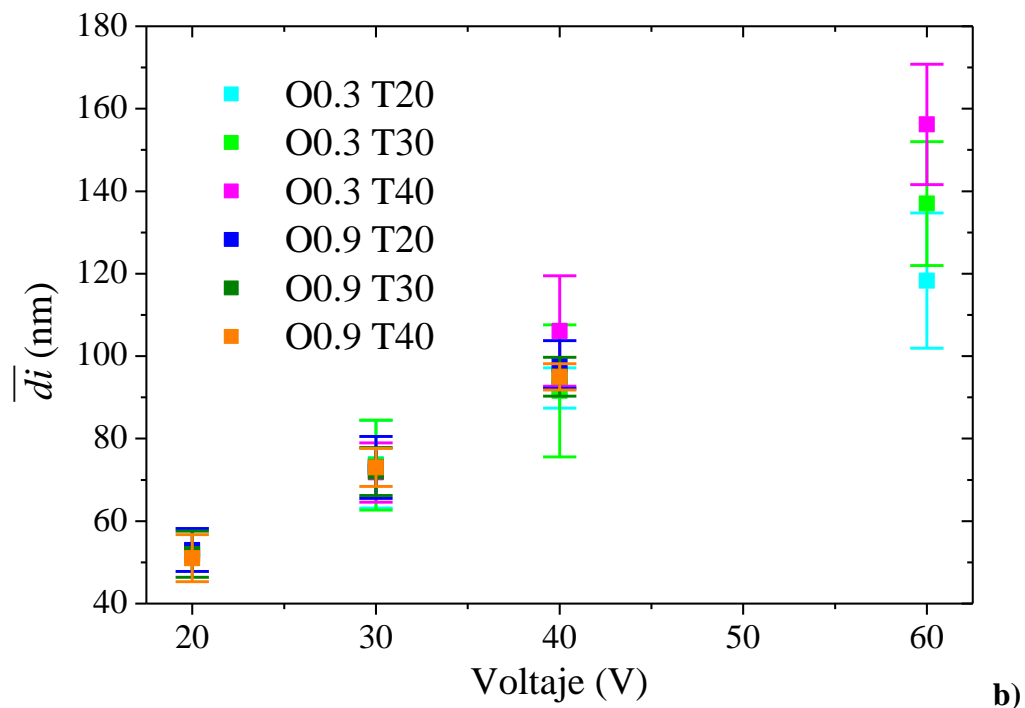
1.2.2. Tamaño de poro

En las Figura 6.4-a se presentan los valores de diámetro de poro promedio (\overline{dp}) y su error asociado en función del voltaje aplicado, la temperatura del electrolito y la

concentración de ácido oxálico, observándose una mayor uniformidad del \overline{dp} para los recubrimientos obtenidos a 20, 30 y 40 V y una mayor dispersión para las películas de óxido sintetizadas a 60 V, debido a la presencia de poros ramificados (Figura 6.2-c) y los desprendimientos del óxido (Figura 6.2, f e i) causadas por la combinación de un voltaje y temperaturas elevadas. De acuerdo con Sulka [37], temperaturas elevadas del electrolito (igual o superiores a la temperatura ambiente) aceleran la disolución química del óxido, especialmente en soluciones ácidas fuertes.

En general, la Figura 6.4-a muestra un incremento de \overline{dp} al aumentar el voltaje aplicado [21, 26, 37] y la temperatura de la solución [5, 25], observándose un efecto sinérgico de estas variables sobre \overline{dp} . Esto podría deberse a un incremento de la disolución del óxido asistida por campo eléctrico y favorecida por una mayor solubilidad del óxido a temperaturas elevadas [37]. De esta manera, las mayores diferencias en el diámetro de poro se aprecian a 60 V y a 40 °C.





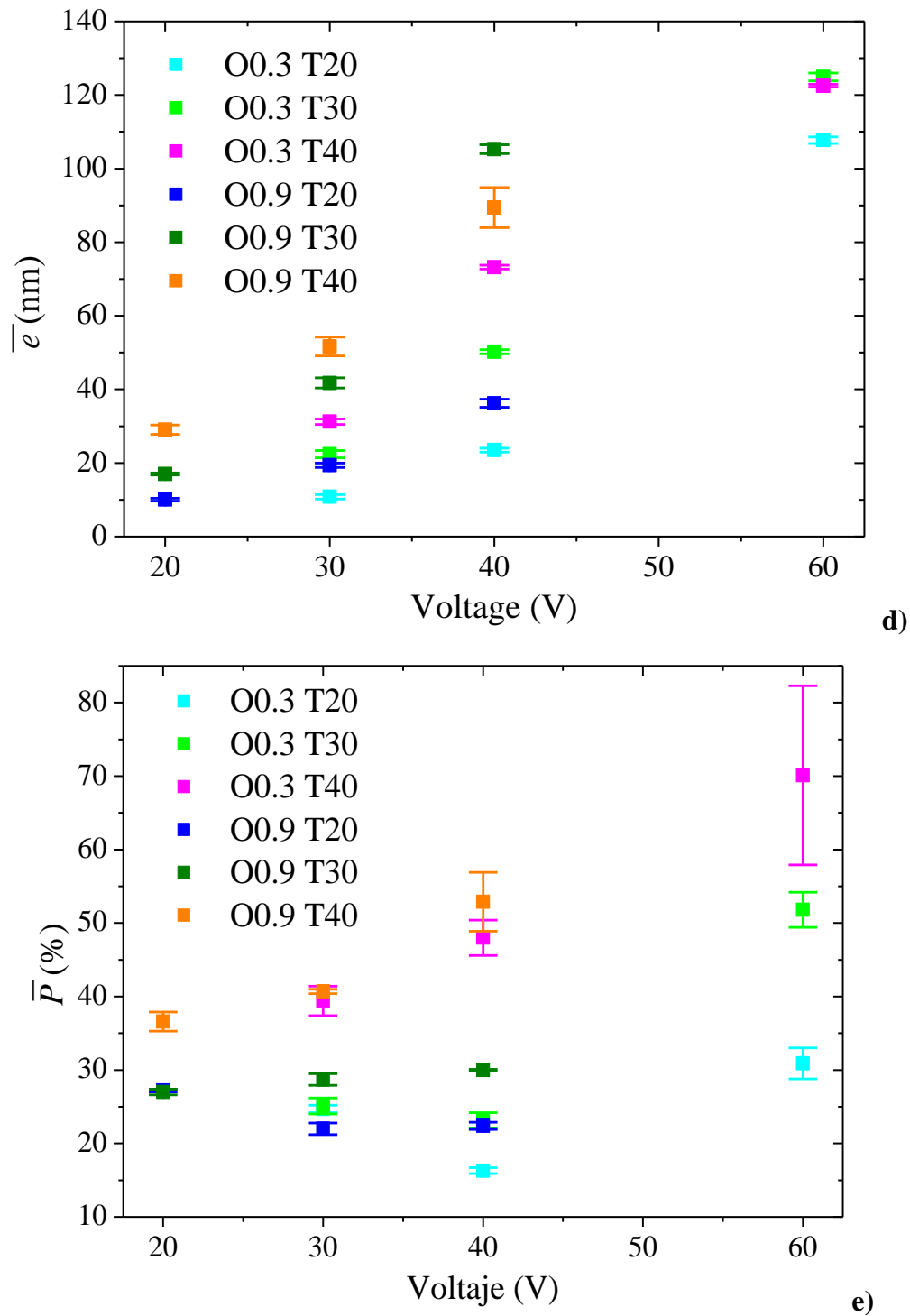


Figura 6.4. Variación del diámetro de poro promedio (a), de la distancia interporo promedio (b), de la densidad de poro promedio (c), del espesor promedio (d) y de la porosidad promedio (e) de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anodizadas en ácido oxálico en función de la concentración y temperatura del electrolito y del voltaje (Adaptado de [36]).

Por otra parte, el efecto de la concentración de ácido oxálico sobre \bar{dp} fue poco significativo a 30 y 40 V y a 20, 30 y 40 °C evidenciado por la superposición de las barras de

error en la Figura 3-a, aunque los valores promedios muestren una leve disminución del \overline{dp} con el aumento de la concentración de 0.3 a 0.9 M. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Bai et al. [9], quienes observaron un efecto poco significativo de la concentración de ácido oxálico sobre el tamaño de poro, para las concentraciones 0.2 y 0.5 M, a 5-15°C y 40-60 V.

Estos resultados justifican la selección de modelos de ajuste para \overline{dp} detallados en la Tabla 6.1.

El mejor ajuste por regresión no lineal para estimar la respuesta del \overline{dp} en función de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (3) de la Tabla 6.1, y explica el 91% de la variabilidad ($\overline{R}^2 = 0.91$) en el \overline{dp} , mientras que la ecuación (1) y (2) presentaron un \overline{R}^2 igual a 0.75 y 0.91 respectivamente. Si bien, las ecuaciones (2) y (3) presentaron iguales valores de \overline{R}^2 , el efecto de la concentración de oxálico sobre \overline{dp} no fue estadísticamente significativa con un 95% de confianza, de manera que, su eliminación en el modelo matemático no produjo cambios importantes de ajuste.

La ecuación (3.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 3, con $t = -0.65$ nm/°C, $v = 0.35$ nm/V y $tv = 0.06$ nm/°C V, demuestra el efecto de la temperatura y el voltaje de anodización, así como la interacción de estas variables sobre \overline{dp} , en concordancia con lo observado en la Figura 3-a. Sulka y Stepniowski [26] afirman que la relación entre el \overline{dp} y el voltaje de anodización se aproxima a una relación directamente proporcional dependiente a su vez de la temperatura. Esa dependencia puede explicarse explícitamente a través de la ecuación (3.1) en el rango de aplicación de 20-40 °C, 20-60 V y 0.3-0.9 M de ácido oxálico. Asimismo, puede apreciarse en esta ecuación que los mayores valores de \overline{dp} dependen fuertemente del aumento del voltaje (segundo término de la ecuación 3.1) y del incremento de la temperatura (interacción T*V en el tercer término de la ecuación 3.1, que compensa el primer término con signo negativo).

$$\overline{dp} = -0.65 * T + 0.35 * V + 0.06 * T * V \quad \overline{R}^2 = 0.91 \quad (3.1)$$

1.2.3. Distancia interporo

Los valores medios de la distancia de interporo (\overline{di}) y su error asociado en función del voltaje aplicado, la concentración de ácido oxálico y la temperatura de la solución

electrolítica, se presentan en la Figura 6.4-b. En general, puede apreciarse un aumento de \bar{d}_i a medida que se incrementa el voltaje, alcanzándose los valores más altos a 60 V ($\bar{d}_i = 156 \text{ nm}$) y los valores más bajos a 20 V ($\bar{d}_i = 46 \text{ nm}$), siendo insignificante el efecto de la temperatura y la concentración de ácido oxálico sobre \bar{d}_i . De manera similar, Hwang *et al.* [28] encontraron que la distancia de interporo es independiente de la temperatura del electrolito para la anodización llevada a cabo en ácido oxálico 0.3 M a temperaturas inferiores a 30 °C. Sin embargo, a altos voltajes de anodización el efecto de la temperatura sobre \bar{d}_i se vuelve más importante, como ocurre a 60 V, al observarse una mayor dispersión en los valores de \bar{d}_i en la Figura 6.4-b.

En correspondencia con estos resultados experimentales, el mejor ajuste por regresión no lineal para predecir la distancia de interporo en función de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (7) de la Tabla 6.1, y explica el 97% de la variabilidad en \bar{d}_i ($\bar{R}^2 = 0.97$), mientras que las ecuaciones (6) y (6) presentaron \bar{R}^2 iguales a 0.95 y 0.96 respectivamente. Aunque los valores de \bar{R}^2 de las ecuaciones (6), (6) y (7) están próximos entre sí, el efecto de la concentración de ácido oxálico y la temperatura del electrolito pueden eliminarse del modelo con un 95% de confianza.

El análisis de la ecuación (7.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 7, con $v = 2.00 \text{ nm/V}$ y $t_v = 0.01 \text{ nm/}^\circ\text{C V}$, demuestra el efecto del voltaje de anodización y de la interacción entre la temperatura y el voltaje sobre \bar{d}_i , en concordancia con lo observado en la Figura 6.4-b.

$$\bar{d}_i = 2.00 * V + 0.01 * T * V \quad \bar{R}^2 = 0.97 \quad (7.1)$$

1.2.4. Densidad de poro

En las Figura 6.4-c, se presentan los valores medios de densidad de poro ($\bar{\rho}$) y su error asociado en función del voltaje aplicado, la temperatura del electrolito y la concentración de ácido oxálico, observándose una disminución de la densidad de poro promedio con el aumento del voltaje, consecuentemente a los aumentos en \bar{d}_p y \bar{d}_i . Asimismo, el efecto de la temperatura sobre la densidad de poro se hace significativo a los 60 V, disminuyendo la cantidad de poros con el incremento de la temperatura, en concordancia con los resultados

obtenidos por Bocchetta et al. [39], para la anodización en ácido oxálico 0.15 M a 70 V y en el rango de temperaturas -1-16 °C.

Por otra parte, puede apreciarse en la Figura 6.4-c que $\bar{\rho}$ aumenta levemente con la concentración del electrolito a 30 y 40 V, obteniéndose los mayores valores de $\bar{\rho}$ en ácido oxálico 0.9 M. Si bien, se ha observado que $\overline{d_p}$ y $\overline{d_i}$ son independientes de la concentración de ácido oxálico, la dependencia de $\bar{\rho}$ con la concentración del electrolito podría explicarse considerando el ordenamiento de la película de óxido. En este sentido, un mayor ordenamiento de la matriz porosa reduce las imperfecciones de la disposición de los poros, incrementándose el número de poros por unidad de área.

El mejor ajuste por regresión no lineal para predecir la densidad de poro en función de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (10) de la Tabla 6.1, y explica el 98% de la variabilidad en $\bar{\rho}$ ($\bar{R}^2 = 0.98$). Aunque la ecuación (9) presentó el mismo \bar{R}^2 que la ecuación (10), el parámetro de ajuste que multiplica a la variable temperatura resultó ser positivo en el ajuste por regresión lineal, y este resultado no se condice con lo observado experimentalmente.

El análisis de la ecuación (10.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 9, con $c = 3.93 * 10^9$ poros/cm² M y $v_2 = 1.41 * 10^{14}$ poros V²/cm², demuestra el efecto de la concentración de ácido oxálico y el voltaje de anodización. Así, los mayores valores de $\bar{\rho}$ se obtienen con los valores más altos de concentración y los menores valores de voltaje.

$$\bar{\rho} = 3.93 * 10^9 * C + \frac{1.41 * 10^{14}}{v^2} \quad \bar{R}^2 = 0.98 \quad (10.1)$$

1.2.5. Espesor

Los valores medios de espesor (\bar{e}) y su error asociado en función de la concentración de ácido oxálico, el voltaje aplicado y la temperatura de la solución electrolítica, se presentan en la Figura 6.4-d. En la Figura 6.5 se muestran micrografías ópticas de la vista transversal de las películas O0.3 T30 V60 (a) y O0.9 T20 V30 (b), identificándose con flechas blancas el espesor de la película de óxido.

En la Figura 6.4-d se observa un aumento del espesor con la concentración y la temperatura del electrolito y con el voltaje de anodización, en concordancia con los resultados obtenidos por Sulka [37], Belwalkar et al. [21] y Kashi et al. [23]. Así, para la síntesis de películas anódicas nanoestructuradas a 30 V en ácido oxálico 0.3 M se obtienen \bar{e} de 11, 24 y

108 μm si varía la temperatura de solución en 20, 30 y 40 $^\circ\text{C}$ respectivamente. De manera similar, para las películas obtenidas a 30 $^\circ\text{C}$ en ácido oxálico 0.3 M se observó un incremento del espesor de 22, 50 y 125 μm al variar el voltaje aplicado en 30, 40 y 60 V. Un caso particular ocurre a 60 V y 40 $^\circ\text{C}$, obteniéndose un \bar{e} de 122 μm cercano al obtenido a 60 V y 30 $^\circ\text{C}$ debido a la excesiva disolución del óxido a mayor temperatura. De manera similar, los espesores de los recubrimientos nanoestructurados obtenidos en ácido oxálico 0,9 M aumentaron con el voltaje de anodización y la temperatura del electrolito, aunque a 40 V y 40 $^\circ\text{C}$ el espesor medido fue menor al obtenido a 30 V y 40 $^\circ\text{C}$ ($\bar{e} = 105 \mu\text{m}$). Además, en la Figura 6.4-d se observa que el espesor de las películas de óxido se incrementó notablemente con la concentración del electrolito, obteniéndose diferencias de 10 μm o superiores al incrementarse la temperatura del electrolito y el voltaje.

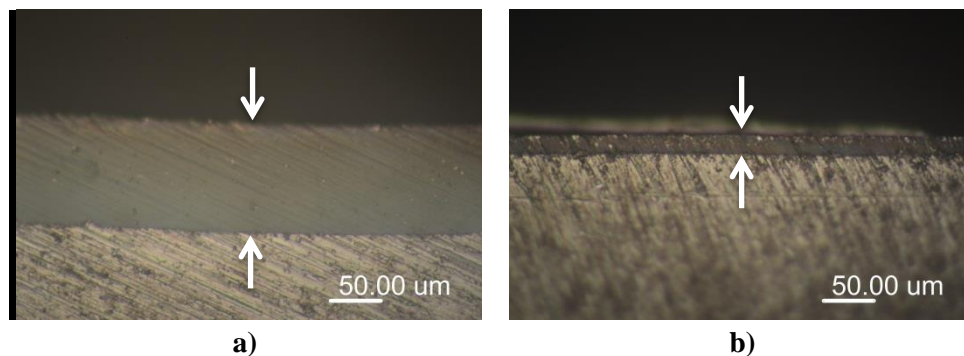


Figura 6.5. Micrografías ópticas de los espesores de las películas de OAA: O0.3 T30 V60(a) y O0.9 T20 V30 (b) [36].

Belwalkar et al. [21] reportaron que el espesor de la película de óxido depende del equilibrio dinámico entre la oxidación (dependiendo de la concentración de ácido y la disponibilidad de iones de oxígeno) y la disolución del óxido (dependiendo del voltaje y la temperatura de la solución). Los resultados presentados en este trabajo coinciden con esta teoría e indican que para cada concentración de electrolito existe una combinación de un voltaje y una temperatura, que durante el proceso de oxidación anódica favorecen la disolución del óxido de aluminio y consecuentemente limitan el crecimiento longitudinal de los poros. Para la concentración de ácido oxálico 0.3 M, la combinación de voltaje y temperatura elevada se define a 40 $^\circ\text{C}$ -60 V, mientras que en ácido oxálico 0.9 M, ocurre a 40 $^\circ\text{C}$ -40 V, debido a que mayores concentraciones del electrolito aumentan la conductividad iónica y mejora la disolución del óxido asistida por campo eléctrico en la interfaz óxido-

electrolito [37]. Esto explicaría por qué se obtienen menores espesores a esas combinaciones de temperatura y voltaje, mientras que para las demás condiciones de anodización se observa un aumento del espesor con el incremento de ambas variables.

El mejor ajuste por regresión no lineal para estimar el espesor en función de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (12) de la Tabla 6.1, y explica el 82% de la variabilidad en \bar{e} ($\bar{R}^2 = 0.82$), mientras que la ecuación (11) presentó un $\bar{R}^2 = 0.60$.

La ecuación (12.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 12, con $c = 25.48 \mu\text{m/M}$, $t = -2.08 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, $v = 0.07 \mu\text{m/V}$, $tv = 0.09 \mu\text{m}/^\circ\text{C V}$, demuestra el efecto de la concentración de ácido oxálico, la temperatura, el voltaje de anodización y de la interacción entre la temperatura y el voltaje sobre el espesor de la película de óxido, en concordancia con lo observado en la Figura 6.4-d.

$$\bar{e} = 25.48 * C - 2.08 * T + 0.07 * V + 0.09 * T * V \quad \bar{R}^2 = 0.82 \quad (12.1)$$

1.2.6. Porosidad

En la Figura 6.4-e se muestra la variación de la porosidad promedio (\bar{P}) de las nanoestructuras con respecto al voltaje, la temperatura y concentración del electrolito. En la mayoría de los casos pudo observarse un aumento de la porosidad con el voltaje de anodización, principalmente para las muestras sintetizadas en ácido oxálico a 0.3 M para todos los niveles de temperatura, y a 30 y 40 °C para las muestras sintetizadas a la concentración 0.9 M. Por otra parte, se observó un incremento de la porosidad con el aumento de la temperatura del electrolito, observándose las mayores diferencias a altas temperaturas y altos voltajes de anodización (40-60 V en ácido oxálico 0.3M y 30-40 V en ácido oxálico 0.9 M). Estos resultados pueden explicarse considerando que a altos voltajes y temperaturas se incrementa la tasa de disolución del óxido, produciéndose poros de mayor tamaño con paredes cada vez más finas, como se observó en la Figura 6.2 y 6.3.

El efecto de la concentración de ácido oxálico sobre \bar{P} se analizó a los voltajes 30 y 40 V, identificándose diferencias no significativas a 40°C y un aumento de \bar{P} a 30 °C con el incremento en la concentración, principalmente. Esta tendencia poco definida respecto del efecto de la concentración sobre la porosidad de la película, podría indicar un mecanismo complejo para la síntesis de nanoestructuras de aluminio que depende de la tasa de crecimiento del óxido (favorecida con el aumento de la concentración del electrolito) y la tasa

de disolución (favorecida con el aumento de la temperatura del electrolito y el voltaje de anodización).

El mejor ajuste por regresión lineal para estimar la porosidad en función de la concentración de ácido oxálico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (15) de la Tabla 6.1, y explica el 93% de la variabilidad en \bar{P} ($\bar{R}^2 = 0.93$). Si bien, la ecuación (14) presentó un \bar{R}^2 mayor que el de la ecuación (15), el signo negativo de la constante que multiplica a la variable concentración no explicaba correctamente el comportamiento observado en la Figura 6.3-e.

La ecuación (15.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 15, con $t = -2.08 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $v = 0.30 \text{ V}^{-1}$, demuestra el efecto de la temperatura y el voltaje de anodización sobre la porosidad de la película de óxido, en concordancia con lo observado en la Figura 6.3-e.

$$\bar{P} = 0.81 * T + 0.30 * V \quad \bar{R}^2 = 0.93 \quad (15.1)$$

En resumen, se observó que la concentración del electrolito influye en la densidad de poros y en el espesor de las películas de OAA, sin embargo no tiene influencia significativa en el diámetro de poro, la distancia de interporo y la porosidad. Por otro lado, la temperatura del electrolito influye en el diámetro de poros, la distancia interporo, el espesor y la porosidad, pero no directamente en la densidad de poros. Finalmente, el voltaje influye en todos los parámetros, solo y combinado con la temperatura del electrolito.

La Tabla 6.3 presenta los resultados de los ajustes de los parámetros morfológicos de acuerdo con las variables de síntesis para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido oxálico. Aunque el objetivo del análisis de regresión fue encontrar una ecuación para \bar{dp} , \bar{di} , $\bar{\rho}$, \bar{e} y \bar{P} , que maximice el valor de \bar{R}^2 , la coherencia entre las predicciones y los resultados experimentales obtenidos fue fundamental en la selección

Tabla 6.3. Resultados de ajustes de los parámetros morfológicos en función de las variables de síntesis (Adaptado de [36]).

Parámetro morfológico	Ecuación de ajuste	c	t	v	v2	tv	\bar{R}^2
\bar{dp}	(1.1)	-26.80	0.80	1.41	-	-	0.75
	(2.1)	-0.34	-0.65	0.35	-	0.06	0.91
	(3.1)	-	-0.65	0.35	-	0.06	0.91

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al₂O₃ mediante Oxidación Anódica en dos pasos

\bar{d}_i	(5.1)	-1.54	0.27	2.23	-	-	0.95
	(6.1)	6.27	-0.16	1.91	-	0.02	0.96
	(7.1)	-	-	2.00	-	0.01	0.96
$\bar{\rho}$	(9.1)	3.08x10 ⁹	2.65x10 ⁷	-	1.40x10 ¹³	-	0.93
	(10.1)	3.93x10 ⁹	-	-	1.41x10 ¹⁴	-	0.98
\bar{e}	(11.1)	-14.80	0.13	1.69	-	-	0.60
	(12.1)	25.48	-2.08	0.07	-	0.09	0.82
\bar{P}	(14.1)	-11.00	1.04	0.28	-	-	0.94
	(15.1)	-	0.81	0.30	-	-	0.93

En el Apéndice VI, se presentan las micrográficas superficiales de las muestras en los distintos pasos del proceso de anodización en ácido oxálico 0.3 M y el análisis composicional por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

En el Apéndice V, se analiza las diferencias entre el 1er y 2do paso de anodización en ácido oxálico 0.3 M a 20°C y 40-60 V.

1.3. Influencia de las variables (C, T y V) durante la síntesis de OAA en ácido sulfúrico - Curvas j vs. tiempo

La Figura 6.6 muestra la variación de la densidad de corriente en función del tiempo registrado durante la anodización en dos pasos en ácido sulfúrico 0.3 M (Figura 6.6-a) y 2 M (Figura 6.6-b) a diferentes temperaturas y voltajes, durante 1 h.

En relación a las curvas anódicas características descritas en la sección 1.1 del Capítulo 5, se identificaron en la Figura 6.6-a, la curva (3) para las condiciones S0.3 T30 V20, la curva (2) para las condiciones S0.3 T30 V15 y la curva (1) para las demás condiciones de síntesis. Para las anodizaciones en ácido sulfúrico 2 M (Figura 6.6-b) se identificó la curva anódica característica (3) con la condición S2 T10 V15 y la curva (2) con las demás condiciones de síntesis.

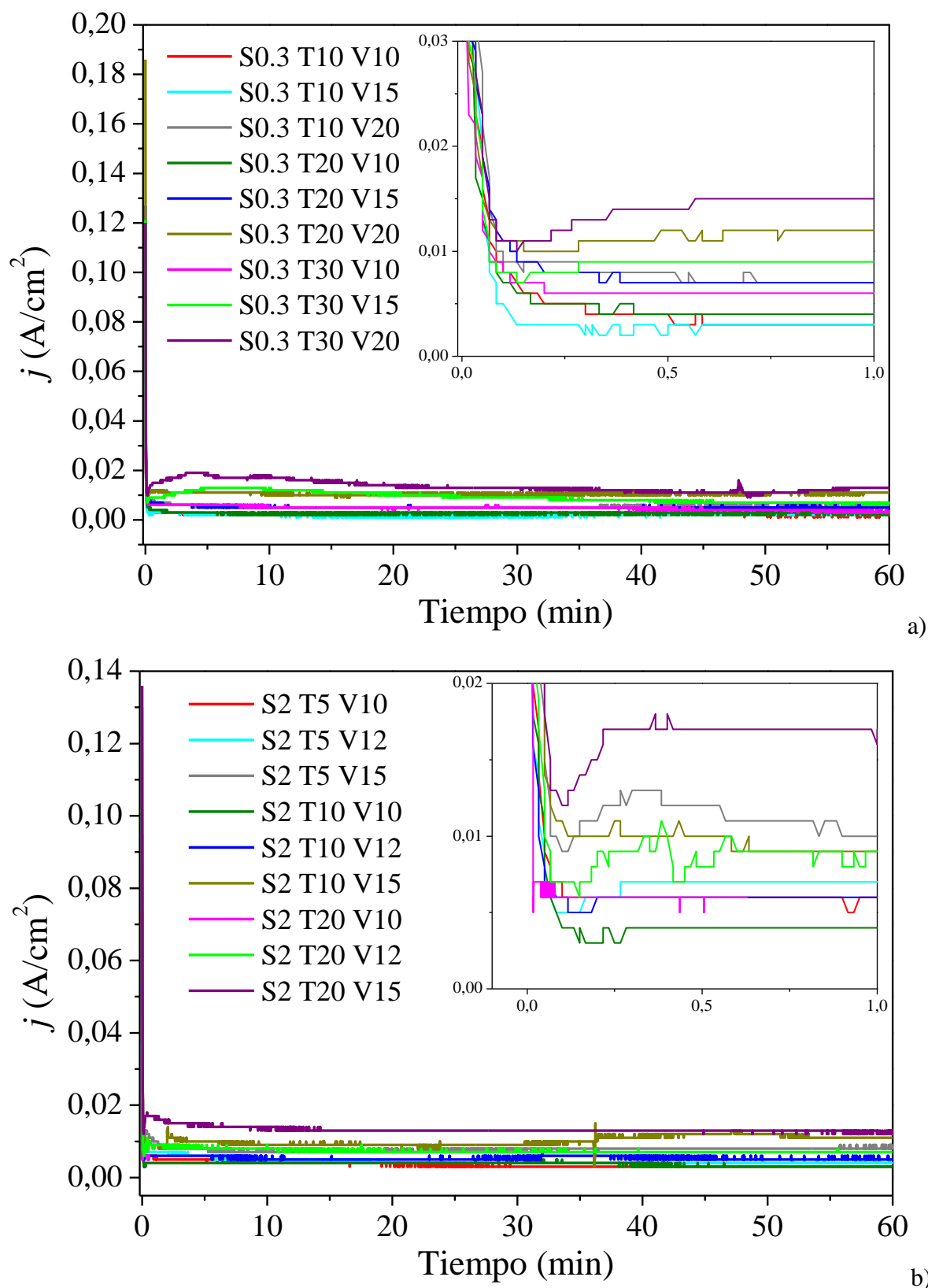


Figura 6.6. Densidad de corriente j vs tiempo registrada durante el segundo paso de anodización del Al 1050 durante 1 h en ácido sulfúrico 0.3 M (a) y 2 M (b) a diferentes voltajes y temperaturas.

Cabe destacar que la curva anódica característica (4), representada en la Figura 5.1-c del Capítulo V estuvo ausente para el rango de temperaturas y voltajes estudiado. Esto se debió a que durante la síntesis anódica en ácido sulfúrico 2 M a 30 °C, 10-20 V y a 20 °C, 20 V (los resultados no se muestran) se observó una disolución excesiva del óxido formado que impidió la anodización completa de la probeta en ausencia de un sistema de enfriamiento adecuado. Por lo tanto, se redujo el rango de temperatura de ensayo y voltaje para las anodizaciones en ácido sulfúrico 2 M.

Del análisis de las curvas j vs tiempo de la Figura 6.6 puede observarse un incremento de los valores de densidad de corriente en todas las etapas del proceso de anodizado con el aumento de la temperatura y el voltaje. Asimismo, las curvas presentaron valores de densidad de corriente similares para ambas concentraciones. Estos resultados se relacionan con las características morfológicas y estructurales que se describen a continuación en la Sección 1.4 del presente Capítulo.

1.4. Influencia de las variables (C, T y V) en la morfología de los recubrimientos sintetizados en ácido sulfúrico

Dependiendo de las condiciones de anodización utilizadas en ácido sulfúrico como electrolito, se obtuvieron recubrimientos nanoporosos de óxido de aluminio con diferente ordenamiento y \overline{dp} entre 15.8 y 34 nm, \overline{dt} entre 28.6 y 56.0 nm, $\overline{\rho}$ entre 1.3×10^{11} y 3.7×10^{10} y \overline{e} entre 3.9 y 58.9 μm . En la Tabla 6.4 se presentan los valores medios de los parámetros morfológicos y el error asociado para cada condición de síntesis anódica.

Tabla 6.4. Valores medios de los parámetros morfológicos de los recubrimientos nanoestructurados de OAA obtenidos en ácido sulfúrico en función de la concentración, la temperatura y el voltaje de anodización.

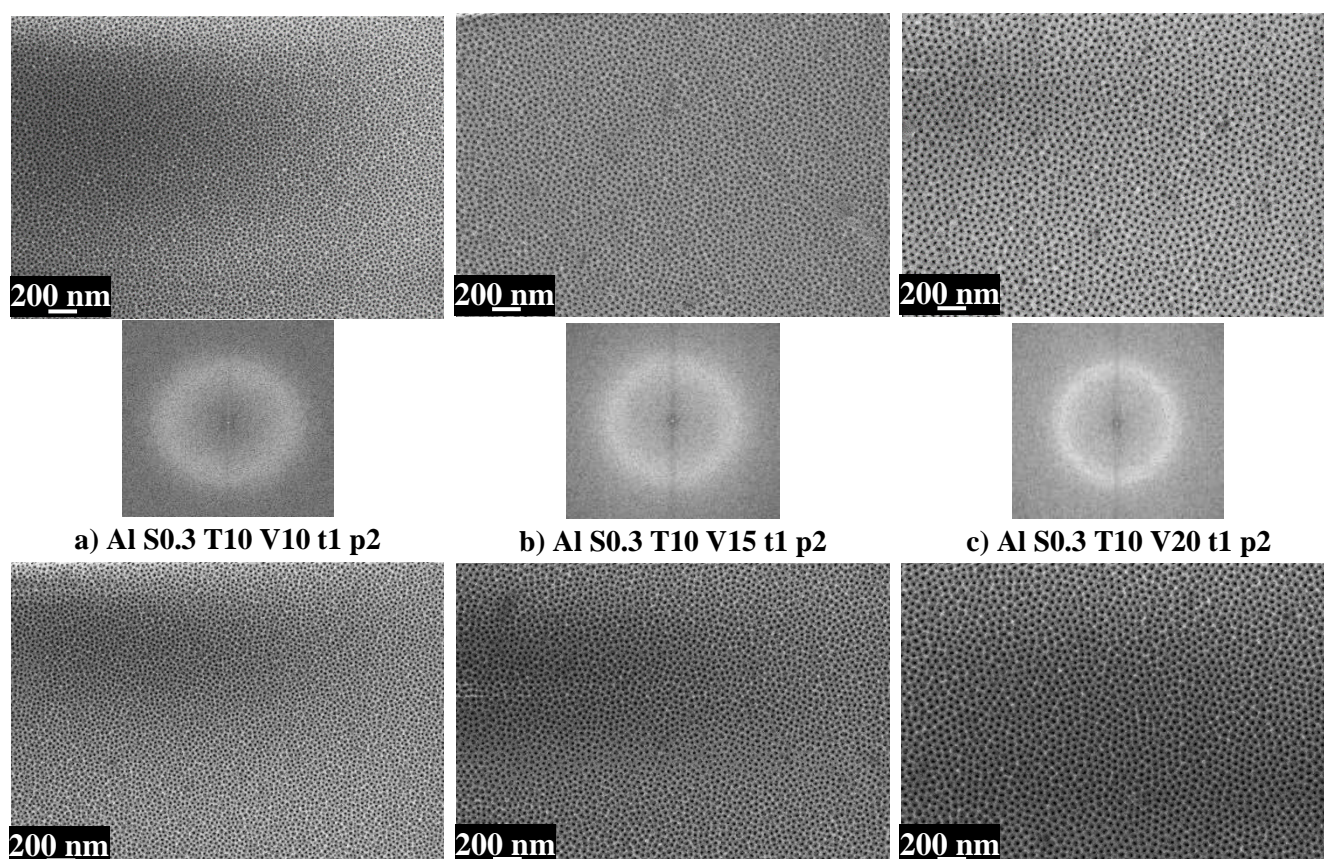
Muestra	\overline{dp} (nm)	\overline{dt} (nm)	$\overline{\rho}$ (poros/cm²)	\overline{e} (μm)	\overline{P} (%)
S0.3 T10 V10	21.0 ± 3.3	29.9 ± 4.4	$1.1 \times 10^{11} \pm 1.2 \times 10^8$	3.9 ± 0.55	28.7 ± 2.0
S0.3 T10 V15	27.8 ± 3.3	40.9 ± 4.2	$6.6 \times 10^{10} \pm 7.7 \times 10^8$	6.4 ± 0.45	26.0 ± 1.8
S0.3 T10 V20	34.0 ± 3.2	56.0 ± 6.2	$4.3 \times 10^{10} \pm 2.1 \times 10^9$	9.6 ± 0.55	29.8 ± 4.5
S0.3 T20 V10	21.4 ± 3.1	29.9 ± 4.4	$1.1 \times 10^{11} \pm 3.7 \times 10^8$	6.0 ± 0.71	26.1 ± 0.3
S0.3 T20 V15	27.3 ± 3.3	42.1 ± 7.0	$6.6 \times 10^{10} \pm 1.4 \times 10^9$	10.3 ± 1.06	23.5 ± 3.1
S0.3 T20 V20	34.2 ± 3.1	51.9 ± 4.7	$4.4 \times 10^{10} \pm 6.7 \times 10^8$	20.0 ± 0.41	27.2 ± 0.6
S0.3 T30 V10	21.2 ± 2.8	31.3 ± 4.4	$1.1 \times 10^{11} \pm 2.0 \times 10^9$	9.1 ± 0.4	34.0 ± 0.5
S0.3 T30 V15	26.3 ± 2.8	42.3 ± 7.5	$6.1 \times 10^{10} \pm 1.4 \times 10^9$	20.6 ± 1.0	32.6 ± 0.4
S0.3 T30 V20	29.7 ± 2.7	49.9 ± 4.7	$4.2 \times 10^{10} \pm 3.1 \times 10^8$	32.3 ± 0.8	27.5 ± 0.2

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al₂O₃ mediante Oxidación Anódica en dos pasos

S2 T5 V10	15.8 ± 2.6	26.5 ± 3.8	1.6x10 ¹¹ ± 1.2 x10 ⁹	5.9 ± 0.2	14.0 ± 0.4
S2 T5 V12	19.9 ± 2.9	30.9 ± 4.6	1.3x10 ¹¹ ± 2.2 x10 ⁸	9.7 ± 0.2	21.0 ± 0.7
S2 T5 V15	20.4 ± 2.2	34.7 ± 5.0	9.2x10 ¹⁰ ± 4.5 x10 ⁸	17.9 ± 0.4	19.9 ± 3.0
S2 T10 V10	18.4 ± 3.3	28.6 ± 5.2	1.5x10 ¹¹ ± 2.1 x10 ⁹	10.2 ± 0.2	16.3 ± 1.7
S2 T10 V12	19.9 ± 2.2	30.2 ± 3.8	1.1x10 ¹¹ ± 3.0 x10 ⁹	15.5 ± 0.1	27.1 ± 0.6
S2 T10 V15	22.4 ± 3.6	35.5 ± 4.4	8.7x10 ¹⁰ ± 1.7 x10 ⁹	22.0 ± 0.7	28.9 ± 0.4
S2 T20 V10	18.2 ± 2.3	28.1 ± 4.1	1.3x10 ¹¹ ± 2.3 x10 ⁹	19.4 ± 0.3	20.3 ± 0.2
S2 T20 V12	17.9 ± 3.1	32.7 ± 4.9	1.2x10 ¹¹ ± 2.9 x10 ⁹	26.8 ± 0.4	21.6 ± 0.4
S2 T20 V15	23.2 ± 2.4	37.2 ± 4.7	8.6x10 ¹⁰ ± 2.5 x10 ⁸	58.9 ± 0.3	25.7 ± 2.6

1.4.1. Ordenamiento de la película de OAA

En la Figura 6.7 y 6.8 se presentan las imágenes MEB de los recubrimientos nanoestructurados de óxido obtenidos por oxidación anódica de Al 1050 en solución de ácido sulfúrico 0.3 y 2 M, respectivamente, a diferentes temperaturas y voltajes. En cada caso, debajo de las micrografías se presentan las respectivas TRF.



a) Al S0.3 T10 V10 t1 p2

b) Al S0.3 T10 V15 t1 p2

c) Al S0.3 T10 V20 t1 p2

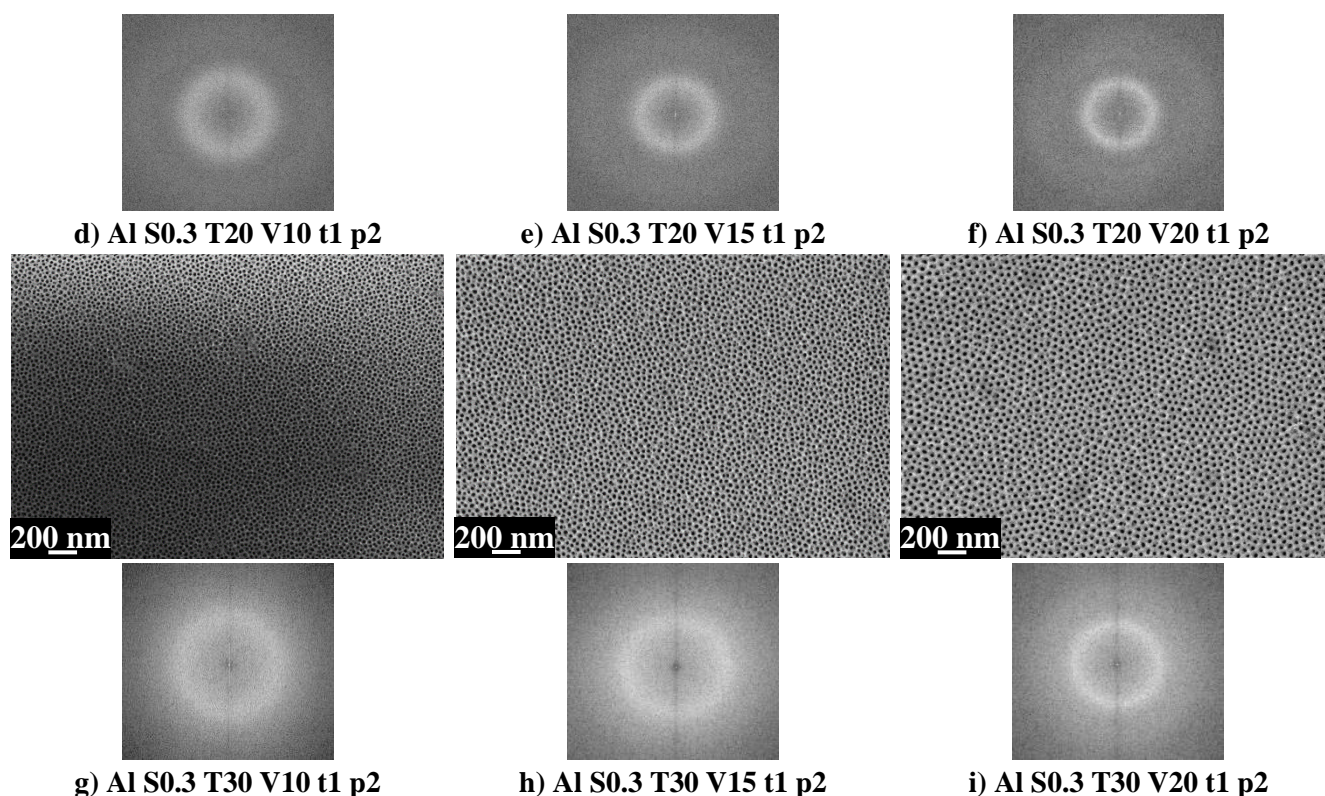


Figura 6.7. Imágenes MEB con sus Transformadas Rápidas de Fourier de las películas nanoestructuradas de óxido de Al 1050 obtenidas en ácido sulfúrico 0.3 M y a diferentes temperaturas y voltajes de anodización.

Puede observarse que las muestras sintetizadas en ácido sulfúrico 0.3 M a 10, 15 y 20 V mostraron una leve disminución en el ordenamiento de la matriz porosa a medida que se incrementa la temperatura de síntesis en 10, 20 y 30 V. En general, se observa un patrón con forma de disco difuso (Figura 6.7 a, b y c) cada vez más amplio (Figura 6.7 g, h e i), indicando que no hay una tendencia aditiva de las configuraciones de poro periódicas y resultando en un pobre ordenamiento. Esto podría explicarse, considerando que temperaturas elevadas del electrolito incrementan la tasa de crecimiento del óxido y en consecuencia, disminuye el tiempo requerido para el proceso de auto-organización de la matriz porosa [2].

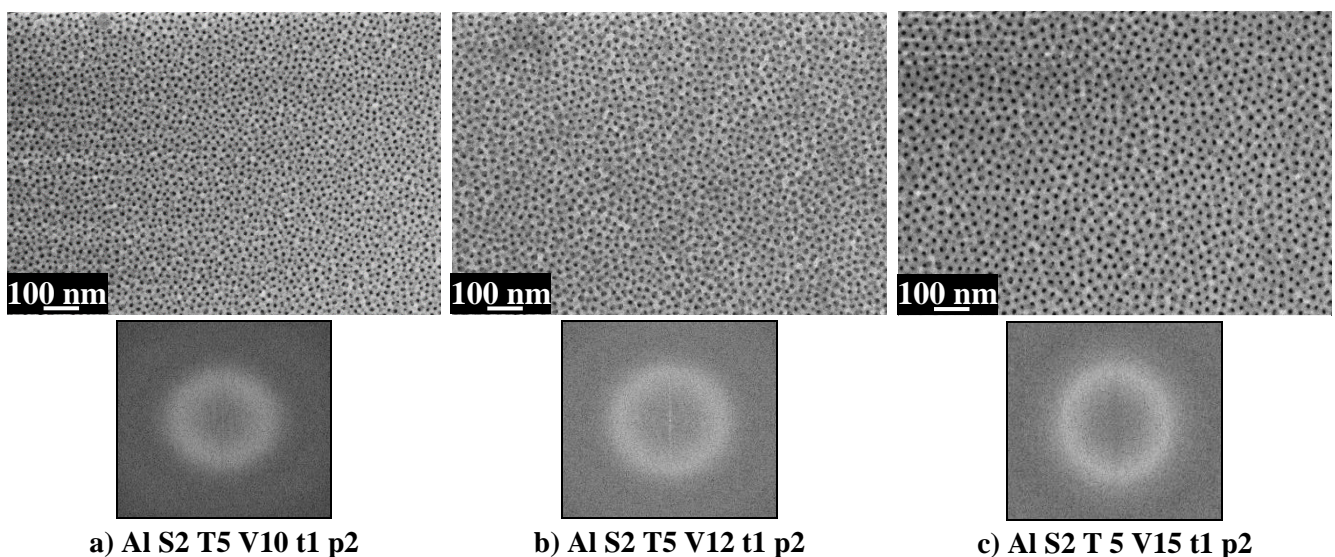
Por otra parte, para las diferentes temperaturas del electrolito se observó un leve incremento en el ordenamiento de la matriz de poros a medida que aumenta el voltaje de anodización. Evidencia de ello es la transformación del patrón TRF con forma de disco difuso, observado en las películas sintetizadas con los niveles más bajos de temperatura y voltaje (Figura 6.7 a, d y g), hacia un patrón TRF más nítido y definido, aproximándose a la forma de anillo (Figura 6.7 c, f e i). Este resultado coincide con lo observado por Sulka [37],

quien identificó mejoras en el ordenamiento de los poros con el incremento del voltaje para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido sulfúrico.

El mejor ordenamiento de las películas de OAA sintetizadas con dos pasos de anodización en ácido sulfúrico 0,3 M, durante 1 h y a diferentes temperaturas y voltajes se obtuvo a 10 °C y 20 V (Figura 6.7 c), siendo un ordenamiento no ideal y de corto alcance por unidad de superficie.

En relación a la síntesis de películas de OAA a partir de aluminio puro y en ácido sulfúrico 0.3 M, varios autores han definido como régimen de auto-ordenamiento 10 °C y 25 V para el rango experimental 10-25 V y con una duración del proceso de anodización de varios días [37, 40, 41].

Tal como se indicó en la Sección 1.3, estudios preliminares mostraron dificultades en el proceso de anodización en ácido sulfúrico a voltajes superiores a los 20 V y altas temperaturas, ocurriendo la disolución de la capa de óxido en ausencia de un sistema de enfriamiento adecuado. Es por ello, que en la presente tesis no se trabajó con un rango mayor de voltaje de síntesis (25 V), atendiendo a los niveles de concentración y temperatura del electrolito fijado. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura 5.7 presentan la misma tendencia que los obtenidos por [37, 40, 41], teniendo en cuenta que obtuvieron sus resultados utilizando aluminio de alta pureza (versus la aleación Al 1050) y un tiempo de anodización de varios días (versus 1 h de anodización).



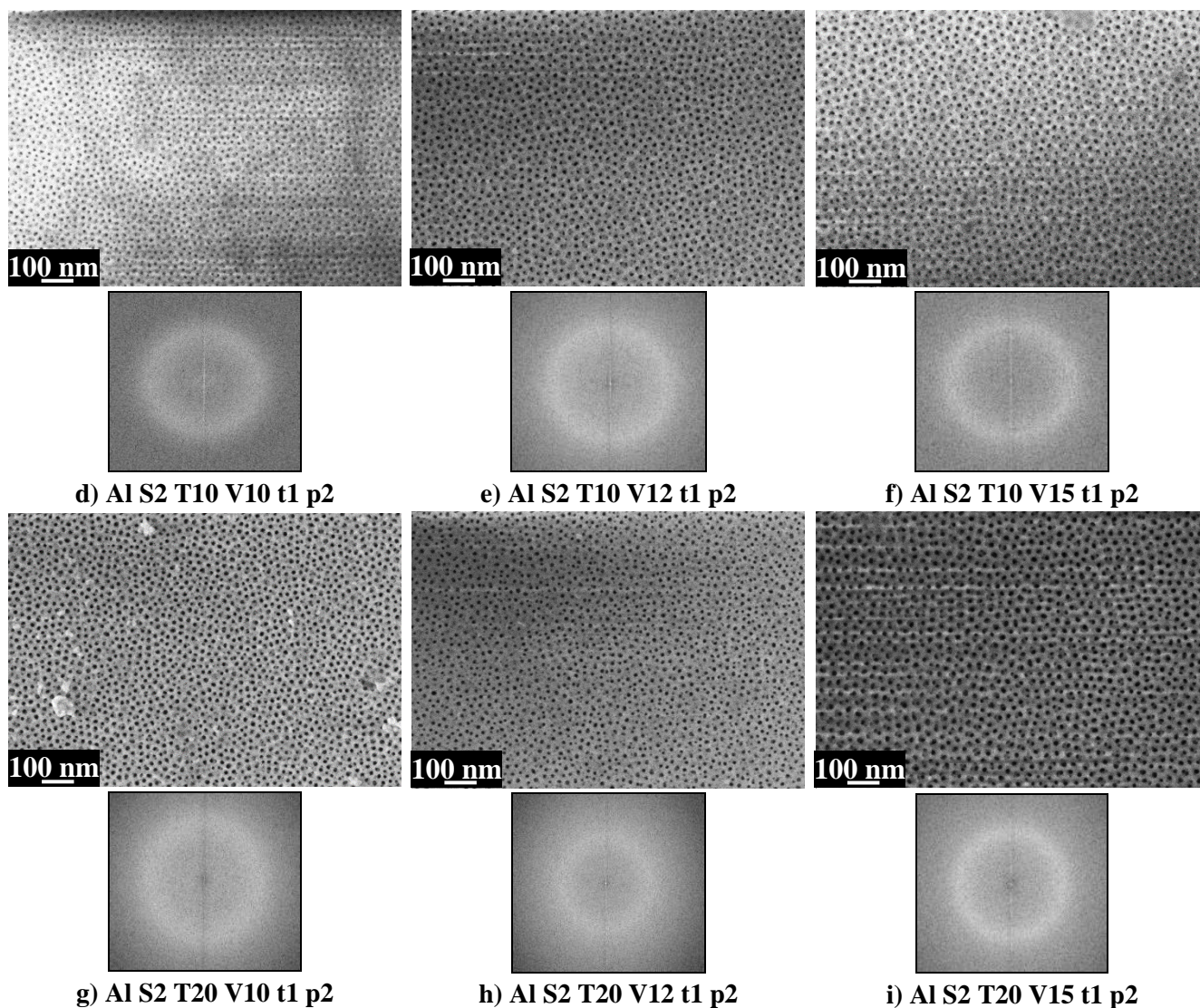


Figura 6.8. Imágenes MEB con sus Transformadas Rápidas de Fourier de las películas nanoestructuradas de óxido de Al 1050 obtenidas en ácido sulfúrico 2 M y a diferentes temperaturas y voltajes de anodización.

Como puede apreciarse en la Figura 6.8, la variación en el grado de ordenamiento de la matriz de poros de las muestras anodizadas en ácido sulfúrico 2 M con respecto a la temperatura y el voltaje, presentó un comportamiento similar que las anodizadas en ácido sulfúrico 0.3 M.

En este caso, el uso de diferentes niveles de temperatura del electrolito (5, 10 y 20 °C), en relación a los niveles de temperatura utilizados en los experimentos realizados en ácido sulfúrico 0.3 M (10, 20 y 30 °C), se justifica por la disolución excesiva del óxido generada a altas temperaturas y en combinación de altos voltajes (cerca de los 15 V en ácido sulfúrico

2 M). Esto demuestra que a mayor concentración de ácido sulfúrico, mayor es la tasa de crecimiento del óxido y el calor generado durante la reacción, por lo tanto los niveles de experimentación se ven limitados sin el uso de un sistema de enfriamiento que elimine eficazmente el exceso de calor.

Puede observarse en la Figura 6.8 una disminución y un leve aumento en el grado de ordenamiento de la matriz porosa con el incremento de la temperatura y el voltaje, respectivamente. Por ejemplo, a 5 °C y 10 V (Figura 6.8 a) el patrón TRF presenta la forma de un disco difuso que se amplía con el incremento de la temperatura y se vuelve cada vez menos definido (Figura 6.8 g). Asimismo, este patrón TRF (Figura 6.8 a) se vuelve más nítido con el incremento del voltaje de anodización (Figura 6.8 c). Por lo tanto, el mejor ordenamiento de las películas de OAA sintetizadas con dos pasos de anodización en ácido sulfúrico 2 M, durante 1 h y a diferentes temperaturas y voltajes se obtuvo a 5 °C y 20 V (Figura 6.8 c).

Si se comparan las TRF de las imágenes MEB de las muestras anodizadas a 10 °C y 20 V en ácido sulfúrico 0.3 M con las muestras anodizadas a 5° C y 20 V en ácido sulfúrico 2 M, puede observarse una patrón más intenso en el primer caso, indicando un mayor orden, sin embargo en ambos casos se obtuvo un arreglo de poros no ideal para el área de análisis de 3 μm².

1.4.2. Tamaño de poro

En la Figura 6.9-a se presenta la variación del diámetro de poro promedio de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio en función del voltaje, la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura. Puede observarse una variación no significativa del \overline{dp} con la temperatura del electrolito para las muestras anodizadas en ácido sulfúrico 0.3 M a voltaje constante, obteniéndose \overline{dp} alrededor de los 21, 27 y 32 nm a 10, 15 y 20 V, respectivamente. Por otra parte, se observa un aumento del diámetro de poro promedio con el incremento en el voltaje de anodización, encontrándose diferencias significativas para los \overline{dp} obtenidos a 10 y 20 V, teniendo en cuenta la separación de las barras de error de cada medición.

En el caso de las películas de OAA sintetizadas a diferentes temperaturas y voltajes en ácido sulfúrico 2 M, no se observaron diferencias significativas en los \overline{dp} , debido a la superposición de las barras de error. Sin embargo, puede apreciarse en la Figura 6.9-a una tendencia de aumento del diámetro de poro promedio con el voltaje de síntesis.

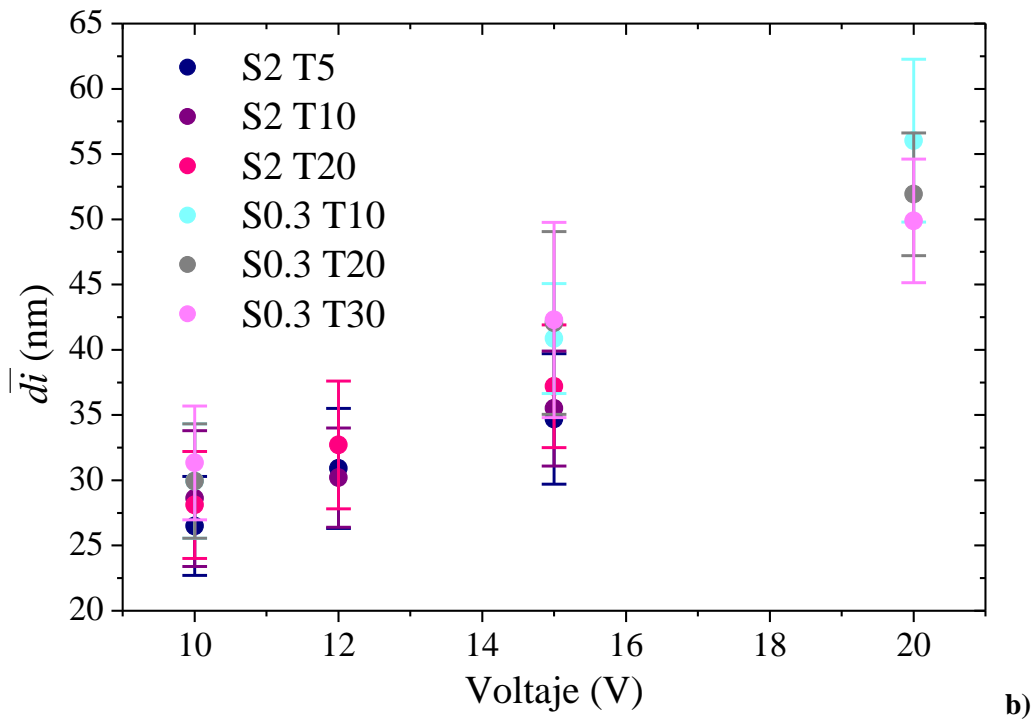
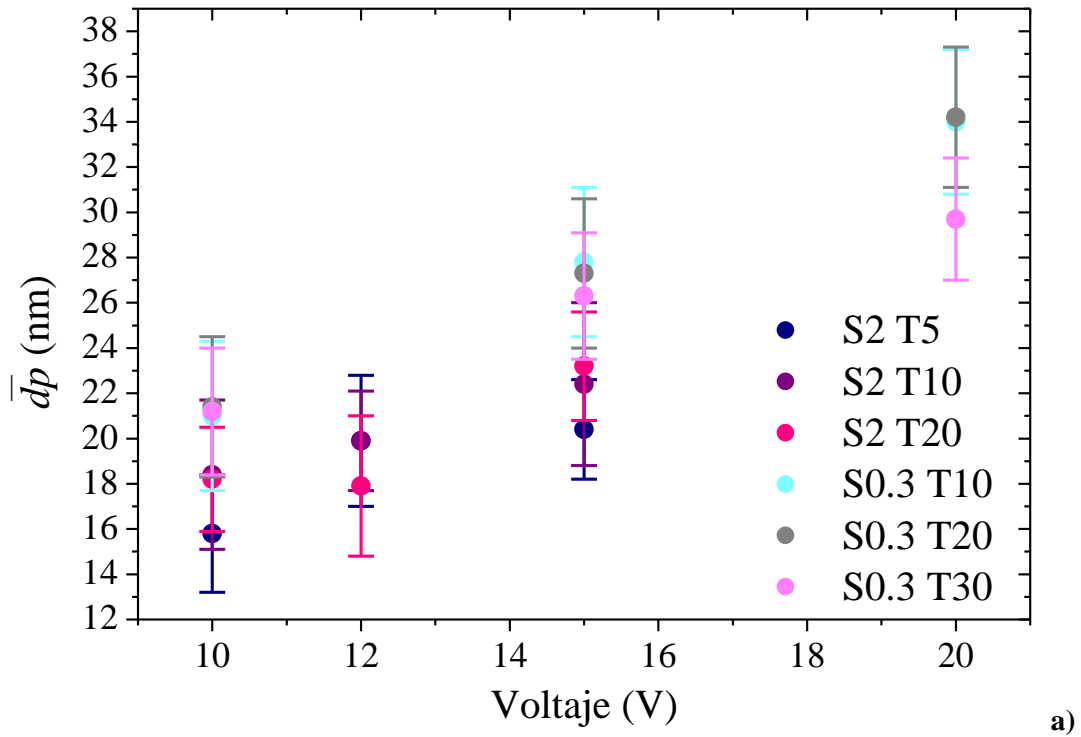
La variación del diámetro de poro con la concentración del electrolito fue poco significativa en el rango de niveles estudiados, aunque puede apreciarse en la Figura 6.9-a una leve disminución de \overline{dp} con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico de 0.3 a 2 M.

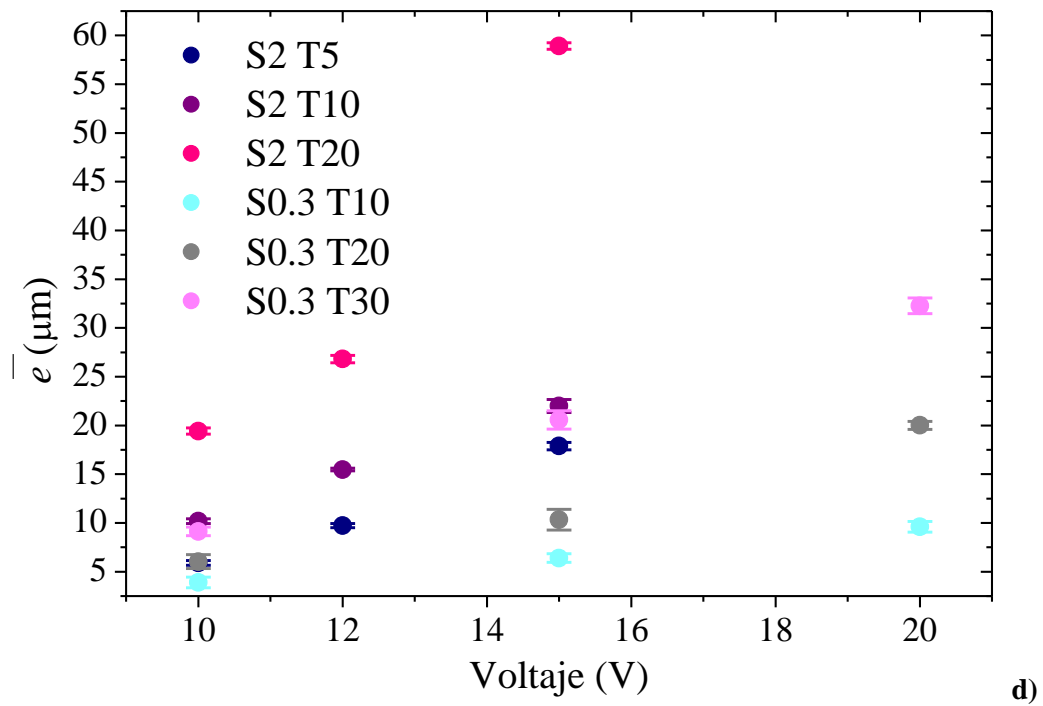
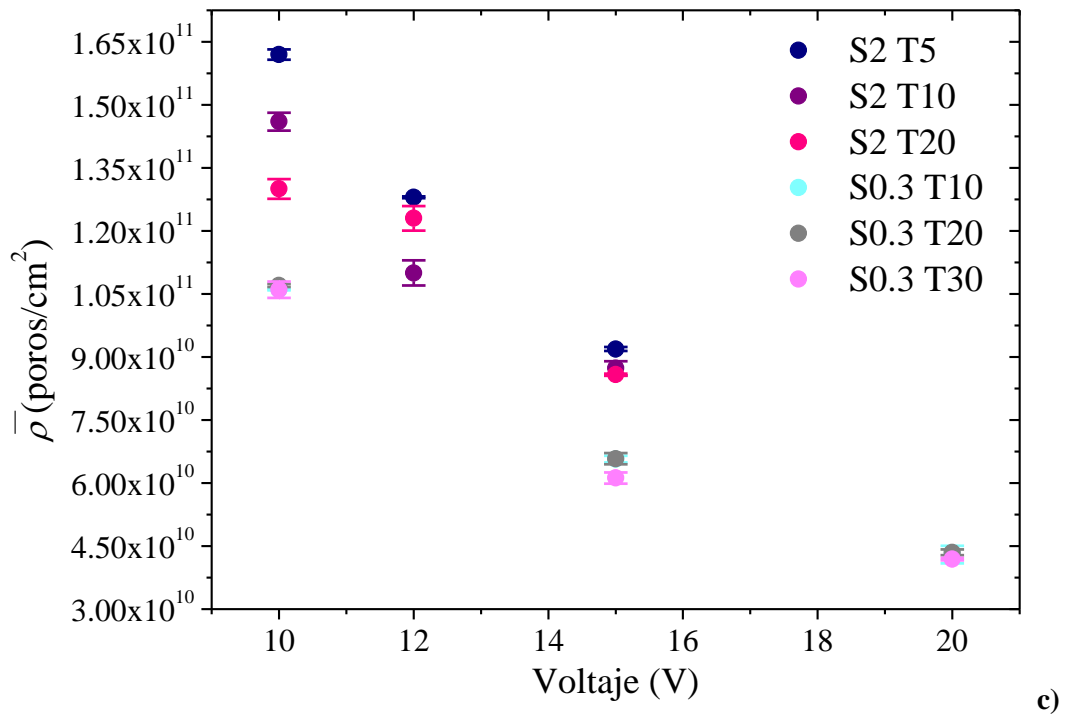
Estos resultados coinciden con los aportes de [42-44] quienes han encontrado una dependencia directamente proporcional del diámetro de poro con el voltaje de síntesis para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido sulfúrico, independientemente de la temperatura y concentración del electrolito.

El mejor ajuste por regresión lineal para estimar la respuesta del \overline{dp} en función de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización para el rango de niveles experimentales evaluado se expresa en la ecuación (4) de la Tabla 6.1, y explica el 99% de la variabilidad ($\overline{R}^2 = 0.99$) en el \overline{dp} . Si bien, la ecuación (1) de la Tabla 6.1 arrojó un valor superior de \overline{R}^2 , los efectos de la concentración y la temperatura del ácido sulfúrico sobre \overline{dp} no fueron estadísticamente significativos con un 95% de confianza, de manera que su eliminación en el modelo matemático no produjo cambios importantes de ajuste.

La ecuación (4.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 4, con $v = 0.68$ nm/V, demuestra el efecto del voltaje de anodización sobre \overline{dp} , en concordancia con lo observado en la Figura 6.7-a. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Sulka y Stepniowski [26], siendo la variación del \overline{dp} directamente proporcional con el voltaje de anodización para las muestras anodizadas en ácido sulfúrico 0.3 y 2 M, a temperatura entre 5-30 °C y voltaje entre 10-20 V.

$$\overline{dp} = 0.68 * V \quad \overline{R}^2 = 0.99 \quad (4.1)$$





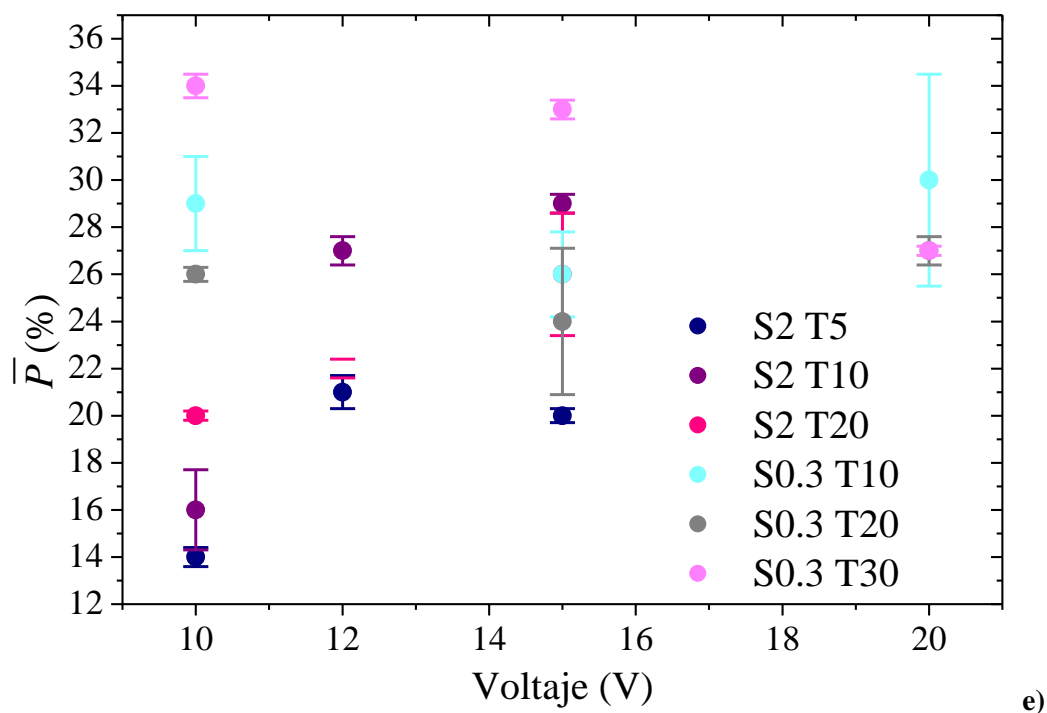


Figura 6.9. Variación del diámetro de poro promedio (a), de la distancia interporo promedio (b), de la densidad de poro promedio (c), del espesor promedio (d) y de la porosidad promedio (e) de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anodizadas en ácido sulfúrico en función de la concentración y temperatura del electrolito y del voltaje.

1.4.3. Distancia interporo

Los valores medios de la distancia de interporo (\bar{d}_i) y su error asociado en función del voltaje aplicado, la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura de la solución electrolítica, se presentan en la Figura 6.9-b. En general, puede apreciarse que la variación de la concentración de ácido sulfúrico y de la temperatura del electrolito no tiene un efecto significativo sobre \bar{d}_i para el rango de niveles experimentales evaluados, debido a la superposición de las barras de error. La gran dispersión de los datos de \bar{d}_i que se refleja en el error de la medición está relacionada con la heterogeneidad de la película de OAA, obtenida a partir de Al 1050.

En la Figura 6.9-b se observa una variación de la distancia de interporo directamente proporcional al voltaje de anodización, obteniéndose una \bar{d}_i cercana a 28 nm para las muestras sintetizadas a 10 V y de 52 nm para las muestras sintetizadas a 20 V,

independientemente de la concentración y temperatura de ácido sulfúrico empleado en la anodización.

En correspondencia con estos resultados experimentales, el mejor ajuste por regresión lineal para predecir la distancia de interporo en función de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (8) de la Tabla 6.1, y explica el 99% de la variabilidad en \bar{d}_i ($\bar{R}^2 = 0.99$). Aunque los valores de \bar{R}^2 de las ecuaciones (5) y (8) están próximos entre sí, el efecto de la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura del electrolito pueden eliminarse del modelo con un 95% de confianza.

El análisis de la ecuación (8.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 8, con $v = 2.66 \text{ nm/V}$, demuestra el aumento \bar{d}_i con el incremento del voltaje de anodización, en concordancia con lo observado en la Figura 6.3-b para el rango experimental evaluado. Este resultado coincide con los obtenidos por Sulka y Parkola [43] en ácido sulfúrico 2 M para el rango de temperaturas -8-10 °C y voltajes 15-25 V.

$$\bar{d}_i = 2.66 * V \quad \bar{R}^2 = 0.99 \quad (8.1)$$

1.4.4. Densidad de poro

En las Figura 6.9-c, se presentan los valores medios de densidad de poro ($\bar{\rho}$) y su error asociado en función del voltaje aplicado, la temperatura del electrolito y la concentración de ácido sulfúrico. De manera similar a lo observado en las muestras sintetizadas en ácido oxálico (Figura 6.4-c), puede apreciarse en la Figura 6.9-c una disminución de la densidad de poro promedio con el aumento del voltaje, consecuentemente a los aumentos en \bar{d}_p y \bar{d}_i , para las muestras sintetizadas en ácido sulfúrico. La relación entre $\bar{\rho}$ y el voltaje de anodización observada en la gráfica se aproxima a un comportamiento no lineal, en concordancia con los resultados obtenidos por Sulka [26].

Para ambas concentraciones de ácido sulfúrico se observa en la Figura 6.9-c un efecto significativo de la temperatura del electrolito sobre $\bar{\rho}$. Particularmente, a la concentración de ácido sulfúrico 0.3 M estas diferencias fueron muy leves y ocurrieron a 15 V, entre las temperaturas 10-20 y 30 °C, mientras que, para la concentración de ácido sulfúrico 2 M estas diferencias se observaron para todas las temperaturas, excepto a 15 V, donde se observó una superposición en las barras de error para los valores de $\bar{\rho}$ obtenidos a 10 y 20 °C. A diferencia de lo observado en las muestras sintetizadas en ácido oxálico (Figura 6.4-c), no se

observó una tendencia definida respecto del efecto de la temperatura sobre $\bar{\rho}$. Por ejemplo, en ácido sulfúrico 2 M a 10 V el aumento de temperatura redujo la densidad de poro, mientras que en ácido sulfúrico 2 M a 12 V se observó una menor $\bar{\rho}$ a 10 °C y no a 20°C como era de esperarse.

Por otro lado, se observó en la Figura 6.9-c una variación de la $\bar{\rho}$ con la concentración de ácido sulfúrico, obteniéndose los mayores valores de densidad de poro a la mayor concentración del electrolito. Esto podría explicarse considerando los valores promedios de diámetro de poro para las diferentes concentraciones presentados en la Figura 6.9-a. Si bien no se observaron diferencias significativas entre los $\overline{d_p}$ a 0.3 y 2 M de ácido sulfúrico, debido a la gran dispersión en los tamaños de poro, se observan tamaños de poros más pequeños en ácido sulfúrico 2 M que a la concentración 0.3 M.

El mejor ajuste por regresión no lineal para predecir la densidad de poro en función de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (10) de la Tabla 6.1, y explica el 93% de la variabilidad en $\bar{\rho}$ ($\bar{R}^2 = 0.92$). Si bien, la ecuación (9) presentó un valor de \bar{R}^2 similar al de la ecuación (10), el análisis estadístico determinó un efecto no significativo de la variable temperatura y por lo tanto, se seleccionó la ecuación de ajuste que no incluye a dicha variable. Estos resultados coinciden con los obtenidos en ácido oxálico, a diferentes concentraciones, temperaturas y voltajes de síntesis.

El análisis de la ecuación (10.2), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 10, con $c = 2.10 * 10^{10}$ poros/cm² M y $v_2 = 1.08 * 10^{13}$ poros V²/cm², demuestra el efecto de la concentración de ácido sulfúrico y el voltaje de anodización. Así, los mayores valores de $\bar{\rho}$ se obtienen con los valores más altos de concentración y los menores valores de voltaje.

$$\bar{\rho} = 2.10 * 10^{10} * C + \frac{1.08 * 10^{13}}{v^2} \quad \bar{R}^2 = 0.93 \quad (10.2)$$

1.4.5. Espesor

Los valores medios del espesor de película (\bar{e}) y su error asociado en función del voltaje aplicado, la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura de la solución electrolítica, se presentan en la Figura 6.9-d.

En la Figura 6.10 puede apreciarse el espesor de la película de óxido correspondiente al experimento S2 T10 V10 t1 p2, mediante imágenes obtenidas de la sección transversal de la muestra por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 6.10-

b, además de observarse el sustrato y la película de óxido, puede identificarse los canales verticales de poro imperfectos debido al tratamiento mecánico realizado sobre el óxido (necesarios para las mediciones de espesor en el microscopio óptico metalográfico).

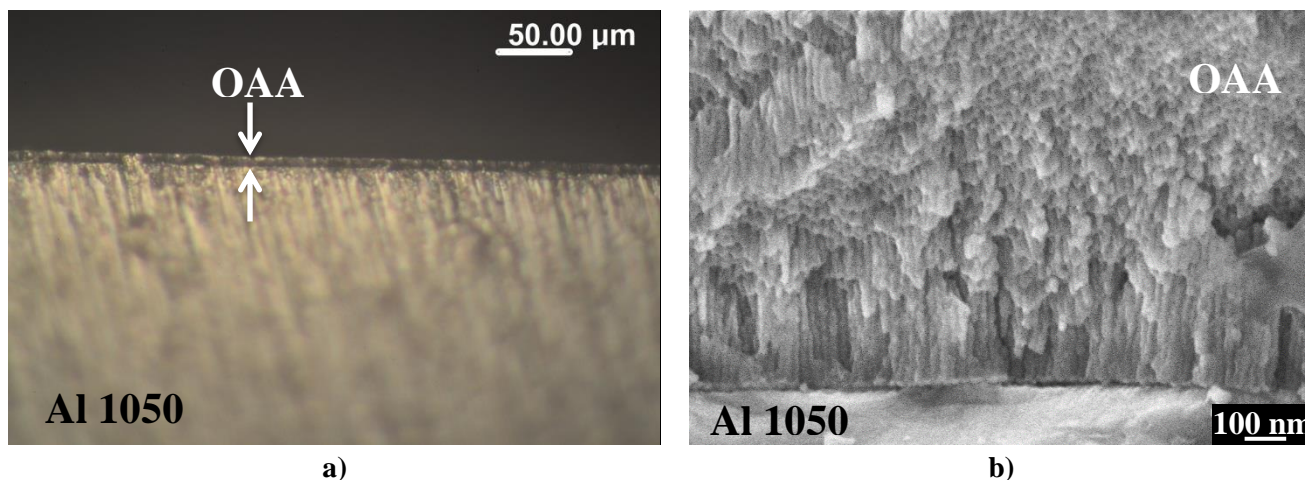


Figura 6.10. Micrografía óptica (a) y micrografía electrónica de barrido (b) del espesor de la película de OAA sintetizada en dos pasos de anodización en ácido sulfúrico 2 M a 10 °C y 10 V durante 1 hora.

En la Figura 6.9-d puede observarse para ambas concentraciones de ácido sulfúrico un aumento del espesor de película con la temperatura del electrolito y el voltaje de anodización. Asimismo, el incremento del espesor se ve favorecido a altas temperaturas y voltajes de síntesis, identificándose una sinergia para estas dos variables que explican la desviación de la linealidad observada en la Figura 6.7-d, principalmente para las muestras anodizadas a 20 °C en ácido sulfúrico 0.3 y 2 M. En relación a los resultados obtenidos en ácido oxálico, no se evidenció una combinación de temperatura y voltaje elevado que limite el crecimiento del óxido para el rango de voltajes y temperaturas de síntesis empleado en las anodizaciones en ácido sulfúrico.

Por otra parte, el espesor de la película de óxido aumentó con la concentración del electrolito, favoreciéndose el proceso de crecimiento del óxido debido a una mayor concentración de ácido sulfúrico y la presencia de iones en solución. Las diferencias encontradas entre los espesores de OAA obtenidos a diferentes concentraciones fueron de 4 μm para las muestras sintetizadas a 10 V y 10°C y de 13 μm para las muestras sintetizadas a 10 V y 20 °C. A 15 V, estas diferencias fueron superiores siendo de 16 μm a 20 °C y de 48

µm a 20 °C. Esto demuestra el efecto combinado de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización sobre el espesor de la película de óxido anódico.

El mejor ajuste por regresión no lineal para estimar el espesor en función de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (13) de la Tabla 6.1, y explica el 49% de la variabilidad en \bar{e} ($\bar{R}^2 = 0.49$), mientras que la ecuación (9) presentó un $\bar{R}^2 = 0.60$.

La ecuación (13.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 13, con $c = 6.41 \mu\text{m/M}$ y $t_v = 0.05 \mu\text{m}/^\circ\text{C V}$, demuestra el efecto de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura, el voltaje de anodización y de la interacción entre la temperatura y el voltaje sobre el espesor de la película de óxido, en concordancia con lo observado en la Figura 6.9-d.

$$\bar{e} = 6.41 * C + 0.05 * T * V \quad \bar{R}^2 = 0.49 \quad (13.1)$$

1.4.6. Porosidad

La variación de la porosidad promedio (\bar{P}) con el voltaje, la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico se presenta en la Figura 6.9-e. En general, para todos los niveles de las variables de síntesis anódica se obtuvieron películas nanoestructuradas con porosidad promedio entre 14 y 34 %.

De acuerdo con Nielsch et al. [27], se requiere de una porosidad del 10% para que tenga lugar el régimen de auto-ordenamiento de la matriz porosa, cualesquiera sean las condiciones de anodización. Como puede observarse en la Tabla 6.4, las condiciones de anodización en las que se observaron porosidades cercanas al 10% fueron 2 M de ácido sulfúrico, 10 V, 5 y 10 °C, sin embargo, en estas condiciones no se observaron los mejores ordenamientos como se describió en la Sección 1.4.1 del presente Capítulo.

Para las muestras sintetizadas a 30 °C en ácido sulfúrico 0.3 M, puede observarse una disminución de la porosidad promedio con el incremento del voltaje de anodización, mientras que a las temperaturas de 10 y 20 °C a la misma concentración de ácido sulfúrico la variación de \bar{P} con el voltaje no fue significativa debido a la superposición de las barras de error. Esta disminución de \bar{P} con el voltaje en ácido sulfúrico 0.3 M a 30 °C podría deberse a una combinación de bajos valores de densidad de poro (Figura 6.9-c) y de diámetro de poro (Figura 6.9-a) en comparación con los resultados obtenidos a 10 y 20 °C. Si bien, se describió anteriormente que el diámetro de poro no varió significativamente con la temperatura del

electrolito debido a una gran dispersión en los tamaños de poro, los valores promedios revelaron menores \bar{dp} a 30 °C que a 10 y 20 °C.

Lo opuesto se observó en ácido sulfúrico 2 M, obteniéndose un aumento significativo de la porosidad con el aumento del voltaje de anodización para las temperaturas de 10 y 20 °C (Figura 6.9-e). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Chu et al. [45] para las anodizaciones en un solo paso llevadas a cabo en ácido sulfúrico 2 M a 8-70 V y 0.1-10 °C. Sin embargo, a 5 °C se observa el decrecimiento de \bar{P} con el incremento en el voltaje (Figura 6.9-e), aproximándose este resultado a lo observado por Sulka and Parkola [42] para el rango de síntesis anódica 15-23 V en ácido sulfúrico 2 M y 1°C. En este sentido, el aumento o disminución de la porosidad con los respectivos incrementos en el voltaje de anodización pueden explicarse en función de la combinación de algunos de los parámetros morfológicos, como el diámetro de poro, la distancia interporo y la densidad de poro. Así, para el cálculo de la porosidad algunos autores [42, 46] utilizan los valores de diámetro de poro y distancia interporo siempre y cuando las películas de óxido de aluminio presenten un arreglo hexagonal de poros perfecto. En este estudio, los valores de porosidad se obtuvieron directamente del análisis de las imágenes MEB, de manera que las imperfecciones en el arreglo de poro y valores poco homogéneos en los demás parámetros morfológicos pueden afectar sensiblemente a la porosidad.

Por otra parte, las películas de OAA presentaron diferentes valores de porosidad con la temperatura del electrolito, principalmente a bajos voltajes (10 y 15 V) para las muestras sintetizadas en ácido sulfúrico 0.3 M y para todos los voltajes (10, 12 y 15 V) en el caso de las muestras sintetizadas a la concentración 2 M, sin la predominancia de alguna tendencia clara. Por ejemplo, en ácido sulfúrico 0.3 M a 10 V, se observó una porosidad de 29 % a 10 °C, superior a la porosidad medida a 20 °C (26 %), alcanzando el valor de 34 % a 30 °C. En ácido sulfúrico 2 M a 12 y 15 V pudo observarse que el mayor valor de porosidad se obtuvo a 10 °C (27-29 %), mientras que a 10 V el mayor valor de \bar{P} se observó a la temperatura de 20 °C (20 %).

Con respecto a la concentración del electrolito, puede observarse un efecto significativo a 10 V, obteniéndose los mayores valores de porosidad en ácido sulfúrico 0.3 M a 10 y 20 °C.

El mejor ajuste por regresión lineal para estimar el espesor en función de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización se expresa en la ecuación (15) de la Tabla 6.1, y explica el 95% de la variabilidad en \bar{P} ($\bar{R}^2= 0.95$). Si bien la

Capítulo VI. Obtención de Películas Nanoestructuradas de Al₂O₃ mediante Oxidación Anódica en dos pasos

ecuación (14) presentó un \bar{R}^2 cercano al 95%, el efecto de la concentración no fue estadísticamente significativo.

La ecuación (14.1), correspondiente al ajuste seleccionado de la ecuación 14, con $t = 0.43 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $v = 1.28 \text{ V}^{-1}$, demuestra el efecto de la temperatura y el voltaje de anodización sobre la porosidad de la película de óxido, en concordancia con lo observado en la Figura 6.9-e.

$$\bar{P} = 0.43 * T + 1.28 * V \quad \bar{R}^2 = 0.95 \quad (15.1)$$

En síntesis, se observó que la concentración de ácido sulfúrico influye en la densidad de poro y en el espesor de las películas de OAA, el voltaje de anodización sobre el diámetro de poro, la distancia interporo, la densidad de poro y la porosidad, y la temperatura sobre la porosidad del óxido. Asimismo, se observó un efecto combinado del voltaje y de la temperatura del electrolito sobre el espesor.

En la Tabla 6.5 se presentan los resultados de los ajustes de los parámetros morfológicos de acuerdo con las variables de síntesis para el rango de niveles estudiados utilizando ácido sulfúrico como electrolito. Cabe destacar, que el objetivo del análisis de regresión fue encontrar una ecuación para \bar{d}_p , \bar{d}_t , $\bar{\rho}$, \bar{e} y \bar{P} , que maximice el valor de \bar{R}^2 , teniendo en cuenta la coherencia entre las predicciones y los resultados experimentales obtenidos para seleccionar el modelo de ajuste.

Tabla 6.5. Resultados de ajustes de los parámetros morfológicos en función de las variables de síntesis.

Parámetro morfológico	Ecuación de ajuste	c	t	v	v2	tv	\bar{R}^2
\bar{d}_p	(1.2)	-0.75	0.10	1.62	-	-	98.86
	(4.1)	-	-	1.68	-	-	98.71
\bar{d}_t	(5.2)	-0.70	0.14	2.55	-	-	99.55
	(8.1)	-	-	2.66	-	-	99.45
$\bar{\rho}$	(9.2)	2.13x10 ¹⁰	1.97x10 ⁸	-	1.04x10 ¹³	-	93.25
	(10.2)	2.10x10 ¹⁰	-	-	1.08x10 ¹³	-	93.27
\bar{e}	(11.2)	5.27	0.54	0.25	-	-	29.06
	(12.2)	9.75	-0.75	-0.61	-	0.12	51.56
	(13.1)	6.41	-	-	-	0.05	48.72
\bar{P}	(14.2)	1.12	0.45	1.17	-	-	95.07
	(15.1)	-	0.43	1.28	-	-	95.19

CONCLUSIONES PRELIMINARES

En este Capítulo se sintetizaron satisfactoriamente recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio anódico en dos pasos con diferentes concentraciones de ácido oxálico y ácido sulfúrico, temperaturas y voltajes de anodización y se midieron y analizaron estadísticamente para cada caso el auto-ordenamiento de los recubrimientos, el diámetro de poro, la distancia de interporo, la densidad de poro, el espesor y la porosidad de película para su caracterización morfológica.

En general, puede concluirse que los parámetros morfológicos característicos de las películas nanoestructuradas de OAA están relacionados con las condiciones de síntesis anódica (naturaleza, concentración y temperatura del electrolito y voltaje de anodización), por lo tanto, el estudio del efecto de estas variables permite avanzar en el desarrollo de nanomateriales cada vez más específicos según su funcionalidad, de una manera sencilla y económica. Asimismo, los parámetros morfológicos de las películas de óxido de aluminio anódico pueden estimarse satisfactoriamente con las ecuaciones de regresión propuestas para el rango de concentración del electrolito, temperatura y voltaje estudiados.

De los resultados obtenidos para las anodizaciones realizadas en dos pasos en ácido oxálico se concluye que:

- Durante la anodización llevada a cabo en ácido oxálico 0.9 M, 40 °C y 60 V, ocurre la disolución excesiva del óxido de aluminio en ausencia de un sistema de enfriamiento. Este fenómeno implica el incremento abrupto de la densidad de corriente y la temperatura del electrolito, imposibilitando la anodización en esas condiciones.
- El voltaje, la temperatura y la concentración del electrolito influyen en el auto-ordenamiento de la matriz porosa. Se ha encontrado que el potencial y la temperatura óptima del régimen de auto-ordenamiento es de 40 V y 20 °C para las concentraciones de ácido oxálico 0.3 y 0.9 M. Además, se ha observado un mayor ordenamiento de las matrices porosas obtenidas en ácido oxálico 0.9 M comparativamente con las obtenidas en ácido oxálico 0.3 M para el rango de voltajes y temperaturas estudiado.
- El aumento del diámetro de poro y de la distancia de interporo es proporcional al incremento del voltaje y de la interacción entre temperatura y voltaje, independientemente de la concentración de ácido oxálico.

- La densidad de poro depende de la concentración de ácido oxálico y del voltaje de anodización. El efecto de la concentración sobre la densidad de poros está relacionado con el ordenamiento de la película de óxido.
- El espesor de las películas de óxido depende fuertemente de la concentración de ácido oxálico, la temperatura, el voltaje y la interacción entre temperatura y voltaje. Existe una combinación de voltaje y temperatura elevada, que durante el proceso de oxidación anódica favorece la disolución del óxido de aluminio y consecuentemente limita el crecimiento longitudinal de los poros. En ácido oxálico 0.3 M la combinación de voltaje y temperatura elevada se define a 40 °C-60 V, mientras que en ácido oxálico 0.9 M, se define a 40 °C-40 V.
- La porosidad de la película de óxido depende de la temperatura y el voltaje de anodización, observándose los mayores valores de porosidad a altas temperaturas y altos voltajes de anodización.

De los resultados obtenidos para las anodizaciones realizadas en dos pasos en ácido sulfúrico se concluye lo siguiente:

- El rango de niveles seleccionados para la anodización en ácido sulfúrico está limitado por la disolución excesiva del óxido, en ausencia de un sistema de enfriamiento. Por lo tanto, para sintetizar películas nanoestructuradas de óxido de aluminio de bajo costo, la temperatura y voltaje máximo se limita a 30 °C y 20 V para la concentración de ácido sulfúrico 0.3 M, y 20 °C y 15 V para la concentración 2 M.
- El grado de ordenamiento de la matriz de porosa de las muestras anodizadas en ácido sulfúrico 0.3 y 2 M se incrementa levemente con el aumento del voltaje de anodización y disminuye levemente con el aumento de la temperatura del electrolito, para el rango de niveles de temperatura y voltajes estudiados. Por otra parte, un mayor grado de ordenamiento de la matriz porosa ocurre a la concentración 0.3 M, en relación a la concentración 2 M de ácido sulfúrico.
- El mejor ordenamiento de las películas de OAA sintetizadas con dos pasos de anodización durante 1 h, a diferentes temperaturas y voltajes, se obtiene a 10 °C y 20 en ácido sulfúrico 0.3 M y a 5 °C y 15 V en ácido sulfúrico 2 M, sin embargo, en ambos casos se obtuvo un arreglo de poros no ideal y de corto alcance.
- El aumento del diámetro de poro y de la distancia de interporo es proporcional al incremento del voltaje, independientemente de la temperatura y concentración de

ácido sulfúrico, alcanzándose los mayores valores de diámetro de poro y distancia interporo a 15-20 V.

- La densidad de poro disminuye con el voltaje de anodización y aumenta con la concentración de ácido sulfúrico. La relación entre la densidad de poro y el voltaje de anodización se aproxima a un comportamiento no lineal al igual que los resultados obtenidos en las anodizaciones en ácido oxálico.
- El espesor de la película de óxido aumenta con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización. Asimismo, la interacción de la temperatura y el voltaje tienen un efecto sinérgico sobre el espesor, obteniéndose los mayores espesores a altas temperaturas y voltajes. No se evidenció una combinación de temperatura y voltaje elevado que limite el crecimiento del óxido para el rango de voltajes y temperaturas de síntesis empleado en las anodizaciones en ácido sulfúrico.
- El efecto del voltaje de anodización y la temperatura del electrolito sobre la porosidad de la película es variable, predominando el aumento de la porosidad con los incrementos de temperatura y voltaje de anodización.

REFERENCIAS del Capítulo V:

- [1] Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, T., Wang, Y.M., Kuo, H.H., Kia, S. (2006). Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2634–2641.
- [2] Zaraska, L., Sulka, G.D., Jaskuła, M. (2010). The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid. *Surface & Coatings Technology*, 204, 1729–1737.
- [3] Masuda, H. Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* 268, 1466 - XXXX.
- [4] Vrublevsky, I., Parkoun, V., Sokol, V., Schreckenbach, J., Marx, G. (2004). The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime. *Applied Surface Science*, 222(1-4), 215-225.
- [5] Han, X.Y., Shen, W.Z. (2011). Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 56–64.
- [6] Jessensky, O., Müller, F., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied physics letters*, 72(10), 1173-1175.
- [7] Nasirpouri, F., Abdollahzadeh, M., Almasi, M.J., Parvini-Ahmadi, N. (2009). A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation. *current applied physics*, 9(1), S91-S94.
- [8] Hurtado, M.J., Capitán, M.J., Alvarez, J., Fatás, E., Herrasti, P. (2007). The Anodic Oxidation of Aluminium: Fabrication and Characterization. *Portugaliae Electrochimica Acta* 25, 153-162.
- [9] Bai, A., Hu, C.C., Yang, Y.F., Lin, C.C. (2008). Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2258-2264.
- [10] Na, H.C., Sung, T.J., Yoon, S.H., Hyun, S.K., Kim, M.S., Lee, Y.G., Shin, S.H., Choi, S.M., Yi, S. (2009). Formation of unidirectional nanoporous structures in thickly anodized aluminum oxide layer. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 1013-1017.

[11] Pardo-Saavedra, D.C., Londoño-Calderón, C.L., Menchaca-Nal, S., Pampillo, L.G., Martínez García, R., Socolovsky, L.M. (2013). Morphological study of pore widening process in anodized alumina films. *Anales AFA*, 25(2), 68-71.

[12] Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J., Jaskuła, M. (2010). Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4377-4386.

[13] Londoño Calderón, C. L., Menchaca Nal, S., Pardo Saavedra, D.C., Silveyra, J., Socolovsky, L.M., Pampillo, L.G., Martínez García, R. (2016). Low cost fabrication of porous anodic alumina: A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization. *Revista Matéria*, 21(3), 677-690.

[14] Chi, C.S., Lee, J.H., Kim, I., Oh, H.J. (2015). Effects of microstructure of aluminum substrate on ordered nanopore arrays in anodic alumina. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(7), 751-758.

[15] Montero-Moreno, J.M., Sarret, M., Müller, C. (2007). Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. *Surface and Coatings Technology*, 201, 6352–6357.

[16] Wu, M.T., Leu, I.C., Hon, M.H. (2002). Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(3), 776-782.

[17] Wu, M.T., Leu, I.C., Hon, M.H. (2004). Growth characteristics of oxide during prolonged anodization of aluminum in preparing ordered nanopore arrays. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 22(5), 2326-2332.

[18] Bruera, F.A., Kramer, G.R., Vera, M.L., Ares, A.E. (2019). Synthesis and Morphological Characterization of Nanoporous Aluminum Oxide Films by Using a Single Anodization Step. *Coatings*, 9, 1-12. URL: doi:10.3390/coatings9020115

[19] O'Sullivan, J.P., Wood G.C. (1970). The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 317, 511-543.

[20] Parkhutik, V.P., Shershulsky, V.I. (1992). Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, 1258-1263.

[21] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., Misiolek, W.Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, 319(1-2), 192-198.

[22] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2007). Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 52(5), 1880-1888.

[23] Kashi, M.A., Ramazani, A. (2005). The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(14), 2396.

[24] Chahrour, K.M., Ahmed, N.M., Hashim, M.R., Elfadill, N.G., Maryam, W., Ahmad, M.A., Bououdina, M. (2015). Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis. *Superlattices and Microstructures*, 88, 489-500.

[25] Cheng, C., Ng, K.Y., Ngan, A.H.W. (2011). Quantitative characterization of acid concentration and temperature dependent self-ordering conditions of anodic porous alumina. *AIP Advances*, 1(4), 042113.

[26] Sulka, G.D., Stepniowski, W.J. (2009). Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta*, 54(14), 3683-3691.

[27] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. (2002). Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. *Nano letters*, 2(7), 677-680.

[28] S.K. Hwang, S.H. Jeong, H.Y. Hwang, O.J. Lee, K. H. Fabrication of Highly Ordered Pore Array in Anodic Aluminum Oxide. *Korean J. Chem. Eng.* 19:3 (2002) 467-473.

[29] Mason, R.B. (1955). Factors affecting the formation of anodic oxide coatings in sulfuric acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 102(12), 671.

[30] Schwirn, K., Lee, W., Hillebrand, R., Steinhart, M., Nielsch, K., Gösele, U. (2008). Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H₂SO₄ hard anodization. *ACS nano*, 2(2), 302-310.

[31] Sulka, G.D., Stroobants, S., Moshchalkov, V., Borghs, G., Celis, J.P. (2002). Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(7), D97.

[32] Sulka, G.D., Brzózka, A., Zaraska, L., Jaskuła, M. (2010). Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochimica Acta*, 55(14), 4368-4376.

[33] Ebihara, K., Takahashi, H., Nagayama, M. (1983). Structure and density of anodic oxide films formed on aluminum in oxalic acid solutions. *J. Met. Finish. Soc. Japan (Kinzoku Hyomen Gijutsu)*, 34, 548–553.

[34] Ebihara, K., Takahashi, H., Nagayama, M. (1984). Interpretation of the voltage-current characteristics observed when anodizing aluminum in acid solutions. *J. Met. Finish. Soc. Japan (Kinzoku Hyomen Gijutsu)*, 35, 205–209.

[35] Wood, G.C., O'Sullivan, J.P. (1970). The anodizing of aluminium in sulphate solutions. *Electrochim. Acta*, 15, 1865–1876.

[36] Bruera, F.A., Kramer, G.R., Vera, M.L., Ares, A.E. (2020). Evaluation of the influence of synthesis conditions on the morphology of nanostructured anodic aluminum oxide coatings on Al 1050. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100448>

[37] Sulka, G.D. (2008). *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Ali Eftekhari (ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ed.), Weinheim.

[38] Vojkuvka, L., Marsal, L.F., Ferré-Borrull, J., Formentin, P., Pallarés. (2008). J. Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures*, 44, 577–582.

[39] Bocchetta, P., Sunseri, C., Bottino, A., Capannelli, G., Chiavarotti, G., Piazza, S., Di Quarto, F. (2002). Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 977–985.

[40] Li, A.P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., Gösele, U. (1999). Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina. *Advanced Materials*, 11(6), 483-487.

[41] Masuda, H. (1997). Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5),

[42] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2006). Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films*, 515(1), 338–345.

[43] Sulka, G.D., Parkoła, K.G. (2007). Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 52(5), 1880–1888.

[44] Myung, N.V., Lim, J., Fleurial, J.-P., Yun, M., West, W., Choi, D. (2004). Alumina nanotemplate fabrication on silicon substrate. *Nanotechnology*, 15(7), 833.

[45] Chu, S.-Z., Wada, K., Inoue, S., Isogai, M., Yasumori, A. (2005). Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization. *Advanced Materials*, 17(17), 2115–2119.

[46] Keller, F., Hunter, M. S., Robinson, D.L. (1953). Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 100(9), 411.

Capítulo VII

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas de las películas óxido de aluminio nanoestructurado hacen que los productos de aluminio anodizado sean adecuados para una amplia gama de aplicaciones industriales. En muchas de estas aplicaciones, la dureza desempeña un papel clave, y dependiendo de las condiciones de anodización consideradas esta propiedad puede variar en gran medida.

El estudio de la microdureza en películas de OAA ha sido reportado por algunos autores. Aerts et al. [1] han estudiado el efecto de la temperatura de ácido sulfúrico sobre la porosidad y la microdureza de los recubrimientos, demostrando la disminución de la microdureza del óxido anódico con el aumento de la temperatura del electrolito debido al aumento de la porosidad con la temperatura. McQuaig et al. [2] evaluó la variación en las propiedades mecánicas de las membranas comerciales OAA (incluida la microdureza), aplicando diferentes tratamientos térmicos para modificar la estructura cristalina de amorfa a γ -alúmina y α -alúmina. Fang et al. [3] determinó la microdureza en muestras anodizadas en ácido oxálico 0.4 M a 20 °C y 50 V durante 4 h mientras que Gómbar et al. [4] realizó un estudio sistemático de la microdureza en películas nanoestructuradas de OAA mediante un diseño de experimentos central compuesto variando los parámetros de síntesis anódica.

Por lo tanto, en el presente Capítulo se propone ampliar el estudio de microdureza en las películas nanoestructuradas de OAA sintetizadas en ácido oxálico y ácido sulfúrico a partir de la aleación comercial Al 1050, empleando diferentes concentraciones, temperaturas y voltajes de anodización, y relacionar estos resultados con algunos de los parámetros morfológicos estudiados en capítulos previos.

1. Microdureza de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico

Para evaluar la microdureza de las películas nanoestructuradas de OAA sintetizadas en ácido oxálico, se anodizaron probetas en las condiciones descritas en la Tabla 3.7, Sección 4.1 del Capítulo III.

La Figura 7.1 muestra la influencia de los parámetros de síntesis sobre la microdureza de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico, observándose que los menores valores de microdureza corresponden a los recubrimientos obtenidos a 60 V y con electrolitos a 40

°C. Esto podría explicarse, considerando que altos voltajes y temperaturas de síntesis producen poros de mayor tamaño (Tabla 1) y de paredes finas, que consecuentemente generan un aumento en la porosidad del óxido. Además, se observa un efecto significativo de la concentración del ácido oxálico sobre la microdureza del óxido. Los recubrimientos sintetizados con ácido oxálico 0.9 M presentan menores valores de microdureza que los correspondientes de 0.3 M. La disminución de la microdureza con el aumento de la concentración de ácido podría explicarse considerando que la $\bar{\rho}$ aumenta con la concentración de ácido oxálico, aumentando consecuentemente la porosidad del óxido (como se describió en el Capítulo VI).

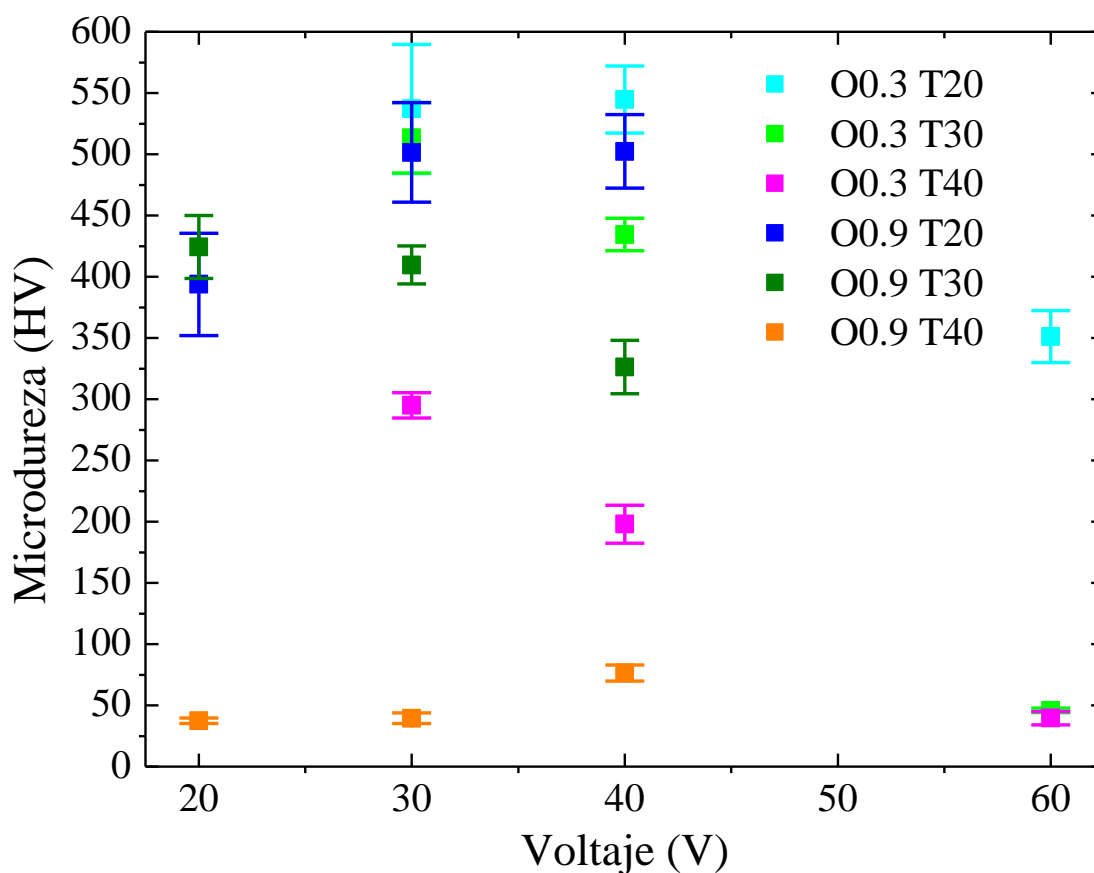


Figura 7.1. Influencia de la concentración y temperatura del electrolito y voltaje de anodización sobre la microdureza de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico.

CONCLUSIONES PRELIMINARES

En este Capítulo se evaluó la microdureza de las películas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en dos electrolitos diferentes, variando la concentración, la temperatura y el voltaje de anodización. Además, se relacionaron los valores de microdureza obtenidos con los parámetros morfológicos del óxido caracterizados y estudiados en el Capítulo VI, concluyéndose lo siguiente:

- La evaluación de la microdureza en películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anódico pudo realizarse de manera satisfactoria ajustando la carga del microdurómetro para evitar el agrietamiento de la película y obtener una impronta perfectamente definida.
- La microdureza de las películas de OAA es inversamente proporcional a la porosidad, esto significa que cuanto mayor es la porosidad de la película menor es la dureza del recubrimiento.
- Los menores valores de microdureza se obtuvieron para los recubrimientos obtenidos a 60 V y con electrolitos a 40 °C, los cuales presentaron una porosidad elevada.
- Los recubrimientos sintetizados con ácido oxálico 0.9 M presentan menores valores de microdureza que los correspondientes de 0.3 M, dado que el aumento en la concentración de ácido oxálico incrementa la porosidad de la película.

REFERENCIAS del Capítulo VII

[1] Aerts, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransaer, J., Terryn, H. (2007). Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17), 7310-7317.

[2] McQuaig, M. K., Toro, A., Van Geertruyden, W., Misiolek, W. Z. (2011). The effect of high temperature heat treatment on the structure and properties of anodic aluminum oxide. *Journal of Materials Science*, 46(1), 243-253.

[3] Fang, T. H., Wang, T., Liu, C. H., Ji, L. W., Kang, S. H. (2007). Physical behavior of nanoporous anodic alumina using nanoindentation and microhardness tests. *Nanoscale Research Letters*, 2(8), 410.

[4] Gombár, M., Vagaská, A., Kmec, J., Michal, P. (2013). Microhardness of the Coatings Created by Anodic Oxidation of Aluminum. *Applied Mechanics and Materials*, 308, 95–100.

Capítulo VIII

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS Y DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los recubrimientos de óxido de aluminio anódico son reconocidos por su gran variedad de aplicaciones en el campo de la nanotecnología, ganado especial interés su aplicación como soporte en biosensores y en catálisis [1, 2]. Para ello, es fundamental el estudio de las propiedades morfológicas del óxido y sus propiedades electroquímicas, incluida su resistencia a la corrosión en diferentes medios.

Varios trabajos han utilizado la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) para caracterizar electroquímicamente las películas de OAA de tipo porosa y de tipo barrera, estudiar el efecto de la funcionalización de estas membranas, del sellado en los poros y evaluar su resistencia a la corrosión [3-9], logrando resultados significativos.

Por otra parte, la evaluación de la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos se puede realizar a través de la aplicación de técnicas gravimétricas que requieren prolongados tiempos de análisis y gran cantidad de material para las experiencias. Sin embargo, las técnicas electroquímicas como la Polarización Potenciodinámica (PP) y la EIE requieren tiempos de análisis más cortos para la obtención de resultados con una aproximación considerable.

En el presente Capítulo, se caracterizaron electroquímicamente los recubrimientos de OAA mediante EIE en un medio de baja agresividad y se relacionaron las propiedades electroquímicas del óxido con sus propiedades morfológicas estudiadas en Capítulos previos. Por otra parte, se evaluó la resistencia a la corrosión de las películas de OAA mediante PP en un medio de baja agresividad (con bajo contenido en iones cloruros que simula las soluciones biológicas) en muestras con y sin sellamiento de los poros.

1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) de los óxidos de aluminio sintetizados con dos pasos de anodización a diferentes temperaturas y voltajes

Con el objetivo de caracterizar electroquímicamente las películas anódicas nanoestructuradas obtenidas mediante anodización en dos pasos en ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C) y voltajes (30, 40 y 60 V), y poder relacionar sus

propiedades eléctricas con los diámetros de poro y espesores medidos para cada condición de anodización, se realizaron ensayos de EIE como se describió en la Sección 4.2.2 del Capítulo III.

En las Figuras 8.2, 8.3 y 8.4 se presentan los diagramas experimentales de Nyquist y Bode para las probetas anodizadas a diferentes voltajes (30, 40 y 60 V) y a temperatura constante del electrolito de 20, 30 y 40 °C. El análisis de los diagramas de Nyquist y Bode para todas las condiciones de síntesis evaluadas, permite distinguir en todos los casos la participación de dos sistemas resistivos-capacitivos (resistencia asociada con una capacitancia), presentándose una contribución a frecuencias altas y otra a las frecuencias más bajas, además de la resistencia propia del electrolito utilizado en el ensayo de EIE.

Las curvas de ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia del diagrama de bode a los distintos voltajes de anodización y a temperaturas del electrolito de 20 °C y 40 °C (Figura 8.2 y 8.4 correspondientemente), presentaron un comportamiento similar a altas frecuencias (entre 10^6 y 10^2 Hz, con máximos entre 85-75°), mientras que a bajas frecuencias y a medida que aumenta el voltaje de anodización, las pendientes de las curvas disminuyeron. En contraste, las curvas de ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia del diagrama de bode para diferentes voltajes de anodización y a $T = 40$ °C (Figura 8.3), mostraron un comportamiento similar tanto a altas como a bajas frecuencias, con máximos entre 80 y 85° para el primer caso, y una disminución de la pendiente desde 75 a 35° para el segundo.

Del análisis de las curvas que relacionan el módulo de impedancia con la frecuencia para diferentes voltajes y temperaturas de síntesis anódica (Figura 8.2, 8.3 y 8.4) se encuentra que las películas con mayor impedancia son aquellas obtenidas a 60 V y a una temperatura constante de 20 °C y 40 °C. A la temperatura de 30 °C con sus correspondientes voltajes, no se observaron diferencias significativas entre los módulos de impedancia. Esto indicaría, que las variaciones de diámetro de poro y espesor de la película de óxido presentadas en la Tabla 4.1 del Capítulo V, no se ven reflejadas en la respuesta electroquímica del sistema obtenida mediante EIE.

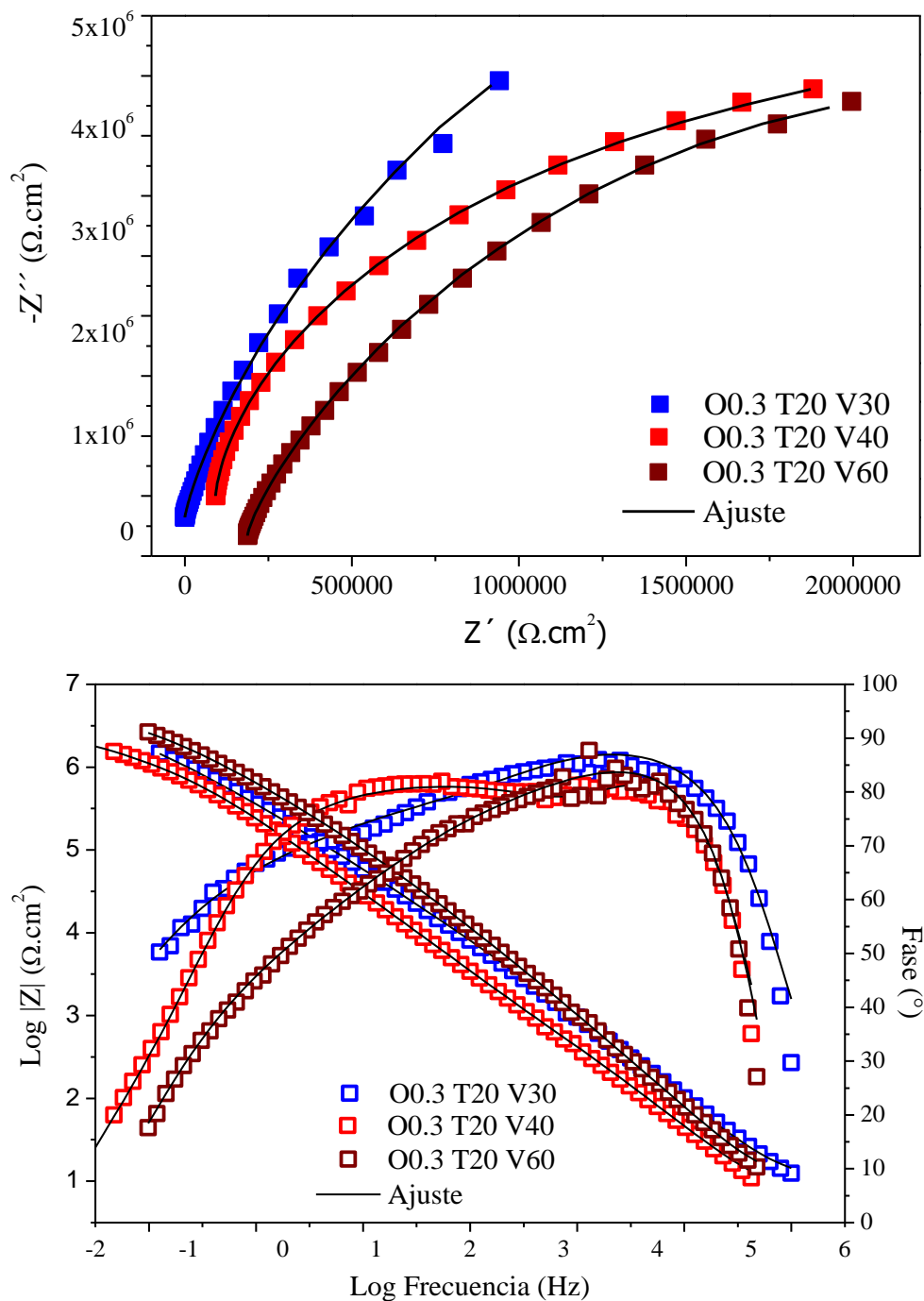


Figura 8.2. Diagramas de Nysquit y Bode para las probetas anodizadas a distintos voltajes (30, 40 y 60V) y temperatura constante de 20 °C.

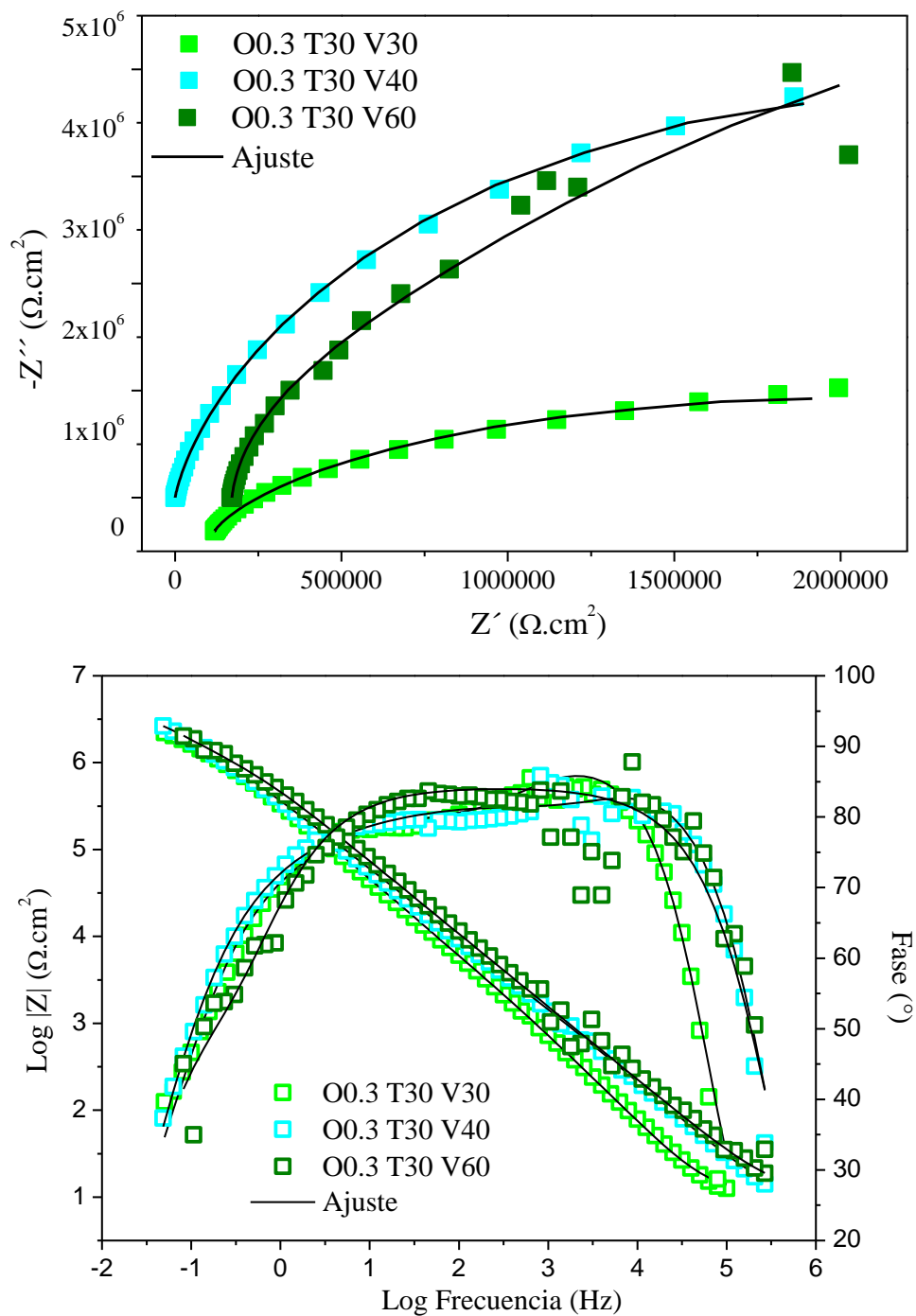


Figura 8.3. Diagrama de Nysquit y Bode para las probetas anodizadas a distintos voltajes (30, 40 y 60V) y temperatura constante de 30 °C.

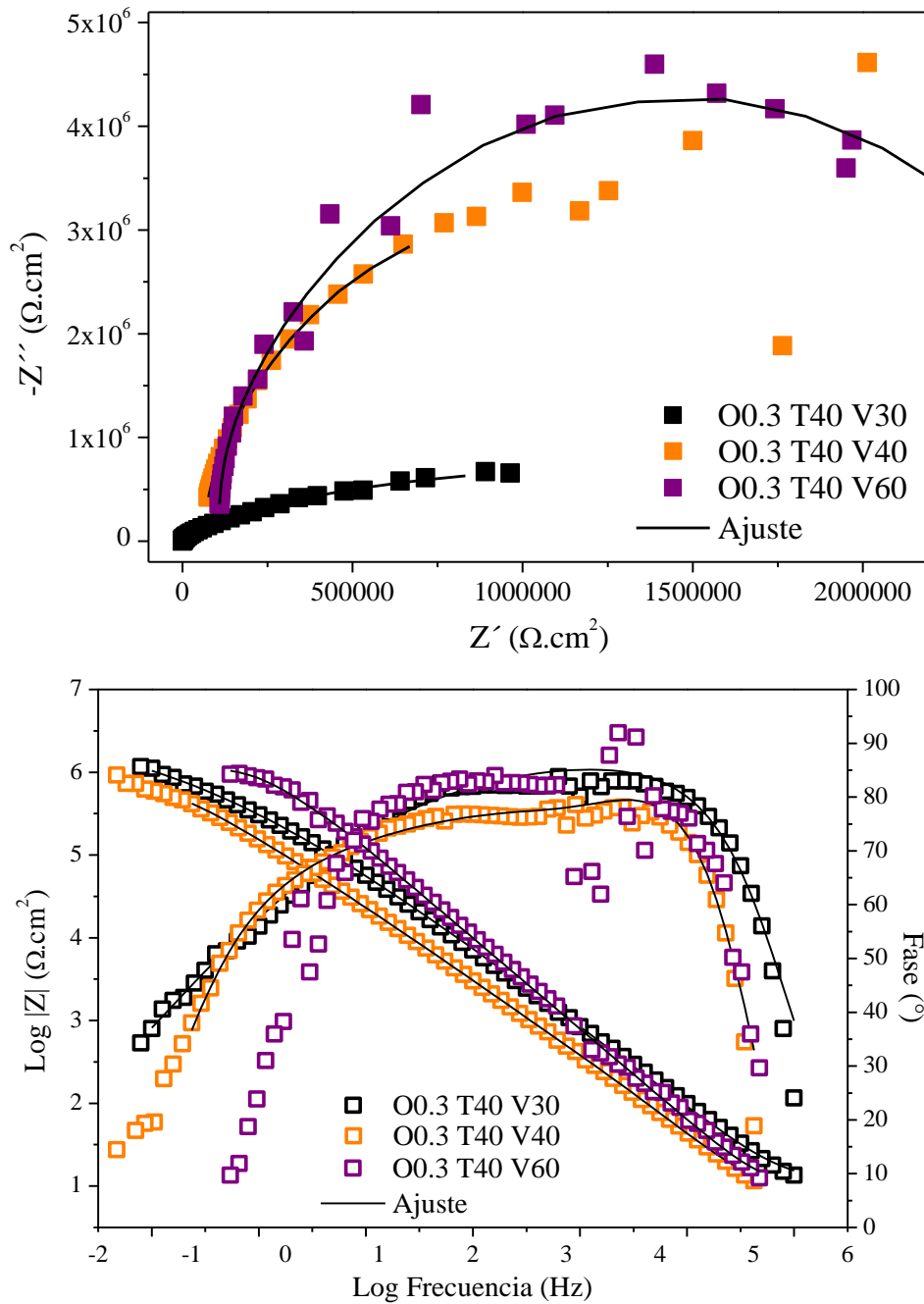


Figura 8.4. Diagrama de Nyquist y Bode para las probetas anodizadas a distintos voltajes (30, 40 y 60V) y temperatura constante de 40°C.

En la Figura 8.5-a se presenta el circuito eléctrico equivalente para el ajuste de los espectros EIE de los recubrimientos anódicos nanoporosos obtenidos a las diferentes temperaturas y voltajes de síntesis y el significado físico de los elementos que lo componen: donde el parámetro R_{sol} representa la resistencia óhmica no compensada de la solución entre los electrodos de trabajo y de referencia, R_c es la resistencia de polarización combinada entre la resistencia de la pared porosa y la resistencia del electrolito a través del poro, CPE_c es un

elemento de fase constante combinado asociado a R_c , mientras que, las características de la capa barrera están dados por R_b y CPE_b , definidos como la resistencia de polarización del área a partir de la cual tuvo lugar la formación del poro y su elemento de fase constante asociado. Los espectros de impedancia ajustados con el circuito eléctrico equivalente propuesto se muestran como líneas continuas en los diagramas de Bode y Nyquist (Figuras 8.2-8.4).

Para algunos autores [10-13] las mediciones de EIE no lograron caracterizar electroquímicamente a la capa porosa en películas anodizadas sin sellado, debido al cortocircuito generado en el óxido poroso por la presencia de electrolito en los poros, de manera que el circuito eléctrico equivalente podía simplificarse con la eliminación de R_c y CPE_c . Sin embargo, los espectros de impedancia presentados en este trabajo pudieron ajustarse satisfactoriamente con el circuito eléctrico equivalente propuesto en la Figura 8.5, con una bondad de ajuste en el orden de 10^{-3} .

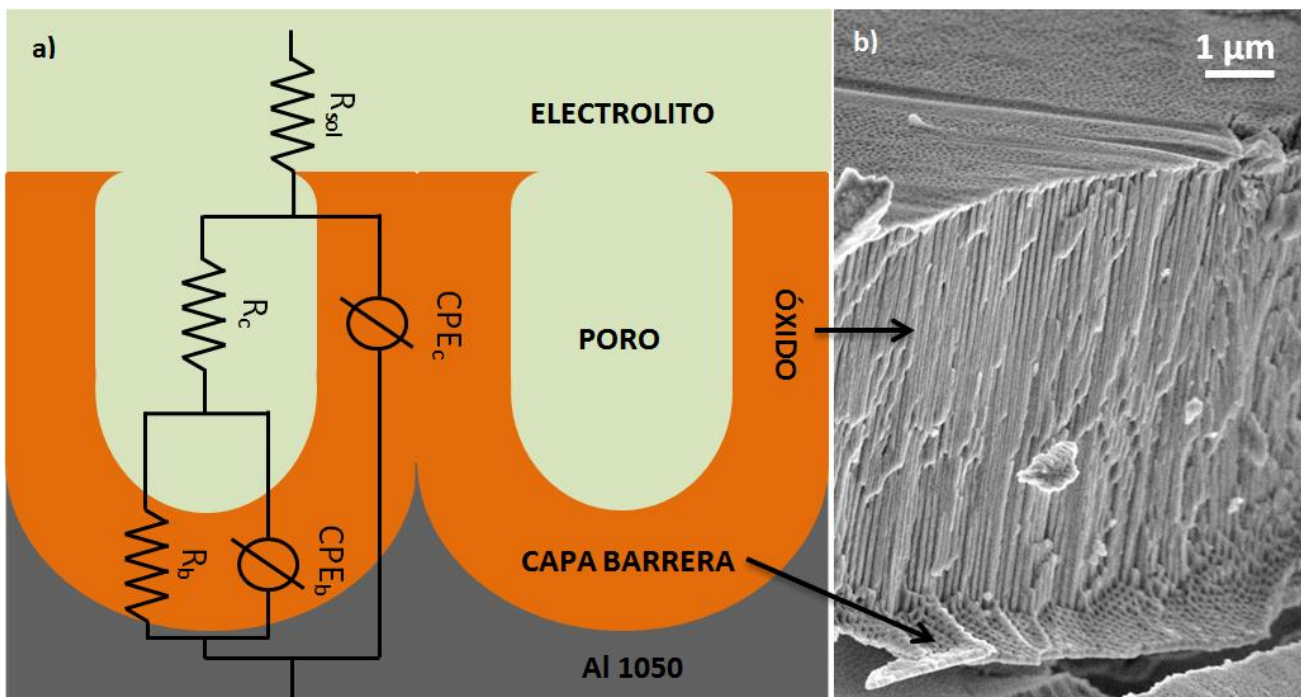


Figura 8.5. Modelo representativo del comportamiento de impedancia a través del recubrimiento y el circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los espectros de EIE (a). Imagen MEB de la sección transversal de la película de óxido obtenida (b).

En la Tabla 8.2 se muestran los valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente obtenidos por el ajuste del espectro de impedancia para cada experiencia. Del análisis de estos datos, se identifica que en la mayoría de las condiciones de síntesis anódica, las películas presentaron una resistencia de la capa barrera R_b entre 1000 y 10000 veces

superior a la resistencia de la capa porosa de óxido R_c . Algunas excepciones corresponden a los recubrimientos anódicos obtenidos a 30 °C y 40 °C a 60 V, donde R_b y R_c son prácticamente iguales y en el orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. El aumento en dos o tres órdenes de magnitud de la resistencia de la capa porosa obtenida a 30°C y 40°C a 60 V respecto al R_c obtenido en las demás condiciones de anodización puede atribuirse a la rotura y desprendimiento de la película de óxido porosa observadas en la Figura 1, de manera que la deposición de fragmentos de óxidos sobre los poros produce un cierto taponamiento y solapamiento de los mismos, responsable del aumento de R_c en relación a las películas sintetizadas a menores voltajes y temperaturas. Estas excepciones con valores de R_c y R_p cercanos coinciden con los obtenidos por Hu et al. [11] para las películas de óxido de aluminio anódico sin sellar, aunque las resistencias a la polarización tanto para la capa barrera como para la capa porosa estén en el orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por otra parte, para el caso de películas de óxido anódico selladas, Suey et al. [14] determinó que la resistencia a la polarización de la capa barrera de óxido de aluminio es de $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}^2$, alrededor de seis órdenes de magnitud superior a la resistencia a la polarización de la capa porosa. Dado que en este trabajo se caracterizaron electroquímicamente películas nanoestructuras de óxido de aluminio sin sellar, es de esperar diferencias menores a seis órdenes de magnitud entre R_b y R_c , justificadas por el incremento de la conductividad de los poros llenos con el electrolito. Sumado a esto, el estudio de películas anódicas de aluminio formadas en ácido crómico por EIE realizado por Rentería Rincón [15] aporta valores de resistencia de capa barrera entre 10^6 y $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, similares a los presentados en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Valores de los elementos del circuito eléctrico equivalente obtenidos por ajuste del espectro de impedancia para cada experimento.

Muestra	R_{sol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_c (F/cm ²)	n_p	R_b ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_b (F/cm ²)	n_b
O0.3 T20 V30	10.8	1.3×10^4	1.7×10^{-7}	1	5.5×10^6	5.6×10^{-7}	0.64
O0.3 T20 V40	7.8	1.0×10^4	2.1×10^{-7}	1	7.2×10^7	1.3×10^{-7}	0.3
O0.3 T20 V60	12.7	1.1×10^4	1.0×10^{-7}	1	1.6×10^7	3.9×10^{-7}	0.59
O0.3 T30 V30	11.9	7.5×10^3	2.1×10^{-7}	1	3.6×10^6	4.6×10^{-7}	0.73
O0.3 T30 V40	10.6	3.7×10^3	1.3×10^{-7}	1	4.8×10^6	2.1×10^{-7}	0.76
O0.3 T30 V60	11.6	1.6×10^6	1.9×10^{-7}	0.96	3.0×10^6	3.7×10^{-7}	0.86
O0.3 T40 V30	12.0	3.1×10^3	2.2×10^{-7}	0.98	3.0×10^6	7.7×10^{-7}	0.51
O0.3 T40 V40	11.7	2.5×10^3	1.3×10^{-7}	1	6.3×10^6	3.3×10^{-7}	0.74
O0.3 T40 V60	10.9	1.9×10^6	1.8×10^{-7}	0.97	1.3×10^6	2.9×10^{-7}	0.94

En cuanto a los valores de los elementos de fase constante para la capa barrera CPE_b y la capa porosa CPE_c del recubrimiento anódico, no se encontraron diferencias apreciables, manteniéndose el mismo orden de magnitud para todas las condiciones de síntesis en 10^{-7} F/cm². Varios autores [11, 12, 14 y 15] han determinado para la capa barrera valores de CPE en el orden de 10^{-7} y 10^{-5} F/cm², similares a los presentados en la Tabla 8.2. Para la capa porosa, Suey [14] determinó valores de CPE para los poros llenos con el electrolito entre 10^{-8} y 10^{-5} F/cm² y para la pared porosa entre 10^{-10} y 10^{-9} F/cm². Teniéndose en cuenta que los ajustes de los espectros de EIE obtenidos en cada condición de anodización se realizaron con el circuito eléctrico equivalente de la Figura 8.5, en el cual se define para la capa porosa un elemento de fase combinado entre el CPE de la pared porosa y el del electrolito a través del poro, es de esperarse valores de CPE_c en el rango de 10^{-5} y 10^{-10} F/cm².

Por otra parte, analizando los exponentes empíricos asociados a los CPE (n) se identifica una contribución capacitiva ideal de la película a altas frecuencias ($n_p = 1$), mientras que a bajas frecuencias, la capa barrera en general no se comporta como un capacitor ideal [10], dado que los exponentes empíricos cercanos a 0.5 indican el transporte de especies cargadas en la base de los poros (ver Tabla 8.2), y además, las variaciones en el rango de 0.5 a 1 describen una dispersión de frecuencia de las constantes de tiempo debido a la falta de homogeneidad local en el material dieléctrico [4]. Es importante destacar, que los recubrimientos obtenidos a 60 V y a 30 y 40 °C, si presentan exponentes empíricos cercanos a la unidad lo cual indicaría un comportamiento de tipo capacitor ideal.

La capacitancia C puede relacionarse con el espesor de la película e de manera inversamente proporcional [4, 10, 14] a través de la relación expresada en la Ecuación 1.

$$e = A \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / C \tag{1}$$

Donde A representa la superficie del electrodo (1 cm^2), ε es la constante relativa para alúmina (10) y ε_0 es la constante dieléctrica del vacío ($8.854 \cdot 10^{-14}$ F/cm).

La Ecuación (1) es válida para el cálculo de espesores siempre y cuando el exponente empírico n asociado al CPE es cercano a 1. La estimación de espesor de los recubrimientos de óxido para cada condición de anodización mediante el CPE_c , arrojó valores similares y en el orden de los $0.01 \text{ }\mu\text{m}$, resultando inconsistente con los valores de espesor medidos por microscopía óptica, donde se determinaron espesores entre los 10 y $100 \text{ }\mu\text{m}$ para las diferentes condiciones de síntesis (Tabla 4.1 del Capítulo V). De esta manera, se reafirma la

suposición de una capacitancia combinada para la capa porosa sin sellar, caracterizada por poros llenos del electrolito. Por otra parte, el cálculo de los espesores de la capa barrera mediante los CPE_b puede realizarse aceptablemente para los recubrimientos de óxidos obtenidos a 60 V y a 30 y 40 °C, donde los n_b son cercanos a 1, determinándose un espesor de barrera de 15 nm a 30 °C y de 20 nm a 40 °C. Comparativamente, estos valores son menores a los estimados por Vrublevsky et al. [16] para la capa barrera de óxido de aluminio anodizado en 4% de ácido oxálico a 20 °C y a voltajes mayores a 57 V, obteniéndose un espesor de 59.2 nm. De esta manera, se comprueba que la utilización de la técnica de EIE para la estimación de espesores tanto para la capa barrera como para la capa porosa de óxido anódico en función de la capacitancia no es lo suficientemente sensible como para aportar valores de espesor aceptables.

2. Curvas de polarización del Al 1050 sin recubrir y recubierto con Al₂O₃ mediante oxidación anódica

Con el objetivo de evaluar la resistencia a la corrosión de las películas de óxido en solución fisiológica y relacionar los resultados obtenidos con sus propiedades morfológicas, fundamentalmente con el diámetro de poro y el espesor de película, se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica como se describió en la Sección 4.2.1 del Capítulo III.

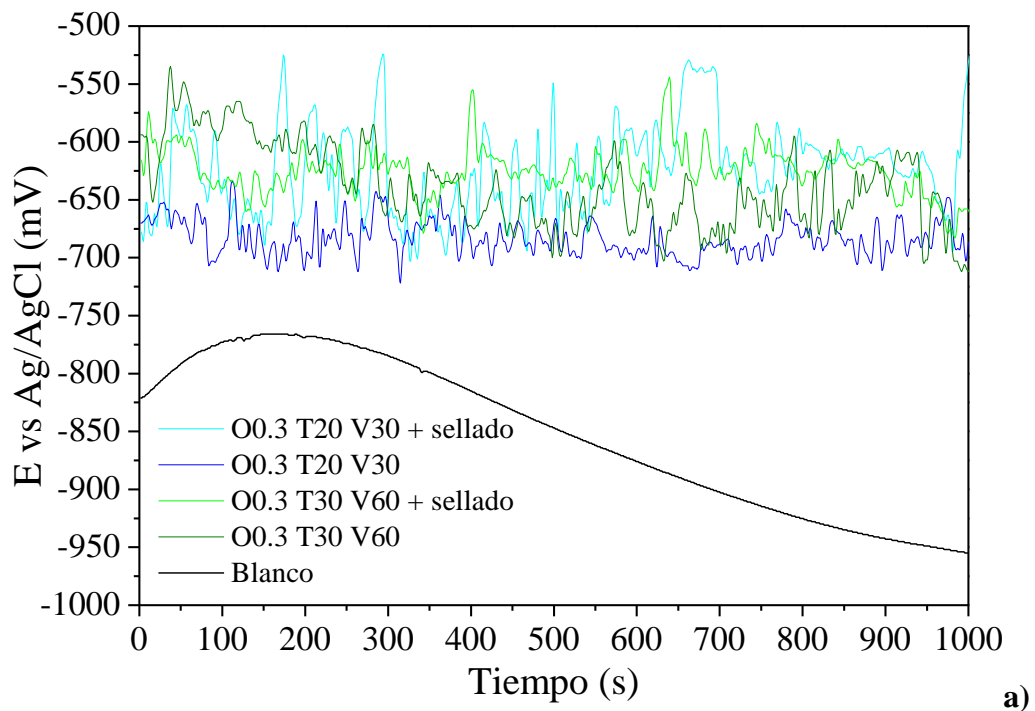
Los ensayos de PP se realizaron en películas nanoestructuradas de óxido de aluminio, con y sin sellado, obtenidas a partir de Al 1050 en un solo paso de anodización de 1 h, empleando como electrolito ácido oxálico 0.3 M, a 20 y 30 ± 2 °C y 30 y 60 V.

En la Figura 8.1-a se muestran las curvas de la evolución del potencial de circuito abierto y de polarización potenciodinámica para las muestras anodizadas y selladas, anodizadas y sin anodizar (Blanco). Puede observarse en la Figura 8.1-a que las muestras anodizadas y anodizadas con sellado presentaron un E_{CA} en el rango de -700 y -550 mV, mostrando un incremento en los valores de E_{CA} respecto al blanco. La variación del E_{CA} respecto del tiempo para todas las muestras anodizadas está relacionada con las reacciones de disolución y formación del óxido que ocurren en la base de los poros.

En la Figura 8.1-b se observó que las muestras anodizadas, con y sin sellado, presentaron potenciales de corrosión (E_{CORR}) más nobles respecto al blanco. Las muestras anodizadas y selladas mostraron zonas de densidad de corriente estables (asimilables a la

pasivación) que se extienden en rangos de potenciales más nobles en comparación a la zona de pasivación del blanco.

Comparando los diferentes anodizados, puede concluirse que el anodizado con mayor $\bar{d}p$ y \bar{e} (O0.3 30T 60V) presentó mejor comportamiento electroquímico frente a la corrosión en solución fisiológica, dado que describe una zona de pseudo-pasivación a menor corriente. En base a esto, puede decirse que existe una relación entre la morfología del óxido y la resistencia a la corrosión.



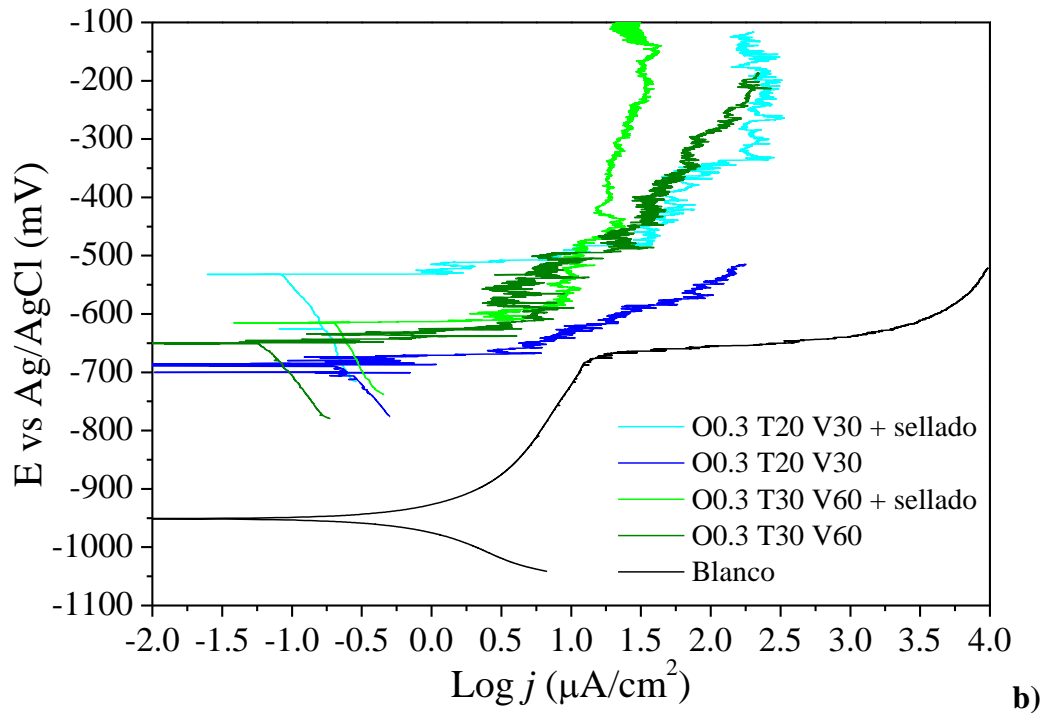


Figura 8.1. Curvas de Potencial de Circuito Abierto vs tiempo (a) y curvas de Polarización Potenciodinámica (b) para las muestras anodizadas y selladas, anodizadas y sin anodización.

CONCLUSIONES PRELIMINARES

En este capítulo se evaluaron las propiedades eléctricas de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio y su resistencia a la corrosión mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Polarización Potenciodinámica, arribándose a las siguientes conclusiones:

- Las mediciones de EIE realizadas en un medio de baja agresividad para el óxido de aluminio permitieron caracterizar electroquímicamente a las películas de óxido nanoestructuradas obtenidas a diferentes voltajes de anodización y temperaturas, identificándose una contribución resistiva-capacitiva asimilable a la presencia de una capa porosa llena del electrolito y además, una contribución resistiva-capacitiva que propone la existencia de una capa barrera mucho más resistiva que la primera.
- En la mayoría de las condiciones de síntesis anódica, las películas presentaron una resistencia de la capa barrera de 106 y 107 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, entre 1000 y 10000 veces superior a la resistencia de la capa porosa.
- Los valores de CPE para la capa barrera y la capa porosa del recubrimiento anódico, no presentaron diferencias apreciables, manteniéndose el mismo orden de magnitud para todas las condiciones de síntesis en 10^{-7} F/cm², sin embargo, se comprobó a partir de los exponentes empíricos asociados a los CPE una mayor homogeneidad de la película porosa en relación a la barrera.
- No se hallaron diferencias significativas en los valores de impedancia entre un anodizado y otro, por lo tanto, las variaciones de diámetro de poro y espesor de la película de óxido no modificarían significativamente la respuesta electroquímica del sistema. Esto significa que es necesaria la realización de otros estudios electroquímicos y/o la utilización de equipos más avanzados para encontrar una relación entre las propiedades electroquímicas y las propiedades morfológicas de los recubrimientos.
- La utilización de la técnica de EIE para la estimación de espesores tanto para la capa barrera como para la capa porosa de óxido anódico en función de la capacitancia no es lo suficientemente sensible como para aportar valores de espesor aceptables.
- Las mediciones de PP mostraron que los recubrimientos de OAA presentaron potenciales de circuito abierto y de corrosión más nobles con respecto a la muestra sin

anodizar, mejorando la anodización del sustrato la resistencia a la corrosión en solución fisiológica.

- Los resultados de PP mostraron que para los recubrimientos de OAA sintetizados en ácido oxálico 0.3 M, a 20 y 30 °C y 30 y 60 V, el anodizado con mayor \bar{d}_p y \bar{e} presentó mejor comportamiento electroquímico frente a la corrosión en solución fisiológica, por lo tanto, existiría una relación entre la morfología del óxido y la resistencia a la corrosión medida a través de esta técnica electroquímica.

REFERENCIAS del Capítulo VIII

- [1] Poinern, G.E.J., Ali, N., Fawcett, D. (2011). Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials*, 4(3), 487-526.
- [2] Santos, A., Kumeria, T., Losic, D. (2013). Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 44, 25-38.
- [3] De Laet, J., Scheers, J., Terryn, H., Vereecken, J. (1993). Characterization of aluminium surface treatments with electrochemical impedance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. *Electrochimica Acta*, 38(14), 2103-2109.
- [4] Bouchama, L., Azzouz, N., Boukmouche, N., Chopart, J. P., Daltin, A. L., Bouznit, Y. (2013). Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. *Surface and Coatings Technology*, 235, 676-684.
- [5] Inguanta, R., Piazza, S., Sunseri, C. (2005). Impedance spectroscopy characterization of functionalized alumina membranes. *Solid state ionics*, 176(39-40), 2887-2891.
- [6] Debuyck, F., Lemaitre, L., Moors, M., Van Peteghem, A. P., Wettinck, E., Weyten, L. (1988). Estimating the barrier layer thickness of porous aluminium oxide films with AC impedance measurements. *Surface and coatings technology*, 34(3), 311-318.
- [7] Hoar, T.P., Wood, G.C. (1962). The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta*, 7, 333-353.
- [8] Van Der Linden, B., Terryn, H., Vereecken, J. (1990). Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 798-803.
- [9] Stępniewski, W.J., Florkiewicz, W., Michalska-Domańska, M., Norek, M., Czujko, T. (2015). A comparative study of electrochemical barrier layer thinning for anodic aluminum oxide grown on technical purity aluminum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 741, 80-86.
- [10] Sulka, G.D., Moshchalkov, V., Borghs, G., Celis, J.P. (2007). Electrochemical impedance spectroscopic study of barrier layer thinning in nanostructured aluminium. *Journal of applied electrochemistry*, 37(7), 789-797.
- [11] Hu, N., Dong, X., He, X., Browning, J. F., Schaefer, D.W. (2015). Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. *Corrosion Science*, 97, 17-24.
- [12] López, V., Gonzalez, J.A., Otero, E., Escudero, E., Morcillo, M. (2002). Atmospheric corrosion of bare and anodised aluminium in a wide range of environmental

conditions. Part II: Electrochemical responses. *Surface and Coatings Technology*, 153(2-3), 235-244.

[13] Whelan, M., Cassidy, J., Duffy, B. (2013). Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 235, 86-96.

[14] Suay, J.J., Gimenez, E., Rodríguez, T., Habib, K., Saura, J.J. (2003). Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. *Corrosion Science*, 45(3), 611-624.

[15] Rentería Rincón, I.A. García Vergara, S.J. Skeldon, P. (2012). An impedance spectroscopy study of the anodically formed films on aluminium in chromic acid. *Rev.ion., Edición Especial*, 45-51. Bucaramanga (Colombia).

[16] Vrublevsky, I., Parkoun, V., Sokol, V., Schreckenbach, J. (2005). Analysis of chemical dissolution of the barrier layer of porous oxide on aluminum thin films using a re-anodizing technique. *Applied surface science*, 252(1), 227-233.

Capítulo IX

EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

La mojabilidad es una propiedad superficial de los materiales sólidos en contacto con un líquido, que depende las interacciones intermoleculares entre las moléculas superficiales de ambas sustancias.

Cuando se deposita una gota sobre una superficie sólida, se forma una interfaz trifásica de gas-sólido-líquido y una vez que se ha alcanzado el equilibrio energético, el ángulo de intersección de la interfaz sólido-líquido se denomina ángulo de contacto (θ) y representa una medida de la mojabilidad del material.

El ángulo de contacto de una gota en una superficie hidrofóbica es mayor de 90° , y a menor ángulo de contacto mayor es la mojabilidad [1]. Por convención, una superficie se denomina superhidrófoba cuando el ángulo de contacto de una gota de agua líquida con la superficie supera los 150° y, por otro lado, superhidrófila cuando el ángulo de contacto es inferior a 10° [2].

La síntesis anódica de óxido de aluminio permite obtener películas con propiedades morfológicas fácilmente ajustables en función de las variables de síntesis (naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, voltaje y tiempo de anodización, etc.). Asimismo, varios estudios se han desarrollado para modificar las propiedades superficiales del óxido, como la mojabilidad, en función de su aplicación como catalizadores, biosensores, biomateriales y en especial en tecnologías de microfluidos y gotas [3].

De acuerdo con Jo et al. [4] la mojabilidad superficial de un material se puede alterar modificando su rugosidad. Particularmente, el óxido de aluminio tiene cierta tendencia a mojarse con el agua y, por lo tanto, es un material hidrófilo. El ángulo de contacto de una superficie de OAA es de aproximadamente 80° [3].

Dado que la morfología de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio puede modificarse en función de la variación en los parámetros de síntesis anódica, en el presente Capítulo se estudia la mojabilidad superficial del OAA obtenido a partir de la aleación Al 1050 con diferentes concentraciones de ácido oxálico, temperaturas y voltajes.

Para ello se emplea el método de la gota sésil descrito en el Capítulo III de la presente Tesis, empleando tres tipos de líquidos con diferentes polaridades: agua, diyodometano y formamida.

1. Mojabilidad superficial de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico

En la Figura 9.1 se presenta la variación del ángulo de contacto de las películas de óxido de aluminio anódico obtenidas en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M, a 20-40 °C y 20-60 V, empleando líquidos con diferentes polaridades (agua y diiodometano) y en la Tabla 9.1 se recogen los valores de ángulo de contacto para cada una de las mediciones realizadas.

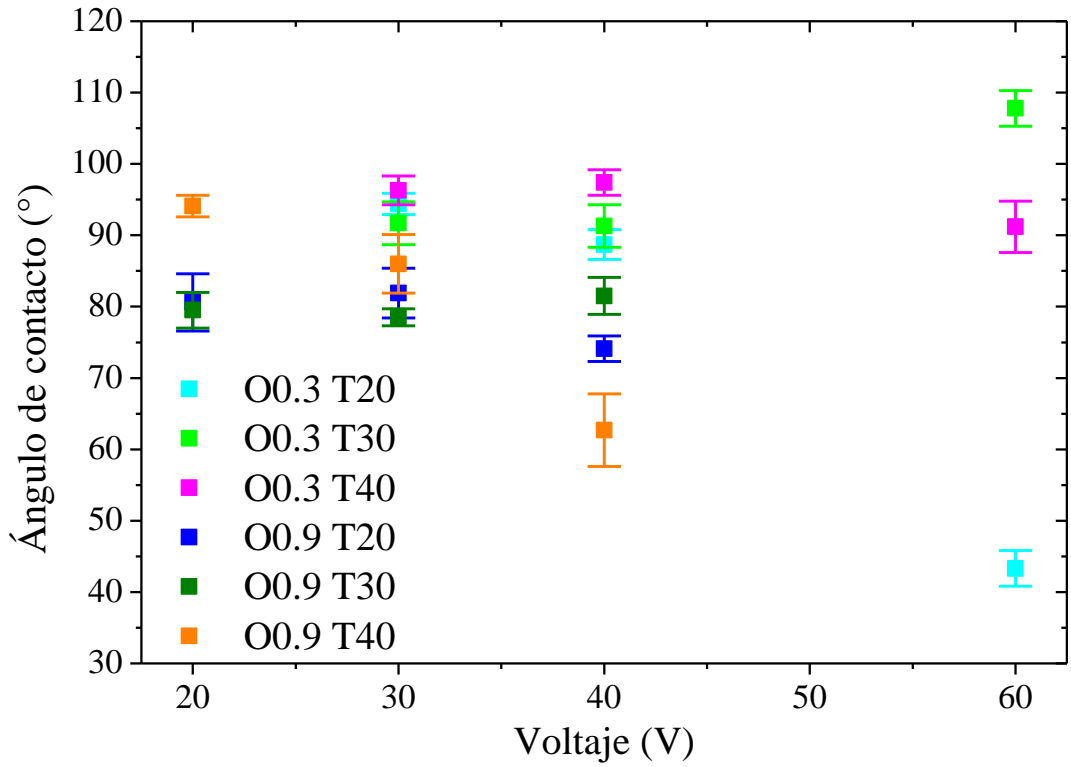
En la Figura 9.1-a correspondiente a las medidas de ángulo de contacto empleando agua como líquido de prueba, puede observarse un comportamiento hidrofóbico de la película de óxido ($\theta_{\text{agua}} > 90^\circ$) y un comportamiento hidrofílico ($\theta_{\text{agua}} < 90^\circ$), alcanzándose ángulos de contacto promedio entre 43-108 °.

De acuerdo con Buijnsters et al. [3] el ángulo de contacto está estrechamente relacionado con la porosidad final del óxido y pareciera ser independiente de las condiciones de anodización. A mayor porosidad superficial mayor es el ángulo de contacto y por lo tanto, mayor es la tendencia hacia la hidrofobicidad. Sin embargo, a valores de porosidad superiores al 60 % la mojabilidad aumenta, no pudiendo los poros alineados soportar la gota de agua.

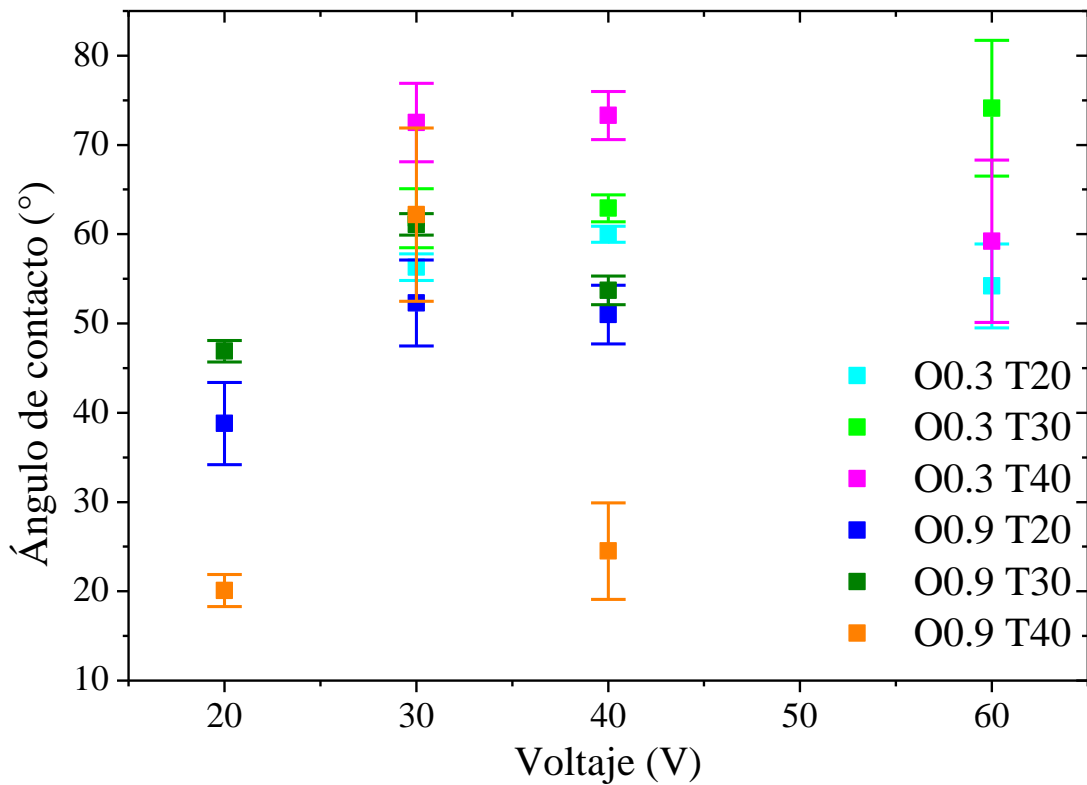
En general, puede observarse en la Figura 9.1-a una tendencia al comportamiento hidrofílico para las nanoestructuras de óxido sintetizadas en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M a medida que aumenta el voltaje de anodización. Por otra parte, las muestras sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M presentaron menor mojabilidad del agua en comparación con aquellas sintetizadas en ácido oxálico 0.9 M.

Cabe destacar que en el Capítulo VI, Sección 1.26, se describió un aumento de la porosidad del óxido con el incremento del voltaje de anodización, alcanzándose una porosidad superior al 60 % para la condición O0.3 T40 V60. Estos resultados indican que la porosidad por sí sola no es la única variable responsable de la mojabilidad del óxido, sino que se trata de un mecanismo más complejo que podría involucrar otros parámetros como el ordenamiento de la película y la arquitectura de los poros (ramificados, no ramificados y de transición).

Un caso particular se observa para las anodizaciones llevadas a cabo en ácido oxálico 0.3 y 0.9 M a 30 °C. En estas condiciones se observó un aumento del ángulo de contacto del agua con el aumento del voltaje de anodización, en coincidencia con lo observado por Buijnsters et al. [3].



a)



b)

Figura 9.1. Influencia de la concentración y temperatura del electrolito y voltaje de anodización sobre la mojabilidad de las películas de OAA sintetizadas en ácido oxálico, empleando como líquidos de prueba agua (a) y diyodometano (b).

En la Figura 9.1-b se presenta la variación del ángulo de contacto de las películas de óxido de aluminio anódico empleando diyodometano como líquido de prueba. El diyodometano es un líquido de prueba totalmente apolar, con el cual se observaron bajos valores de θ que no superaron los 80° , lo cual indica mojabilidad de la superficie.

Puede apreciarse en la Figura 9.1-b que la mayor mojabilidad del diyodometano sobre la superficie del OAA ocurre en ácido oxálico 0.9 M a 20 y 40 V, obteniéndose el menor ángulo de contacto a 40°C . Por otra parte, los mayores ángulos de contacto de diyodometano se observaron en las películas de óxido sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M, en coincidencia con lo observado utilizando agua como líquido de prueba a 40°C , 30-40 V y a 30°C , 60 V.

Cabe destacar, que el ángulo de contacto de una gota de agua y diyodometano sobre la superficie de Al 1050 sin anodizar fue de $88.0 \pm 4.0^\circ$ y de $54.2 \pm 1.5^\circ$, respectivamente. Esto indicaría mojabilidad del aluminio en líquidos apolares y mojabilidad parcial en contacto con el agua.

Tabla 9.1. Valores medios de ángulo de contacto (θ) para los recubrimientos nanoestructurados de OAA obtenidos en ácido oxálico en función de la concentración, la temperatura y el voltaje de anodización utilizando dos líquidos de prueba.

Muestra	$\bar{\theta}_{\text{agua}} (^\circ)$	$\bar{\theta}_{\text{diyodometano}} (^\circ)$
O0.3 T20 V30	90.4 ± 1.5	56.3 ± 1.5
O0.3 T20 V40	88.7 ± 2.1	60.0 ± 0.9
O0.3 T20 V60	43.3 ± 2.5	54.2 ± 4.7
O0.3 T30 V30	91.7 ± 3.0	61.8 ± 3.3
O0.3 T30 V40	91.3 ± 3.0	62.9 ± 1.5
O0.3 T30 V60	107.8 ± 2.5	74.1 ± 7.6
O0.3 T40 V30	96.3 ± 2.0	72.5 ± 4.4
O0.3 T40 V40	97.4 ± 1.8	73.3 ± 2.7
O0.3 T40 V60	91.2 ± 3.6	59.2 ± 9.1
O0.9 T20 V20	80.6 ± 4.0	38.8 ± 4.6
O0.9 T20 V30	81.9 ± 3.5	52.3 ± 4.8
O0.9 T20 V40	74.1 ± 1.8	51.0 ± 3.3
O0.9 T30 V20	79.5 ± 2.5	46.9 ± 1.2
O0.9 T30 V30	78.5 ± 1.2	61.1 ± 1.2
O0.9 T30 V40	81.5 ± 2.6	53.7 ± 1.6
O0.9 T40 V20	94.1 ± 1.5	20.1 ± 1.8
O0.9 T40 V30	89.0 ± 4.1	62.2 ± 9.7
O0.9 T40 V60	62.7 ± 5.1	24.5 ± 5.4

CONCLUSIONES PRELIMINARES

En el presente Capítulo se estudió la influencia de las características morfológicas del óxido de aluminio anódico sintetizado a partir de la aleación Al 1050 en ácido oxálico a diferentes concentraciones, temperaturas y voltajes, sobre la mojabilidad superficial de dos líquidos, uno polar (agua) y otro apolar (diyodometano).

Los resultados obtenidos mostraron un comportamiento hidrofóbico e hidrofílico para las películas de óxido anódico en contacto con gotas de agua, en función de la variación del voltaje, la temperatura y concentración del electrolito.

Por otra parte, en contacto con un líquido apolar como el diyodometano se observó mayor mojabilidad de la nanoestructura, obteniéndose ángulos de contacto cercanos a 20°.

Por último, se identificó que la porosidad por sí sola no es la única variable responsable de la mojabilidad del óxido, sino que se trata de un mecanismo más complejo que podría involucrar otros parámetros como el ordenamiento de la película y la arquitectura de los poros (ramificados, no ramificados y de transición).

REFERENCIAS del Capítulo VIII

[1] Wu, Y., Zhang, C. (2013). Analysis of anti-condensation mechanism on superhydrophobic anodic aluminum oxide surface. *Applied Thermal Engineering*, 58(1-2), 664–669. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.01.048

[2] Koch, K., Barthlott, W. (2009). Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1893), 1487-1509.

[3] Buijnsters, J.G., Zhong, R., Tsyntsar, N., Celis, J.-P. (2013). Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8), 3224–3233. doi:10.1021/am4001425

[4] Jo, H., Haberkorn, N., Pan, J.-A., Vakili, M., Nielsch, K., Theato, P. (2016). Fabrication of Chemically Tunable, Hierarchically Branched Polymeric Nanostructures by Multi-branched Anodic Aluminum Oxide Templates. *Langmuir*, 32(25), 6437–6444.

Capítulo X

CONCLUSIONES GENERALES

1. Conclusiones Generales

En la Parte C de Resultados, Análisis y Conclusiones, se detallaron conclusiones preliminares específicas correspondientes a cada Capítulo y su objeto de estudio. Aquí se resumen las conclusiones generales sobre la síntesis de recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio.

Se sintetizaron y caracterizaron satisfactoriamente recubrimientos y membranas de óxido de aluminio mediante la técnica de oxidación anódica a partir de la aleación Al 1050 en uno y dos pasos de anodización.

Se analizó la influencia de los parámetros de síntesis anódica, definidos por la naturaleza, concentración y temperatura del electrolito, preparación del sustrato, voltaje y tiempo de anodización sobre las características morfológicas del óxido, definidas por el diámetro de poro, la distancia interporo, la densidad de poro, la porosidad, el grado de ordenamiento de la matriz porosa y el espesor de película.

Asimismo, se evaluó la microdureza, la mojabilidad superficial y las características electroquímicas de los recubrimientos. La variación de estas propiedades mecánicas, químicas y electroquímicas en función de los parámetros de síntesis anódica, pudo explicarse a través de su relación con los resultados obtenidos de la caracterización morfológica.

Se demostró que la preparación superficial del sustrato, a fin de reducir la rugosidad y sus imperfecciones, representó un punto clave para sintetizar películas nanoestructuradas auto-ordenadas. En este sentido, se analizó la influencia de diferentes pretratamientos superficiales mecánicos-químicos y electroquímicos específicamente del Al 1050 en la formación y ordenamiento de recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio anódico. La realización de un conjunto de pretratamientos combinados, consecutivos y ordenados, permitió reducir progresivamente la rugosidad y contribuir a la calidad final del sustrato. De esta manera, la obtención de recubrimientos de óxido de aluminio anódico con un ordenamiento de largo alcance en la matriz nanoporosa se logró a partir de la combinación de etapas de pretratamiento: Desbaste + Pulido 2 + Electropulido 10 + Ataque ácido.

Se sintetizaron y caracterización morfológicamente recubrimientos de óxido de aluminio con un único paso de anodización en diversas condiciones experimentales a partir de la aleación Al 1050, obteniéndose los mayores valores de diámetro de poro, distancia de interporo y densidad de poro con los niveles más altos de voltaje, temperatura y concentración, por lo que consecuentemente ocurrió lo opuesto con la densidad de poro. La porosidad se incrementó con la temperatura del electrolito y presentó un comportamiento no

lineal con el voltaje de anodización. El espesor de película aumentó con los incrementos en la concentración de ácido oxálico, la temperatura del electrolito y el voltaje hasta un cierto nivel de la combinación de estas variables, a partir del cual se limitó el crecimiento en espesor. Por otra parte, se demostró que el tiempo de anodización influyó directamente sobre el espesor de la película de óxido, incrementándose el espesor con el tiempo de anodización a razón de 0.36 $\mu\text{m}/\text{min}$. Además, el estudio de la estructura cristalina del óxido mediante difracción de Rayos X permitió identificar una estructura amorfa para las películas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M, 20 °C y 40 V.

Se sintetizaron y caracterización morfológicamente recubrimientos de óxido de aluminio con dos pasos de anodización en diversas condiciones experimentales a partir de Al 1050 y utilizando dos tipos de electrolito: ácido oxálico y ácido sulfúrico. Se realizaron regresiones no lineales para predecir la variación de las propiedades morfológicas en función de la combinación de parámetros de síntesis anódica.

Para las anodizaciones en ácido oxálico se encontró que el voltaje, la temperatura y la concentración del electrolito influyeron en el auto-ordenamiento de la matriz porosa, siendo el voltaje y la temperatura óptima del régimen de auto-ordenamiento de 40 V y 20 °C. Además, se observó un mayor ordenamiento de las matrices porosas obtenidas en ácido oxálico 0.9 M comparativamente con las obtenidas en ácido oxálico 0.3 M para el rango de voltajes y temperaturas estudiado. El aumento del diámetro de poro y de la distancia de interporo fue proporcional al incremento del voltaje y de la interacción entre temperatura y voltaje, independientemente de la concentración de ácido oxálico. La densidad de poro fue dependiente de la concentración de ácido oxálico y del voltaje de anodización. El espesor de las películas de óxido dependió fuertemente de la concentración de ácido oxálico, la temperatura, el voltaje y la interacción entre temperatura y voltaje. Asimismo, se identificó una combinación de voltaje y temperatura elevada, que durante el proceso de oxidación anódica favorecía la disolución del óxido de aluminio y consecuentemente limitaba el crecimiento longitudinal de los poros, al igual que lo observado en las anodizaciones en ácido oxálico de un solo paso. Por otra parte, la porosidad de la película varió en función de la temperatura y el voltaje de anodización, observándose los mayores valores de porosidad a altas temperaturas y altos voltajes de anodización.

Para las anodizaciones en ácido sulfúrico se encontró que para sintetizar películas nanoestructuradas de óxido de aluminio de bajo costo, la temperatura y voltaje máximo debe limitarse a 30 °C y 20 V para la concentración de ácido sulfúrico 0.3 M, y 20 °C y 15 V para la concentración 2 M. El grado de ordenamiento de la matriz porosa se incrementó levemente

con el aumento del voltaje de anodización y disminuyó levemente con el aumento de la temperatura del electrolito, observándose el mejor ordenamiento a 10 °C y 20 V en ácido sulfúrico 0,3 M y a 5 °C y 15 V en ácido sulfúrico 2 M, sin embargo, en ambos casos se obtuvo un arreglo de poros no ideal y de corto alcance. El aumento del diámetro de poro y de la distancia de interporo fue proporcional al incremento del voltaje, independientemente de la temperatura y concentración de ácido sulfúrico. La densidad de poro disminuyó con el voltaje de anodización y aumentó con la concentración de ácido sulfúrico. El espesor de la película de óxido aumentó con el incremento de la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y el voltaje de anodización. Asimismo, la interacción de la temperatura y el voltaje tuvieron un efecto sinérgico sobre el espesor, obteniéndose los mayores espesores a altas temperaturas y voltajes. No se evidenció una combinación de temperatura y voltaje elevado que limite el crecimiento del óxido para el rango de voltajes y temperaturas de síntesis empleado en las anodizaciones en ácido sulfúrico. Por otra parte, el efecto del voltaje de anodización y la temperatura del electrolito sobre la porosidad de la película fue variable, predominando el aumento de la porosidad con los incrementos de temperatura y voltaje de anodización.

Se analizaron la forma de las curvas anódicas en función de los parámetros de síntesis para las anodizaciones realizadas a partir de Al 1050 en uno y dos pasos de anodización, encontrando una fuerte dependencia con la concentración del ácido oxálico, la temperatura y voltaje. Estos resultados coincidieron con los obtenidos de la caracterización por microscopía óptica y microscopía de barrido, demostrándose la utilidad de las curvas i vs tiempo para predecir de manera sencilla y rápida algunas características morfológicas de los óxidos.

La evaluación de la microdureza en películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en ácido oxálico pudo realizarse de manera satisfactoria ajustando la carga del microdurómetro para evitar el agrietamiento de la película y obtener una impronta perfectamente definida. Se encontró que la microdureza de las películas de óxido de aluminio anódico es inversamente proporcional a la porosidad. Así, los menores valores de microdureza se obtuvieron para los recubrimientos obtenidos a 60 V y con electrolitos a 40 °C, los cuales presentaron una porosidad elevada. Dado que el aumento en la concentración de ácido oxálico incrementa la porosidad de la película, los recubrimientos sintetizados con ácido oxálico 0.9 M presentan menores valores de microdureza que los correspondientes de 0.3 M.

Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica realizadas en un medio de baja agresividad para el óxido de aluminio permitieron caracterizar electroquímicamente a las películas de óxido nanoestructuradas obtenidas a diferentes voltajes

de anodización y temperaturas, identificándose una contribución resistiva-capacitiva asimilable a la presencia de una capa porosa llena del electrolito y además, una contribución resistiva-capacitiva que propone la existencia de una capa barrera mucho más resistiva que la primera.

La resistencia a la corrosión de las películas de óxido de aluminio anódico se evaluó mediante la técnica de polarización potenciodinámica. A través de esta técnica se observó que los recubrimientos de OAA presentaron potenciales de circuito abierto y de corrosión más nobles con respecto a la muestra sin anodizar, mejorando la anodización del sustrato la resistencia a la corrosión en solución fisiológica. Para los recubrimientos sintetizados en ácido oxálico 0.3 M, a 20 y 30 °C y 30 y 60 V, el anodizado con mayor diámetro de poro y espesor presentó mejor comportamiento electroquímico frente a la corrosión en solución fisiológica.

Por último, se estudió la influencia de las características morfológicas del óxido de aluminio anódico sintetizado a partir de la aleación Al 1050 en ácido oxálico a diferentes concentraciones, temperaturas y voltajes, sobre la mojabilidad superficial de dos líquidos, uno polar (agua) y otro apolar (diyodometano), observándose un comportamiento hidrofóbico e hidrofílico para las películas de óxido anódico en contacto con gotas de agua, y mayor mojabilidad de la nanoestructura en contacto con un líquido apolar como el diyodometano.

Estas conclusiones demuestran que empleando una aleación comercial de aluminio y utilizando las condiciones de pretratamiento y síntesis anódica como se describió, es posible obtener recubrimientos de óxido de aluminio nanoestructurados y auto-ordenados de manera sencilla, rápida y económica, y con variadas propiedades que pueden ajustarse fácilmente en función de su aplicación.

Capítulo XI

TRABAJOS FUTUROS

A lo largo del desarrollo y escritura de la presente Tesis surgieron diferentes tareas que quedaron pendientes y/o son de gran interés para continuar estudiando. A continuación se listan algunas de ellas, separándolas según cuáles permitirían completar los estudios aquí iniciados y las nuevas líneas de estudio posibles:

1. Estudios complementarios:

- Ampliar el rango de condiciones de síntesis y combinar diferentes electrolitos y concentraciones en el proceso de oxidación anódica.
- Evaluar el efecto de los tratamientos térmicos sobre el óxido de aluminio en relación con las propiedades morfológicas del óxido, principalmente sobre el grado de ordenamiento.
- Optimizar y poner a punto el proceso de separación de las películas de óxido del sustrato para la síntesis de membranas de OAA.
- Realizar ensayos de desgaste y adherencia para profundizar sobre el estudio de las propiedades mecánicas de las películas de OAA.
- Profundizar los estudios de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y evaluar otras técnicas electroquímicas para mejorar los resultados de la caracterización electroquímica.
- A partir de los ángulos de contacto calcular la energía libre superficial del recubrimiento.

2. Nuevas líneas de investigación:

- Desarrollar biosensores destinados a la detección de pesticidas, a partir de lacasa inmovilizada sobre electrodos serigrafados con soportes de nanoestructuras de OAA (tema propuesto para una instancia pos-doctoral)

Capítulo XII

PUBLICACIONES

1. Publicaciones en revistas con Referato

2019- “Synthesis and Morphological Characterization of Nanoporous Aluminum Oxide Films by Using a Single Anodization Step”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. *Coatings* 2019, 9, 115. DOI: <https://doi:10.3390/coatings9020115>

2019- “Evaluation of surface pretreatment stages of Al 1050 to obtain nanostructured anodic films”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. *Superlattices and Microstructures* 2019, 130, 103-116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.04.018>

2020- “Evaluation of the influence of synthesis conditions on the morphology of nanostructured anodic aluminum oxide coatings on Al 1050”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. *Surfaces and Interfaces* 2020, 18, 100448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100448>

2. Artículos en preparación

2019- “Morfología de recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio obtenidos en H₂SO₄”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E.

2019- “Mojabilidad de los recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio sintetizados por oxidación anódica”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E.

3. Publicaciones en *Proceedings de Congresos (Artículos Completos)*

2017- “Selección de pretratamientos superficiales para la síntesis de recubrimientos anódicos nanoestructurados de Al 1050”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. *6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales—JIM 2017, Buenos Aires, Argentina, 17–18 Agosto 2017; Asociación Argentina de Cristalografía: Buenos Aires, Argentina, 2017; pp. 547–550. (En Español)*

4. Presentaciones a Congresos

4.1. Presentaciones Orales

2019- “Influencia de las variables de síntesis anódica sobre la morfología de recubrimientos nanoestructurados de óxido de aluminio”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. 4° Congreso de Ingeniería y Ciencias Aplicadas en Las Tres Fronteras - MEC3F 2019, Foz do Iguazu, 2-4 de Octubre de 2019.

4.2. Presentaciones en Posters

2017- “Evaluación de etapas de pretratamiento superficial para la obtención de películas anódicas nanoestructuradas de Al 1050”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. 17° Congreso Internacional De Metalurgia Y Materiales CONAMET-SAM, Copiapó-Chile, 18-20 de Octubre de 2017.

2017- “Caracterización de películas anódicas nanoporosas de al 1050 por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. 102ª Reunión de la Asociación Física Argentina, La Plata, 26-29 de Septiembre de 2017.

2018- “Efecto de la temperatura y del voltaje de anodización de al 1050 en el ordenamiento de películas nanoporosas de óxido de aluminio”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. Jornadas Científico Tecnológicas UNaM, Posadas-Misiones, 9-11 de Mayo de 2018.

2018- “Effect of the anodizing parameters on the morphology of nanostructured films of aluminum oxide”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. VI San Luis Conference on Surfaces, Interfaces and Catalysis, Santa Fe, 6-8 de Junio de 2018.

2018- "Influencia de la temperatura y el voltaje en las características morfológicas de películas nanoporosas de óxido de aluminio anódico”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, San Carlos de Bariloche, 1-5 de Octubre de 2018.

2018- “Resistencia a la corrosión de aluminio 1050 anodizado en solución de bioetanol”. Kramer, G.R.; Bruera, F.A.; Vera, M.L.; Ares, A.E. 18° Congreso Internacional

de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, San Carlos de Bariloche, 1-5 de Octubre de 2018.

2019- “Caracterización morfológica de películas de óxido de aluminio anódico obtenidas en ácido sulfúrico como electrolito”. Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. *19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, Valdivia, Chile, 3-7 de Noviembre de 2019.*

2019- “Evaluación de la resistencia a la corrosión de películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anódico en solución fisiológica”. Kramer, G.R.; Bruera, F.A.; Ares, A.E. *19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, Valdivia, Chile, 3-7 de Noviembre de 2019.*

2019- “Microdureza de películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anódico”. Aballay, S.A.; Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. *7° Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2019, Rosario, Santa Fe, 5 y 6 de Septiembre 2019.*

Capítulo XIII

Proyectos y subsidios

1. Proyectos de Investigación dentro de los cuales se desarrolló la Tesis

2017-2019- Proyecto Incentivado: “*Obtención de aleaciones base aluminio y óxidos para aplicaciones tecnológicas*”. Código: 16/Q628.

Directora: Alicia E. Ares. Aprobado por Resolución N° 415/17 del Consejo Directivo de fecha 28/08/2017. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Programa Nacional de Incentivos a Docentes Investigadores. Período de Desarrollo: 01/01/2017 al 31/12/2019. Monto total: \$51.800.

2020-2023- Proyecto Incentivado: “*Producción y caracterización de aleaciones ligeras y recubrimientos micro/nano estructurados*”. Código: 16/Q1225-PI.

Directora: Alicia E. Ares. Aprobado por Resolución N° 219/20 del Consejo Directivo. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Programa Nacional de Incentivos a Docentes Investigadores. Período de Desarrollo: 01/01/2020 al 31/12/2023. Monto total: \$60.000.

2. Subsidios con los que se financió el desarrollo de la Tesis

2014-2016- Proyecto ANPCyT: “*Obtención, caracterización y propiedades de aleaciones de titanio para la sustitución de tejidos duros*”. Código: PICT-E-2014-0170.

Investigadora Responsable: Alicia E. Ares. Aprobado por Resolución N° 472/14 del 08/09/2014. Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica - Universidad Nacional de Misiones. Período de Desarrollo: 01/10/2014 al 22/04/2016. Monto total: \$830.000.

2018-2021- Proyecto ANPCyT: “*Obtención de aleaciones base aluminio con diferentes estructuras de granos y recubrimientos nanoestructurados de Al_2O_3 para distintas aplicaciones tecnológicas*”. Código: PICT-2017-0079.

Investigadora Responsable: Alicia E. Ares. Aprobado por Resolución N° 310/18 del 08/06/2018. Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Universidad Nacional de Misiones. Período de Desarrollo: 10/12/2018 al 10/12/2021. Monto total: \$1.137.000

Parte D

APÉNDICES

APÉNDICE I

Influencia del pretratamiento térmico en el recubrimiento anódico de Al 1050

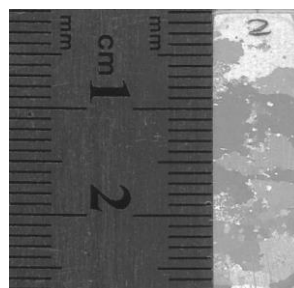
En la Figura A.1 se muestra la macroestructura cristalina de las muestras de Al 1050 sin recocido (a) y con recocido a 500 °C durante 2 horas (b), y las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (MEB) para el anodizado de Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 60 V, sin recocido (c) y con recocido (d), pre-tratadas con desbaste + pulido 2 + electropulido 10 + ataque ácido, con sus correspondientes Transformadas Rápidas de Fourier (TRF) y los perfiles de intensidad de gris de la línea azul marcada (e y f).

Del análisis de las imágenes de la Figura A.1, a y b, se identifica una macroestructura cristalina con granos equiaxiales, pequeños y uniformes sin tratamiento térmico, y granos polimorfos y de gran tamaño con tratamiento térmico. De acuerdo con Zhao et al. [1], los límites de grano en la superficie del aluminio son sitios preferenciales para la nucleación de poros durante el anodizado. Sin embargo, las diferencias en la macroestructura cristalina se vieron levemente reflejadas en la forma y tamaño de los poros de las imágenes MEB de las películas de óxido de aluminio anódico con ($D_p = 35.3 \pm 4.4$ nm) y sin tratamiento térmico ($D_p = 36.3 \pm 7.0$ nm).

Por otro lado, la TRF de las imágenes permitió identificar un mayor ordenamiento de poros en la probeta sin tratamiento térmico, dado por un patrón de ordenamiento en forma de disco más intenso que lo observado para la muestra con tratamiento térmico. Esto se confirma mediante el análisis de los perfiles de intensidades normalizados, donde los picos más intensos se observan para la muestra anodizada sin tratamiento térmico. De esta manera, se confirma que un tratamiento térmico en aire a 500 °C durante 2 h previo al anodizado, no aporta diferencias en el ordenamiento de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio anódico, a diferencia de lo observado por Jessensky et al. [2].



a)



b)

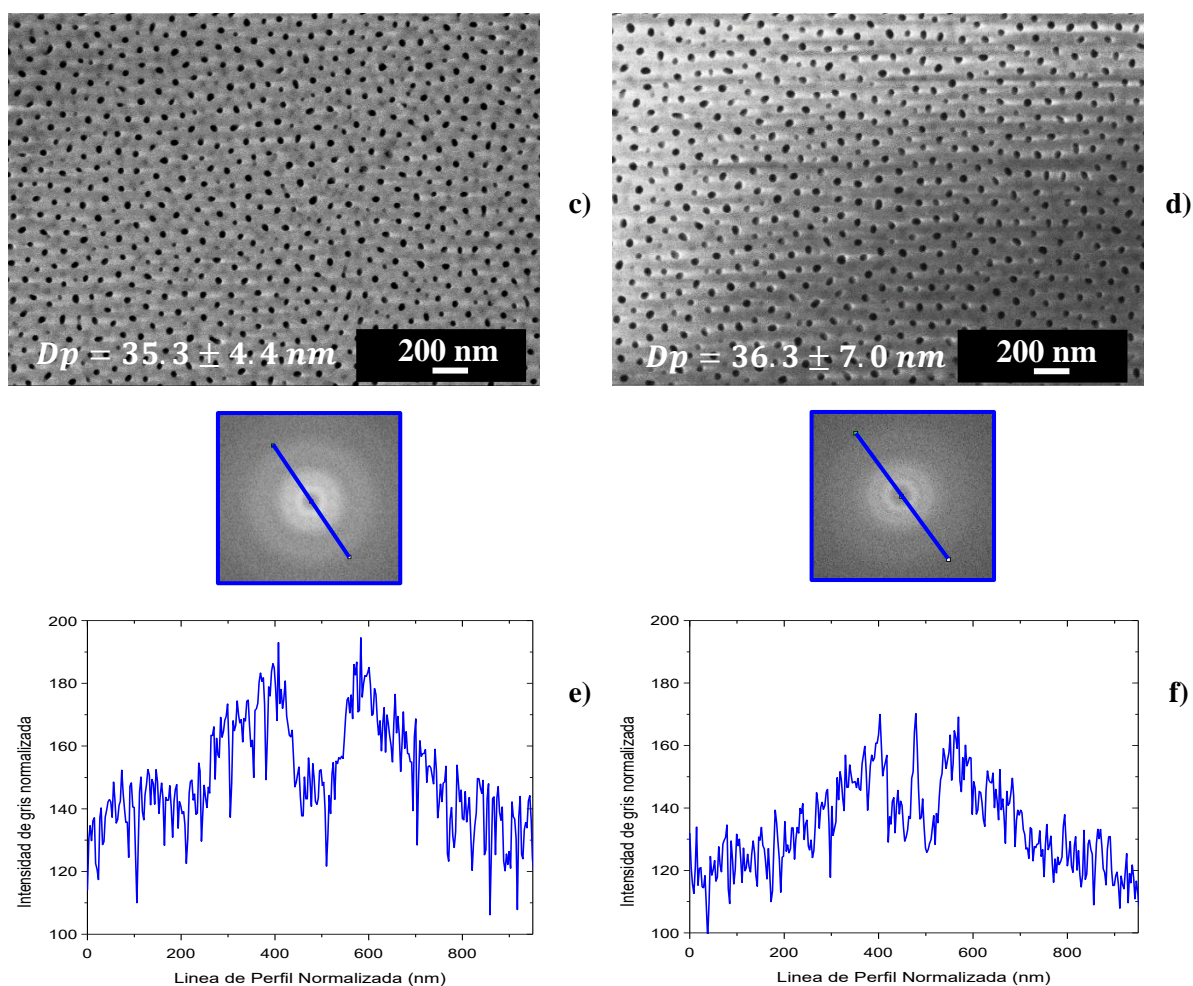


Figura A.I. Macroestructura cristalina de las muestras de Al 1050 sin recocido (a) y con recocido a 500°C durante 2 h (b). Micrográficas electrónicas de barrido para el anodizado de un paso de Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M, a 20 °C y 60 V, sin recocido (c) y con recocido (d). Transformada Rápida de Fourier de las imágenes MEB y el perfil de intensidad de gris de la línea azul marcada, con tratamiento térmico (e) y sin tratamiento térmico (f).

REFERENCIAS del Apéndice I

- [1] Zhao, X., Jiang, P., Xie, S., Feng, J., Gao, Y., Wang, J., Luo, S. (2005). Patterned anodic aluminium oxide fabricated with a Ta mask. *Nanotechnology*, 17(1), 35.
- [2] Jessensky, O., Müller, F., Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72(10), 1173-1175.

APÉNDICE II

Síntesis de membranas de óxido de aluminio anódico

La Figura A.II muestra las micrografías electrónicas de barrido y ópticas de la membrana de óxido de aluminio anódico sintetizada en un solo de anodización en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 60 V. Para obtener la membrana de OAA se eliminó el sustrato (Al 1050) y la capa barrera de óxido.

La eliminación del sustrato se realizó por disolución química del aluminio en solución de 0.1 M de cloruro de cobre en ácido clorhídrico al 7% en masa [1]. Para acelerar la velocidad de la reacción de disolución se aumentó la temperatura de la solución a 100 °C, lográndose la eliminación del sustrato en 3 h.

Para proteger la capa de óxido y evitar su disolución durante el ataque químico, se utilizó pintura esmalte sintética. Al finalizar la etapa de separación del óxido del sustrato, se lavó la muestra en ultrasonido durante 5-10 min utilizando acetato de etilo y alcohol etílico.

En la Figura A.II c y e puede apreciarse la micrografía óptica de la membrana totalmente separada del sustrato vista desde arriba y vista desde abajo (base de los poros), respectivamente.

Una vez eliminado el sustrato, el óxido de la capa barrera se atacó en solución de 6% H_3PO_4 , 1,8 % H_2CrO_4 , y 92,2 % de H_2O (porcentajes en peso), a temperatura ambiente durante 10 minutos de acuerdo con el procedimiento descrito por [2].

En la Figura A.II-f puede apreciarse con detalle la membrana de óxido de aluminio con una coloración dorada y parte del Al 1050 no disuelto de color gris oscuro. La membrana de OAA obtenida demostró ser rígida y quebradiza (dado su espesor en el orden de los μm) y translúcida. Por otra parte, las irregularidades observadas en los extremos de la muestra se deben al ataque químico preferencial en los bordes de la muestra.

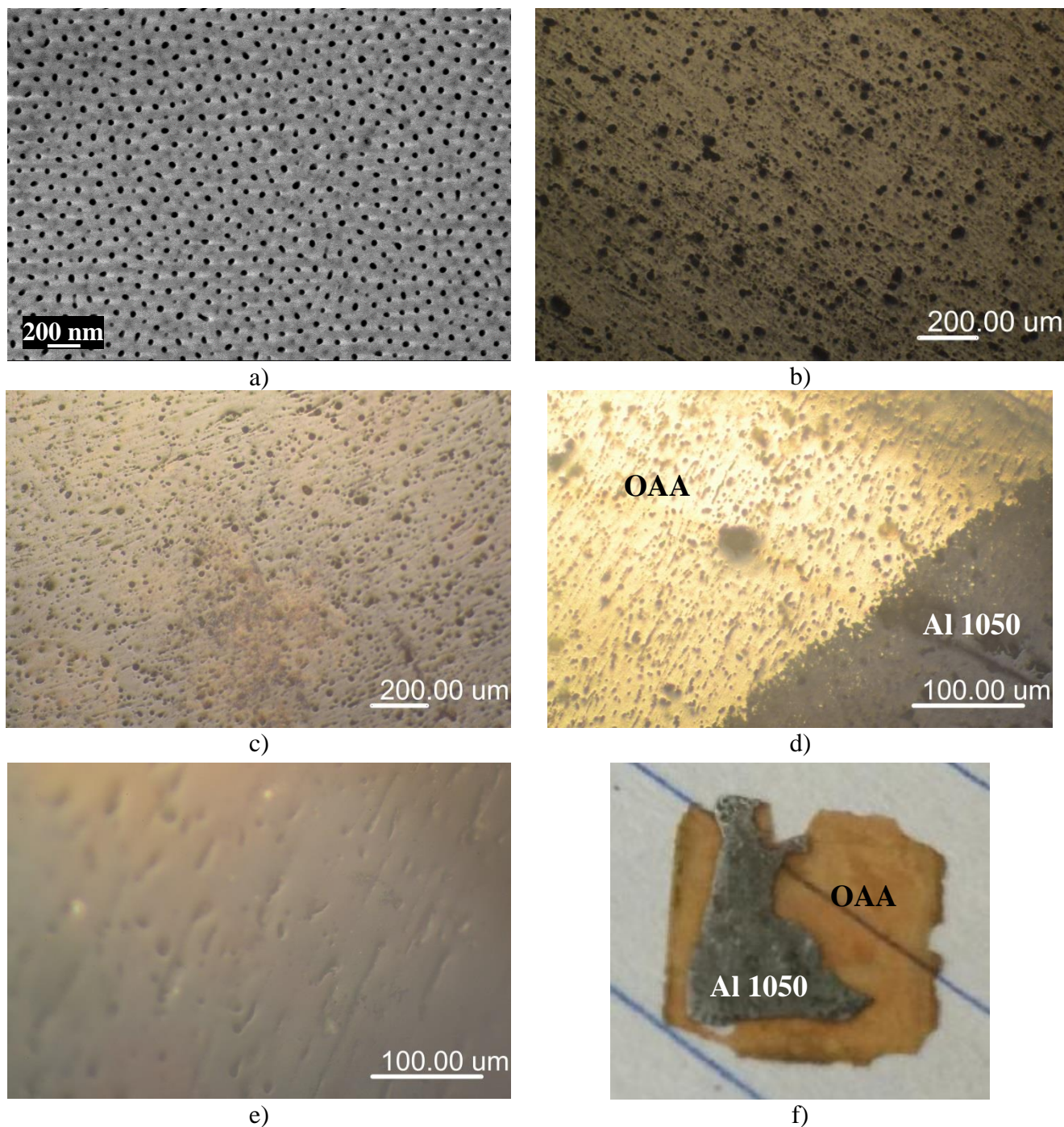


Figura A.II. Micrografía electrónica de barrido (a) y micrografía óptica (b) de la vista superior de la película de OAA sintetizada en ácido oxálico 0.3 M, 20 °C y 60 V adherida al sustrato Al 1050. Micrografía óptica de la vista superior de la película de OAA separada totalmente (c) y parcialmente (d) del sustrato Al 1050. Micrografía óptica de la base de los poros de la película de OAA separada totalmente del sustrato Al 1050 (f). Imagen óptica de la película de OAA (zona amarilla) y parte del sustrato (zona gris) (e).

REFERENCIAS del Apéndice II

[1] Poinern, G.E.J., Ali, N., Fawcett, D. (2011). Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials*, 4, 487-526. doi:10.3390/ma4030487

[2] Belwalkar, A., Grasing, E., Van Geertruyden, W., Huang, Z., Misiolek, W. Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of membrane science*, 319(1-2), 192-198.

APÉNDICE III

Evaluación de la rugosidad promedio superficial de las películas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en ácido oxálico a diferentes concentraciones y temperaturas

En la Figura A.III. se presenta la variación de la rugosidad promedio superficial (R_a) en función del voltaje de anodización y a diferentes temperaturas, para las probetas sintetizadas en ácido oxálico 0.3 M en dos pasos durante 1 h.

Puede observarse en la Figura A.III un aumento de la rugosidad superficial a medida que aumenta el voltaje de anodización y a medida que se incrementa la temperatura del electrolito. En general, se observa un efecto sinérgico entre la temperatura y el voltaje de anodización que generan los mayores valores de R_a de la película. Por ejemplo, a 60 V y 40 °C la rugosidad promedio superficial supera los 0.6 μm , mientras que a 40 V y 40 °C, R_a es igual a 0.14 μm .

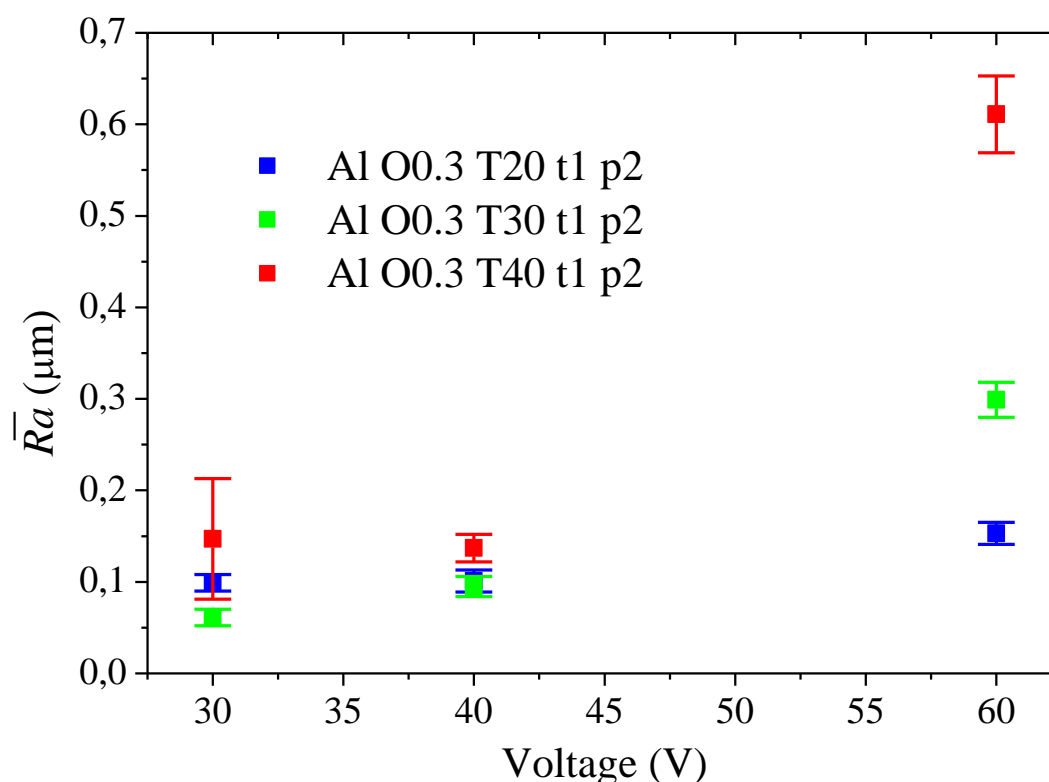


Figura A.III. Variación de la rugosidad promedio superficial de las películas nanoestructuradas de óxido de aluminio sintetizadas a partir de Al 1050 en 2 pasos de anodización de 1 h en función de la temperatura de ácido oxálico y del voltaje.

El aumento de la rugosidad promedio superficial con la temperatura y el voltaje puede explicarse considerándose la caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido descrita en el Capítulo VI, Sección 1.2 y las micrografías ópticas presentadas en el Anexo IV, para las probetas obtenidas con las mismas condiciones de síntesis.

Como pudo observarse en la Figura 6.2 del Capítulo VI, voltajes y temperaturas elevadas de síntesis anódica generan el adelgazamiento de las paredes de los poros al punto de generarse roturas en la matriz de poros y desprendimientos que aumentan la rugosidad del óxido.

Por otra parte, pudo identificarse en la Figura A.III.1 (presentada en el siguiente capítulo) un aumento en el número defectos superficiales (principalmente huecos y rayas) con el número de anodizaciones que podrían ser los responsables del aumento de la rugosidad. En este sentido, Nasirpouri and Peighambari [1] demostraron que las diferentes etapas del proceso de anodización (como el electropulido, la primera anodización, el ataque químico del óxido y la segunda anodización) contribuyen a la rugosidad total de la película de óxido.

REFERENCIAS del Apéndice III

[1] Nasirpouri, F., Peighambari, S.-M. (2012). Roughness evolution of highly ordered nanoporous anodic aluminum oxide films. *Ionics*, 19(3), 535–542.

APÉNDICE VI

Micrografías superficiales de las muestras en los distintos pasos del proceso de anodización en ácido oxálico 0.3 M

En la Figura A.VI.1 se presentan las micrografías ópticas para cada etapa del proceso de anodización en dos pasos en ácido oxálico 0.3 M: a) la primera anodización, b) el ataque químico en solución de 6% H_3PO_4 , 1.8% H_2CrO_4 , y 92.2% de H_2O (porcentajes en peso) a 60 °C – 3 h y c) el segundo paso de anodización, utilizando iguales condiciones de síntesis para el primero y segundo paso de anodización.

En general, puede observarse en la Figura A.VI.1 que la anodización del Al 1050 genera recubrimientos del tipo poroso, identificándose a nivel macroscópico la presencia de macroporos que se incrementan con los pasos de anodización. Esto podría explicarse considerándose que durante el proceso de anodización, ocurre una mayor disolución del aluminio para dar lugar a la formación del óxido en sitios activos preferenciales, como inhomogeneidades superficiales, bordes de grano y zonas con tensiones residuales propias del material, que no pudieron eliminarse con el pretratamiento del sustrato.

Por otra parte, puede observarse en la Figura A.VI.1 un cambio de color (de transparente a dorado oscuro), a medida que aumentan la temperatura (de 20 a 40 °C) y el voltaje de anodización (de 30 a 60 V). Los diferentes grados de saturación del color de las películas de OAA sintetizadas en dos pasos de anodización en ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas y voltajes pueden observarse en la Figura A.VI.2, vistas con una incidencia casi normal de la luz.

El cambio de color de las películas de óxido de aluminio anódico sintetizadas en ácido oxálico a diferentes voltajes y temperaturas puede atribuirse a diferencias morfológicas y estructurales. Precisamente, las muestras que presentaron mayor coloración se obtuvieron con los valores más altos de temperatura y voltaje de anodización, y en esas condiciones de síntesis se determinaron los mayores valores de diámetro de poro y espesor, y un pobre ordenamiento de la matriz de porosa. En concordancia, Liu et al. [1] atribuyen al cambio de color de las películas de OAA a las variaciones en el espesor y el índice de refracción (que a su vez depende del tamaño de poro) y Xu et al. [2] relaciona el grado de saturación de color de las películas de OAA con las irregularidades observadas en el arreglo de poros, obteniéndose mayor saturación de color a menor de ordenamiento de la matriz porosa.

En la Figura A.VI.3 se presentan las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y su análisis composicional por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de una muestra de Al 1050 anodizada en ácido oxálico 0.3 M a 30 °C y 60 V, posterior al ataque químico incompleto en solución de 6% H₃PO₄, 1.8% H₂CrO₄, y 92.2% de H₂O (porcentajes en peso) a 60 °C.

El ataque incompleto del OAA formado con un solo paso de anodización permitió identificar el patrón de agujeros que dejó la primera anodización sobre la superficie del sustrato y los restos de óxido de aluminio generados durante la primera anodización.

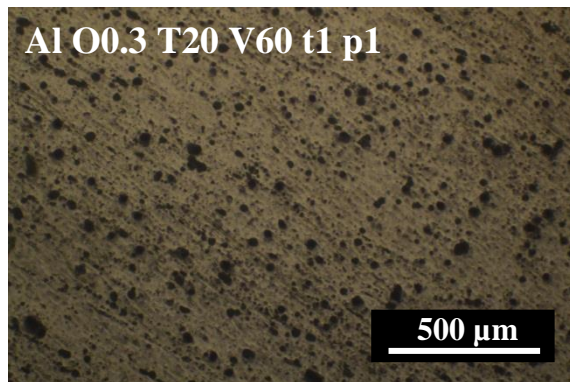
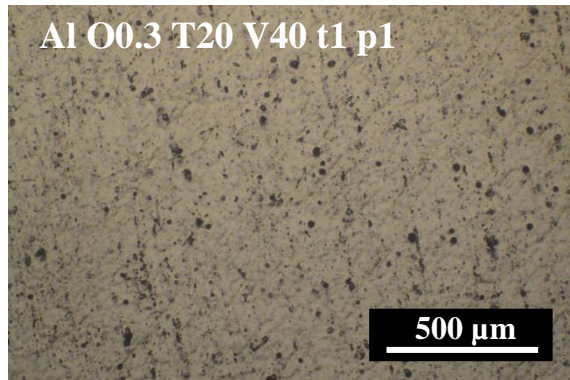
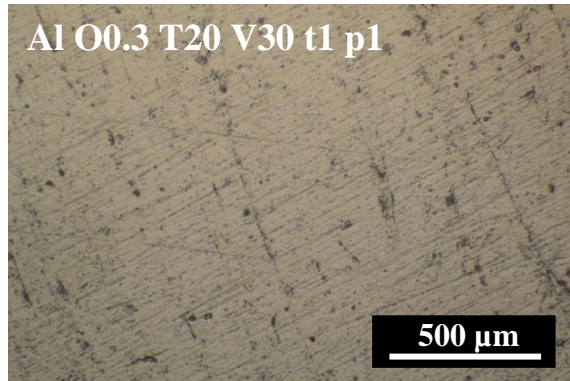
Por otra parte, el análisis composicional de la muestra permitió identificar al sustrato (Al 1050), observándose la presencia de aluminio, y al óxido, caracterizado por dos picos principales respectivos al aluminio y al oxígeno.

REFERENCIAS del Apéndice VI

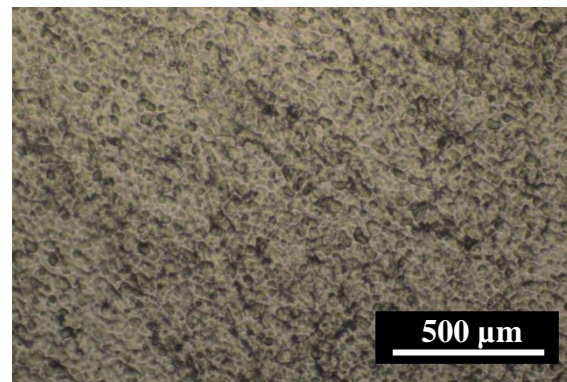
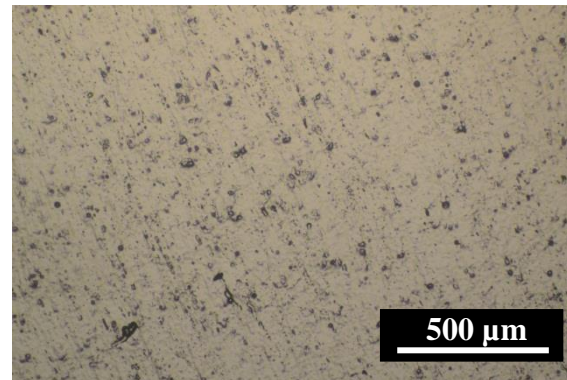
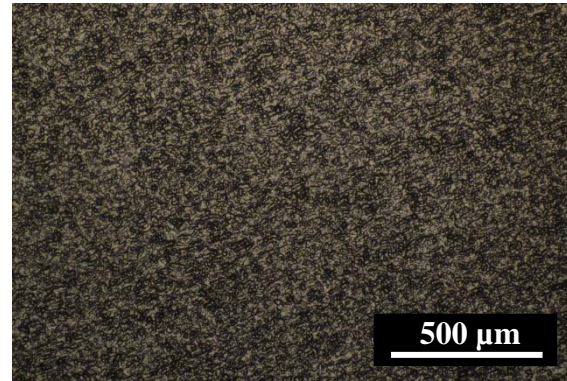
[1] Liu, Y., Wang, H. H., Indacochea, J. E., Wang, M. L. (2011). A colorimetric sensor based on anodized aluminum oxide (AAO) substrate for the detection of nitroaromatics. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 1149–1158. doi:10.1016/j.snb.2011.09.040

[2] Xu, Q., Sun, H.-Y., Yang, Y.-H., Liu, L.-H., Li, Z.-Y. (2011). Optical properties and color generation mechanism of porous anodic alumina films. *Applied Surface Science*, 258(5), 1826–1830.

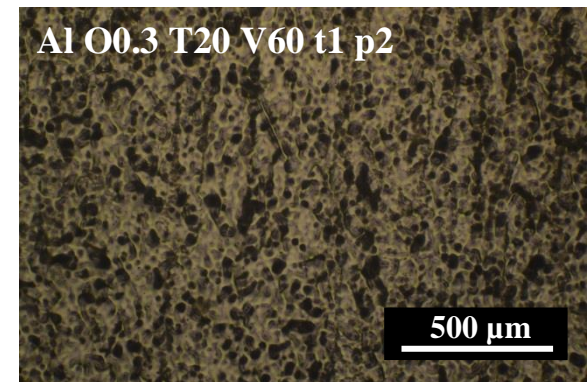
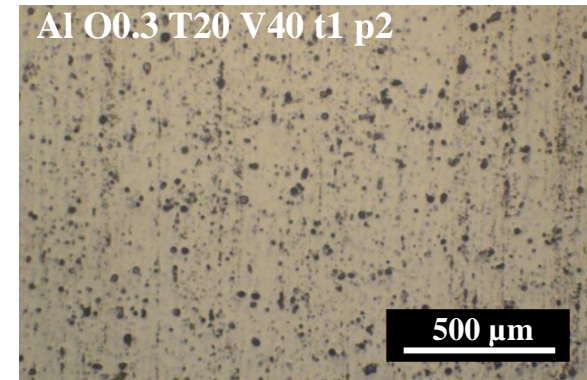
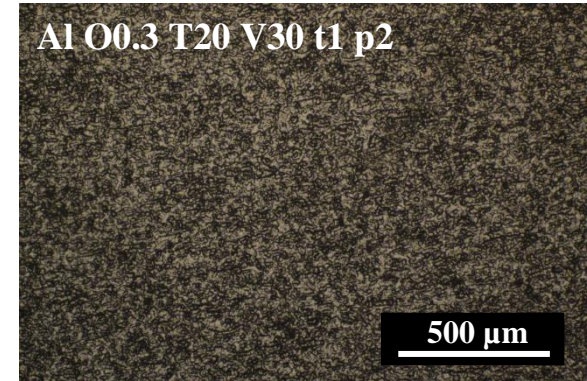
a) Primera anodización

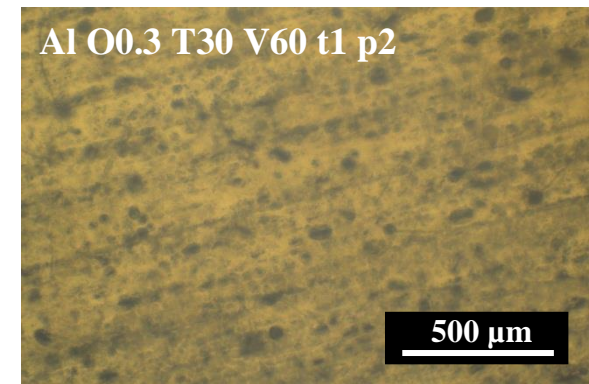
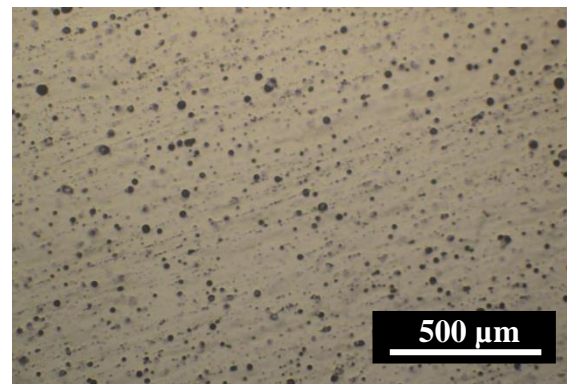
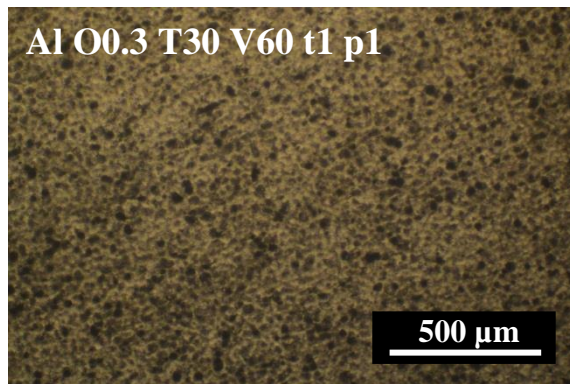
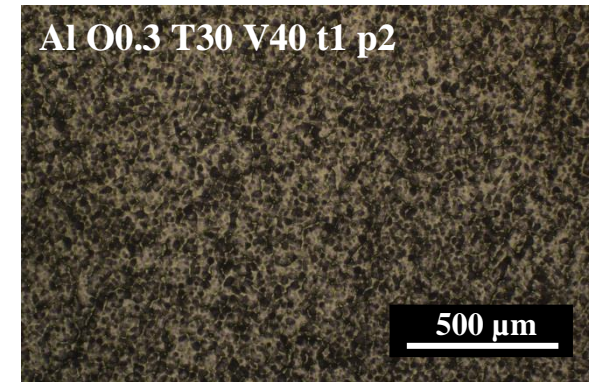
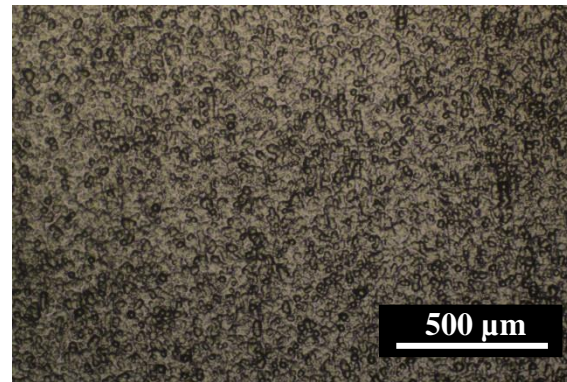
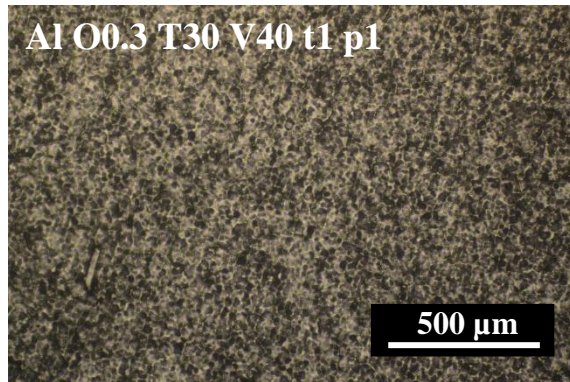
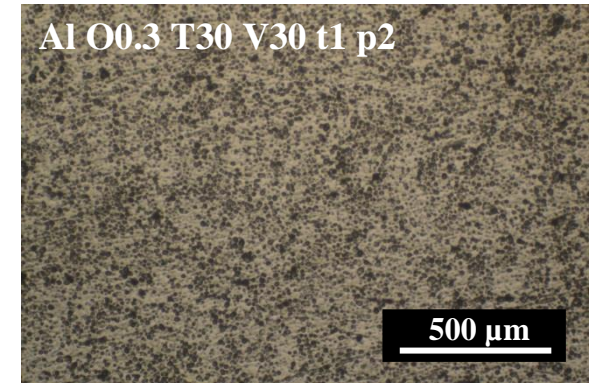
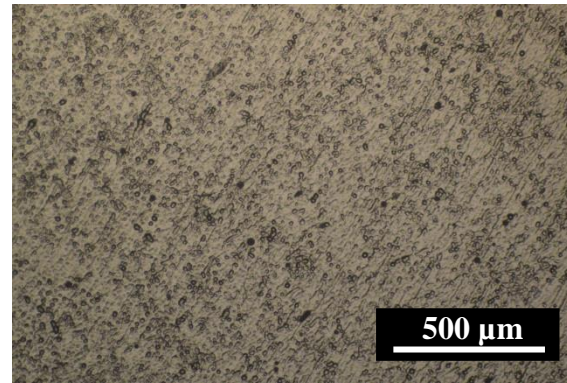
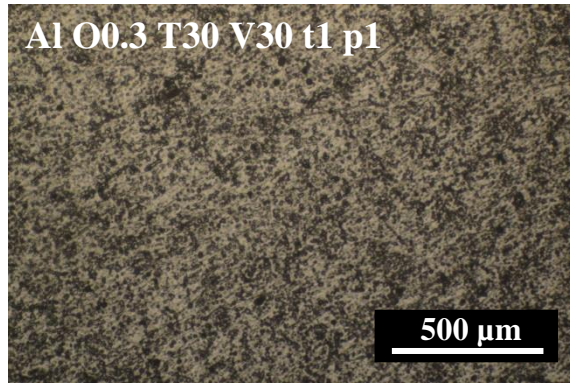


b) Ataque químico



c) Segunda anodización





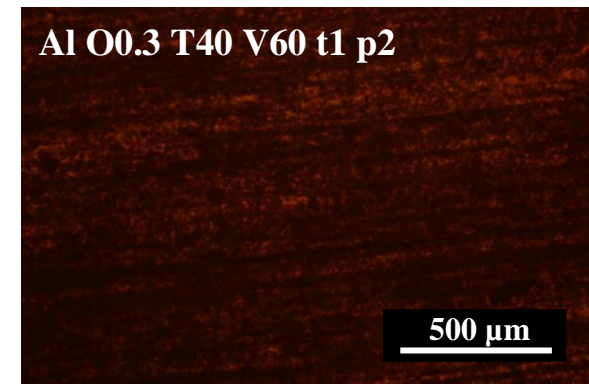
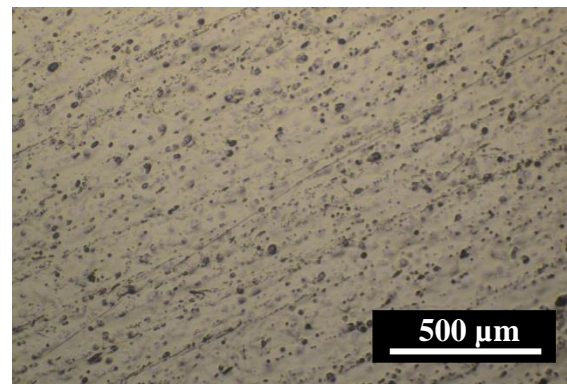
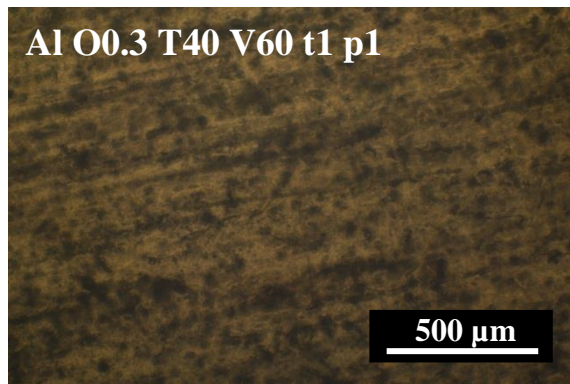
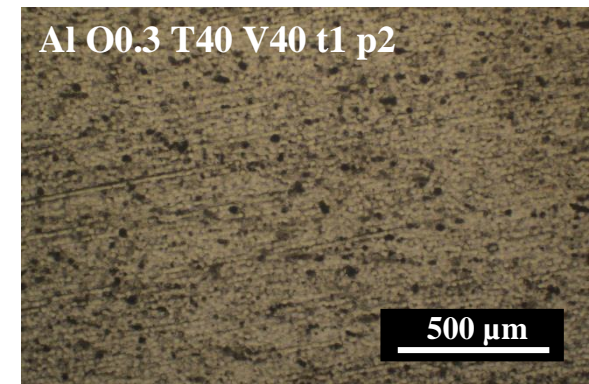
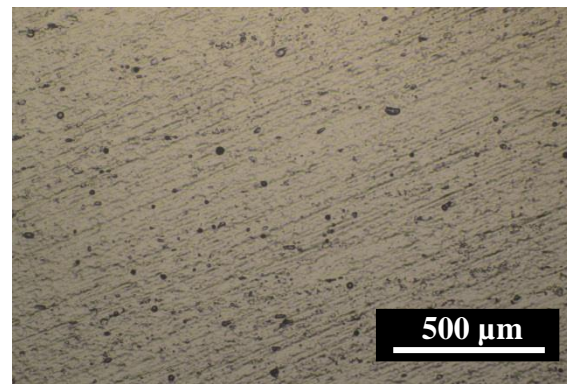
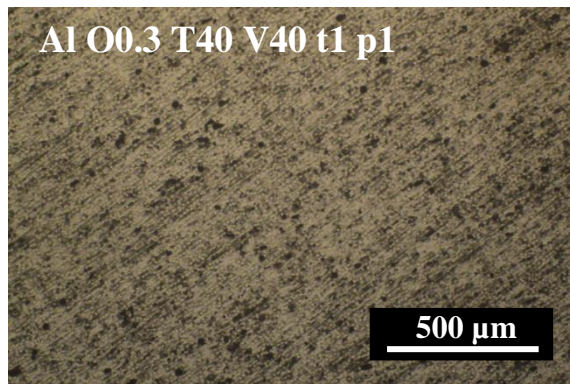
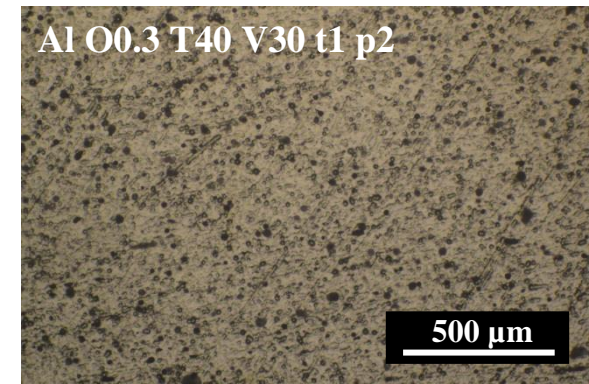
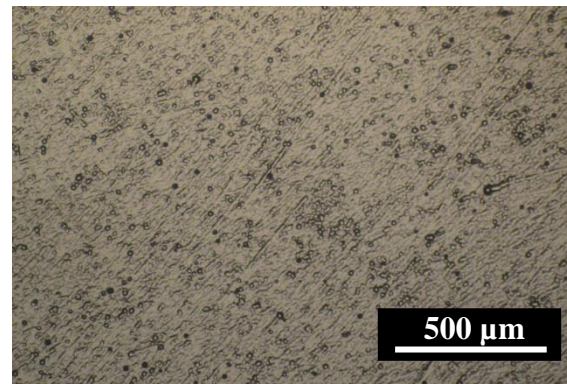
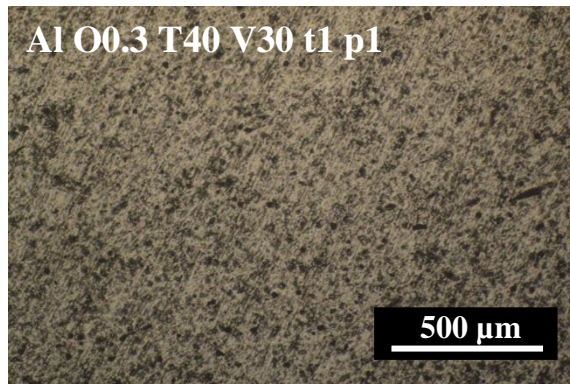


Figura A.VI.1. Micrografías ópticas superficiales de la primera (a) y segunda anodización (c) llevadas a cabo a partir de la aleación AA1050 en ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas y voltajes. Micrografías ópticas superficiales (b) posterior al ataque químico para eliminar el óxido producido durante la primera anodización.

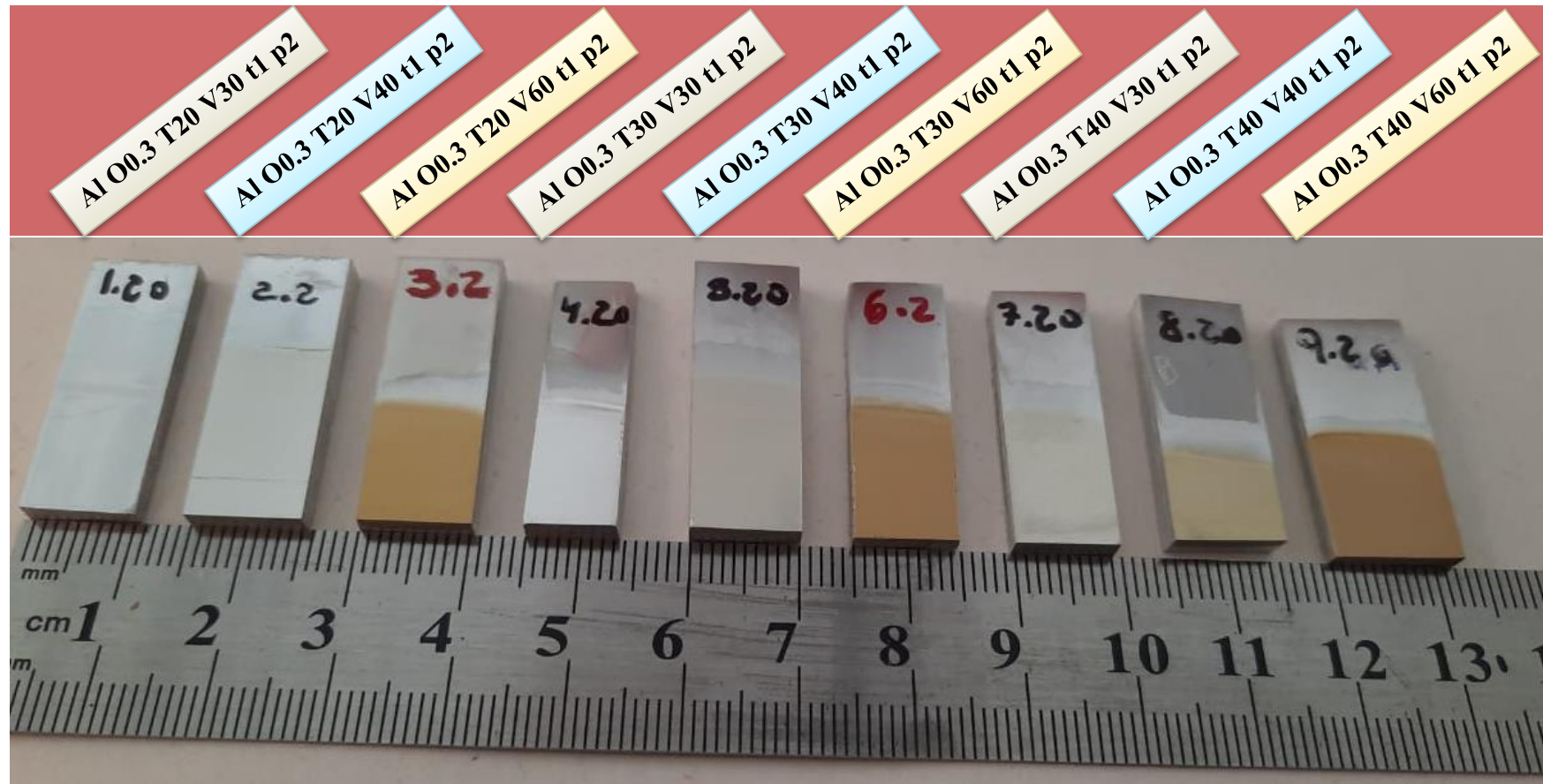


Figura A.VI.2. Fotografías de las probetas anodizadas en dos pasos en ácido oxálico 0.3 M a diferentes temperaturas y voltajes.

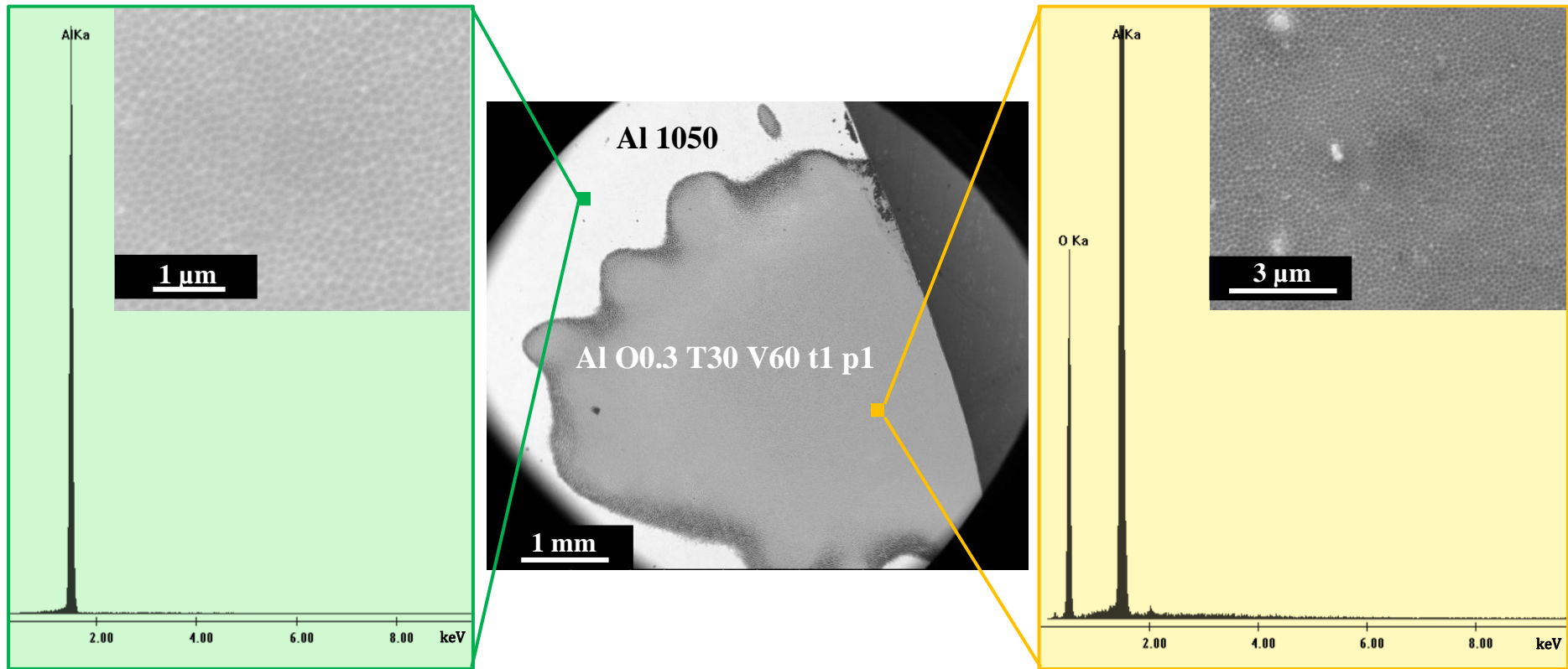


Figura A.VI.3. Micrografía MEB con análisis composicional por EDS de una muestra de Al 1050 anodizada en ácido oxálico 0.3 M a 30 °C y 60 V, posterior al ataque químico incompleto en solución de 6% H₃PO₄, 1.8% H₂CrO₄, y 92.2% de H₂O (porcentajes en peso) a 60 °C.

APÉNDICE V

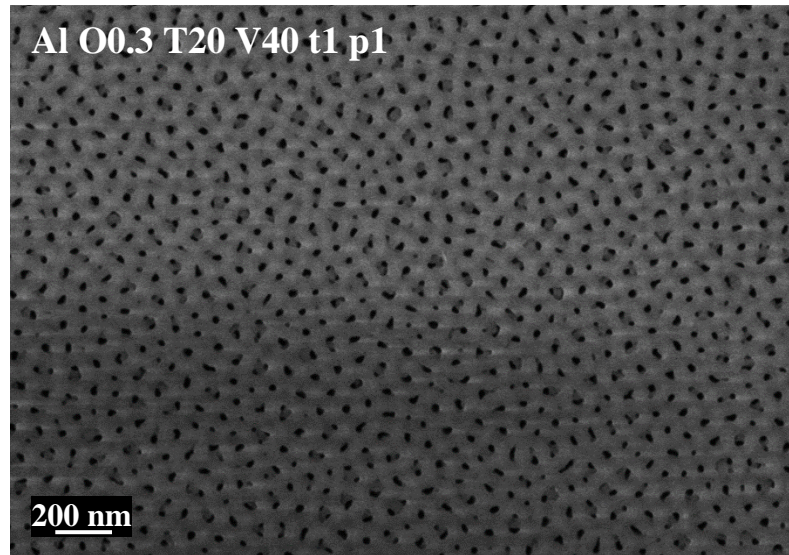
Comparación entre el 1er y 2do paso de anodización en ácido oxálico 0.3 M a 20°C y 40-60 V

En la Figura A.V.1 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y la caracterización morfológica de las películas obtenidas en ácido oxálico 0.3 M a 20°C y 40 y 60 V en uno y dos pasos de anodización.

Comparando el primer y segundo paso de anodización para las muestras anodizadas a 40 V (Figura A.V.1 a y b), pueden observarse importantes diferencias en el grado de ordenamiento de la matriz de poros. En este sentido las Transformadas Rápidas de Fourier (TRF) de las imágenes MEB mostraron un patrón TRF en forma de disco difuso para la primera anodización, indicando un arreglo desordenado de poros. Por otro lado, para el segundo paso de anodización se observó en la TRF una distribución de puntos intensos en los vértices de un hexágono, aproximándose al ordenamiento ideal de poros. Asimismo, en las muestras anodizadas a 60 V (Figura A.V.1 c y d), se observó un incremento en el grado de ordenamiento de los poros a medida que aumenta el número de anodizaciones. Esto se demuestra por un mayor grado de nitidez del patrón TRF en forma de disco difuso en la segunda anodización.

En relación a las propiedades morfológicas, se observaron diferencias significativas para la primera y segunda anodización a 40 V en la densidad de poros, el espesor de película de óxido y la porosidad. Así, incrementándose el número de anodizaciones se obtiene una disminución de la densidad de poro y un aumento del espesor y la porosidad. La disminución de la densidad de poros podría explicarse considerándose que en la segunda anodización aumenta el orden de la matriz porosa y predominan poros de mayor tamaño respecto de la primera anodización.

Por otra parte, en las anodizaciones llevadas a cabo a 60 V se observaron diferencias significativas en el diámetro de poro, en la densidad de poro, en el espesor y en la porosidad para las películas anodizadas en uno y dos pasos. El aumento del diámetro de poro con el número de etapas de anodización se explica por el crecimiento de poros ramificados que se amplían cerca de la superficie por la fusión de poros vecinos. Esto se ve reflejado en las medidas de porosidad dado que su determinación se realiza superficialmente. La disminución de la densidad de poros puede atribuirse al aumento de tamaño de los poros con respecto a la primera anodización, favorecida por mayores tasas de disolución a altos voltajes (60 V).



$$\overline{dp} = 39.5 \pm 11.5 \text{ nm}$$

$$\overline{dt} = 90.9 \pm 12.8 \text{ nm}$$

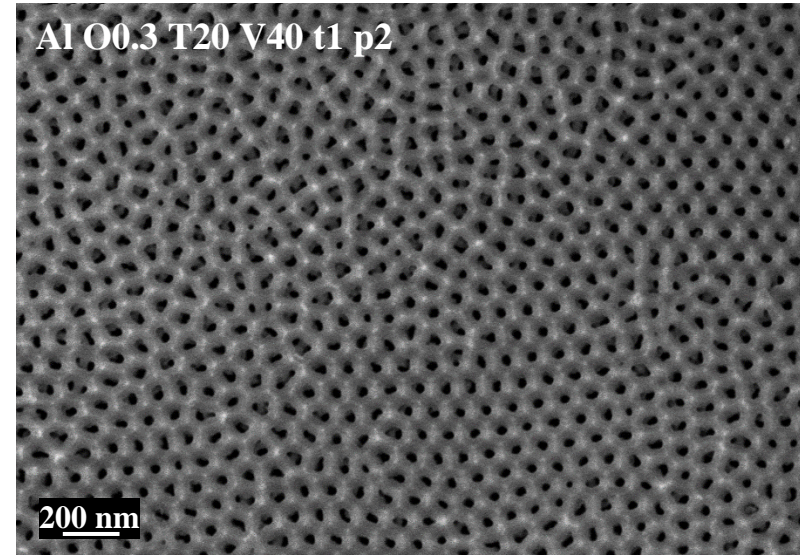
$$\overline{p} = 1.7 \times 10^{10} \pm 8.4 \times 10^8 \text{ poros/cm}^2$$

$$\overline{e} = 18.7 \pm 1.6 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\overline{P} = 16.5 \pm 0.8 \%$$



a)



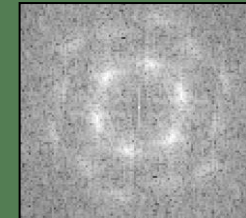
$$\overline{dp} = 43.5 \pm 6.7 \text{ nm}$$

$$\overline{dt} = 92.3 \pm 4.9 \text{ nm}$$

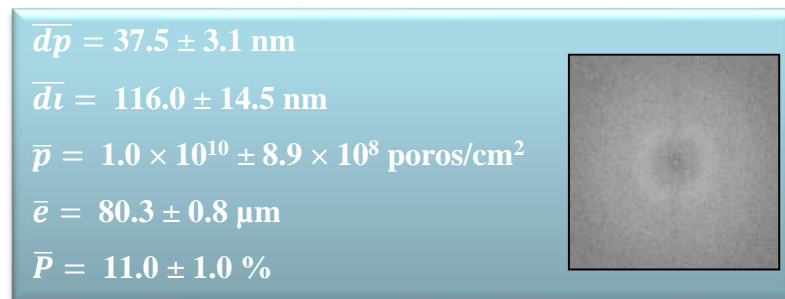
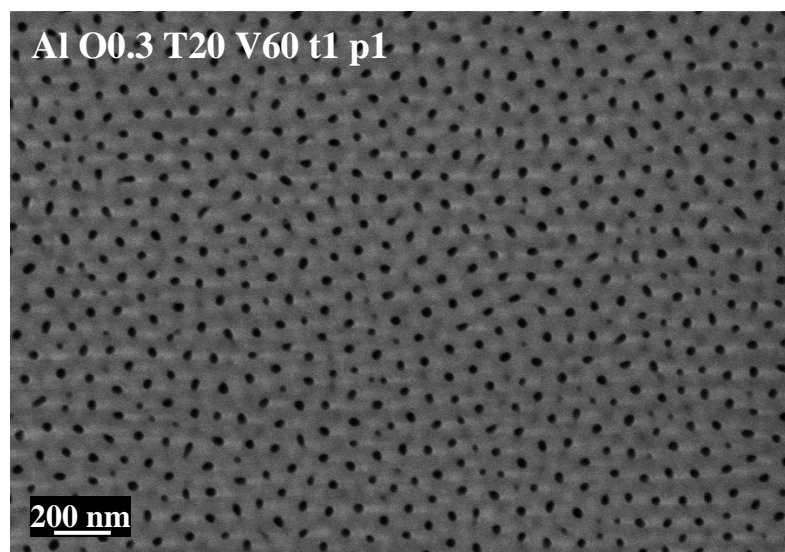
$$\overline{p} = 1.1 \times 10^{10} \pm 2.6 \times 10^8 \text{ poros/cm}^2$$

$$\overline{e} = 23.5 \pm 0.5 \text{ } \mu\text{m}$$

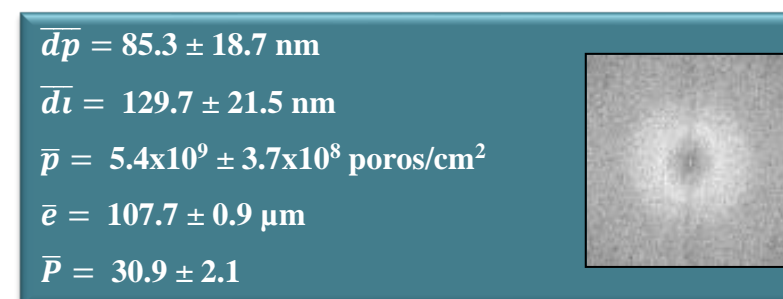
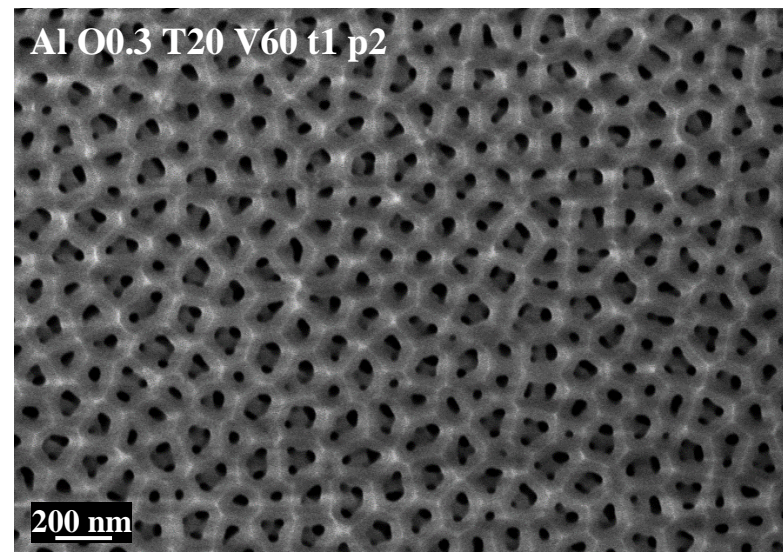
$$\overline{P} = 17.8 \pm 0.5 \%$$



b)



c)



d)

Figura A.V.1. Micrografías electrónicas de barrido de la primera (a) y segunda anodización (b) llevadas a cabo a partir de la aleación Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 40 V. Micrografías electrónicas de barrido de la primera (c) y segunda anodización (d) realizada sobre Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 60 V.

Por último, el aumento del espesor a 40 V y 60 V con el número de pasos de anodización se debe a tasas de crecimiento de óxido mayores en la segunda anodización respecto de la primera ,como puede apreciarse en las curvas anódicas densidad de corriente vs tiempo que se presentan en la Figura A.V.2.

En general, puede observarse en la Figura A.V.2 un desplazamiento de las curvas anódicas hacia densidades de corriente mayores, en la mayoría de las etapas de formación de poros. Por ejemplo, a 60 V es notable el incremento de la densidad de corriente en estado estacionario durante el segundo paso de anodización, dado que es precisamente en esta etapa de formación de poros donde la película crece en espesor.

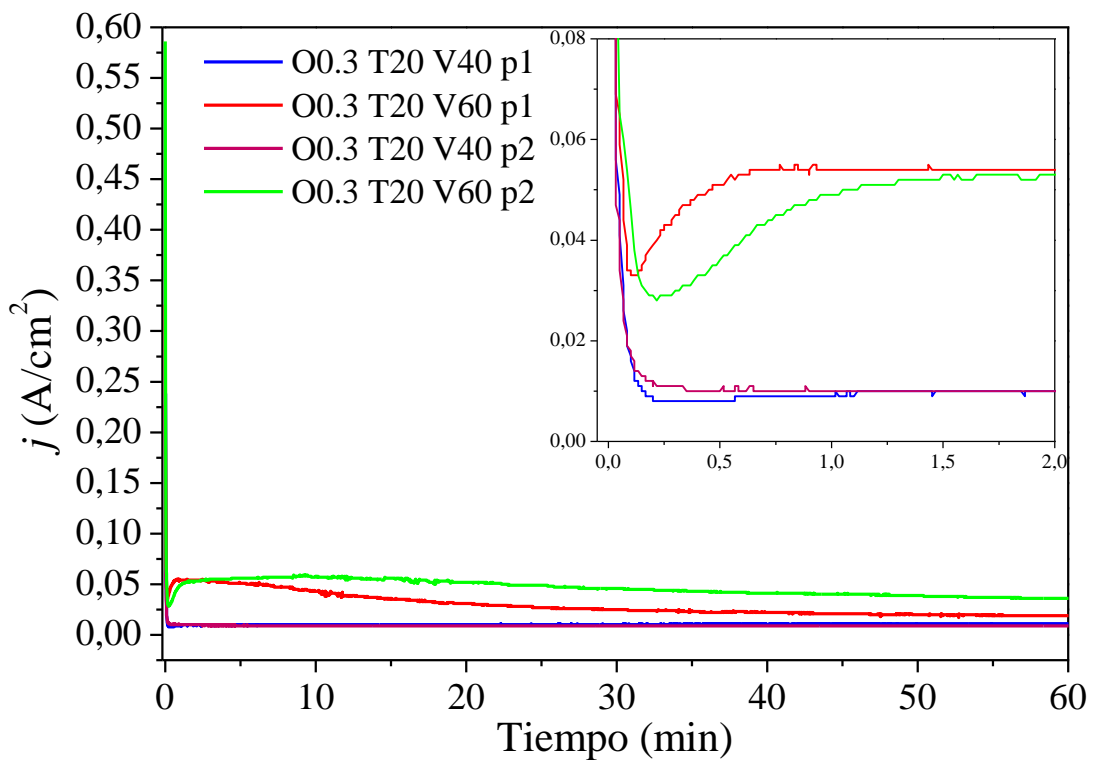


Figura A.V.2. Curvas de densidad de corriente vs tiempo de la primera y segunda anodización llevadas a cabo a partir de la aleación Al 1050 en ácido oxálico 0.3 M a 20 °C y 40-60 V.