

## Cambios en la morfología del aluminio mediante el anodizado en dos etapas

ENCINAS-BACA, César Octavio\*†, ROACHO-TORRES, María Guadalupe y SAENZ-SOTELO, Pedro Iván

*Universidad Tecnológica de Parral, Ave. Gral. Jesús Lozoya Solís Km 0.931 Col. Paseos del Almanceña C.P. 33827*

Recibido 7 de Octubre 2017; Aceptado 15 de Diciembre, 2017

### Resumen

El enfoque de esta investigación es la obtención de membranas de alumina nanoporosas mediante dos etapas de anodizado con la finalidad de evaluar el cambio en su morfología. Las membranas fueron obtenidas a partir de dos tipos diferentes de aluminio, uno al 99.999% de pureza (Alpha Aesar), y Aluminio comercial (98% wt. Al, 2% wt. Mg). Para la caracterización de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las membranas, se usaron técnicas de microscopia electrónica de barrido y de fuerza atómica. Se obtuvieron membranas porosas entre 45 y 90 nm de diámetro, y separación entre poros (Dc) de 40 a 70 nm. Se logró establecer la réplica de la inducción de la capa de aluminio oxidada (anodizada) con un arreglo hexagonal (Artículo Mazuda et al) a bajo costo. Los hallazgos del presente artículo fundamentan la realización de investigaciones posteriores relacionadas con la síntesis de nanopartículas como nanodots, nanotubos y nanoalambres.

**Anodizado, Estructura Hexagonal, Membranas de Alúmina Anódica, Alumite**

### Abstract

The aim of this research is to establish fabricate conditions of anodic aluminum oxide (AAO) which consists of parallel pores arranged in a honeycomb-like array. Nanoporous alumina membranes were produced by two step anodic method [Masuda et al]. In order to obtain this membranes were required 99.999% pure aluminum foils (Alpha Aesar) and comercial aluminum (98% wt. Al, 2% wt. Mg). To analyze the physical and chemical properties were used scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Conditions to produce AAO membranes were establish, 45 and 90 nm diameter nanoporous membranes were obtained as well as 40 to 70 nm between pourous (Dc). Nowadays anodic aluminum oxide membranes has been a renewed interest in AAO layers for use as templates in a variety of nanotechnology applications

**Anodizing, Honeycomb structures, Anodic Alumina Membranes, Alumite**

**Citación:** ENCINAS-BACA, César Octavio, ROACHO-TORRES, María Guadalupe y SAENZ-SOTELO, Pedro Iván. Cambios en la morfología del aluminio mediante el anodizado en dos etapas. Revista de Innovación Sistemática 2017. 1-4:26-39

\*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: ceencinasba@gmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

Mostrar el avance obtenido con respecto a una investigación relacionada con los cambios en la morfología de nanomateriales es el objetivo del presente artículo. Dicha investigación se realizó tomando como referentes teóricos principales las aportaciones de H. Masuda, relacionadas con el anodizado en dos etapas, cuyos resultados sirven de base para futuras investigaciones a realizar por parte de los autores.

En una primera instancia, se justifica el estudio de la morfología de los nanomateriales en el ámbito empresarial y de desarrollo de tecnología en el apartado 1.1 del artículo. Posteriormente en el apartado 1.2 se realiza el planteamiento del problema, y por consiguiente, la hipótesis de investigación respectiva en el apartado 1.3. A su vez, los objetivos generales y específicos se detallan en el apartado 1.4 del presente artículo.

El contenido del apartado 2 contempla los antecedentes teóricos relacionados con el proceso de anodizado de metales por medios electrolíticos, así como sus aplicaciones. En el apartado 3 se explica la metodología establecida para: 1) El diseño y construcción de la celda de anodizado, 2) las etapas de preparación y anodizado de sustratos, y 3) las técnicas de caracterización de las membranas y películas depositadas.

Los resultados obtenidos, y las conclusiones generadas se detallan en los apartados 5 y 6 respectivamente. Así mismo, las referencias que sirven de soporte para el presente artículo se encuentran en el apartado 7.

## Justificación

El ambiente competitivo actual, conlleva a que la industria busque formas novedosas para gestionar sus recursos y mejorar su desempeño, para garantizar la satisfacción del cliente, y con ello asegurar su éxito financiero.

Contextualizando la temática hacia la rama ingenieril, las compañías requieren someter sus productos a una reingeniería y mejora constante con miras a incrementar su productividad y calidad. En este tenor, la ingeniería de materiales es un campo prometedor ya que las innovaciones que surgen de esta área permiten mejorar el desempeño de los mismos, o bien encontrar formas menos costosas de mantener el desempeño existente; por otro lado, se logra obtener propiedades más específicas para usos concretos y deseados. El estudio y análisis de propiedades específicas de nanomateriales es un tema relativamente novedoso, donde su campo de investigación directa se reduce a menos de dos décadas, en este sentido, puede decirse que las áreas de oportunidad para estas investigaciones son verdaderamente amplias, donde la experimentación se convierte en un elemento fundamental para el estudio del comportamiento de las variables bajo diferentes condiciones, en relación a los procesos de transformación físicos y/o químicos de los materiales, para analizar sus propiedades y encontrar formas innovadoras de aplicación de los mismos.

## Problema

Estudiar las estructuras de los diferentes materiales, y su relación con las propiedades que los caracterizan es la base de las investigaciones realizadas en el campo de la ciencia de los Materiales. Dichas relaciones entre estructura y propiedades, sirven de base para la Ingeniería de los materiales, donde el principal problema a resolver consiste en establecer determinadas estructuras, en función de un conjunto de propiedades previamente definidas, con base en las necesidades que dicho material busca satisfacer en el medio industrial o tecnológico donde se utiliza.

El estudio de los nanomateriales se torna relevante en la actualidad, ya que a este nivel de estudio, las propiedades de los materiales cambian por confinamiento cuántico. Contextualizando la presente investigación hacia el anodizado de aluminio, surge el siguiente planteamiento de investigación: *¿El anodizado en varias etapas afecta la textura y la morfología del aluminio?*

### Hipótesis

Probar que las características microestructurales y superficiales del sustrato obtenido mediante la anodización de aluminio a diferentes tiempos, afecta la textura, morfología la membrana.

### Objetivos

#### Objetivo General

Obtener membranas porosas a partir del anodizado de aluminio y depositar diferentes materiales sobre esta para analizar sus propiedades físicas y químicas en general.

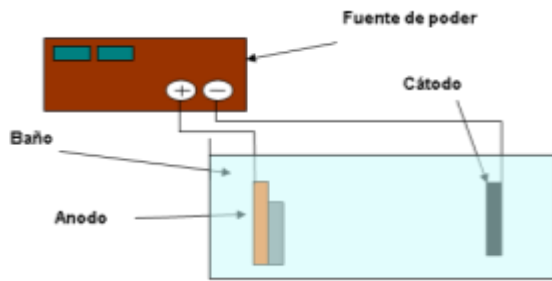
#### Objetivos específicos

- Diseñar y construir un sistema para anodizado de placas de aluminio.
- Obtener membranas de alúmina porosa a diferentes tiempos de anodizado.
- Depositar películas diferentes materiales sobre las membranas porosas y evaluar su morfología, composición, impurezas y sus concentraciones.

### Antecedentes

#### Anodización

Una capa de óxido puede inducirse y crecer aumentando su espesor en ciertos metales como: aluminio, niobio, tantalio, titanio, tungsteno y circonio (Holleck, H., 1986) esta inducción se lleva a cabo mediante un proceso electroquímico denominado anodización. Para cada uno de estos metales hay ciertas condiciones en el proceso que promueven el crecimiento de una capa oxidada que se caracteriza por ser delgada, densa y de espesor uniforme. El grosor de esta capa, así como sus propiedades varían enormemente dependiendo del material utilizado, solo las películas de aluminio, tantalio y recientemente niobio tienen importancia tecnológica como capacitores dieléctricos. El aluminio se distingue de entre estos materiales por su capacidad natural de crecer en su superficie una capa de óxido (óxido nativo), las aleaciones de aluminio en ciertos electrolitos ácidos producen un sustrato grueso con una alta densidad de poros microscópicos y bajo ciertas condiciones mesoscópicas. Este recubrimiento resultante tiene diversas e importantes aplicaciones como acabados arquitectónicos, barreras anticorrosivas en estructuras automovilísticas y aeroespaciales o como aislantes eléctricos, entre otros. El proceso de anodización es llevado a cabo en una celda electrolítica (figura 1) donde la pieza de aluminio es el ánodo en la celda de anodización al conectarse en la terminal positiva de la fuente de poder. El cátodo se conecta en la terminal negativa de la fuente. El cátodo es un plato, barra de carbono, plomo, níquel, acero inoxidable o cualquier conductor eléctrico inerte al baño electrolítico.



**Figura 1** Celda electrolítica Fuente: Elaboración Propia.

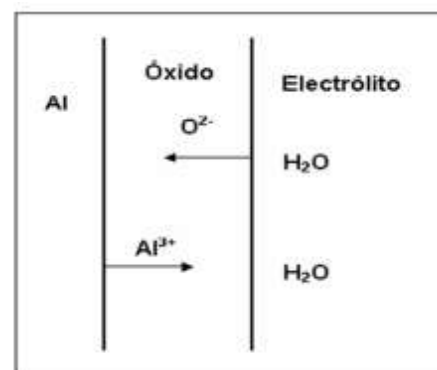
Cuando el circuito se cierra, los electrones salen de la placa de aluminio permitiendo a los iones en la superficie reaccionar con el electrolito para formar la capa de óxido. Los electrones regresan al baño electrolítico mediante el cátodo donde reaccionan con los iones de hidrógeno formando gas.

Los baños electrolíticos se seleccionan de tal forma que la capa de óxido formada sea insoluble o que se disuelva a una velocidad más lenta que la velocidad de deposición. La composición del baño electrolítico es determinante para que la formación de la capa sea porosa o continua. Para crecer una capa continua se utiliza soluciones neutras en las cuales el óxido de aluminio es difícilmente soluble, las composiciones más utilizadas son boratos de amonio, fosfatos o tartratos. Los sustratos porosos crecen en electrolitos donde la capa se disuelva más rápido, llevando a una deposición más lenta. Los baños normalmente utilizados son ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico.

### Capas de óxido continuas

Los metales que pueden anodizarse, reaccionan fácilmente con el oxígeno del medio ambiente, por lo que a condiciones ambiente la superficie siempre está cubierta por una película de óxido delgada. En el aluminio se presenta una capa de 2 a 3 nm de espesor.

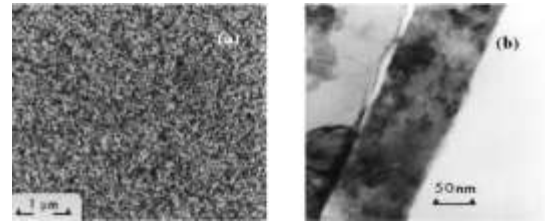
Esta capa estabiliza la superficie, lo que inhibe cualquier tipo de reacción en el medio en el que se encuentre, además de ser un excelente aislante eléctrico. Cuando una pieza de aluminio es anodizada en un medio electrolítico como el borato de amonio, no existe un flujo suficiente de electrones, hasta que el voltaje aumente entre uno a dos volts. Esta capa mantiene un campo eléctrico del orden de 1V por nm. El voltaje a través del óxido puede ser incrementado sin haber un flujo de corriente inicial hasta que dicho campo es lo suficientemente grande para impulsar los iones de aluminio y oxígeno a lo largo de la capa oxidada. El flujo de corriente a través de esta capa es iónico, los cuales reaccionan para formar el recubrimiento. Un proceso con altos campos para la conducción iónica es esencial en la anodización. Los aniones de oxígeno se mueven en dirección al aluminio para reaccionar en la interfase óxido-metal. Los cationes de aluminio se mueven hacia fuera del metal para reaccionar con el baño en la interfase óxido/electrolito. En el cátodo el circuito es completado al reducir los iones de hidrógeno formando hidrógeno molecular. La figura 2 muestra la formación de óxido en ambas interfases.



**Figura 2** Esquema ilustrativo del transporte de iones a través de la película de óxido. Fuente: Elaboración Propia

La velocidad con que crece la capa es proporcional a la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ), donde el campo eléctrico generado en ambas interfaces no cambia con el espesor, y tiene una pequeña dependencia con la temperatura y la densidad de corriente; conforme la capa crece, el voltaje a lo largo de ella se incrementa proporcionalmente, mientras que a temperatura ambiente la relación de crecimiento es de 1.2 nm por Volt. El espesor resultante es muy uniforme a lo largo de la superficie debido a que la caída de voltaje es la misma.

Para cada composición electrolítica del baño y temperatura, existe un máximo voltaje que puede mantenerse antes de que ocurran otras reacciones, como evolución de oxígeno, oxidación de solutos, o descargas eléctricas originadas por la avalancha electrónica a través del óxido. Entre más diluido este el electrolito, a más altos voltajes ocurrirán estas fallas, los voltajes más altos alcanzados en electrolitos acuosos son de 1000 V, a este voltaje la barrera de óxido es de cerca una micra, 300 a 500 veces más grueso que el óxido nativo. La estructura de la capa depositada sobre aluminio puro a temperatura ambiente es amorfa, esto es, su patrón de difracción de electrones es un halo difuso. La figura 3 muestra la sección transversal de una capa oxidada continua, crecida a una densidad de corriente de  $10 mA/cm^2$  en 0,16M de tartrato de amonio a  $20\text{ }^\circ C$  a un voltaje de 200 V. El espesor de la capa es de 220 nm, equivalente a 1,1 nm por volts. Las fotografías de la figura 3 fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión y muestran como al modificar el óxido nativo inicial en ciertas formas, como por ejemplo, al calentar en aire a altas temperaturas y enseguida anodizar a elevadas temperaturas, se produce una capa cristalina. La figura 3 (b) muestra la sección transversal de una capa cristalina anodizada a 140 V. La estructura fina y nanocristalina del óxido es evidente en esta imagen.

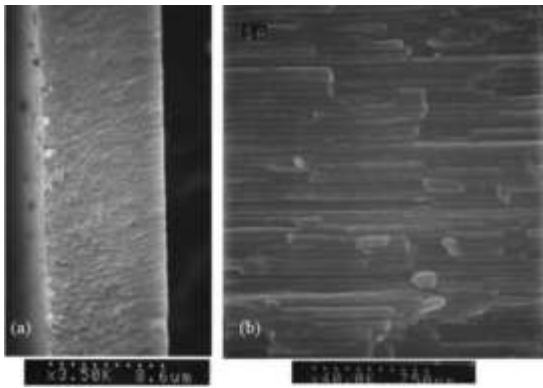


**Figura 3** Vista superior (a) y transversal de una barrera de óxido cristalina (b) Fuente: Alwitt & Takei (1983)

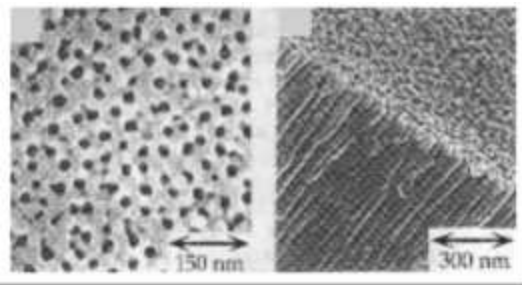
Los cristales con diferente orientación dan origen a la textura en la sección transversal de la figura 3 (a). Para obtener esta estructura, el aluminio es calentado a  $550\text{ }^\circ C$  por 30 segundos. La capa de óxido amorfa que crece durante la leve exposición al aire a altas temperaturas es de menor espesor que la capa nativa a temperatura ambiente pero que contiene semillas de óxido cristalino, estas han sido identificadas en películas crecidas a grandes periodos de tiempo a esta temperatura. Durante la subsecuente anodización a  $70\text{ }^\circ C$ , estas semillas promueven un crecimiento uniforme de la fase cristalina. Para mover los iones de aluminio y oxígeno a lo largo de la capa de óxido cristalina es necesario altos campos eléctricos.

### Capas anodizadas porosas

Las películas de óxido de aluminio, se obtienen en soluciones de ácido sulfúrico normalmente en 10 por ciento en peso de concentración; también existen procesos comerciales que utilizan ácido fosfórico, crómico, oxálico y mezclas de ácidos orgánicos e inorgánicos. Una característica común en estos baños de anodización es su capacidad de retener altas concentraciones de aluminio en la solución. Esto es esencial, debido a que un gran porcentaje de aluminio que es oxidado no permanece en la película sino en la solución, por ejemplo, en anodizaciones con ácido sulfúrico, cerca del 60 por ciento del aluminio oxidado permanece en la película y el resto se encuentra en la solución. A diferencia de las capas de anodización continua, en las películas porosas no se requieren altos voltajes.



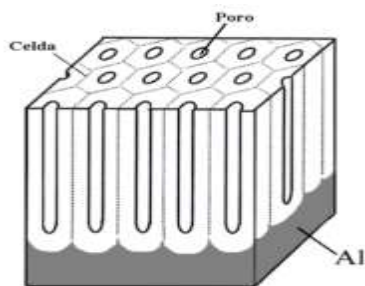
**Figura 4** (a) Sección transversal de una capa de óxido tomada a 3500X y b) ampliación a 40,000X. Fuente: Alwitt (2002)



**Figura 5** Toma superficial y transversal de una capa

Fuente: Kyotani, Tsai & Tomita (1996)

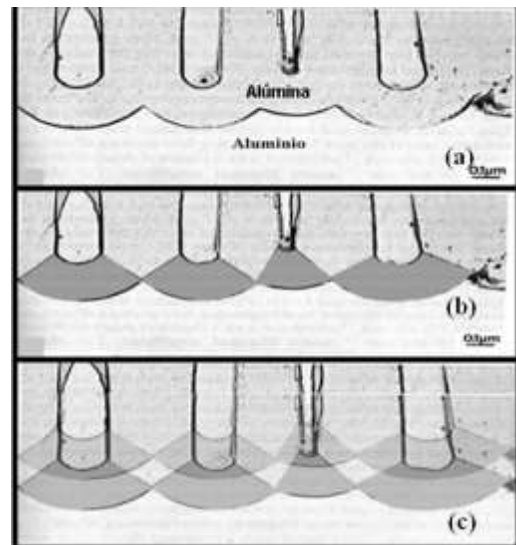
La figura 4 (a), muestra una sección fracturada de una película de 8,6 micrómetros de espesor crecida en ácido sulfúrico, estas imágenes fueron tomadas mediante SEM. La figura 5 muestra la vista superior de una membrana de alúmina porosa.



**Figura 6** Estructura hexagonal ideal.

Fuente: Asoh, Nishio, Nakao, Tamamura & Masuda (2001)

Un esquema de una estructura ideal se muestra en la figura 6, donde el óxido tiene una estructura celular con un poro central en cada celda; en la práctica las condiciones de anodización producen películas no tan ordenadas, originando distribuciones de tamaño de celda y diámetro del poro. Las dimensiones de la celda y del poro dependen de la composición del baño, temperatura, voltaje, pero siempre resulta en una alta densidad de poros finos. El diámetro de la celda es del rango de 50 a 300 nm y el diámetro del poro es 1/3 a 1/2 del tamaño de la celda. La densidad de población de la celda es de 10 a 100 por micra cuadrada. Existe una barrera en el fondo del poro, tal como se muestra en la figura 7 (a) donde se observa una interfase metal/óxido. Además, se muestran cuatro poros en la micrografía, donde cada uno tiene centrada una depresión, originada desde el metal. En la base de cada poro hay una capa de óxido de 0,2 micras de espesor de forma cóncava en cuyo perímetro crecen las paredes del poro como se muestra en la figura 7 (b).



**Figura 7** Sección Transversal de una capa de óxido en la interfase metal/óxido.

Fuente: Thompson & Wood (1983)

La geometría de la celda permite que las cargas se concentren a la largo de la base del poro, las zonas grises oscuras en la figura 7 (c). El camino más corto entre el metal y el electrolito se encuentra dentro de esta zona, donde el campo es uniforme, y además de alto valor. Esta es una característica importante para el desarrollo de una estructura porosa. Un alto campo eléctrico mueve a los iones: los cationes de aluminio se mueven hacia la superficie del poro y pasan hacia la solución, el óxido resultante es confinado a la interfase metal/óxido en la base del poro. Conforme el metal es oxidado, la interfase metal/ óxido se mueve en dirección a la placa de aluminio como se muestra en la figura 7 (c). La pared de la celda y el poro aumentan de tamaño (espesor).

A continuación se explica detalladamente el proceso a través del cual el poro y la celda inician su crecimiento. El metal en su superficie posee algún grado de rugosidad, esto puede deberse al tipo de proceso de fabricación del metal, como: rolado, durante el ataque químico o limpieza antes del anodizado. Aún durante el electro pulido, el cual genera un acabado espejo, creando una superficie texturizada de montes y valles del orden de 100 nm de diámetro. La película es más gruesa en las crestas y protuberancias que en las depresiones. Aparentemente los iones se mueven más rápido en estas áreas. Esto debido probablemente a altos esfuerzos, impurezas e imperfecciones, de tal forma que la corriente se concentra en tales puntos. Esto es un estado temporal, conforme el óxido adquiere propiedades uniformes, la corriente cambia hacia las capas más delgadas (valles). Debido a la forma cóncava que desarrolla hay un incremento en el campo eléctrico en las depresiones, que promueve la disolución de la capa produciendo un adelgazamiento, así como la concentración de la corriente. Esto inicia la formación del poro, tamaño y densidad, la distribución se ajusta hasta que prevalece un estado continuo.

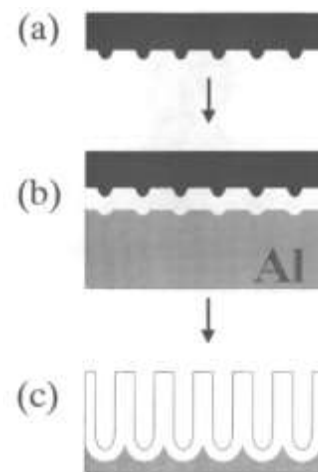
Para procesos comerciales normalmente este proceso ocurre dentro del primer minuto de anodizado.

La utilidad de estas películas estaría limitada si no fuera posible cerrar los poros. Esta etapa se denomina de sellado. Normalmente se lleva a cabo al reaccionar la capa anodizada con agua caliente. El óxido sobre la superficie y dentro de los poros reacciona produciendo un hidróxido que tiene una estructura diferente, así como una densidad más baja que el óxido anodizado. Debido a su baja densidad, el hidróxido ocupa más volumen que el óxido. Esta reacción llena los poros y hace una capa impermeable que es estable bajo un gran amplio rango de condiciones ambientales.

### Aplicaciones

- **Anodizado de acabado:** El anodizado de acabado usualmente significa anodizado con ácido sulfúrico, seguido del sellado con agua caliente. Este es el recubrimiento mayormente utilizado en algunas aleaciones para acabado superficial durante el pulido automotriz. También se utiliza en platos en procesos de fotolitografía, donde al sumergir la capa anodizada en una solución colorante antes del sellado, crea una superficie teñida agradable a la vista.
- **Anodizado duro:** Este proceso se lleva a cabo en ácido sulfúrico a bajas temperaturas. Esto produce un recubrimiento con grandes celdas y diámetros pequeños en poros. El recubrimiento es extremadamente duro y durable. Se utiliza en aplicaciones ingenieriles, tales como: en superficies de rodamientos, como adhesivo en hojas metálicas de diferentes aleaciones, y en aplicaciones aeroespaciales.

- **Arquitectura:** Las aplicaciones en arquitectura incluyen puertas y ventanas, así como paneles exteriores. Dichas superficies deben ser estables por muchos años en condiciones atmosféricas severas. En este tipo de aplicaciones, para los recubrimientos de anodizado de acabado se utilizan ácidos orgánicos en el baño de anodización. Los aniones orgánicos se incorporan en el óxido lo que produce un tono dorado a un bronce oscuro.
- **Nanotecnología:** La importancia de la textura superficial durante el desarrollo de los poros ha sido comprobada. Dicho resultado abre una nueva gama de aplicaciones para estructuras anodizadas. Un arreglo hexagonal de hendiduras nanométricas fue impreso sobre una superficie de aluminio usando un molde (dado) de SiC fabricado por litografía de haz de electrones. Resultando en un arreglo de celdas hexagonales ideales. Este proceso se ilustra en la figura 8, dicho experimento fue llevado a cabo en un baño de ácido oxálico. Estos poros pueden utilizarse como plantillas para la obtención de nanoalambres y nanotubos. Para hacer nanoalambres los poros son llenados con un metal u otro material mediante deposición catódica o electro deposición. Al disolver la alúmina se liberan los alambres y tubos con un agente químico que no ataca al material nanoestructurado.
- **Capacitores electrolíticos:** La principal aplicación de las películas anodizadas, es como dieléctricos en capacitores electrolíticos. Estos capacitores tienen una alta densidad de energía, amplio rango de voltaje (3V a 600V) y bajo costo. Son de dos tipos: húmedos y sólidos. Los de tipo húmedo utilizan un electrolito orgánico como contacto eléctrico entre el óxido dieléctrico y el colector de corriente. Los capacitores sólidos utilizan un óxido conductor normalmente dióxido de manganeso o polímero conductor, como contacto entre el óxido dieléctrico y el colector de corriente (Alwitt, 2002).



**Figura 8** Proceso de fabricación de una estructura hexagonal porosa. (a) Molde de SiC utilizado para hacer el arreglo de marcas convexas sobre la superficie de aluminio antes de la anodización Fuente: Asoh, et.al. (2001)

### Metodología Experimental

En este apartado se describe la forma en que se diseñó la celda electrolítica para realizar las etapas de anodización, el proceso de este y la caracterización de las membranas.

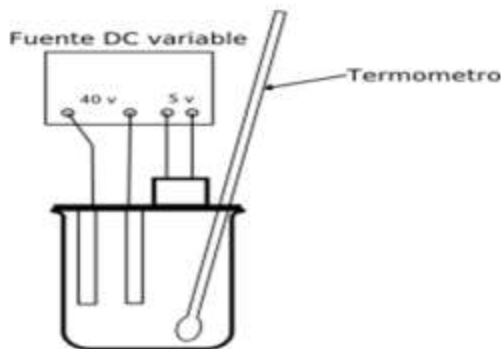


## Diseño y construcción de la celda de anodizado

Para realizar la anodización de las placas de aluminio fue necesario diseñar y construir una celda electrolítica. A continuación se dan a conocer los detalles de su elaboración.

La celda electrolítica consta fundamentalmente de cuatro partes, tal como se muestra en la figura 9: el cuerpo de la celda, cátodo, el ánodo y el contenedor.

La celda posee un agitador mecánico que mantiene homogénea la solución y evita la concentración de iones y al mismo tiempo mantiene en movimiento el baño electrolítico, lo que permite el abastecimiento constante de las especies electroactivas, evitando el dominio de la evolución de hidrógeno.



**Figura 9** Diagrama de la celda electrolítica y la fuente de poder.

Fuente: Elaboración propia

La celda está formada por un vaso de precipitado de 1000 ml, en el que se efectúa la reacción de oxidación. El ánodo, el cátodo y el agitador se encuentran sujetos a la tapa de la celda, el cátodo y ánodo están sujetos a su vez a un par de bases móviles que permiten variar la distancia entre estos, y con ello poder llevar a cabo diferentes condiciones experimentales.

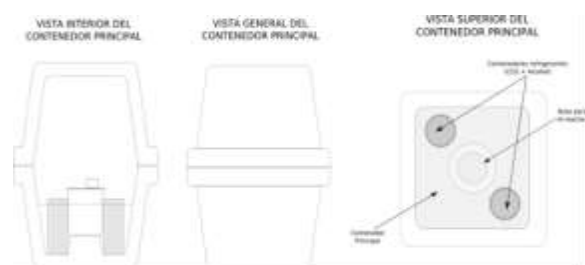
El cátodo está formado por varillas de grafito unidas a una placa de acrílico, y conectadas entre sí con una tira de cobre que las polariza al mismo tiempo, evitando la concentración de cargas. En el otro extremo del sujetador se encuentra el porta muestras que a su vez es el ánodo de la celda. El porta muestras posee una forma especial que permite que la resina termoplástica siliconada en que se embebe la muestra de aluminio, junto con el electrodo, se acomode firmemente.

El agitador mecánico es propulsado por un motor de corriente directa de velocidad controlada cuya propela esta construida por una varilla de acero inoxidable.

Fuera del vaso de precipitado se encuentra el contenedor principal, el cual mantiene la temperatura de la celda estable. Este contenedor esta construido de poli-estireno expandido, en su interior se encuentra la base que sostiene el vaso de precipitado en el centro geométrico del contenedor y es refrigerado por dos contenedores de aluminio para garantizar que la temperatura se mantenga a cero grados centígrados hasta por espacio de 24 horas.

La fuente de poder, es una fuente de corriente directa variable que alcanza hasta 40 volts, la cual permite el flujo de electrones del ánodo al cátodo, y alimenta el motor del agitador mecánico.

La vista general de la celda ya terminada se presenta en la Figura 11.



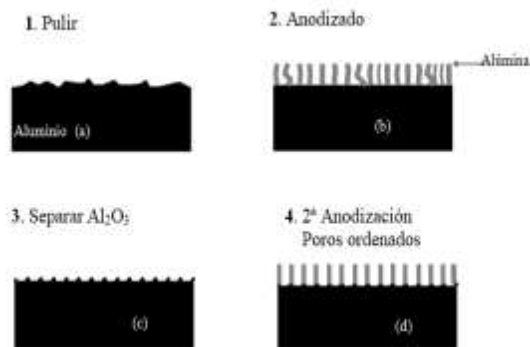
**Figura 10** Vista exterior e interior del contenedor principal y recipientes de enfriamiento.



**Figura 11** Celda de anodizado colocado dentro del contenedor principal

### Preparación y anodizado de sustratos

La preparación de sustratos consta de cuatro grandes etapas como se muestra en la figura 12.



**Figura 12** Fabricación de membrana porosa: (a) Pulido mecánico y electroquímico de la lámina de Al, (b) 1er anodizado en ácido oxálico, (c) Atacar la capa resultante para dejar las marcas del fondo de los poros en la superficie de Al. (d) 2o anodizado para producir poros ordenados. Fuente: Elaboración propia

Para el proceso de preparación de sustratos se utilizó una lámina de aluminio de 1mm de espesor y con una pureza de 99.999% marca Alfa Aesar, puratronic y una lámina con 98% de Al y 2% de Mg, las cuales fueron montadas en un bloque de silicón, donde primero fueron pulidas mecánicamente dado que son altamente reflectivas después de dicho proceso.

El siguiente paso fue desprender las placas del bloque de silicón para posteriormente recocer. Enseguida se electropulieron químicamente, donde para evitar un pulido excesivo y picar la superficie, la muestra se examinarán cada 5 segundos. Se sumergieron las muestras en alcohol etílico absoluto y se enjuagó en agua destilada. Después de esto, la lámina de Al mostró una capa pequeña de óxido, que fue despendida.

El proceso de anodizado, (Figura 13) se llevó a cabo en una solución de de ácido oxálico a 40 V a 1°C. En el primer anodizado, la capa formada es atacada con ácido crómico y fosfórico con el objeto de exponer este arreglo que servirá como semilla para el crecimiento perpendicular de los poros. Luego, se llevó a cabo la segunda anodización para lograr un ordenamiento en los canales del sustrato de alúmina.

Para poder revelar los poros y facilitar su caracterización se llevó a cabo un proceso de ampliación de poros.

En la figura13, se muestra el diagrama de flujo del proceso de preparación sustratos para la obtención de membranas porosas.



**Figura 13** Diagrama de flujo de preparación de sustratos. Fuente: Elaboración Propia

### Caracterización de películas delgadas

Para la caracterización de las propiedades físicas y químicas de las membranas y películas depositadas, se hizo uso de las diferentes técnicas de caracterización que a continuación se mencionan.

La morfología de las películas delgadas está relacionada directamente con todas las propiedades macroscópicas de dicha película. El análisis morfológico de las membranas y las películas se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido MEB, marca JEOL, modelo JSM 5800 LV. y mediante el acoplamiento de un sistema de energía dispersiva fue posible determinar la relación de nitrógeno y titanio depositado para de esta forma continuar las pruebas en el sistema de erosión.

El tratamiento que se le da al sustrato antes de depositar el material tiene un efecto en las propiedades finales de la película.

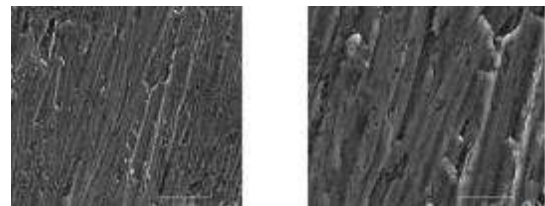
En el presente trabajo el tratamiento superficial consiste en la oxidación inducida de una lámina de aluminio, donde la caracterización de las membrana se realizó con SEM y AFM para medir el diámetro de poro y distancia entre ellos.

Otra información importante en las muestras fue la rugosidad superficial (Zhang, Sun, Fu, Du & Zhang, 2004), donde el cambio de esta variable a diferentes tiempos de anodizado se determinó mediante AFM (atomic force microscopy) en un microscopio marca digital Instruments, modelo Nano Scope IV.

### Resultados

#### Preparación de sustrato y caracterización mediante MEB, AFM y XRD

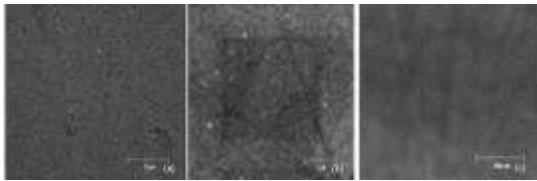
De la caracterización mediante MEB de la lámina de aluminio de 1mm de espesor tal y como la entrega el proveedor, las microfotografías a y b de la figura 13 muestran que se tiene una superficie altamente irregular cuya rugosidad es de 2 a 6  $\mu\text{m}$  aproximadamente.



**Figura 14** Micrográficas de superficie de aluminio tomadas a 1 KX (a) y 3 KX (b), respectivamente Fuente: Elaboración Propia

De acuerdo al diagrama experimental, el siguiente paso es pulir mecánicamente la superficie de las láminas con objetivo de disminuir gradualmente la rugosidad. En las microfotografías tomadas mediante MEB, (figura 14) se muestra la disminución gradual de la rugosidad, tanto a 25 KX y 70KX.

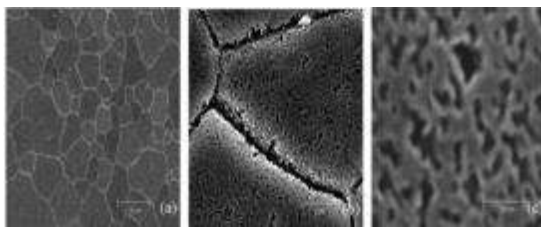
Se tiene rayas finas, producto del desbaste mecánico. Después de que la lámina es recocida, con este tratamiento térmico se pretende pasivar los enlaces rotos de los átomos superficiales producidos con el pulido mecánico, con esto se evita atacar excesivamente la lámina durante el electro pulido. Además, se obtiene una mayor área para el crecimiento de poros al crecer los granos microestructurales.



**Figura 15** Superficie de aluminio pulido

Fuente: Elaboración Propia

Después de electro pulirse, la placa revela su microestructura y desaparecen los surcos generados en la etapa anterior. Las micrográficas de la figura 15 muestran una variada distribución de tamaños granos de  $50\ \mu\text{m}$  con sus fronteras de grano claramente definidas, en la superficie dentro los granos se observan zonas altamente planas en las crestas que son interrumpidas por cavidades irregulares.

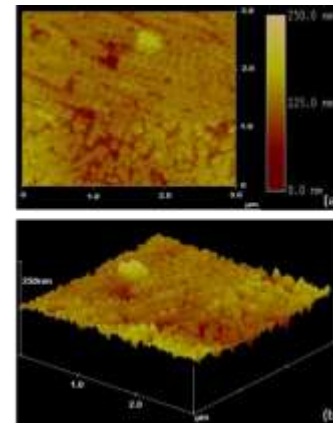


**Figura 16** Superficie de aluminio electro pulida tomadas a 500X (a), 10 KX (b), y 70 KX (c)

Fuente: Elaboración Propia.

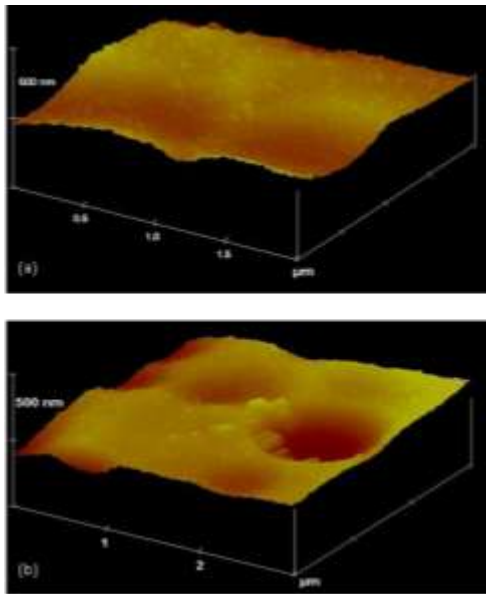
En este punto, la superficie está lo suficientemente plana para realizar la primera anodización de la superficie de aluminio.

La figura 16 muestra imágenes tomadas con un microscopio de fuerza atómica donde puede observarse que al crecer la capa no se muestra la formación de poros, y la capa crecida anodicamente presenta una superficie bastante irregular con aglomeraciones de unos cientos de nanómetros.



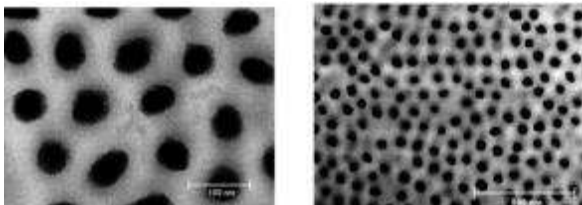
**Figura 17** Imágenes tomadas con AFM, primera etapa de anodizado, (a) vista superior, (b) vista en tres dimensiones. Fuente: Elaboración Propia

El siguiente paso a seguir es desprender la capa crecida durante el primer anodizado, lo cual se hace disolviéndola con una mezcla de ácido fosfórico y crómico. Además de aplicar temperatura para acelerar el proceso, el resultado de este tratamiento se muestra en la figura 17 (a) donde puede observarse el cambio de la capa al ser disuelta del primer anodizado, lo que resulta en una superficie altamente plana. En la figura 17 (b) se aprecia otra zona de la misma muestra donde los defectos mostrados probablemente son resultado de imperfecciones de la lámina de aluminio utilizada en el experimento o un exceso en el ataque durante el desprendimiento de la capa de alúmina.



**Figura 18** Imágenes tomadas de un AFM después de disolver la capa de alúmina Fuente: Elaboración Propia

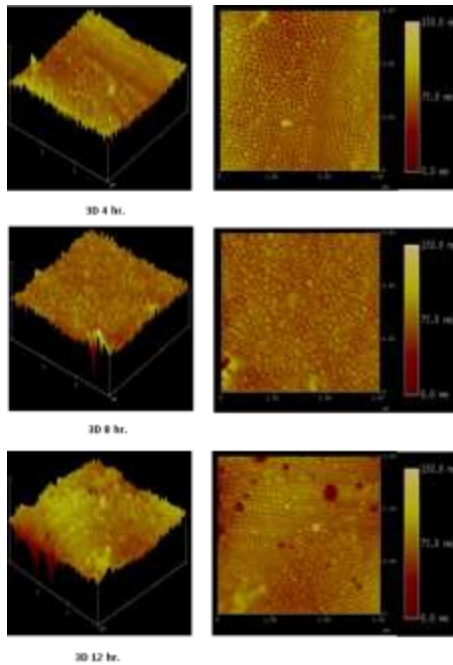
La segunda etapa de anodizado se lleva a cabo después del desprendimiento de la primera capa. En esta parte del proceso, las características del sustrato permite el crecimiento de poros ordenados sobre la superficie de aluminio como lo muestran las microfotografías de MEB de la figura 18 (a) y (b) que corresponden a imágenes de AFM. En la superficie a anodizar existen marcas o hendiduras, producto del fondo de los poros al ser disueltos en la etapa anterior. Alrededor de estas marcas crecerán las paredes de los poros totalmente perpendiculares al sustrato y con una tendencia a un arreglo hexagonal (Masuda & Fakuda, 1995).



**Figura 19** Sustrato de alúmina con diámetros de poros entre 45 a 90 nm, tomadas a: (a) 300 kX y (b) 90 kX. Fuente: Elaboración Propia

Las fotografías de la figura 19 ilustran la evolución en el crecimiento de la película de alúmina a diferentes tiempos de oxidación. En la fotografías se observa un aumento en la rugosidad sobre la superficie anodizada, las paredes o columnas que circundan los poros producen este aumento debido a las diferencias en crecimiento o altura alcanzada donde a mayor tiempo de oxidación mayor crecimiento de las columnas y por lo tanto mayor rugosidad. Esta aseveración es respaldada por el análisis de RMS hecho de las imágenes del microscopio de fuerza atómica (figura 20) donde se grafica la tendencia ascendente de la rugosidad a mayor tiempo de anodizado.

Las fotos muestran una amplia distribución en el diámetro de poros desde 30 a 90 nm y un rango en la distancia de entre poros de 40 a 70 nm, resultados similares a Jessenky, Müller & Gösele (1998) & Nielsch, Choi, Schwirn, Wehrspohn & Gösele (2002). La figura 21 muestra que el sustrato de alúmina anodizada es totalmente amorfa, el pico que se encuentra en 65 grados corresponde al oxalato que no se descompone totalmente y se encuentra adsorbido en el material.



**Figura 20** Segunda anodización a diferentes horas  
Fuente: Elaboración Propia

## Conclusiones

Se estableció la técnica de anodizado, a través de la creación de una celda electrolítica de muy bajo costo, en dos etapas para la obtención de membranas nanoporosas de alumina, con una distribución de poros de entre 40 a 90 nm y distancia entre poros de 60 a 110 nm a diferentes espesores aproximadamente de 1  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ .

Se anodizó una placa de aluminio con 2% wt. de Magnesio donde sus precipitados, no lograron formar la capa de manera uniforme.

De acuerdo al análisis de difracción de rayos x el sustrato de alumina anódica es amorfa. El tiempo de anodizado se convierte en una variable con impacto directo en la rugosidad.

Estas variables, se deben de considerar para un posible uso de la membrana como template en la fabricación de nanotubos y nanoalambres bajo alguna técnica de deposición de películas delgadas.

## Referencias

Holleck, J. (1986) *Material selection for hard coatings*. Vacuum Science & Technology A. Vol.4, 2661.

Alwitt, R. & Takei, H. (1983) *Thin Films Science and Technology, Passivity of Metals and Semiconductors*. Froment. Vol. 4, 741-746.

Alwitt, R. (2002). *Anodizing*. The electrochemical Society recuperado a partir del sitio web <http://knowledge.electrochem.org>

Kyotani, T., Tsai, L. & Tomita, A. (1996). *Formation of Ultrafine Carbon Tubes by Using an Anodic Aluminum Oxide Film as a Template*. Chemistry of Materials. Vol. 8, 2109.

Asoh, K., Nishio, M., Nakao, M., Tamamura, T. & Masuda, H. (2001) *Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretexture*. The electrochemical Society. Vol. 148, B152-B156

Thompson, G. & Wood, C. (1983) *Anodic Films on Aluminum*. Treatise on Materials Science and Technology. Vol 23, 205-329

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

Niensch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R. & Gösele, U. (2002). *Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule*. Nano Letters. Vol. 2, 677-680