

**EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE LOS IONES DE MOLIBDENO EN  
PELÍCULAS ANÓDICAS DE ALUMINIO**

**GUSTAVO ANDRÉS VEGA PINEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2014**

**EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE LOS IONES DE MOLIBDENO EN  
PELÍCULAS ANÓDICAS DE ALUMINIO**

**GUSTAVO ANDRÉS VEGA PINEDA**

**Trabajo de Investigación, presentado como requisito  
para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

**Directora**

**PhD. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2014**

## **DEDICATORIA**

A mi madre Dora Pineda quien me dio la vida y porque gracias a su esfuerzo y apoyo incondicional pude cumplir esta etapa de mi vida. A mis hijos por ser el motor por el cual lucho cada día por brindarles el ejemplo y mejores condiciones de vida.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora Sandra Judith García, por darme la oportunidad de ejecutar este proyecto, por su orientación. Al grupo de investigaciones en Corrosión (GIC). A los profesores Darío Yesid Peña y Custodio Vásquez por su colaboración, asesoría y en permitirme utilizar las instalaciones e instrumentos del laboratorio.

A todos los profesores de la escuela de Metalúrgica, en especial a los profesores Orlando José Gómez, Afranio Cardona, Luz Amparo Quintero, por brindarme sus conocimientos.

A toda mi familia y a mis amigos Sohad Lerech, Jorge Cómbita, Isaías Rentería por haberme brindado su amistad y apoyo en este largo camino.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS	16
1.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1 PROPIEDADES DEL ALUMINIO PURO	17
2.1.1 Propiedades físicas	17
2.1.2 Propiedades químicas	18
2.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES PARA EL ALUMINIO y SUS ALEACIONES	19
2.3 ANODIZADO	20
2.3.1 Mecanismo de formación y estructura de la capa anódica	21
2.3.2 Tipos de películas anódicas en el aluminio	22
2.3.2.1 Películas anódicas tipo barrera	22
2.3.2.2 Películas Anódicas tipo porosas	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL	26
3.2 ANODIZADO	26
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS	27
3.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica	27
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	27
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS	28
4.1 CURVAS VOLTAJE –TIEMPO	28
4.2 ESPECTROSCROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	32
4.3 CIRCUITO EQUIVALENTE	39
4.3.1 Cálculo de espesores de la capa barrera a partir de los circuitos equivalentes	43
4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	44

4.2 MOVILIDAD DE LOS IONES DE MOLIBDENO EN LAS PELICULAS ANÓDICAS	47
5. CONCLUSIONES	50
6. RECOMENDACIONES	51
BIBLIOGRAFIA	52
ANEXOS	57

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema idealizado de una película de óxido de aluminio anódico tipo barrera	23
Figura 2. Esquema idealizado de una película de óxido de aluminio anódico poroso.	24
Figura 3. Esquema de la celda utilizada para pruebas de electropulido de aluminio de alta pureza	25
Figura 4. Curvas voltaje-tiempo para aluminio de alta pureza anodizado a 5 mA/cm <sup>2</sup> en solución 0,1 M de pentaborato de amonio a 25 °C	29
Figura 5. Curvas voltaje-tiempo para muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 5 mA/cm <sup>2</sup> en solución 0,1 M de molibdato de sodio a 25 °C	30
Figura 6. Curva voltaje-tiempo para una muestra de aluminio de alta pureza anodizada a 5 mA/cm <sup>2</sup> en solución 0,1 M de molibdato de sodio a 25 °C hasta 80 voltios y re-anodizada a 5 mA/cm <sup>2</sup> en una solución 0,1 M de pentaborato de amonio a 25 °C	32
Figura 7. Gráficos de Nyquist para aluminio de alta pureza anodizado en solución 0.1 M de pentaborato de amonio a 5 mA/cm <sup>2</sup> y a 25 °C	33
Figura 8. Gráficos de Bode para aluminio de alta pureza anodizado a 5 mA/cm <sup>2</sup> en solución 0.1 M de pentaborato de amonio a 25 °C. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase	34
Figura 9. Gráficos de Nyquist para aluminio de alta pureza anodizado a 5 mA/cm <sup>2</sup> en solución 0.1 M de molibdato de sodio a 25 °C	35
Figura 10. Gráficos de Bode para aluminio de alta pureza anodizado a 5 mA/cm <sup>2</sup> en solución 0.1 M de molibdato de sodio a 25 °C. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase	36
Figura 11. Diagrama de Nyquist, probetas anodizadas en pentaborato de amonio y molibdato de sodio hasta voltajes de 80 y 150 V y probeta anodizada hasta 88 V y re anodizada en pentaborato de amonio hasta 152 V	

con una concentración de 0,1 M y a una corriente constante de 5 mA/cm<sup>2</sup> para todas las muestras a temperatura de 25 °C 37

Figura 12. Diagrama de Bode, a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase. Las probetas anodizadas en pentaborato de amonio y molibdato de sodio hasta voltajes de 80 y 150 V y probeta anodizada hasta 88 V y re anodizada hasta 152 voltios en pentaborato de amonio con una concentración de 0,1 molar y a una corriente constante de 5mA/cm<sup>2</sup> para todas las muestras a temperatura de 25 °C 38

Figura 13. Circuito equivalente empleados para la simulación de los espectros experimentales de la impedancia electroquímica para películas anódicas formadas en soluciones 0,1 M de molibdato de sodio y pentaborato de amonio 40

Figura 14. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 5 mA/cm<sup>2</sup> a 25°C hasta 80 V en (a) 0.1 M molibdato de sodio con espesor de 112. 5 nm y (b) 0.1 M pentaborato de amonio con espesor de 106.67 nm. Las microfotografías fueron tomadas con un microscopio Zeiss Ultra 55, en los laboratorios de Corrosion and protection Centre, de la Universidad de Manchester 46

Figura 15. Micrografía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de aluminio de alta pureza anodizadas a 5 mA/cm<sup>2</sup> a 25°C en 0.1 M molibdato de sodio hasta 88 V y re-anodizada en 0.1 M pentaborato de amonio hasta 152 V con espesor total de 173 nm 47

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Resumen de las características físicas del aluminio	17
Tabla 2. Resumen de parámetros derivados de la curva voltaje-tiempo para el anodizado del aluminio de alta pureza a $5 \text{ mA/cm}^2$ en solución 0,1 M de pentaborato de amonio a $25^\circ\text{C}$	29
Tabla 3. Resumen de parámetros derivados de la curva voltaje-tiempo para el anodizado del aluminio de alta pureza a $5 \text{ mA/cm}^2$ en solución 0,1 M de molibdato de sodio a $25^\circ\text{C}$	31
Tabla 4. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos en la simulación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas formadas a $5 \text{ mA/cm}^2$ en solución 0,1 M de molibdato de sodio, a $25^\circ\text{C}$	41
Tabla 5. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos en la simulación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas formadas a $5 \text{ mA/cm}^2$ , en solución 0,1 M pentaborato de amonio, $25^\circ\text{C}$	42
Tabla 6. Valores de los espesores calculados a partir de capacitancias, para películas formadas a $5 \text{ mA/cm}^2$ , en solución 0,1 M de molibdato de sodio a $25^\circ\text{C}$	43
Tabla 7. Valores de los espesores calculados a partir de capacitancias, para películas formadas a $5 \text{ mA/cm}^2$ en solución 0,1 M pentaborato de amonio, $25^\circ\text{C}$	44

## RESUMEN

**TITULO: EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE IONES DE MOLIBDENO EN PELÍCULAS ANÓDICAS DE ALUMINIO\***

**AUTOR: VEGA PINEDA Gustavo Andrés\*\***

**PALABRAS CLAVES:** aluminio, películas anódicas, anodizado.

### **DESCRIPCIÓN:**

Las películas anódicas tipo barrera sobre el aluminio, obtenidas durante el anodizado, se forman en electrolitos en los cuales la película de óxido es prácticamente insoluble. Algunos de los electrolitos usados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de boratos, tartratos, citratos y fosfatos. En la primera parte de este trabajo se realizó una etapa preliminar en la cual se hizo un anodizado galvanostático en una solución de pentaborato de amonio 0.1 M a temperatura ambiente, a densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> y variando el voltaje y así determinar la tasa de crecimiento del espesor de la capa barrera. Se caracterizan las películas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y por microscopía electrónica de barrido (SEM), para determinar el espesor de las capas anódicas. La primera etapa de este proyecto fue el de anodizar las probetas en una solución de molibdato de sodio 0.1 M a temperatura ambiente, a densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>, 25°C variando el voltaje, con el propósito de incorporar iones de molibdeno en la capa barrera. La incorporación se verificará por microscopía electrónica de barrido. La segunda etapa consiste en re anodizar las muestras en una solución de 0.1 M pentaborato de amonio a una densidad de corriente de 5 mA cm<sup>2</sup> a 25°C, con el propósito de generar la capa barrera y seguir por microscopía electrónica el desplazamiento de los iones de molibdeno incorporados inicialmente.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Ph. D Sandra Judith García Vergara

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF MOBILITY OF IONS MOLYBDENUM IN ANODIC FILMS OF ALUMINUM\***

**AUTHOR: VEGA PINEDA Gustavo Andrés\*\***

**KEY WORD:** Aluminium, Anodic films, Anodized.

### **DESCRIPTION:**

The barrier-type anodic films on aluminum, obtained during anodizing, are formed in electrolytes in which the oxide film is practically insoluble. Some of the electrolytes used in the formation of these films are aqueous solutions of borates, tartrates, citrates and phosphates. In the first part of this paper a preliminary stage in which a galvanostatic anodizing was done in a solution of 0.1 M ammonium pentaborate at room temperature, current density of  $5 \text{ mA/cm}^2$  and was performed by varying the voltage and thus determine the growth rate of the barrier layer thickness. Films by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by scanning electron microscopy (SEM) are characterized to determine the thickness of anodic coatings. The first stage of this project was to anodize the samples in a solution of 0.1 M sodium molybdate at room temperature, current density of  $5 \text{ mA/cm}^2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  by varying the voltage, with the aim of incorporating molybdenum ions in the barrier layer. Incorporation was checked by scanning electron microscopy. The second step consists in re anodizing samples in a 0.1 M solution of ammonium pentaborate at a current density of  $5 \text{ mA/cm}^2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , with the purpose of generating the barrier layer and electron microscopy followed by displacement of ions molybdenum initially incorporated.

---

\* Degree work

\*\* Faculty of Physical Chemistry Engineering, School of Metallurgical and Materials Science.  
Director: Ph. D Sandra Judith García Vergara

## INTRODUCCIÓN

El aluminio y sus aleaciones representan una categoría importante de materiales debido a su alto valor tecnológico y aplicaciones potenciales, especialmente en la industria aeroespacial, automotriz, alimenticia, electrónica, en la marina y en arquitectura. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor impacto a nivel industrial. Dentro de las propiedades más importantes del aluminio se encuentran su baja densidad, la alta resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tan pronto es expuesto al aire y sus amplias propiedades mecánicas, logradas a partir de la adición de elementos aleantes<sup>1</sup>.

Sin embargo para algunas aplicaciones, la capa de alúmina natural formada sobre el aluminio y sus aleaciones no es suficiente y es allí en donde es necesario utilizar procesos que mejoren las propiedades de dicha capa de óxido. El proceso de anodizado permite formar capas anódicas de características controladas. Esta capa anódica aumenta en forma notable la dureza y resistencia natural del metal a la acción agresiva y corrosiva de los agentes externos conservándose inalterables las propiedades del aluminio por mucho tiempo<sup>2</sup>.

De acuerdo con las condiciones usadas durante el anodizado es decir tipo de electrolito, pH, voltaje o densidad de corriente dos tipos de morfologías pueden desarrollarse. En electrolitos neutros o ligeramente alcalinos, se formará una película de alúmina amorfa, compacta y de espesor uniforme, denominada tipo barrera. Por otro lado cuando se usan electrolitos ácidos o alcalinos se produce una película de alúmina amorfa compuesta de una delgada capa barrera adyacente a la interface metal/película y otra capa externa porosa que puede

---

<sup>1</sup> SZKLARSKA – SMIALOWSKA Z., Corrosion Science, 41 (1999) 1743 – 1747

<sup>2</sup> GARCIA VERGARA S. J., Skeldon P., Thompson G. E. And Habazaki H. Aflow model of porous anodic film growth on aluminium. En: Electrochemical. Acta, 2006, 2006, Vol. 52, p. 681 – 687

alcanzar varias micras de espesor<sup>3</sup>. La formación películas de óxido tipo barrera sobre el aluminio ha sido reportada por muchos autores<sup>4 5</sup>.

En el presente trabajo se estudió la formación de películas anódicas tipo barrera sobre aluminio de alta pureza, con el propósito de incorporar iones de molibdeno en la película anódica. En la primera parte se realizó el anodizado en soluciones 0,1 M de molibdato de sodio y 0.1 M de pentaborato de amonio, hasta alcanzar voltajes de 20, 40, 80, 120, 150 y 200 V. Posteriormente se tomaron muestras selectas inicialmente anodizadas en molibdato de sodio y se re-anodizaron en la solución de pentaborato de amonio para evaluar el desplazamiento de los iones de molibdeno en la película anódica. El espesor final de las muestras, así como la posible influencia de la presencia de molibdeno, fue determinado por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y microscopio electrónica de barrido (SEM

---

<sup>3</sup> THOMPSON, G.E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297

<sup>4</sup> MOLERA S. (1989) "Metales resistentes a la corrosión", Universidad Tecnológica Nacional: Facultad Regional La Plata

<sup>5</sup> PINNER, R. Y P. G. (2001), El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 5, 9

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la movilidad de los iones de molibdeno durante el crecimiento de películas anódicas de aluminio de alta pureza en solución de pentaborato de amonio.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Anodizar el aluminio de alta pureza en una solución acuosa de molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Re-anodizar el aluminio con una densidad de corriente constante en una solución acuosa de pentaborato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), aumentando el tiempo de residencia.
- Analizar la morfología de las películas anódicas con iones de molibdeno por SEM.

## 2. MARCO TEÓRICO

Las películas de tipo barrera se desarrollan durante el anodizado del aluminio en electrolitos en los cuales la película de óxido es prácticamente insoluble. Estas películas se caracterizan por ser finas, compactas y con propiedades dieléctricas, por lo cual tienen gran aplicación en la industria electrónica. El aluminio es uno de los materiales masa abundantes en la naturaleza y el junto con sus aleaciones representa un papel muy importante en la actualidad, por sus excelentes propiedades<sup>6 7</sup>.

### 2.1 PROPIEDADES DEL ALUMINIO PURO

**2.1.1 Propiedades físicas.** En la Tabla 1 se presenta un resumen de las propiedades físicas más características del aluminio puro. Evidentemente, algunas de estas propiedades varían según el contenido en impurezas<sup>8</sup>.

Tabla 1. Resumen de las características físicas del aluminio

Propiedades	Valor
Color	Blanco-plata
Estructura cristalográfica	Cúbica centrada en las caras
Parámetro reticular a (25°C)	0.40414 nm
Densidad a 20°C	2.699 g/cc
Cambio volumétrico durante la solidificación	6,7%
Calor de combustión	200Kcal/at-gr
Punto de fusión	660,2°C
Punto de ebullición	2057°C / 2480°C
	930 J

<sup>6</sup> THOMPSON, G.E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297

<sup>7</sup> PINNER, R. Y P. G. (2001), "Ch. 6 los fundamentales de la anodización", El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 327-425

<sup>8</sup> El aluminio historia, obtención y datos técnicos". Disponible en la Web: <http://www.esmijovi.com/descargas/ALUMINIO-informacion-tecnica.pdf>

Tabla 1. Resumen de las características físicas del aluminio (continuación)

Propiedades	Valor
Calor específico	23,0 (20-100°C)
Coeficiente lineal de expansión térmico	23,0 (20-100°C)
Conductividad térmica a 0°C	0,50 cal/s/cm <sup>2</sup> /cm/°C
Conductividad térmica a 100°C	0,51 cal/s/cm <sup>2</sup> /cm/°C
Resistividad eléctrica a 20°C	2,69 μΩ cm
Susceptibilidad magnética 18°C ×106	0.63

Las propiedades físicas más destacables del aluminio y sus aleaciones son: poco peso, buena resistencia a la corrosión, y conductividad elevada, tanto térmica como eléctrica.

**2.1.2 Propiedades químicas.** Tanto el aluminio puro como las aleaciones de éste presentan una gran resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa fina (~ 4 y 5 μm de espesor) y adherente, de óxido de aluminio sobre la superficie del metal. Esta capa de óxido constituye una película impermeable que impide la difusión del oxígeno hacia el metal base. Si en determinadas aplicaciones industriales se necesita una mayor resistencia a la corrosión, ésta se puede conseguir aumentando el espesor artificialmente de la capa, por un procedimiento de oxidación profunda y, con posterioridad, sellando por inmersión en agua caliente.

El ácido clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrado pueden atacar fácilmente al aluminio y a sus aleaciones, mientras que en soluciones de ácido nítrico, amoníaco y en la mayoría de ácidos orgánicos reaccionan ligeramente<sup>9</sup>. La resistencia química de las aleaciones de aluminio depende de la composición química y concentración de la solución, así como de la pureza del metal. Por

<sup>9</sup> CASTAÑO G. ECHEVERRÍA F. "Efecto de la degradación de la capa de sellado de aluminio anodizado". En Ingeniería y desarrollo, Universidad del Norte, 2010, Vol. 28

ejemplo, en ácido nítrico el aluminio de pureza 99,99% es mucho más resistente al ataque que el aluminio de pureza 99,5%<sup>10</sup>.

Aleantes como el silicio o el zinc hasta un 1 % tienen un efecto muy débil sobre la resistencia a la corrosión, mientras que aleantes de elevado número atómico, como el cobre o el níquel, tan solo con variaciones del 0,1%, afectan fuertemente a la resistencia<sup>11</sup>. Según el efecto que tienen los aleantes sobre la resistencia a la corrosión, éstos se pueden clasificar en:

- ✓ Elementos que la mejoran: cromo, magnesio y manganeso.
- ✓ Elementos que la disminuyen: cobre, hierro, níquel, estaño, plomo y cobalto.
- ✓ Elementos que tienen poca influencia: silicio, titanio, zinc, antimonio, cadmio y circonio.

## **2.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES PARA EL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES**

El aluminio, gracias a la formación de la capa de óxido, presenta una extraordinaria autoprotección en un dominio químicamente neutro, lo cual es suficiente para un gran número de aplicaciones. Sin embargo, son necesarias medidas adicionales para cumplir las múltiples exigencias que se imponen en la práctica a las superficies de aluminio. Entre ellas cabe destacar: aspecto decorativo, resistencia ante la corrosión y resistente al desgaste. Las superficies que cumplen con estas propiedades, incluso en distintas combinaciones, se pueden conseguir mediante toda una serie de procedimientos de tratamiento superficial, entre los cuales se encuentran el anodizado y los recubrimientos por

---

<sup>10</sup> APARICIO, C., MANERO J. RODRÍGUEZ, D., Andrés A., Arandés J.M. Y Planell J.A. (2001). Aleaciones ligeras. Barcelona, España. Barcelona Digital, S.L. p13.]

<sup>11</sup> GIL, F. X. (ed.) Aleaciones ligeras. Barcelona: ediciones UPC, 2001, p. 13, 14 16

electrodeposición. También existen tratamientos superficiales de preparación como los son la limpieza ultrasónica y el electropulido<sup>12 13</sup>.

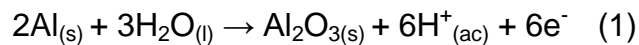
### 2.3 ANODIZADO

La oxidación anódica es un proceso electrolítico mediante el cual se origina una capa de óxido sobre la superficie del aluminio, con la intervención de una fuente externa de corriente eléctrica<sup>14 15</sup>. Usualmente el sistema está formado por dos electrodos de aluminio conectados a una fuente de corriente continua. En medios ácidos, cuando pasa la corriente, en lugar de que el oxígeno se libere en el ánodo como un gas, se combina con el aluminio para formar una capa de óxido de aluminio poroso.

En general, en el proceso electrolítico, ocurren las siguientes reacciones:

- ✓ En el ánodo se desprende oxígeno, se disuelve el metal y se origina una película, continua y porosa, principalmente de óxido de aluminio.

La principal reacción anódica sobre el aluminio de alta pureza es:



- ✓ En el cátodo se desprende hidrógeno y se reducen especies oxidadas.

---

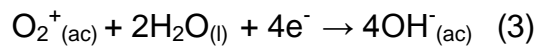
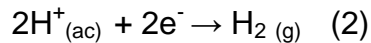
<sup>12</sup> KANEGSBERG B. Handbook for critical cleaning: Applications, Processes, and controls. En: cleaning Equipment: Overview, BFK Solutions

<sup>13</sup> DI, MA, LL, SHUYING and LIANG, Chengao, Electropolishing of high – purity aluminium in perchloric and acid ethanol solutions, Corrosion Science, 2009, 51, 713

<sup>14</sup> MOLERA S. (1989) “Metales resistentes a la corrosión”, Universidad Tecnológica Nacional: Facultad Regional La Plata

<sup>15</sup> PINNER, R. Y P. G. (2001), “Ch. 7 anodización decorativa y protectora”, El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 427-596, ISBN 0-904477-23-1

Las reacciones catódicas correspondientes son:



Las capas de óxido obtenidas anódicamente presentan propiedades características dentro de las cuales está la acción protectora frente a la corrosión. Las capas mejoran, en estado compacto, la capacidad de resistencia de las superficies de aluminio con respecto a las influencias externas atmosféricas y al ataque por sustancias químicas<sup>16</sup>. Las películas anódicas crecen desde el metal base como una parte integral del metal y cuando se aplica correctamente da al aluminio un recubrimiento de muy buenas propiedades químicas y mecánicas. El óxido del aluminio es incoloro, transparente, duro y buen aislante eléctrico<sup>17</sup>.

**2.3.1 Mecanismo de formación y estructura de la capa anódica.** Si se oxida una pieza de aluminio en un electrolito sin acción disolvente sobre la capa de alúmina, observamos que la intensidad de corriente disminuye de acuerdo pasa el tiempo hasta llegar a ser nula. Desde los primeros segundos se forma una capa de alúmina continua, compacta, que cierra el paso de la corriente, el espesor de esta película representa la distancia que un ión metálico puede alcanzar a través de su propio óxido bajo la influencia de un potencial dado<sup>18</sup>.

El mecanismo de formación de capas anódicas es por lo tanto iónico. Los iones de aluminio se combinan con los del oxígeno del agua del electrolito. El espesor de la capa barrera representa la distancia a través del cual los iones pueden penetrar la capa de óxido bajo la influencia del potencial aplicado. Así el espesor es función del voltaje aplicado, que es la fuerza motriz de los iones<sup>19</sup>. Luego de los primeros

---

<sup>16</sup> MCTAGGART, W. J., The electrolytic and chemical polishing of metals, Pergamon press, London, 1956

<sup>17</sup> HUFNAGEL, W., "Manual del Aluminio", 2ª Edición, Reverté, España, (1992)

<sup>18</sup> THOMAS, S. C.; BIRSS, V. I. J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 3377

<sup>19</sup> DE LAET, J.; TERRY, H.; VERECKEN, J. Electrochim. Acta 1996, 41, 1155

segundos de la electrólisis, se forma una verdadera capa barrera, en el cual el espesor tiende a tener un valor límite de 14 Å/V.

**2.3.2 Tipos de películas anódicas en el aluminio.** La morfología de las películas anódicas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), depende principalmente del tipo de electrolito en que fueron formadas y se clasifican en dos tipos: películas tipo barrera y películas tipo porosas.

**2.3.2.1 Películas anódicas tipo barrera.** Las películas tipo barrera se forman cuando el anodizado se lleva a cabo en electrolitos neutros o ligeramente alcalinos. Algunos de los electrolitos usados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de boratos, tartratos, citratos y fosfatos entre pH 6-7. Se caracterizan por ser películas compactas, amorfas y de espesor uniforme (Figura 1). Dependiendo del tipo de electrolito en el que se forme, puede existir incorporación de iones presentes en el electrolito a la película anódica durante su proceso de formación<sup>20</sup>. La presencia de estas especies puede afectar la morfología, la composición química, la cristalinidad y el comportamiento electroquímico del óxido de aluminio anódico. Esta influencia puede tener consecuencias tanto positivas como negativas.

Las películas anódicas de aluminio tipo barrera se usan ampliamente en dispositivos electrónicos<sup>21</sup>, En particular, en la fabricación de condensadores electrolíticos<sup>22</sup>, transistores de película delgada (TFT), en dispositivos de pantallas de cristal líquido (LCD), como metal-aislante-metal (MIM), cátodos para

---

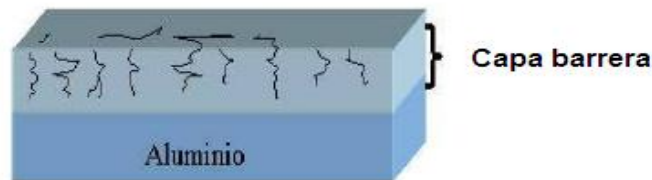
<sup>20</sup> SULLIVAN J. P. O, WOOD G. C., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 317 (1970) 511

<sup>21</sup> MOLERA S. (1989) "Metales resistentes a la corrosión", Universidad Tecnológica Nacional: Facultad Regional La Plata

<sup>22</sup> PINNER, R. Y P. G. (2001), El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 5, 9

sistemas de litografía por haz de electrones<sup>23</sup>, micro transistores de vacío y dispositivos de visualización<sup>24</sup>.

Figura 1. Esquema idealizado de una película de óxido de aluminio anódico tipo barrera. Se indica la capa barrera que forma la estructura crecida sobre la superficie del aluminio.



Fuente: THOMPSON, G.E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.

**2.3.2.2 Películas Anódicas tipo porosas.** Este tipo de películas se forman durante el anodizado del aluminio en electrolitos donde el óxido se disuelve parcialmente. Estas películas se caracterizan por tener una morfología porosa, espesores de varias micras y con muy buenas propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión, por lo cual se las emplea en construcciones arquitectónicas, automóviles y aeronáutica. Algunos de los electrolitos más utilizados son soluciones acuosas de ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico y crómico. Micrografías electrónicas de las películas porosas han mostrado que éstas capas porosas están compuestas por una capa barrera unida al metal base y una capa exterior porosa ubicada sobre la capa barrera en la interface óxido/electrolito (Figura 3). El

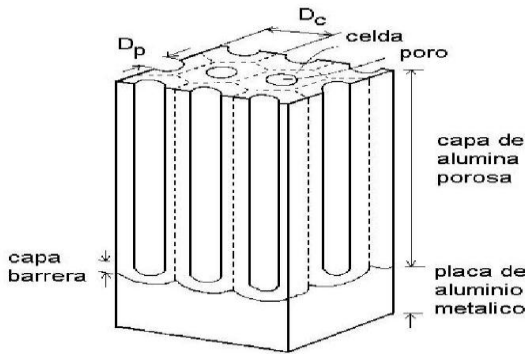
---

<sup>23</sup> PINNER, R. Y P. G. (2001), "Ch. 8 anodizando en arquitectura", El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 2 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 597-742, ISBN 0-904477-23-1

<sup>24</sup> EDWARDS, J. (1997). Sistemas de tratamiento de la capa y de la superficie para los metales. Publicaciones que acaban Ltd. y ASM internacional, pp. 34-38

espesor de ambas capas y el diámetro de los poros, dependen de las condiciones experimentales usadas durante el anodizado del aluminio<sup>25</sup>.

Figura 2. Esquema idealizado de una película de óxido de aluminio anódico poroso. Se indica las celdas, los poros y la capa barrera que forman la estructura crecida sobre la superficie del aluminio.



Fuente: THOMPSON, G.E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.

<sup>25</sup> LIRA H. L., PATERSSON R. J. Mem Sce 206 (2006) 375

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las diversas etapas experimentales llevadas a cabo para la ejecución del presente trabajo, se presentan en la Figura 3.

Figura 3. Esquema de la celda utilizada para pruebas de electropulido de aluminio de alta pureza

ETAPA 1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL	<ul style="list-style-type: none"><li>• Electropulido de las muestras en solución alcohólica de ácido perclórico.</li></ul>
ETAPA 2 ANODIZADO	<ul style="list-style-type: none"><li>• Anodizado en soluciones acuosas de 0,1 M de pentaborato de amonio y 0.1 M de molibdato de sodio a 25°C.</li></ul>
ETAPA 3 CARACTERIZACIÓN INICIAL	<ul style="list-style-type: none"><li>• Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).</li><li>• Microscopia electrónica de barrido (SEM)</li></ul>
ETAPA 4 RE-ANODIZADO	<ul style="list-style-type: none"><li>• Anodizado en solución acuosa 0,1 M de molibdato de sodio y re-anodizado en una solución acuosa 0,1 M de pentaborato de amonio a 25°C.</li></ul>
ETAPA 7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	<ul style="list-style-type: none"><li>• Por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).</li><li>• Por microscopía electrónica de barrido (SEM).</li></ul>
ETAPA 8 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	<ul style="list-style-type: none"><li>• Análisis de las curvas voltaje - tiempo, resultados de la caracterización morfológica por EIS y SEM y elaboración del informe final.</li></ul>

### 3.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Se utilizaron láminas de aluminio de alta pureza (99,999%), con dimensiones de 1.5 cm x 4 cm. Las muestras fueron electropulidas en una solución de ácido perclórico / etanol (1:4) a 20 V durante 3 minutos a 8°C (Figura 5). Finalmente las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas con aire frío.

### 3.2 ANODIZADO

El anodizado se llevó a cabo en dos electrolitos, 0.1 M de pentaborato de amonio y 0.1 M de molibdato de sodio. Las muestras electropulidas fueron anodizadas a una densidad de corriente constante de 5 mA/cm<sup>2</sup> a 25 °C y se tomó el registro de la variación del voltaje con el tiempo. Se utilizó una fuente de potencia Thermo EW 28408 y un Osciloscopio Fluke 123. Se empleó una celda de dos electrodos, en la cual la probeta de aluminio electropulido actúa como ánodo y un electrodo cilíndrico delgado de aluminio de alta pureza como cátodo (Figura 6). En cada electrolito se anodizaron muestras hasta voltajes de 20, 40, 80, 130, 150 y 200 V. Después del anodizado, las muestras fueron lavadas y enjuagadas en agua destilada y secadas con aire frío. Los ensayos se realizaron por triplicado para cada condición de anodizado.

Con el propósito de estudiar la movilidad de los iones de molibdeno, muestras selectas fueron anodizadas hasta 80 V en 0.1 M de molibdato de sodio y luego re-anodizadas hasta 150 V en 0.1 M de pentaborato de amonio. Las condiciones de anodizado fueron las mismas que las usadas para las muestras descritas en el párrafo anterior.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS

**3.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.** Las muestras anodizadas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica en 0.5 M de NaCl a 25 ° C. Todos los potenciales se refieren a Ag/AgCl / 0,5 M KCl. Como electrodo auxiliar se utilizó una varilla de grafito de 0,5 cm de diámetro. El área expuesta total de los electrodos de trabajo en el electrolito fue de 0,5 cm<sup>2</sup>. Se utilizó un equipo Gamry 600 dispuesto en GIC en Guatiguará. El sistema informático integrado en este dispositivo se utiliza para la medición y evaluación de datos. Todos los espectros de impedancia se realizaron en el rango de frecuencias de 10.000 a 0,01 Hz. El espectro de impedancia se mide en circuito abierto, el potencial impuesto fue de una baja amplitud de señal de tensión alterna de 10 mV.

La impedancia compleja total del sistema de electrodos de material es registrado en función de la frecuencia aplicada. Se utilizó el programa ZView 3.1 C, para la simulación de los espectros de impedancia electroquímica. Después de la medición de la impedancia compleja en función de la frecuencia el comportamiento electroquímico de la capa de óxido sobre de aluminio se pueden analizar con simulación de circuito equivalente. Esto se realiza mediante una simulación por ordenador y el programa de instalación ZView 3.1 [11, 12].

**3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).** Muestras selectas de aluminio anodizadas en los dos electrolitos propuestos fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido usando cortes transversales. Se utilizó un microscopio Zeiss Ultra 55, usando un voltaje de aceleración de 20 kV. Para le corte transversal de las películas anódicas se utilizó una máquina de ultramicrotoma. La preparación y el análisis de las muestras fue realizado en los laboratorios de Corrosion and protection Centre, de la Universidad de Manchester, por la profesora Sandra García.

## 4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 4.1 CURVAS VOLTAJE –TIEMPO

Las curvas voltaje-tiempo para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en una solución 0,1 M de pentaborato de amonio a  $25^\circ \text{C}$  hasta voltajes de 20, 40, 80, 120, 150 y 200 V, se presentan en la Figura 8. Se observa un aumento lineal del voltaje a medida que el tiempo de anodizado aumenta, a una razón de aproximadamente 2,00 V/s (Tabla 2). Lo anterior está en buen acuerdo con lo reportado por la bibliografía. Este comportamiento sugiere que la película anódica formada es del tipo barrera, compacta y uniforme en espesor. El crecimiento de la película anódica se da por la migración de iones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  a través del espesor de la película, con formación de óxido tanto en la interface metal/película como en la interface película/electrolito<sup>26</sup>. De acuerdo con las condiciones usadas en el presente trabajo y teniendo en cuenta la razón de aumento del voltaje con el tiempo, se puede afirmar que la película de alúmina se formó con una eficiencia del 100%. Cuando la alúmina se forma a una eficiencia alta, normalmente está compuesta de dos zonas, una zona interna compuesta principalmente de alúmina y una zona externa de alúmina contaminada con especies características del electrolito empleado, en este caso, estará contaminada con iones de boro<sup>27</sup>. Los iones de boro son inmóviles y normalmente alcanzan una concentración de 2.91 por ciento atómico<sup>28</sup>.

---

<sup>26</sup> MORLIDGE J.R., SKELDON P., G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, G.C. Wood, Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) pp 2423-2435

<sup>27</sup> SKELDON P., SHIMIZU K., THOMPSON G. E, WOOD G. C., *Thin Solid Films*, 123, 127, 1985)

<sup>28</sup> GARCÍA VERGARA, S. J., Effect of alloy enrichment on the surface properties of aluminium alloys, Ph. D Thesis, Manchester, University of Manchester, 2004

Figura 4. Curvas voltaje-tiempo para aluminio de alta pureza anodizado a 5 mA/cm<sup>2</sup> en solución 0,1 M de pentaborato de amonio a 25 °C.

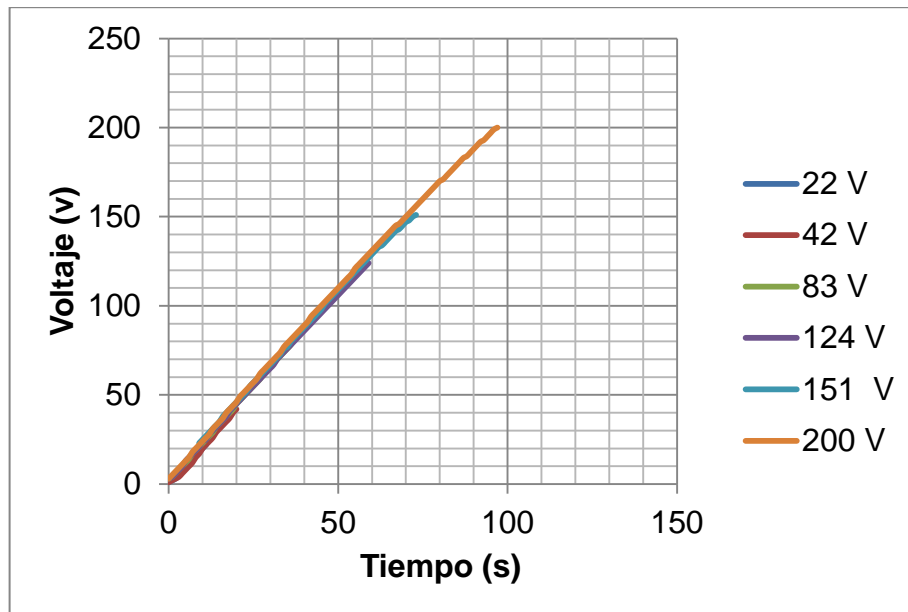
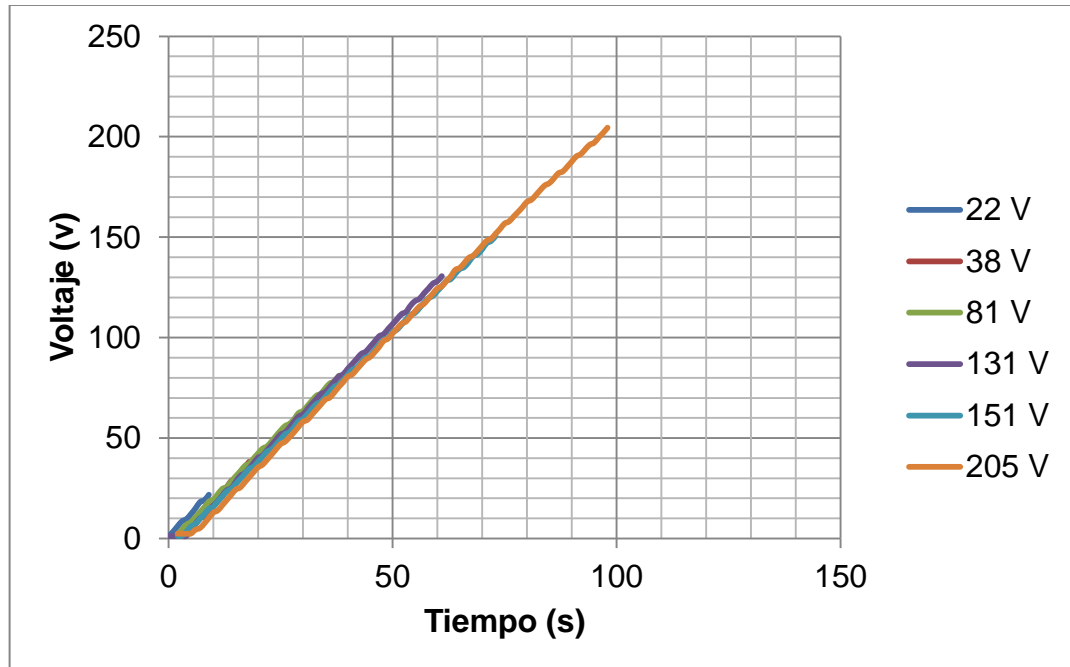


Tabla 2. Resumen de parámetros derivados de la curva voltaje-tiempo para el anodizado del aluminio de alta pureza a 5 mA/cm<sup>2</sup> en solución 0,1 M de pentaborato de amonio a 25 °C.

<b>Voltaje final (V)</b>	<b>Pendiente (V/s)</b>	<b>Tiempo (s)</b>
22	2.00	10
42	2.02	20
83	1.99	42
124	1.99	63
151	1.97	76
200	2.04	98

La Figura 5 presenta las curvas voltaje-tiempo para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en solución  $0,1 \text{ M}$  de molibdato de sodio a  $25^\circ \text{C}$  hasta voltajes de 20, 40, 80, 120, 150 y 200 V.

Figura 5. Curvas voltaje-tiempo para muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en solución  $0,1 \text{ M}$  de molibdato de sodio a  $25^\circ \text{C}$ .



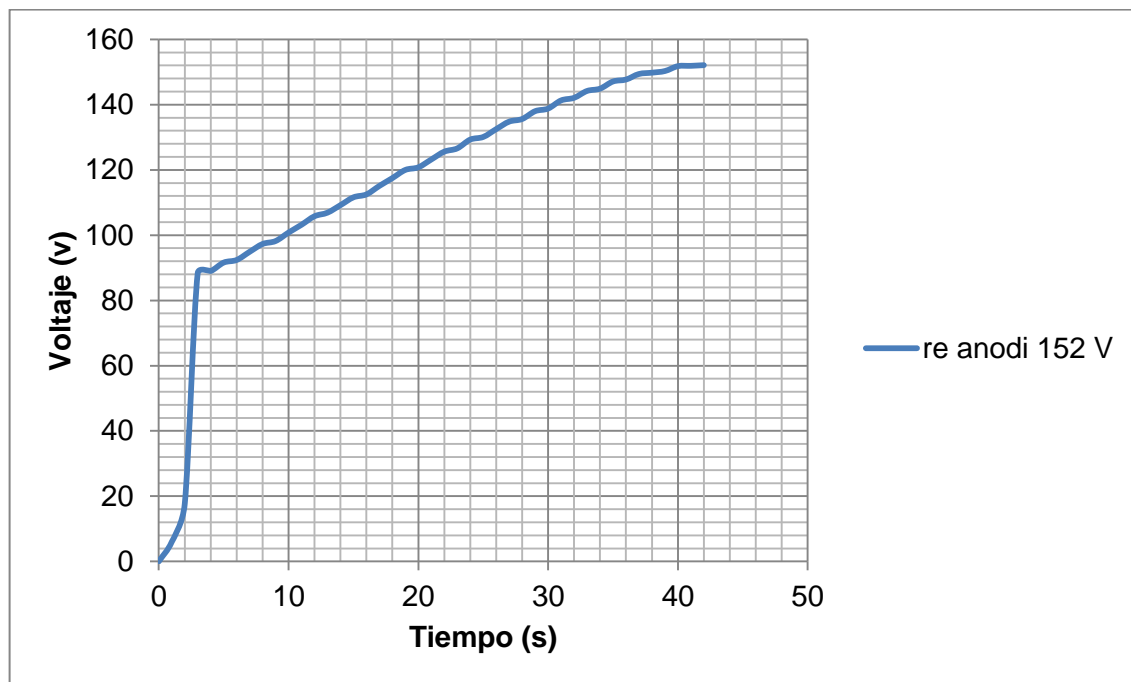
Se observa un comportamiento similar al observado en las muestras anodizadas en pentaborato de amonio. El voltaje aumenta de forma lineal a medida que el tiempo de anodizado aumenta, a una razón de  $2.15 \text{ V/s}$  (Tabla 3). Este comportamiento lineal de la curva indica que la película formada es de tipo barrera, la cual está compuesta de alúmina amorfa, compacta, con un espesor uniforme. Así mismo la película crece a una eficiencia del 100%. Sin embargo, en este caso la capa externa de la película de alúmina estará contaminada por iones de molibdeno procedentes del electrolito. Los iones de molibdeno son móviles en la alúmina y pueden alcanzar una concentración de  $0.61 \%$  atómico [39]. Atendiendo al hecho de que los iones de molibdeno son móviles, se procedió a re-

anodizar una muestra inicialmente anodizada en molibdato de sodio, en pentaborato de amonio. La curva voltaje-tiempo para la muestra re-anodizada se presenta en la Figura 6. La primera región lineal, que se extiende hasta alcanzar un voltaje de aproximadamente 88 V, corresponde al anodizado en molibdato de sodio. En esta región se forma alúmina a una razón de 2 V/s. Luego se observa una segunda región, la cual corresponde al re-anodizado en pentaborato de amonio. Durante este re-anodizado se espera que los iones de molibdeno incorporados en el primer anodizado comiencen a moverse hacia afuera, es decir hacia la interface película/electrolito.

Tabla 3. Resumen de parámetros derivados de la curva voltaje-tiempo para el anodizado del aluminio de alta pureza a 5 mA/cm<sup>2</sup> en solución 0,1 M de molibdato de sodio a 25 ° C.

<b>Voltaje final (V)</b>	<b>Pendiente (V/s)</b>	<b>Tiempo (s)</b>
22	2.18	9.2
38	2.20	19.0
81	2.20	36.4
131	2.18	55.0
151	2.14	70.0
205	2.18	92.0

Figura 6. Curva voltaje-tiempo para una muestra de aluminio de alta pureza anodizada a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en solución  $0,1 \text{ M}$  de molibdato de sodio a  $25^\circ \text{C}$  hasta  $80 \text{ voltios}$  y re-anodizada a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en una solución  $0,1 \text{ M}$  de pentaborato de amonio a  $25^\circ \text{C}$ .



#### 4.2 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Por medio de los diagramas de Bode y de Nyquist, se muestra el comportamiento electroquímico de las películas tipo barrera obtenidas sobre el aluminio de alta pureza, el análisis se realizó a probetas que fueron sometidas al proceso de anodizado a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en soluciones de molibdato de sodio y pentaborato de amonio, hasta voltajes de  $20, 40, 80, 120, 150$  y  $200 \text{ V}$  y a  $25^\circ \text{C}$ .

En las Figuras 7 y 8 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para las muestras anodizadas en pentaborato de amonio. Se observa que a medida que

aumenta el voltaje, el diámetro de los domos es mayor, evidenciando mayor resistencia a la transferencia de carga.

El diámetro del semicírculo en el plano complejo (Figura 7) así como la meseta a bajas frecuencias en el módulo de impedancia (Figura 8a), corresponden a una suma de electrolitos y resistencias en la capa barrera, no se observa estrechamiento de las parcelas del ángulo de fase (Figura 8b) en las muestras anodizadas como se da en las muestras de aluminio electropulido. El módulo de impedancia aumenta al introducir especies al sustrato; la superficie está cubierta por una película pasiva, compacta y aparece un límite interfacial. El transporte de especies no influye en la impedancia y responde a un sistema puramente capacitivo del sistema descrito por el semicírculo en el diagrama de Nyquist.

Figura 7. Gráficos de Nyquist para aluminio de alta pureza anodizado en solución 0.1 M de pentaborato de amonio a 5 mA/cm<sup>2</sup> y a 25 ° C.

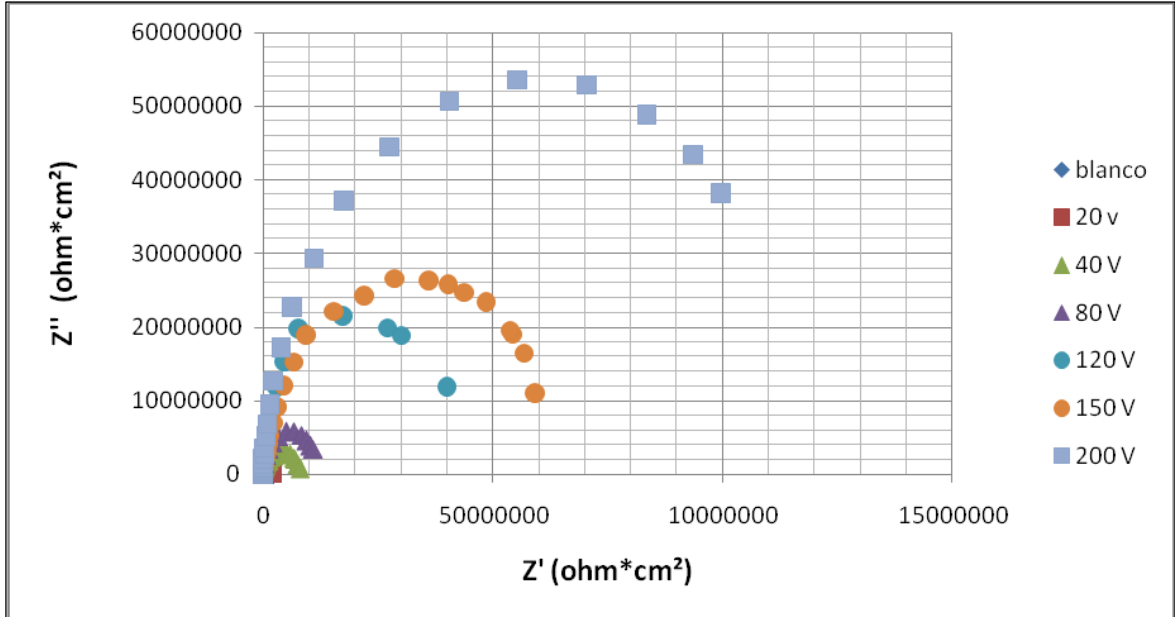
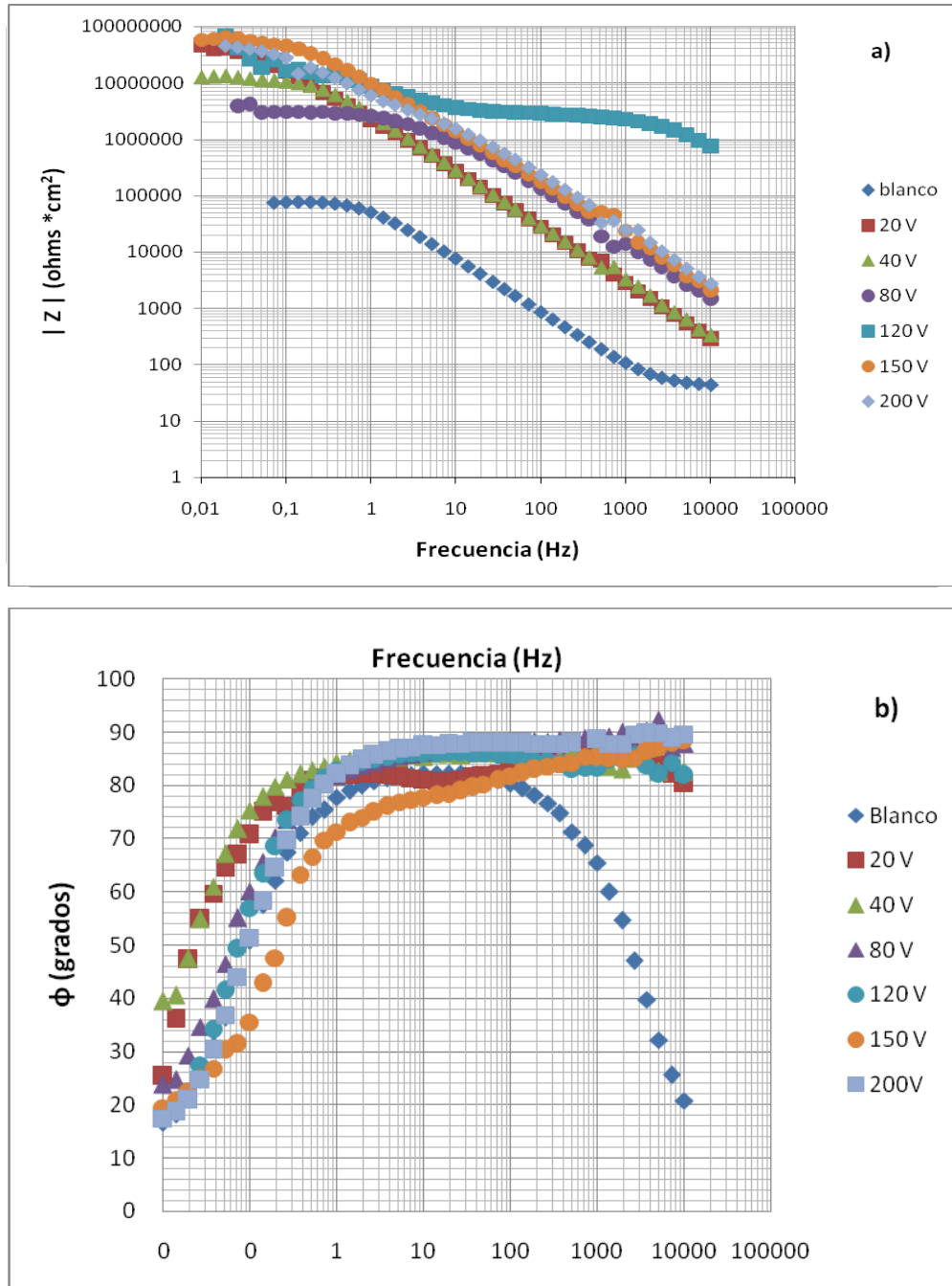


Figura 8. Gráficos de Bode para aluminio de alta pureza anodizado a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en solución 0.1 M de pentaborato de amonio a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



En el diagrama de Nyquist, (Figura 9), se observa un comportamiento capacitivo a elevadas frecuencias, en el que se define el semicírculo aplanado cuyo centro está situado debajo del eje real. El centro del diagrama de Nyquist está rotado debajo del eje real con un ángulo  $\phi$ . Este proceso de aplanamiento se asocia con un proceso de dispersión de la frecuencia, debido a que la superficie del electrodo no es del todo homogénea. En gráfico de Bode (Figura 10 a.), se observa que la muestra al ser anodizada tiene un mayor módulo de impedancia, presenta a frecuencias bajas una meseta, la cual es porque en la interfaz sustrato/película, existe una suma de especies de molibdeno contaminando la película anódica además una resistencia en la capa barrera. El ángulo de fase no presenta ensanchamiento, como primera estancia el aumento en la frecuencia, va causando un aumento en el ángulo, hasta  $90^\circ$ , el cual se mantiene constante, debido al molibdeno depositado.

Figura 9. Gráficos de Nyquist para aluminio de alta pureza anodizado a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en solución  $0.1 \text{ M}$  de molibdato de sodio a  $25^\circ \text{ C}$ .

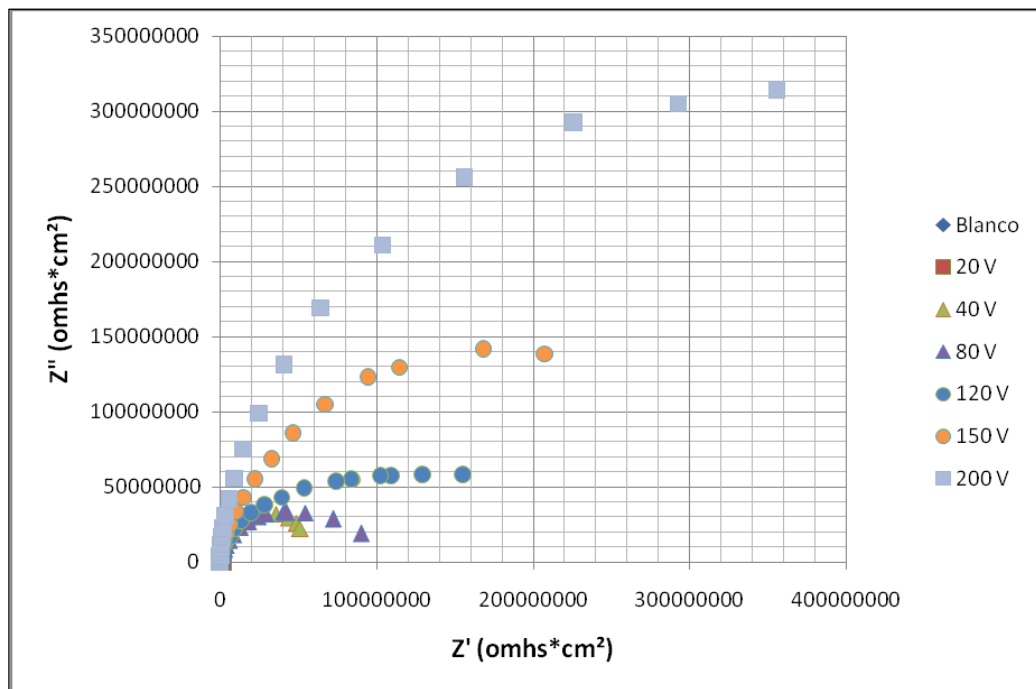
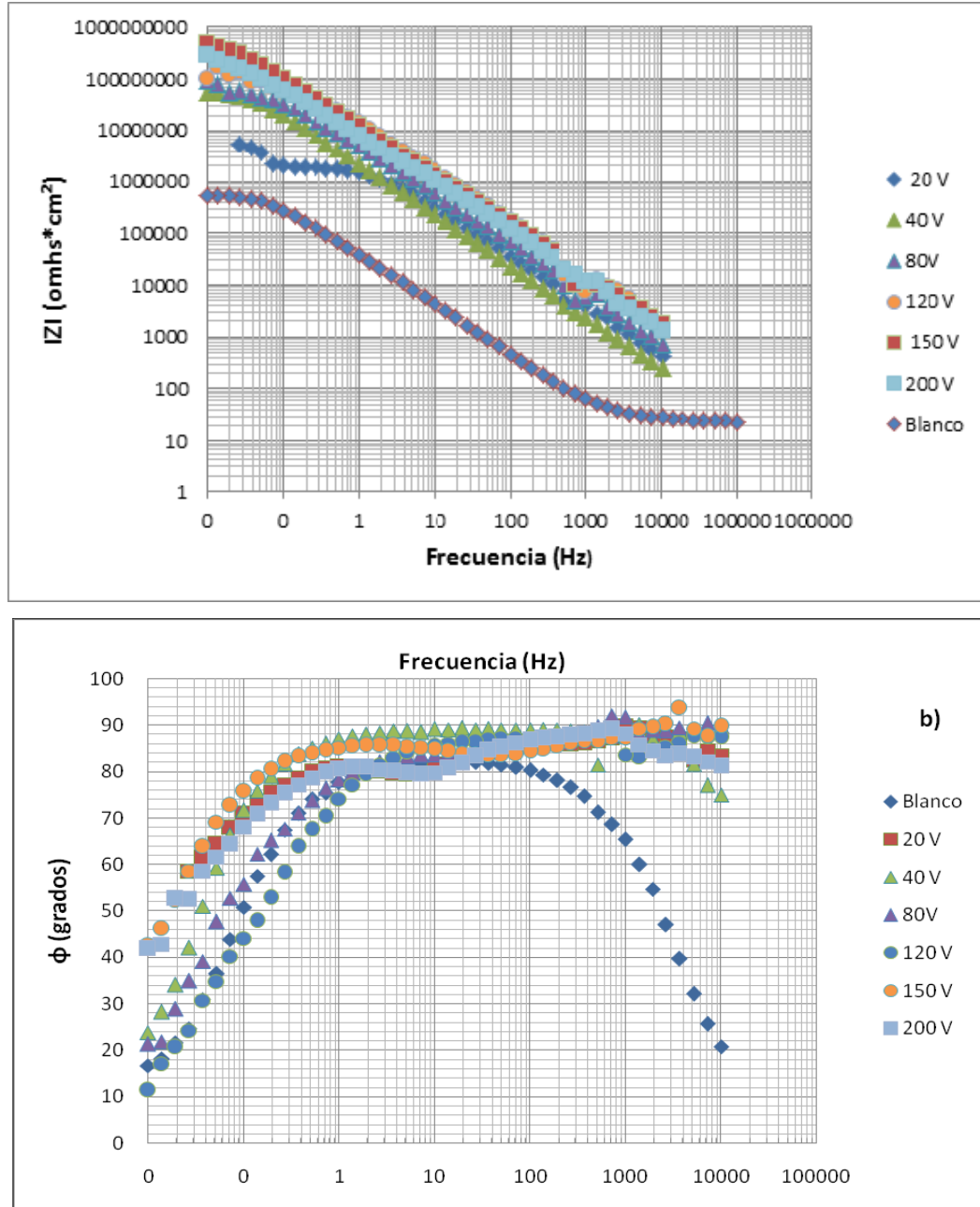
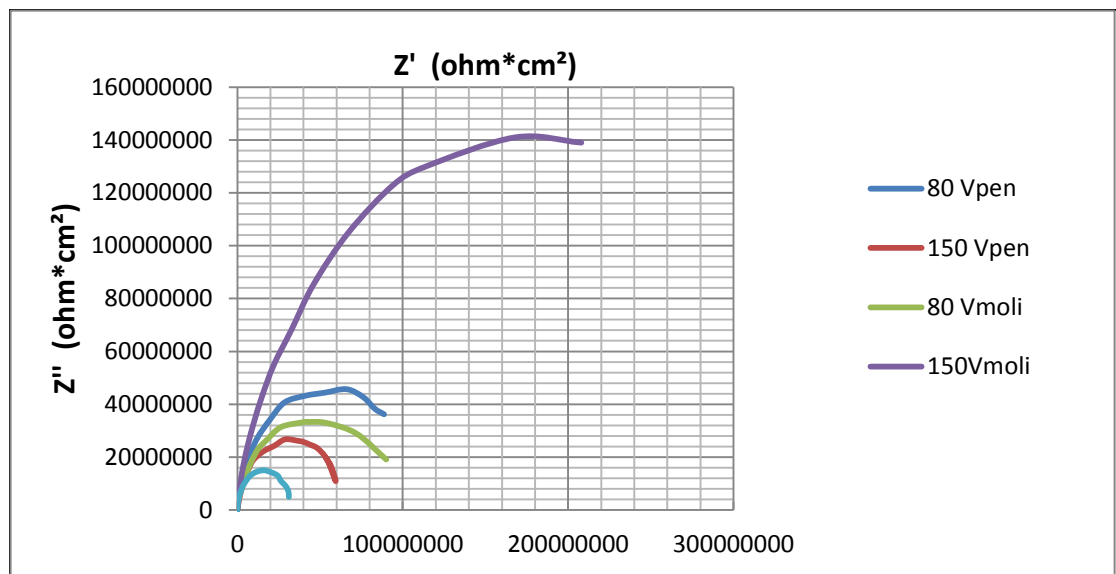


Figura 10. Gráficos de Bode para aluminio de alta pureza anodizado a 5 mA/cm<sup>2</sup> en solución 0.1 M de molibdato de sodio a 25 °C. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



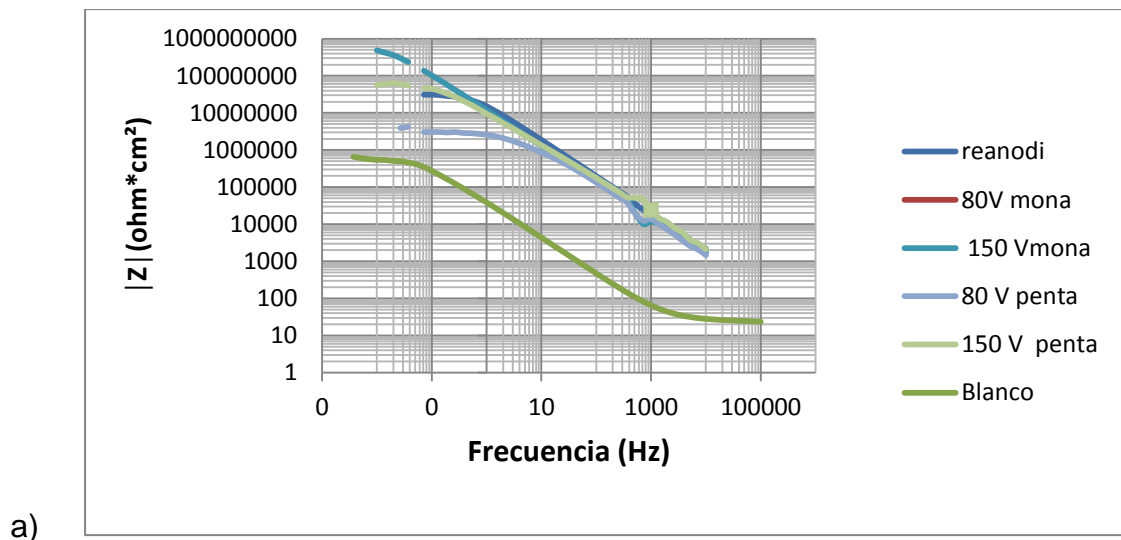
En el diagrama de Nyquist (Figura 11) se comparan las muestras anodizadas a 80 y 150 V en pentaborato de amonio y molibdato de sodio, con la muestra anodizada en molibdato de sodio hasta 88 V y re anodizada en pentaborato de amonio hasta 152 V, se observa que los semicírculos de las muestras anodizadas en molibdato de sodio se hacen más grandes que las muestras anodizadas en pentaborato de amonio en dados voltajes, esto puede atribuirse a la deposición de partículas de molibdeno altamente capacitivas y como inhibidor de la corrosión. La muestra anodizada en molibdato de sodio y re anodizada en pentaborato de amonio, presenta un semicírculo menor que las demás muestras, esto debido a la fuerza difusional de partículas de boro y molibdeno, ya que estas van de adentro hacia afuera creando así un reordenamiento y reacomodamiento de especies depositadas en la película anódica tipo barrera.

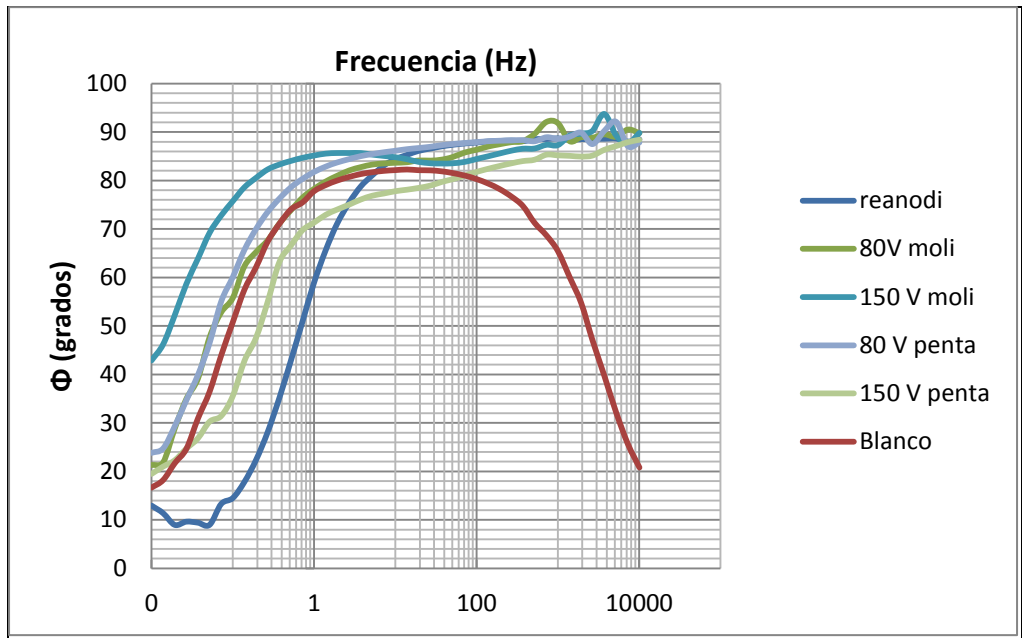
Figura 11. Diagrama de Nyquist, probetas anodizadas en pentaborato de amonio y molibdato de sodio hasta voltajes de 80 y 150 V y probeta anodizada hasta 88 V y re anodizada en pentaborato de amonio hasta 152 V con una concentración de 0,1 M y a una corriente constante de 5 mA/cm<sup>2</sup> para todas las muestras a temperatura de 25 °C.



En los diagramas de bode (Figuras 12) el módulo de impedancia de las muestras se evidencia una meseta a bajas frecuencias debido a las sustancias depositadas en cada anodizado realizado a cada probeta. El ángulo de fase, a las probetas anodizadas muestra similitud entre las probetas anodizadas a voltajes de 80 y 150 V, tanto en molibdato de sodio como en pentaborato de amonio. No obstante para la muestra anodizada en molibdato de sodio hasta 88 V y re anodizada en pentaborato de amonio hasta 152 V, se comporta con una relajación a bajas frecuencias seguida de un aumento gradual del ángulo de fase como las muestras anodizadas. Este comportamiento es debido a que la muestra ya anodizada presenta un ángulo inicial debido al primer anodizado el cual deposito partículas de molibdeno en la película anódica.

Figura 12. Diagrama de Bode, a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase. Las probetas anodizadas en pentaborato de amonio y molibdato de sodio hasta voltajes de 80 y 150 V y probeta anodizada hasta 88 V y re anodizada hasta 152 voltios en pentaborato de amonio con una concentración de 0,1 molar y a una corriente constante de  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  para todas las muestras a temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .





### 4.3 CIRCUITO EQUIVALENTE

Los valores para cada uno de los elementos constituyentes del circuito modelo se calcularon a partir de datos experimentales y posteriormente fueron simulados por medio del software ZView. En la Figura 13 se ilustra el modelo de circuito equivalente propuesto para ajustar los datos obtenidos para el análisis de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de los recubrimientos obtenidos por el anodizado a una densidad de corriente constante. Los elementos del circuito corresponden a:

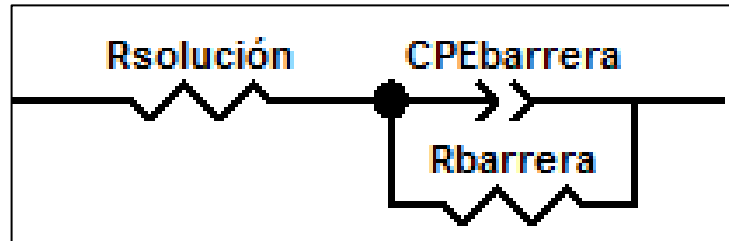
$R_s$  = Resistencia del electrolito [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

$R_{\text{barrera}}$  = Resistencia de la capa barrera [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

$\text{CPE}_{\text{barrera}} - T$  = Capacitancia de la capa barrera [ $\text{F} / \text{cm}^2$ ]

$\text{CPE}_{\text{barrera}} - P$  = Exponente de la capa barrera.

Figura 13. Circuito equivalente empleados para la simulación de los espectros experimentales de la impedancia electroquímica para películas anódicas formadas en soluciones 0,1 M de molibdato de sodio y pentaborato de amonio.



Las Tablas 4 y 5 muestran los valores de los elementos de los circuitos obtenidos en la simulación y el valor del chi cuadrado, el cual nos proporciona una correlación de exactitud de los datos y confiabilidad de la simulación de los espectros, ya que entre menor sea el valor de éste más acertada es la simulación a los valores reales. Los valores del chi cuadrado son del orden de  $10^{-2}$  dando buena confiabilidad, para la aceptación de estos resultados.

Analizando los resultados de las Tablas 4 y 5, y tomando como punto de referencia el blanco (probeta electropulida sin anodizar), aumenta considerablemente la resistencia de la capa barrera, es decir la resistencia de la capa formada en probetas anodizadas en soluciones de pentaborato de amonio y molibdato de sodio.

Tabla 4. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos en la simulación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas formadas a 5 mA/cm<sup>2</sup> en solución 0,1 M de molibdato de sodio, a 25 °C.

ANODIZADO EN PENTABORATO DE AMONIO	ELEMENTOS DEL CIRCUITO		% ERROR	CHI CUADRADO
VOLTAJE MÁXIMO	R = ohm C = Faraday = A * s/V			
<b>BLANCO</b>	R <sub>s</sub>	41,32	0,59	6,44*10 <sup>-4</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	2,48*10 <sup>-6</sup>	0,59	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,95	0,01	
	R <sub>barrera</sub>	8,02*10 <sup>4</sup>	0,46	
<b>22 V</b> <b>A = 3 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	0,29	0,19	2,55*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	6,05*10 <sup>-9</sup>	3,03	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,95	0,40	
	R <sub>barrera</sub>	1,87*10 <sup>6</sup>	2,11	
<b>42 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	0,31	0,45	3,37*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	6,31*10 <sup>-8</sup>	2,04	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,97905	0,30	
	R <sub>barrera</sub>	1,208*10 <sup>7</sup>	2,87	
<b>83 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	0,3	0,31	3,0*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	3,35*10 <sup>-8</sup>	2,01	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,94	0,42	
	R <sub>barrera</sub>	9,87*10 <sup>7</sup>	2,54	
<b>124 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	0,27	0,18	3,0*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	2,61*10 <sup>-8</sup>	3,03	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,95	0,0041	
	R <sub>barrera</sub>	1,93*10 <sup>6</sup>	2,11	
<b>151 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	0,213	0,18	4,87*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	1,97*10 <sup>-8</sup>	3,63	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,90	0,62	
	R <sub>barrera</sub>	5,99*10 <sup>7</sup>	4,52	
<b>200 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	0,3	0,19	6,6*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	1,87*10 <sup>-8</sup>	2,28	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,96	0,37	
	R <sub>barrera</sub>	1,159*10 <sup>7</sup>	3,21	

Tabla 5. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos en la simulación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para las películas anódicas formadas a 5 mA/cm<sup>2</sup>, en solución 0,1 M pentaborato de amonio, 25 °C.

ANODIZADO MOLIBDATO DE SODIO	ELEMENTOS DEL CIRCUITO		% ERROR	CHI CUADRADO
VOLTAJE MÁXIMO	R = ohm C = Faraday = A * s/V			
<b>BLANCO</b>	R <sub>s</sub>	41,32	0,59	6,44*10 <sup>-4</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	2,48*10 <sup>-6</sup>	0,59	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,95	0,01	
	R <sub>barrera</sub>	8,02*10 <sup>4</sup>	0,46	
<b>22 V</b> <b>A = 3 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	29,11	0,19	2,53*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	6,05*10 <sup>-8</sup>	3,03	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,95	0,43	
	R <sub>barrera</sub>	1,93*10 <sup>6</sup>	2,11	
<b>38 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	50,95	1,09	2,03*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	7,35*10 <sup>-8</sup>	0,94	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,98	0,15	
	R <sub>barrera</sub>	6,53*10 <sup>7</sup>	2,10	
<b>81 V</b> <b>A = 6cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	52,11	2,52	7,02*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	3,86*10 <sup>-8</sup>	3,10	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,98	0,68	
	R <sub>barrera</sub>	6,53*10 <sup>7</sup>	5,02	
<b>131 V</b> <b>A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	112,7	1,58	1, 107*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	2,38*10 <sup>-8</sup>	3,35	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,92	0,00057	
	R <sub>barrera</sub>	2,83*10 <sup>8</sup>	2,32	
<b>151 V</b> <b>A = 4,5 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	117,13	1,39	1,29*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	1,5*10 <sup>-8</sup>	1,01	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,94	1,04	
	R <sub>barrera</sub>	6,71*10 <sup>8</sup>	3,20	
<b>205 V</b> <b>A = 4,5 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	104	2,02	1, 81*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	1,24*10 <sup>-8</sup>	4,23	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,96866	0,67	
	R <sub>barrera</sub>	9,634*10 <sup>7</sup>	8,08	
<b>Re - anodizado de 88 V hasta 152 V A = 6 cm<sup>2</sup></b>	R <sub>s</sub>	165,6	0,09	3,3*10 <sup>-2</sup>
	CPE <sub>barrera</sub> -T	9,638*10 <sup>-8</sup>	0,95	
	CPE <sub>barrera</sub> -P	0,92	0,19	
	R <sub>barrera</sub>	2,83*10 <sup>8</sup>	0,78	

**4.3.1 Cálculo de espesores de la capa barrera a partir de los circuitos equivalentes.** Para el cálculo de los espesores de las películas formadas hasta voltajes de 20, 40, 80, 120, 150 y 200 V pueden tomarse los valores de CPE<sub>barrera</sub> - T obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica como valores de capacitancia por unidad de área, los cuales representan las capacitancias de las películas anódicas. Estas películas anódicas pueden considerarse como un condensador de placas paralelas con un dieléctrico en su interior. La capacitancia por unidad de área viene dada por:

$$\frac{C}{A} = \frac{\gamma \varepsilon}{A} = \frac{\gamma \mathcal{K} \varepsilon_0}{d} \quad 1)$$

Donde  $\varepsilon$  es la permisividad de la película anódica  $\varepsilon_0$  es la permisividad eléctrica en el vacío ( $8,854 \cdot 10^{-14}$  F/cm) y  $\mathcal{K}$  es la constante dieléctrica del material anódico es de (8.5),<sup>40</sup> A es el área anodizada, es el espesor de la película. Reagrupando se obtiene una expresión para hallar el espesor de la película:

$$d = \frac{A \mathcal{K} \varepsilon_0}{C} \quad 2)$$

Debido a que siempre se trabajó sobre la zona lineal de las curvas voltaje/tiempo (Figuras 4,5 y 6). Los valores de los espesores calculados con la Ecuación 4 se resumen en las Tablas 7 y 6.

Tabla 6. Valores de los espesores calculados a partir de capacitancias, para películas formadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$ , en solución 0,1 M de molibdato de sodio a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>VOLTAJE MÁXIMO (V)</b>	<b>TIEMPO (s)</b>	<b>ESPESOR (nm)</b>
22	10	37,37
42	20	61,40
83	42	116,93
124	63	189,32
151	76	225,675
200	98	272,99

Tabla 7. Valores de los espesores calculados a partir de capacitancias, para películas formadas a 5 mA/cm<sup>2</sup> en solución 0,1 M pentaborato de amonio, 25 °C.

<b>VOLTAJE MÁXIMO (V)</b>	<b>TIEMPO (s)</b>	<b>ESPESOR (nm)</b>
22	9.2	37,27
38	19.0	71,44
81	36.4	134,76
131	55.0	173,33
151	70.0	229,11
205	92.0	240,78
<b>Re- anodizado de 88 hasta 152 en pentaborato de amonio</b>	40	127.1
	39	46,83
		173,93

Los resultados presentados en las Tablas 7 y 8 indican que al aumentar el voltaje aumenta el espesor de la capa barrera de las películas anódicas producidas tanto en pentaborato de amonio como en molibdato de sodio, lo cual coincide con lo observado en las curvas voltaje/tiempo. La probeta anodizada hasta 88 V en solución 0,1 M de molibdato de sodio y re-anodizada en solución 0,1 M de pentaborato de amonio hasta 152 V, mostró un espesor final de 173,86 nm.

#### **4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

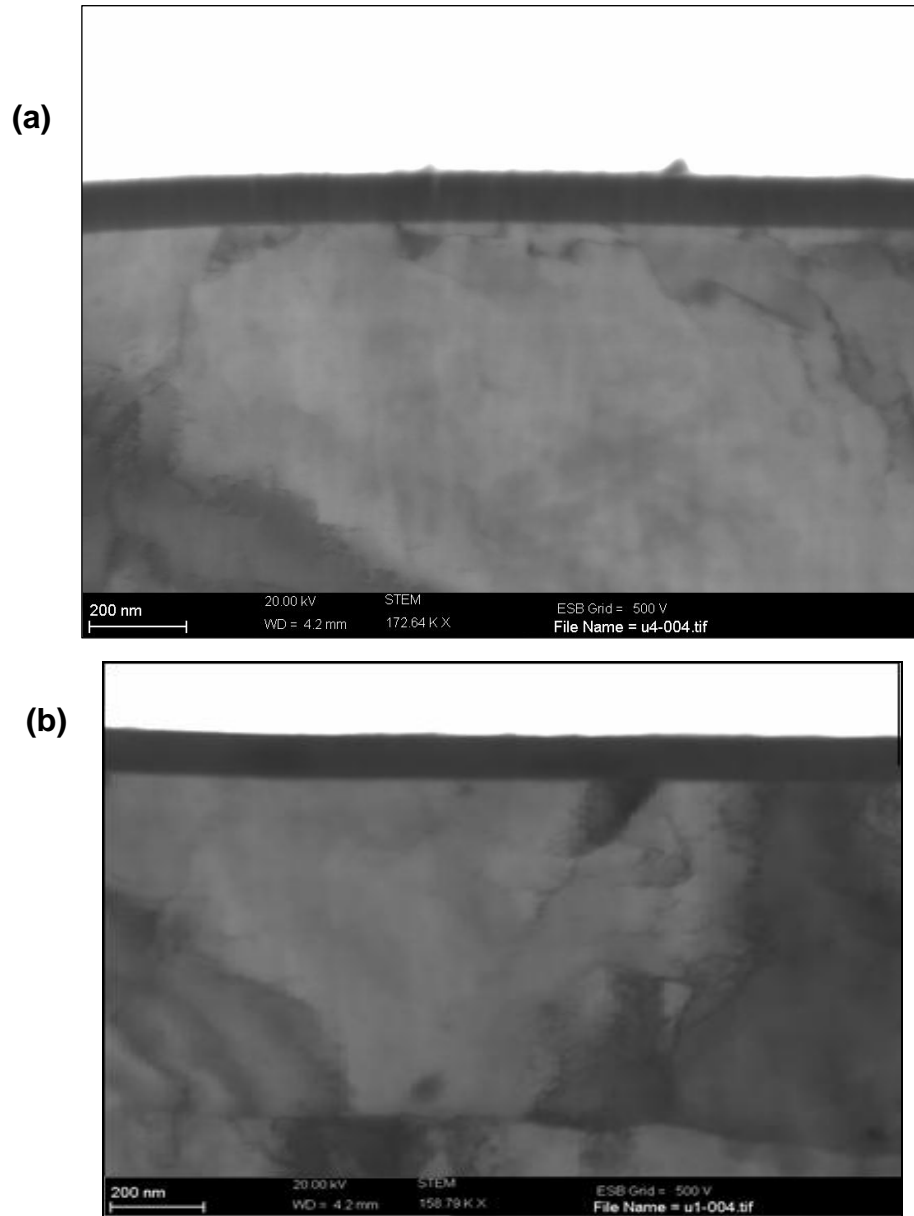
Muestras selectas de aluminio anodizadas en los dos electrolitos propuestos fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido usando cortes transversales. La Figura 14 presenta las micrografías electrónicas de las muestras anodizadas en 0.1 M de molibdato de sodio (Figura 14(a)) y en 0.1 M de pentaborato de amonio (Figura 14(b)) a 5 mA/cm<sup>2</sup> a 25°C. Ambas muestras fueron anodizadas hasta un voltaje de aproximadamente 80 V.

La película anódica formada en molibdato de sodio alcanzó un espesor de 112.5 nm, lo cual indica una razón de formación de alrededor de 1.4 nm/V, en buen acuerdo con lo reportado por la bibliografía y que confirma que el crecimiento de la película se dió con una eficiencia del 100%.

En el caso del anodizado en pentaborato de amonio, el espesor final de la película anódica fue de 106.67 nm, el cual corresponde a una razón de formación de 1.33 nm/V. Nuevamente la película anódica se formó a una eficiencia del 100%. En ambos casos la película anódica se observa como una capa amorfa, continua y de espesor uniforme, bien adherido al sustrato de aluminio.

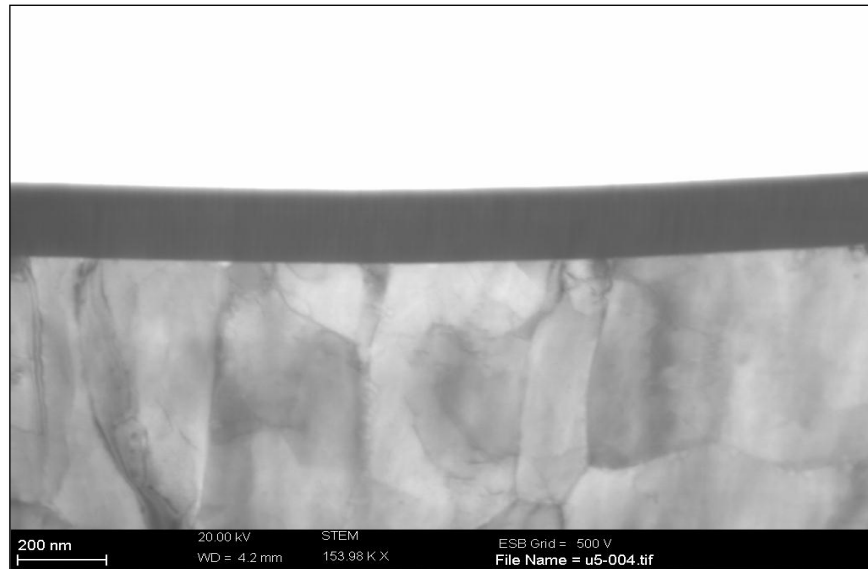
Cuando la muestra anodizada en molibdato de sodio hasta 80 V, es re-anodizada en pentaborato de amonio hasta 152 V (Figura 15), la película anódica se presenta nuevamente como una capa continua, amorfa y de espesor constante. El espesor final es 173 nm. De acuerdo con lo observado en la curva voltaje-tiempo (Figura 14) y la medición de espesores, hay una disminución en la eficiencia de crecimiento durante el re-anodizado en pentaborato de amonio, ya que el espesor final es 22% menos que el esperado. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de las especies de molibdeno localizadas en la interface película/electrolito, las cuales son incorporadas durante el anodizado inicial en molibdato de sodio. Estas especies una vez la muestra es re-anodizada en pentaborato de amonio, comenzarán a moverse de adentro hacia afuera y su presencia podría afectar la eficiencia del proceso. En las micrografías electrónicas de barrido no se alcanza a observar la presencia de la capa de alúmina contaminada con molibdeno. Para lo cual sería conveniente utilizar otra técnica de caracterización de mayor resolución como la microscopia electrónica de transmisión (TEM). Además sería interesante estudiar la composición de la película por espectroscopia de iones retro dispersados de Rutherford (RBS).

Figura 14. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$  hasta  $80 \text{ V}$  en (a)  $0.1 \text{ M}$  molibdato de sodio con espesor de  $112.5 \text{ nm}$  y (b)  $0.1 \text{ M}$  pentaborato de amonio con espesor de  $106.67 \text{ nm}$ . Las microfotografías fueron tomadas con un microscopio Zeiss Ultra 55, en los laboratorios de Corrosion and protection Centre, de la Universidad de Manchester.



Fuente: Microscopio electrónico de barrido. Universidad de Manchester.

Figura 15. Micrografía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de aluminio de alta pureza anodizadas a  $5 \text{ mA/cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$  en  $0.1 \text{ M}$  molibdato de sodio hasta  $88 \text{ V}$  y re-anodizada en  $0.1 \text{ M}$  pentaborato de amonio hasta  $152 \text{ V}$  con espesor total de  $173 \text{ nm}$ .



## 4.2 MOVILIDAD DE LOS IONES DE MOLIBDENO EN LAS PELICULAS ANÓDICAS

Cuando el aluminio es anodizado en un electrolito con pH neutro o ligeramente alcalino, se forma sobre la superficie una capa de alúmina amorfa, compacta y de espesor uniforme (normalmente menos de  $1 \mu\text{m}$ ). Estas películas son de considerable importancia tecnológica, específicamente para aplicaciones eléctricas, como capacitores o micro-transistores. Las películas se producen por la migración hacia afuera de iones de  $\text{Al}^{+3}$  provenientes del sustrato y iones de  $\text{O}^{2-}$  hacia dentro provenientes del electrolito. Debido a este proceso de transporte iónico, las películas formadas no son de alúmina pura, sino que contienen pequeñas cantidades de aniones incorporadas desde el electrolito<sup>29</sup>. Las especies

<sup>29</sup> MASON R.B., J. Electrochem. Soc, 1955, 102, 671

incorporadas pueden influenciar significativamente las propiedades de las películas, afectando por ejemplo el potencial de ruptura, la luminiscencia, la hidratación, la disolución, la estabilidad estructural o la resistividad. La distribución de estas especies incorporadas está directamente relacionada con sus velocidades de migración relativas a las los iones de aluminio o a las de los iones de oxígeno<sup>30</sup>. Dependiendo del electrolito usado durante el anodizado, las especies incorporadas pueden ser inmóviles (especies de boro), móviles hacia adentro (iones de fósforo) o móviles hacia afuera (especies de molibdeno o wolframio)<sup>31</sup>. Sin embargo, un aspecto positivo de la presencia de estas especies incorporadas es su uso potencial como marcadores para el estudio de los procesos de transporte iónico en la alúmina<sup>32</sup>. Especies provenientes de aniones de metales pesados, como por ejemplo iones de molibdato o tungsteno, son muy útiles, debido a que su distribución puede ser observada a una determinada resolución espacial, usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM)<sup>33</sup>.

La movilidad de los iones de molibdeno, en el presente trabajo, se estudió usando el proceso de anodizado en primer lugar en una solución que tuviera iones de molibdeno y luego re-anodizarla en otra solución sin iones de molibdeno, para observar por microscopia electrónica como era su distribución final. Las especies de molibdeno incorporadas en la película anódica ( $\text{MoO}_3$ ) son transformadas en especies catiónicas, debido al alto campo eléctrico durante el proceso de anodizado. Dichas especies se van a mover a una velocidad menor que los iones de aluminio. De esta forma se espera que cuando las muestras anodizadas en molibdato de sodio, sean re-anodizadas en pentaborato de amonio, las especies de molibdeno comiencen a moverse hacia afuera, y se mantengan dentro de la película anódica, ya que como migran más lento que el aluminio, no alcanzarán la

---

<sup>30</sup> WOOD G. C., P. SKELDON, THOMPSON G. E., SHIMIZU K., ELECTROCHEM J. Soc. 1996, 143, 74

<sup>31</sup> SHIMUZU K., THOMPSON G.E., WOOD G.C., Thin solid films 92, 231 (1982)

<sup>32</sup> Ibídem, Thin solid films 81, 39 (1981)

<sup>33</sup> Ibídem, Thin solid films, 123, 127 (1985)

interfase óxido/electrolito. En las Figuras 14 y 15, se presentan las películas formadas. Sin embargo no se puede observar de forma clara la presencia de especies provenientes del electrolito, es decir no se observan cambios de contraste que muestren el área específica en donde se encuentra la alúmina contaminada con molibdeno. Esto desde luego no significa que las especies de molibdeno no se muevan, sino que puede atribuirse a la falta de resolución del microscopio electrónico empleado. Una posible solución sería el uso de un microscopio electrónico de transmisión, combinado con otra técnica que permita determinar la composición exacta de las películas formadas, tipo la espectroscopia de iones retro dispersados de Rutherford (RBS). Desafortunadamente estas técnicas no se encuentran disponibles en nuestra Universidad y se escapan del alcance del presente proyecto de grado.

## 5. CONCLUSIONES

- Se formaron películas anódicas tipo barrera sobre el aluminio de alta pureza mediante el anodizado a  $5 \text{ mA/cm}^2$  en soluciones  $0.1 \text{ M}$  de molibdato de sodio y  $0.1 \text{ M}$  de pentaborato de amonio, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las curvas voltaje tiempo muestran un aumento lineal del voltaje con el tiempo, a una razón de  $2,18$  y  $2,00 \text{ V/s}$  respectivamente. Lo cual demuestra que las películas formadas sobre el sustrato presentan una morfología tipo barrera.
- El espesor final de las películas anódicas formadas sobre el sustrato de aluminio depende del voltaje aplicado, tal y como se observa en la simulación de los circuitos equivalentes a partir de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Cuando la muestra anodizada en molibdato de sodio hasta  $88 \text{ V}$ , es re-anodizada en pentaborato de amonio hasta  $152 \text{ V}$ . El espesor final es  $173 \text{ nm}$ . De acuerdo con lo observado en la curva voltaje-tiempo y la medición de espesores, hay una disminución en la eficiencia de crecimiento durante el re-anodizado en pentaborato de amonio, ya que el espesor final es  $22\%$  menos que el esperado. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de las especies de molibdeno localizadas en la interface película/electrolito, las cuales son incorporadas durante el anodizado inicial en molibdato de sodio.

## 6. RECOMENDACIONES

- En las micrografías electrónicas de barrido no se alcanza a observar la presencia de la capa de alúmina contaminada con molibdeno. Para lo cual sería conveniente utilizar otra técnica de caracterización de mayor resolución como la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Además sería interesante estudiar la composición de la película por espectroscopia de iones retro dispersados de Rutherford (RBS).
- Realizar cortes transversales a las probetas anodizadas de aluminio para analizarlas por microscopía electrónica, con el fin de determinar con exactitud el espesor de las películas formadas y ver claramente su morfología.

## BIBLIOGRAFIA

ALCAN: Manual del aluminio alca. New York, USA. ; Alcan aluminium ltd, 19 Alcan Publicaciones 1991.

APARICIO, C., MANERO J. RODRÍGUEZ, D., Andrés A., Arandés J.M. Y Planell J.A. (2001). Aleaciones ligeras. Barcelona, España. Barcelona Digital, S.L. p13.]

BRACE, A.W. SHEASBY, P.G. (2000); The Technology of Anodizing Aluminium; Technicopy.

CASTAÑO G. ECHEVERRÍA F. “Efecto de la degradación de la capa de sellado de aluminio anodizado”. En Ingeniería y desarrollo, Universidad del Norte, 2010, Vol. 28.

COCA, P. Manual del aluminio. 2da edición Barcelona, España: Reverte, S.A, 1992

CABRERA, N. and MOTT, N. F.:, Theory of the oxidation of metals, Reports on Progress in Physics, 1985. 163

DE LAET, J.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Electrochim. Acta 1996, 41, 1155.

DI, MA, LL, SHUYING and LIANG, Chengao, Electropolishing of high – purity aluminium in perchloric and acid ethanol solutions, Corrosion Science, 2009, 51, 713.

EDWARDS, J. (1997). Sistemas de tratamiento de la capa y de la superficie para los metales. Publicaciones que acaban Ltd. y ASM internacional, pp. 34-38.

El aluminio historia, obtención y datos técnicos”. Disponible en la Web:  
<http://www.esmijovi.com/descargas/ALUMINIO-informacion-tecnica.pdf>.

FERRER G. C. Y AMIGÓ B. V. “Metales resistentes a la corrosión” Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Protección de Materiales Tecnología de materiales, Año: 1989.

GARCÍA VERGARA, S. J., Effect of alloy enrichment on the surface properties of aluminium alloys, Ph. D Thesis, Manchester, University of Manchester, 2004.

GARCIA VERGARA S. J., Skeldon P., Thompson G. E. And Habazaki H. Aflow model of porous anodic film growth on aluminium. En: Electrochemical. Acta, 2006, 2006, Vol. 52, p. 681 – 687.

GIL, F. X. (ed.) Aleaciones ligeras. Barcelona: ediciones UPC, 2001, p. 13, 14 16.

GUDIC, S.; RADOSEVIC, J.; KLISKIC, M. J. APPL. Electrochem. 1996, 26, 1027.

HUFNAGEL, W., “Manual del Aluminio”, 2ª Edición, Reverté, España, (1992).

IKONOPISOV S., Electrochim. Acta, 22, 1077, 1977.

KANEGSBERG B. Handbook for critical cleaning: Applications, Processes, and controls. En: cleaning Equipment: Overview, BFK Solutions.

KELLER F., HUNTER M. S. and ROBINSON D. L., J.Electrochem. Soc., 100, 411, (1953).

LI, Y.; SHIMADA, H.; SAKAIRI, M.; SHIGYO, K.; TAKAHASHI, H.; SEO, M. J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 866

LIRA H. L., PATERSSON R. J. Mem Sce 206 (2006) 375

LIZARBE, R., "Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio", Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.), 1ª Edición, Grafimad.S.A., Madrid, (1984).

MASON R.B., J. Electrochem. Soc, 1955, 102, 671.

MCTAGGART, W. J., The electrolytic and chemical polishing of metals, Pergamon press, London, 1956.

MOLERA S. (1989) "Metales resistentes a la corrosión", Universidad Tecnológica Nacional: Facultad Regional La Plata.

MORLIDGE J.R., SKELDON P., G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, G.C. Wood, Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium, Electrochim. Acta, 44 (1999) pp 2423-2435.

PINNER, R. Y P. G. (2001), "Ch. 7 anodización decorativa y protectora", El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 427-596, [ISBN 0-904477-23-1](#)

PINNER, R. Y P. G. (2001), "Ch. 8 anodizando en arquitectura", El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 2 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 597-742, [ISBN 0-904477-23-1](#)

PINNER, R. Y P. G. (2001), El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y

Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 5, 9.

PINNER, R. Y P. G. (2001), "Ch. 6 los fundamentales de la anodización", El tratamiento y el acabar superficiales del aluminio y de sus aleaciones, vol. 1 (en sexto lugar ed.), materiales parque, Ohio y Stevenage, Reino Unido: Publicaciones internacionales y que acaban del ASM, P. 327-425.

SHEASBY, P. G Y PINNER, R., The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, ASM International, Finishing Publications Ltd, United States 2001.

SHIMUZU K., THOMPSON G.E., WOOD G.C., Thin solid films 92, 231 (1982).

SHIMUZU K., THOMPSON G.E, WOOD G.C., Thin solid films 81, 39 (1981).

SKELDON P., SHIMIUZU K., THOMPSON G.E., WOOD G.C., Thin solid films, 123, 127 (1985).

SULLIVAN J. P. O, WOOD G. C., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 317 (1970) 511.

SZKLARSKA – SMIALOWSKA Z., Corrosion Science, 41 (1999) 1743 – 1747.

THOMAS, S. C.; BIRSS, V. I. J.Electrochem. Soc. 1997, 144, 3377.

THOMPSON, G.E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.

WERWEY, E. J. W., Electrolytic conduction of solid insulator at high fields, The formation of the anodic oxide film on aluminium, Physica, 1935, 2, 1.

WOOD G. C., P. SKELDON, THOMPSON G. E., SHIMIZU K., ELECTROCHEM J. Soc. 1996, 143, 74

WOOD G.C, O'SULLIVAN J.P., Electrochim. Acta 15 (1970) 1865.

WOOD G. C., SKELDON P., G. E. Thompson, K. Shimizu, J. Electrochem Soc, Vol.6, 143 (1996) 74.

YOUNG L., Anodic Oxide Films, Academic Press, London, 1962.

## ANEXOS

### ANEXO A. CALCULO DE ESPESORES A PARTIR DE CAPACITANCIAS

Los espesores de las películas anódicas pueden calcularse considerándolas como un capacitor de placas paralelas. La capacitancia de un condensador de placas paralelas depende de su geometría:

$$\frac{C}{A} = \frac{\gamma \varepsilon}{A} = \frac{\gamma \mathcal{K} \varepsilon_0}{d} \quad 1)$$

$$d = \frac{A \mathcal{K} \varepsilon_0}{C} \quad 2)$$

Por tanto, los espesores de las películas se obtienen reemplazando los valores de la capacitancia por unidad de área obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica, y las constantes  $\mathcal{K}$  y  $\varepsilon_0$ .

Por ejemplo para la película formada a 83 voltios y corriente constante de 5 mA/cm<sup>2</sup> en molibdato de sodio se obtuvo una capacitancia por unidad de área de 3,35\*10<sup>-8</sup> F//cm<sup>2</sup>. Así el valor del espesor será:

$$d = \frac{A \mathcal{K} \varepsilon_0}{C} = \frac{6(\text{cm}^2)(8.5)*(8.85*10^{-14} \text{ F/cm})}{3,35*10^{-8}(\text{F/cm}^2)} = 134,73$$