

**CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ANÓDICAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA EN
SOLUCION DE ÁCIDO CRÓMICO**

ISAÍAS ANDRÉS RENTERÍA RINCÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

**CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ANÓDICAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA EN
SOLUCION DE ÁCIDO CRÓMICO**

ISAÍAS ANDRÉS RENTERÍA RINCÓN

**Tesis de Grado, presentada como requisito para optar por el título de
Ingeniero Metalúrgico**

Directora: Ph. D. SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

*A Dios por darme la oportunidad de cumplir con una de las etapas más importantes de mi vida. A mi querida madre **Vilma Rincón**, por darme la vida y porque gracias a su esfuerzo pude llegar a ser la persona que soy. A mis abuelitos **Samuel** y **Adá**, por brindarme su apoyo incondicional en los tiempos difíciles.*

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Dario Yesid Peña, por su colaboración en la adquisición de los equipos para la recolección de las curvas voltaje - tiempo, a la Profesora Ana Emilse Coy Echeverria, por su colaboración con el suministro de la laca para enmascarar las muestras de aluminio y su ayuda con la toma de las microfotografías. Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por su asesoría.

A toda mi familia y a mis amigos Edgar, Fabio, Yesenia, Carolina, Rafael, Juan Manuel y Narcés, por haberme acompañado en este largo trayecto.

A los profesores de la escuela de Metalurgia, en especial a los Profesores Orlando José Gómez y Afranio Cardona, por sus grandes enseñanzas.

CONTENIDO

	pag.
INTODUCCI3N	19
1. DEFINICI3N DEL PROBLEMA	20
2. JUSTIFICACI3N	22
3. OBJETIVOS	23
3.1. OBJETIVO GENERAL	23
3.2. OBJETIVOS ESPEC3FICOS	23
4. MARCO TE3RICO	24
4.1. COMPORTAMIENTO DEL ALUMINIO FRENTE A LA CORROSI3N	24
4.1.1. La pel3cula de 3xido formada al aire	24
4.2. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	25
4.2.1. Electropulido	26
4.2.2. Ataque alcalino	28
4.2.3. Anodizado	29
4.2.3.1. Procesos de anodizado convencionales	30
• Anodizado en 3cido cr3mico	30

4.3. PELÍCULAS ANÓDICAS TIPO BARRERA	31
4.3.1. Crecimiento de la película a eficiencia de corriente reducida	34
4.4. PELÍCULAS ANÓDICAS POROSAS	37
4.4.1. Modelo de disolución química	37
4.4.1.1. Iniciación del poro	37
4.4.1.2 Crecimiento de la película anódica en estado estacionario	40
4.4.2. Modelo de flujo plástico	41
4.4.2.1. Distribución de especies incorporadas	42
4.4.2.2. Efecto de las especies incorporadas desde el electrolito	43
4.5. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS	44
5. DISEÑO METODOLÓGICO	46
5.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	46
5.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica	46
5.1.2. Microscopia óptica	48
5.2. PROCEDIMIENTO	48
5.2.1. Preparación superficial	49
5.2.2. Anodizado	51
5.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	54
5.2.4. Microscopia óptica	55

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
6.1. CURVAS VOLTAJE - TIEMPO	56
6.2. MICROSCOPIA ÓPTICA	60
6.2.1. Modelo matemático	62
6.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	64
6.3.1. Circuitos equivalentes	75
6.3.2. Cálculo de espesores de la capa barrera	79
6.4. EFECTOS PRINCIPAL Y DE INTERACCIÓN DE LAS VARIABLES	82
7. CONCLUSIONES	84
8. RECOMENDACIONES	86
BIBLIOGRAFIA	87
ANEXOS	93

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el aluminio, se muestran las zonas de corrosión, inmunidad y pasivación	27
Figura 2. Curva esquemática de polarización anódica en el electropulido del aluminio	27
Figura 3. Diagrama esquemático de la sección de (a) películas anódicas barrera y (b) películas anódicas porosas	32
Figura 4. Diagrama esquemático del comportamiento respuesta voltaje/tiempo típico del anodizado galvanostático de aluminio en electrolitos neutros.	32
Figura 5. Diagrama esquemático que muestra la influencia de la reducción en densidad de corriente sobre la formación de la película, la respuesta voltaje/tiempo y la posición de los marcadores.	35
Figura 6. Relación entre la densidad de corriente de anodizado y pH del electrolito en el crecimiento de películas anódicas.	36
Figura 7. Curva voltaje/tiempo típica para el anodizado galvanostático de aluminio en un electrolito ácido.	38
Figura 8. Diagrama esquemático que muestra el desarrollo de los caminos de penetración previos a los poros en el anodizado de aluminio en ácido crómico.	39
Figura 9. Modelo geométrico de la película anódica en estado estacionario.	40
Figura 10. Representación esquemática de las distribuciones del trazador de wolframio en las películas anódicas formadas en ácido fosfórico a 180s (a), 240s (b) y 300s (c).	44
Figura 11. Diagrama esquemático de la celda utilizada en el electropulido de las muestras de aluminio de alta pureza	50

Figura 12. Fotografía del celda electroquímica para la realización del electropulido del aluminio de alta pureza a 20 Voltios por 180s.	51
Figura 13. Diagrama esquemático de la celda utilizada en el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza.	52
Figura 14. Fotografía del montaje experimental de la celda de anodizado junto con la fuente de voltaje y el osciloscopio	53
Figura 15. Fotografía de la celda electroquímica para las medidas de impedancia de las muestras de aluminio a alta pureza anodizadas a 3, 9, 15 mA/cm ² por 300 y 600 s.	54
Figura 16. Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado a 3 mA/cm ² en una solución 0.25M de CrO ₃ a 40°C por 1800, 3600 y 5400 s.	56
Figura 17. Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado a 9 mA/cm en una solución 0.25 M de CrO ₃ a 40°C por 1800, 3600 y 5400 s	58
Figura 18. Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado a 15 mA/cm ² en una solución 0.25 M de CrO ₃ a 40°C por 1800, 3600 y 5400 s.	58
Figura 19. Microfotografía de la sección transversal del aluminio de alta pureza electropulido en solución alcohólica 2M de HClO ₄ a 7°C.	60
Figura 20. Microfotografías de las secciones transversales del aluminio de alta pureza anodizado por 3600 s en una solución 0.25 M de CrO ₃ a 40°C a a) 3 mA/cm ² , b) 9 mA/cm ² y c) 15 mA/cm ² . Las microfotografías fueron tomadas usando un microscopio Olympus IX81, a 2000 aumentos	61
Figura 21. Espesores de las películas anódicas determinados por microscopia óptica en función del tiempo para las diferentes densidades de corriente.	63
Figura 22. Gráfico de Nyquist para la muestra de aluminio de alta pureza electropulido a 20 V en solución alcohólica 2M de HClO ₄ a 7°C.	65

- Figura 23. Gráfico de Bode para la muestra de aluminio de alta pureza electropulido a 20 V en solución alcohólica 2M de HClO_4 a 7°C , a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase 66
- Figura 24. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 300 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a diferentes densidades de corriente. 67
- Figura 25. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 600 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a diferentes densidades de corriente. 67
- Figura 26. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 3 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. 68
- Figura 27. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 9 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. 68
- Figura 28. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 15 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. 69
- Figura 29. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 300 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C diferentes densidades de corriente. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 70
- Figura 30. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 600 segundos en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a diferentes densidades de corriente .a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 71
- Figura 31. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 3 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 72

- Figura 32. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 9 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 73
- Figura 33. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 15 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a 300 y 600 s. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase. 74
- Figura 34. Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los resultados experimentales de impedancia electroquímica. a) Aluminio de alta pureza electropulido y b) Aluminio anodizado en una solución 0.25 M CrO_3 a 40°C 77
- Figura 35. Diagrama de efectos principales para las variables densidad de corriente y tiempo de anodizado. 82
- Figura 36. Diagrama de interacción entre las variables densidad de corriente y tiempo de anodizado. 83

LISTA DE TABLAS

	pag.
Tabla 1. Niveles para las variables densidad de corriente y tiempo empleados en el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza en solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C caracterizadas por espectroscopia de impedancia electroquímica.	47
Tabla 2. Experimentos realizados para la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica.	47
Tabla 3. Experimentos realizados para la caracterización por microscopia óptica.	48
Tabla 4. Descripción de las etapas experimentales en la ejecución del trabajo de investigación.	49
Tabla 5. Reactivos, materiales y equipos utilizados en el electropulido de las muestras de aluminio de alta pureza.	50
Tabla 6. Análisis químico del óxido crómico (CrO_3) utilizado para preparar la solución de anodizado.	52
Tabla 7. Reactivos, materiales y equipos utilizados en el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza.	53
Tabla 8. Reactivos, Materiales y Equipos utilizados en las pruebas de impedancia electroquímica.	55
Tabla 9. Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidas durante el anodizado de aluminio de alta pureza en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C , a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado.	59
Tabla 10. Espesores reales, teóricos y eficiencia de anodizado para los diferentes experimentos	62

Tabla 11. Circuitos equivalentes empleados para simularlos espectros experimentales de impedancia electroquímica para películas anódicas formadas en una solución 0.25 M CrO₃ a 40 C a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado. 77

Tabla 12. Valores de elementos de circuito obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica junto con los porcentajes de error y los valores de chi cuadrado para las películas anódicas formadas en una solución 0.25 M CrO₃ a 40 C a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado. 78

Tabla 13. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas formadas a 3, 9 y 15 mA/cm², por tiempos de anodizado de 300 y 600s 80

LISTA DE ANEXOS

	pag.
ANEXO A. CÁLCULO DE ESPESORES A PARTIR DE CAPACITANCIAS	93
ANEXO B. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	94

RESUMEN

TITULO: CRECIMIENTO DE PELÍCULAS ANÓDICAS NANOPOROSAS DE ALÚMINA EN SOLUCION DE ÁCIDO CRÓMICO*

AUTOR: RENTERÍA RINCÓN, Isaías Andrés.**

PALABRAS CLAVES: aluminio, películas anódicas, anodizado, ácido crómico.

DESCRIPCIÓN:

Las películas anódicas porosas sobre aluminio, obtenidas en ácido crómico se forman principalmente por disolución de la película en sitios preferenciales,¹¹ en contraste, las películas formadas en electrolitos como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, se desarrollan por flujo plástico del material anódico desde la capa barrera hacia las paredes de los poros.^{10,16} Las películas producidas en ácido crómico proporcionan excelente resistencia a la corrosión.²⁷ En el presente trabajo, se realizó un proceso de anodizado galvanostático en una solución de ácido crómico 0.25 M a 40°C variando la densidad de corriente y el tiempo de anodizado para evaluar el efecto que puedan tener estas variables en el espesor y en el mecanismo de formación de las películas anódicas. Se caracterizaron las películas por espectroscopia de impedancia electroquímica y microscopía óptica. Se encontró que el espesor de la capa barrera depende principalmente de la densidad de corriente, con muy poca dependencia del tiempo de anodizado, además se encontró un comportamiento similar en el espesor de la capa barrera de las películas formadas a 9 y 15 mA/cm², en comparación con el comportamiento de las películas formadas a 3 mA/cm², Las características observadas en las curvas voltaje tiempo para el anodizado a 3 mA/cm² está en concordancia con los reportados por otros autores.¹¹ Además, la densidad de corriente mostró una influencia mayor que el tiempo de anodizado en el espesor de las películas.

* Trabajo de grado

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

ABSTRACT

TITLE: GROWTH OF NANOPOROUS ALUMINA ANODIC FILMS IN CHROMIC ACID SOLUTION*

AUTHOR: RENTERÍA RINCÓN, Isaías Andrés.**

KEYWORDS: aluminum, anodic films, anodizing, chromic acid.

DESCRIPTION:

The porous anodic films on aluminum, obtained in chromic acid are mainly formed by dissolution of the film in preferential sites,¹¹ in contrast, films formed in electrolytes such as sulfuric acid and phosphoric acid, are generated by plastic flow of anodic material beneath the pore bases towards the cell walls.^{10,16} The films formed in chromic acid provides excellent corrosion resistance.²⁷ In this study, was performed a galvanostatic anodizing process in a 0.25 M chromic acid solution at 40 ° C varying current density and anodizing time to assess the effect that these variables have on the thickness and the formation mechanism of the anodic films. Films were characterized by electrochemical impedance spectroscopy and optical microscopy. It was found that the thickness of the barrier layer depends mainly of current density, with little dependence on the anodizing time, also, it was found a similar behavior in the thickness of the barrier layer of films formed at 9 and 15 mA/cm² compared with the behavior of films formed at 3 mA/cm², The characteristics observed in the voltage time responses for the anodizing at 3 mA/cm² is in agreement with those reported by other authors¹¹. Also, the current density showed a greater influence than the anodizing time in the thickness of the films.

* Degree work

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

INTRODUCCIÓN

En muchas de las actividades de desarrollo tecnológico se emplean las películas anódicas de alúmina, para responder a la demanda de optimización y mejoramiento de los procesos industriales, como lo es por ejemplo, la producción de sustratos de aluminio resistentes a las condiciones de servicio en la industria aeronáutica.²⁷

En un afán para responder ante estos requerimientos, se han estudiado extensivamente los mecanismos de formación de las películas anódicas de alúmina.¹

Se ha encontrado por medio de la utilización de trazadores de wolframio que las películas porosas producidas en electrolitos de ácido sulfúrico y fosfórico,^{10,16} tienen un mecanismo de formación que no responde a los planteamientos del ampliamente aceptado modelo de formación por disolución química de la película, mientras que las películas formadas en ácido crómico responden mejor a las características del modelo de disolución química.¹¹ Estas películas además proporcionan una excelente resistencia a la corrosión en comparación con las películas formadas en otros electrolitos.²⁷ En este trabajo se realizó un proceso de anodizado galvanostático sobre un sustrato de aluminio de alta pureza (99,99%Al), en una solución 0.25 M de ácido crómico variando la densidad de corriente y el tiempo de anodizado, con el propósito de determinar el efecto de estas variables sobre el espesor de las películas anódicas y su mecanismo de formación. El proceso de anodizado se monitoreó por medio de la recolección de la respuesta voltaje/tiempo. Se utilizaron las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y microscopia óptica, para la caracterización y medición de los espesores de las películas anódicas.

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La formación de películas anódicas sobre el aluminio y sus aleaciones, ha recibido considerable atención durante los últimos años, debido a las atractivas características de las películas, que las hace aptas para diversas aplicaciones.²⁷

De acuerdo a lo planteado por Hoar y Mott,¹⁷ las películas anódicas de aluminio se forman por transporte iónico de oxígeno y aluminio a través de la capa anódica, por la acción del campo eléctrico. De acuerdo a las condiciones usadas durante el anodizado es decir, tipo de electrolito, pH, voltaje o densidad de corriente dos tipos de morfologías pueden desarrollarse. Se formará una película de alúmina amorfa, compacta y de espesor uniforme en electrolitos neutros o ligeramente alcalinos, este tipo de películas se denominan barrera.³¹ En este caso la formación de la película anódica se da tanto en la interface metal/película, como en la interface película/electrolito. 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 alcanzar varias micras de espesor. La formación de películas anódicas porosas ha sido normalmente atribuida a la disolución de la película en sitios preferenciales.³¹ Esto crea una distribución de potencial no uniforme a través de la sección de la película, que favorece la formación de los poros, hasta que se genera un balance entre la disolución asistida por el campo en la base del poro y la formación de la nuevo material anódico en la interface metal/película. Sin embargo investigaciones recientes han propuesto un nuevo modelo para explicar el crecimiento de las películas anódicas, basado en el flujo plástico de la alúmina facilitado por el transporte iónico y el campo eléctrico aplicado.¹⁰

Para el estudio de los mecanismo de formación de las películas anódicas se han usado trazadores metálicos.¹⁴ El crecimiento de películas anódicas porosas en un electrolito alcalino con iones borato ha sido estudiado utilizando una banda fina de

wolframio que actúa como trazador incorporada en un sustrato de aluminio.¹² La distribución del wolframio y el espesor similar de la película anódica en comparación con el aluminio oxidado, indican que el desarrollo de los poros se debe principalmente a la disolución asistida por el campo eléctrico de la alúmina. Estudios similares en electrolitos de ácidos fosfórico y sulfurico^{10,16} sugieren un mecanismo diferente de desarrollo de los poros, debido a la distorsión y retención del wolframio en la película y su mayor espesor en comparación con el aluminio oxidado. En este caso los poros se desarrollan por flujo del material anódico desde la capa barrera hacia las paredes de los poros. El flujo puede presentarse debido a la plasticidad asistida por el alto campo eléctrico, a los esfuerzos de electrostricción²⁶ y a la formación de nuevo material anódico. El desplazamiento de óxido en respuesta al esfuerzo también puede explicar el espesor relativamente más grande del óxido en relación con el aluminio oxidado.³⁰ Esta gran diferencia en los mecanismos de formación, entre las películas anódicas formadas en electrolitos alcalinos de borato y las películas formadas en electrolitos como ácido fosfórico, sugiere que el mecanismo de formación de los poros depende del electrolito.

El proceso de anodizado en ácido crómico ha demostrado proveer una excelente resistencia a la corrosión para los componentes utilizados en las diversas industrias.²⁷ Por esta razón es de vital importancia, tener un mejor entendimiento de la formación de las películas anódicas en este electrolito. Es necesario comprender el rol que tienen las diferentes condiciones del proceso de anodizado en ácido crómico, tales como densidad de corriente y tiempo de anodizado, sobre el espesor, la morfología y la formación de las películas anódicas. Esto permitirá responder óptimamente a los requerimientos de servicio de componentes anodizados producidos sobre materiales estructurales tan importantes hoy en día como los son el aluminio y sus aleaciones.

2. JUSTIFICACIÓN

Las películas anódicas sobre el aluminio, han sido objeto de extensiva investigación durante los últimos años debido a sus diversas aplicaciones, como materiales dieléctricos en capacitores de aluminio, películas para retención de recubrimientos orgánicos y protección del aluminio de sus ambientes de servicio.³¹ Alternativamente el esqueleto poroso puede ser penetrado, al menos parcialmente, por tintes orgánicos o pigmentos inorgánicos para obtener acabados decorativos.³¹ Además, las capas anódicas pueden ser coloreadas por electrodeposición de metales o aleaciones.³¹ Luego de estos tratamientos, las películas anódicas pueden sellarse por tratamientos hidrotermales que bloquean los poros sobre los defectos, impartiendo resistencia a la corrosión. La resistencia a la abrasión del aluminio puede aumentarse por anodizado duro,³¹ en electrolitos a baja temperatura, lo que conlleva a un mejoramiento de las propiedades tribológicas del sustrato. Otras aplicaciones incluyen dispositivos de almacenamiento magnético, en donde los poros se amplían controladamente para luego depositar aleaciones magnéticas entre los poros.³¹

El proceso de anodizado de aluminio en ácido crómico tiende a mejorar la resistencia a la corrosión, debido a que la película anódica formada es más compacta y tenaz en comparación con las formadas en otros electrolitos,²⁷ por lo que se usa ampliamente como tratamiento superficial para la protección de componentes estructurales en la industria aeronáutica y aeroespacial.²⁷ En una adecuada optimización del proceso de anodizado para la obtención de películas anódicas que cumplan satisfactoriamente las aplicaciones requeridas, es relevante el entendimiento más profundo del efecto que tienen la densidad de corriente y el tiempo de anodizado en el espesor y en el mecanismo de formación de las películas anódicas.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el crecimiento de películas anódicas nanoporosas de alúmina en una solución de ácido crómico.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el efecto de la densidad de corriente en el crecimiento de las películas anódicas de alúmina sobre aluminio por anodizado en una solución de ácido crómico.
- Determinar el espesor de las películas anódicas de alúmina formadas en una solución de ácido crómico por microscopia óptica y por medidas de capacitancia
- Evaluar la formación de las películas anódicas en ácido crómico a la luz del modelo del flujo plástico del óxido.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. COMPORTAMIENTO DEL ALUMINIO FRENTE A LA CORROSIÓN

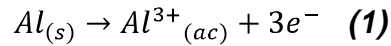
4.1.1. La película de óxido formada al aire. El aluminio es conocido entre los metales por tener una excelente resistencia a la corrosión, debida en mayor parte, a la formación de una película de óxido delgada de cerca de 2 a 6 nm de espesor que cubre su superficie.⁹ Esta película se forma rápidamente en aire y se regenera cuando es rayada o quebrada mecánicamente, debido a la gran afinidad del aluminio por el oxígeno.⁹

La película de óxido que se forma en atmósferas normales está compuesta de dos capas.⁹ Adyacente al metal, se forma una capa barrera compacta y amorfa cuyo espesor esta determinado únicamente por la temperatura del ambiente. La capa exterior que cubre la película barrera es más permeable y constituye una película de óxido hidratado, su espesor puede aumentar unos pocos nanómetros con cierto incremento en la hidratación.⁹

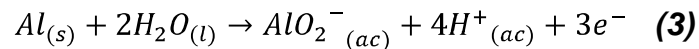
La cristalización de los óxidos amorfos ocurre con el aumento de la temperatura.⁹ Por encima de 450°C la forma estable de la alúmina es γ - Al_2O_3 (estructura cubica), y en el estado fundido del metal se forma α - Al_2O_3 (estructura romboédrica). En ambientes acuosos la forma termodinámicamente estable de la alúmina es la gibbsita, usualmente conocida como hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, estructura romboédrica), la cual se forma por envejecimiento de la bohemitita (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y la bayerita (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

El diagrama de Pourbaix mostrado en la figura 1,²⁵ determina las condiciones de estabilidad de las especies formadas en ambientes acuosos. El aluminio se corroe en soluciones relativamente acidas ($\text{pH} < 4.0$) y básicas ($\text{pH} > 9.0$), en iones Al^{3+} y

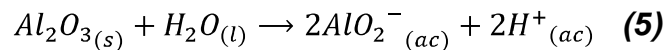
AlO_2^- respectivamente. El equilibrio de dichas reacciones está determinado principalmente por la concentración de los iones:



$$E_0 = -1.663 + 0.0197 \log[Al^{3+}] \quad vs (SHE) \quad (2)$$



$$E_0 = -1.262 - 0.0788pH - 0.0197 \log[Al^{3+}] \quad vs (SHE) \quad (4)$$



$$\log[AlO_2^-] = -14.6 + pH \quad vs (SHE) \quad (6)$$

El aluminio se pasiva (es protegido por su película de óxido) en el rango de pH de 4 a 8.5. Los límites de este rango varían, en cierta cantidad con la temperatura, la forma específica de óxido presente y la presencia de sustancias que pueden formar complejos solubles o sales insolubles con el aluminio.

4.2. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

Existen muchas aplicaciones en las que la película de óxido formada al aire, no proporciona la protección adecuada contra condiciones severas como: desgaste abrasivo, corrosión bajo esfuerzos, corrosión fatiga y muchos otros tipos de deterioro. Por lo tanto, se requiere de métodos para mejorar las propiedades superficiales del aluminio, entre los cuales se encuentran el anodizado y los

recubrimientos de electrodeposición. También existen tratamientos superficiales de preparación como los son el electropulido y el ataque alcalino.

4.2.1. Electropulido. El electropulido de aluminio, es un proceso artificial de oxidación anódica, en el cual, se busca quitar o reducir las irregularidades de la superficie del metal.⁸ Este proceso utiliza una diferencia de potencial entre el sustrato de aluminio y el cátodo. Normalmente, el electropulido se lleva a cabo en un ácido concentrado como ácido fosfórico, mezclas de acético perclórico, etanol/perclórico y ácido sulfúrico y sus mezclas.²² Y puede ser llevado a cabo a corriente constante o a voltaje constante. El electropulido en un electrolito de etanol/ácido perclórico provee superficies con acabado de espejo para el aluminio y algunas de sus aleaciones.⁸

El comportamiento general densidad de corriente - voltaje en el electropulido se muestra en la figura 2.²² La primera región (A) se asocia al ataque de la superficie del ánodo, la región (B) es inestable y se desarrolla al incrementar el voltaje. Esta región se caracteriza por una disminución en la corriente como resultado del proceso de pasivación. En la región (C) se observa el pulido a la densidad de corriente límite determinada por la presencia de una delgada película de óxido. Un aumento mayor en el potencial producirá un aumento en la densidad de corriente como consecuencia de la evolución de gas. A mayor aumento del voltaje se producirá una evolución de oxígeno sobre la superficie pulida. Las correspondientes reacciones a las etapas mostradas en la figura 2 son:

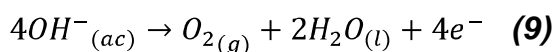
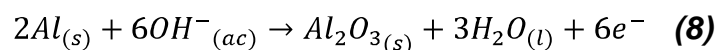
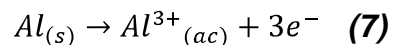
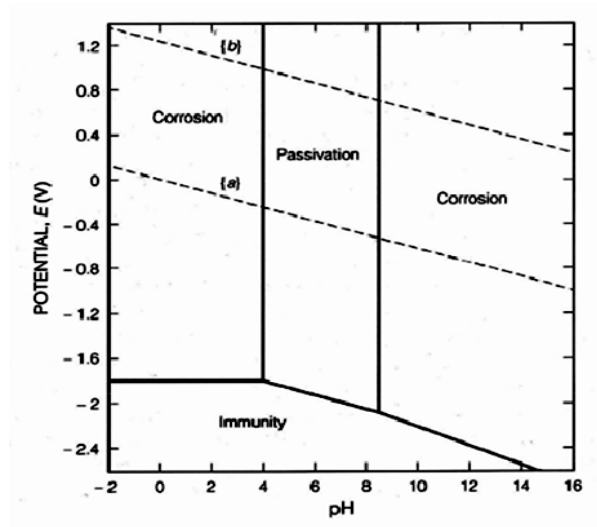
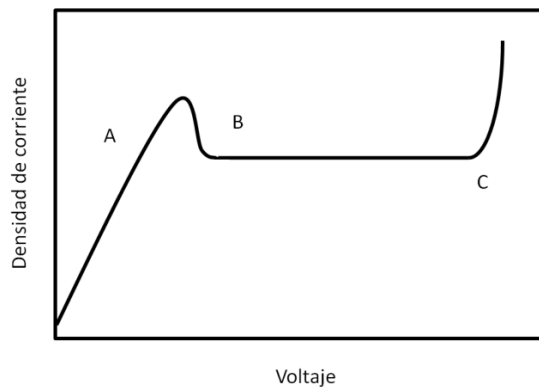


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el aluminio, se muestran las zonas de corrosión, inmunidad y pasivación.



Fuente: POURBAIX, Marcel, Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, NACE, Houston, 1974.

Figura 2. Curva esquemática de polarización anódica en el electropulido del aluminio.



Fuente: McTAGGART, W. J., The electrolytic and chemical polishing of metals, Pergamon press, London, 1956.

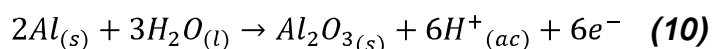
Cuando el control por concentración tiene lugar en el electropulido, la disolución de la película está controlada por la difusión de los iones metálicos hacia afuera de la superficie y las diferencias de concentración en el electrolito entre las depresiones y proyecciones de la superficie del aluminio, lo que tiene una influencia marcada sobre la disolución relativa de la película.⁶ La película no se adapta cercanamente a la microrugosidad de la superficie del metal, en lugar de ello, se adapta al macrocontorno. Así, la película es efectivamente delgada sobre las microproyecciones y gruesa en las microdepresiones. La resistencia al flujo de carga eléctrica es menor en las microproyecciones, por lo que fluye mas carga allí.²⁷

Esta situación se ve favorecida por los caminos de difusión relativamente cortos de los aniones aceptores a las proyecciones, y de los productos de disolución desde las proyecciones. El resultado es una disolución más rápida de las proyecciones, causando la nivelación de la superficie. Dada la influencia que tiene el acabado superficial sobre el arreglo y el ordenamiento de las películas anódicas⁷ el electropulido es un tratamiento superficial ampliamente utilizado como preparación para un posterior anodizado.²³

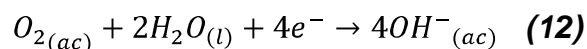
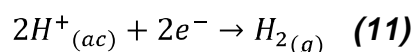
4.2.2. Ataque alcalino. El ataque alcalino es ampliamente usado como pre tratamiento de limpieza superficial antes de tratamientos como electrogranallado, anodizado y recubrimientos de conversión etc.²⁷ Generalmente, el ataque alcalino involucra disolución química de la película de alúmina inicial sobre la superficie del aluminio, produciendo una situación dinámica de disolución y crecimiento de la película, generando una película de alúmina residual durante el ataque. El ataque alcalino se lleva a cabo en soluciones de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y otras.

4.2.3. Anodizado. El anodizado es un proceso de oxidación electrolítico en el cual se produce una película de óxido sobre la superficie de un metal, con un espesor mayor a la película de óxido formada de manera natural. El anodizado se lleva cabo por la aplicación de una densidad de corriente o un voltaje externos en un medio electrolítico, esto produce un campo eléctrico a través de la película preexistente, induciendo migración iónica.

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



Las reacciones catódicas correspondientes son:



Dos tipos de morfologías han sido claramente identificadas para las películas anódicas formadas durante el anodizado,⁹ las películas anódicas tipo barrera son relativamente compactas, amorfas y de espesor uniforme, y se forman en electrolitos de pH relativamente neutros como soluciones de borato de amonio, tartrato (pH 5 - 7), fosfato (pH 5 - 7), pentaborato de amonio en etilenglicol y soluciones neutrales de electrolitos orgánicos como ácido malónico, cítrico y adipico. Estas películas pueden crecer hasta que la resistencia eléctrica prevenga el paso de corriente hacia el ánodo. Las películas anódicas porosas se producen generalmente en ácidos, incluyendo sulfúrico, fosfórico, crómico y oxálico. Las películas porosas comprenden una capa barrera delgada en la interface

óxido/metal y una capa externa de alúmina porosa. La base de cada poro adopta una forma apropiadamente hemisférica, que conduce a que la interface óxido/aluminio aparezca ondulada. Los poros son apropiadamente cilíndricos y van desde la superficie de la película hasta la capa barrera. El espesor de la capa barrera y el diámetro de los poros dependen del voltaje al cual se forma la película,² mientras que el espesor de la capa porosa depende principalmente de la carga de anodizado para una densidad de corriente en particular.

4.2.3.1. Procesos de anodizado convencionales. El anodizado convencional emplea ácido sulfúrico o ácido crómico. En general las soluciones de ácido sulfúrico son principalmente utilizadas para partes sometidas a esfuerzos, mientras que las piezas de formas complicadas son más convenientes para el anodizado en ácido crómico, debido a que la remoción del electrolito es complicada.²⁷

- **Anodizado en ácido crómico** El primer proceso de anodizado en ácido crómico fue patentado por Bengough y Stuart en 1923. El procedimiento, llamado ciclo Bengough - Stuart, consiste en una técnica con una solución de ácido crómico al 3% en peso y un control complejo del voltaje. El proceso fue remplazado por un procedimiento a voltaje constante desarrollado por la NBS, (National Bureau of Standards)² que emplea una solución de ácido crómico de 5 a 10%. La función del electrolito es altamente dependiente del ácido crómico libre (el cromo hexavalente disponible). El aluminio disuelto y el cromo trivalente (por la reducción del dicromato en el cátodo) se combinan con el cromo hexavalente, para formar dicromato de aluminio $Al_2(CrO_7)_3$, y dicromato de cromo, $Cr_2(Cr_2O_7)_3$ respectivamente, haciendo inefectivo el anodizado. Estos compuestos se acumulan en el electrolito, por lo que es necesario hacer adiciones de ácido crómico o, preferiblemente remover el aluminio y el cromo trivalente por intercambio de iones. El proceso de anodizado de aluminio en ácido crómico

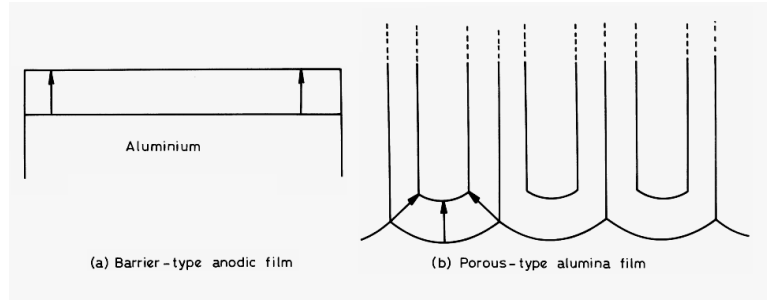
tiende a mejorar la resistencia a la corrosión. El procedimiento emplea una solución de ácido crómico de 10 a 15% a 35°C y 40 V, con una densidad de corriente de 1 a 5 mA/cm². Se producen películas anódicas delgadas. Las concentraciones menores a 6% producen superficies opacas en contraste con las películas claras obtenidas a concentraciones de 10 a 15% de CrO₃. La transparencia de las películas incrementa al disminuir la temperatura. Las películas son más compactas que las obtenidas en ácido sulfúrico, la densidad de los poros es baja, pero el diámetro de los poros es relativamente grande. La resistencia a la abrasión de las películas es relativamente baja, sin embargo son más flexibles. Las características y propiedades de las películas anódicas son marcadamente dependientes de la composición del sustrato.

4.3. PELÍCULAS ANÓDICAS TIPO BARRERA

Para un adecuado entendimiento y comprensión del mecanismo de desarrollo de películas anódicas porosas, es necesario en primera instancia considerar las películas anódicas barrera y su formación. La morfología deseada de las películas anódicas puede desarrollarse por la selección adecuada del electrolito y las condiciones de anodizado.³¹ Las películas que crecen en electrolitos neutros, a temperatura ambiente y a alta eficiencia de corriente, son relativamente compactas, y de espesor uniforme (Figura 3. a), estas películas son denominadas tipo barrera.

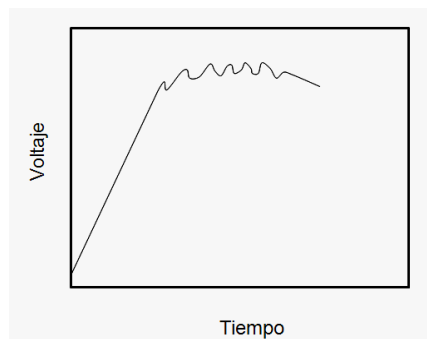
Si consideramos el anodizado galvanostático en un electrolito neutro, el comportamiento voltaje/tiempo resultante típico obtenido, se muestra en la figura 4. Se observa un ascenso inicial pequeño de voltaje inmediato, que indica la presencia de una película delgada formada al aire sobre la superficie del aluminio electropulido, luego el voltaje aumenta proporcionalmente con el tiempo como resultado del crecimiento uniforme de la película barrera debido a la conducción iónica influenciada por el alto campo eléctrico.²

Figura 3. Diagrama esquemático de la sección de (a) películas anódicas barrera y (b) películas anódicas porosas



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

Figura 4. Diagrama esquemático del comportamiento respuesta voltaje/tiempo típico del anodizado galvanostático de aluminio en electrolitos neutros.



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

La conducción iónica depende del campo eléctrico de acuerdo a la expresión:

$$i = Ae^{BE} \quad (13)$$

Donde i , es la densidad de corriente anódica (expresada típicamente en mA), A y B son constantes que dependen de la temperatura y E es la magnitud del campo eléctrico. El crecimiento de la película a alta eficiencia de corriente, se detiene por el aislamiento eléctrico de la película de alúmina, estabilizando el voltaje en la curva voltaje/tiempo. De acuerdo con los modelos de Cabrera, Mott y Verwey^{3, 33} la constante B en la ecuación puede expresarse como:

$$B = \frac{qa}{kT} \quad (14)$$

Sin embargo, esta dependencia teórica, no concuerda con los resultados experimentales,^{37,38} debido a posibles cambios en el material de la película con la corriente y la temperatura o a demasiadas suposiciones simplificadoras en las ecuaciones fundamentales de transporte iónico.

El aumento uniforme del espesor de la película puede entenderse por el análisis de la respuesta voltaje/tiempo. Claramente para el anodizado galvanostático, la película crece a densidad de corriente constante, lo que indica una magnitud constante del campo eléctrico (que es la variación del voltaje con el espesor de la película) de acuerdo con la ecuación (13). Para mantener el campo eléctrico constante, el voltaje debe aumentar a medida que el espesor de la película aumenta, hasta alcanzar un valor determinado en donde no se presenta conducción iónica ni crecimiento de la película.

La relación entre la velocidad de ascenso de potencial y la densidad de corriente está dada por la expresión⁹:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{Ei_fM}{\rho nF} \quad (15)$$

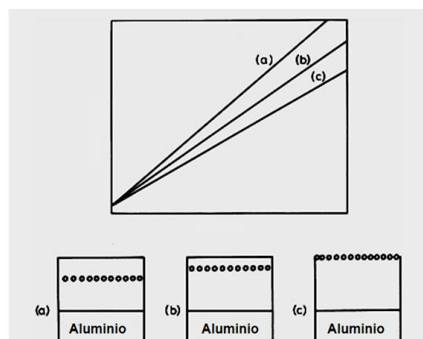
En donde dV/dt es la variación del voltaje con el tiempo (pendiente de la curva voltaje/tiempo), E es la magnitud del campo eléctrico, i_f es la densidad de corriente iónica asociada a la formación de la película, M es la masa molar de la película anódica, ρ es la densidad del material anódico, n es el número de electrones intercambiados en la reacción y F es la constante de Faraday (típicamente ≈ 96500 C). Por lo general las películas anódicas barrera crecen a alta eficiencia de corriente lo que implica que la relación entre la corriente suministrada e i_f es aproximadamente igual a uno,

4.3.1. Crecimiento de la película a eficiencia de corriente reducida. La densidad de corriente de anodizado, tiene una influencia significativa sobre el crecimiento de la película. A medida que la densidad de corriente empleada para el anodizado se reduce, la pendiente de la curva voltaje tiempo muestra una reducción proporcional. Sin embargo, por debajo de cierta densidad de corriente se requiere una cantidad incrementada de carga para desarrollar un voltaje o espesor de película seleccionado, implicando una disminución en la eficiencia de corriente. La eficiencia de corriente disminuye hasta que se alcanza la denominada densidad de corriente crítica y se desarrolla una película anódica porosa.³¹

El pH del electrolito también influye de manera similar en la eficiencia de corriente, cuando el pH del electrolito se reduce de los niveles neutrales se requiere un incremento en el tiempo y por lo tanto en la carga para desarrollar un voltaje y espesor seleccionados. En la figura 5 se muestra el comportamiento del crecimiento de la película para alta eficiencia de corriente (Figura 5(a)) y pH progresivamente reducido (Figuras 5 (b) y (c)). La observación de las ubicaciones de los marcadores en la figura 5 sugiere una reducción en el número de transporte catiónico. A la densidad de corriente crítica (Figura 5(c)), no hay formación de película sólida en la interface película/electrolito, y todos los iones Al^{3+} son

expulsados directamente a la solución, lo que indica que la formación de película anódica tiene lugar únicamente en la interface metal/película por el ingreso de los aniones O^{2-}/OH^- .

Figura 5. Diagrama esquemático que muestra la influencia de la reducción en densidad de corriente sobre la formación de la película, la respuesta voltaje/tiempo y la posición de los marcadores.

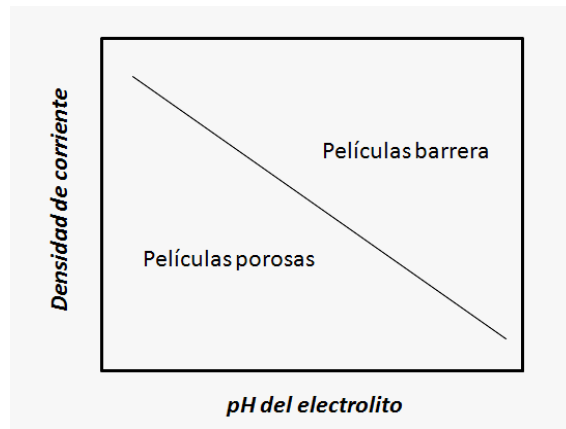


Fuente: THOMPSON, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.

Un análisis composicional de la solución después del anodizado para determinar la presencia de iones Al^{3+} , justificará el comportamiento descrito anteriormente, indicando la ausencia de los iones de aluminio en la solución en la condición (a), la detección de iones de aluminio en la solución para (b) y un incremento en la concentración para (c). Finalmente puede decirse que, a alta eficiencia de corriente, todos los iones móviles Al^{3+} forman película en la interface película/electrolito, inversamente, a la densidad de corriente crítica todos los iones móviles Al^{3+} son expulsados en el electrolito y la película se forma únicamente por el ingreso de los iones O^{2-}/OH^- , a condiciones intermedias de pH y/o densidad de corriente, una porción de los iones Al^{3+} móviles se pierden en electrolito y la porción restante forma película en la interface película/electrolito. La influencia del

pH del electrolito y la densidad de corriente sobre el crecimiento de las películas anódicas puede verse en la figura 6.

Figura 6. Relación entre la densidad de corriente de anodizado y pH del electrolito en el crecimiento de películas anódicas.



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

La formación de una película anódica a la densidad de corriente crítica es una condición necesaria para la formación de alúmina anódica porosa, de otra manera se formaría alúmina sólida en la interface película/electrolito sellando cualquier formación de embrio poros.

4.4. PELÍCULAS ANÓDICAS POROSAS

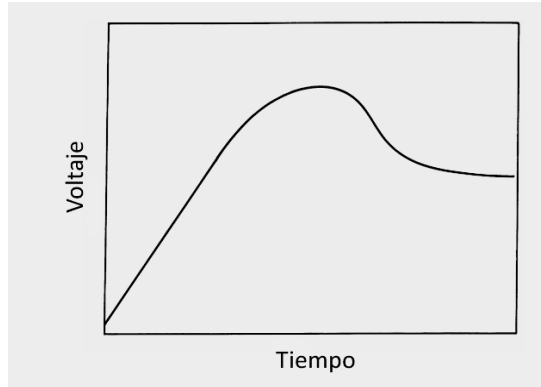
Las películas anódicas porosas (Figura 3(b)) se desarrollan fácilmente por anodizado galvanostático en electrolitos ácidos, y constan de una estructura doble: una capa barrera adyacente al metal y una capa externa porosa. El comportamiento voltaje/tiempo típico para el desarrollo de estas películas se esquematiza en la figura 7. Se observan tres zonas características. La primera es un ascenso lineal del voltaje debido a la formación de una película barrera. Luego en la segunda zona, el voltaje alcanza un máximo debido a la formación de los poros, y finalmente la tercera zona se caracteriza por una estabilización del voltaje como consecuencia del balance entre la formación y disolución de la película en las interfaces metal/película y base del poro/electrolito respectivamente.

4.4.1. Modelo de disolución química

4.4.1.1. Iniciación del poro. De acuerdo con los mecanismos de formación planteados para las películas anódicas barrera, se considera fundamentalmente el concepto de densidad de corriente crítica, para un mejor entendimiento de la formación de películas anódicas porosas.

A la densidad de corriente crítica, no existe formación de película sólida en la interface película/electrolito, por lo tanto, la película formada en la interface metal/película experimenta disolución asistida por el campo eléctrico en sitios preferenciales.³¹ Esta disolución, produce los denominados caminos de penetración desde la superficie exterior, los cuales son los precursores de los poros regulares. Debido a que los iones móviles Al^{3+} se pierden en el electrolito, sin formación de material sólido, no existe ningún mecanismo para curar la penetración inicial y el eventual desarrollo de la película anódica porosa.

Figura 7. Curva voltaje/tiempo típica para el anodizado galvanostático de aluminio en un electrolito ácido.

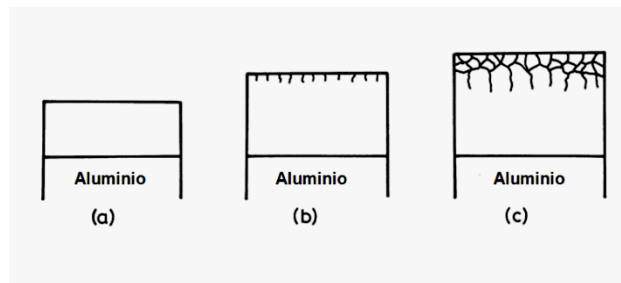


Fuente: THOMPSON, G. E., *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, *Thin Solid Films*. 1997. 297.

La distribución de potencial, ha sido determinada para las condiciones dadas en solución de ácido crómico.³¹ Utilizando un método de análisis numérico con elementos finitos, se determinó la distribución de potencial durante las etapas iniciales del crecimiento de la película y el desarrollo de los caminos de penetración. En la figura 8 se esquematiza el desarrollo progresivo de los caminos de penetración. La distribución del potencial es uniforme a través de la película desarrollada inicialmente (Figura 8(a)), luego del desarrollo de los caminos de penetración (Figuras 8(b) y (c)), las líneas de potencial permanecen relativa y uniformemente separadas entre la región compacta de la película, pero inmediatamente debajo de los caminos, las líneas de potencial son concentradas, indicando un incremento local en la magnitud del campo. Este aumento local del campo eléctrico favorece la polarización de los enlaces Al - O permitiendo una mayor disolución de los iones Al^{3+} que es probablemente aumentada térmicamente por los efectos del calentamiento local de Joule, además, la componente lateral del campo por debajo de la punta del camino de penetración,

genera una expansión lateral que termina en el desarrollo de un embrio - poro con apariencia seccional característica.

Figura 8. Diagrama esquemático que muestra el desarrollo de los caminos de penetración previos a los poros en el anodizado de aluminio en ácido crómico.



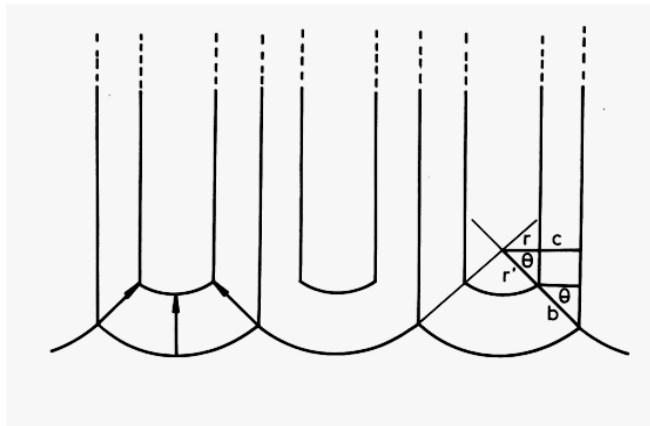
Fuente: THOMPSON, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.

El ingreso de los iones O^{2-}/OH^- para formar material sólido en la interface metal/película, así como la salida de los iones Al^{3+} en la interface base del poro/electrolito continúan debido a la concentración del campo y la corriente iónica en la capa barrera por debajo de los poros, a diferencia de las regiones de baja concentración del campo entre los poros desarrollándose. Por lo tanto, se produce una ondulación en la interface metal/película hasta que se forman las regiones semicirculares y se crea la morfología de la película en estado estacionario. Las presiones de electrostricción calculadas en varias partes de la película²⁶ muestran que en comparación con el esfuerzo de compresión crítico de la película anódica ($\sim 10^7$ kg/m²), los valores de presión significativamente aumentados por debajo de los caminos de penetración favorecen la polarización y rompimiento de los enlaces Al - O, como se espera para la disolución asistida por el campo que puede proceder a una velocidad típica de 300 nm/min comparada con la velocidad de

disolución química en ausencia del alto campo de cerca de 0.1 nm/min a temperatura ambiente.

4.4.1.2. Crecimiento de la película anódica en estado estacionario. Para el crecimiento de la película en estado estacionario, existe un balance entre la disolución asistida por el campo en la base del poro y la formación de película en la interface metal/película. La figura 9 muestra los parámetros típicos de la película anódica porosa.

Figura 9. Modelo geométrico de la película anódica en estado estacionario.



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

Las relaciones entre los parámetros de la película son²:

$$\theta = \arccos \left[\frac{\text{Radio del poro } (r)}{\text{Radio de curvatura de la base del poro } (r')} \right] \quad (16)$$

$$\theta = \arccos \left[\frac{\text{Espesor de pared de celda } (c)}{\text{Espesor de película barrera } (b)} \right] \quad (17)$$

4.4.2. Modelo de flujo plástico. Continuando con el estudio del mecanismo de crecimiento de películas anódicas porosas, se ha encontrado que ciertas características observadas en las películas porosas formadas en electrolitos como ácido sulfúrico y fosfórico, como la retención e inversión de especies de oxígeno usadas como trazadores²⁷ y el relativo alto espesor de la película de óxido en relación al aluminio oxidado,^{19,34} no pueden ser explicadas por el modelo de disolución química, en el cual la disolución asistida por el alto campo eléctrico es balanceada con la formación de película en la interface metal/película.

Para responder a estas falencias se propuso un nuevo modelo. Este modelo ha indicado que el flujo de alúmina tiene el rol más importante en la generación de los poros,^{19, 34} La alúmina fluye desde la capa barrera hacia las paredes de los poros. Se ha sugerido que el flujo del óxido es una consecuencia de la plasticidad asistida por el alto campo eléctrico en la capa barrera y de la generación de esfuerzos principalmente debido a electrostricción²⁶ y a la formación de nuevo material (alúmina fresca). El desplazamiento del óxido en respuesta al esfuerzo puede también explicar el espesor relativamente más grande del óxido formado en relación con el aluminio consumido durante la producción del mismo.^{30, 34} El desarrollo del modelo de flujo de alúmina, se derivó principalmente de la observación por microscopía electrónica de la distorsión que sufre una capa delgada de una aleación Al-W, la cual fue incorporada previamente en el sustrato de aluminio por deposición catódica, durante el proceso de anodizado en ácido fosfórico o sulfúrico.^{14,16} Los resultados fueron corroborados por técnicas de análisis composicional como espectroscopia de iones retrodispersados de Rutherford (RBS) y espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES), con los cuales se confirma que la cantidad de wolframio presente inicialmente en el aluminio, se conserva en la película de óxido final.^{13,14} El flujo de la alúmina parece guardar una correlación con la presencia en la capa barrera de iones incorporados desde el electrolito.¹⁴ Sin

embargo la cantidad de iones incorporados es muy baja para ser determinada por las técnicas de análisis composicional disponibles actualmente.

4.4.2.1. Distribución de especies incorporadas. La distribución de las especies de wolframio en las películas anódicas formadas por anodizado de un sustrato de aluminio con una capa delgada de aleación Al - W en soluciones de ácido sulfúrico y fosfórico,^{10,16} es contraria a lo esperado en el modelo de disolución química, en el cual las especies de wolframio y aluminio migrarían hacia la interface base del poro/electrolito donde los procesos de disolución se mantienen para asegurar una película de espesor constante.

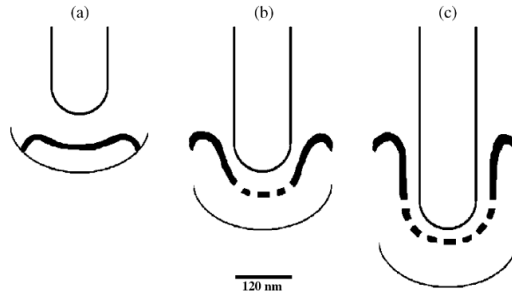
Las películas anódicas desarrollan sus morfologías características antes de que el trazador entre en la película como WO_3 . A medida que la interface metal/película alcanza la banda del trazador, el wolframio se oxida sin ningún enriquecimiento previo sobre el aluminio,¹⁰ lo cual es un requisito para la oxidación del wolframio en aleaciones Al - W relativamente diluidas.

Las etapas inicial y final de la incorporación del wolframio dentro de la película, ocurren en la base de los poros y los bordes de las celdas respectivamente, de manera que el wolframio incorporado en la región de los poros debe permanecer por delante del wolframio en la pared de las celdas debido a la migración de los iones, lo cual es contrario al comportamiento real. Esto sugiere que las especies inicialmente incorporadas en la base de los poros arrastran a las especies que se incorporan después en las paredes de las celdas. En la figura 10 se muestra un diagrama esquemático para la ubicación del trazador en las películas formadas a 180s (Figura10(a)), 240s (Figura 10(b)) y 300s (Figura 10(c)) para el anodizado en ácido fosfórico de una capa delgada de una aleación Al - W, incorporada previamente en el sustrato de aluminio por deposición catódica.¹⁰ Claramente existe un aumento en el tiempo de residencia del trazador, además, su distribución indica que la película anódica se forma principalmente por flujo de material.

4.4.2.2. Efecto de las especies incorporadas desde el electrolito. La incorporación de especies desde el electrolito como resultado de la acción del alto campo eléctrico, ha mostrado tener una influencia bastante importante sobre el mecanismo de crecimiento de las películas anódicas porosas.¹⁶ Las distribuciones de las especies incorporadas desde el electrolito son razonablemente conocidas.³² Para las películas anódicas porosas, únicamente las especies móviles hacia adentro son encontradas en la capa barrera y las paredes de las celdas, debido a que los iones móviles hacia fuera son expulsados en la base del poro. Generalmente las especies migran a una velocidad menor a la de los iones O^{2-} , lo que conlleva a la formación de una capa de alúmina relativamente pura adyacente a la interface metal/óxido. Debido a la presencia de especies incorporadas desde el electrolito, el modelo de disolución química no puede explicar satisfactoriamente el mecanismo de formación y desarrollo de películas anódicas porosas formadas en electrolitos como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, porque de acuerdo con este modelo la película barrera de espesor constante no tendría evidencia de incorporación de especies ya que, en estado estacionario, la velocidad de formación de película en la interface metal/película es igual a la velocidad de disolución en la interface base del poro/electrolito, por lo tanto, las especies incorporadas tendrían que migrar a una velocidad mayor o igual a la de los iones O^{2-} para estar presentes en la película.

El modelo de flujo plástico es más compatible con las características observadas en las películas anódicas porosas que presentan especies incorporadas, ya que la disolución asistida por el campo eléctrico eliminaría su presencia. Los aniones incorporados podrían tener influencias claves sobre el flujo de material entre la capa barrera, afectando las dimensiones de poro y de la celda. Estas influencias pueden deberse al relativo gran tamaño de los aniones incorporados y sus efectos de enlace con el material de la película.

Figura 10. Representación esquemática de las distribuciones del trazador de wolframio en las películas anódicas formadas en ácido fosfórico a 180s (a), 240s (b) y 300s (c).



Fuente: GARCIA VERGARA, Sandra Judith, et al, A flow model of porous anodic film growth on aluminium, *Electrochimica Acta*, 2006, 52

4.5. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS

El espesor de las películas anódicas puede ser determinado por métodos que pueden ser tanto destructivos como no destructivos. Dentro de los métodos no destructivos se encuentran:

- a) Mediciones por microscopia óptica
- b) Mediciones por microscopia de interferometría
- c) Microscopia electrónica
- d) Potencial de rotura
- e) Corrientes de Eddy
- f) Radiación
- g) Elipsometría
- h) Reflectancia

Dentro de los métodos destructivos están:

- a) Micosección
- b) Determinación gravimétrica
- c) Disolución de la capa de óxido
- d) Disolución del metal
- e) Medición de la capacitancia.

La precisión de cada método depende del tipo de película a evaluar, de las condiciones usadas durante el anodizado, así como de del tamaño de la muestra. En general, el espesor de las películas anódicas es proporcional a la carga aplicada.³ Se puede realizar una estimación teórica del espesor de la película a partir de la relación entre el volumen de óxido formado respecto al volumen de aluminio consumido. Según la ley de Faraday, oxidar 1 nm de aluminio, necesita 2.893×10^{-3} C.¹² Considerando los resultados de investigaciones anteriores, en las cuales se encontró que durante el anodizado en electrolitos como bórax y ácido crómico no existe una expansión del óxido formado respecto al aluminio consumido, puede considerarse que esta relación es de alrededor de 1 ± 0.05 .¹² En el presente trabajo se asumió una relación de 0.966, tenido en cuenta que las películas porosas no crecen a una eficiencia del 100% sino que lo hacen a una eficiencia reducida.¹¹

5. DISEÑO METODOLÓGICO

La metodología experimental se enfoca principalmente a la resolución del problema de investigación, por medio del cumplimiento de los objetivos. Teniendo en cuenta el planteamiento teórico acerca del crecimiento de películas anódicas, la principal variable de respuesta es el espesor de la capa anódica. Para la resolución del problema, se realizó un anodizado galvanostático en una solución 0.25 M de ácido crómico a 40°C variando la densidad de corriente y el tiempo de anodizado para evaluar su efecto sobre el espesor final de las películas anódicas..

En el análisis del crecimiento de las películas se tuvo en cuenta el comportamiento de la curva voltaje/tiempo. La medición de espesores se realizó por medio de técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en ingles) y por microscopia óptica.

5.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta las limitaciones de las técnicas empleadas en la caracterización de las películas anódicas se seleccionaron dos diseños diferentes para cada técnica.

5.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica. Debido a la alta resistencia que presentan las películas anódicas de alúmina, se redujo el tiempo de anodizado en las muestras caracterizadas por esta técnica, para evitar la aplicación de voltajes demasiado altos y la extensión del tiempo requerido para completar una prueba en el rango de muy bajas frecuencias.

Se escogió un diseño experimental multinivel 2x3 replicado, con dos niveles para el tiempo de anodizado y tres para la densidad de corriente. La tabla 1 muestra los diferentes niveles para el diseño experimental empleado en las pruebas de impedancia. Los diferentes experimentos se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Niveles para las variables densidad de corriente y tiempo empleados en el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza en solución 0.25 M de CrO₃ a 40°C caracterizadas por espectroscopia de impedancia electroquímica.

VARIABLE	-1	0	+1
Densidad de corriente	3	9	15
Tiempo	300	-	600

Fuente: Autor

Tabla 2. Experimentos realizados para la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica.

EXPERIMENTO	Densidad de corriente	Tiempo
I1	+1	+1
I2	-1	-1
I3	+1	+1
I4	-1	-1
I5	0	+1
I6	0	-1

Fuente: Autor

5.1.2. Microscopia óptica. A diferencia de los requerimientos para las pruebas de impedancia electroquímica, la sensibilidad del microscopio óptico invertido Olympus IX81, empleado en la caracterización de las películas, impide la medición de espesores muy pequeños, por lo tanto, el tiempo de anodizado para las muestras caracterizadas por microscopia se aumento de 1800 a 5400 segundos. La tabla 3 muestra los diferentes experimentos realizados.

Tabla 3. Experimentos realizados para la caracterización por microscopia óptica.

EXPERIMENTO	Densidad de corriente (mA/cm²)	Tiempo (s)
M1	3	1800
M2	3	3600
M3	3	5400
M4	9	3600
M5	15	1800
M6	15	3600
M7	15	5400

Fuente: Autor

5.2. PROCEDIMIENTO

La ejecución del trabajo de investigación se realizó en cuatro etapas; preparación superficial de las muestras de aluminio, anodizado, caracterización morfológica y análisis de resultados. La constitución y descripción de las etapas se muestra en la tabla 4,

Tabla 4. Descripción de las etapas experimentales en la ejecución del trabajo de investigación.

1	PREPARACIÓN SUPERFICIAL	Electropulido de las muestras de aluminio en una solución alcohólica de ácido perclórico
2	ANODIZADO	Anodizado de las muestras en una solución de ácido crómico a 40°C, de acuerdo al diseño experimental, recolección de curvas respuesta voltaje/tiempo
3	CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA	Microscopia óptica
		Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS	Análisis de curvas las voltaje-tiempo, microscopia óptica y gráficos de Nyquist y Bode

Fuente: Autor

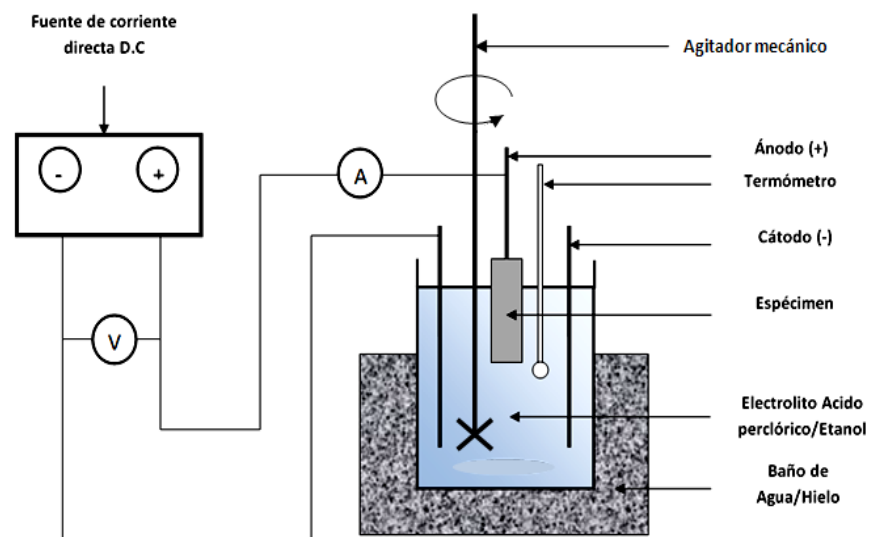
5.2.1. Preparación superficial. Se electropulieron láminas de aluminio de alta pureza (99.99%Al) de 2 x 4 cm en una solución de ácido perclórico (HClO₄) en etanol 2M a 7°C, usando como cátodo una lámina de aluminio de alta pureza (99.99%Al) a 20 voltios por 180 segundos. Este tratamiento provee un acabado superficial de apariencia de espejo para el aluminio.⁸ En la Figura 11 se muestra el diagrama esquemático de la celda de electropulido y en la Figura 12 se muestra la fotografía del montaje experimental para la realización del electropulido. Los materiales, reactivos y equipos utilizados se listan en la tabla 5.

Tabla 5. Reactivos, materiales y equipos utilizados en el electropulido de las muestras de aluminio de alta pureza.

REACTIVOS	MATERIALES	EQUIPOS
<ul style="list-style-type: none"> • Etanol analítico • Ácido perclórico • Agua destilada 	<ul style="list-style-type: none"> • Vasos de precipitados • Probetas • Termómetro • Cubeta plástica • Cables de cobre • Soportes y pinzas • Secador de aire frío • Electrodo auxiliar de Aluminio 	<ul style="list-style-type: none"> • Fuente programable Protek P6000 • Campana extractora • Agitador mecánico

Fuente: Autor

Figura 11. Diagrama esquemático de la celda utilizada en el electropulido de las muestras de aluminio de alta pureza.



Fuente: Autor.

Figura 12. Fotografía del celda electroquímica para la realización del electropulido del aluminio de alta pureza a 20 Voltios por 180s.



Fuente: Autor

5.2.2. Anodizado. Luego de la preparación superficial de las muestras de aluminio de alta pureza, se enmascararon las muestras con una laca aislante para definir un área de anodizado de aproximadamente 1,5 cm X 1,5 cm. El anodizado se realizó en una solución 0.25 M de ácido crómico a 40°C usando como cátodo un electrodo cilíndrico delgado de acero inoxidable AISI 316. La solución se preparó disolviendo 250 g de óxido de cromo en un litro de agua desionizada. El análisis químico del óxido de cromo utilizado se muestra en la tabla 6. Se anodizaron muestras de aluminio electropulidas a 3, 9 y 15 mA/cm² por tiempos de 300, 600, 1800, 3600 y 5400 segundos de acuerdo con el diseño experimental. Se utilizó una fuente de potencia Thermo EW 28408, un osciloscopio Fluke 123 para las mediciones de voltaje y un baño termostático para mantener la temperatura a 40°C. En la figuras 13 y 14 se muestran la celda esquemática de

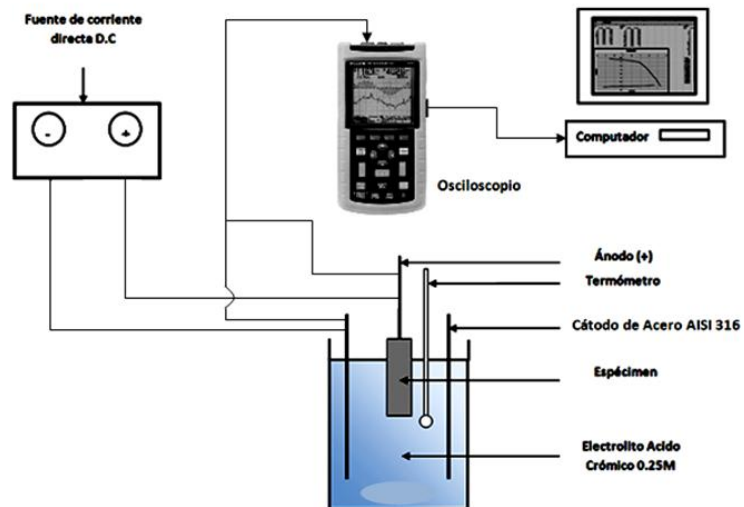
anodizado y la fotografía del montaje experimental para el anodizado respectivamente. Los materiales, reactivos y equipos utilizados se listan en la tabla 7.

Tabla 6. Análisis químico del óxido crómico (CrO_3) utilizado para preparar la solución de anodizado.

SUSTANCIA	ANALISIS (%)
CrO_3	99.92
Cl	0.005
Insolubles	0.001
Sulfato (SO_4^{2-})	0.07
Sodio (Na_2O)	0.012

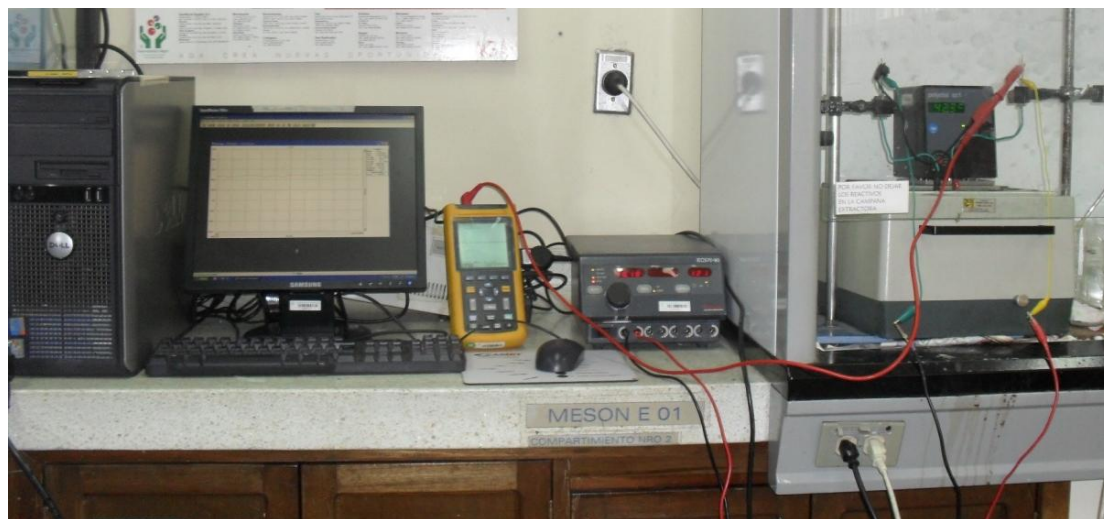
Fuente: Autor.

Figura 13. Diagrama esquemático de la celda utilizada en el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza.



Fuente: Autor.

Figura 14. Fotografía del montaje experimental de la celda de anodizado junto con la fuente de voltaje y el osciloscopio.



Fuente: Autor.

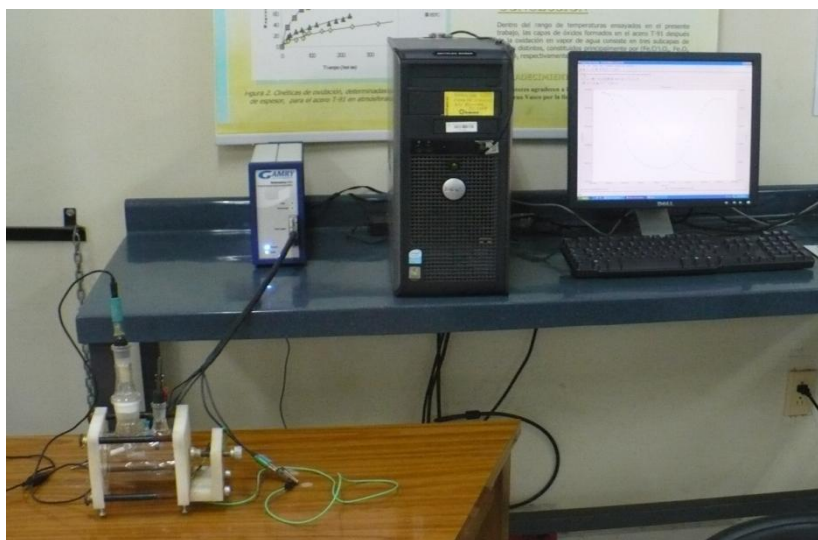
Tabla 7. Reactivos, materiales y equipos utilizados en el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza.

REACTIVOS	MATERIALES	EQUIPOS
<ul style="list-style-type: none"> • Ácido crómico • Agua desionizada • Laca para enmascarar las muestras • Tolueno 	<ul style="list-style-type: none"> • Vasos de precipitados • Probetas • Termómetro • Cables de cobre • Soportes y pinzas • Secador de aire frio • Electrodo auxiliar de Acero AISI 316 	<ul style="list-style-type: none"> • Fuente programable Thermo EW 28408 • Campana extractora • Agitador eléctrico

Fuente: Autor

5.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica. Las pruebas de impedancia, se realizaron en una celda electroquímica, con un electrodo de referencia de plata - cloruro de plata, un electrodo auxiliar de grafito y una solución acuosa de cloruro de sodio 0.51M a 25°C. Se utilizó este electrolito para evitar la disolución de la película anódica. Los gráficos de Nyquist y Bode se obtuvieron por medio de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600. La amplitud del voltaje fue de 50 mV y el rango de frecuencias se escogió desde 100000 hasta 0.005 Hz. La figura 15 muestra la fotografía del montaje experimental para la toma de medidas de impedancia. La tabla 8 lista los materiales y reactivos utilizados en las pruebas de impedancia electroquímica. El área de exposición de la muestra fue de aproximadamente 0,6 cm². Se utilizó el Software Zview, para la simulación de los espectros de impedancia electroquímica.

Figura 15. Fotografía de la celda electroquímica para las medidas de impedancia de las muestras de aluminio a alta pureza anodizadas a 3, 9, 15 mA/cm² por 300 y 600 s.



Fuente: Autor.

Tabla 8. Reactivos, Materiales y Equipos utilizados en las pruebas de impedancia electroquímica.

REACTIVOS	MATERIALES	EQUIPOS
<ul style="list-style-type: none"> • Cloruro de sodio • Agua desionizada • Etanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Vasos de precipitados • Balón de aforado • Electrodo de referencia de Ag/AgCl • Celda electroquímica • Tubo luggin • Cables de cobre • Soportes y pinzas • Secador de aire frio • Electrodo auxiliar de grafito 	<ul style="list-style-type: none"> • Potenciostato GAMRY 600 • Computador

Fuente: Autor

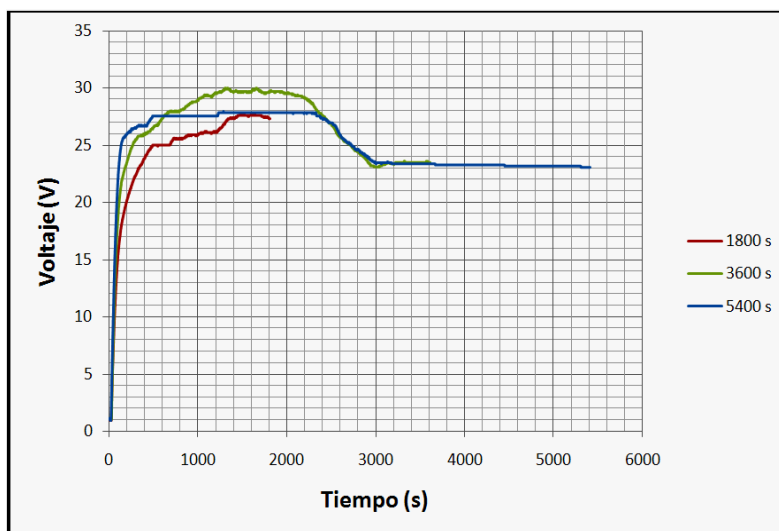
5.2.4. Microscopia óptica. La microscopia se realizó con un microscopio óptico invertido Olympus IX81. Las microfotografías se tomaron en selectas muestras antes y después del anodizado a 2000 aumentos. Las muestras se montaron en baquelita para observar su sección transversal y se desbastaron con papel de carburo número 240 hasta 600. Posteriormente se realizó el pulido con polvo de alúmina, de acuerdo con la norma ASTM E - 3.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CURVAS VOLTAJE - TIEMPO

Las curvas voltaje tiempo para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 3, 9 y 15 mA/cm² en solución 0.25M de CrO₃ a 40°C se presentan en las figuras 16 a 18 para las variables seleccionadas.

Figura 16. Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado a 3 mA/cm² en una solución 0.25M de CrO₃ a 40°C por 1800, 3600 y 5400 s.



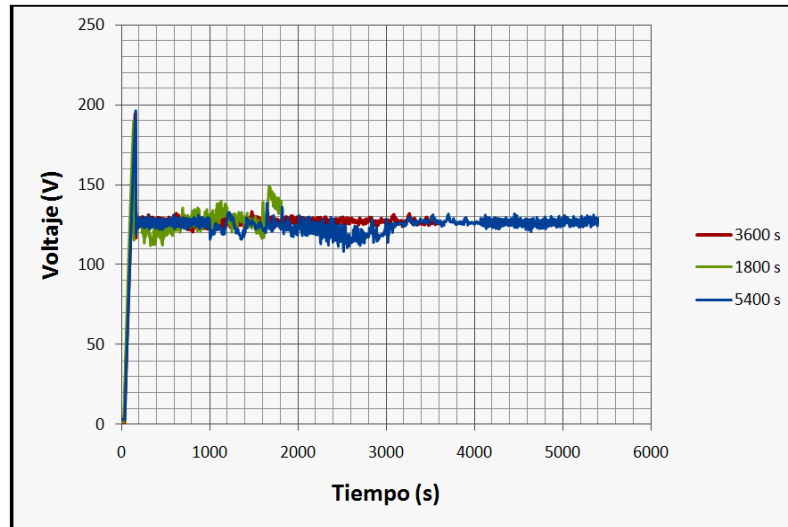
Fuente: Autor.

Las curvas voltaje tiempo de las muestras anodizadas a 3 mA/cm² (Figura 16) muestran un comportamiento típico característico de la formación de una película porosa. Hay un ascenso inicial en el voltaje de aproximadamente 1 V, debido a la presencia de una delgada película de óxido formada de manera natural sobre el aluminio electropulido. Posteriormente el voltaje aumenta linealmente con el

tiempo durante los primeros 100 segundos indicando la formación de la película barrera por transporte iónico.³¹ La película barrera se forma a una razón de 0.3 V/s, la cual coincide con la reportada por otros autores.¹¹ Luego de esta región lineal, el voltaje alcanza un valor máximo, y seguidamente comienza a disminuir. Esta región de transición corresponde a la formación de embrio poros, los cuales alcanzarán sus dimensiones finales, una vez que el voltaje alcance su estado estable. El crecimiento de los poros se estabiliza a 23 V.

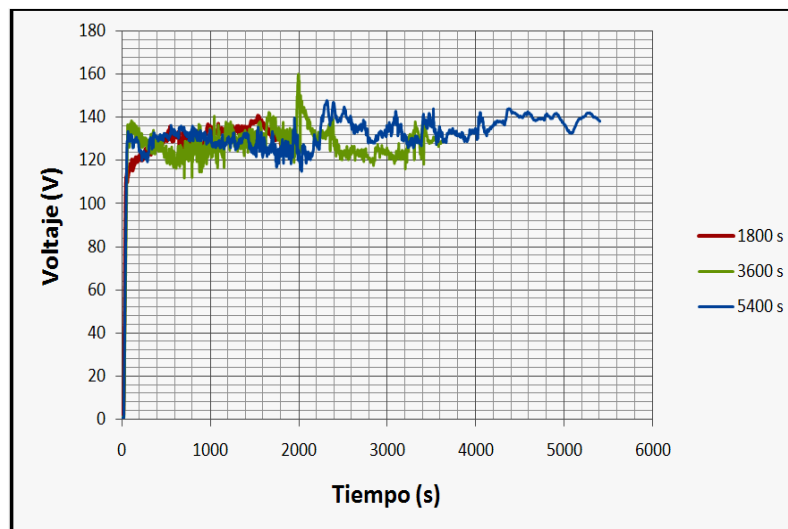
El comportamiento de las muestras de aluminio anodizadas a 9 mA/cm² se muestra en la figura 17. Se observa un aumento en la pendiente de la región lineal de la curva voltaje-tiempo en comparación con las muestras anodizadas a 3 mA/cm². En este caso la formación de la película barrera se da a una razón de 1.75 V/s. Una vez la región lineal termina, el voltaje se estabiliza en un valor de aproximadamente 130 V. El cual es significativamente más alto que el observado cuando la densidad de corriente fue de 3 mA/cm². En la región de voltaje estable la curva muestra oscilaciones, las cuales pueden deberse a que como una capa barrera de alto espesor se formó durante los primeros minutos de anodizado, está ofreciendo resistencia al paso de la corriente. El crecimiento de esa capa barrera de alto espesor sugiere que hay muy poca pérdida de iones Al³⁺ hacia el electrolito, sin embargo las fluctuaciones del voltaje podrían indicar también que existe un crecimiento irregular de los poros comparado con el observado en las curvas de más baja densidad de corriente. Además durante el anodizado se observó evolución de oxígeno, lo cual implicaría una reducción en la eficiencia de anodizado. Para el anodizado del aluminio de alta pureza a 15 mA/cm² se presenta un comportamiento similar (Figura 18). También se observa una región lineal con un valor de pendiente promedio de 3.7 V/s. El voltaje se estabiliza a un valor de cerca de 135 V. También se observó evolución de oxígeno. En la tabla 9 se resumen los diversos parámetros observados de las curvas voltaje tiempo para las tres densidades de corriente utilizadas.

Figura 17. Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado a 9 mA/cm en una solución 0.25 M de CrO₃ a 40°C por 1800, 3600 y 5400 s.



Fuente: Autor.

Figura 18. Curvas voltaje tiempo para el aluminio de alta pureza anodizado a 15 mA/cm² en una solución 0.25 M de CrO₃ a 40°C por 1800, 3600 y 5400 s.



Fuente: Autor.

Tabla 9. Resumen de los parámetros característicos de las curvas voltaje/tiempo obtenidas durante el anodizado de aluminio de alta pureza en una solución 0.25 M de CrO₃ a 40°C, a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo (s)	Aumento inicial de voltaje (V)	Pendiente (V/s)	Voltaje de estabilización (V)
3	300	0,90	0.28	25.30
	600	1,10	0,30	27,60
	1800	1,00	0,22	27,70
	3600	1,00	0.18	23,00
	5400	0,90	0,32	23,00
9	300	1,00	1,74	123,00
	600	1,80	1,97	120,00
	1800	1,00	1,75	123,80
	3600	0,90	1,58	124,70
	5400	1,10	1,97	125,40
15	300	1,50	3,90	129,30
	600	1,20	3,54	135,30
	1800	1,10	3,23,	137,00
	3600	0,80	3,75	131,40
	5400	0,90	3,90	129,40

Fuente: Autor.

6.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

Las figuras 19 y 20 muestran las microfotografías de las secciones de las muestras de aluminio de alta pureza, obtenidas por el microscopio óptico. En la figura 19 se muestra la sección transversal de una muestra de aluminio de alta pureza electropulido, la cual sirve como referencia, la microestructura es típica para el aluminio.

Figura 19. Microfotografía de la sección transversal del aluminio de alta pureza electropulido en solución alcohólica 2M de HClO_4 a 7°C .

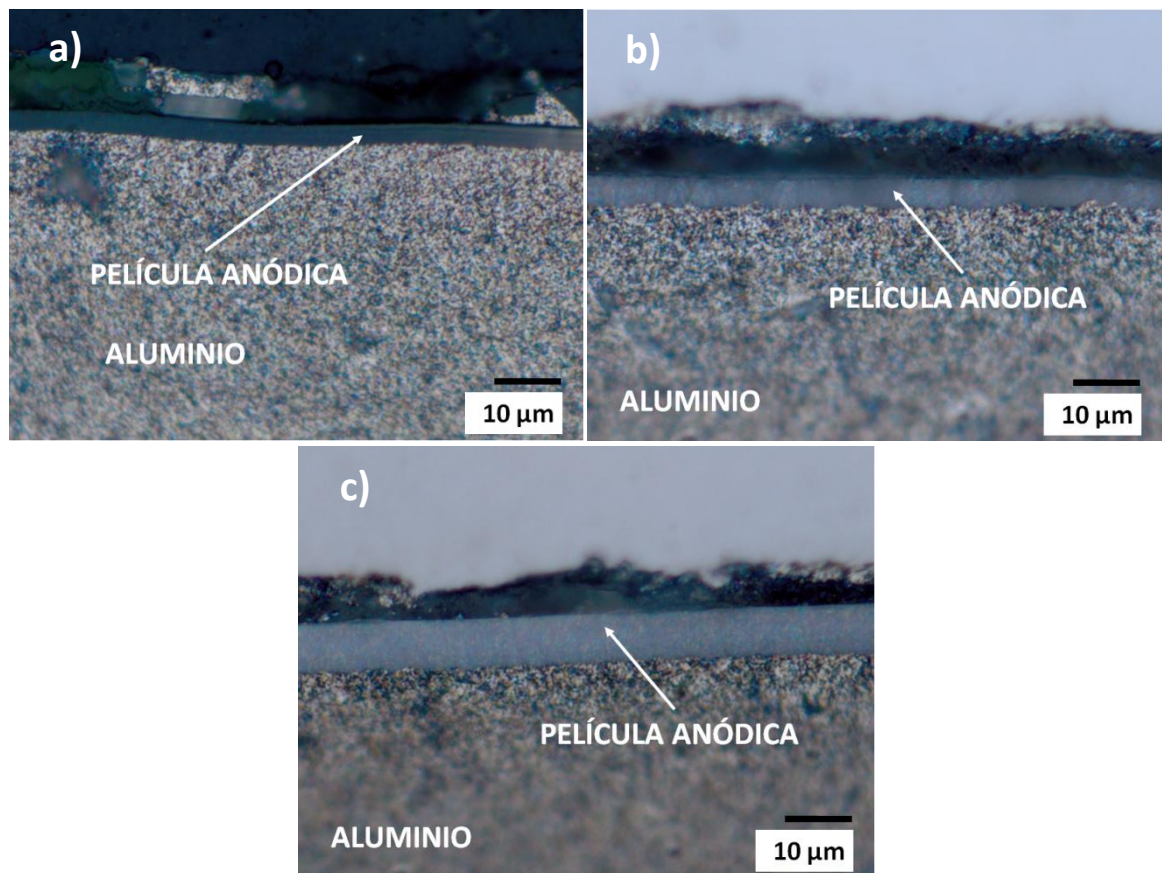


Fuente: Autor

En la figura 20 se observan las secciones transversales de las muestras de aluminio anodizadas a diferentes densidades de corriente por 3600 segundos. La película anódica es evidente y se observa como una capa compacta de color grisáceo adyacente al metal. Las películas anódicas presentan un espesor uniforme y continuo. Los espesores de las películas formadas son 2.99, 4.76, 7.62 μm , para 3, 9 y 15 mA/cm^2 respectivamente. Se observa que a medida que

aumenta la densidad de corriente aumenta el espesor de las películas lo cual está en concordancia con lo observado en las curvas voltaje/tiempo.

Figura 20. Microfotografías de las secciones transversales del aluminio de alta pureza anodizado por 3600 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a a) 3 mA/cm^2 , b) 9 mA/cm^2 y c) 15 mA/cm^2 . Las microfotografías fueron tomadas usando un microscopio Olympus IX81, a 2000 aumentos.



Fuente: Autor.

La tabla 10 presenta los valores de los espesores determinados por microscopia óptica, los espesores teóricos y la eficiencia del anodizado, considerada aquí como la relación entre los valores del espesor del óxido experimental y el teórico.

Se observa que la eficiencia de anodizado a densidades de corrientes altas disminuye respecto a la de bajas densidades de corriente. Esto significa que muy posiblemente hay pérdidas de corriente que pueden atribuirse a diversos factores como, evolución de oxígeno, calor y variación del área de anodizado.

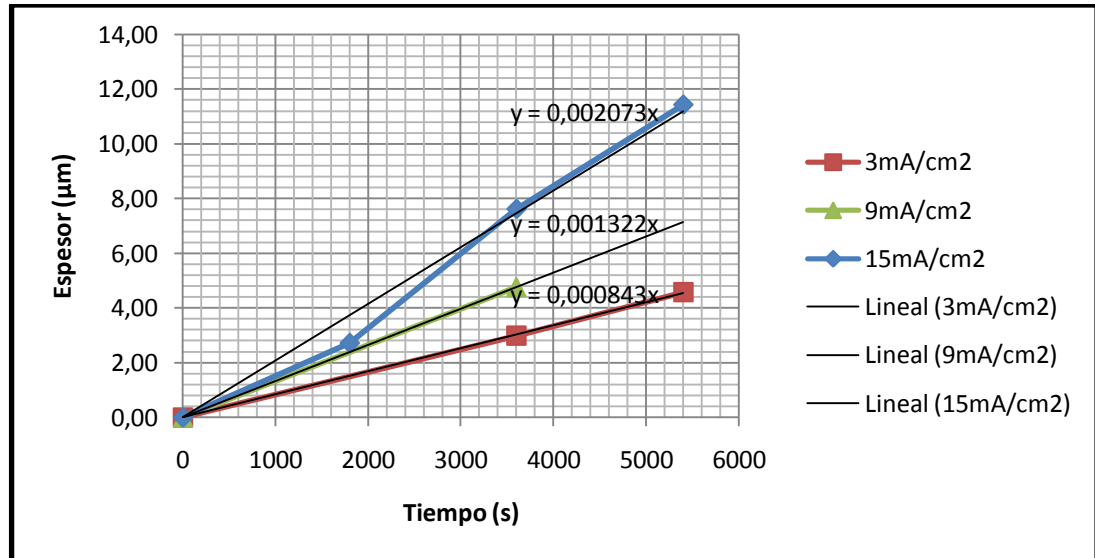
Tabla 10. Espesores reales, teóricos y eficiencia de anodizado para los diferentes experimentos.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo (s)	Carga aplicada (C/cm ²)	Espesor de aluminio oxidado (µm)	Espesor teórico de óxido formado (µm)	Espesor determinado por microscopia (µm)	Eficiencia de anodizado (%)
3	1800	5.40	1.87	1.80	-	-
3	3600	10.80	3.73	3.61	2.99	83.05
3	5400	16.20	5.59	5.41	4.58	84.66
9	3600	32.40	11.19	10.82	4.76	43.99
15	1800	27.00	9.33	9.02	3.81	42.24
15	3600	54.00	18.67	18.03	7.62	40.81
15	5400	81.00	27.99	27.04	11.43	42.27

Fuente: Autor.

6.2.1. Modelo matemático. Los valores de los espesores determinados por microscopia se grafican en la figura 21 en función del tiempo de anodizado, para las diferentes densidades de corriente.

Figura 21. Espesores de las películas anódicas determinados por microscopía óptica en función del tiempo para las diferentes densidades de corriente.



Fuente: Autor.

Para establecer un modelo matemático correcto que prediga el espesor de las películas en función de las variables seleccionadas, puede considerarse que el espesor es una función lineal del tiempo:

$$d = kt \quad (18)$$

Donde k es la pendiente de la recta, que depende de la densidad de corriente. Mediante un análisis numérico se pudo establecer la dependencia de la pendiente k con la densidad de corriente así:

$$k = (3,778 * 10^{-6})i^2 + (3,45 * 10^{-5})i + 7,055 * 10^{-4} \quad (19)$$

Por lo tanto el modelo matemático puede expresarse de la siguiente manera:

$$d = ((3.778 * 10^{-6})i^2 + (3.45 * 10^{-5})i + 7.055 * 10^{-4})t \quad (44)$$

En donde d es el espesor de las películas en μm , i es la densidad de corriente en mA/cm^2 y t es el tiempo de anodizado en segundos.

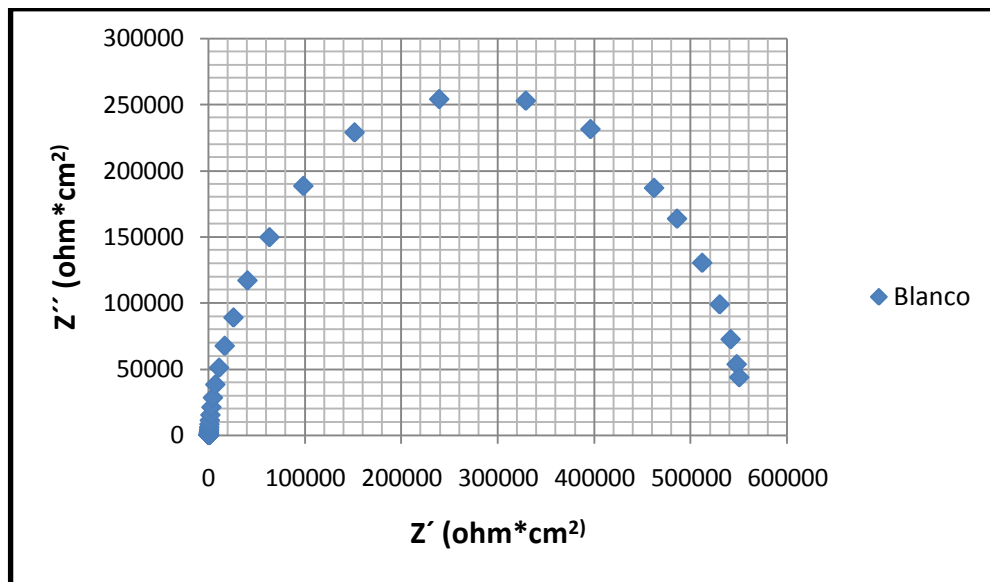
6.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

El comportamiento de impedancia electroquímica de la muestra de aluminio de alta pureza electropulido se muestra en las figuras 22 y 23. En este espectro de impedancia, la capacitancia es un componente simple típico atribuido a la doble capa eléctrica de un metal en solución acuosa, mientras que la resistencia está relacionada con los procesos de corrosión, es decir, es la resistencia a la polarización⁴. En contraste, las resistencias y capacitancias de las películas formadas por anodizado, se atribuyen directamente a las películas anódicas.²⁰ Debido al aislamiento dieléctrico que muestran las películas de alúmina el efecto de la doble capa eléctrica sobre las resistencias y capacitancias de las muestras anodizadas puede considerarse despreciable.²⁰

Las figuras 24 a 25 y 26 a 28, muestran los gráficos de Nyquist para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 300 y 600 segundos, a 3, 9 y 15 mA/cm^2 respectivamente. Se observa un aumento en la impedancia de las películas obtenidas a 9 y 15 mA/cm^2 en comparación con las películas obtenidas a 3 mA/cm^2 . También se observa una similitud entre los gráficos de Nyquist para las muestras de aluminio anodizadas a 9 y 15 mA/cm^2 , por lo que muy probablemente espesores de las secciones barrera de las películas formadas a 9 y 15 mA/cm^2 son similares. Esto que concuerda con lo observado en las curvas voltaje/tiempo.

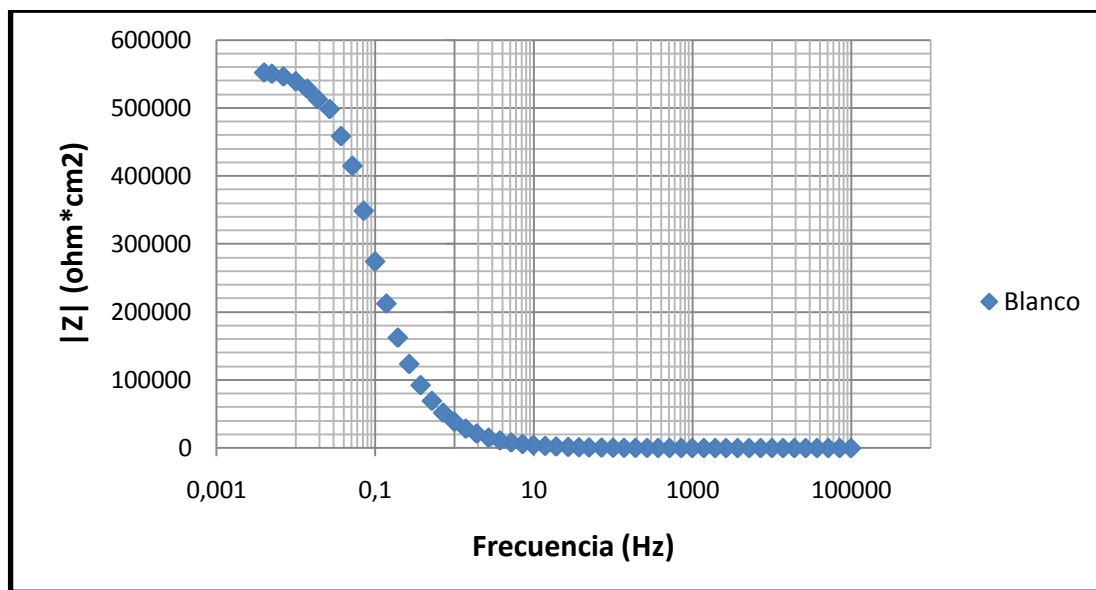
Además los gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras anodizadas a 3 mA/cm² muestran dos semicírculos continuos que podrían atribuirse a la sección porosa y barrera de las películas anódicas respectivamente. Esto también sugiere que las secciones porosas de las películas formadas a estas condiciones son mayores en comparación con las secciones porosas de las películas obtenidas a 9 y 15 mA/cm².

Figura 22. Gráfico de Nyquist para la muestra de aluminio de alta pureza electropulido a 20 V en solución alcohólica 2M de HClO₄ a 7°C.

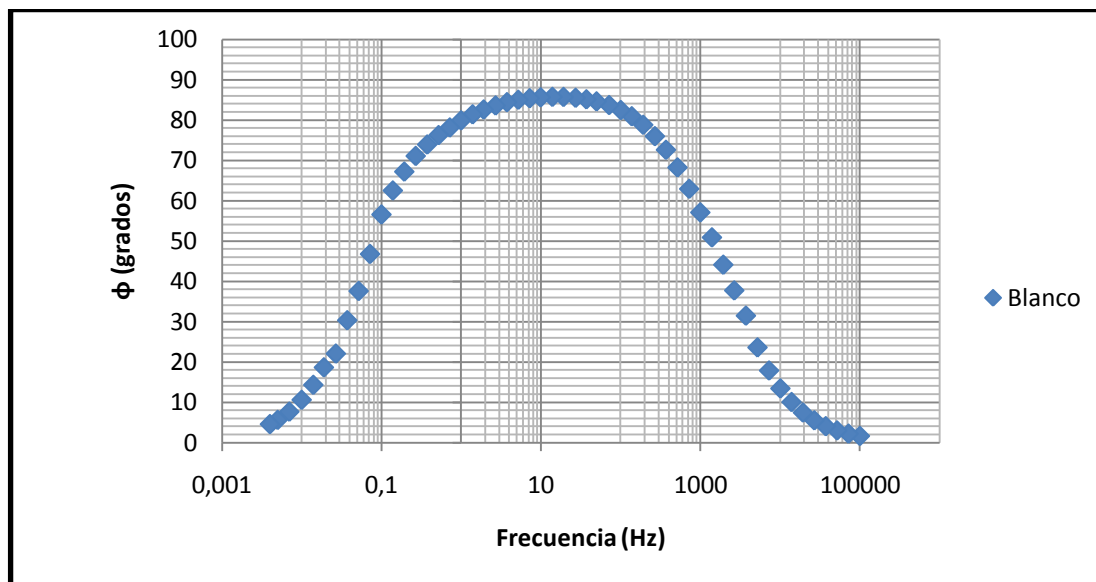


Fuente: Autor

Figura 23. Gráfico de Bode para la muestra de aluminio de alta pureza electropulido a 20 V en solución alcohólica 2M de HClO_4 a 7°C, a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



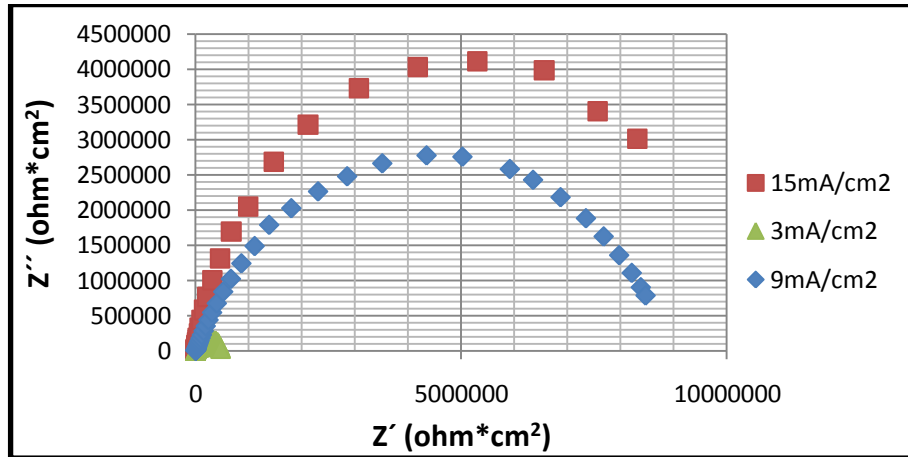
a)



b)

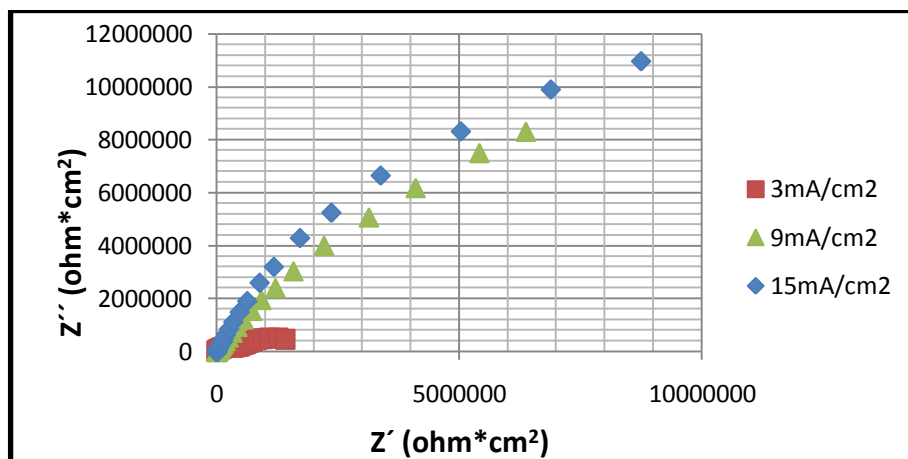
Fuente: Autor

Figura 24. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 300 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a diferentes densidades de corriente.



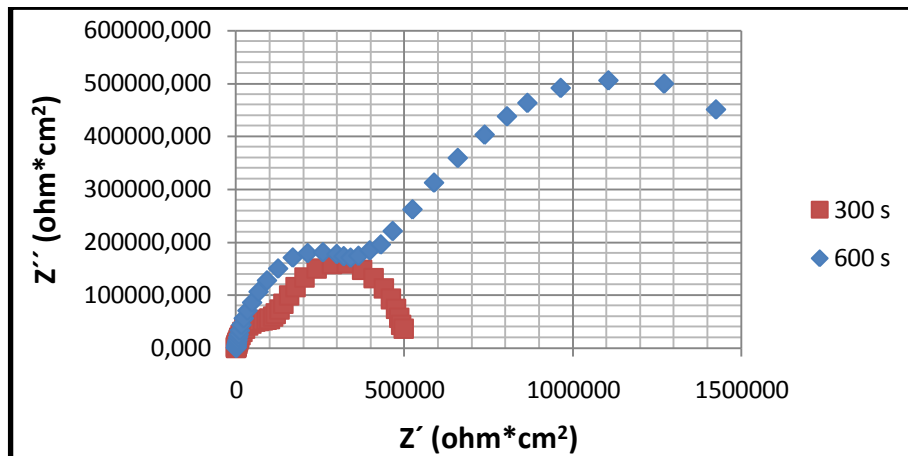
Fuente: Autor

Figura 25. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 600 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a diferentes densidades de corriente.



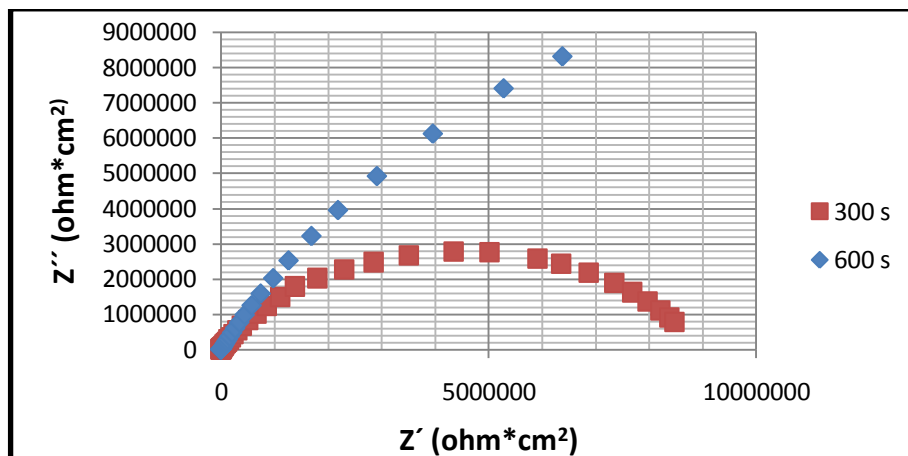
Fuente: Autor

Figura 26. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 3 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s.



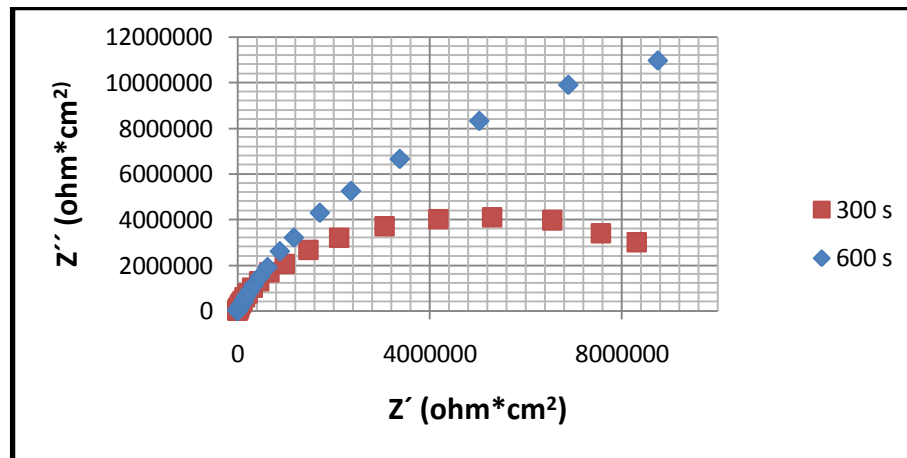
Fuente: Autor

Figura 27. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 9 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s.



Fuente: Autor

Figura 28. Gráficos de Nyquist obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 15 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s.

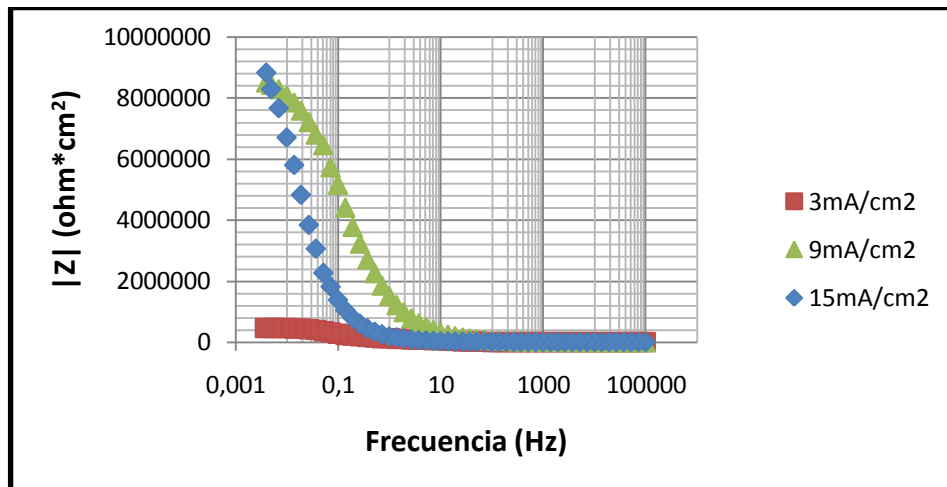


Fuente: Autor.

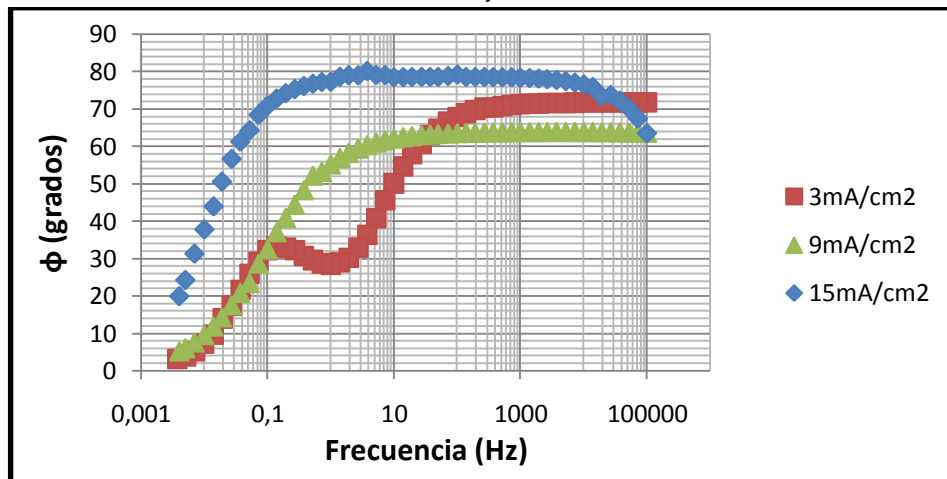
En las figuras 29 y 30 se presentan los gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio anodizado por 300 y 600 s. Las figuras 31, 32 y 33 muestran los gráficos de Bode para las muestras de aluminio anodizado a 3, 9 y 15 mA/cm^2 respectivamente.

Al observar los gráficos de Bode para el módulo de impedancia (Figuras 31, 32 y 33) a frecuencias medias que es donde se evalúa la resistencia de carga, puede verse la impedancia aumenta con el tiempo de anodizado. La influencia de la densidad de corriente puede apreciarse mejor en los gráficos de Nyquist de las figuras 24 y 25, donde puede observarse un aumento en la impedancia con la densidad de corriente. Por lo tanto el aumento tanto de la densidad de corriente como del tiempo de anodizado, son benéficos para suministrar resistencia a la corrosión al sustrato.

Figura 29. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 300 s en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C diferentes densidades de corriente. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



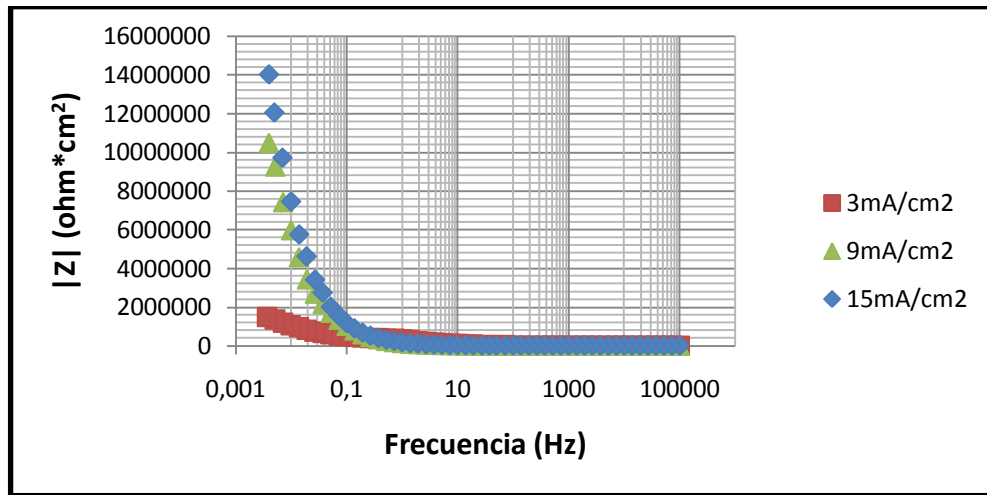
a)



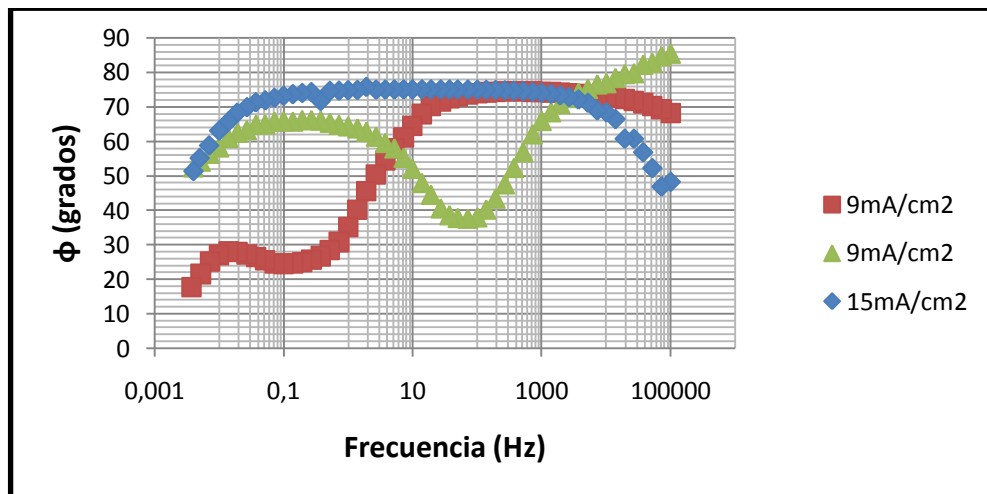
b)

Fuente: Autor.

Figura 30. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas por 600 segundos en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a diferentes densidades de corriente .a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



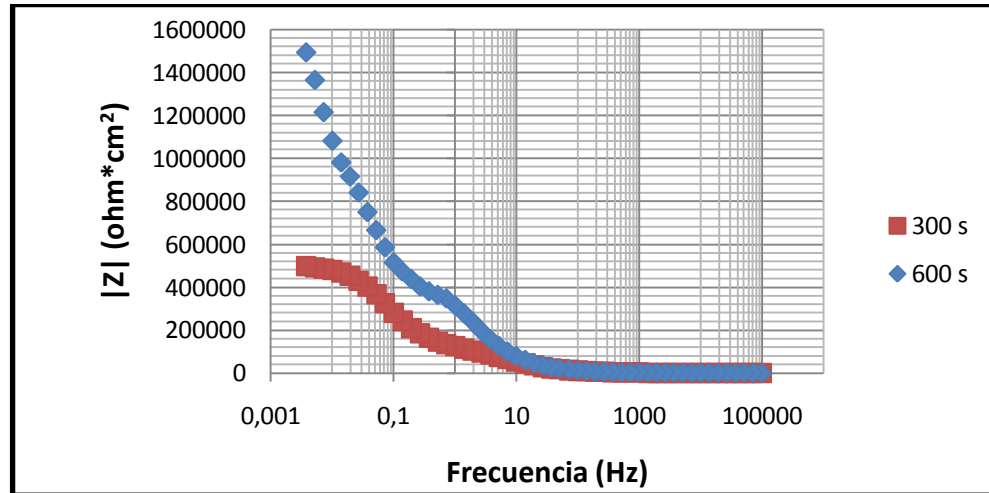
a)



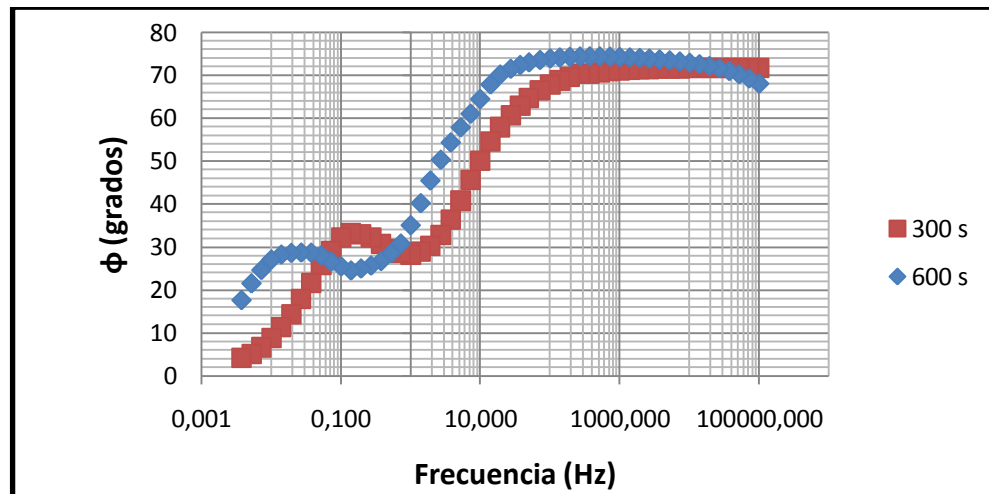
b)

Fuente: Autor.

Figura 31. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 3 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



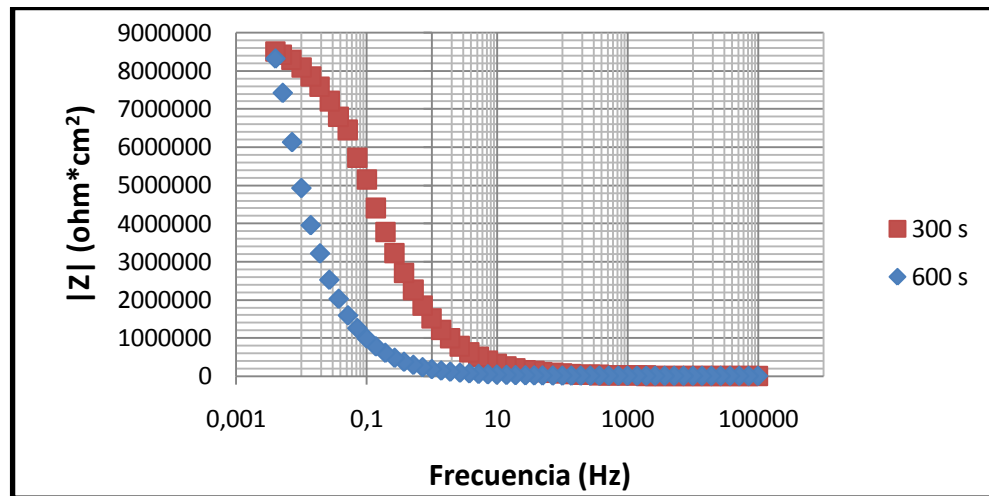
a)



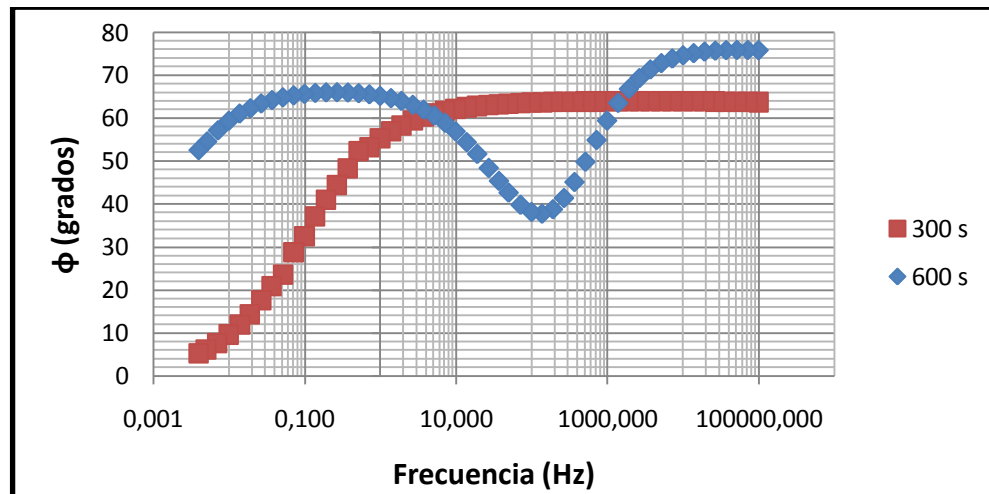
b)

Fuente: Autor.

Figura 32. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 9 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C por 300 y 600 s. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



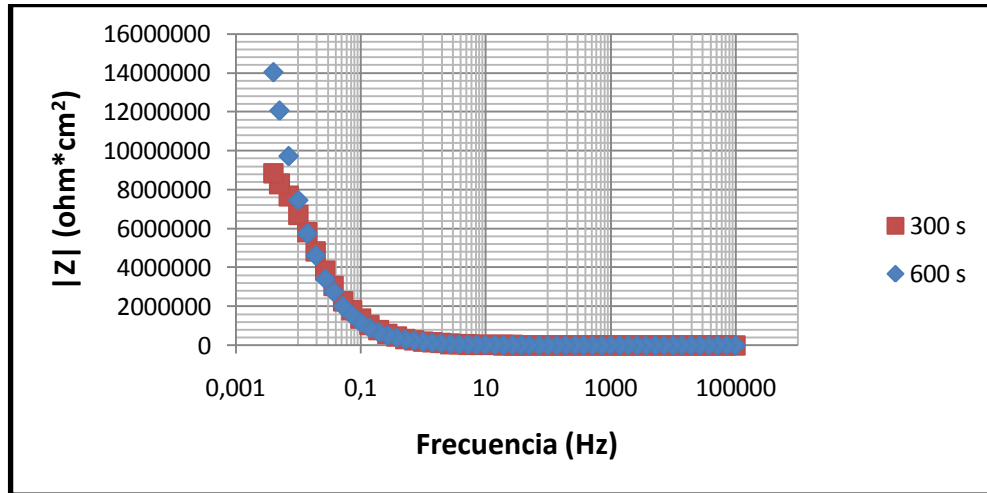
a)



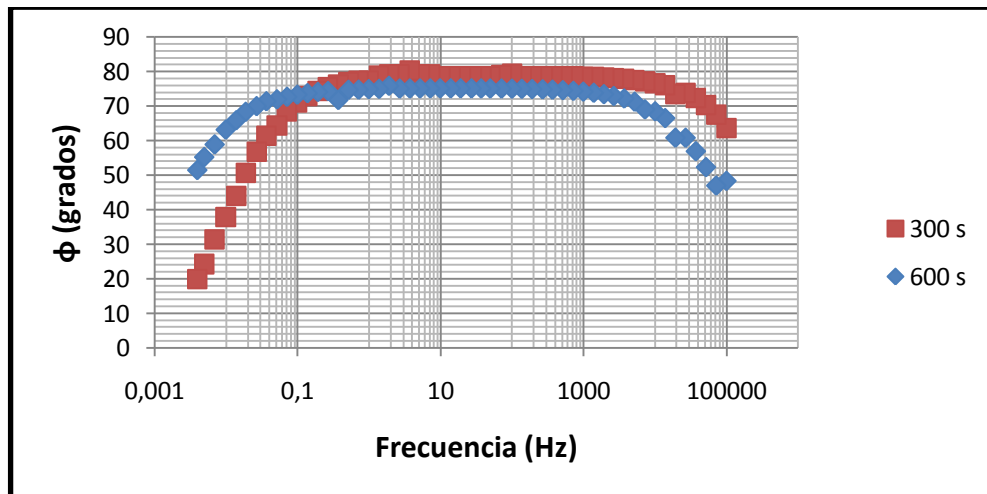
b)

Fuente: Autor.

Figura 33. Gráficos de Bode obtenidos para las muestras de aluminio de alta pureza anodizadas a 15 mA/cm^2 en una solución 0.25 M de CrO_3 a 40°C a 300 y 600 s. a) Módulo de impedancia y b) Ángulo de fase.



a)



b)

Fuente: Autor.

6.3.1. Circuitos equivalentes. La figura 34 muestra los circuitos equivalentes generales empleados para la simulación de los espectros obtenidos y su significado físico. En la muestra de aluminio electropulido, se utilizó un circuito simple compuesto de una resistencia con un elemento de fase constante. Estos dos componentes representan la resistencia a la polarización y la capacitancia generada por la doble capa eléctrica (Figura 34 (a)).⁴ El comportamiento ideal del espectro de impedancia electroquímica de un metal en solución acuosa corresponde a un semicírculo en el gráfico de Nyquist, representado por un circuito equivalente que consta de una combinación de resistencia y capacitancia en paralelo,⁴ para el aluminio electropulido, el gráfico de Nyquist mostrado en la figura 22, revela un semicírculo perfilado que concuerda mejor con un elemento de fase constante, sin embargo, el valor del exponente n es cercano a la unidad, lo que indica que el elemento de fase constante puede considerarse como un capacitor.

La impedancia de un elemento de fase constante puede considerarse de acuerdo a la ecuación:

$$Z = \frac{1}{C_0(j\omega)^n} \quad (20)$$

El comportamiento del elemento de fase constante puede igualar a un capacitor ideal cuando $n = 1$, o a un resistor cuando $n = 0$. Por lo tanto el valor de C_0 puede tomarse como la capacitancia de las películas. La desviación del comportamiento ideal puede deberse a irregularidades en la superficie o, posiblemente a la presencia de la película de óxido formada de manera natural.

Debido al comportamiento dieléctrico de las películas anódicas, la capacitancia de la doble capa eléctrica puede considerarse despreciable en los espectros de impedancia de las películas,²⁰ así el circuito equivalente que mejor representa los

resultados consta de dos combinaciones en paralelo de una resistencia y un elemento de fase constante (Figura 34). El gráfico de Nyquist de las muestras de aluminio anodizadas a 3 mA/cm² (Figura 26) presenta dos semicírculos consecutivos continuos, que podrían atribuirse a la región porosa y la región barrera de la película anódica.¹⁸ Cabe resaltar que en algunos casos como en las muestras anodizadas a 9 y 15 mA/cm², el gráfico de Nyquist sólo revela un semicírculo deprimido, esto podría explicarse por que, posiblemente existió una menor disolución de las películas debido a la formación de película por la salida de los iones Al³⁺. La tabla 11 resume los circuitos equivalentes empleados para simular cada experimento junto con los valores de sus elementos, y la tabla 12 muestra los valores de elementos de circuito obtenidos para la simulación de los espectros de impedancia electroquímica.

La convección para los elementos de circuito es:

$$R_s = \text{Resistencia del elecrolito } [\Omega * cm^2]$$

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

$$CPE_{barrera} - C_0 = \text{Capacitancia de la capa barrera } [F/cm^2]$$

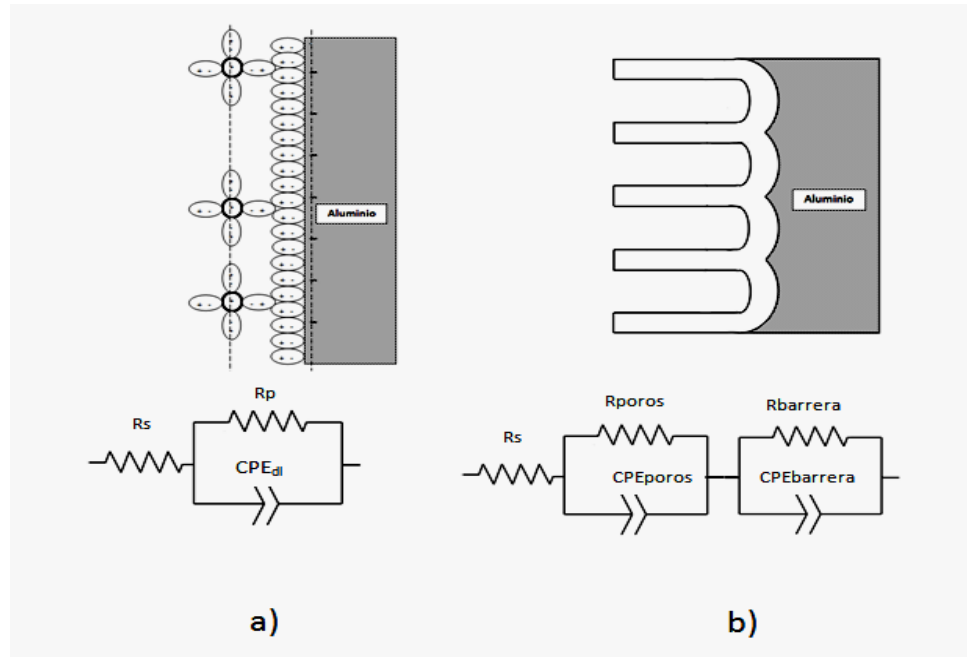
$$CPE_{barrera} - n = \text{exponente de impedancia capa barrera}$$

$$R_{poros} = \text{Resistencia de la capa porosa } [\Omega * cm^2]$$

$$CPE_{poros} - C_0 = \text{Capacitancia de la capa porosa } [F/cm^2]$$

$$CPE_{poros} - n = \text{exponente de impedancia capa porosa}$$

Figura 34. Circuitos equivalentes empleados para la simulación de los resultados experimentales de impedancia electroquímica. a) Aluminio de alta pureza electropulido y b) Aluminio anodizado en una solución 0.25 M CrO3 a 40 °C.



Fuente: Autor

Tabla 11. Circuitos equivalentes empleados para simularlos espectros experimentales de impedancia electroquímica para películas anódicas formadas en una solución 0.25 M CrO3 a 40 C a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado.

CIRCUITO	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo (s)
	3	300
	3	600
	9	600
	9	300
	15	300
	15	600

Fuente: Autor.

Tabla 12. Valores de elementos de circuito obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica junto con los porcentajes de error y los valores de chi cuadrado para las películas anódicas formadas en una solución 0.25 M CrO3 a 40 C a diferentes densidades de corriente y tiempos de anodizado.

EXPERIMENTO		ELEMENTOS DE CIRCUITO		% ERROR	CHI CUADRADO
Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo (s)				
3	300	R _s	0,3	0.4644	7.8507*10 ⁻⁵
		R _{poros}	114660	0.5271	
		CPE _{poros} - C ₀	5.8505*10 ⁻⁷	0.3286	
		CPE _{poros} - n	0.79616	0.0500	
		R _{barrera}	394170	0.4230	
		CPE _{barrera} - C ₀	5.8653*10 ⁻⁷	0.6076	
		CPE _{barrera} - n	0.85279	0.3931	
3	600	R _s	3.52	0.5236	8,4736*10 ⁻⁴
		R _{poros}	347700	1.3153	
		CPE _{poros} - C ₀	3.9352*10 ⁻⁷	1.2232	
		CPE _{poros} - n	0.8587	0.3387	
		R _{barrera}	1.5786*10 ⁻⁷	1.8584	
		CPE _{barrera} - C ₀	5.1354*10 ⁻⁷	1.9428	
		CPE _{barrera} - n	0.710933	0.5777	
9	300	R _s	1.8390	0.9722	8.6007*10 ⁻⁵
		R _{barrera}	8.9491*10 ⁶	0.2061	
		CPE _{barrera} - C ₀	1.4486*10 ⁻⁷	0.1780	
		CPE _{barrera} - n	0.7107	0.0330	
9	600	R _s	0.0004	0.5230	2.1884*10 ⁻⁹
		R _{poros}	7.8000*10 ³	0.0024	
		CPE _{poros} - C ₀	1.0058*10 ⁻⁷	0.0062	
		CPE _{poros} - n	0.8989	0.0006	
		R _{barrera}	3.7500*10 ⁷	0.0070	
		CPE _{barrera} - C ₀	1.3000*10 ⁻⁷	0.0006	
		CPE _{barrera} - n	0.75	0.0003	
15	300	R _s	2.0860	0.8260	3,477*10 ⁻⁴
		R _{barrera}	1.0008*10 ⁷	1.6053	
		CPE _{barrera} - C ₀	1.0399*10 ⁻⁷	0.6571	
		CPE _{barrera} - n	0.8751	0.1047	

Tabla 12. (Continuación)

EXPERIMENTO		ELEMENTOS DE CIRCUITO		% ERROR	CHI CUADRADO
Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo (s)				
15	600	R _s	9.5290	1.8266	7,8732*10 ⁻⁴
		R _{barrera}	3.4335*10 ⁻⁷	2.7282	
		CPE _{barrera} - C ₀	1.0334*10 ⁻⁷	0.4283	
		CPE _{barrera} - n	0.8332	0.0637	
Blanco		R _s	26.7700	0.7825	3,8498*10 ⁻³
		R _p	5,5623*10 ⁵	0.9082	
		CPE _{dl} - C ₀	4.5912*10 ⁻⁶	0.7480	
		CPE _{dl} - n	0.9460	0.1449	

Fuente: Autor.

6.3.2. Cálculo de espesores de la capa barrera. Para el cálculo de espesores de las películas formadas a 300 y 600 s, pueden tomarse los valores de C₀ obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica como los valores de capacitancia por unidad de área que, de acuerdo con el significado físico del circuito equivalente, representan las capacitancias de las películas anódicas. Las películas anódicas pueden considerarse como un condensador de placas paralelas con un dieléctrico en su interior. La capacitancia por unidad de área del sistema es:

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon}{A} = \frac{\kappa\epsilon_0}{d} \quad (21)$$

En donde ϵ es la permisividad de la película anódica ϵ_0 es la permisividad en el vacío (8.85*10⁻¹² F/m)²⁰ y κ es la constante dieléctrica del material anódico (8.5),²⁷

A es el área anodizada, y d es el espesor de la película. Reagrupando se obtiene una expresión para el espesor de la película:

$$d = \frac{Ak\epsilon_0}{C} \quad (22)$$

El cálculo de espesores de acuerdo con la ecuación (22) es válido únicamente para la capa barrera de las películas anódicas ya que la sección porosa presenta problemas que se atribuyen a el corto circuito que se genera debido a la hidratación de los poros.⁵ Los valores de espesores calculados con la ecuación (22), se resumen en la tabla 13, para las muestras anodizadas por 300 y 600 segundos. El anexo A, muestra con detalle el cálculo de espesores por medio de la ecuación (22).

Tabla 13. Valores de espesores calculados a partir de capacitancias, para las películas formadas a 3, 9 y 15 mA/cm², por tiempos de anodizado de 300 y 600s.

Densidad de corriente (mA/cm²)	Tiempo de Anodizado (s)	Espesor de la capa barrera (nm)
3	300	12.82
	600	14.64
9	300	51.92
	600	57.86
15	300	72.33
	600	72.79

Fuente: Autor.

Puede observarse que la capa barrera calculada para los dos tiempos de anodizado presenta un valor similar. Es decir y de acuerdo a las curvas voltaje/tiempo, la variación del espesor de la capa barrera con el tiempo de anodizado es muy poca. La capa barrera presenta un espesor de aproximadamente 13, 55 y 72 nm para las muestras anodizadas a 3, 9 y 15 mA/cm² respectivamente. La capa barrera presenta un valor considerablemente más alto para las muestras anodizadas a 9 y 15 mA/cm², lo cual coincide con lo observado en las curvas voltaje/tiempo, en donde se alcanza un valor máximo de voltaje en la región lineal de 125 y 135 V respectivamente. Los resultados indican que al aumentar la densidad de corriente aumenta el espesor de la capa barrera de las películas anódicas producidas en ácido crómico.

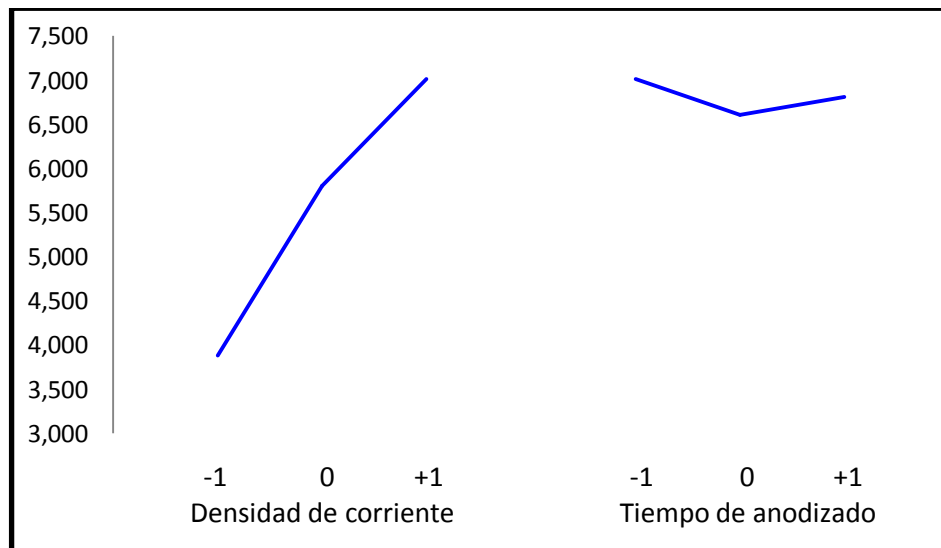
La formación de las películas anódicas porosas por disolución asistida por el campo eléctrico, se presenta debido a que se alcanza la densidad de corriente crítica, en la cual el número de transporte catiónico (que es la relación entre el espesor de la película formada por la salidas de los iones Al³⁺ y el espesor total) es cero, debido a que los iones Al³⁺ migran hacia la solución por la acción del campo eléctrico. Esto permite que se generen embrio poros por disolución del material anódico en sitios preferenciales, posteriormente cuando el voltaje no cambia con el tiempo, la disolución asistida por el campo eléctrico se balancea con la formación de película en la interface metal/óxido por el ingreso de los iones O²⁻. En trabajos reportados por otros autores, se ha encontrado que la formación de las películas anódicas se debe principalmente a la disolución asistida por el campo eléctrico en el anodizado de aluminio de alta pureza a 3mA/cm² en solución 0.25 M de ácido crómico,¹¹ Los valores de la pendiente y el voltaje de estabilización de las curvas respuesta voltaje/tiempo reportadas,¹¹ revelan valores de de 0.3 V/s, y 27 V respectivamente. Teniendo en cuenta que los valores obtenidos son muy cercanos a los reportados, podría decirse que el principal mecanismo de formación de las películas es por disolución asistida por el campo eléctrico.

6.4. EFECTOS PRINCIPAL Y DE INTERACCIÓN DE LAS VARIABLES

Las figuras 35 y 36 muestran el efecto de variable principal y de interacción respectivamente, para la densidad de corriente y el tiempo de anodizado. Puede observarse que la variable densidad de corriente tiene una influencia mayor en el espesor de las películas al observar la figura 35, un cambio en la densidad de corriente de modifica en mayor manera la variable de respuesta.

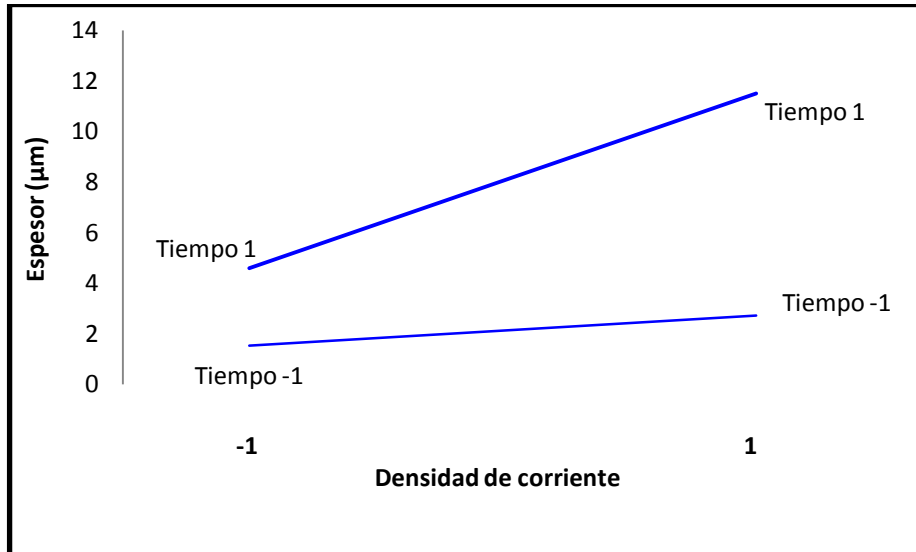
En la Figura 36 puede verse que si hay interacción, debido a que el efecto del incremento de la densidad de corriente en el espesor de las películas es diferente dependiendo del nivel del tiempo. En general puede verse que el incremento en la densidad de corriente es mucho más significativo que el incremento en el tiempo de anodizado.

Figura 35. Diagrama de efectos principales para las variables densidad de corriente y tiempo de anodizado.



Fuente: Autor.

Figura 36. Diagrama de interacción entre las variables densidad de corriente y tiempo de anodizado.



Fuente: Autor.

7. CONCLUSIONES

- El comportamiento de respuesta voltaje/tiempo para el anodizado de las muestras de aluminio de alta pureza a 3mA/cm^2 es muy similar a la respuesta característica de películas porosas, además los espectros de impedancia electroquímica revelan dos secciones bien definidas, que podrían atribuirse a la sección porosa y barrera de las películas, por lo que posiblemente las películas formadas a esta densidad de corriente son porosas.
- Los valores relativamente bajos de eficiencia, calculados para las películas formadas a 9 y 15 mA/cm^2 podrían explicarse porque posiblemente existió pérdidas de corriente por evolución de oxígeno o por efectos de calentamiento locales.
- De acuerdo al cálculo de espesores con los valores de capacitancia por unidad de área obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica, se encontró que el espesor de la capa barrera de las películas anódicas, depende principalmente de la densidad de corriente con muy poca influencia del tiempo de anodizado.
- Teniendo en cuenta los planteamientos teóricos y los resultados obtenidos en las curvas voltaje/tiempo, podría decirse que el mecanismo de formación de las películas fue principalmente por disolución de la película, ya que la pendiente y el voltaje de estabilización de la respuesta voltaje tiempo está en concordancia con las características observadas en las referencias bibliográficas para este mecanismo de formación.

- Los espesores de la sección barrera de las películas formadas a 9 y 15 mA/cm², presentaron valores similares, lo cual está en concordancia con lo observado en las curvas voltaje/tiempo, en las cuales el voltaje de estabilización para estas dos condiciones es similar.
- Al observar los gráficos de Bode en frecuencias medias, que es donde se evalúa la transferencia de carga, se observa un aumento en el módulo de impedancia con respecto al aluminio electropulido. Por lo tanto, el comportamiento de impedancia electroquímica de las películas anódicas es ampliamente resistivo, puede concluirse que las películas ofrecen protección óptima al sustrato.
- Pudo establecerse un modelo matemático de acuerdo con los espesores determinados por microscopía óptica para la predicción de los espesores de las películas en función de la densidad de corriente y el tiempo de anodizado dentro del rango de los niveles de las variables seleccionadas:

$$d = ((3.778 * 10^{-6})i^2 + (3.45 * 10^{-5})i + 7.055 * 10^{-4})t$$

En donde d es el espesor de las películas en μm , i es la densidad de corriente en mA/cm² y t es el tiempo de anodizado en segundos.

8. RECOMENDACIONES

- Estudiar la morfología de las películas anódicas formadas en ácido crómico por microscopía electrónica de barrido (SEM) o electrónica de transmisión (TEM). Atendiendo a que las dimensiones de los poros y el espesor de la capa barrera están en el orden de los nanómetros.
- Realizar estudios de composición por técnicas de espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES) o espectroscopia de iones retrodispersados de Rutherford (RBS), para evaluar el posible efecto de las especies incorporadas desde el electrolito.
- Realizar anodizado densidades de corriente más bajas para evaluar de una mejor manera el efecto de la densidad de corriente en la formación de las películas anódicas porosas.
- Realizar pruebas de impedancia electroquímica para muestras anodizadas únicamente hasta la parte lineal de la curva voltaje/tiempo para asegurarse de evaluar la sección barrera de la película.

BIBLIOGRAFIA

1. ALUMINUM ANODIZERS COUNCIL, Anodizing Reference Guide, Test Methods For Type I Anodized Aluminium, AAC Publications, 2006.
2. BUZZARD, R. W. J. Anodizing of aluminum alloys in chromic acid solutions of different concentrations, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 18 (1937) 251.
3. CABRERA, N. and MOTT, N. F., Theory of the oxidation of metals, Reports on Progress in Physics, 1985. 163.
4. COTTIS, Robert and TURGOOSE, Stephen, Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy, NACE International, 1999.
5. DE LAET, J., TERRYN, H, and VEREECKEN, J., The use of impedance spectroscopy and reflection spectroscopy to study modified aluminum surfaces, Electrochimica Acta, 1995, 95, 4686.
6. DELL'OCA, C. J. and YOUNG, L., Ellipsometry of non-uniform anodic oxide films, Surface Science, 1969, 16, 331.
7. DEWALD, J. F., A Theory of the Kinetics of Formation of Anode Films at High Fields, Journal of the electrochemical society, 1955, 102, 1.

8. DI, Ma, LI, Shuying and LIANG, Chengao, Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions, *Corrosion Science*, 2009, 51, 713.
9. GARCIA VERGARA, Sandra Judith., Effect of alloy enrichment on the surface properties of aluminum alloys, Ph. D Thesis, Manchester, University of Manchester, 2004.
10. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, A flow model of porous anodic film growth on aluminium, *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 2
11. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium, *Surface and interface analysis*, 2007, 39, 860.
12. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte, *Thin solid films*, 2007, 515, 5418.
13. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, Growth of porous anodic films on sputtering-deposited aluminium incorporating Al–Hf alloy nanolayers, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 3662.
14. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, Optimized observation of tungsten tracers for investigation of formation of porous anodic alumina, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 6403.

15. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, Pore development in anodic alumina in sulphuric acid and borax electrolytes, *Corrosion science*, 2007, 49, 3696.
16. GARCIA VERGARA, S. J., *et al*, Stress generated porosity in anodic alumina formed in sulphuric acid electrolyte, *Corrosion Science*, 2007, 49, 3772.
17. HOAR, T. P y MOTT, N. F, A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium, *Journal of physics and chemistry of solids*, 1959, 9, 2, 97.
18. HUANG, Yuelong, ESRA, Kus and MANSFELD, Florian, Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminium samples using electrochemical impedance spectroscopy, En: Annual Graduate Student Research Symposium (3;26, October 2007: Los Angeles, California). Student research symposium, Los Ángeles, University of Southern California, 2007.
19. LI, A. P, *et al*, Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self - organisation in anodic alumina, *Journal of applied Physics*, 1998, 84, 6023.
20. LU, Q. *et al*, Dielectric properties of anodic films formed on sputtering - deposited tantalum in phosphoric acid solution, *Thin Solid Films*, 2003, 429, 238.
21. MATYKINA, E, *et al*, Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using ¹⁸O tracer, *Corrosion science*, 2010, 52, 3.

22. McTAGGART, W. J., The electrolytic and chemical polishing of metals, Pergamon press, London, 1956.
23. MONTERO MORENO, J. M. SARRET, M. y MÜLLER, C., Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing, Surface and Coatings Technology, 2007, 201.
24. MOTT, N. F., On the oxidation of silicon, Philosophical magazine, Part B, 1987, 55, 2.
25. POURBAIX, Marcel, Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, NACE, Houston, 1974.
26. SATO, N., A theory for breakdown of anodic oxide films on metals Electrochimica Acta, 1971, 16 1683.
27. SHEASBY, P. G y PINNER, R., The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, ASM International, Finishing Publications Ltd, United States 2001.
28. SHIMIZU, K, *et al.* Direct observations of ion-implanted xenon marker layers in anodic barrier films on aluminium, Thin solid films, 88, 3
29. SIEJKA J., y ORTEGA C. J., An O¹⁸ study of field-assisted pore formation in compact oxide films on aluminium Journal of Electrochemical Society, 1977, 124, 883.

30. SURGANOV, V. F., MOZALEV, A. M. y MOZALEVA, I. I., Rate of electrochemical aluminum anodizing and volume growth of anode oxide in orthophosphoric acid solutions, Russian Journal of Applied Chemistry, 1997, 70, 254.
31. THOMPSON, G. E., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films. 1997. 297.
32. THOMPSON, G. E. y WOOD, G. C., Porous anodic film formation on aluminium, Nature, 1981, 290, 230.
33. VERWEY, E. J. W., Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields, The formation of the anodic oxide film on aluminium, Physica, 1935, 2, 1.
34. VRUBLEVSKY, I, *et al*, Study of the chemical dissolution of the barrier oxide layer of porous alumina films formed in oxalic acid using a re-anodizing technique, Applied Surface Science, 2004, 236, 270.
35. WANG Mei - Hui and HEBERT, Kurt. R, Metal and Oxygen Ion Transport during Ionic Conduction in Amorphous Anodic Oxide Films, Journal of the electrochemical society, 1999, 146, 10.
36. XU, Y, *et al*. Anion incorporation and migration during barrier film formation on aluminium, Corrosion Science, 1987, 95.

37. YOUNG, L., Condenser pressure as an explanation of field dependent tafel slopes of high field ionic conduction of anodic tantalum pentoxide films, *Journal of the Electrochemical Society*, 1963, 110, 589.
38. -----., Kinetics of formation of anodic oxide films on zirconium, *Transactions of the Faraday Society*, 1959, 55, 632.
39. PATERMARAKIS, G, *et al*, Oxide density distribution across the barrier layer during the steady state growth of porous anodic alumina films..., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12,1831.

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO 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 así:

$$\frac{C}{A} = \frac{\gamma \epsilon}{A} = \frac{\gamma \kappa \epsilon_0}{d} \quad (\mathbf{A1})$$

$$d = \frac{A \kappa \epsilon_0}{C} \quad (\mathbf{A2})$$

Por lo tanto, los espesores de las películas se obtienen reemplazando los valores de capacitancia por unidad de área obtenidos en la simulación de los espectros de impedancia electroquímica, y las constantes κ y ϵ_0 . Por ejemplo para la película formada a 3 mA/cm² por 300 segundos se obtuvo una capacitancia por unidad de área de 5.8653*10⁻⁷ F/cm². Así el valor del espesor será:

$$d = \frac{A \kappa \epsilon_0}{C} = \frac{(8.5) * (8.85 * 10^{-14} F/cm)}{5.8653 * 10^{-7} (F/cm^2)} = 1.2825 * 10^{-6} cm$$

$$d = 1.2825 * 10^{-8} m = 0.012825 \mu m$$

ANEXO B. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica en la cual se aplica a un electrodo una señal de voltaje o corriente alternante y se mide la respuesta correspondiente. La relación entre el voltaje aplicado y la corriente de respuesta se conoce como impedancia. Cuando se aplica una señal de voltaje alternante con el tiempo de acuerdo con la ecuación (B1):

$$V = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\mathbf{B1})$$

Se produce una respuesta de corriente que está desfasada con respecto al voltaje:

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (\mathbf{B2})$$

La relación entre el voltaje aplicado y la corriente respuesta se conoce como impedancia y depende del sistema en estudio. Cabe resaltar que esta relación no es única porque depende de la frecuencia. Existen dos maneras de expresar la relación entre el voltaje y la corriente, una de las más conocidas es el gráfico de Nyquist, en el cual se grafican las componentes en fase y desfasada de la corriente respuesta con respecto al voltaje. La corriente respuesta puede expresarse:

$$I = I_0 \cos \phi [\text{sen}(\omega t)] + I_0 \text{sen}(\phi) [\cos(\omega t)] \quad (\mathbf{B3})$$

En donde $I_0 \cos \Phi$ es la componente en fase e $I_0 \sin \Phi$, es la componente desfasada 90 grados con respecto al voltaje. Si graficamos $I_0 \cos \Phi / V_0$ en función de $I_0 \sin \Phi / V_0$, para cada frecuencia, obtenemos el gráfico de Nyquist de admitancia (Y). Puede hacerse la notación de números complejos para la admitancia e impedancia y tratarlas como tal así:

$$Y' = \frac{I_0 \cos \phi}{V_0} \rightarrow \text{componente en fase} \quad (\mathbf{B4})$$

$$Y'' = \frac{I_0 \sin \phi}{V_0} \rightarrow \text{componente desfasada } 90^\circ \quad (\mathbf{B5})$$

$$Y = \frac{I_0 \cos \phi}{V_0} + j \frac{I_0 \sin \phi}{V_0} \quad (\mathbf{B6})$$

$$Y = Y' + jY'' \quad (\mathbf{B7})$$

En donde j hace referencia a la componente desfasada 90 grados. La impedancia es la relación entre el voltaje y la corriente V/I:

$$Z = \frac{V}{I} = Z' + jZ'' \quad (\mathbf{B8})$$

Si se grafica en un plano la componente imaginaria en función de la componente real para cada frecuencia, se obtiene el gráfico de Nyquist.

Otra forma de expresar la impedancia es a través del gráfico de Bode, el cual se tiene en cuenta el módulo de impedancia $|Z| = V_0 / I_0$ y el ángulo de fase Φ , en función del logaritmo de la frecuencia.

Las relaciones entre las componentes real, imaginaria, módulo de impedancia y ángulo de fase están dadas por:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (\mathbf{B9})$$

$$\tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (\mathbf{B10})$$

$$Z' = |Z|\cos\phi \quad (\mathbf{B11})$$

$$Z'' = |Z|\sin\phi \quad (\mathbf{B12})$$

Como la respuesta de la corriente depende del sistema de estudio, la impedancia es característica del sistema. Una de las maneras de interpretar los resultados obtenidos es mediante circuitos equivalentes, que representen adecuadamente el sistema estudiado y proporcionen la misma respuesta a todas las frecuencias. Para las películas anódicas por ejemplo, los elementos de circuito representan sus características físicas. Para la obtención de información referente a las características físicas como capacitancia y resistencia de las películas anódicas se requiere una adecuada selección del rango de frecuencias y la amplitud del voltaje a utilizar.

Una consideración del rango adecuado de frecuencias puede estimarse considerando el grafico de Nyquist y la necesidad de que la componente imaginaria Z'' alcance el valor de cero tanto a altas como a bajas frecuencias. La selección de la frecuencia mínima tiene un efecto significativo sobre el tiempo requerido para completar un espectro. A medida que la frecuencia mínima disminuye, el tiempo del experimento aumenta. La frecuencia mínima para obtener información útil en el espectro, es inversamente proporcional a la resistencia de las películas.