



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas



“NANOESTRUCTURACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ÓXIDO DE
ALUMINIO POR MEDIO DE ANODIZACIÓN Y
ELECTROPULIDO”

TESIS

que para obtener el título de

LICENCIADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

Presenta

Arlette Casasanero Meléndez

Director de Tesis

Dr. Jorge R. Aguilar Hernández

México D. F., diciembre 2009.

Esta tesis la dedico a:

Mis padres Estela y Evaristo

Mis hermanas Odette, Selma y Brenda

Mi gran maestra Paula

Mi familia

Agradecimientos

Gracias al Ser Supremo por la vida y las gracias otorgadas.

Gracias eternas a mis padres Estela Meléndez Sánchez y Evaristo Casasanero Pineda por el apoyo y comprensión que me han brindado a lo largo de esta existencia. Les debo más que mi vida.

Gracias a mi asesor, Dr. Jorge R. Aguilar Hernández y a la M. en C. Hilda M. Alfaro López, por sus enseñanzas, su amistad, paciencia y apoyo para realizar este trabajo.

Gracias al Dr. Arturo García Bórquez, que tan amablemente me apoyo con las imágenes de MEB.

Gracias a la Dra. M. de los Ángeles Hernández Pérez, al Ing. Benito Ortega Nájera y a Esteban Basurto Cazares por su apoyo técnico, sin el cual no hubiera sido posible este trabajo.

Gracias a mis sinodales, sus correcciones y sugerencias enriquecieron esta tesis.

Gracias a los que han partido, sus enseñanzas perduran y han influenciado mi vida.

Gracias a mi familia y amigos, ustedes son una parte importante de lo que soy y me ayudan a seguir adelante

Gracias a los seres que me acompañaron y acompañan en esta jornada, por su compañía, guía y enseñanzas.

Abreviaturas / Nomenclaturas / Símbolos

Å	ångström, angstrom
<i>Ar</i>	Argón
<i>Al</i>	Aluminio
Al_2O_3	Óxido de aluminio, Alúmina
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
<i>Ca</i>	Calcio
cm	centímetro
<i>Cu</i>	Cobre
e^-	Electrón
<i>fcc</i>	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
<i>Fe</i>	Hierro
(g)	Gas
H^+	Ión hidronio
H_2	Hidrógeno
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Ácido dicrómico
H_2O	Agua
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
<i>HCl</i>	Ácido clorhídrico
HClO_4	Ácido perclórico
<i>K</i>	Potasio
(l)	Líquido
<i>M</i>	Metal
M15	Muestra sometida a doble anodización aplicando 15 volts, procedimiento I.
M16	Muestra sometida a doble anodización aplicando 16 volts, procedimiento I.
M17	Muestra sometida a doble anodización aplicando 17 volts, procedimiento I.
<i>Mg</i>	Magnesio
<i>Mn</i>	Manganeso

M-C	Muestra control, sin tratamientos térmicos ni electroquímicos, procedimiento III
M-E	Muestra sometida a electropulido, procedimiento III
M-EA	Muestra sometida a electropulido y anodización, procedimiento III.
M-EAR	Muestra sometida a electropulido, anodización y remoción de óxido, procedimiento III.
M-EARA	Muestra sometida a electropulido, primera anodización, remoción de óxido y segunda anodización, procedimiento III.
M-EARE	Muestra sometida a primer electropulido, anodización, remoción de óxido y segundo electropulido, procedimiento III.
M-SE	Muestra sometida a segundo electropulido, procedimiento II.
MEB	Microscopio electrónico de barrido, Microscopía Electrónica de Barrido
mm	milímetro
μm	micrómetro o micra
M^{n+}	Ión metálico o catión
MSE	Muestra sometida a doble electropulido (procedimiento II).
N_2	Nitrógeno
Na	Sodio
$NaOH$	Hidróxido de sodio
nm	nanómetro
O_2	Oxígeno
Pt	Platino
(s)	Sólido
Si	Silicio
$S1$	Solución 1: Mezcla 1:4 de $HClO_4$ y C_2H_5OH .
$S2$	Solución 2: Solución de H_2SO_4 , 20% en peso.
$S3$	Solución 3: Mezcla de H_3PO_4 6% en peso y $H_2Cr_2O_7$ 1.8% en peso
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
<i>u.m.a</i>	Unidades de masa atómica
Zn	Zinc

Índice

Abreviaturas / Nomenclaturas / Símbolos	i
Índice	iii
<i>Índice de figuras.....</i>	<i>v</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>vii</i>
Resumen.....	viii
Objetivo y Justificación	ix
Introducción	1
Capítulo I Propiedades, Características y Aplicaciones del Aluminio.....	3
<i>Características electrónicas.....</i>	<i>3</i>
<i>Propiedades físicas</i>	<i>3</i>
<i>Propiedades mecánicas.....</i>	<i>4</i>
<i>Propiedades químicas</i>	<i>4</i>
<i>Usos y aplicaciones.....</i>	<i>4</i>
Capítulo II Fundamentos Teóricos.....	6
<i>Conceptos de estructura cristalina</i>	<i>6</i>
<i>Corrosión electroquímica</i>	<i>6</i>
<i>Alúmina tipo barrera y tipo porosa</i>	<i>9</i>
<i>Etapas del procedimiento de doble anodización</i>	<i>10</i>
<i>Modelamiento de formación de alúmina porosa en aluminio</i>	<i>12</i>
<i>Microscopio electrónico de barrido.....</i>	<i>14</i>
Capítulo III Desarrollo Experimental.....	16
<i>Procedimiento I.....</i>	<i>17</i>
<i>Procedimiento II.....</i>	<i>18</i>
<i>Procedimiento III</i>	<i>19</i>
Capítulo IV Resultados Experimentales, Análisis y Discusión	22
<i>Procedimiento I.....</i>	<i>22</i>
<i>Procedimiento II.....</i>	<i>28</i>
<i>Procedimiento III</i>	<i>32</i>

Capítulo V Conclusiones	49
Trabajos Futuros	51
Bibliografía y Referencias	52

Índice de figuras

Figura 1. Representación de la estructura cristalina del Aluminio..	3
Figura 2. Dibujo esquemático de la estructura cristalina..	6
Figura 3. Componentes de una celda electroquímica.	7
Figura 4. Diagrama esquemático de las reacciones electroquímicas y el movimiento iónico involucrado durante la corrosión electroquímica (anodización) del aluminio.....	9
Figura 5. Tipos de alúmina que se pueden formar sobre el aluminio.	10
Figura 6. Diagrama esquemático de la cinética de formación del óxido poroso en aluminio y de cada una de las etapas de la formación de poros.....	13
Figura 7. Esquema de los procesos involucrados en la formación del óxido de aluminio poroso.....	14
Figura 8. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (MEB).	15
Figura 9. Diagrama esquemático de la celda de anodización/electropulido junto con una fotografía del montaje Experimental.....	17
Figura 10. Imagen de MEB de la muestra M17 con una magnificación de 50x.....	22
Figura 11. Imagen de MEB de la muestra M17 con una magnificación de 2000x.....	23
Figura 12. Imagen de MEB de la muestra M17 con una magnificación de 2000x.....	23
Figura 13. Imagen de MEB de la muestra M16 con una magnificación de 75x.....	24
Figura 14. Imagen de MEB de la muestra M16 con una magnificación de 1000x.....	24
Figura 15. Imagen de MEB de la muestra M16 con una magnificación de 128000x.....	25
Figura 16. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 50x.....	26
Figura 17. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 5000x.....	26
Figura 18. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 20000x.....	27
Figura 19. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 80000x.....	27
Figura 20. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 160000x.....	28
Figura 21. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 36x.....	29
Figura 22. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 313x.....	29
Figura 23. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 40000x.....	30
Figura 24. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 5000x.....	30

Figura 25. Imágenes de MEB de la muestra M-SE con magnificaciones de $20000x$ (a) y de $40000x$ (b).	31
Figura 26. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de $50x$	32
Figura 27. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de $2000x$	33
Figura 28. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de $16000x$	33
Figura 29. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de $20000x$	34
Figura 30. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de $50x$	35
Figura 31. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de $2000x$	35
Figura 32. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de $16000x$	36
Figura 33. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de $64000x$	36
Figura 34. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de $50x$	37
Figura 35. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de $2000x$	37
Figura 36. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de $16000x$	38
Figura 37. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una amplificación de $64000x$	38
Figura 38. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de $128000x$	39
Figura 39. Imagen de MEB de la muestra M-EAR con una magnificación de $50x$	40
Figura 40. Imagen de MEB de la muestra M-EAR con una magnificación de $2000x$	40
Figura 41. Imágenes de MEB de la muestra M-EAR con magnificaciones de $8000x$ (a) y $16000x$ (b).	41
Figura 42. Imagen de MEB de la muestra M-EAR con una magnificación de $32000x$	42
Figura 43. Imagen de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de $50x$	43
Figura 44. Imagen de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de $2000x$	43
Figura 45. Imágenes de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de $8000x$ (a) y $16000x$ (b).	44
Figura 46. Imagen de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de $64000x$	45
Figura 47. Imagen de MEB de la muestra M-EARE con una magnificación de $50x$	46
Figura 48. Imagen de MEB de la muestra M-EARE con una magnificación de $2000x$	46
Figura 49. Imágenes de MEB de la muestra M-EARE con magnificaciones de $8000x$ (a) y $16000x$ (b).	47
Figura 50. Imagen de MEB de la muestra M-EARE con una magnificación de $64000x$	48

Índice de tablas

Tabla I. Algunas de las propiedades físicas y químicas del aluminio.....	5
Tabla II. Condiciones de procesamiento para cada etapa del proceso de formación de poros en aluminio. Procedimiento I.....	18
Tabla III. Condiciones de procesamiento para cada etapa del proceso de formación de poros en aluminio. Procedimiento II.....	19
Tabla IV. Condiciones de procesamiento para etapas paso a paso del proceso de formación de poros en aluminio. Procedimiento III.....	21

Resumen

El aluminio es un metal que posee una gama amplia de aplicaciones, entre ellas está la fabricación de membranas porosas de tamaño nanométrico de óxido de aluminio (conocido también como alúmina, Al_2O_3), cuyas aplicaciones tecnológicas aumentan cada día.

El propósito de este trabajo es el de desarrollar un procedimiento para la obtención de membranas de alúmina porosa, con un arreglo ordenado, a partir de láminas de aluminio, para su posible utilización en la formación de partículas y filamentos semiconductores.

La obtención de la alúmina a partir de láminas de aluminio de alta pureza (99.9999%), fue a través del procedimiento de doble anodización, previo tratamiento térmico y electropulido en una mezcla de ácido perclórico ($HClO_4$) y etanol (C_2H_5OH). Las anodizaciones se llevaron a cabo en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4), y entre cada una de las etapas, el óxido formado se removió en una mezcla de ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido dicrómico ($H_2Cr_2O_7$). Como procedimiento alternativo, se propuso un tratamiento con doble electropulido, que consistió en sustituir la anodización final por un electropulido en una mezcla de ácido perclórico ($HClO_4$) y etanol (C_2H_5OH).

La formación de poros de tamaño nanométrico, en muestras preparadas por procedimientos diferentes, se observó a través de microscopía electrónica de barrido (MEB). También se observó que el ordenamiento de poros fue mínimo en la muestra preparada con el procedimiento de doble anodización. Realizando un tercer procedimiento se analizó cada etapa de la formación de poros, lográndose mejoría en el arreglo de poros formados a través del procedimiento de doble anodización, así como los obtenidos mediante el de doble electropulido.

Objetivo y Justificación

Objetivo

El crecimiento de membranas de óxido de aluminio con un arreglo ordenado de poros de tamaño nanométrico sobre láminas delgadas de aluminio atacadas electroquímicamente.

Justificación

Las membranas de óxido de aluminio tienen una gran aplicación tecnológica en la fabricación de nanodispositivos. Se plantea a futuro el uso de estas membranas, como matriz para hacer depósitos de semiconductores del grupo II – VI, u otros.

Introducción

La preparación por anodización de membranas de óxido de aluminio (*alúmina*, Al_2O_3) como un arreglo ordenado de poros de tamaño nanométrico, se ha estudiado ya desde hace varios años [1,3]. Estas estructuras han atraído gran interés debido a la formación ordenada y alta densidad de poros, así como sus propiedades eléctricas y magnéticas [1]. Por otra parte, cuando los poros así formados son llenados con metales o semiconductores; estas estructuras pueden utilizarse en dispositivos electrónicos y electro-ópticos [1,2]. Otra de las potenciales aplicaciones corresponde a la fabricación de nanoalambres y/o nanotubos, con dimensiones controladas, tanto de metales como de semiconductores, donde las membranas de aluminio sirven como matriz o soporte [1]. Generalmente la alúmina porosa se prepara por el método de doble anodización, debido a que una sola anodización resulta en un arreglo irregular de poros [2]. Durante el método de anodización, el electrolito pueden ser cualquier ácido con baja concentración, tales como ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido bórico o ácido fosfórico; el voltaje se aplica dependiendo de la concentración de iones de H^+ (hidronio) [1,2]. El proceso de formación de las matrices de alúmina por anodización es relativamente simple y da como resultado una alta densidad de poros paralelos. El rango de diámetros de los poros formados por este método es de *10 a 300 nm*, y es controlable por medio de las condiciones de anodización.

El entendimiento detallado de las estructuras de la alúmina porosa se debió en buena medida al desarrollo de la microscopía electrónica. En 1953, Keller y sus colaboradores definieron un modelo de alúmina porosa como una estructura hexagonal estrechamente empacada tipo duplex (semejante a un panal de abeja) [3], por estar constituida por dos capas: una porosa y una barrera. Ellos también demostraron la relación entre un potencial aplicado y las características geométricas de las estructuras porosas hexagonales (diámetro, profundidad y distancia entre poros). Este modelo sirvió como base para otros estudios que se orientaron a un mejor entendimiento de las propiedades físicas y químicas de la alúmina porosa.

Desde 1959 diversos grupos han realizado esfuerzos por modelar teóricamente la formación del óxido poroso. La formación de poros en la barrera de óxido se atribuyó a un mecanismo de inestabilidad en términos de fenómenos relacionados con el campo eléctrico. El modelo teórico es análogo al propuesto para la formación de silicio poroso [3]. A partir de 1968 los modelos teóricos de la formación de las capas porosas y de barrera comenzaron a describirse

en detalle [3]. Entre 1970 y 1990 estudios realizados por el grupo Manchester (guiados por Thompson y Wood) describieron el mecanismo de formación de las películas de óxido de alúmina [3]. Esto fue posible mediante el uso de nuevas técnicas tales como la microscopía electrónica de transmisión (MET).

Para 1995 Masuda y Fukuda sintetizaron una membrana de alúmina porosa ordenada con una distancia entre poros de 100 nm , basados en un proceso de anodización repetitivo de dos etapas. Este descubrimiento fue un gran avance en la preparación de estructuras de alúmina porosa porque se definieron polidominios bidimensionales con una distribución de tamaño muy angosta y diámetros y uniformidad de la superficie controlables. Dos años más tarde, ellos mismos combinaron el método de anodización del aluminio con tecnologías de nanolitografía, lo cual les permitió, por primera vez, la preparación de una estructura de alúmina porosa con monodominio [3].

Cuando de aplicaciones se trata, el aluminio anodizado presenta la ventaja de permitir una nanoestructuración de alta densidad y uniformidad de los poros. Al transcurrir de los años dos técnicas para la fabricación de capas de alúmina con nanoporos ordenados de alta densidad se han extendido: el auto ensamblado o auto-organización de poros producida durante una anodización de dos etapas y una anodización guiada con preestampado. Ambas técnicas presentan ventajas y desventajas, pues aunque el proceso auto-organizado de formación de poros puede ocurrir sobre un área de superficie macroscópica, incluso de unos cuantos cm^2 , es inevitable la presencia de algunos defectos [1]. Por otra parte, la anodización con aluminio preimpreso genera un arreglo hexagonal ideal de nanoporos sobre toda la superficie, pero el tamaño de la muestra depende de las dimensiones del molde previamente preparado y del método de impresión y su resolución. Otras limitantes de este método son el tiempo largo que requiere la fabricación del molde y su costo relativamente elevado.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se propuso en esta tesis, estudiar la formación de membranas de alúmina porosa por la técnica de doble anodización, ya que es un procedimiento económico y que ha generado buenos resultados. Así mismo se propuso substituir la segunda anodización por un segundo electropulido y estudiar los resultados obtenidos.

Capítulo I

Propiedades, Características y Aplicaciones del Aluminio

El aluminio fue descubierto en 1825 por el danés Hans Christian Oersted, quien obtuvo una amalgama de aluminio y mercurio; entre 1827 y 1845, Friedrich Wöhler logró aislarlo usando potasio metálico. Su símbolo químico es Al y es el elemento metálico de mayor abundancia en la corteza terrestre; nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. El aluminio se encuentra generalmente en minerales como el silicato de aluminio, silicato mixto de aluminio, bauxita (una roca compuesta mayoritariamente por óxido de aluminio con diferentes grados de hidratación), rocas ígneas y combinado con metales como sodio (Na), potasio (K), hierro (Fe), calcio (Ca) y magnesio (Mg) [13, 14, 15].

Características electrónicas

El aluminio tiene número atómico 13, y pertenece al grupo $IIIA$ y al tercer período de la tabla periódica. Su número cuántico principal n , es 3; su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ y su masa atómica es 26.9815 u.m.a . Su valencia formal es 3, pero presenta estados de oxidación de +1, +3. El aluminio sólido posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) con parámetro de red $a = 4.0495 \text{ \AA}$ [13, 14, 16].

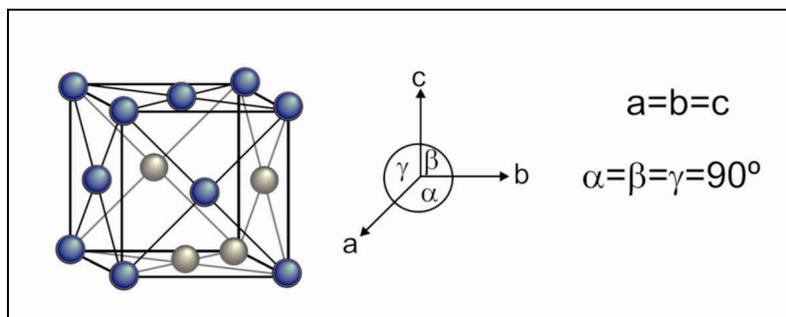


Figura 1. Representación de la estructura cristalina del Aluminio.

Propiedades físicas

El aluminio es un metal ligero con una densidad a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de 2.70 g/mol ; tiene una elevada conductividad térmica ($237.00 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$) y una elevada conductividad eléctrica de $376.7 \text{ 1/m}\cdot\Omega\cdot\text{cm}$; posee un punto de fusión bajo ($660 \text{ }^\circ\text{C}$) y de ebullición de $2450 \text{ }^\circ\text{C}$. Es un material

resistente a exposición a la intemperie y a la corrosión por agua de mar y otros productos químicos, debido a la capa de óxido que se forma en su superficie [13, 14, 16].

Propiedades mecánicas

El aluminio es un metal maleable y dúctil lo que permite la fabricación de láminas delgadas y cables de aluminio. Es un material blando con dureza de mohs de 2.8 y límite de tracción en estado puro del rango de $160-200 \text{ N/mm}^2$. Por la poca resistencia mecánica del aluminio, se forman aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y potenciar sus usos. Los duraluminios (*aleaciones de aluminio (Al), cobre (Cu), magnesio (Mg), manganeso (Mn) y zinc (Zn)*) y los anticorrosivos (*aleaciones de aluminio con magnesio (Mg) y silicio (Si), y en ocasiones con manganeso (Mn), titanio (Ti) y cromo (Cr)*) son las aleaciones más conocidas y utilizadas del aluminio, estando su resistencia mecánica en el rango de 1400 a 6000 N/mm^2 [13, 14, 17, 18].

Propiedades químicas

Por su facilidad para ceder electrones, el aluminio se combina rápidamente con el oxígeno y forma rápidamente una capa fina de óxido superficial impenetrable y adherente que detiene el proceso de corrosión, lo que le confiere mayor durabilidad. El aluminio tiene características anfóteras, es decir, se disuelve tanto en ácidos formando sales, como en bases fuertes formando aluminatos. El aluminio reacciona con facilidad con el ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio ($NaOH$) y su óxido se disuelve en algunos ácidos como el cítrico ($C_6H_8O_7$) y el perclórico ($HClO_4$). En presencia de iones Cu^{2+} y Cl^- su pasivación desaparece y se vuelve muy reactivo [13, 14, 17].

Usos y aplicaciones

Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes y de fácil formación; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y se les pueden dar una gran variedad de acabados, por eso el aluminio tiene un uso amplio en la construcción industrial y de vivienda, en la fabricación de transporte y en la industria aeroespacial. Así mismo, debido a su ligereza, manejo fácil y compatibilidad con alimentos y bebidas, es utilizado como envase para empaquetar alimentos; y por sus propiedades eléctricas es usado como conductor en los tendidos de alta tensión en la

transmisión de energía eléctrica a distancias largas. El aluminio y sus compuestos se utilizan además en pinturas, combustible para cohetes, explosivos y como reductores químicos. En la nanotecnología, se emplean membranas de óxido de aluminio para la síntesis y fabricación de nanodispositivos [13, 14, 17].

En la siguiente tabla se resumen otras de las propiedades del aluminio.

Tabla I. Algunas de las propiedades físicas y químicas del aluminio.

Radio atómico (Å)	1.43
Radio covalente (Å)	1.18
Radio iónico (Å)	$Al^{+3} = 0,45$
Volumen Atómico (cm^3/mol)	10
Electronegatividad	1.5
Afinidad electrónica (kJ/mol)	42.5
Calor específico ($J/kg\ ^\circ K$)	877.8
Calor de fusión (kJ/mol)	10.79
Calor de vaporización (kJ/mol)	291.0
Primer potencial de ionización (kJ/mol)	577.6
Segundo potencial de ionización (kJ/mol)	1816.6
Tercer potencial de ionización (kJ/mol)	2744.7
Polarizabilidad (Å^3)	8.3

Capítulo II

Fundamentos Teóricos

Conceptos de estructura cristalina

Grano

Es la porción de un material sólido en el cual el arreglo atómico es idéntico, es decir la red cristalina es idéntica a lo largo de las tres dimensiones y con una sola orientación cristalográfica [4].

Frontera o borde de grano

Es la superficie que separa los granos, en esta zona estrecha los átomos no están correctamente espaciados y en consecuencia, la red tiene una orientación cristalográfica distinta a ambos lados de un borde de grano [4].

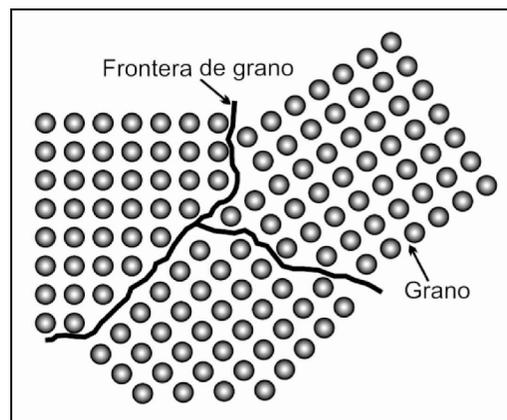


Figura 2. Dibujo esquemático de la estructura cristalina, donde se distingue el grano y la frontera de grano.

Corrosión electroquímica

La composición física de un sólido es alterada en un entorno corrosivo; la corrosión electroquímica es la forma más común de ataque que sufren los metales, ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. El metal se consume gradualmente y como resultado se va formando un subproducto de este proceso.

La corrosión electroquímica ocurre con mayor frecuencia en un medio acuoso, donde estén presentes iones en la solución química dentro de la cual se realiza el proceso (en algunos casos también en el aire) [4].

Celda electroquímica

Se le conoce así al sistema o circuito eléctrico creado en el proceso de corrosión electroquímica.

Las celdas electrolíticas pueden ser de utilidad ya que en ellas se pueden hacer electrodeósitos de recubrimientos protectores o decorativos en los materiales, incluso, al atacar con un ácido apropiado una superficie metálica pulida, varias características de la microestructura se atacan selectivamente y de este modo se pueden observar y estudiar [4].

Componentes de una Celda electroquímica

- ◇ El *ánodo*, electrodo positivo en donde se realiza el proceso de oxidación, es decir, que cede electrones al sistema y se corroe.
- ◇ El *cátodo*, electrodo negativo en el cual se realiza el proceso de reducción, donde se aceptan electrones del sistema mediante una semireacción catódica. Los iones, al combinarse con los electrones producen en el cátodo un subproducto.
- ◇ El ánodo y el cátodo deben estar conectados eléctricamente, por lo general por *contacto físico* o *circuito externo*, para permitir el flujo de electrones del ánodo al cátodo.
- ◇ Un *electrólito* líquido debe estar en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo. El electrolito es conductor y por tanto cierra el circuito, así, proporciona el medio para que los iones metálicos salgan de la superficie del ánodo y a la vez asegura que éstos migren hacia el cátodo para aceptar electrones.
- ◇ *Cuba electrolítica*: contenedor en donde se encuentra inmerso el sistema electrolítico.

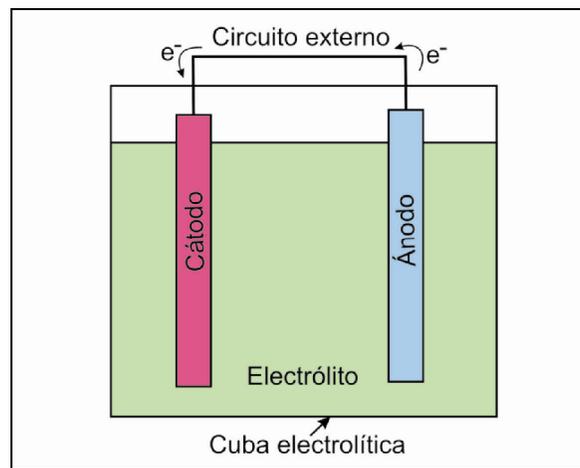


Figura 3. Componentes de una celda electroquímica.

Reacción anódica

El ánodo, que es un metal (M), sufre una reacción de oxidación, mediante la cual sus átomos se ionizan (M^{n+}) y entran en la solución electrolítica provocando la corrosión del ánodo, en tanto que los electrones (e^-) salen del ánodo a través de la conexión eléctrica:



Reacción catódica en el electrodepósito

Cuando se da el electrodepósito, en el cátodo ocurre una reacción de reducción, los iones metálicos (M^{n+}), ya sea agregados de manera intencional al electrólito o formados mediante la reacción anódica, se combinan en el cátodo con los electrones (e^-) y entonces el metal (M) recubre la superficie del cátodo.



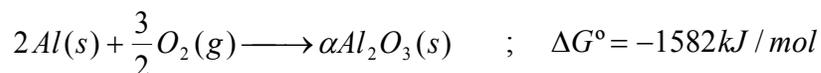
Reacciones en la corrosión

Durante una corrosión electroquímica normalmente no ocurre el recubrimiento del metal. En vez de eso, la reacción de reducción forma en el cátodo un subproducto gaseoso, sólido o líquido. Pero en ocasiones, en el ánodo se produce de manera deliberada una capa gruesa de óxido sobre la superficie metálica, esta técnica de protección se conoce como *anodización*.

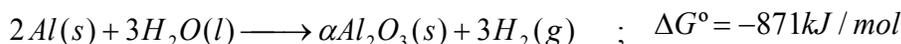
El aluminio sometido a reacciones de corrosión electroquímica se anodiza, y en su superficie se forma el óxido de aluminio o alúmina, cuya morfología varía con las condiciones del proceso electroquímico (temperatura, densidad de corriente, voltaje y tiempo de la anodización) [4, 5].

La formación de óxido de aluminio puede darse como:

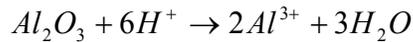
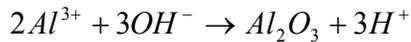
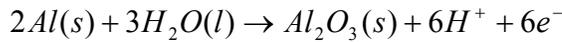
En presencia de oxígeno:



En presencia de agua:



Si el aluminio se anodiza electroquímicamente, en el ánodo crece un óxido, y las reacciones pueden ser las siguientes [3, 6]:



Una parte de los iones de aluminio se diluye y otra parte forma el óxido, como se puede observar en la figura 4. Además en el cátodo se desarrolla hidrógeno:

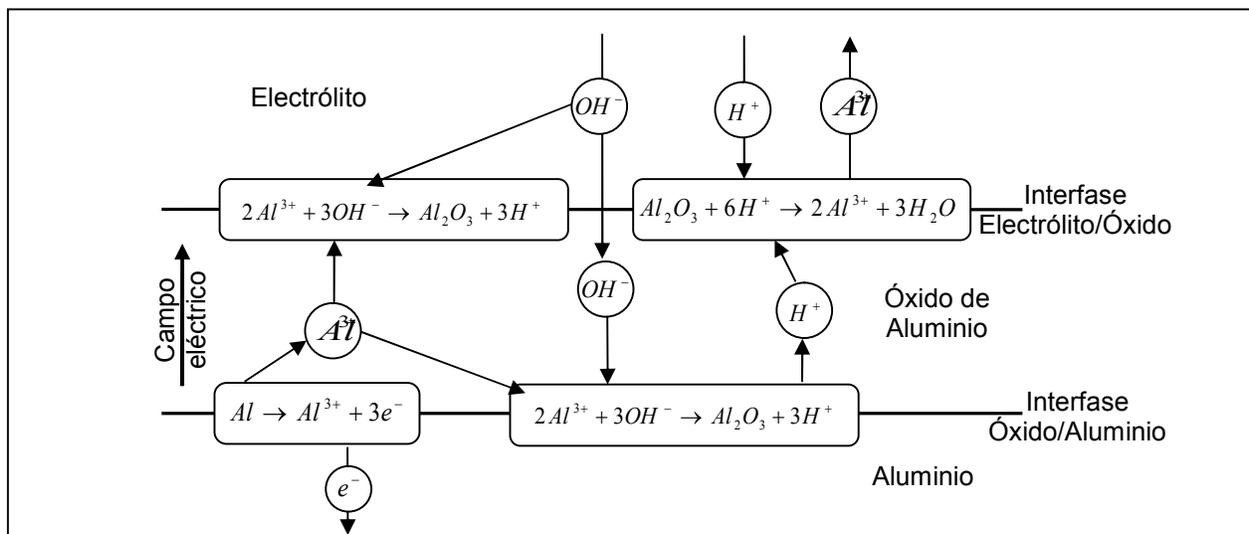


Figura 4. Diagrama esquemático de las reacciones electroquímicas y el movimiento iónico involucrado durante la corrosión electroquímica (anodización) del aluminio.

Alúmina tipo barrera y tipo porosa

Dependiendo de diferentes factores, como el tipo de electrolito, dos tipos de membranas anódicas se puede formar sobre la superficie del aluminio: tipo barrera y tipo porosa. Ambos tipos de membranas consisten de una capa de óxido interna de alúmina de alta pureza y una capa de óxido externa constituida de alúmina con aniones incorporados. La capa de óxido interna es adyacente a la interfase Óxido/Metal, mientras que la capa de óxido externa es adyacente a la interfase Electrólito/Óxido [3]. La alúmina porosa anódica se prepara por la oxidación del aluminio en electrolitos ácidos y posee un arreglo de poros de tamaño nanométrico, bajo las condiciones adecuadas, tal arreglo es una matriz compacta de celdas hexagonales, similar a un

panal de abejas, en cuyos centros se encuentran poros cilíndricos y de tamaño semejante, el rango del diámetro de dichos poros es de 4 a 200 nm [7].

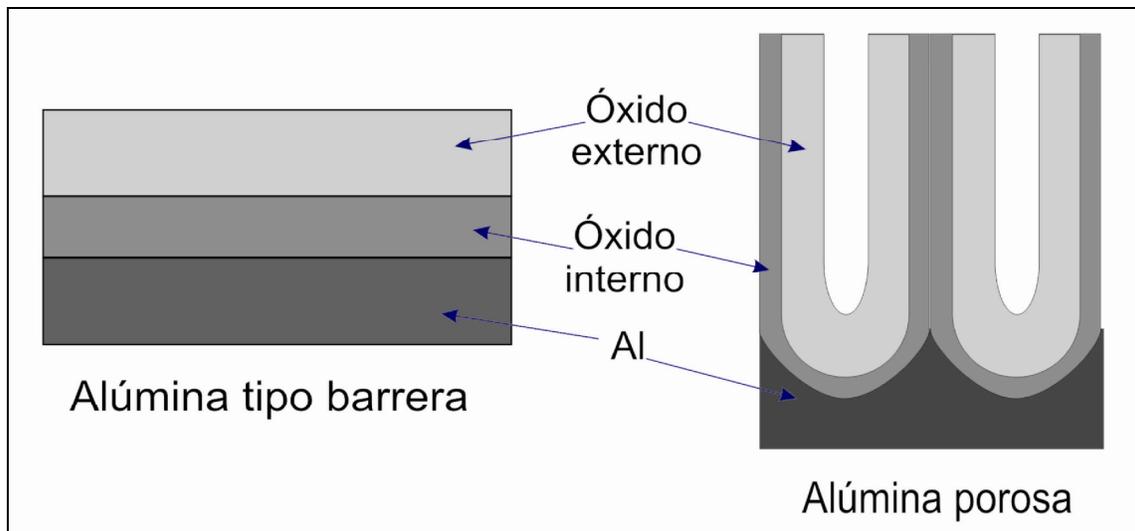


Figura 5. Tipos de alúmina que se pueden formar sobre el aluminio.

Etapas del procedimiento de doble anodización

Para obtener un arreglo ordenado de poros de alúmina, en el proceso de anodización se requiere aluminio de alta pureza (por lo menos 99.99%), porque los átomos de impurezas tienen diferente tamaño y volumen que pueden inducir esfuerzos internos y resultar en la formación de defectos en la estructura de la muestra de alúmina porosa.

Recocido

El recocido es un tratamiento térmico diseñado para eliminar los efectos de la deformación de un metal por debajo de su temperatura de recristalización, y disminuir los defectos del material (vacancias, átomos intersticiales y dislocaciones). El recocido puede eliminar el endurecimiento por deformación y eliminar esfuerzos residuales, sin reducir las propiedades mecánicas del material [4].

Las láminas de aluminio deben someterse a un tratamiento de recocido, ya que este proceso ayuda a remover los defectos cristalinos y promueve el crecimiento de granos más grandes [3, 5].

Electropulido

Se conoce como electropulido del aluminio al proceso de corrosión electroquímica, en el cual la velocidad de disolución es más rápida que la formación del óxido superficial, provocando que la película de óxido se desvanezca y la superficie del aluminio se pule [3]. Este proceso se ve influenciado por el campo eléctrico, el electrólito y una temperatura alta. El aluminio se somete a un proceso de electropulido para reducir la rugosidad superficial del material [3, 5].

Primera Anodización

Cuando en el ánodo se produce de manera deliberada una capa gruesa de óxido sobre la superficie metálica, se lleva a cabo la anodización. La formación de poros de alúmina en la superficie es aleatoria y de manera desordenada. Únicamente con anodizaciones de larga duración, se logra cierto ordenamiento en el arreglo de los poros [2, 3, 8].

Remoción de óxido

La película de alúmina porosa que se forma en la primera anodización se disuelve selectivamente en una solución que contiene ácido crómico. En la superficie de la lámina de aluminio se preserva un patrón que es una réplica del arreglo de poros obtenidos en la primera anodización [3].

Segunda anodización

El patrón logrado en el proceso de remoción de óxido permite que en el proceso de segunda anodización se logre un arreglo altamente ordenado de poros de óxido de aluminio; generalmente la segunda anodización se efectúa bajo las mismas condiciones que la primera anodización [3, 8].

Por otra parte Sulka et al. [8], estudiaron un proceso de anodización de aluminio que consistió de 3 etapas, removiendo el óxido formado después de la primera y segunda anodización. Sin embargo, el realizar una tercera anodización no mejora sustancialmente ni la formación de los poros, ni la uniformidad de los mismos, es así que el procedimiento más empleado es la doble anodización.

Modelamiento de formación de alúmina porosa en aluminio

A lo largo de los años han surgido diferentes teorías y modelos tratando de explicar en detalle la formación de alúmina porosa sobre aluminio, sin embargo la naturaleza del proceso de oxidación y la formación de alúmina porosa está lejos de ser entendida y ningún modelo teórico ha otorgado una explicación completa y satisfactoria. A continuación se esboza un modelo propuesto por Parkhutik y Shershulsky [9], en el que muchos investigadores están de acuerdo.

La aplicación de una diferencia de potencial durante el proceso de anodización de una muestra de aluminio sumergida en electrolitos ácidos ($pH < 6$) o alcalinos ($pH > 10$) causa la formación de un óxido poroso con una estructura fibrosa o de celdas con cierto ordenamiento.

La formación del óxido de aluminio poroso incluye diferentes etapas que son fácilmente detectables al monitorear la dependencia del voltaje o la corriente con el tiempo.

Etapas I

Inmediatamente después de comenzar el proceso de anodización una capa de óxido tipo barrera se comienza a formar.

Etapas II

Unas grietas relativamente finas, se manifiestan en las regiones exteriores de la capa de óxido tipo barrera, antes de que cualquier poro se forme realmente.

Etapas III

Una anodización más prolongada, provoca la propagación de las grietas a través del óxido tipo barrera; el fondo de las grietas comienza a ensancharse.

Etapas IV

Finalmente, se forma una estructura porosa estacionaria de celdas cilíndricas estrechamente empacadas, en las que cada celda tiene un poro en el centro y está separada del aluminio por una capa de óxido festoneado (ondulado) semi-esférico. Los parámetros

geométricos de los poros están relacionados con los parámetros de anodización (tipo de electrolito, concentración de electrolito, voltaje aplicado, etc.).

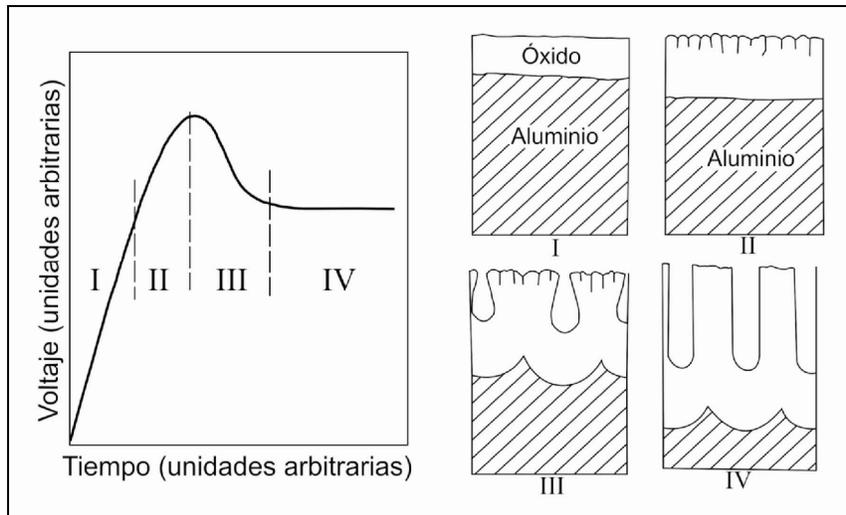


Figura 6. Diagrama esquemático de la cinética de formación del óxido poroso en aluminio y de cada una de las etapas de la formación de poros.

El óxido se forma en la frontera externa como resultado de la migración hacia el exterior de los iones de aluminio (Al^{3+}) y su reacción con los iones electrolíticos que contienen oxígeno. Esta frontera también se disuelve como resultado de la interacción de los iones electrolíticos con la superficie del óxido, estimulada por el campo eléctrico. Al mismo tiempo, la interfase Óxido/Aluminio se desplaza hacia el interior de la muestra debido a la interacción de los iones móviles de oxígeno con el aluminio. Como resultado, el campo eléctrico impuesto en el sistema *Al-Al₂O₃-Electrolito* juega un papel importante en la formación de la alúmina porosa.

La distribución del campo eléctrico no es homogénea lateralmente y hacia el interior del óxido en la capa de óxido festoneado en las bases de los poros. La distribución del campo eléctrico depende completamente de la curvatura de la capa de óxido y la carga espacial acumulada durante la formación del óxido. Esta carga espacial alcanza su valor máximo en el momento en que las grietas aparecen en la capa de óxido tipo barrera y se origina por la incorporación de impurezas aniónicas dentro de la capa externa de óxido.

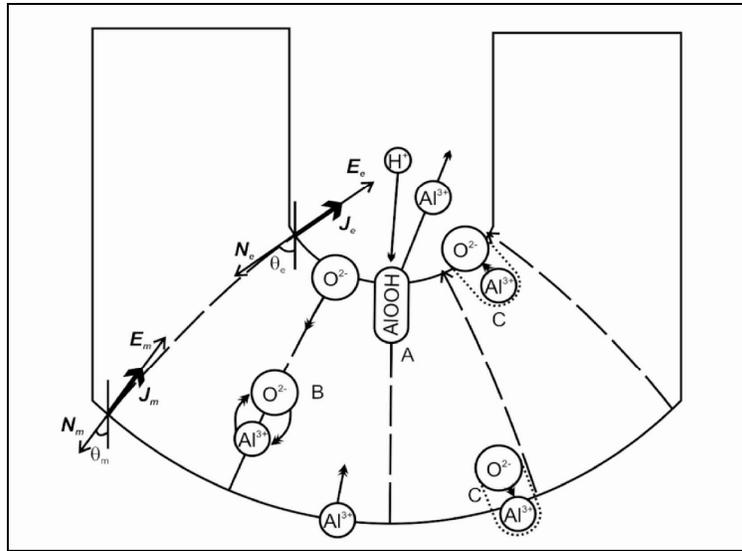


Figura 7. Esquema de los procesos involucrados en la formación del óxido de aluminio poroso. A, disolución del óxido por la incorporación de iones de hidrógeno. B, movimiento de aniones de oxígeno y cationes de aluminio a través de la capa de óxido debido al campo eléctrico E . C, crecimiento del óxido en las interfases Electrólito/ Óxido y Óxido/Metal. Se esquematiza también la dirección del campo eléctrico en el fondo del poro.

Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*) fue construido por el físico alemán Manfred von Ardenne en 1938 y se distribuyó comercialmente a partir de 1965, se diseñó para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. Existen diferentes razones que han hecho popular a este instrumento. Una de ellas es la posibilidad de formar imágenes con detalles más profundos de la superficie de la muestra que con un microscopio óptico, ya que el microscopio electrónico de barrido (MEB) posee una profundidad de foco (la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en el que la muestra se puede mover sin que su imagen sea borrosa) y una resolución mucho mayor que el microscopio óptico, por esta razón, con el MEB se logra una impresión más real de la tridimensionalidad de las muestras. La muestra observada tiene una gran influencia en la resolución del microscopio. Aún así, la mayoría de los MEB tienen una resolución cercana a 4 nm o 6 nm . Además, el MEB tiene un rango amplio de magnificación, normalmente entre $10x$ y $100,000x$ [10,11].

El funcionamiento del MEB está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía para generar una imagen punto por punto de la muestra. Un esquema del funcionamiento del MEB se puede ver en la figura 8.

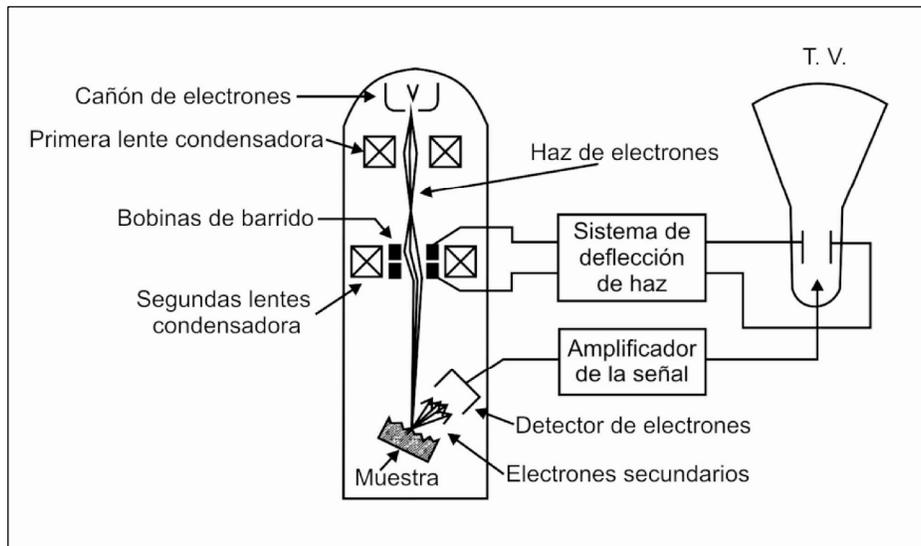


Figura 8. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (MEB).

El cañón de electrones produce un haz de electrones que se condensa al pasar a través de las primeras lentes condensadoras, el haz se enfoca como un punto muy fino sobre la muestra cuando atraviesa las segundas lentes condensadoras. Un voltaje variable, producido por un generador de barrido, se aplica a las bobinas de barrido para crear un campo magnético que refleja el haz de electrones de ida y vuelta en un patrón controlado. Este barrido de imagen es similar al barrido de imagen en un cinescopio de una televisión. Al enfocar el haz en un punto de la muestra, éste emite electrones que se recolectan por medio de detectores apropiados y que se utilizan para formar un punto en la pantalla de televisión del MEB. Al repetir esta operación varias veces y barrer la muestra, se forma una imagen de la superficie de la muestra en la pantalla del MEB. Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se emiten varios tipos de señales que corresponden a un volumen dentro de la muestra, los electrones retrodispersados provienen de una región cercana a las $0.5 \mu m$ por debajo de la superficie, mientras que los electrones secundarios provienen de regiones entre 5 y $10 nm$ por debajo de la superficie de la muestra. Por lo tanto, para estudiar la superficie de la muestra, generalmente se utilizan electrones secundarios para formar su imagen [10,11].

Capítulo III

Desarrollo Experimental

La formación de poros en láminas de aluminio exige como punto de partida que la red cristalina del aluminio esté lo más ordenada posible. Tal ordenamiento lo presentan láminas de alta pureza, del orden de 99.999 %. En este trabajo utilizamos aluminio de alta pureza (Alfa Aesar 99.9999%) con una área $0.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ y 0.25 mm de espesor, cuyos bordes fueron aislados con barniz para evitar la corrosión de las muestras. Además el aluminio se debe someter a un tratamiento térmico para asegurar una superficie suave y plana, es decir, evitar la presencia de protuberancias que provoquen la formación no uniforme de los poros.

Todos los reactivos empleados en la preparaciones de las soluciones, y en los experimentos fueron de grado analítico: *Ar*, Alta Pureza 99.997% (*Infra*), N_2 comprimido (*Praxair*), N_2 líquido, $HClO_4$, 69-72% máxima pureza (*J. T. Baker*) C_2H_5OH 99.7% (*J. T. Baker*), H_2SO_4 98.2% (*J. T. Baker*), H_3PO_4 mín. 85.0% (*Técnica Química*), $H_2Cr_2O_7$, con 2.5 mmol de CrO_3 /g resina, (*Aldrich*), H_2O desionizada, PM 18.02 (*Hycel de México*).

Las soluciones utilizadas en los experimentos fueron las siguientes:

Solución 1 (S1): Mezcla 1:4 de $HClO_4$ y C_2H_5OH .

Solución 2 (S2): Solución de H_2SO_4 , 20% en peso.

Solución 3 (S3): Mezcla de H_3PO_4 6% en peso y $H_2Cr_2O_7$ 1.8% en peso.

El procedimiento experimental se llevo a cabo en una cuba electrolítica de acrílico, por ser resistente a los ácidos. Las muestras de aluminio se sometieron a diferentes voltajes y soluciones ácidas para lograr la formación de poros. En cada etapa de la formación de las membranas de alúmina, la placa de aluminio fue utilizada como ánodo y una placa de platino (*Pt*) de $0.8\text{ cm} \times 3.0\text{ cm}$ como cátodo, manteniendo una distancia fija entre ambos de aproximadamente 1 cm . La figura 9 muestra esquemáticamente la celda donde se realizaron tanto la anodización como el electropulido de las láminas de aluminio.

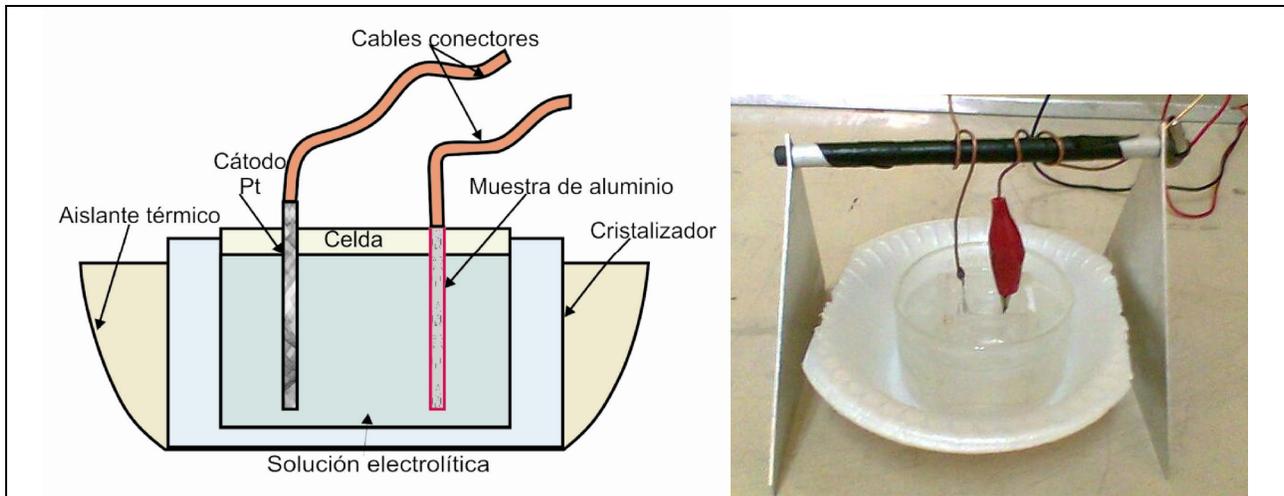


Figura 9. Diagrama esquemático de la celda de anodización/electropulido junto con una fotografía del montaje Experimental.

Procedimiento I

Con la finalidad de observar la formación de poros en láminas de aluminio mediante el proceso de doble anodización, y así mismo, poder determinar el voltaje óptimo aplicado en el segundo anodizado, se siguieron los siguientes pasos:

- **Pre-tratamiento:** tratamiento térmico (recocido) en atmósfera de Ar a $400\text{ }^{\circ}C$ por 5 horas.
- **Electropulido:** solución $S1$, a $10\text{ }^{\circ}C$, aplicando 2 volts durante 1 minuto (fuente de corriente $HP-6281A\ DC$).
- **Primera Anodización:** solución $S2$, a $-8.0\text{ }^{\circ}C$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente $Keithley\ 228A$).
- **Remoción de óxido:** solución $S3$, a $60\text{ }^{\circ}C$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente $Keithley\ 228A$).
- **Segunda Anodización:** solución $S2$, a $-8.0\text{ }^{\circ}C$, aplicando 17 volts durante 10 minutos (muestra M17), 16 (muestra M16) y 15 V (muestra M15) durante 5 minutos (fuente de Voltaje/Corriente $Keithley\ 228A$).

La temperatura de las muestras (sistema) se disminuyó por medio de N_2 líquido junto con una mezcla de hielo y agua. Para mantener constante la temperatura a $60\text{ }^{\circ}C$ se utilizó un baño de

agua caliente. Una vez finalizado el proceso, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con nitrógeno comprimido (g). La tabla II resume las condiciones de procesamiento de la muestra de aluminio:

Tabla II. Condiciones de procesamiento para cada etapa del proceso de formación de poros en aluminio. Procedimiento I.

Tratamiento	Solución	Temperatura °C	Voltaje volts	Tiempo minutos
Electropulido	<i>S1</i>	<i>10</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
1ª Anodización	<i>S2</i>	<i>-8.0</i>	<i>15</i>	<i>10</i>
Remoción de óxido	<i>S3</i>	<i>60</i>	<i>15</i>	<i>10</i>
2ª Anodización	<i>S2</i>	<i>-8.0</i>	<i>17 (muestra M17)</i> <i>16 (muestra M16)</i> <i>15 (muestra M15)</i>	<i>10</i> <i>5</i> <i>5</i>

Procedimiento II

Como procedimiento alternativo para lograr una mejor formación de poros se propuso lo siguiente:

- **Pre-tratamiento:** sin tratamiento térmico (recocido) previo.
- **Primer Electropulido:** pulido de la superficie, solución *S1*, a *10 °C*, aplicando *1.5 volts* durante *1 minuto* (fuente de corriente *HP-6281A DC*).
- **Anodización:** solución *S2*, a *-8.0 °C*, aplicando *15 volts* durante *10 minutos* (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Remoción de óxido:** solución *S3*, a *60 °C*, aplicando *15 volts* durante *10 minutos* (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Segundo Electropulido:** solución *S1*, a *10 °C*, aplicando *1.5 volts* durante *1 minuto* (fuente de corriente *HP-6281A DC*).

A la muestra obtenida por medio de este procedimiento la llamaremos M-SE. La temperatura de la muestra (sistema) se disminuyó por medio de N_2 líquido junto con una mezcla de hielo y agua. Para mantener constante la temperatura a *60 °C* se utilizó un baño de agua

caliente. Una vez finalizado el proceso, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con nitrógeno comprimido (g). La tabla III resume las condiciones de procesamiento de las muestra de aluminio:

Tabla III. Condiciones de procesamiento para cada etapa del proceso de formación de poros en aluminio. Procedimiento II.

Tratamientos (muestra MSE)	Solución	Temperatura °C	Voltaje volts	Tiempo minutos
1 ^{er} Electropulido	<i>S1</i>	<i>10</i>	<i>1.5</i>	<i>1</i>
Anodización	<i>S2</i>	<i>-8.0</i>	<i>15</i>	<i>10</i>
Remoción de óxido	<i>S3</i>	<i>60</i>	<i>15</i>	<i>10</i>
2 ^{do} Electropulido	<i>S1</i>	<i>10</i>	<i>1.5</i>	<i>1</i>

Procedimiento III

Con la finalidad de analizar paso a paso la formación de los poros de alúmina en el aluminio y hacer una comparación con el aluminio con la configuración de fábrica (muestra control M-C), se procesaron muestras para cada una de las etapas como a continuación se describe:

- **Pre-tratamiento:** tratamiento térmico (recocido) en atmósfera de *Ar* a *400 °C* por *5 horas*.

- Primer muestra (M-E)

- **Electropulido:** solución *S1*, a *10 °C*, aplicando *2 volts* durante *1 minuto* (fuente de corriente *HP-6281A DC*).

- Segunda muestra (M-EA)

- **Electropulido:** solución *S1*, a *10 °C*, aplicando *2 volts* durante *1 minuto* (fuente de corriente *HP-6281A DC*).

- **Anodización:** solución *S2*, a *-8.0 °C*, aplicando *15 volts* durante *10 minutos* (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).

- Tercer muestra (M-EAR)

- **Electropulido:** solución *S1*, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 2 volts durante 1 minuto (fuente de corriente *HP-6281A DC*).
- **Anodización:** solución *S2*, a $-8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Remoción de óxido:** solución *S3*, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).

- Cuarta muestra (M-EARA)

- **Electropulido:** solución *S1*, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 2 volts durante 1 minuto (fuente de corriente *HP-6281A DC*).
- **Primer Anodización:** solución *S2*, a $-8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Remoción de óxido:** solución *S3*, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Segunda Anodización:** solución *S2*, a $-8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).

- Quinta muestra (M-EARE)

- **Primer Electropulido:** solución *S1*, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 2 volts durante 1 minuto (fuente de corriente *HP-6281A DC*).
- **Anodización:** solución *S2*, a $-8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Remoción de óxido:** solución *S3*, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 15 volts durante 10 minutos (fuente de Voltaje/Corriente *Keithley 228A*).
- **Segundo Electropulido:** solución *S1*, a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando 2 volts durante 1 minuto (fuente de corriente *HP-6281A DC*).

La temperatura de las muestras (sistema) se disminuyó por medio de N_2 líquido junto con una mezcla de hielo y agua. Para mantener constante la temperatura a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utilizó un baño de agua caliente. Una vez finalizado el proceso, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y

se secaron con nitrógeno comprimido (g). La tabla IV resume las condiciones de procesamiento de las muestra de aluminio:

Tabla IV. Condiciones de procesamiento para etapas paso a paso del proceso de formación de poros en aluminio. Procedimiento III.

Muestra/Tratamiento	Solución	Temperatura °C	Voltaje volts	Tiempo minutos
M-C Sin ningún tratamiento	–	–	–	–
M-E Electropulido	<i>S1</i>	<i>10</i>	<i>2</i>	<i>1</i>
M-EA Electropulido Anodización	<i>S1</i> <i>S2</i>	<i>10</i> <i>-8.0</i>	<i>2</i> <i>15</i>	<i>1</i> <i>10</i>
M-EAR Electropulido Anodización Remoción de óxido	<i>S1</i> <i>S2</i> <i>S3</i>	<i>10</i> <i>-8.0</i> <i>60</i>	<i>2</i> <i>15</i> <i>15</i>	<i>1</i> <i>10</i> <i>10</i>
M-EARA Electropulido 1ª Anodización Remoción de óxido 2ª Anodización	<i>S1</i> <i>S2</i> <i>S3</i> <i>S2</i>	<i>10</i> <i>-8.0</i> <i>60</i> <i>-8.0</i>	<i>2</i> <i>15</i> <i>15</i> <i>15</i>	<i>1</i> <i>10</i> <i>10</i> <i>10</i>
M-EARE 1 ^{er} Electropulido Anodización Remoción de óxido 2 ^{do} Electropulido	<i>S1</i> <i>S2</i> <i>S3</i> <i>S1</i>	<i>10</i> <i>-8.0</i> <i>60</i> <i>10</i>	<i>2</i> <i>15</i> <i>15</i> <i>2</i>	<i>1</i> <i>10</i> <i>10</i> <i>1</i>

El estudio de las muestras obtenidas a través de los procedimientos I, II y III se realizó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca *FEI*, modelo *Sirion*.

Capítulo IV

Resultados Experimentales, Análisis y Discusión

Procedimiento I

Con este procedimiento se realizó una doble anodización en una solución de H_2SO_4 , en láminas de aluminio variando el voltaje aplicado, después de los tratamientos de recocido, electropulido, primera anodización y remoción de óxido. Los voltajes aplicados fueron: 17, 16 y 15 volts. A continuación se muestran las imágenes del microscopio electrónico de barrido (MEB) de las muestras obtenidas con este procedimiento.

Doble anodización aplicando 17 V, muestra M17

El tiempo de anodización de la muestra M17 fue de 10 minutos, hubo destrucción superficial, incluso la muestra se perforó (visible a simple vista). Para prevenir la perforación de las demás muestras, el tiempo de la segunda anodización de las muestras M16 y M15 se redujo a 5 minutos.

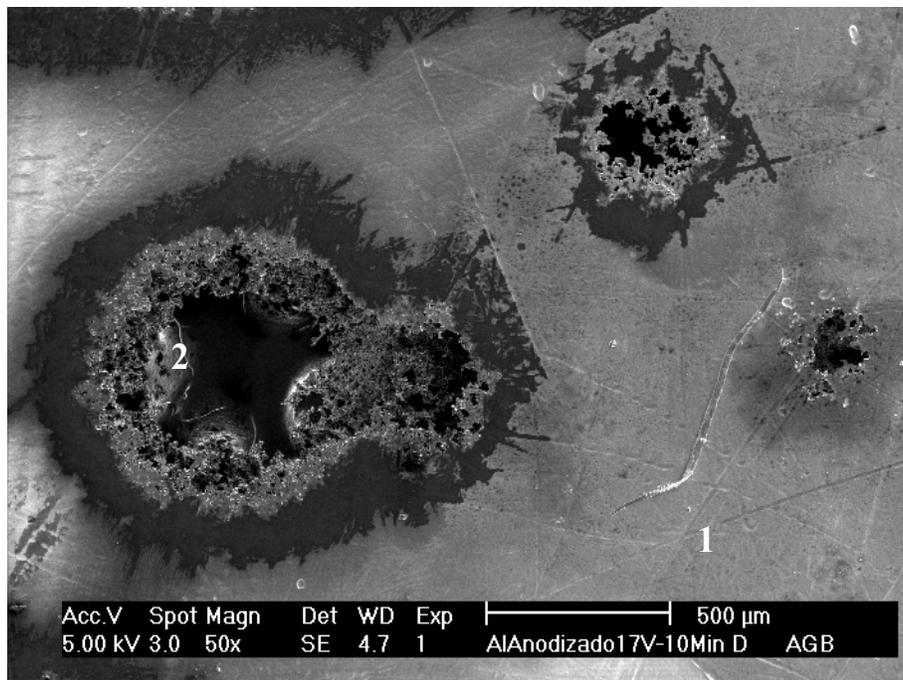


Figura 10. Imagen de MEB de la muestra M17 con una magnificación de 50x.

En la figura 10 se muestra una vista panorámica de la muestra M17 y la destrucción en su superficie.

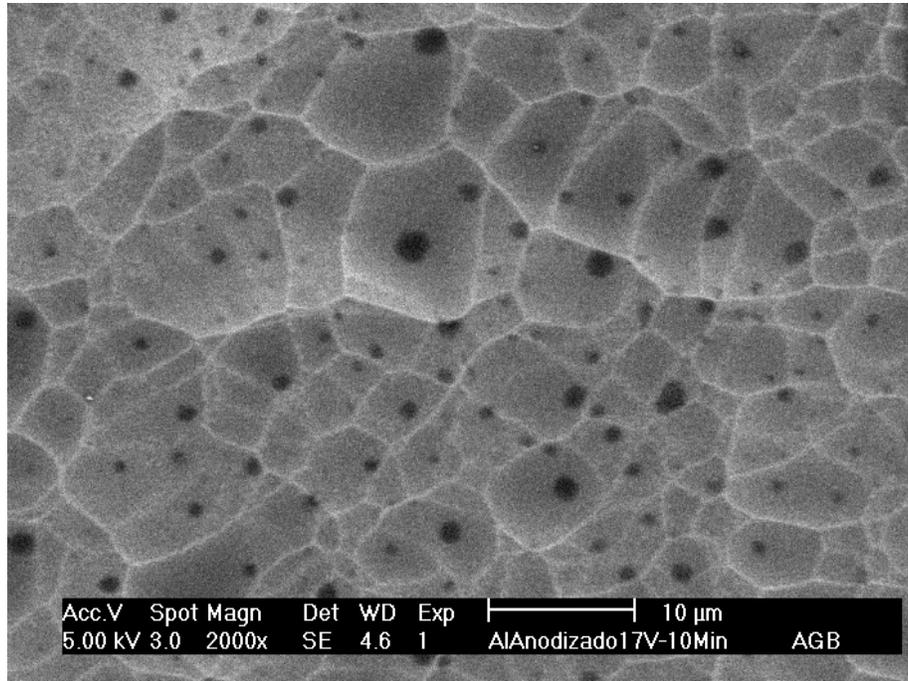


Figura 11. Imagen de MEB de la muestra M17 con una magnificación de 2000x.

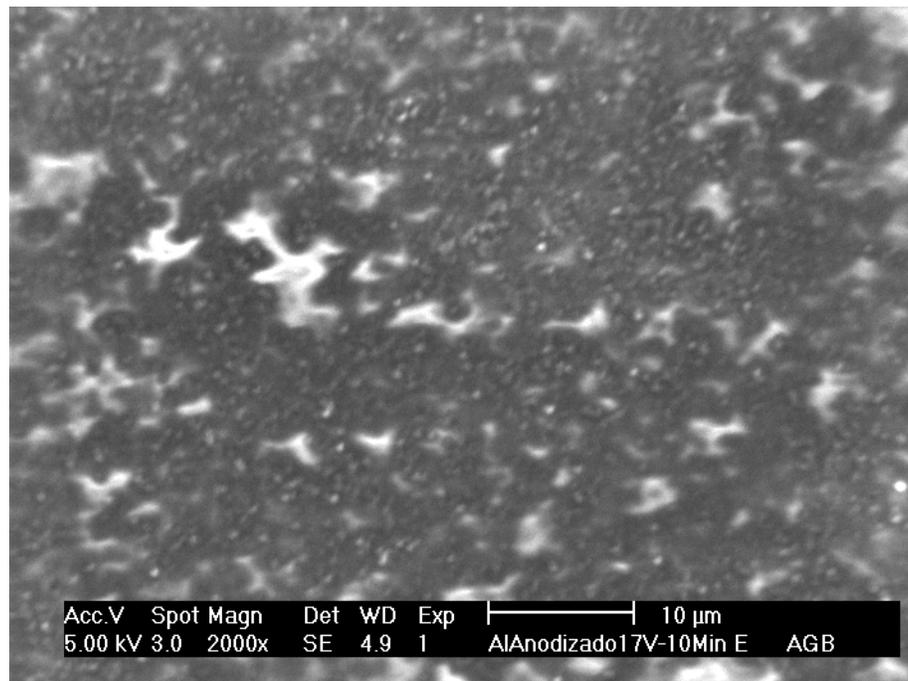


Figura 12. Imagen de MEB de la muestra M17 con una magnificación de 2000x.

Las figuras 11 (región marcada con 1 en la figura 10) y 12 (región marcada con 2 en la figura 10) son imágenes de MEB de diferentes regiones de la muestra M17. Ambas tienen la misma magnificación, sin embargo la estructura en cada una de ellas es diferente (la figura 11 muestra una estructura granular) y la formación de poros no se observa en ninguna de ellas.

Doble anodización aplicando 16 V, muestra M16

La muestra fue sometida a un tratamiento de doble anodización aplicando 16 V durante 5 *minutos*. En esta muestra no se observó la formación de poros como lo muestran las siguientes imágenes de MEB.

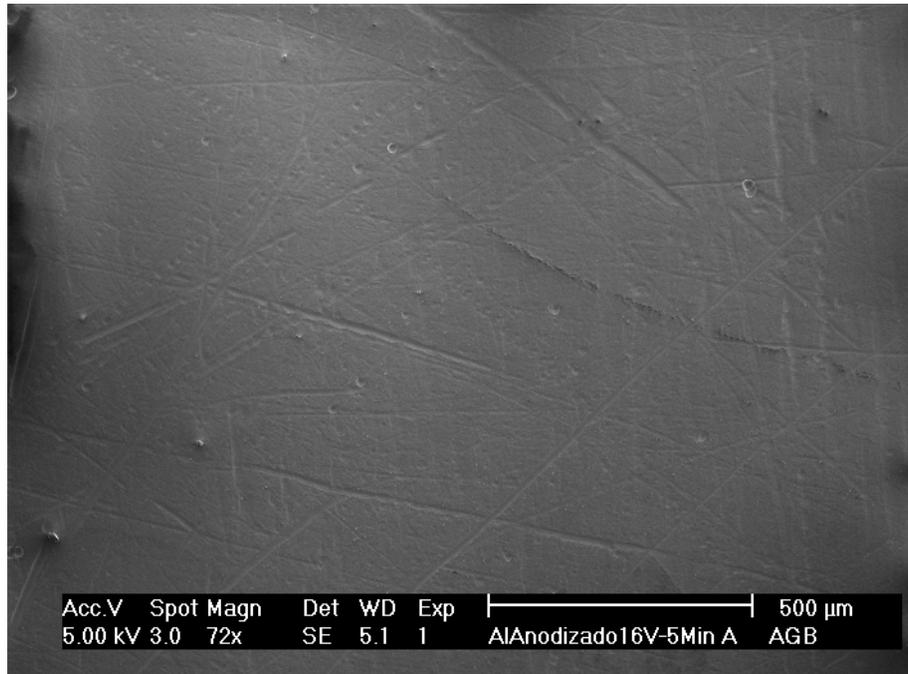


Figura 13. Imagen de MEB de la muestra M16 con una magnificación de 75x.

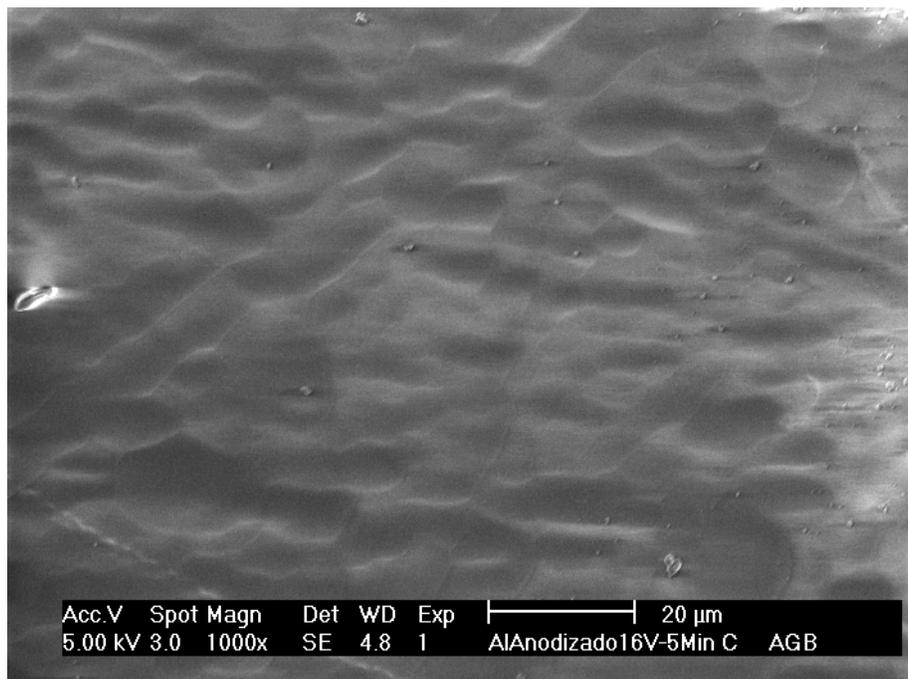


Figura 14. Imagen de MEB de la muestra M16 con una magnificación de 1000x.

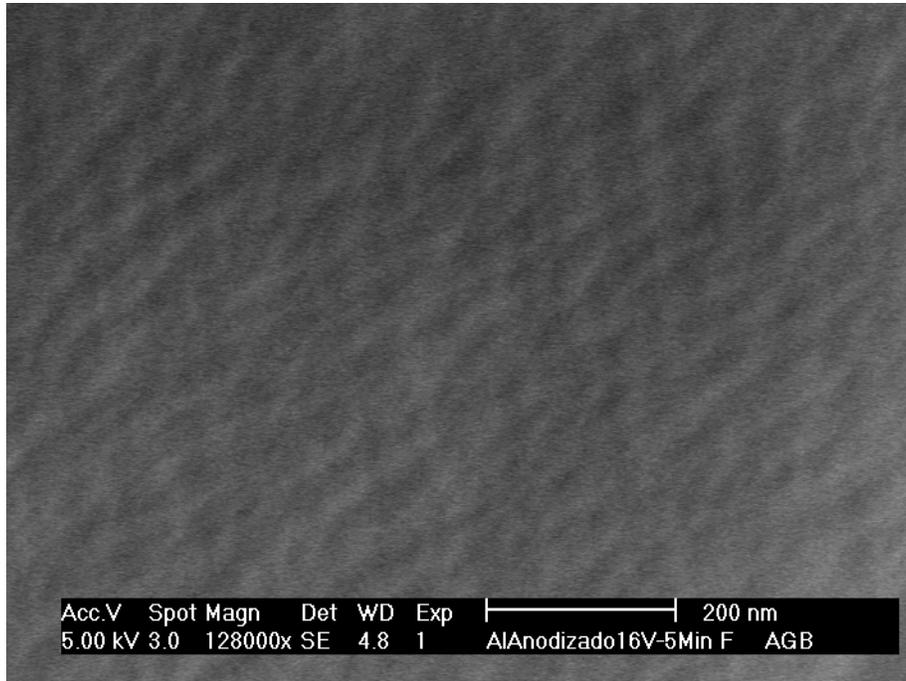


Figura 15. Imagen de MEB de la muestra M16 con una magnificación de *128000x*.

La figura 13 muestra la vista panorámica de la muestra M16. La figura 14 muestra la superficie de la muestra, a una amplificación mayor, que es representativa de las superficies en diferentes puntos de la muestra M16. En comparación con la muestra M17, ésta no presentó cambios drásticos de estructura en diferentes puntos de la muestra. La formación de poros en esta muestra es inexistente como lo demuestra la figura 15 con una magnificación de *128000x*.

Doble anodización aplicando *15 V*, muestra M15

Con el procedimiento de doble anodización aplicando *15 V* durante *5 minutos*, se logró la formación de poros, aunque el ordenamiento obtenido no fue un arreglo hexagonal y por lo tanto no fue el esperado. La muestra se hizo dúctil con los sucesivos procesos electroquímicos a los que fue sometida, provocando que la muestra se curvara al finalizar las etapas del tratamiento. A continuación se muestran algunas imágenes del microscopio electrónico de barrido (MEB) de la muestra M15.

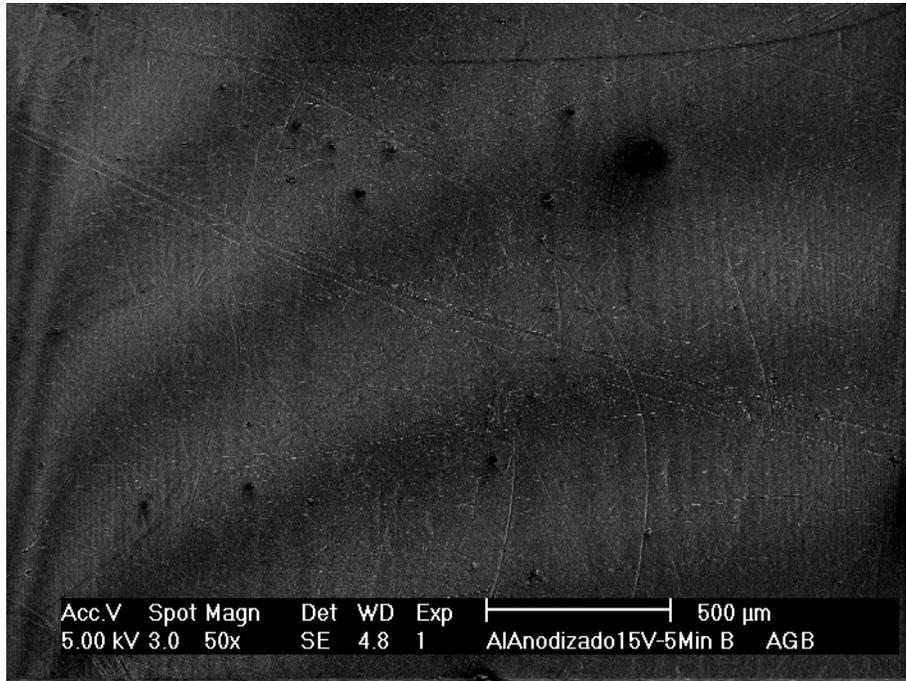


Figura 16. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 50x.

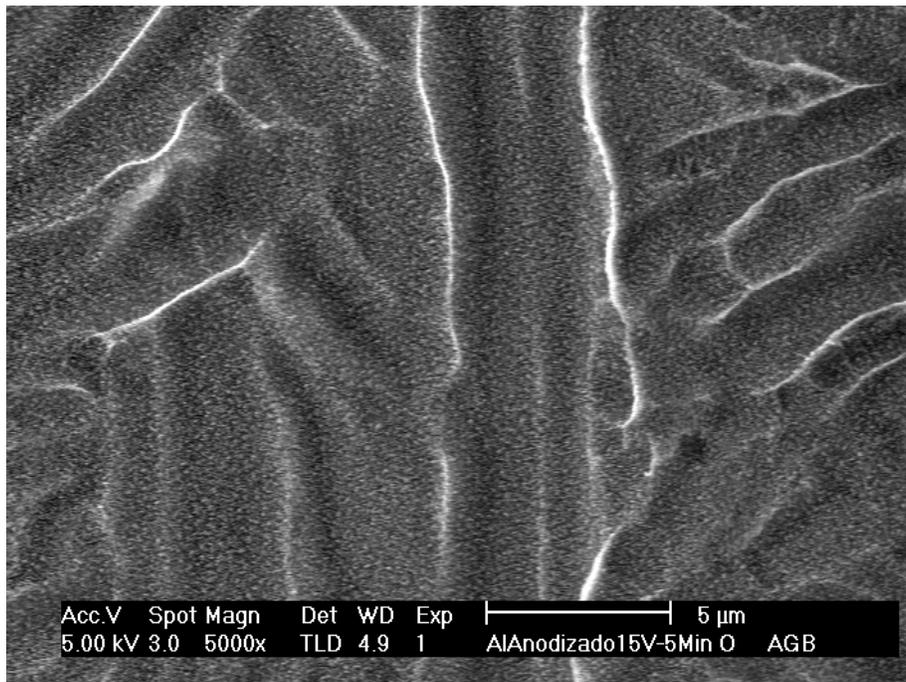


Figura 17. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 5000x.

En la figura 16 se muestra una vista panorámica de la superficie de la muestra M15. En la figura 17, se muestra que la formación de ciertas estructuras es identificable.

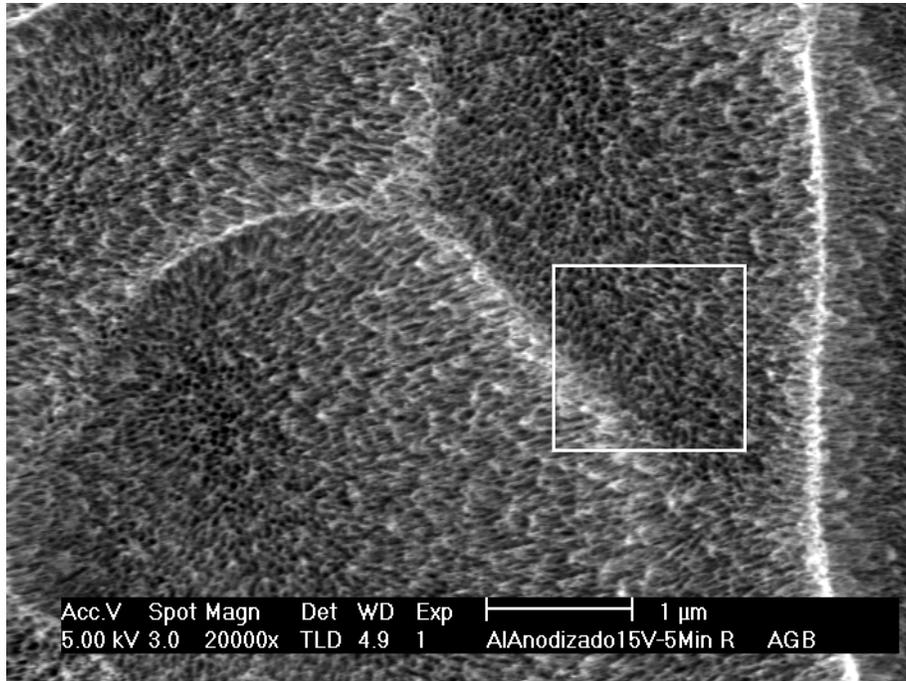


Figura 18. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 20000x.

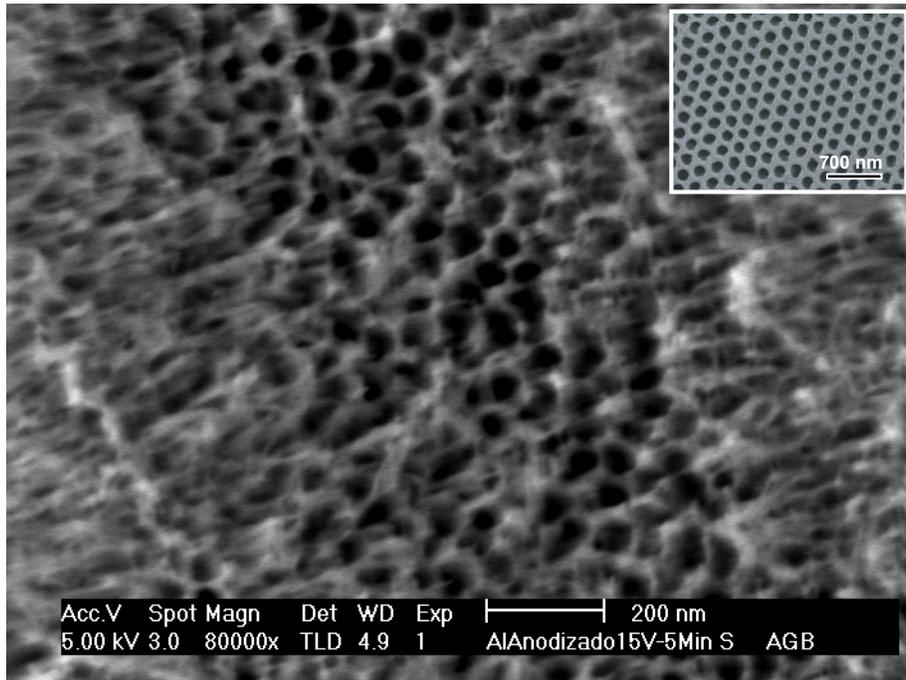


Figura 19. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 80000x. En el recuadro superior derecho, una imagen de MEB obtenida por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12].

En la figura 18 se observa la formación de poros de alúmina sobre la superficie de la muestra M15. La figura 19 muestra un acercamiento de la figura 18. En ambas figuras se observa

que la dirección de formación de los poros no es uniforme. En la figura 19 también se muestra, a manera de comparativo del ordenamiento de poros, una imagen de MEB del arreglo hexagonal de poros obtenidos por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12].

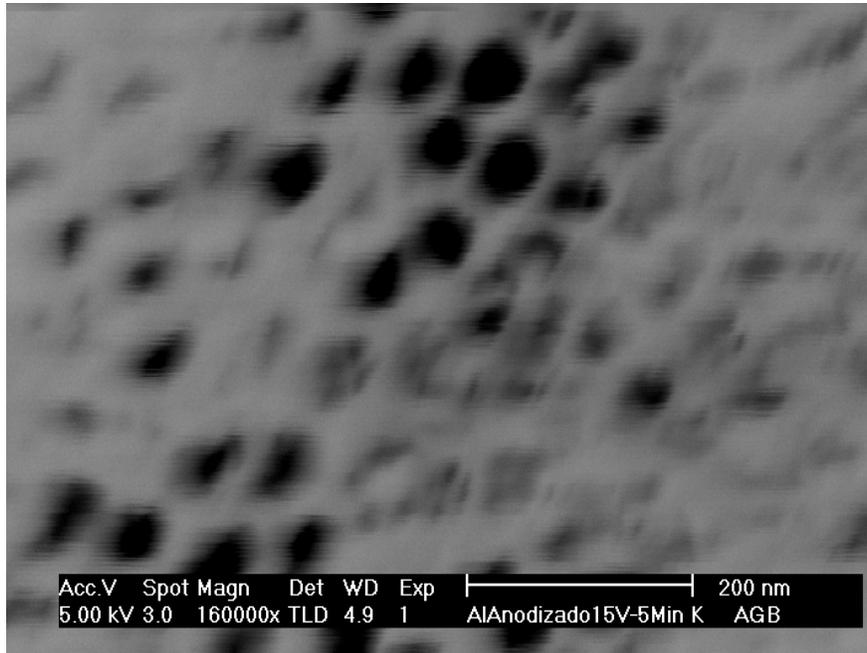


Figura 20. Imagen de MEB de la muestra M15 con una magnificación de 160000x.

En la figura 20 se distingue cierto arreglo de poros aunque el diámetro de los poros es irregular, comparando unos poros con otros. El diámetro de los poros de la muestra M15 está en el rango de *15 a 60 nm*.

Cada etapa del tratamiento aumentó la ductilidad de la muestra M15 hasta curvarla, lo que afectó el arreglo y la dirección de formación de los poros ya que la superficie final de la muestra no fue homogénea (lisa). Para mejorar el ordenamiento de los poros, es indispensable la estabilidad mecánica de las muestras.

Procedimiento II

Doble electropulido, muestra M-SE

La muestra M-SE se trató con un segundo electropulido en la solución *S1* (mezcla *1:4* de $HClO_4$ y C_2H_5OH), aplicando un voltaje de *1.5 V* durante *1 minuto*. Previo al segundo electropulido, la muestra se sometió a: recocido, electropulido, anodización y remoción de óxido. La formación de poros también se logró con este procedimiento como lo demuestran las siguientes imágenes de MEB.

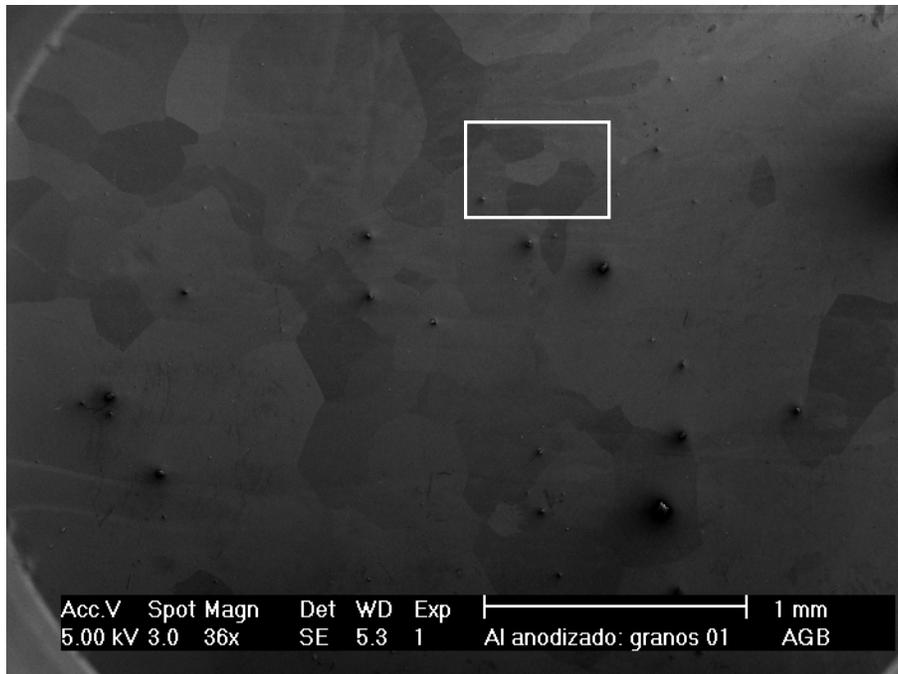


Figura 21. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 36x.

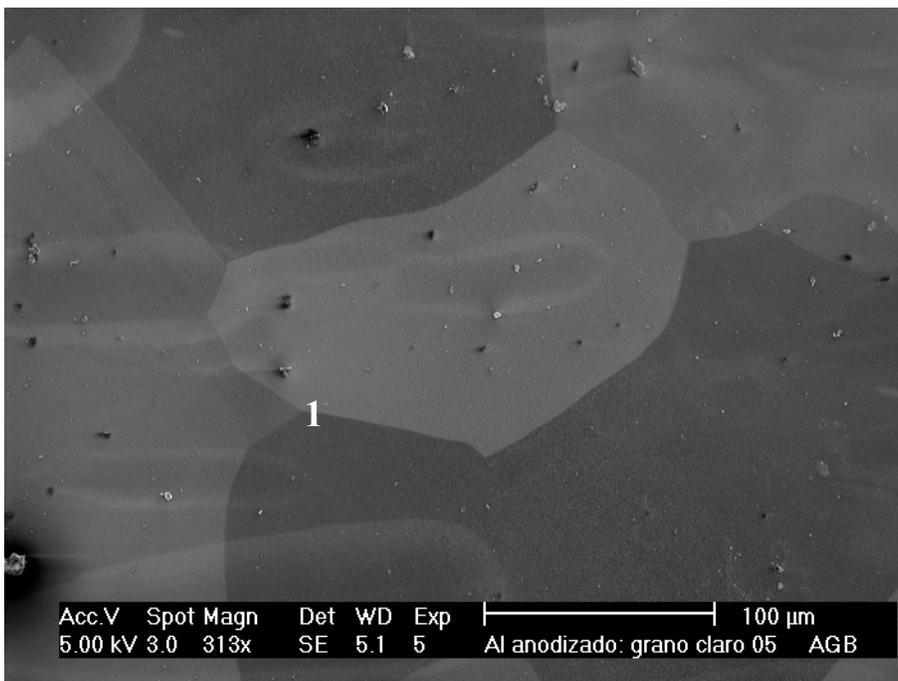


Figura 22. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 313x.

La figura 21 es una vista panorámica de la muestra M-SE. La figura 22 es un acercamiento en la que se observan diferentes dominios, cada uno identificado con un contraste propio. El ancho máximo de los dominios de la muestra M-SE está en el rango de 24 a $1015 \mu\text{m}$.

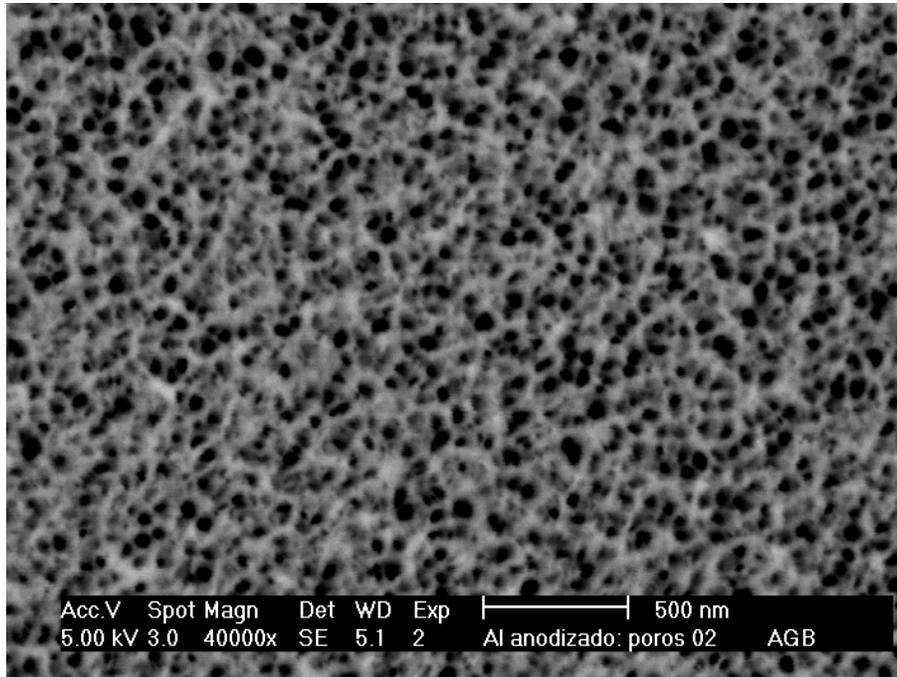


Figura 23. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 40000x.

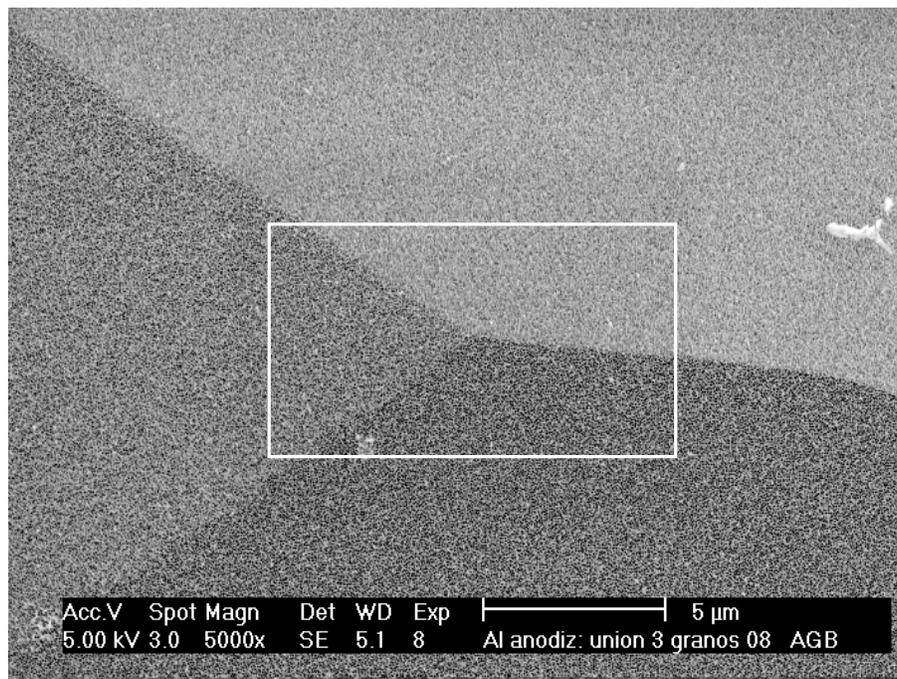


Figura 24. Imagen de MEB de la muestra M-SE con una magnificación de 5000x.

La figura 23 muestra una zona (diferente a la mostrada en la figura 22) de la muestra M-SE donde se distingue claramente la formación de poros. La imagen 24 nos muestra una zona de tres granos adyacentes de alúmina porosa de la muestra MSE (marcada con el número 1 en la figura 22), cada uno con un contraste propio.

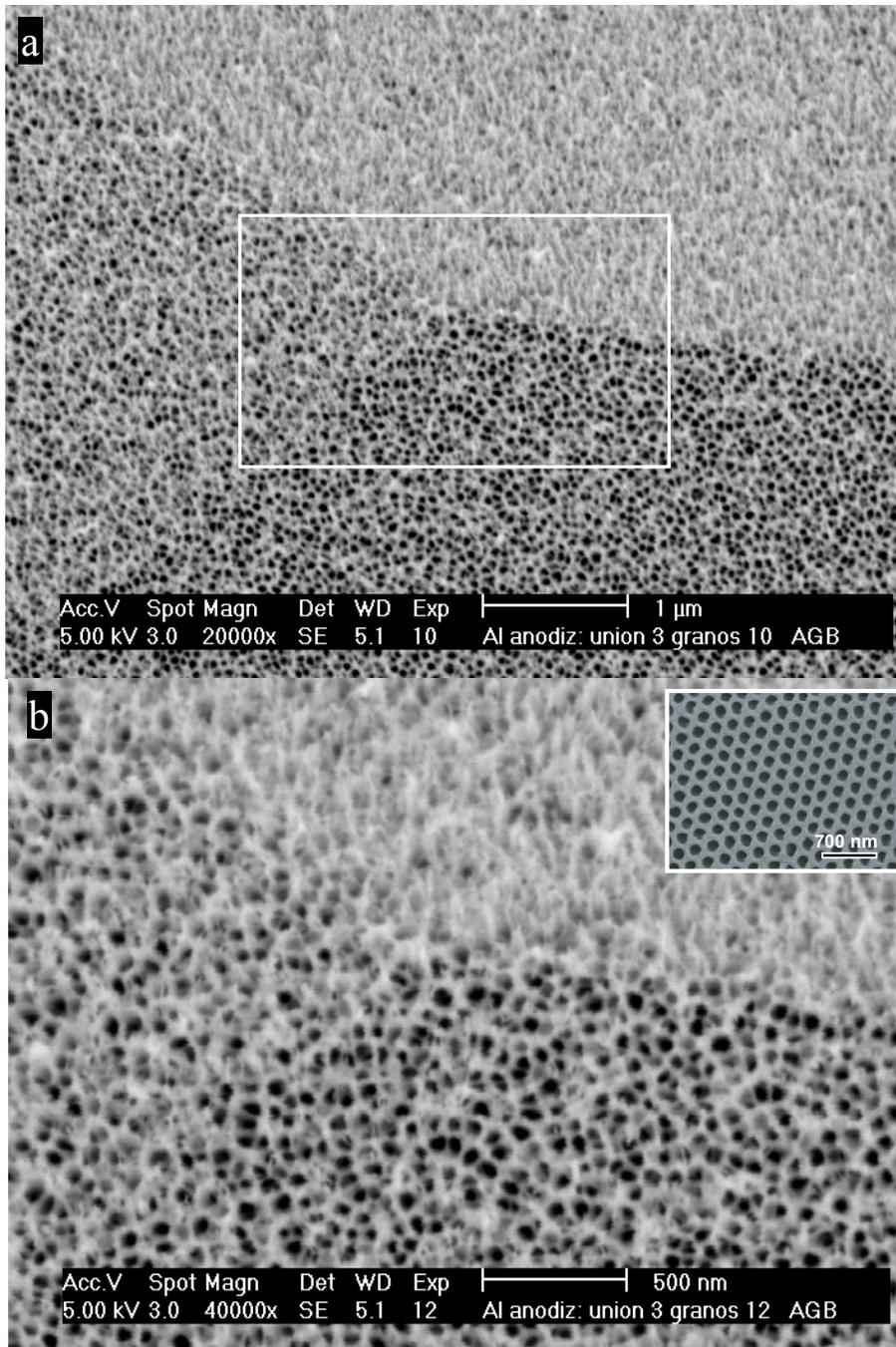


Figura 25. Imágenes de MEB de la muestra M-SE con magnificaciones de $20000\times$ (a) y de $40000\times$ (b). El recuadro central izquierdo es una imagen de MEB obtenida por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12].

La figura 25 muestra acercamientos de la zona central de la imagen de MEB de la figura 24. Cada grano tiene orientados sus poros en una dirección propia. El arreglo de poros no es hexagonal como el obtenido por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12]. El diámetro de los poros de la muestra M-SE está en el rango de 15 a 68 nm.

En las muestras M15 y M-SE se logró la formación de poros de alúmina sobre las placas de aluminio. El arreglo no fue el esperado (arreglo hexagonal tipo panal de abeja), pues algunas regiones presentan mayor orden que otras.

Procedimiento III

Con los dos procedimientos anteriores se logró la formación de poros en la placa de aluminio. En el caso de doble anodización se logró la formación de poros cuando el voltaje aplicado fue 15 V . Después de mejorar las condiciones de experimentación se prepararon una serie de muestras para estudiar a detalle cada etapa del crecimiento y tratar de mejorar el arreglo de poros obtenidos en los procedimientos I y II.

Muestra control, muestra M-C

Esta muestra no fue sometida a ningún tratamiento, ni térmico ni electroquímico; es una sección del material tal cual se recibió del proveedor. Se estudió bajo el microscopio para hacer un comparativo con los sucesivos tratamientos: electropulido, primera anodización, remoción de óxido, segunda anodización o segundo electropulido.

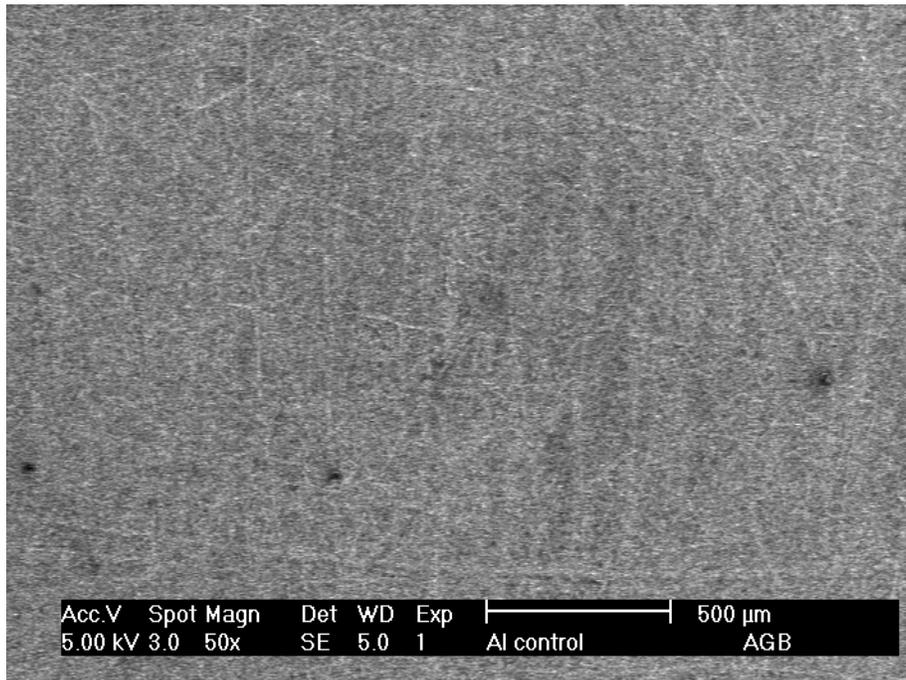


Figura 26. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de $50x$.

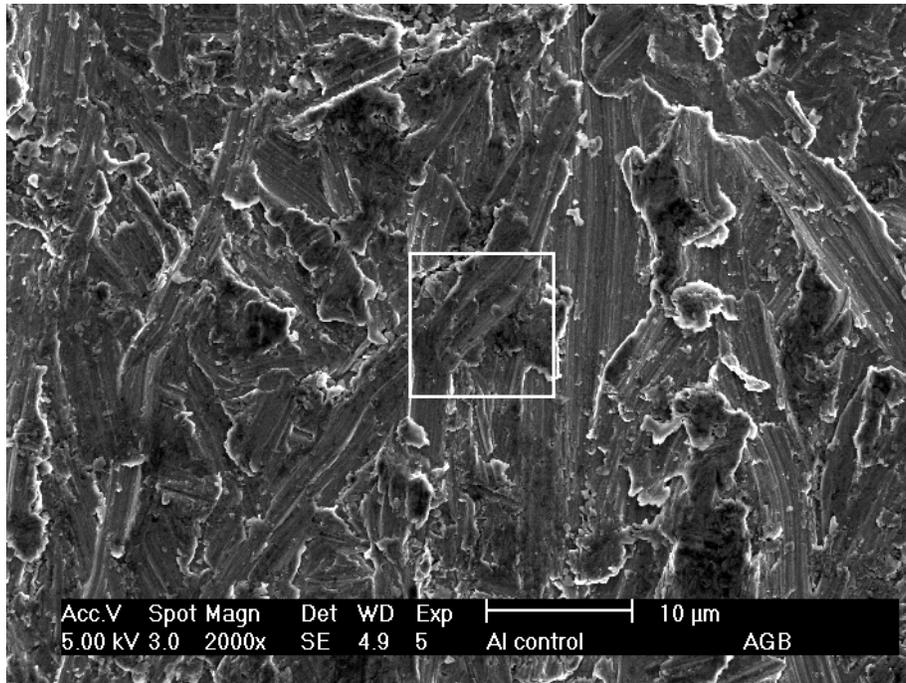


Figura 27. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de 2000x.

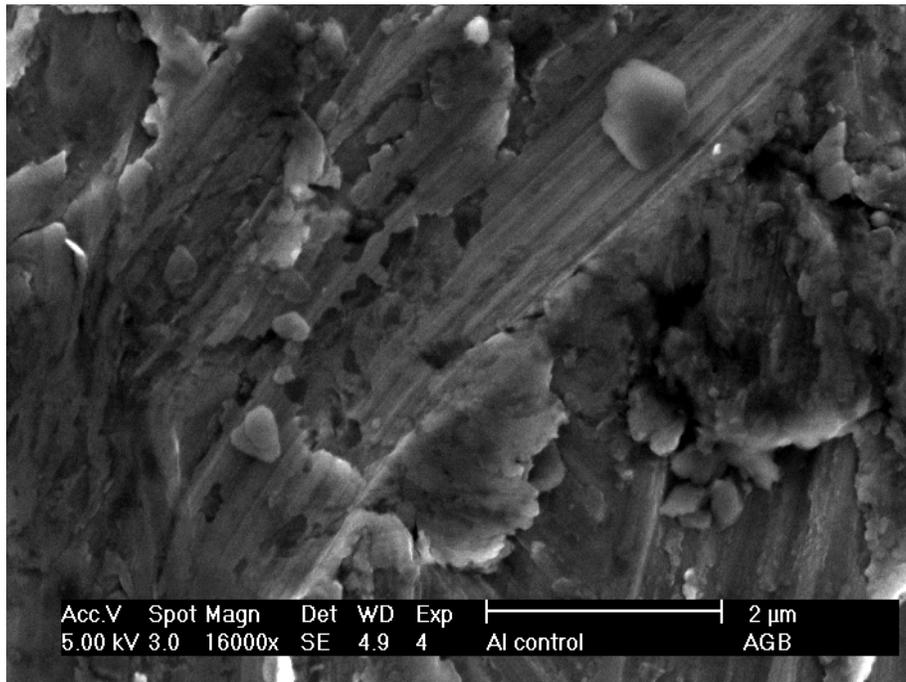


Figura 28. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de 16000x. Esta imagen es una ampliación de la figura 27.

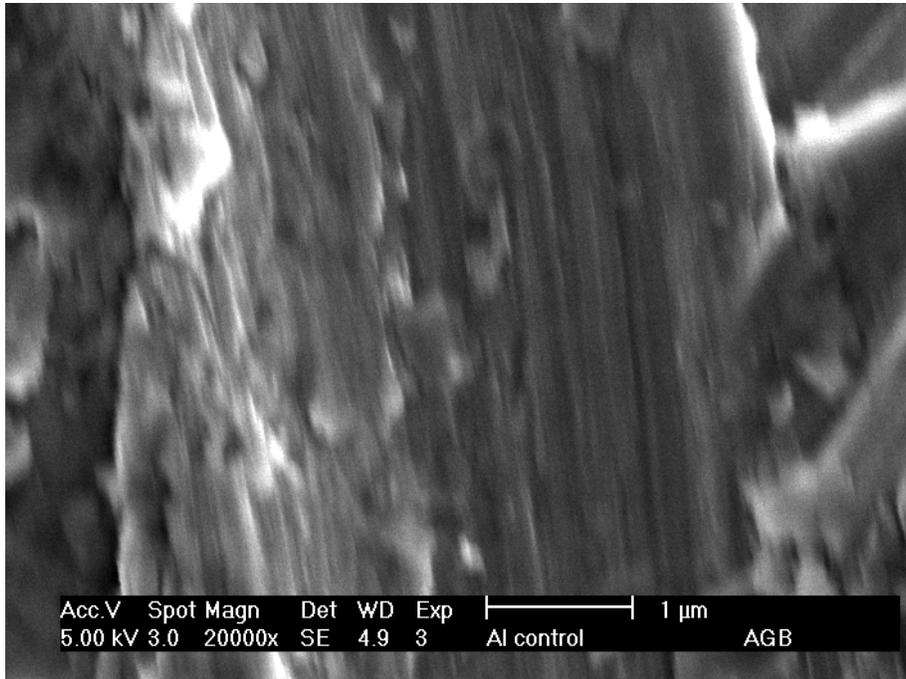


Figura 29. Imagen de MEB de la muestra M-C con una magnificación de *20000x*.

La figura 26 muestra una vista panorámica de la muestra M-C. Las figuras 27, 28 y 29 son ampliaciones de la muestra M-C. Estas imágenes muestran que el aluminio entregado por el proveedor a pesar de su pureza no presenta una superficie homogénea (lisa). Los defectos superficiales son considerables.

Tratamiento de electropulido, muestra M-E

Después del tratamiento térmico de recocido, la muestra M-E fue sometida a un electropulido en la solución *SI* (mezcla *1:4* de $HClO_4$ y C_2H_5OH). Los cambios superficiales se muestran en la siguiente serie de imágenes de MEB.

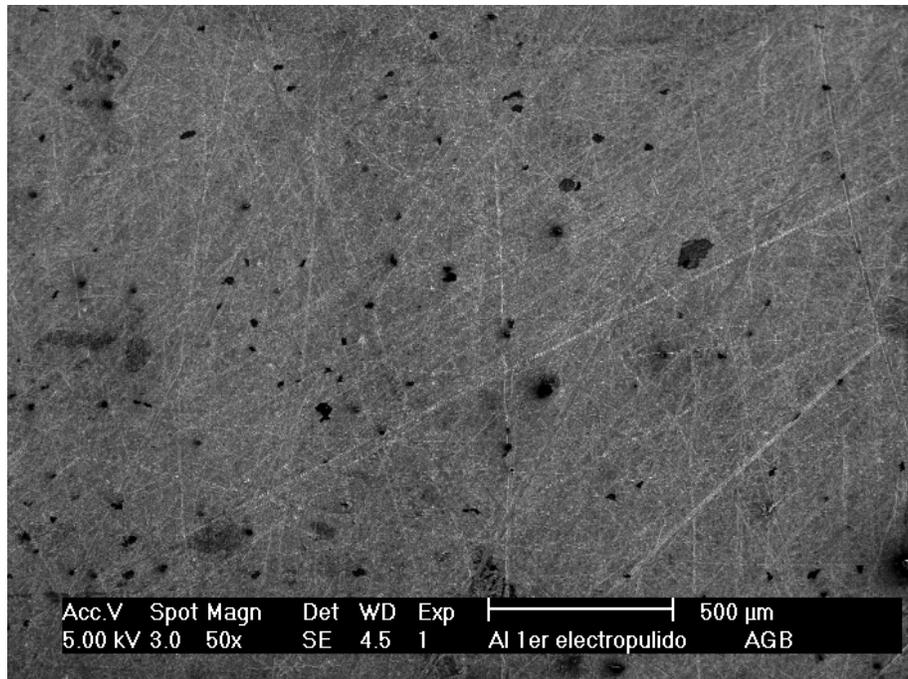


Figura 30. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de 50x.

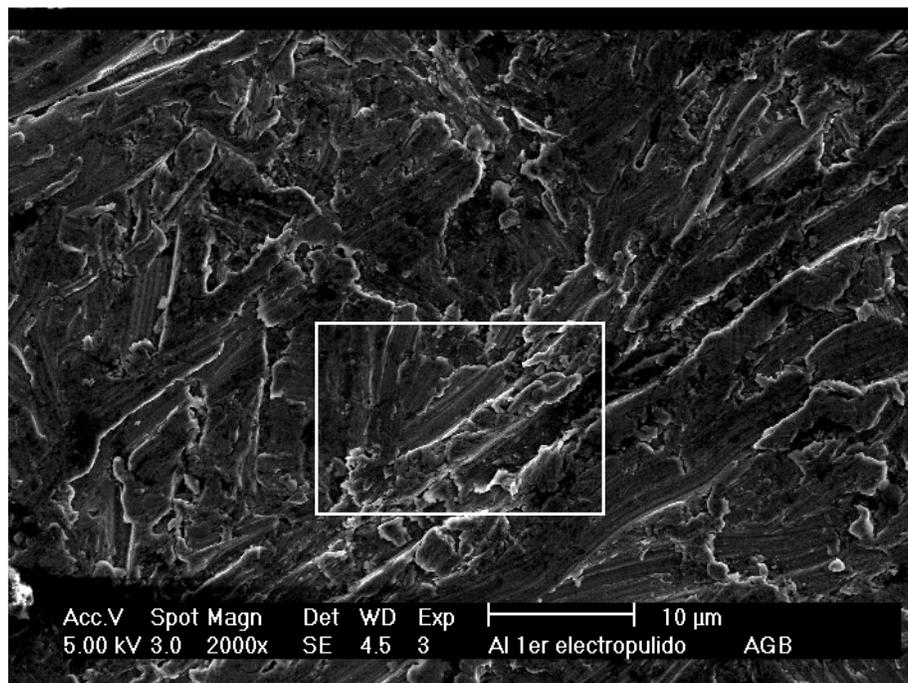


Figura 31. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de 2000x.

En la figura 30 se observa la vista panorámica de la muestra M-E sometida a un electropulido en la solución *S1*. La figura 31 es una amplificación de la superficie y se puede distinguir la falta de homogeneidad.

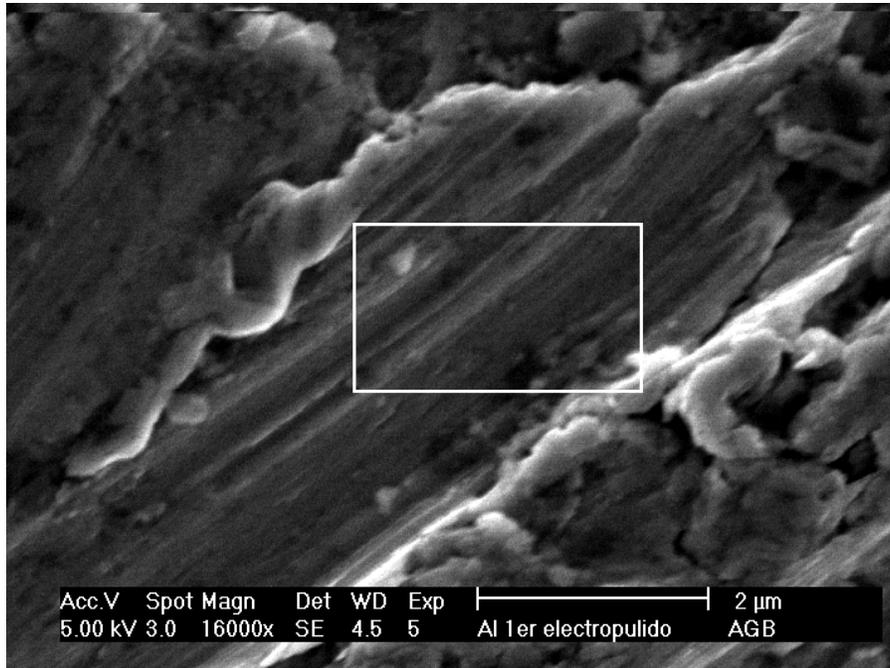


Figura 32. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de 16000x.

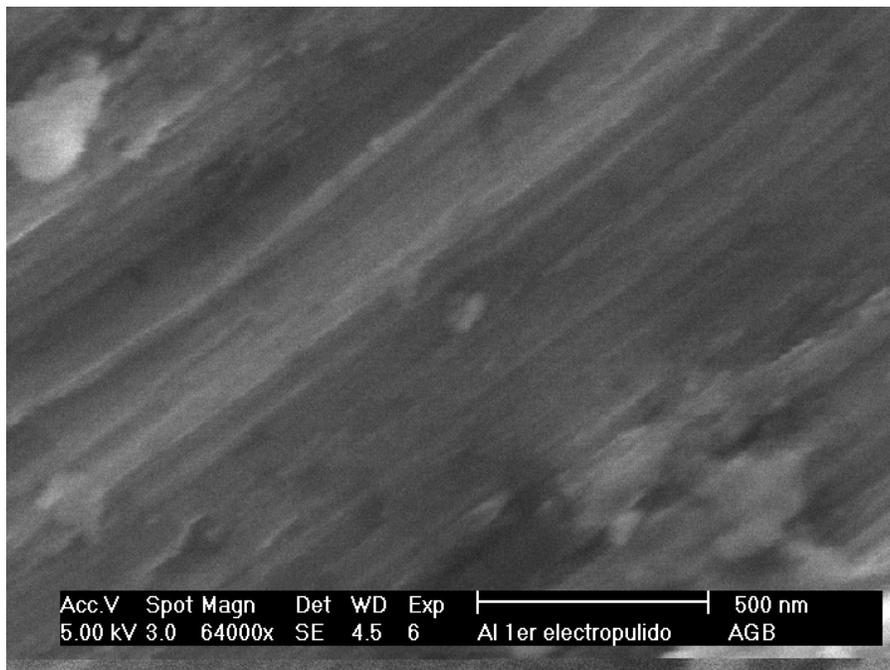


Figura 33. Imagen de MEB de la muestra M-E con una magnificación de 64000x.

Las figuras 32 y 33 son ampliaciones de la figura 31 y muestran la estructura superficial de la muestra M-E a diferentes magnificaciones. Estas imágenes pueden compararse con la muestra control para observar cómo después del tratamiento de electropulido, la superficie de la muestra se va puliendo y haciendo más lisa (véase figura 28 y figura 32).

Tratamiento con una primera anodización, muestra M-EA

Después de los pretratamientos (recocido y electropulido) las muestras se sometieron a una primera anodización en la solución S2 (solución de H_2SO_4 , 20% en peso). En las siguientes imágenes de MEB de la muestra M-EA se observan los cambios superficiales después de este tratamiento.

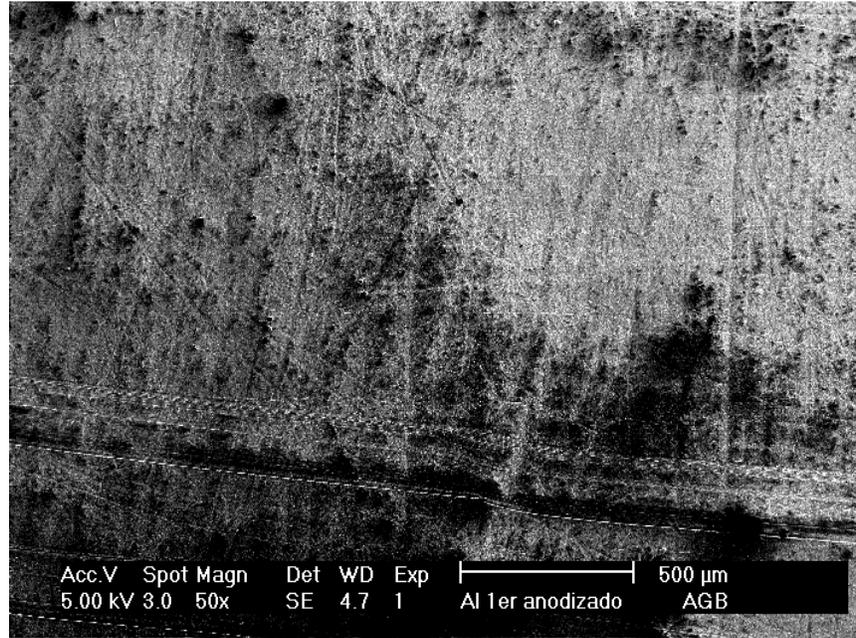


Figura 34. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de 50x.

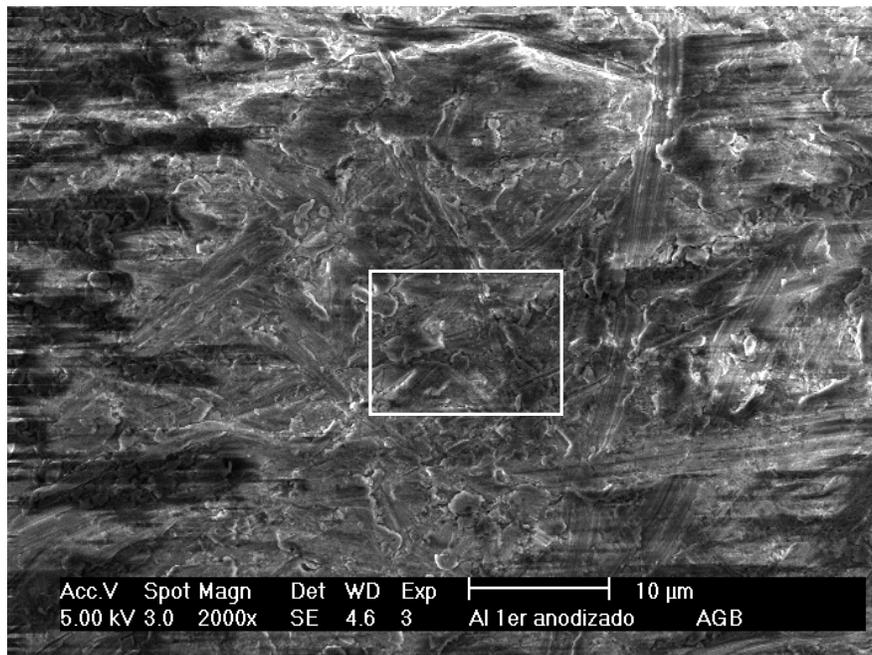


Figura 35. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de 2000x.

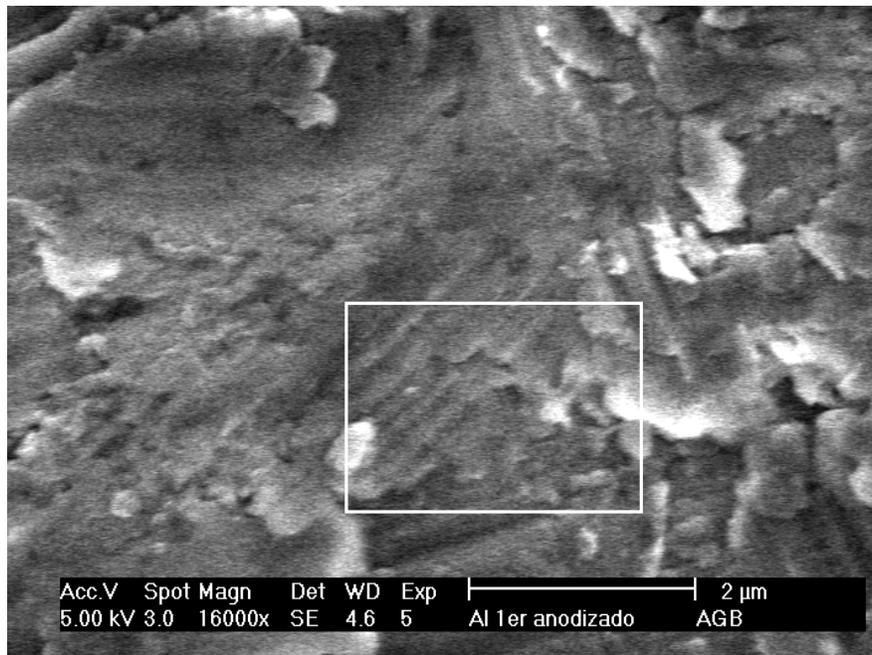


Figura 36. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de *16000x*.

En la figura 34 se presenta la vista panorámica de la muestra M-EA. Las figuras 35 y 36 corresponden a imágenes de MEB con mayor magnificación de la misma muestra. En estas imágenes pueden observarse los cambios superficiales debido al efecto de la primera anodización (véase figuras 28, 32 y 36).

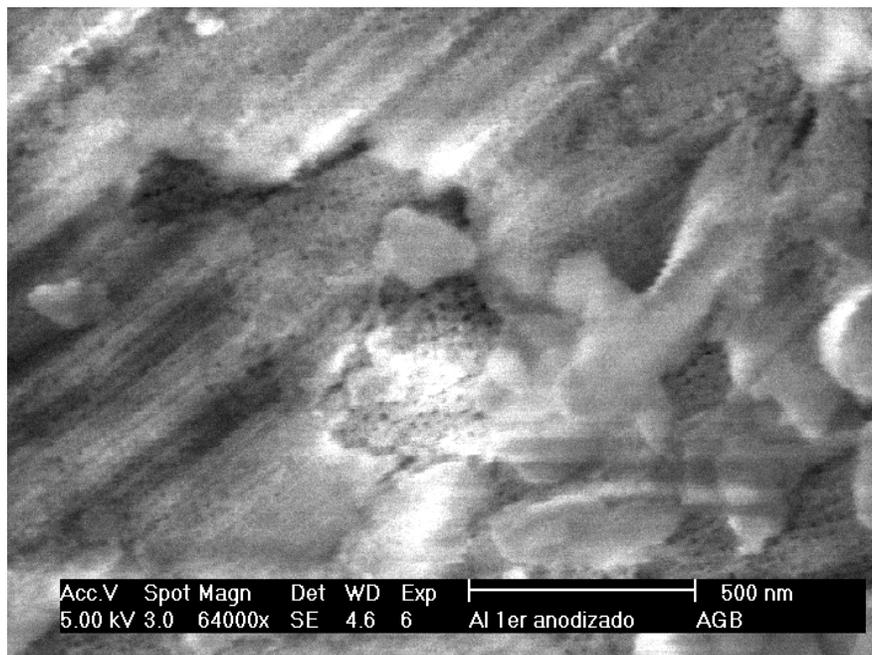


Figura 37. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una amplificación de *64000x*.

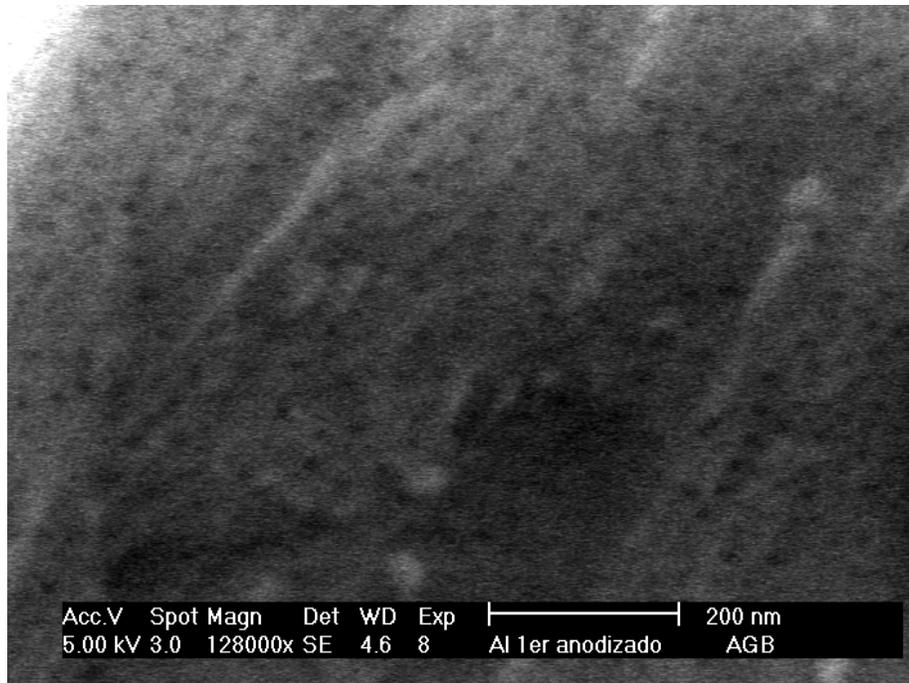


Figura 38. Imagen de MEB de la muestra M-EA con una magnificación de 128000x.

La figura 37 es una ampliación de la figura 36. En ella se distinguen estructuras porosas en algunas regiones de la superficie de la muestra M-EA. La figura 38 es un acercamiento a una región porosa. Como se observa en estas imágenes, el crecimiento de poros comienza en esta etapa. El diámetro de los poros oscila entre los 8 nm y 21 nm , aunque con una magnificación de $128000x$ su estructura no es muy clara.

Tratamiento de remoción de óxido, muestra M-EAR

Esta muestra fue sometida previamente a: recocido, electropulido y anodización. La remoción de óxido en la solución *S3* (mezcla de H_3PO_4 6% en peso y $H_2Cr_2O_7$ 1.8% en peso), se realizó aplicando un voltaje de 15 V durante 10 minutos . En esta etapa, se remueve la capa de óxido formado en la etapa anterior, preservando el patrón de poros obtenido en la primera anodización para hacer más profunda la formación de poros en tratamientos subsecuentes. La estructura superficial de la muestra M-EAR se observa en las siguientes imágenes de MEB:

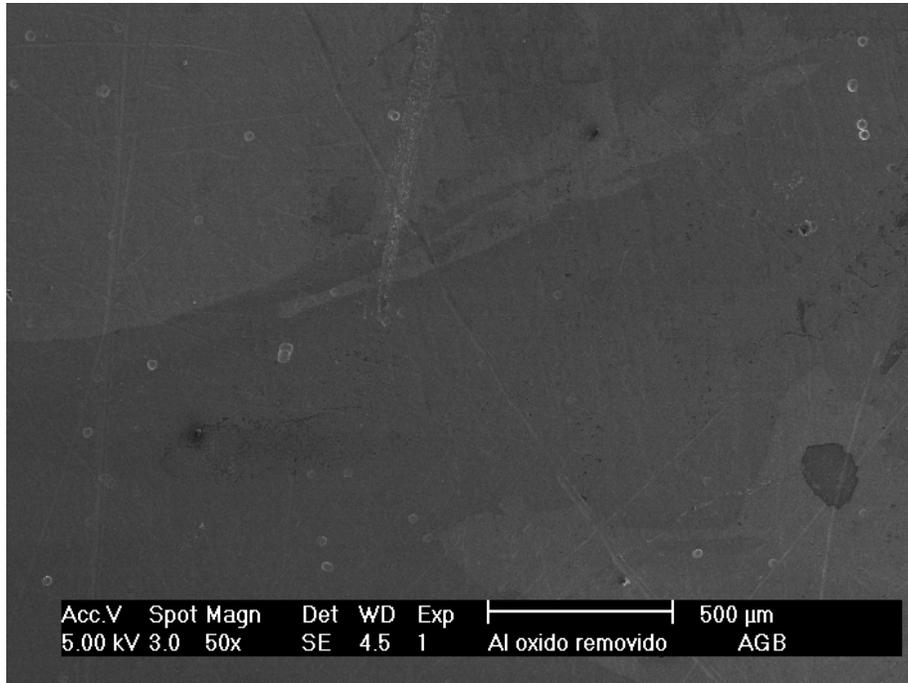


Figura 39. Imagen de MEB de la muestra M-EAR con una magnificación de 50x.

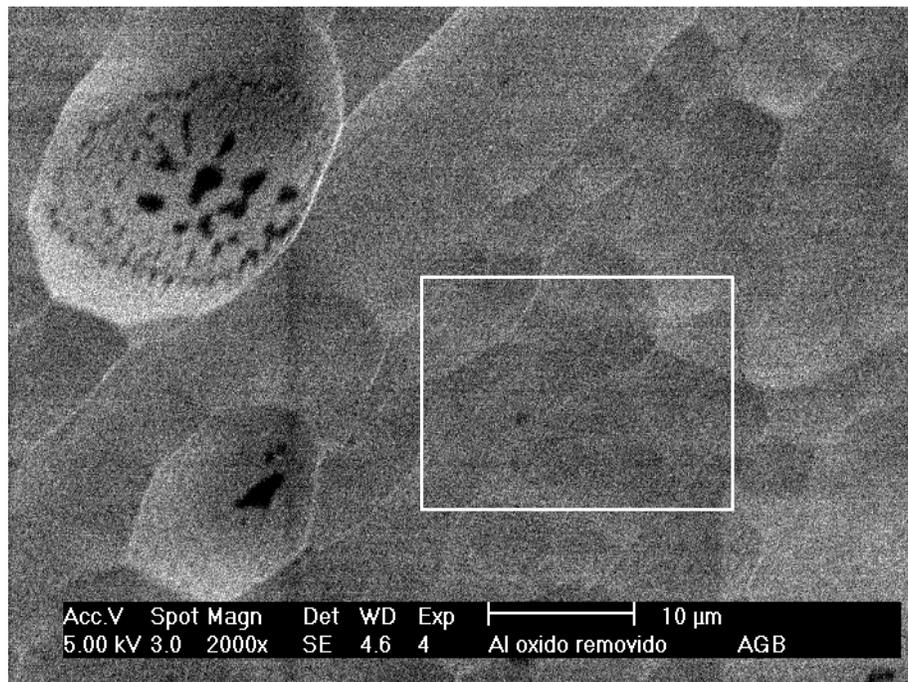


Figura 40. Imagen de MEB de la muestra M-EAR con una magnificación de 2000x.

En la figura 39 se observa la vista panorámica de la muestra M-EAR. La figura 40 es una imagen con magnificación mayor. A diferencia de las muestras anteriores, en ella ya se pueden observar dominios sobre la superficie.

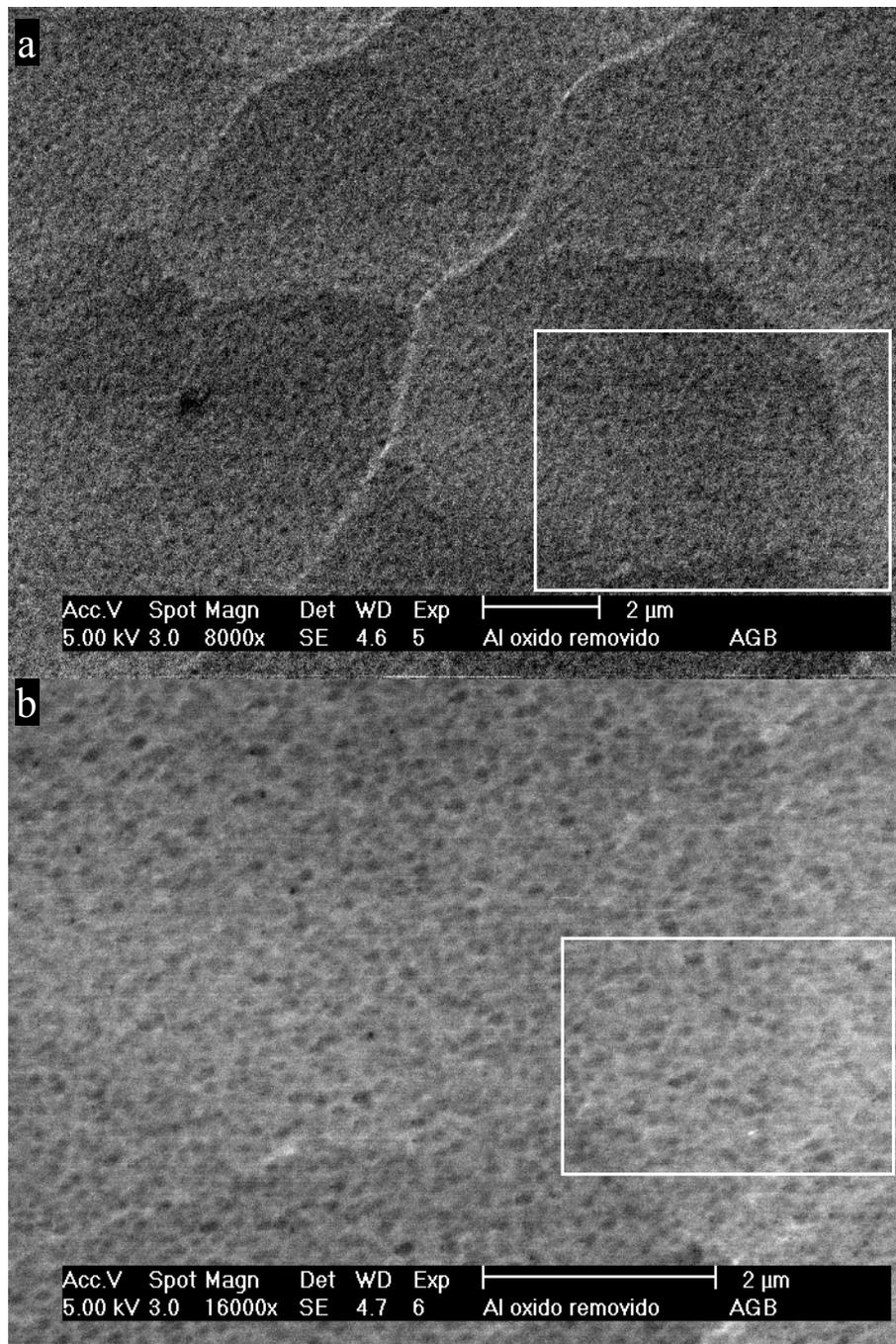


Figura 41. Imágenes de MEB de la muestra M-EAR con magnificaciones de 8000x (a) y 16000x (b).

La figura 41 muestra la amplificación de una zona de granos de la figura 40. En (a) se distingue cierta “*textura*” sobre la superficie de los granos. Al hacer una amplificación en el límite de grano inferior derecho (b) se observa que la superficie está cubierta de poros o huecos. El diámetro máximo de los dominios de la muestra M-EAR está en el rango aproximado de 3.5 μm a 26.5 μm .

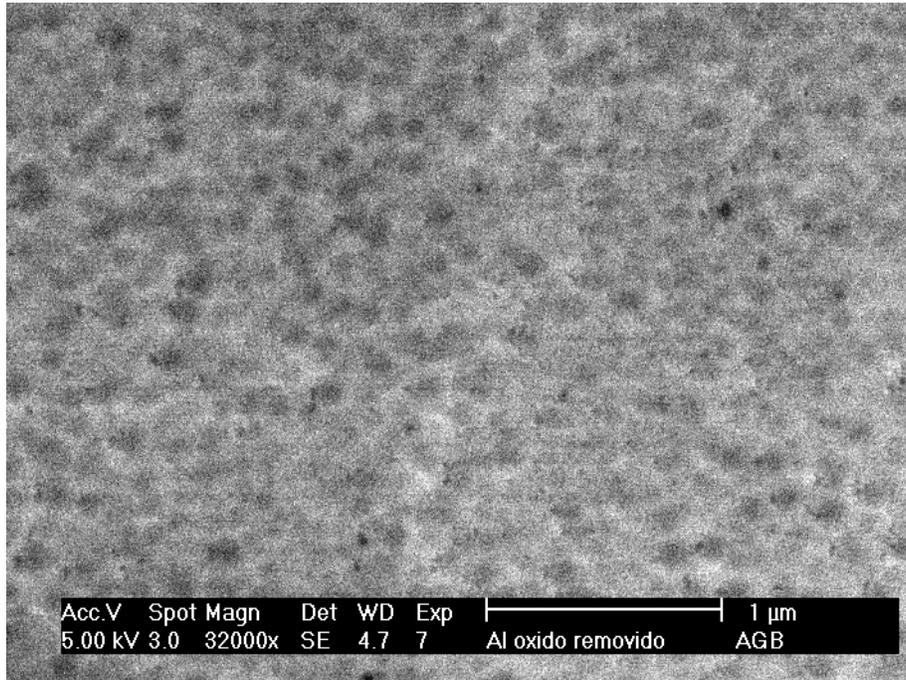


Figura 42. Imagen de MEB de la muestra M-EAR con una magnificación de 32000x.

La figura 42 muestra una amplificación del límite entre la zona oscura y la más clara de la imagen de MEB de la figura 41(b). La muestra M-EAR posee socavaciones cuyo diámetro está en el rango aproximado de *25 nm* a *166 nm*.

Tratamiento con una segunda anodización, muestra M-EARA

Los tratamientos de la muestra M-EARA fueron: recocido, electropulido, primera anodización, remoción de óxido y segunda anodización en la solución S2 (solución de H_2SO_4 , 20% en peso) aplicando una diferencia de potencial de *15 volts* durante *10 minutos*. Los cambios superficiales en la muestra M-EARA causados por estos tratamientos pueden observarse en las siguientes imágenes de MEB:

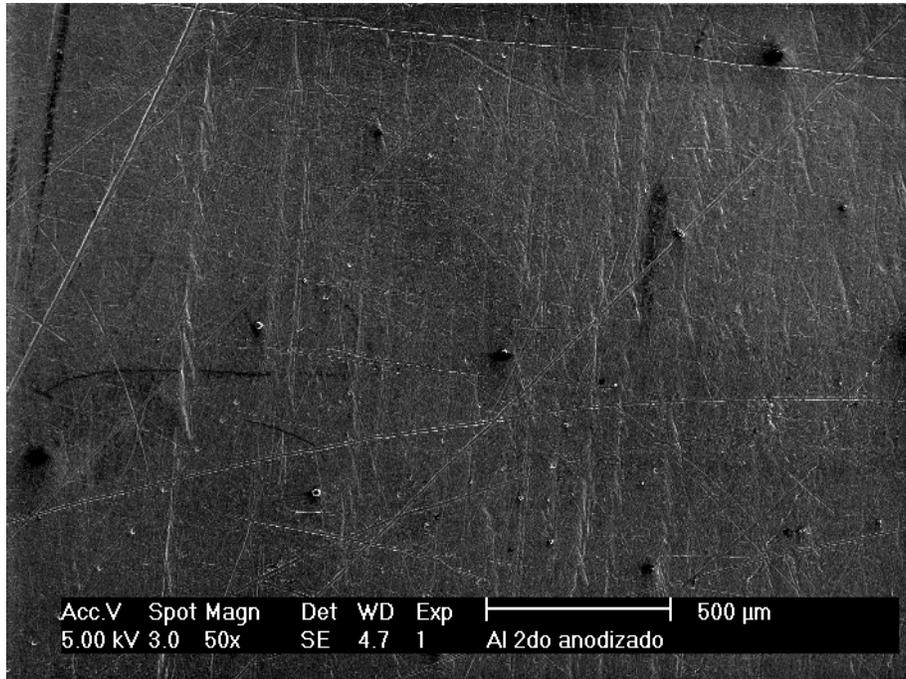


Figura 43. Imagen de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de 50x.

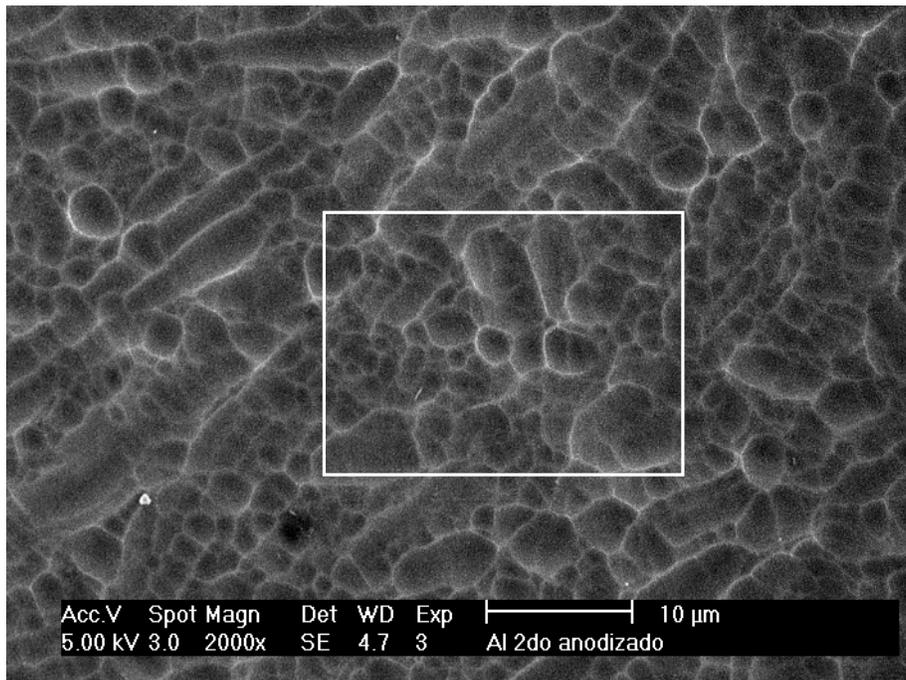


Figura 44. Imagen de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de 2000x.

La figura 43 muestra una vista panorámica de la muestra M-EARA. La figura 44 es una magnificación de la misma. Se observa la formación de granos o dominios en la superficie de la muestra.

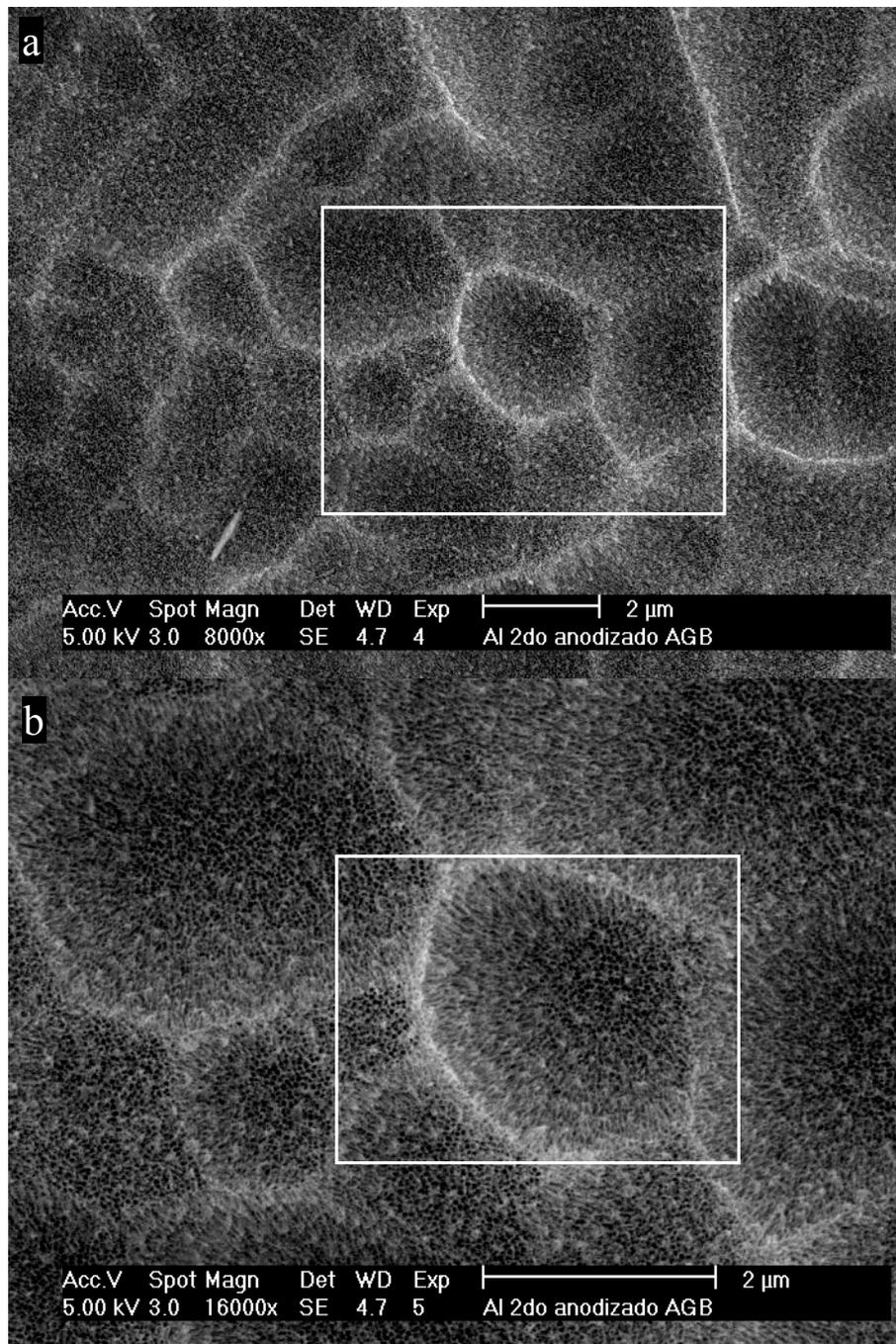


Figura 45. Imágenes de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de 8000x (a) y 16000x (b).

La figura 45 muestra acercamientos de los dominios de la zona central de la figura 44. En (a) se observa cierta “*textura*” en la superficie de los granos. En la ampliación de la zona central de la figura 45(a) se distingue claramente la formación de poros sobre la superficie de los granos (figura 45(b)). El diámetro máximo de los granos de la muestra M-EARA oscila en el rango aproximado de $0.89 \mu m$ a $7.40 \mu m$.

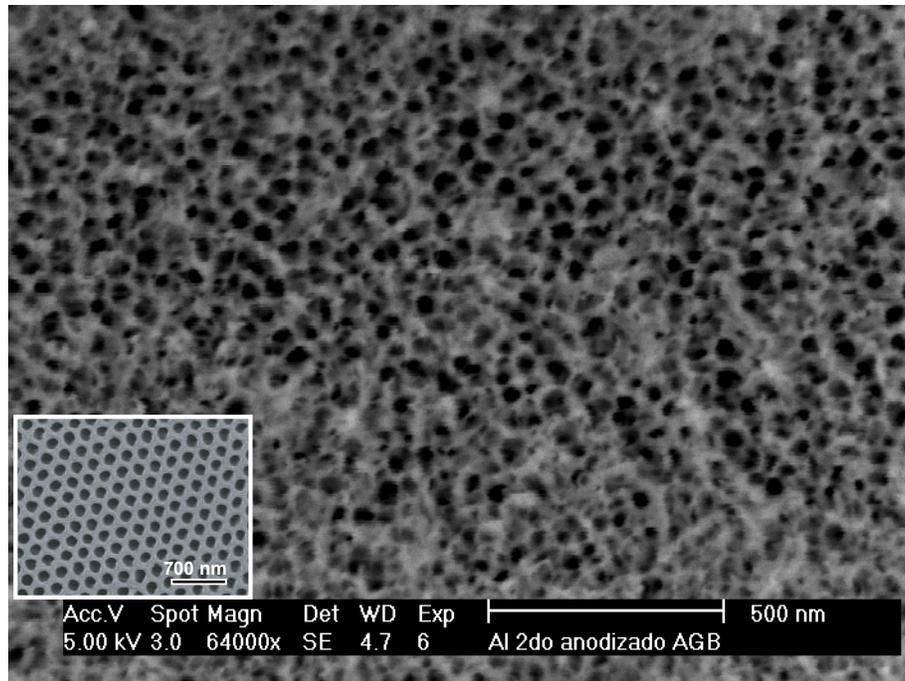


Figura 46. Imagen de MEB de la muestra M-EARA con una magnificación de $64000x$. En el recuadro inferior izquierdo, una imagen de MEB obtenida por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12].

La figura 46 muestra la formación de poros en el centro de uno de los granos de la figura 45(b) y el arreglo que éstos poseen, así como una imagen de MEB obtenida por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12]. Se puede hacer un comparativo del arreglo de poros entre las dos imágenes de MEB. El diámetro de los poros de la muestra M-EARA está en el rango aproximado de 13 nm a 67 nm .

Tratamiento con un segundo electropulido, muestra M-EARE.

Esta muestra fue sometida previamente a: recocido, electropulido, anodización y remoción de óxido. El segundo electropulido se realizó en la solución *S1* (mezcla $1:4$ de $HClO_4$ y C_2H_5OH) aplicando un voltaje de 2 V durante 1 minuto . Los cambios superficiales y la formación de poros en la muestra M-EARE pueden observarse en las siguientes imágenes de MEB.

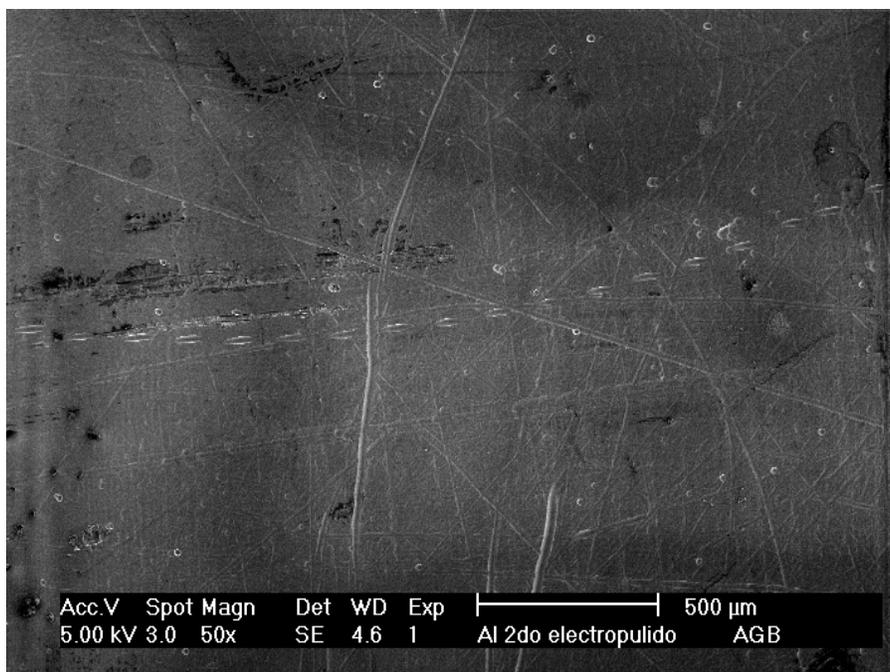


Figura 47. Imagen de MEB de la muestra M-EARE con una magnificación de 50x.

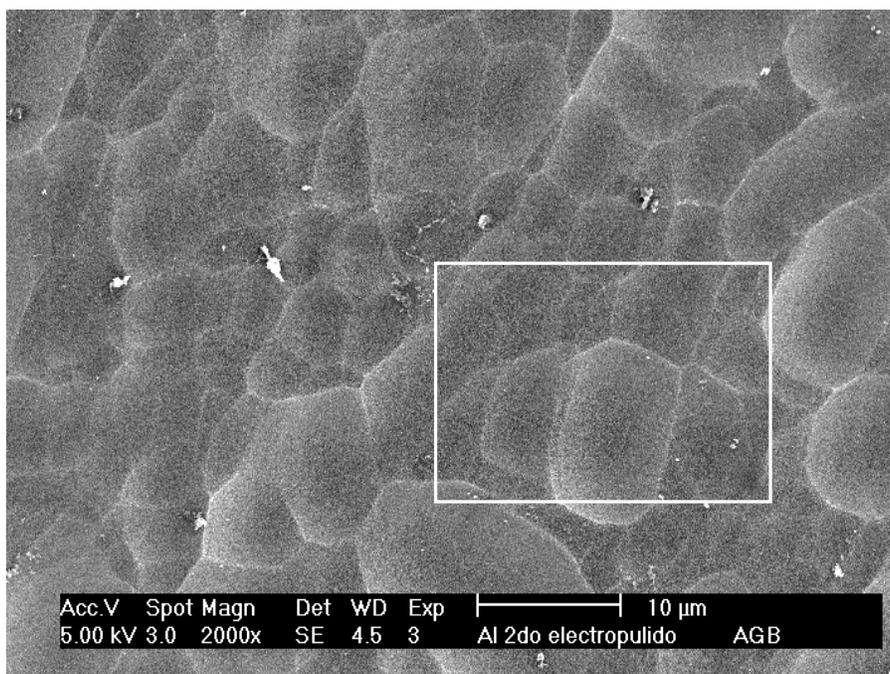


Figura 48. Imagen de MEB de la muestra M-EARE con una magnificación de 2000x.

La figura 47 muestra la vista panorámica de la muestra M-EARE sometida a un doble electropulido. En la figura 48, con una magnificación de 2000x, se observan los granos de la muestra M-EARE. El diámetro promedio de los granos de la muestra M-EARE está en el rango de 1.7 μm a 20 μm .

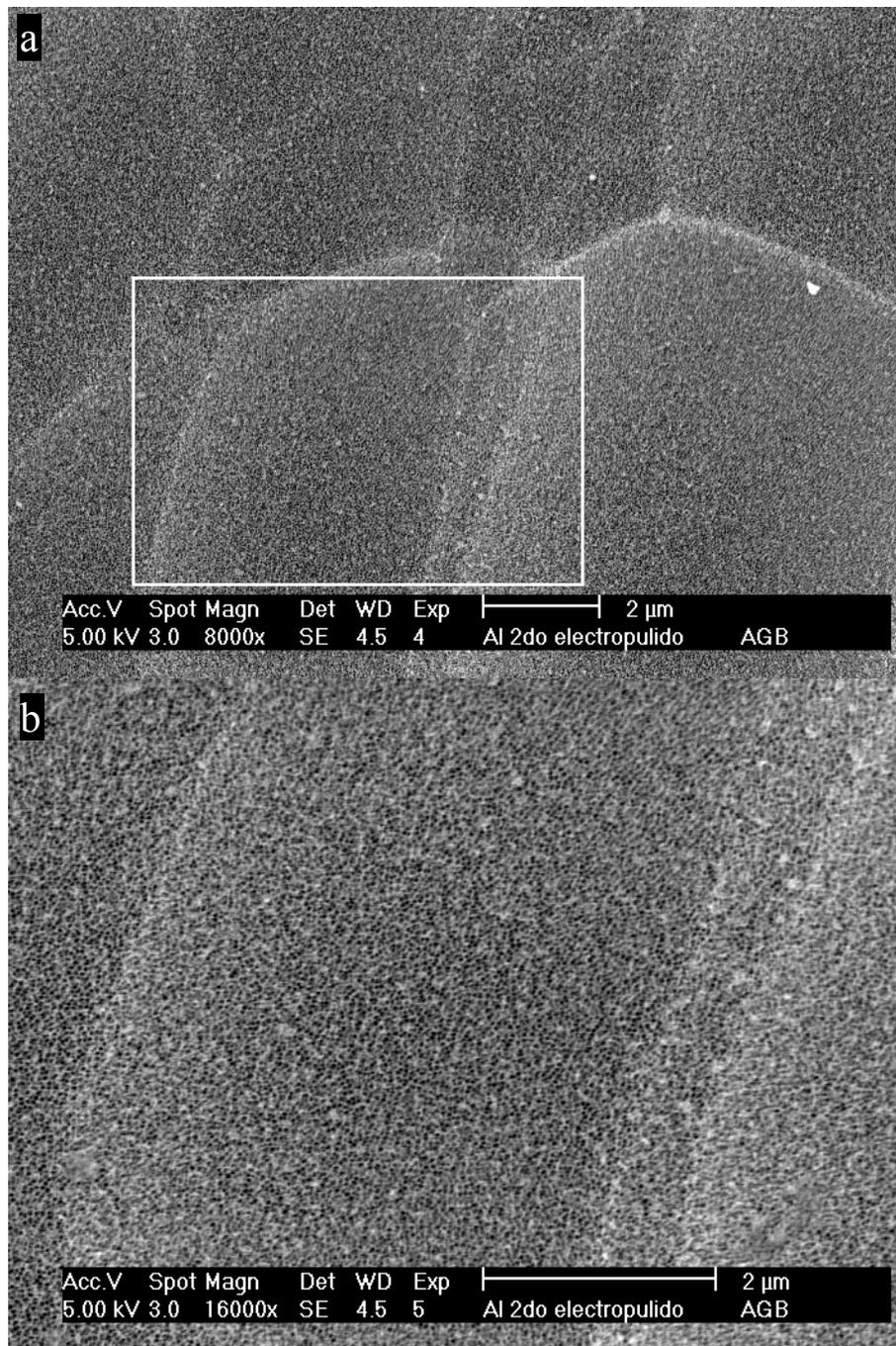


Figura 49. Imágenes de MEB de la muestra M-EARE con magnificaciones de 8000x (a) y 16000x (b).

En la figura 49 se muestran diferentes ampliaciones de la zona inferior derecha de la figura 48. En (a) se observa la textura de los granos y los límites de grano; en (b) se aprecia la formación más ordenada de poros en la superficie de los granos.

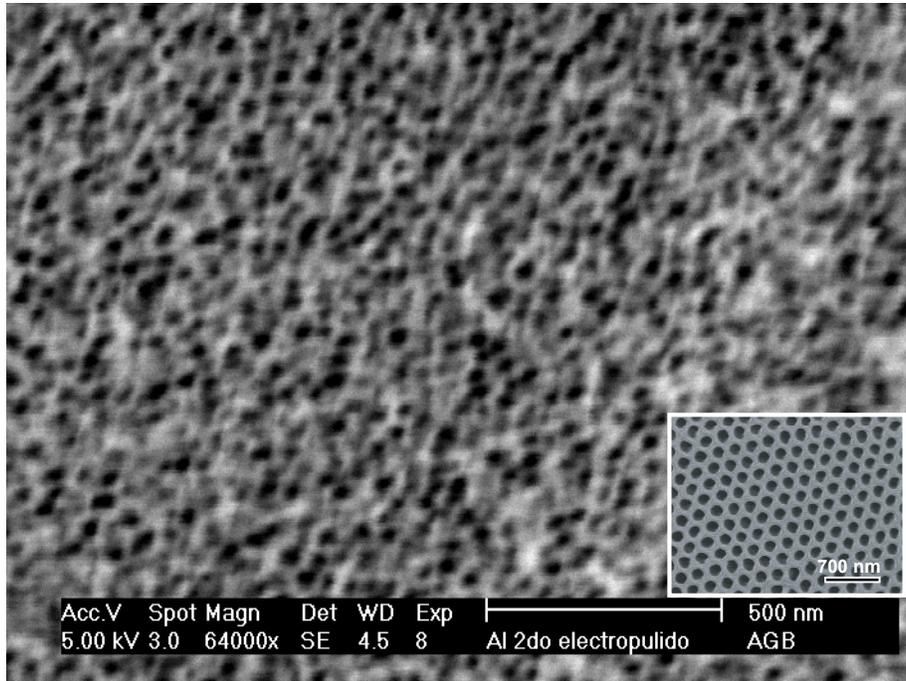


Figura 50. Imagen de MEB de la muestra M-EARE con una magnificación de $64000x$. En el recuadro inferior derecho una imagen de MEB obtenida por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12].

En la figura 50 se observan los poros de la superficie de la muestra M-EARE, así como su arreglo. La imagen MEB no es tan nítida debido a problemas técnicos de ajuste de foco con el microscopio. Se hace un comparativo del arreglo de la muestra M-EARE con el arreglo de poros obtenido por W. Lee, R. Ji, U. Gösele y K. Nielsch [12]. El diámetro de los poros de la muestra M-EARE está aproximadamente en el rango de 13 nm a 47 nm . Estos números fueron calculados con la precisión que la nitidez de las figuras con mayor magnificación permitió.

Comparando las figuras 44 y 48, ambas con una magnificación de $2000x$, y las figuras 45 y 49, ambas con magnificaciones de $8000x$ y $16000x$, se observa que la muestra M-EARE (segundo electropulido) posee granos más grandes que la muestra M-EARA (segundo electropulido). Los diámetros de los poros de las muestras M-EARA y M-EARE están en rangos semejantes; los mínimos tienen valores muy próximos, los máximos son ligeramente más grandes en la muestra M-EARA, aunque esto está sujeto a la falta de mayor nitidez en las imágenes de MEB con magnificaciones de $64000x$, de la muestra M-EARE (la imagen más nítida se muestra en esta tesis).

Capítulo V

Conclusiones

De acuerdo a las imágenes observadas en el procedimiento I (doble anodización, solución *S2*), se logró la formación de poros únicamente cuando el voltaje aplicado fue de *15 V*. El arreglo de los poros no fue el esperado (arreglo hexagonal tipo panal de abeja), pues los poros tuvieron diferentes diámetros y la dirección de formación de los poros no fue en una sola dirección, ni los dominios estuvieron bien definidos.

En el procedimiento II (segundo electropulido, solución *S3*), se logró también la formación de poros, con un arreglo mucho más ordenado y uniforme que el obtenido a través del procedimiento II, pero sin llegar al arreglo hexagonal. Con este procedimiento se lograron dominios bien definidos. Sin embargo cada grano presentó su dirección de crecimiento propia.

En el procedimiento III se estudio cada etapa de los procedimientos I y II, igualando las mismas condiciones iniciales de voltaje, temperatura y solución electrolítica; además se trató de mejorar las condiciones experimentales para obtener arreglos de los poros de alúmina con mayor ordenamiento que el obtenido en los procedimientos I y II. Las imágenes de MEB de cada una de las etapas del procedimiento III muestran la transición superficial del aluminio, además de cómo se forman los granos y poros en la superficie. La superficie se va homogeneizando (haciéndose más lisa) con cada etapa del proceso. Los poros de alúmina se forman en la primera anodización (muestra M-EA), aunque su diámetro es pequeño comparado con las etapas subsecuentes. Los dominios/granos comienzan a ser visibles en la etapa de remoción de óxido (muestra M-EAR).

Comparando los procedimientos I (muestra M15) y II (muestra MSE) con sus respectivas etapas del procedimiento III (muestras M-EARA y M-EARE), en el procedimiento III se obtuvieron poros y granos con mejor ordenamiento y mayor homogeneidad superficial que en los procedimientos I y II (comparando M15 y M-EARA, MSE y M-EARE), aunque en el procedimiento III tampoco se obtuvo un arreglo de poros hexagonal, pero si se obtuvo una dirección de poros más homogénea. , tanto con doble anodización como con doble electropulido.

Evitar la rugosidad en la superficie antes del tratamiento de anodización es importante porque evita que los granos se formen en direcciones dispersas como sucedió con la muestra M15.

Las muestras MSE y M-EARE se procesaron a diferentes voltajes en las etapas de electropulido. La muestra MSE no tuvo tratamiento térmico, mientras que la muestra M-EARE sí. Eso influyó sin duda en la formación de los poros, pero es necesario un estudio más profundo para conocer la influencia que tienen diferentes voltajes aplicados en las etapas de electropulido. La muestra M-EARE se procesó con un voltaje de $2 V$ para poder hacer un comparativo con las diferentes muestras del procedimiento III.

Comparando las muestras M-EARA y M-EARE, el tamaño de grano obtenido con el proceso de segundo electropulido es mayor que el obtenido con el doble anodizado; el diámetro de poro para ambos procedimientos está dentro del mismo rango. El porqué del tamaño de grano más grande para la muestra M-EARE respecto a la muestra M-EARA se desconoce. Se necesita mayor análisis para llegar a una conclusión.

Trabajos Futuros

Se pueden modificar los parámetros de los tratamientos para mejorar el arreglo de los poros. Por ejemplo: efectuar el electropulido aplicando un mayor voltaje o incrementando el tiempo; realizar la primera anodización en un periodo de tiempo más largo; aplicar una mayor diferencia de potencial, por ejemplo 25 V , en cada anodización del procedimiento de doble anodización; estudiar los procedimientos de doble anodización y doble electropulido en láminas de aluminio con diferente pureza, etc. Pero eso es una propuesta para un trabajo futuro.

Para hacer un análisis más detallado entre los métodos de doble anodización y doble electropulido, es necesario un estudio más profundo de estos métodos y de las muestras obtenidas a través de ellos. Se tendría más información de lo que sucede realmente en cada método. Por ejemplo, un estudio de la sección transversal de las muestras (que no se realizó en esta tesis pero se propone como un estudio futuro), proveería información de la profundidad de los poros obtenidos en cada uno de los métodos (doble anodización, doble electropulido) y qué tanto el procedimiento de segundo electropulido anodiza la superficie y cuánto la electropule.

Se propone como trabajo futuro, además de lograr un arreglo más uniforme y hexagonal, que las matrices formadas mediante los métodos de doble anodización y doble electropulido puedan ser utilizadas como matrices o plantillas para la deposición de materiales semiconductores ($CdTe$, CdS , $CdTe$) o metales, para formar partículas y filamentos de dimensiones pequeñas que puedan ser usados en dispositivos electrónicos.

Bibliografía y Referencias:

- 1 – G. D. Sulka, M. Jaskuła, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **6** (2006) 3803-3811.
- 2 – X. S. Zhang, “Preparation of Porous Alumina by anodization”, en http://www3.ntu.edu.sg/eee/urop/Congress2003/Proceedings/abstract/NTU_EEE/XiaoSong%20Zhang.pdf
- 3 – J. Choi, tesis doctoral “Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint Lithography and its Applications”, Universidad Martin Luther Halle-Wittenberg, Alemania, 2004.
- 4 – D. R. Askeland; “Ciencia e ingeniería de los materiales”; Ed. Internacional Thomson Editores; 3ra. Edición, México, pag. 790, 1998.
- 5 – J. Sarkar, G. G. Khan, A. Basumallick, *Bull. Mater. Sci.*, **30** (2007) 271–290.
- 6 – S. K. Thamida, H-C. Chang, *Chaos* **12** (2002) 240-251.
- 7 – H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **268** (1995) 1466-1468.
- 8 – G. Sulka, “Electrochemical nanostructuring of aluminium based on anodizing and a consecutive electroplating of magnetic material into the pores”, en <http://www.mtm.kuleuven.ac.be/Research/SURF/webgs.htm>
- 9 – V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25** (1992) 1258-1263.
- 10 – M. J. Yacamán, J. Reyes Gasca; “Microscopía electrónica, una visión del microcosmos”; Ed. CONACyT-FCE; 1ª Edición, México 2000.
- 11 – S. L. Fleger, J. W. Heckman, K. L. Klomparens; “Scanning and Transmission Electron Microscopy”; Oxford University Press; USA, pag. 225, 1993.
- 12 – W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nature Materials* **5** (2006) 741-747.

Páginas electrónicas consultadas:

- 13 – <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/>
- 14 – <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica.htm>
- 15 – <http://es.wikipedia.org/wiki/Bauxita>
- 16 – <http://www.grupoalianzaempresarial.com/tablacuanticadeloselementosquimicos.htm>
- 17 – <http://es.wikipedia.org/wiki/Aluminio>
- 18 – http://es.wikipedia.org/wiki/Aleaciones_de_aluminio