

USO DE TRAZADORES METÁLICOS EN EL ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS NANOPOROSAS EN ALUMINIO

SANDRA JUDITH GARCÍA VERGARA,¹ PETER SKELDON²

¹*Profesora Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Carrera 27, Calle 9, Bucaramanga, Colombia, +576344000 Ext. 2857.* ²*Professor in Corrosion and Protection Centre, School of Materials, University of Manchester, Manchester, M13 9PL, United Kingdom, +44161306 4872*

RESUMEN

Trazadores metálicos de wolframio, hafnio, molibdeno y neodimio son usados como modelos para estudiar el comportamiento de elementos aleantes durante el anodizado de aleaciones comerciales de aluminio. Capas delgadas de aleaciones de Al-W, Al-Hf, Al-Mo y Al-Nd fueron depositadas catódicamente sobre sustratos de aluminio electropulido y sobre ellas se depositó además otra capa de aluminio. Las muestras fueron luego anodizadas a densidad de corriente constante en ácido fosfórico con el propósito de incorporar especies de los elementos aleantes a las películas nanoporosas. La distribución de los trazadores metálicos fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y sus cantidades fueron detectadas por espectroscopía de iones retrodispersados de Rutherford (RBS). La distribución de cada uno de los elementos aleantes en las películas nanoporosas es distinta. Iones Mo^{6+} y W^{6+} , los cuales migran más lentamente que los iones de Al^{3+} no alcanzan la base del poro y se quedan dentro de la capa barrera, es decir no hay pérdida de iones en la solución. En contraste iones Hf^{4+} y Nd^{3+} , los cuales migran más rápidamente que los iones de Al^{3+} , alcanzan la base del poro y se pierden en la solución. La pérdida de iones de Nd^{3+} es mayor ya que estos iones migran más rápido que los iones Hf^{4+} . El comportamiento de los trazadores metálicos y su distribución final en las películas nanoporosas de aluminio está en concordancia con lo predicho por el nuevo modelo del flujo plástico de la alúmina.

PALABRAS CLAVE

Aluminio, anodizado, películas nanoporosas

THE USE OF METAL TRACERS IN STUDYING THE GROWTH OF NANOPOROUS FILMS IN ALUMINUM

Metal tracers of tungsten, hafnium, molybdenum and neodymium were used as models to study the behavior of alloying elements during the anodizing of aluminum commercial alloys. The behavior of these metal tracers, incorporate in a nanoporous film, is compared, aimed at establishing the relationship among the migration rates for the different ions of the alloying elements and their quantity and distribution in the nonporous films. Thin films of Al- W, Al – Hf, Al – Mo and and Al –Nd were cathodically deposited on electropolished aluminum substrates and, on them, another aluminum film was deposited.

After that, coupons were anodized under constant current in phosphoric acid to incorporate the alloying elements to the nanoporous films. The distribution of the metal tracers was studied by SEM and TEM and their quantities were detected by Rutherford back scattering ions spectroscopy (RBS). The distribution of each of the alloying elements, in the films, was different

Mo⁶⁺ and W⁶⁺ ions, which migrate more slowly than Al³⁺ ions do not reach de pore basis and stay in the film of the barrier, i.e. there are no loss of ions in the solution. In contrast, Hf⁴⁺ and Nd³⁺ ions which migrate more rapidly than Al³⁺ reach the pore basis and get lost in the solution. Nd³⁺ loss is greater because they migrate more rapidly than Hf⁴⁺ ions. The behavior of the metal tracers and their final distribution in the aluminum film are in concordance by the new model of plastic flow o alumina.

KEY WORDS

Aluminum, anodizing, nanoporous films.

1. INTRODUCCIÓN

El anodizado es un tratamiento usado comúnmente para proteger al aluminio y sus aleaciones contra la corrosión y el desgaste. El proceso se lleva a cabo por polarización anódica del aluminio en una solución ácida, usando como control voltaje o corriente. La película nanoporosa que se forma consiste de celdas individuales hexagonales de alúmina amorfa. Cada celda contiene un poro central y una delgada capa barrera de alúmina amorfa en la interface óxido/metal.^{1,2} Durante el crecimiento de las películas iones de Al³⁺ y O²⁻ migran a través de la capa barrera bajo la acción del campo eléctrico establecido por el potencial aplicado.^{3,4} El crecimiento de la película de óxido se da en la interface óxido/metal por la migración de iones O²⁻ desde la solución. En

contraste los iones de Al^{3+} que migran desde el sustrato se pierden a la solución en la base de cada poro.⁴

La porosidad de las películas de alúmina amorfa ha sido atribuida a la disolución de alúmina en la base de cada poro, la cual es acelerada por el alto campo eléctrico y un aumento local de temperatura en la película debido al calor de Joule en la capa barrera.^{2,5} Bajo condiciones estables, el espesor de la capa barrera, el diámetro del poro y la distancia entre poros, son proporcionales al voltaje de anodizado.² El espesor de la capa barrera permanece constante debido al balance entre la velocidad de crecimiento de la película y la velocidad de disolución de la alúmina en la base del poro. Sin embargo, algunas características observadas durante la formación de películas anódicas no pueden ser explicadas claramente por el modelo de disolución química, incluyendo la retención e inversión de especies de oxígeno usadas como trazadores, la distribución de especies aniónicas incorporadas en el óxido desde el electrolito y el relativo alto espesor de la película de óxido en relación al aluminio oxidado. Para responder a estas falencias un nuevo modelo fue propuesto.⁶⁻⁸ Este nuevo modelo sugiere que la porosidad es el resultado del flujo de alúmina anódica desde la capa barrera hacia las paredes del poro.⁹ La alúmina se vuelve plástica debido al proceso de transporte iónico dentro de la capa barrera¹⁰ y el flujo se ve favorecido por las tensiones creadas en la capa barrera por electroestrinción y por el crecimiento de nueva alúmina.¹¹

Los elementos aleantes pueden también ser incorporados a las películas anódicas, su distribución en las películas dependerá parcialmente de la microestructura particular de la aleación y de las cantidades relativas de elementos aleantes presentes en solución sólida en la matriz y como componentes de segundas fases. En el caso particular de las películas barrera formadas sobre aleaciones de aluminio en solución sólida, la distribución de los elementos aleantes en la película guarda concordancia con las velocidades de migración de sus iones (M^{n+}) relativa a la velocidad de migración de los iones de aluminio (Al^{3+}). Los iones M^{n+} normalmente migran más despacio que los iones Al^{3+} si la energía del enlace $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ es mayor que la del enlace $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ y viceversa.^{12,13} El flujo de la alúmina anódica en la capa barrera de las películas porosas introduce la posibilidad de que cambie la cantidad de especies de elementos aleantes que pueda alcanzar la base del poro ya que se puede ver afectada por el flujo radial de la alúmina, el cual es causado por la geometría hemisférica de los poros.^{6,14}

En el presente trabajo se usan trazadores metálicos de wolframio, hafnio, molibdeno y neodimio. El objetivo es comprender la relación entre las velocidades de migración de los iones de los elementos aleantes y su cantidad y distribución en las películas nanoporosas de aluminio. Estos trazadores fueron seleccionados debido a que son fácilmente observables por microscopía electrónica, pueden ser cuantificados por técnicas de espectroscopía y sus iones presentan diferentes velocidades de migración en las películas anódicas relativas a los iones de aluminio.¹⁵⁻

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 DEPÓSICION CATÓDICA POR PLASMA

Muestras de dimensiones 3 cm x 2 cm x 0.02 cm, de aluminio de alta pureza (99.99%), se usaron como sustratos. Las muestras fueron primero electropulidas a 20 V por 180 m en una solución de ácido perclórico (20%) y etanol (80%) a 298 K, luego se lavaron con etanol y se secaron al aire. Seguidamente las muestras fueron puestas sobre la mesa de cobre del equipo Atom Tech para la deposición catódica por plasma de las capas metálicas. La mesa de cobre rota debajo de discos metálicos de 50 mm de diámetro, los cuales consisten de 99.999% de aluminio y 99.95 % de wolframio, 97 % de hafnio, 99.9% de molibdeno y una aleación Al-10%at Nd. La cabina de deposición fue evacuada hasta una presión de 3.0×10^{-5} Pa, la deposición se llevo a cabo con 99.999% de argón a 0.5 Pa. Las capas de trazadores de aproximadamente 10 nm de espesor que consisten de aleaciones de Al-W, Al-Hf, Al-Mo o Al-Nd, fueron depositadas sobre las muestras electropulidas, y sobre ellas se depositó otra capa de aluminio de 250, 300, 320 o 270 nm de espesor, respectivamente.

2.2 ANODIZADO

El anodizado se llevo a cabo en una solución 0.4 M de ácido fosfórico a 5 mA cm^{-2} como densidad de corriente a 293 K. El área de trabajo de cada muestra fue definida por enmascarado con Araldine 45. El voltaje fue registrado para cada muestra. Después del anodizado las muestras fueron lavadas con agua des ionizada y secadas con aire frio.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron examinadas antes del anodizado por microscopia electrónica de transmisión (TEM) usando un equipo JEOL FX, las secciones transparentes de espesor nominal de 15 nm fueron preparadas por ultramicrotomía. El microscopio fue operado a un voltaje de aceleración de 120 kV. Las muestras anodizadas fueron examinadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) usando un equipo Zeiss Ultra 55. Para este análisis las muestras fueron cortadas por ultramicrotomía con un ángulo de $\sim 90^\circ$ al sustrato de aluminio. El voltaje de aceleración fue de 1.5 kV. La composición de las capas depositadas catódicamente por plasma y de las películas anódicas fue determinada por espectroscopia de ions retrodispersados de Rutherford (RBS) usando el haz de electrones del acelerador Van de Graaff de la Universidad de Paris. Se uso como haz 1.7 MeV de He^+ los cuales incidieron en dirección normal a las muestras. Los iones dispersados elásticamente fueron detectados a un ángulo de 165° en la dirección del haz incidente. Los datos fueron interpretados usando el programa RUMP.¹⁸

3. RESULTADOS

3.1 OBSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS ANTES DEL ANODIZADO POR TEM

La Figura 1 presenta una muestra con el trazador de Al-W vista por el TEM. El trazador puede observarse como una capa oscura, entre el sustrato de aluminio electropulido y la capa externa de aluminio depositada catódicamente. La capa de aluminio presenta un espesor de 250 nm y la capa de trazador de wolframio de 12 nm.

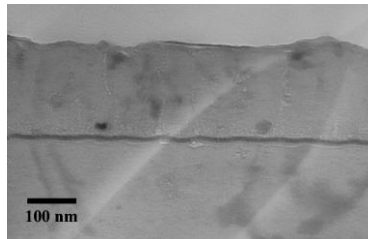
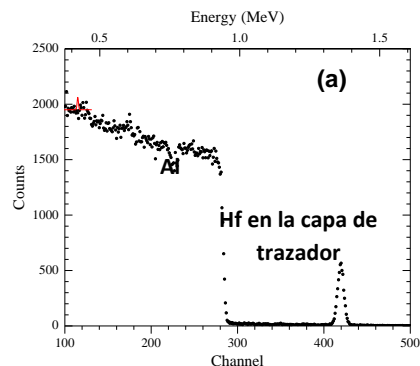


Figura 1. Micrografía de TEM de la muestra con el trazador de Al-W antes del anodizado.

Como la capa de wolframio fue depositada sobre un sustrato electropulido, una fina capa de óxido se observa debajo de la capa del trazador. La capa del trazador es relativamente plana. La capa de aluminio presenta granos columnares con un ancho de 50-150 nm. De manera similar se observaron los demás trazadores usados.

3.2 OBSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS ANTES DEL ANODIZADO POR RBS

Espectros de RBS para muestras con los trazadores metálicos antes del anodizado se presentan en la Figura 2. Se observan señales correspondientes a hafnio, molibdeno y neodimio presentes en la capa del trazador y campos para el aluminio en la capa depositada catódicamente sobre la capa del trazador y para el aluminio presente en el sustrato. De la simulación de los espectros se pudo determinar que el espesor de la capa de aluminio depositada sobre la capa de trazador fue de 300, 320 y 270 nm para las muestras de hafnio, molibdeno y neodimio, respectivamente.



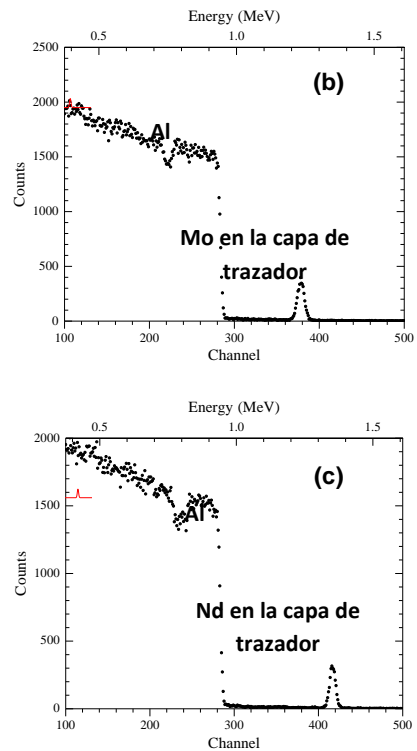


Figura 2. Espectro, experimental y simulado (línea sólida) de RBS para las muestras antes del anodizado con capas de trazadores (a) Al-Hf, (b) Al-Mo y (c) Al-Nd.

Estos resultados están en concordancia con las observaciones hechas por TEM. La cantidad de cada elemento en la capa de trazador corresponde a 3.3×10^{15} , 7.3×10^{15} y 2.6×10^{15} átomos cm^{-2} de hafnio, molibdeno y neodimio, respectivamente. Y de acuerdo con las observaciones del TEM el espesor de la capa de cada trazador fue de 10, 10 y 12 nm. Asumiendo que las densidades atómicas de las capas de trazadores son similares a las de aluminio, el promedio de composición de cada capa es Al-20at.% W, Al-0.4 at%Nd, Al-12at% Mo y Al-5at% Hf.

3.3 CURVAS VOLTAGE-TIEMPO DURANTE EL ANODIZADO

Las curvas voltaje-tiempo durante el anodizado muestran comportamiento similares para los trazadores estudiados (Figura 3).

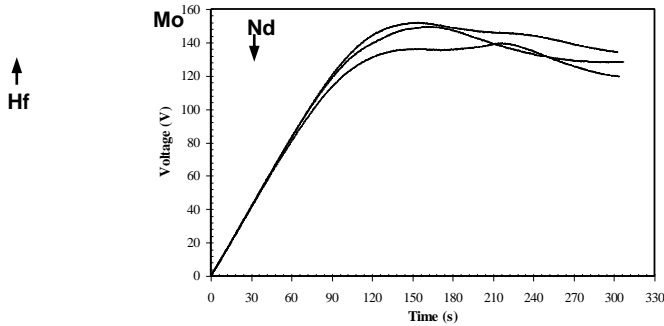
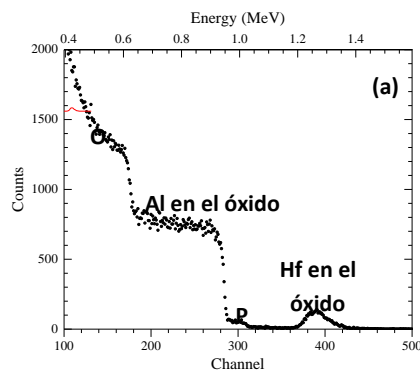


Figura 3. Curvas voltaje-tiempo para muestras con trazadores Al-Hf, Al-Mo y Al-Nd anodizados a 5 mA cm^{-2} en $0.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$.

Inicialmente se observa un incremento lineal del voltaje con el tiempo a una velocidad de 1.3 V s^{-1} , el cual es seguido por una región de transición hasta alcanzarse un voltaje estable. Durante el periodo en el cual el voltaje aumenta, se forma una capa barrera, la cual aumenta su espesor con el aumento del voltaje. Luego se inicia la formación de los poros embriones sobre la superficie de la capa barrera, algunos de los cuales se convertirán en poros mayores. El voltaje estable marca el establecimiento y crecimiento de los poros mayores en la película. La presencia del trazador metálico se evidencia por un pico que muestra una elevación transitoria del voltaje. Una vez que el trazador es incorporado a la película de óxido, el voltaje vuelve a disminuir y continua estable.

3.4 OBSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS POR RBS

La Figura 4 presenta los espectros de RBS para muestras con trazadores de hafnio, molibdeno y neodimio, luego de ser anodizadas entre 306 y 353 s, tiempo suficiente para oxidar toda la capa de aluminio y algo del sustrato y para incorporar los trazadores a las películas porosas de óxido. Se evidencian los picos correspondientes a los trazadores, pero esta vez son más anchos y están desplazados a energías más bajas comparados con los espectros de la Figura 2. Los espectros también muestran picos para aluminio y el oxígeno presentes en las películas de óxido y para el aluminio presente en el sustrato.



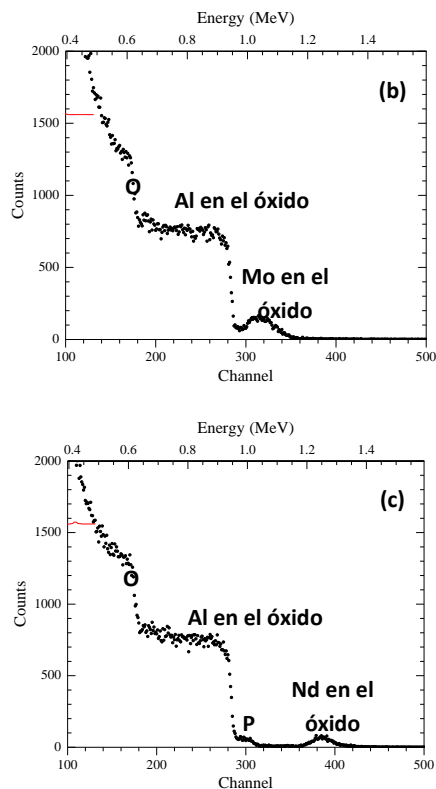


Figura 4. Espectro, experimental y simulado (línea sólida) de RBS para las muestras anodizadas a 5 mA cm^{-2} en $0.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ con trazadores de (a) Al-Hf, (b) Al-Mo y (c) Al-Nd.

Además se observa la señal correspondiente al fósforo en las muestras con trazadores de hafnio y neodimio. Sin embargo en el caso de trazador de molibdeno, la señal del fósforo está superpuesta con la de molibdeno. La cantidad de fósforo presente corresponde a una relación con el aluminio (P:Al) de 0.050 ± 0.005 . La composición de las películas porosas, determinada por las simulaciones, fue $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.11\text{AlPO}_4$, con las respectivas unidades de óxidos de HfO_2 , MoO_3 y Nd_2O_3 . La cantidad de trazadores en los respectivos óxidos fue de 2.3×10^{15} , 7.5×10^{15} y 1.6×10^{15} átomos cm^{-2} para hafnio, molibdeno y neodimio, respectivamente. Lo cual indica que se perdieron cerca del 38% de especies de neodimio y 30% de especies de hafnio. Mientras que no se observaron pérdidas de especies de molibdeno. Teniendo en cuenta la cantidad de átomos de aluminio y oxígeno presentes en los diferentes óxidos, se pudo calcular una eficiencia de formación de las películas nanoporosas de alrededor del 66%.

3.5 OBSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS ANODIZADAS POR SEM y TEM

Para poder determinar la localización final de las especies de los diferentes trazadores en las películas porosas, las muestras anodizadas fueron examinadas en su sección transversal por SEM y TEM. La Figura 5 muestra los cambios en la distribución del trazador de wolframio luego de ser anodizado entre 163 y 305 s. Una vez el trazador es incorporado en la capa barrera cambia de

forma siguiendo la forma hemisférica de los poros. La capa de trazador directamente debajo de la base del poro se vuelve menos evidente y aparece más borrosa a medida que el anodizado progresa, sugiriendo una reducción en la concentración de wolframio. Luego de anodizar por 305 s, el óxido tiene un espesor de alrededor de 750 nm y la capa de wolframio esta totalmente en las paredes de los poros. Colas de wolframio se observan entre las regiones que contienen y las que no contiene wolframio como se ve en la Figura 5(c). El wolframio no se observa en las regiones de las paredes de la celda adyacente al poro. La posición de las colas sugiere que las regiones de las paredes que no contienen wolframio son alrededor de 30-40%.

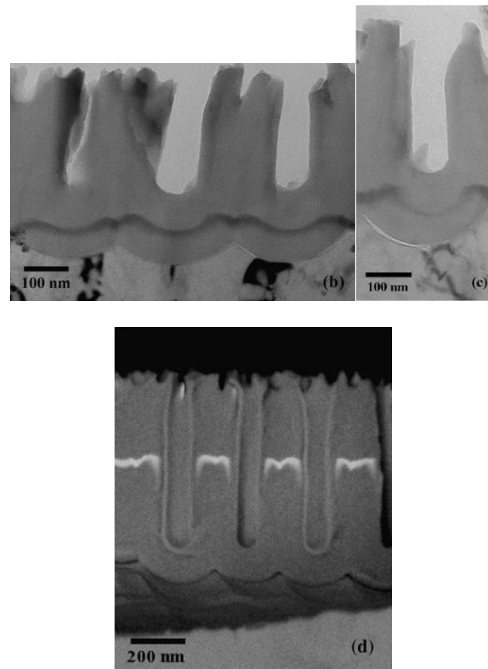


Figura 5. Micrografías de TEM (b y c) y SEM (d) para muestras de aluminio que contienen trazadores wolframio anodizadas a 5 mA cm^{-2} en $0.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$.

La Figura 6 muestra las micrografías para los demás trazadores estudiados. El molibdeno (a y b) sigue un comportamiento similar al observado con el wolframio(c). La distribución de las especies de hafnio (d) es distinta, la capa no se ve distorsionada y la concentración de hafnio se ve uniforme. Hay dedos delgados de hafnio que se proyectan hacia los poros. Un comportamiento similar se observa con el neodimio, en este caso es más evidente la distribución de especies de neodimio hacia la base del poro.

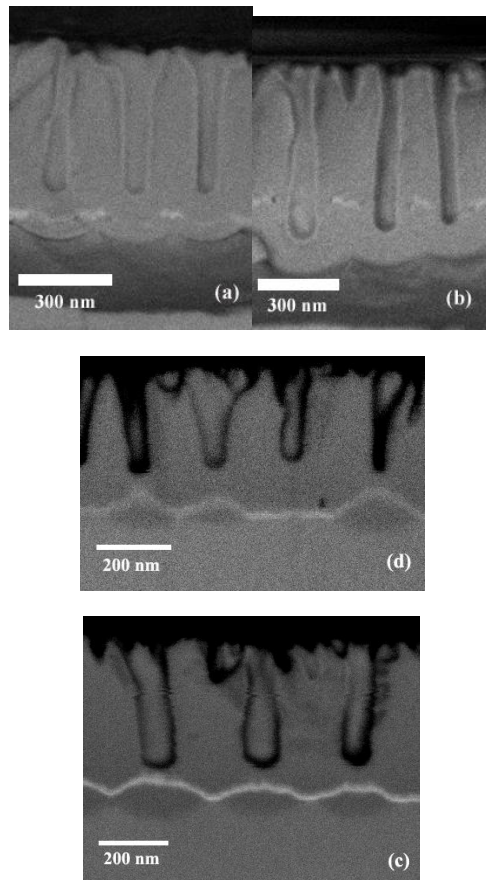


Figura 6. Micrografías de SEM para muestras de aluminio que contienen trazadores de (a y b) Mo, (c) Hf and (d) Nd anodizadas a 5 mA cm^{-2} en $0.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ a 293 K . Los tiempos de anodizado fueron 208, 308, 213 y 168 s para (a)-(d) respectivamente.

4. DISCUSION

Wolframio, hafnio, molibdeno y neodimio fueron seleccionados como trazadores en el presente estudio, ya que al oxidarse mostrarán diferentes velocidades de migración en la alúmina porosa. Soluciones sólidas de Al-W¹⁹, Al-Hf¹⁶, Al-Mo¹⁹ y Al-Nd¹⁵ pueden anodizarse para formar capas barrera de alúmina de alta eficiencia. Las películas son alúmina amorfa con unidades de WO₃, HfO₂, MoO₃ y Nd₂O₃. El promedio del campo eléctrico en una película anódica es igual al inverso de la relación de formación y es más alta para la alúmina que para los óxidos anódicos de hafnio y molibdeno. La oxidación de la capa que contiene el trazador en las muestras usadas en el presente trabajo da como resultado la formación de una película que está compuesta por unidades tanto de aluminio como de especies de los trazadores. La incorporación en la película barrera de

la capa porosa de especies de trazadores como hafnio y molibdeno debe reducir el campo eléctrico para poder mantener una densidad de corriente iónica particular.

Una reducción en el voltaje de anodizado puede sin embargo ser anticipada durante la formación de densidad de corriente constante. Sin embargo, contrario a estas predicciones se observa un incremento en el voltaje cuando cada uno de los trazadores es incorporado a la película de óxido. Esto sugiere que hay otros factores, que también están involucrados en determinar la respuesta del voltaje.

Los resultados del análisis por RBS de las películas formadas a partir de aluminio con neodimio como trazador indican que entre el comienzo de la oxidación de la capa de trazador y su eventual incorporación en la región porosa de la película, cerca de 38% de especies de neodimio se pierden en la solución. Evidentemente las especies de neodimio que llegan a la base del poro entran a la solución. Un comportamiento similar se observa con la incorporación de especies de hafnio en la película porosa. En este caso se pierde cerca de 30% de especies de hafnio al electrolito. En contraste, durante la oxidación de las capas de trazadores que contienen wolframio o molibdeno, los trazadores permanecen en la película de óxido, no se pierden en la solución. La cantidad final de especies de los trazadores que permanece en la película de óxido está relacionada con sus relativas velocidades de migración respecto a los iones de aluminio. Estas velocidades han sido determinadas de estudios hechos en capas barrera formadas en aleaciones de soluciones solidas a 5 mA cm^{-2} . Estas velocidades son 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 para W^{+6} , $^{20} \text{Mo}^{+6}$, $^{21} \text{Hf}^{+4}$ y Nd^{+3} , 15 respectivamente.

La cantidad de especies de trazadores que se pierde desde la película de óxido hacia la solución está determinada por la proporción de especies en la película que es transportada a través de la capa barrera hacia la base del poro. De acuerdo con el modelo del flujo plástico, durante la formación de óxidos porosos en ácido fosfórico, el espesor de la capa barrera se mantiene constante debido principalmente al flujo de la alúmina, el cual se da a una velocidad que compensa el potencial para subir el espesor debido a la formación de nuevo óxido. El flujo radial es más alto en la región de la capa barrera inmediatamente debajo de los poros, así las especies que son incorporadas dentro de la capa barrera son desplazadas hacia las paredes de los poros. La pérdida de especies depende sin embargo de las velocidades de migración de las especies dentro de la capa barrera y del flujo radial que experimenta la alúmina en la capa barrera debido a su geometría. Especies que son incorporadas debajo de las paredes de la celda son menos afectadas por el flujo. Una vez que las especies dejan la capa barrera de la película, el campo eléctrico se reduce, y por lo tanto también el transporte iónico y la plasticidad de la película, la cual depende del transporte iónico. De esta forma la distribución de las especies de trazadores experimenta pequeños cambios una vez que se incorporan a las paredes de la celda. La distribución inicial de las especies de neodimio y hafnio tiene una forma cónica dentro de cada celda de la alúmina porosa. El cono es más elongado para las especies de neodimio en comparación con las de hafnio. Lo anterior debido a sus velocidades de migración. Las especies localizadas hacia la punta del cono alcanzan la base del poro, mientras que las demás se quedan en las paredes de la celda. Esto

sugiere que la mayor parte del trazador es incorporado en las paredes de la celda para trazadores con baja velocidad de migración. La distribución de molibdeno es inversa a la distribución del hafnio y el neodimio. En este caso el trazador incorporado tiene una forma de U en las regiones inmediatamente debajo del poro, lo mismo se observa para la distribución de las especies de wolframio.

Adicionalmente a la presencia de especies de trazadores en películas de óxido, hay fósforo incorporado desde la solución. Las especies de fósforo están distribuidas en la capa barrera y a las paredes del poro, alcanzando una profundidad de cerca del 70%.²² Las especies de fósforo migran a una velocidad menor que los iones O^{2-} , por esto las regiones más profundas de la celda, localizadas cerca de los límites entre celdas y la región de la capa barrera cerca a la interface sustrato/óxido están libres de fósforo. Sin embargo la presencia de fósforo no parece afectar la migración de los trazadores como Hf y Nd, los cuales claramente atraviesan la capa barrera y llegan a la base del poro. Sin embargo se necesita un estudio posterior para determinar si en el caso de los trazadores de Mo o W, la presencia de la capa de fósforo afecta sus velocidades de migración. No obstante, la presencia de especies incorporadas en la capa barrera desde la solución de anodizado podría tener un papel importante en el desarrollo de los poros, ya que se ha observado que las especies de los trazadores se comportan diferentes en películas porosas de alúmina pura, formadas en soluciones de ácido crómico o borax.^{23,24} Especies de wolframio migran hacia la base del poro cuando las películas porosas se forman en las soluciones anteriores contrario a lo que ocurre en ácido fosfórico.⁶ De esta forma se sugiere que las especies incorporadas a la película de óxido desde la solución facilitan el flujo plástico de la alúmina en las películas porosas.

Las aleaciones seleccionadas en el presente trabajo como trazadores proveen un rango de especies que puede ser análogo al comportamiento de los elementos aleantes en solución sólida durante el anodizado de aleaciones comerciales. Los resultados sugieren el camino que pueden seguir los iones durante su transporte a través de la capa barrera, el cual depende de la posición en donde sean incorporados y de su velocidad de migración en la alúmina anódica. Elementos aleantes tales como cobre, litio, manganeso, magnesio y zinc migraran en la capa barrera a una velocidad mayor que los iones de aluminio. El comportamiento de estas especies se anticipa similar a lo que se observo con el neodimio en el presente estudio, el cual migran más rápido que los iones de aluminio. De esta forma las especies de estos elementos aleantes pueden alcanzar la base del poro, donde se perderán a la solución, además porque muchas de estas especies son solubles en soluciones ácidas. De esta forma las películas anódicas tendrán menor cantidad de elementos aleantes relativa a la composición de la matriz de la aleación en solución sólida.

5. CONCLUSIONES

La cantidad y distribución de los diferentes trazadores en películas nanoporosas de alúmina formadas a 5 mA cm^{-2} en $0.4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ha sido relacionada con la velocidad de migración de las especies de trazadores relativa a la de los iones Al^{3+} . La proporción de especies de trazadores retenida en la película de óxido aumenta en el orden $\text{Nd} < \text{Hf} < \text{Mo} < \text{W}$. Esto se relaciona con sus velocidades de migración las cuales están en el orden $\text{Nd} > \text{Hf} > \text{Mo} > \text{W}$.

6. BIBLIOGRAFIA

1. S. Wernick, R. Pinner and P.G. Sheasby. The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, ASM International, Finishing publications, Middlesex, 1987
2. J.P. O'Sullivan and G.C. Wood, Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum, Proc. R. Soc. Lond. 317, 511-543, 1970.
3. C. Cherki and J. Siejka, Study by nuclear microanalysis and O^{18} tracer techniques of the oxygen transport processes and the growth laws for porous anodic oxide layers on aluminium, J. Electrochem. Soc. 120, 784-791, 1973.
4. J. Siejka and C. Ortega, An O^{18} study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminium, J. Electrochem. Soc. 124, 883-891, 1977.
5. T.P. Hoar and N.F. Mott, A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium, J. Phys. Chem. Solids 9, 97-99, 1959.
6. S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson and H. Habazaki, A flow model of porous anodic film growth on aluminium, Electrochim. Acta 52, 681-687, 2006.
7. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U Gösele, Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, J. Appl. Phys. 84. 6023-6027, 1998.
8. I. Vrublevsky, V. Parkoun and V. Sokol, J. Schreckenbach and G. Marx, Study of chemical dissolution of the barrier oxide layer of porous alumina films formed in oxalic acid using a re-anodizing technique, Appl. Surf. Sci. 222, 215-219, 2004.
9. S. J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C. E. Blanco-Pinzon, P. Skeldon, G. E. Thompson and P. Campestrini, Mechanical instability and pore generation in anodic alumina Proc. Royal Soc. A, Vol. 462, Number 2072, 2345-2358, 2006.
10. D.H. Bradhurst and J.S. Llewelyn Leach, J. Electrochem. Soc. 113, (1966) 1245.
11. N. Sato, A theory for breakdown of anodic oxide films on metals, Electrochim. Acta 16, 1683-1692, 1971.
12. H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson and G.C. Wood, The composition of the alloy/film interface during anodic oxidation of Al-W alloys, J. Electrochem. Soc. 143, 2465-2470, 1996.
13. H. Habazaki, X. Zhou, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson and G.C. Wood, Mobility of copper ions in anodic alumina films, Electrochim. Acta 42, 2627-2635, 1997.

14. P. Skeldon, G.E. Thompson, S.J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes and C.E. Blanco-Pinzon, A tracer study of porous anodic alumina, *Electrochem. Solid State Lett.* 9, B47-B51, 2006.
15. A.E. Herrera-Erazo, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon and G.E. Thompson, Anodic film growth on Al-Nd alloys, *Corros. Sci.* 42, 1823-1830, 2000.
16. M. Forgazza, M. Santamaria, F. Di Quarto S.J. Garcia-Vergara, I. Molchan, P. Skeldon and G.E. Thompson, Formation of anodic film on sputtering-deposited Al-Hf alloys, *Electrochim. Acta* 54, 1070-1075, 2009.
17. P. Skeldon, M. Skeldon, G.E. Thompson and G.C. Wood, Incorporation of tungsten and molybdenum into anodic alumina films, *Phil. Mag. B* 60, 513-521, 1989.
18. L.R. Doolittle, RUMP program for analysis, *Nucl. Instrum. Methods B* 9, 344-348, 1985.
19. A. Crossland, G.E. Thompson, J. Wan, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon and G.C. Wood, The composition and morphology of anodic films on Al-Mo alloys, *J. Electrochemical Soc.* 144, 847-855, 1997.
20. L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki and K. Shimizu, Influence of oxidation rate and alloy composition on alloy enrichment of anodized Al-W alloys, *Corros. Sci.* 45, 2905-2907, 2003.
21. G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson and K. Shimizu, A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina, *J. Electrochem. Soc.* 143, 74-83, 1996.
22. G.E. Thompson and G.C. Wood, Porous anodic film on aluminium, *Nature* 290, 230-232, 1981.
23. S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson and H. Habazaki, A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium, *Surf. Interface Anal.* 31, 860-864, 2007.
24. S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson and H. Habazaki, Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte, *Thin Solid Films*, 515, 5418-5423, 2007.