

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 790**

51 Int. Cl.:  
**C25D 11/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08844577 .0**  
96 Fecha de presentación: **23.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2207915**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA ESTRUCTURA POROSA ORDENADA A PARTIR DE UN SUSTRATO DE ALUMINIO.**

30 Prioridad:  
**26.10.2007 FR 0707540**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.01.2012**

73 Titular/es:  
**UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III  
118 ROUTE DE NARBONNE  
31062 TOULOUSE CEDEX 9, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS)**

72 Inventor/es:  
**ARURAUULT, Laurent;  
LE COZ, François y  
BES, René**

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 372 790 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de una estructura porosa ordenada a partir de un sustrato de aluminio

5 **[0001]** La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una estructura porosa ordenada a partir de un sustrato de aluminio.

10 **[0002]** En todo el texto, a una estructura porosa se la llama "ordenada" cuando la misma presenta poros que están en forma de canales rectilíneos de igual sección transversal recta (de igual forma y de iguales dimensiones) que son paralelos y adyacentes en un plano radial y están uniformemente distribuidos en el plano radial.

15 **[0003]** Asimismo en todo el texto se orientan la pieza de aluminio y las estructuras anódicas resultantes de la anodización de dicha pieza de aluminio según sus dos caras opuestas, que son una primera cara que recibe el nombre de cara exterior y queda en contacto con la solución electrolito, y una segunda cara que recibe el nombre de cara sustrato y no queda en contacto con la solución electrolítica.

**[0004]** Asimismo, en todo el texto se entiende por alúmina el vocablo general que cubre formas oxidadas del aluminio como son los óxidos de aluminio y los hidróxidos de aluminio, así como los oxihidróxidos de aluminio.

20 **[0005]** Numerosos sistemas electrónicos, mecánicos, biotecnológicos o químicos tienden a una extrema miniaturización que abre un vasto campo de aplicaciones en terrenos tan variados como los de la medicina, la aeronáutica, la técnica espacial, la electrónica, la informática o la fotónica. Dentro de este objetivo, el control de la estructura de los materiales, de las dimensiones y de la regularidad de sus ultraestructuras deviene esencial a fin de reducir las dimensiones de estos sistemas, aumentar la relación entre la superficie específica y el volumen total de la muestra y/u obtener  
25 fenómenos físicos específicos.

**[0006]** Dentro de esta finalidad, se sabe realizar por anodización de sustratos de aluminio metal estructuras porosas ordenadas a base del elemento químico aluminio cuya superficie se extiende en varias  $\mu\text{m}^2$ . Estas estructuras porosas, también llamadas películas anódicas porosas, pueden ser utilizadas como soporte o bien como matriz para aplicaciones originales tales como la nanofiltración o bien también la realización de elementos funcionales de dimensiones nanométricas tales como los nanocontactos, los nanohilos y los nanotubos. El mejoramiento de las prestaciones técnicas de estos materiales, cuyas ultraestructuras son de dimensiones meso- o nanométricas, resulta directamente de los avances tecnológicos que permiten la realización de películas anódicas porosas de grandes dimensiones y de espesor controlado.

35 **[0007]** El crecimiento de una estructura porosa a lo largo de la anodización de un sustrato de aluminio es dirigido por un proceso complejo que implica un equilibrio entre, por una parte, una reacción de oxidación del aluminio para su transformación en derivados oxidados, hidroxilados o bien también oxihidroxilados del aluminio, y, por otra parte, una reacción de disolución de esta alúmina formada. Así, es sabido que la formación de una estructura porosa resulta del equilibrio, dependiente de las condiciones de trabajo en la anodización, entre las respectivas contribuciones de estas dos reacciones químicas antagonistas.

40 **[0008]** La publicación Masuda H., Yada K. et Osaka A., (1998), Jpn. J. Appl. Phys., 37, 1340-1342 "Self-Ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution" describe un procedimiento de obtención de una estructura porosa que reagrupa varios tratamientos, que son en concreto un tratamiento por anodización, durante un periodo de tiempo que varía de 0,5 h a 16 h, de un sustrato de aluminio no pretextrado en una solución de ácido fosfórico a una concentración de 0,3 moles/l, bajo una tensión de 195 V, un tratamiento de disolución química del sustrato de aluminio residual por medio de una solución saturada de  $\text{HgCl}_2$ , un tratamiento de disolución química de la capa barrera, también llamada capa compacta, por medio de una solución de ácido fosfórico en una  
50 proporción másica del 10%, y finalmente un tratamiento químico de agrandamiento del diámetro de los poros de la estructura porosa, por medio de una solución de ácido fosfórico.

55 **[0009]** Así, este documento describe un procedimiento de referencia para la fabricación de una estructura porosa a base de aluminio, por medio de varios tratamientos sucesivos que son todos ellos de naturaleza química o electroquímica. Este documento presenta el estado de superficie de la cara sustrato de la estructura porosa, tras eliminación del sustrato residual y de la capa barrera. Dicho documento no describe el estado de la estructura porosa en el seno de su espesor, en particular al nivel de la cara exterior.

60 **[0010]** Por otro lado, se sabe que es posible obtener una estructura porosa ordenada por anodización de un sustrato de aluminio que presenta en su superficie exterior una pluralidad de concavidades de igual forma y regularmente distribuidas. Una impronta de este tipo puede ser obtenida por nanoindentación del sustrato de aluminio, por ejemplo aplicando y presionando sobre el sustrato de aluminio una matriz dura, en particular de carburo de silicio, que presente una pluralidad de convexidades. Sin embargo, esta etapa de nanoindentación es tecnológicamente muy difícil de poner en ejecución en razón de las dificultades técnicas para realizar, a las escalas meso- y nanométrica, la matriz de carburo

de silicio que presente una pluralidad de convexidades. Esta etapa de realización de una matriz es, en consecuencia, una etapa costosa.

5 **[0011]** Otro procedimiento conocido, que permite obtener una pluralidad de concavidades de igual forma y regularmente distribuidas en la superficie del sustrato de aluminio o de aleación de aluminio, recibe el nombre de “doble anodización”. Según este procedimiento de “doble anodización”, una primera etapa de anodización permite formar una pluralidad de concavidades en la zona interfacial del sustrato de aluminio inicialmente liso y de la estructura porosa que resulta de esta anodización. La completa disolución, por vía química, de la estructura porosa que resulta de la anodización, deja entonces al descubierto la pluralidad de concavidades subyacente. Estas improntas cóncavas sirven a continuación de guía para el crecimiento, al realizarse una segunda etapa de anodización, de una estructura porosa ordenada. Este procedimiento de “doble anodización” es largo de poner en ejecución a causa de la duplicación de la etapa de anodización. Este procedimiento requiere además una etapa de disolución química de la estructura porosa que resulta de la primera anodización, siendo dicha etapa de disolución química delicada de poner en ejecución, y por consiguiente el procedimiento no es o bien es poco compatible con una explotación a escala industrial. Por otro lado, este procedimiento requiere el empleo, al realizarse la etapa de disolución, de productos químicos tóxicos tales como derivados del cromo, y en particular del cromo VI. Finalmente, no se valoriza el espesor de estructura porosa producida como resultado del tratamiento inicial de anodización del sustrato de aluminio y luego disuelta por tratamiento químico.

20 **[0012]** Se han propuesto otros procedimientos para perfeccionar la elaboración de una estructura porosa ordenada sin no obstante conseguir evitar la realización de una “doble anodización” con eliminación intermedia de una estructura formada por una primera anodización. Así, la EP 1715085 propone un procedimiento en el cual el tratamiento de disolución química es sustituido por un tratamiento electroquímico que conduce a la separación del sustrato de aluminio residual y de la totalidad de la estructura resultante de la primera anodización. También ahí, este procedimiento es largo de poner en ejecución, relativamente complejo, costoso y poco compatible con una explotación a escala industrial.

25 **[0013]** Así, hasta la fecha, para obtener una estructura porosa ordenada que presente poros que estén en forma de canales rectilíneos de igual sección transversal recta (de igual forma y de iguales dimensiones), paralelos y adyacentes en un plano radial y uniformemente distribuidos en el plano radial, se consideraba siempre como necesario realizar una pretextrurización del sustrato de aluminio, ya sea por nanoindentación de dicho sustrato de aluminio, o bien por medio de una primera anodización, seguida de una disolución química/separación electroquímica.

30 **[0014]** En este contexto, la invención pretende paliar el conjunto de estos inconvenientes proponiendo un procedimiento de fabricación, por anodización de un sustrato de aluminio o de aleación de aluminio liso, de una estructura porosa ordenada que obvia la necesidad de recurrir a una doble anodización y ya no requiere la realización de una previa etapa de nanoindentación mecánica del sustrato de aluminio o de aleación de aluminio.

35 **[0015]** La invención pretende más en particular proponer un procedimiento de fabricación, por anodización, de una estructura porosa ordenada que sea sencillo, rápido, poco costoso y respetuoso para con el medio ambiente, y que sea compatible con una explotación a escala industrial.

40 **[0016]** La invención pretende más en particular proponer un procedimiento que permita la obtención de una estructura porosa ordenada de gran calidad, homogénea en todo su espesor, y en la cual se dominen perfectamente la forma, el diámetro de los poros y la ordenación de los poros.

45 **[0017]** La invención pretende más en particular proponer un procedimiento que permita la obtención de una estructura porosa ordenada que pueda presentar un gran espesor, en particular superior a 50 µm.

50 **[0018]** La invención pretende igualmente proponer un procedimiento de fabricación de una estructura porosa ordenada que no requiera el empleo de compuestos químicos tóxicos tales como los derivados del cromo, y en particular del cromo VI.

**[0019]** Así pues, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una estructura porosa en el cual se produce por anodización de un sustrato de aluminio una capa de superficie exterior que comprende una estructura porosa ordenada, estando dicho procedimiento caracterizado por el hecho de que:

55 - se realiza un tratamiento de anodización sobre un sustrato de aluminio liso por espacio de un periodo de tiempo suficiente para permitir la obtención de al menos un espesor de estructura porosa ordenada,  
 - se quita a continuación por mecanización mecánica una parte del espesor de dicha capa formada por anodización, extendiéndose esta parte de espesor desde la superficie exterior de dicha capa formada por anodización, conservando un espesor no nulo de estructura porosa ordenada y de forma tal que esta estructura porosa ordenada forma la superficie exterior libre de la capa residual.

60 **[0020]** La estructura porosa obtenida por medio de una simple anodización de un sustrato de aluminio liso presenta, en el lado de su cara exterior, un espesor de estructura porosa imperfectamente ordenada, es decir, que no presenta poros que estén en forma de canales rectilíneos de igual sección transversal recta (de igual forma y de iguales dimensiones),

sean paralelos y adyacentes en un plano radial y estén uniformemente distribuidos en el plano radial. Pero si el tiempo de anodización es lo suficientemente largo, la estructura porosa presenta también, subyacente a esta estructura porosa imperfectamente ordenada, una estructura porosa perfectamente ordenada, es decir, que presenta poros que están en forma de canales rectilíneos de igual sección transversal recta (de igual forma y de iguales dimensiones), son paralelos y adyacentes en un plano radial y están uniformemente distribuidos en el plano radial.

**[0021]** Así, el solo hecho de realizar directamente una anodización sobre un sustrato de aluminio liso, es decir, que presenta una rugosidad aritmética inferior a 5 nm y que en consecuencia no presenta una pluralidad de concavidades resultante ya sea de una anodización previa - procedimiento por doble anodización -, o bien de una etapa de nanoindentación mecánica, permite en realidad y si el tiempo de anodización es lo suficientemente largo, obtener un espesor de estructura porosa ordenada, debajo de una capa porosa imperfectamente ordenada que se extiende en superficie. Según la invención, se quita por mecanización mecánica el espesor correspondiente a esta capa imperfectamente ordenada, para así hacer que desemboquen en superficie los poros de la estructura porosa ordenada.

**[0022]** Particularmente, en un procedimiento según la invención se realiza un tratamiento de anodización a partir de un sustrato hecho de aleación de aluminio de la serie 1XXX, como por ejemplo la aleación de aluminio 1050A, o también de aluminio refinado elegido en particular de entre los miembros del grupo que consta de aluminio 4N y aluminio 5N.

**[0023]** En un procedimiento según la invención, la capa de superficie exterior, que comprende al menos un espesor de estructura porosa, es obtenida tras un tiempo de anodización que depende de la velocidad de crecimiento de dicha capa de superficie exterior. Ahora bien, la velocidad de crecimiento de la capa de superficie exterior depende de las condiciones de trabajo elegidas para la realización de las propiedades físicas de la estructura porosa.

**[0024]** Así, el procedimiento según la invención permite realizar rápida y simplemente en una sola anodización y sin que se requiera un subsiguiente tratamiento químico de disolución selectiva ni una separación electroquímica, una estructura porosa que presenta un espesor no nulo de una estructura porosa ordenada. Esta estructura porosa ordenada presenta una porosidad abierta, al menos en una de sus caras, llamada cara exterior, y un espesor de estructura porosa ordenada controlado a escala micrométrica.

**[0025]** Siendo ello así, según una posible variante del procedimiento de fabricación según la invención, nada impide realizar la capa de superficie exterior de forma tal que comprenda una pluralidad de espesores de estructuras porosas ordenadas superpuestas. Estos distintos espesores se obtienen en particular por medio de un tratamiento de anodización que comprende una pluralidad de sucesivas etapas de anodización, no yendo ninguna de dichas etapas del tratamiento de anodización seguida de un tratamiento por disolución química selectiva, ni de separación electroquímica de una parte del espesor de la capa formada por anodización. En esta variante, las distintas etapas del tratamiento de anodización se realizan en condiciones de anodización en las cuales se modifica, entre dos etapas de anodización sucesivas, al menos uno de los parámetros de anodización, eligiéndose dichos parámetros de entre los miembros del grupo que consta de la tensión de anodización, la temperatura de la solución de anodización, la composición química de la solución de anodización y la densidad de la corriente de anodización.

**[0026]** En un procedimiento según la invención, puede utilizarse cualquier procedimiento conocido de los que sirven para quitar material por mecanización mecánica para realizar la eliminación de una parte del espesor de dicha capa formada por anodización, extendiéndose esta parte de espesor desde la superficie exterior de dicha capa, conservando al menos un espesor no nulo de estructura porosa ordenada y de forma tal que esta estructura porosa ordenada forma la superficie exterior libre de la capa residual.

**[0027]** En un procedimiento según la invención, se entiende por mecanización mecánica todo apropiado procedimiento de eliminación superficial de partículas de material. En un procedimiento según la invención, estas partículas de material eliminadas por mecanización mecánica son partículas en estado sólido. Sin embargo, en un procedimiento según la invención, las partículas de material eliminadas por mecanización mecánica pueden estar en estado gaseoso.

**[0028]** En un procedimiento según la invención, puede utilizarse cualquier procedimiento conocido de eliminación de material por mecanización mecánica con exclusión de los tratamientos que se efectúan por ataque químico, y en particular con exclusión de los tratamientos químicos de la capa formada por anodización con una solución susceptible de penetrar por capilaridad en los poros de dicha capa porosa y modificar la forma y el tamaño de los poros de la estructura porosa.

**[0029]** Tal mecanización mecánica puede realizarse en una sola etapa, o bien por el contrario en una pluralidad de etapas sucesivas. Puede también realizarse una mecanización mecánica de este tipo con una sola técnica de mecanización mecánica empleada en las distintas etapas de mecanización, o bien por el contrario mediante el empleo de una pluralidad de técnicas de mecanización mecánica en las sucesivas etapas de mecanización mecánica.

**[0030]** Una mecanización mecánica de este tipo según la invención puede en particular realizarse por pulido iónico que emplee un flujo de iones, y en particular mediante un Sistema de Pulido Iónico de Precisión (PIPS por "Precision Ion

Polishing System”), o bien también utilizando el gran y energético haz primario de un Espectrómetro de Masas de Iones Secundarios (SIMS por “Secondary Ions Mass Spectrometry”).

- 5 **[0031]** En particular, en un procedimiento de mecanización mecánica por eliminación de material por PIPS, se somete durante varias horas, principalmente durante un periodo de tiempo de entre 1 h y 20 h, y en particular durante un periodo de tiempo de entre 3 y 6 h, a la capa de superficie exterior anodizada a al menos un haz de iones de argón acelerados bajo una tensión comprendida entre 1 keV y 6 keV, y en particular del orden de 5 keV bajo vacío secundario del orden de  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa.
- 10 **[0032]** Ventajosamente y según la invención, se quita dicha parte de espesor por abrasión mecánica, es decir, por rozamiento dinámico de sólido contra sólido, por medio de una herramienta sólida abrasiva móvil que se aplica a la superficie exterior de la capa porosa formada por anodización y ejerciendo una presión en dicha herramienta sólida abrasiva móvil.
- 15 **[0033]** Ventajosamente y según la invención, se realiza esta abrasión mecánica de forma tal que se obtiene una estructura porosa ordenada cuya superficie exterior es plana.
- [0034]** Más en particular, se quita dicha parte de espesor mediante un tratamiento de mecanización mecánica, y en particular mediante abrasión mecánica, que no afecta más que a la superficie exterior de la capa porosa formada por anodización y que no afecta, en el espesor de la estructura porosa, ni al diámetro de los poros de la estructura porosa ordenada ni a la forma de dichos poros que se ponen al descubierto al realizarse el tratamiento abrasivo. Este tratamiento por abrasión mecánica se distingue de un tratamiento por disolución química, que necesariamente afecta no tan sólo al espesor de la capa porosa formada por anodización, sino asimismo a la forma y al diámetro de los poros de dicha capa.
- 20 **[0035]** Ventajosamente y según la invención, se realiza la abrasión mecánica por medio de una pieza de paño, y en particular por medio de una pieza de fieltro, impregnada con una suspensión, llamada suspensión abrasiva, de un polvo en una fase acuosa, comprendiendo dicho polvo al menos a un mineral elegido de entre los miembros del grupo de los minerales abrasivos, compuesto por diamante y cerámicas, y en particular corindón.
- 25 **[0036]** La utilización de una pieza de paño impregnada con una suspensión abrasiva según la invención permite obtener una abrasión regular y de gran finura. Además permite también la permanente humidificación de la superficie de la capa porosa obtenida por anodización y el mantenimiento de la temperatura de la misma, incluso durante la abrasión mecánica. Tal utilización evita así el deterioro de la estructura anódica porosa durante dicha abrasión.
- 30 **[0037]** La elección del mineral abrasivo permite además seleccionar la dureza de dicho mineral, para así tener controlada la velocidad de abrasión de la estructura porosa. De todas formas, la dureza del mineral abrasivo contenido en la suspensión abrasiva es superior a la dureza de la capa porosa cuya composición es a base de alúmina, y en particular a base de derivados oxidados, hidroxilados y/u oxihidroxilados del aluminio.
- 35 **[0038]** Ventajosamente y según la invención, se realiza la abrasión mecánica en una etapa única, o bien por el contrario por medio de una pluralidad de sucesivas etapas de abrasión, realizándose cada una de dichas sucesivas etapas de abrasión por medio de una suspensión abrasiva, eligiéndose las suspensiones abrasivas de cada una de las sucesivas etapas de abrasión de forma tal que presenten una granulometría decreciente de una etapa a otra.
- 40 **[0039]** Ventajosamente y según la invención, se realiza la abrasión mecánica mediante una sucesión de etapas de abrasión que van de una abrasión menos fina y más rápida a una abrasión más fina y más lenta. La elección del tamaño de las partículas del polvo mineral permite dominar tanto la velocidad de abrasión de la estructura porosa como la calidad del acabado de la superficie de la estructura porosa.
- 45 **[0040]** La sucesión de las etapas de abrasión realizadas por medio de suspensiones abrasivas de granulometría decreciente permite además hacer que disminuya el tiempo de abrasión, confiriéndole a la superficie de la estructura porosa una baja rugosidad y un excelente acabado.
- 50 **[0041]** Ventajosamente y según la invención, se realiza cada etapa de abrasión de la pluralidad de sucesivas etapas de abrasión por medio de una pieza de paño impregnada con una suspensión abrasiva, estando dicha pieza de paño aplicada a la superficie de un soporte rígido elegido de entre los miembros del grupo que consta de un soporte vibrante y un soporte rotativo.
- 55 **[0042]** Particularmente, se realiza cada etapa de abrasión de la pluralidad de sucesivas etapas de abrasión por medio de una pieza de paño impregnada con una suspensión abrasiva, estando dicha pieza de paño aplicada a la superficie de un soporte rígido elegido de entre los miembros del grupo que consta de un soporte vibrante y un soporte rotativo, siendo la medida más pequeña de la pieza de paño y del soporte rígido mayor que la medida más grande de la capa de superficie exterior.
- 60

- 5 [0043] Ventajosamente y según la invención, se realiza cada etapa de abrasión de la pluralidad de sucesivas etapas de abrasión por medio de un soporte rotativo que presenta una velocidad de rotación de menos de 30 rad./seg., y en particular comprendida entre 2 rad./seg. y 20 rad./seg. La presión que se aplica a la superficie de la capa porosa durante la abrasión mecánica está en particular comprendida entre 1 kPa y 50 kPa.
- 10 [0044] Ventajosamente y según la invención, se realiza la abrasión mecánica por medio de una primera etapa de abrasión que se efectúa por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media está comprendida entre 0,8  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$  y es en particular del orden de 1  $\mu\text{m}$ , y por medio de una segunda etapa de abrasión que se efectúa por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media está comprendida entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,4  $\mu\text{m}$  y es en particular del orden de 0,25  $\mu\text{m}$ .
- 15 [0045] Ventajosamente y según la invención, la duración total de la abrasión mecánica es inferior a 30 min., y está en particular comprendida entre 10 min. y 20 min. Esta duración permite en la práctica eliminar la totalidad del espesor de la capa porosa no ordenada formada en la superficie exterior al efectuarse la anodización.
- 20 [0046] En una variante de un procedimiento según la invención, es posible realizar una sola etapa de abrasión mecánica de una duración del orden de 20 min. por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media es cercana a las 0,25  $\mu\text{m}$ .
- 25 [0047] Según otra variante de un procedimiento según la invención, es posible realizar tres sucesivas etapas de abrasión mecánica. Se realizan sucesivamente tres etapas de abrasión mecánica, siendo cada una de estas tres etapas de una duración del orden de 10 min. Se realiza la primera etapa de abrasión por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media es cercana a 1  $\mu\text{m}$ , después la segunda etapa por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media es cercana a las 0,25  $\mu\text{m}$ , y finalmente la tercera etapa por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media es cercana a las 0,10  $\mu\text{m}$ .
- 30 [0048] Nada impide realizar la abrasión mecánica mediante más de tres etapas sucesivas. Nada impide tampoco realizar etapas de mecanización mecánica con distintas técnicas de mecanización elegidas por ejemplo de entre los miembros del grupo que consta de las técnicas de PIPS, SIMS y de abrasión anteriormente mencionadas.
- 35 [0049] Ventajosamente y según la invención, se quita un espesor de la capa de superficie exterior comprendido entre 15  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$ , y en particular del orden de 17  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . Este espesor representa al menos el espesor de la estructura porosa imperfectamente ordenada que se extiende desde la superficie exterior de la capa formada por anodización.
- 40 [0050] Ventajosamente y según la invención, se realiza un tratamiento de anodización sobre un sustrato de aluminio liso por espacio de un periodo de tiempo adaptado para obtener una capa de superficie exterior formada por anodización que tenga un espesor total comprendido entre 25  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$ , y en particular entre 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ .
- 45 [0051] Ventajosamente y según la invención, se realiza un único tratamiento de anodización sobre un sustrato de aluminio liso, teniendo dicho tratamiento una duración comprendida entre 1 h y 12 h, y en particular del orden de 4 h.
- 50 [0052] Así, un procedimiento según la invención consiste en realizar un único tratamiento de anodización que comprende al menos una etapa de anodización y luego una etapa de eliminación de la parte de espesor de la capa de superficie exterior cuya estructura porosa está imperfectamente ordenada. Según un procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de anodización que marca el fin del tratamiento de anodización va inmediatamente seguida de un tratamiento por mecanización mecánica, y en particular por abrasión mecánica.
- 55 [0053] Ventajosamente y según la invención, se realiza un único tratamiento de anodización sobre un sustrato de aluminio liso durante un periodo de tiempo adaptado para que el espesor de la estructura porosa ordenada formada por anodización esté comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ , y para que esté en particular comprendido entre 50  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ .
- 60 [0054] Ventajosamente y según la invención, la anodización se realiza en una solución acuosa de electrolito que se elige de entre los miembros del grupo que consta de soluciones acuosas de ácidos, y en particular ácido sulfúrico, una mezcla de ácido sulfúrico y ácido bórico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido malónico, ácido tartárico y ácido cítrico.
- [0055] Por otro lado, ventajosamente y según la invención, la anodización se realiza en una solución acuosa de electrolito cuya composición está adaptada para proporcionar una estructura porosa ordenada cuyos poros presenten un diámetro comprendido entre 10 nm y 500 nm, y en particular comprendido entre 100 nm y 200 nm.
- [0056] Además, ventajosamente y según la invención, la anodización se realiza a una temperatura comprendida entre -2°C y +2°C, y en particular del orden de -1,5°C.

**[0057]** Ventajosamente y según la invención, la anodización se realiza bajo una tensión comprendida entre 19 V y 240 V, y en particular comprendida entre 125 V y 195 V, con una solución acuosa que comprende ácido fosfórico como electrolito.

5 **[0058]** En particular, en un procedimiento según la invención se efectúa al menos una anodización en una sola etapa, o bien en un conjunto de etapas de anodización inmediatamente sucesivas, y después un tratamiento de abrasión mecánica. Se obtiene una estructura porosa que comprende al menos un espesor de estructura porosa ordenada. Así, en un procedimiento según la invención no es necesario efectuar otro tratamiento de anodización tras haber procedido a la eliminación, en particular por abrasión mecánica, de la parte del espesor de estructura no ordenada de la capa formada por la primera anodización. En consecuencia, en un procedimiento según la invención se procede a un único tratamiento por anodización del sustrato de aluminio. Después de la etapa de eliminación por mecanización mecánica de la estructura no ordenada, y en particular por abrasión mecánica, puede eventualmente procederse a realizar otros tratamientos ulteriores, pero no es necesario efectuar ni disolución química o electroquímica ni un nuevo tratamiento por anodización.

15 **[0059]** Ventajosamente y según la invención, inmediatamente después de haber quitado dicha parte de espesor, se elimina el sustrato de aluminio no oxidado y una parte de espesor no porosa de dicha capa para no conservar más que la estructura porosa ordenada.

20 **[0060]** Ventajosamente y según la invención, a continuación se realiza un tratamiento químico de la estructura porosa ordenada adaptado para aumentar el diámetro de los poros de dicha estructura porosa.

25 **[0061]** Un tratamiento químico de este tipo se adapta en particular para disolver parcialmente la pared divisoria de los poros, a partir de la cara de dicha pared divisoria que está enfrentada al poro y en dirección a la parte interna de la pared divisoria. El inventor ha observado que la composición química de la capa de material que constituye dicha pared divisoria varía según el eje radial de los poros. La composición química de la cara de la capa de material que constituye la pared divisoria, que está enfrentada al poro, es una mezcla que está hecha a base de aluminio oxidado, hidroxilado y/u oxihidroxilado y comprende hasta un 20% de compuestos salidos de la solución electrolítica utilizada para la anodización. En cambio, la parte interna de dicha pared divisoria se compone esencialmente de óxidos, hidróxidos y/u oxihidróxidos de aluminio.

30 **[0062]** La selección de la duración de este tratamiento de apertura de los poros, así como la naturaleza del agente químico elegido para este tratamiento, permiten controlar el espesor de la capa de material disuelta en el interior de los poros, y en consecuencia permiten determinar el diámetro final de los poros de la estructura porosa ordenada.

35 **[0063]** La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de una estructura porosa que está caracterizado en combinación por la totalidad o parte de las características anteriormente mencionadas o que se mencionan de aquí en adelante.

40 **[0064]** Otras finalidades, características y ventajas de la invención quedarán de manifiesto al proceder a la lectura de la siguiente descripción que hace referencia a las figuras adjuntas que representan modos de realización preferenciales de la invención que se aportan únicamente a título de ejemplos no limitativos. En estas figuras:

- Las figuras 1a a 1e son esquemas ilustrativos en sección en los cuales no son realistas las escalas de espesor y de anchura, ilustrando dichos esquemas etapas sucesivas de un procedimiento según la invención.

45 - La figura 2 es un organigrama esquemático de un procedimiento según la invención.

- La figura 3 presenta un clisé de microscopía electrónica de barrido con emisión por efecto de campo (MEB-FEG) de una sección según el eje de crecimiento de una estructura porosa ordenada según la invención.

- La figura 4 presenta un clisé de microscopía electrónica de barrido con emisión por efecto de campo (MEB-FEG) de una estructura porosa ordenada según la invención, sin sustrato de aluminio, pero con la capa barrera vista desde el lado de la capa barrera.

50 - La figura 5 presenta un clisé de microscopía electrónica de barrido con emisión por efecto de campo (MEB-FEG) de la cara exterior de una capa de superficie exterior según la invención, tras anodización y antes de la abrasión mecánica.

- La figura 6 presenta un clisé de microscopía electrónica de barrido con emisión por efecto de campo (MEB-FEG) de la cara exterior de una estructura porosa ordenada según la invención, tras la abrasión mecánica, estando dicha estructura porosa inclinada con respecto a la dirección de anodización.

55 - La figura 7 presenta un clisé de microscopía electrónica de barrido con emisión por efecto de campo (MEB-FEG) de la cara exterior de una estructura porosa ordenada según la invención, estando dicha estructura porosa inclinada con respecto a la dirección de anodización y no comprendiendo dicha estructura porosa ni sustrato de aluminio ni capa barrera, siendo dicha estructura porosa característica de una nanoestructuración tipo "nido de abeja".

60 - La figura 8 presenta un clisé de microscopía electrónica de barrido con emisión por efecto de campo (MEB-FEG) de la cara exterior de una estructura porosa ordenada según la invención, sin sustrato de aluminio y sin capa barrera, característica de una nanoestructuración tipo "nido de avispa".

5 [0065] La figura 1a representa una pieza 1 de aluminio o de aleación de aluminio que sirve de sustrato para el tratamiento por anodización 24 y permite obtener una estructura porosa ordenada 7 según la invención. Esta pieza de aluminio 1 presenta al menos una cara que recibe el nombre de cara exterior 2 y se ve sometida a un conjunto de tratamientos físicos o químicos de la pieza 1 como se indica de aquí en adelante. El sustrato de aluminio utilizado puede estar por ejemplo hecho de aleación de aluminio de la serie 1XXX, como por ejemplo la aleación 1050A, o de aluminio refinado tipo 4N (puro en un 99,99%) o también tipo 5N (puro en un 99,999%).

#### Pretratamiento 18 del sustrato

10 [0066] Se realiza un pretratamiento 18 de la pieza 1 para prepararla con vistas a su anodización 24. Este pretratamiento 18 tiene por objetivo el de favorecer la obtención de un espesor de estructura porosa ordenada 7. Dicho pretratamiento permite por una parte aumentar la mojabilidad de la pieza 1 en solución acuosa, y por otra parte disminuir o eliminar los defectos preexistentes en la superficie de la pieza 1. El pretratamiento 18 contribuye al establecimiento de un contacto regular entre la pieza 1 y la solución de anodización 24. Al eliminar los defectos en la estructura de la pieza 1, se obtiene un sustrato cuya cara exterior 2 es lisa y cuya rugosidad aritmética es en particular inferior a 5 nm. Este pretratamiento 18 de la pieza 1 comprende una sucesión de cuatro tratamientos 19, 20, 21, 22.

20 [0067] El primer tratamiento 19 es un desengrase de la pieza 1 por medio de solventes químicos orgánicos o acuosos. Este primer tratamiento puede efectuarse por inmersión de la pieza 1 en una solución hidroalcohólica que permite disolver y luego eliminar por enjuague la suciedad, las grasas, los aceites o los lubricantes procedentes de los anteriores procedimientos de conformación de dicha pieza 1, como por ejemplo la laminación. La pieza 1 es a continuación enjuagada con agua destilada.

25 [0068] El segundo tratamiento 20 es un pulido mecánico que permite disminuir la rugosidad de la superficie de la pieza 1 y obtener por consiguiente un sustrato liso. Contrariamente al estado de la técnica en el cual se considera en general que la pretexturación de la superficie del sustrato es favorable para la obtención de una estructura porosa ordenada, el inventor ha demostrado que es por el contrario preferible realizar la anodización a partir de una superficie exterior que sea tan lisa y regular como sea posible. En efecto, los defectos de estructura del sustrato, que son conocidos por estar distribuidos de manera irregular en la cara exterior 2 del sustrato, están en el origen de la formación de poros irregulares y del crecimiento de estructuras porosas imperfectamente ordenadas. Para ajustar la rugosidad aritmética del aluminio a un valor inferior a 5 nm, se utilizan secuencialmente discos abrasivos cada vez más finos, rotativos o vibrantes, y después piezas de paño, y en particular de fieltro, impregnadas con suspensiones abrasivas. Típicamente, un trapo impregnado con una suspensión de polvo de diamante cuya medida media de los granos de diamante es del orden de 1 μm permite obtener un acabado adaptado a la realización del procedimiento según la invención. Al final del pulido mecánico 20, se enjuaga la pieza 1 con agua destilada.

40 [0069] El tercer tratamiento 21 consiste en un tratamiento térmico de la pieza 1 que está destinado a liberar las tensiones internas y a hacer que crezca el tamaño de los granos de aluminio. A fin de evitar la oxidación de la pieza 1 durante el tratamiento térmico 21 y teniendo en cuenta la rapidez de la cinética de oxidación de aluminio a alta temperatura, este tratamiento térmico 21 se realiza preferencialmente bajo atmósfera no oxidante, y típicamente bajo atmósfera neutra o incluso reductora, es decir bajo atmósfera de gas inerte, y típicamente bajo atmósfera de nitrógeno o también bajo vacío parcial. La pieza 1 es calentada en un horno, a una temperatura comprendida entre 350°C y 600°C, y preferencialmente a 450°C. El tratamiento térmico tiene una duración de entre 0,1 h y 8 h, y en particular de entre 0,5 h y 5 h, y preferencialmente se efectúa durante 1 h a una temperatura efectiva de 450°C bajo atmósfera de nitrógeno.

45 [0070] El cuarto tratamiento es un electropulido 22 de la pieza 1. Dicho cuarto tratamiento tiene por objeto mejorar el estado de superficie de la cara exterior 2 de la pieza 1 que, como se ha indicado anteriormente, debe ser lo más lisa posible. Para hacer esto, por espacio de un periodo de tiempo comprendido entre 1 min. y 1 h la pieza 1 es sometida a una electrólisis bajo una tensión comprendida entre 25 V y 26 V en una célula que contiene un baño ajustado a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C. Dicho baño puede ser un baño alcalino o un baño ácido. Se trata, por ejemplo, de un baño de Jacquet. En concreto, el baño de Jacquet está constituido por una mezcla de un 33% volumétrico de ácido perclórico y un 66% volumétrico de ácido acético glacial, constituyendo la pieza 1 el ánodo de la electrólisis. Típicamente, se obtiene un electropulido 22 según la invención tratando durante 2 min. la pieza 1 por electrólisis bajo 25 V en un baño de Jacquet termorregulado a 20°C. La pieza 1 es a continuación enjuagada con agua destilada y sometida, inmediatamente después del enjuague, al tratamiento 24 por anodización.

[0071] Al final del pretratamiento 18 del sustrato, se obtiene una pieza 1 cuya cara exterior 2 presenta una rugosidad aritmética pequeña y regular, y en particular una rugosidad aritmética de menos de 5 nm.

60 [0072] Esta pieza 1 es utilizada para preparar una estructura porosa ordenada 7 por medio de un tratamiento 23 que comprende una anodización 24 seguida de una abrasión 25.

**Anodización 24**

5 [0073] La pieza 1 es sometida a una única anodización 24, en la cual la pieza 1 constituye el ánodo. Se entiende por única anodización 24 un tratamiento que comprende ya sea una única etapa de anodización, o bien sucesivas etapas de anodización sin etapa de tratamiento químico o electroquímico intermedio de la estructura porosa. Las condiciones de anodización son preferiblemente del tipo de las de la "anodización dura" como se describe, por ejemplo, en la publicación Lee W., Ji, R., Gösele, U. et Nielsch K., (2006), Nature Mat., 5; 9, 741-747 "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization".

10 [0074] En estas condiciones de trabajo, la velocidad de oxidación del aluminio es ventajosamente superior a la velocidad de disolución de la alúmina formada por parte del electrolito. La anodización 24 conduce a la formación de una estructura anódica 35 que comprende una capa 3 de superficie exterior soportada por una capa 4 de aluminio residual.

15 [0075] La anodización 24 puede efectuarse en un electrolito seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ácido sulfúrico, la mezcla de ácido sulfúrico y ácido bórico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido malónico, ácido tartárico o bien también ácido cítrico.

20 [0076] Típicamente, la utilización como electrolito de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido bórico permite obtener un espesor de estructura 35 que llega a ser de hasta 300 µm. Tal espesor de estructura anódica 35 no presenta sin embargo una estructura porosa 7 ordenada en la totalidad de su espesor.

25 [0077] Para favorecer la formación de un gran espesor de estructura porosa ordenada 7, se emplea, por ejemplo, una solución acuosa de ácido fosfórico a una concentración másica comprendida entre un 1% y un 8%, y preferiblemente de un 8%, en una célula cuya temperatura está ajustada entre -2°C y +2°C, y preferiblemente a -1,5°C. A fin de favorecer un crecimiento homogéneo y regular de la estructura porosa, la solución es homogeneizada en continuo por agitación. La tensión que se aplica a la pieza de aluminio 1 está típicamente comprendida entre 125 V y 195 V.

30 [0078] El tratamiento de anodización 24 se efectúa por espacio de un periodo de tiempo suficiente para que la capa 3 de superficie exterior presente un espesor suficiente, y para que la capa 3 de superficie exterior presente en una parte de su espesor un espesor de estructura porosa ordenada 7. En las condiciones de trabajo preferenciales que se han mencionado anteriormente, se obtiene, por ejemplo, una capa 3 de superficie exterior de 130 µm de espesor para un tiempo de anodización de 4 h.

35 [0079] La estructura anódica 35 está esquematizada en la figura 1b. La figura 1b es únicamente esquemática e ilustrativa, y en la misma no se respetan las escalas. Dicha figura comprende una capa de aluminio residual 4 que no está oxidada y soporta a una capa 3 de superficie exterior. La capa 3 de superficie exterior está constituida por una capa barrera 5 que es no porosa, recibe también el nombre de capa compacta y define en su cara interior 6 la zona interfacial entre la capa de aluminio residual 4 y la capa de superficie exterior y en su cara exterior 10 el extremo no destapado de los poros 8. Además, la capa 3 de superficie exterior comprende en su cara exterior una capa porosa no ordenada 11 que se extiende desde la cara exterior de la capa 3 de superficie exterior hasta la zona interfacial 14 que constituye el límite entre las estructuras ordenada y no ordenada al nivel de la estructura porosa ordenada 7. La estructura porosa ordenada 7 presenta una yuxtaposición regular de poros 8 vacíos de material que están en forma de canales tubulares lineales de diámetro constante que se extienden axialmente según una dirección principal que corresponde a la dirección de anodización, ortogonal a la cara exterior 2 de la estructura anódica 35, y de paredes divisorias 9 que separan los poros 8. Las paredes divisorias 9 presentan además un espesor constante en todo el espesor de la estructura porosa 7. Según las condiciones de anodización 24, la distancia media que une los centros de dos poros adyacentes varía de 50 nm a 600 nm y el diámetro medio de dichos poros varía de 10 nm a 500 nm. La capa porosa no ordenada 11 está formada por una yuxtaposición irregular de poros vacíos de material que son de formas, orientaciones y dimensiones variables y están separados por paredes divisorias que son asimismo de formas, orientaciones y medidas de espesor variables dentro de toda la capa porosa no ordenada 11.

50 [0080] Se constata en la práctica que la capa porosa no ordenada 11, que está superpuesta a la estructura porosa ordenada 7, enmascara y obstruye parcialmente la superficie externa de dicha estructura porosa ordenada 7.

**Abrasión 25**

55 [0081] Según la invención, la capa porosa no ordenada 11 es a continuación eliminada de la estructura anódica 35, para así dejar al descubierto al menos un espesor de estructura porosa ordenada 7.

60 [0082] Según un modo preferencial de puesta en ejecución de la invención, la capa porosa no ordenada 11 es eliminada mediante eliminación de material, en particular por medio de al menos un tratamiento de abrasión mecánica 25. Para hacer esto, se aplica a la cara exterior de la capa 3 de superficie exterior una herramienta sólida 12 tal como un

dispositivo rotativo discoidal rígido y plano en cuya superficie está fijada una pieza de paño 13, y en particular de fieltro, previamente impregnada con una suspensión abrasiva.

5 **[0083]** La suspensión abrasiva está constituida por una dispersión acuosa de partículas insolubles en agua que están caracterizadas por su dureza así como por su tamaño. Las partículas sólidas de las suspensiones abrasivas son seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de materiales sólidos y abrasivos, como por ejemplo diamante y cerámicas, y en particular corindón.

10 **[0084]** Se elimina una primera parte de la capa porosa no ordenada 11 por abrasión a partir de la cara exterior de la capa 3 de superficie exterior, durante varios minutos, tal como por ejemplo durante 10 min., con una suspensión abrasiva hecha a base de una suspensión de partículas de diamante, siendo el diámetro medio de dichas partículas cercano a 1  $\mu\text{m}$ . A continuación de esta primera etapa de abrasión, la superficie de la capa porosa es enjuagada con agua destilada. En una segunda etapa subsiguiente, se elimina por abrasión fina una segunda parte de la capa porosa no ordenada 11 a partir de la cara exterior de la estructura anódica 35, durante varios minutos, tal como por ejemplo durante 10 min., con una suspensión abrasiva hecha a base de una suspensión acuosa de partículas de diamante, siendo el diámetro medio de dichas partículas cercano a 0,25  $\mu\text{m}$ .

15 **[0085]** Se elimina así por abrasión mecánica 25 un espesor de la capa 3 de superficie exterior, estando dicho espesor comprendido entre 15  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$ , y siendo dicho espesor en particular del orden de 17  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , correspondiendo dicho espesor al espesor de la capa porosa no ordenada 11, dejándose así al descubierto en la superficie exterior plana y no rugosa 16 de la pieza 15 un espesor de estructura porosa ordenada 7.

20 **[0086]** Aumentando la duración de la abrasión 25 con partículas de diamante de un tamaño medio de 1  $\mu\text{m}$ , es posible extender la abrasión 25 de la cara exterior de la capa 3 de superficie exterior de forma tal que se preserve al menos un espesor no nulo de la estructura porosa ordenada 7.

25 **[0087]** Está representada esquemáticamente en la figura 1c la pieza 15 que resulta de la abrasión 25 de la cara exterior de la capa 3 de superficie exterior por eliminación de la capa porosa no ordenada 11. Esta pieza 15 comprende una capa anodizada 36 que está soportada en una capa 4 de aluminio residual, presentando dicha capa 36 una porosidad que la atraviesa pero no queda totalmente destapada por causa de la presencia de una capa barrera 5 y de la capa de aluminio 4.

30 **[0088]** La eliminación de la capa porosa no ordenada 11 por abrasión mecánica 25 en superficie permite mantener intacta la distribución radial de los poros 8 en la superficie exterior 16 de la estructura porosa ordenada 7. En particular, la eliminación de la capa porosa no ordenada 11 por abrasión mecánica 25 en superficie permite mantener invariable el valor del diámetro de los poros 8, cuyo valor es igual al que tenía al final de la anodización 24.

#### **Ajuste 26, 30 de las propiedades estructurales**

35 **[0089]** La pieza 15 que está esquematizada en la figura 1c presenta en su superficie exterior 16 una distribución uniforme de poros tubulares 8 de sección transversal recta circular que están organizados según una red hexagonal, es decir, según una configuración en "nido de abeja". Los poros 8 tienen una sección transversal recta circular y presentan, por ejemplo, un diámetro del orden de 250 nm.

40 **[0090]** En ciertas aplicaciones, esta pieza 15 puede ser utilizada sin otra modificación, con la capa barrera 5 y la capa de aluminio residual 4. En otras aplicaciones, se somete a esta pieza 15 a al menos un tratamiento ulterior que es uno de los tratamientos 26, 30 y permite ajustar las propiedades funcionales de la pieza 15.

45 **[0091]** En una primera variante de tratamiento ulterior 30, se elimina la capa de aluminio residual 4 por separación electroquímica 31 de la capa anodizada 36 y de la capa de aluminio residual 4. Esta separación 31 se efectúa en una solución agitada de ácido fosfórico a una concentración másica comprendida entre un 5% y un 20%, y típicamente de un 16%, y a una temperatura comprendida entre 25°C y 35°C, y típicamente de 30°C, bajo una tensión alterna de 30 voltios durante 30 min. Además, este tratamiento 30 conduce simultáneamente a la eliminación de la capa barrera 5, así como a la apertura de los poros 8, en particular en la cara interior de la estructura porosa 33. La pieza 34 obtenida presenta una porosidad que la atraviesa y desemboca en las dos caras - superficie exterior 16 y superficie interior 17 - de la estructura porosa ordenada 7, y está esquematizada en la figura 1e.

50 **[0092]** En una primera variante de tratamiento ulterior 30, puede también realizarse un tratamiento 32 por disolución química que conduce al ensanchamiento de los poros 8 de la estructura porosa ordenada 7. Para hacer esto, se sumerge la pieza 34 en una solución de ácido fosfórico a una concentración másica comprendida entre un 5% y un 16%, y típicamente del 16%. La duración del tratamiento 32 y la concentración másica de ácido fosfórico se seleccionan adecuadamente para aumentar el diámetro de los poros 8 hasta alcanzar un valor de diámetro que sea, por ejemplo, del mismo orden de magnitud como la distancia que separa el centro de dos poros adyacentes en la estructura porosa ordenada 7.

**[0093]** En una segunda variante de tratamiento ulterior 26, se realiza a partir de la pieza obtenida al final de la abrasión mecánica 25 una sucesión de tres tratamientos 27, 28, 29 por disolución selectiva de los constituyentes de la pieza 15: un primer tratamiento 27 de apertura controlada de los poros 8, un segundo tratamiento 28 de disolución química/redox de la capa de aluminio residual 4, y después un tercer tratamiento 29 de disolución química de la capa barrera 5.

**[0094]** El primer tratamiento 27 consiste en una disolución química parcial de las paredes divisorias 9 y permite aumentar el diámetro de los poros 8 hasta un valor que depende del tiempo de reacción y de la concentración másica del ácido utilizado. Este primer tratamiento 27 permite controlar perfectamente no tan sólo el diámetro, sino también la geometría de la sección transversal recta de los poros 8, desde una sección circular hasta una sección hexagonal. Este primer tratamiento 27 permite además modificar el diámetro de los poros 8 sin no obstante afectar a la capa barrera 5 ni a la capa de aluminio residual 4.

**[0095]** Se efectúa este primer tratamiento 27 sumergiendo la pieza 15 en una solución de ácido fosfórico a una concentración másica comprendida entre el 5 y el 16%, a una temperatura ajustada, en particular comprendida entre 25 y 35°C. Típicamente, la concentración de la solución de ácido fosfórico es del 16%, y la temperatura es de 30°C. La duración del tratamiento varía según la geometría deseada en la superficie 16 de la capa anodizada 36. Un tiempo de tratamiento de 65 min. conduce a la obtención de una estructura porosa ordenada 7 en la cual los poros 8 están ordenados hexagonalmente y presentan una sección transversal hexagonal y un diámetro del orden de 400 nm, y están dispuestos según una configuración "en nido de avispa". Tiempos de tratamiento intermedios conducen a la obtención de configuraciones intermedias entre la configuración en "nido de abeja" y la configuración en "nido de avispa", en las cuales el diámetro de los poros varía entre 250 nm y 400 nm.

**[0096]** El segundo tratamiento 28 por disolución química o redox de la capa de aluminio 4 permite eliminar específicamente la capa de aluminio residual 4. Se sumerge la pieza 15 en una solución oxidante, a temperatura ambiente. Esta solución oxidante puede ser una mezcla de CuCl o bien también de CuCl<sub>2</sub> a una concentración de 0,1 moles/l y ácido clorhídrico a una concentración másica del 18%. Esta inmersión provoca simultáneamente la oxidación del aluminio metálico y la reducción de los cationes de cobre. Pueden utilizarse ventajosamente otras parejas redox que presenten una gran diferencia de potencial redox con la pareja Al<sup>3+</sup>/Al, y en particular la pareja Hg<sup>2+</sup>/Hg.

**[0097]** En una variante del segundo tratamiento 28, se realiza una amalgama de un metal líquido a temperatura ambiente, y en particular de galio o de mercurio, con el aluminio de la capa de aluminio residual 4. La extracción de la amalgama permite así eliminar el aluminio del soporte

**[0098]** Este segundo tratamiento 28 conduce a una pieza 33 que presenta una porosidad que la atraviesa, sin sustrato de aluminio, pero que no queda totalmente destapada por causa de la presencia de la capa barrera 5.

**[0099]** El tercer tratamiento 29 consiste en la disolución química de la capa barrera 5 por inmersión de la pieza 33 en una solución de ácido fosfórico a una concentración másica comprendida entre el 5% y el 20%, y por ejemplo del orden del 16%, ajustándose la temperatura de dicha solución a un valor situado entre 25°C y 35°C, y en particular a 30°C.

**[0100]** Se obtiene así una pieza 34 formada por una estructura porosa ordenada 7 con una porosidad que la atraviesa y desemboca en las dos caras de la pieza 34.

**[0101]** La pieza 34, cuya dureza es baja, y en particular del orden de 150 Hv, es a continuación tratada térmicamente a fin de aumentar su dureza, en particular hasta un valor de 2000 Hv.

### Ejemplo 1

**[0102]** Una pieza 1 de aluminio refinado de calidad 4N, de forma discoidal, de 10<sup>-2</sup> m de diámetro y de 10<sup>-3</sup> m de espesor es sometida a un pulido mecánico 20 por medio de una pulidora y de discos abrasivos y de un paño impregnado con una suspensión de partículas de diamante cuyo tamaño medio disminuye hasta 1 µm. La duración total de la abrasión es aproximadamente de 20 min. a 30 min. La pieza de aluminio 1 es a continuación enjuagada con agua destilada y puesta en un horno, bajo atmósfera de nitrógeno, a 450°C, durante 2 h. Tras enfriamiento, la pieza de aluminio 1 es sometida a un tratamiento 22 por electropulido en un baño de Jacquet cuya composición volumétrica es de un 33% de ácido perclórico y un 66% de ácido acético glacial, ajustado a 20°C, durante 2 min., bajo una tensión de 25 V.

**[0103]** Inmediatamente después del final del tratamiento 22 por electropulido, se pone la pieza de aluminio 1 en una cuba de anodización que contiene un baño acuoso de ácido fosfórico al 8% (másico) homogeneizado por agitación rotativa a una velocidad de 37 rad./seg. y ajustado a una temperatura de -1,5°C. La tensión se fija en 180 V, y la duración de la anodización es de 4 h.

**[0104]** Está representado en la figura el análisis en microscopio electrónico con emisión por efecto de campo de la cara exterior 2 de la capa 3 de superficie exterior obtenida tras la anodización 24 y antes del pulido 25. Este clisé muestra

una pluralidad de poros irregularmente distribuidos en toda la superficie y de sección transversal recta heterogénea en cuanto al tamaño y a la forma. Se observa además que los de una minoría de estos poros presentan una porosidad destapada.

5 **Ejemplo 2**

[0105] Se prepara una pieza de aluminio 1 como se ha descrito en el ejemplo 1, y se la somete a una anodización bajo una tensión de 185 V durante 4 h.

10 [0106] Tras la anodización, se elimina por abrasión 25 la superficie exterior de la estructura anódica 35, por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de partículas de diamante cuyo diámetro medio es de 1  $\mu\text{m}$ , durante 10 min., y después por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de partículas de diamante cuyo diámetro medio es de 0,25  $\mu\text{m}$ , durante de nuevo 10 min.

15 [0107] Se trata a continuación la pieza de aluminio 1 que soporta la estructura porosa con una solución de ácido fosfórico a una concentración másica del 16%, ajustada a una temperatura de 30°C y homogeneizada por agitación rotativa a una velocidad de 37 rad./seg., durante 1 h.

20 [0108] Tras el enjuague, se trata la pieza de aluminio 1 que soporta la estructura porosa por medio de una solución de CuCl y de HCl, a una temperatura de 20°C, hasta la disolución total del espesor de aluminio residual.

25 [0109] Está representado en la figura 3 el análisis por microscopía electrónica con emisión por efecto de campo de la sección longitudinal de la estructura porosa ordenada 7 obtenida. Se observa una yuxtaposición de secciones de tubos lineales alargados según la dirección de crecimiento de la estructura porosa, cuya anchura media es de 360 nm.

30 **Ejemplo 3**

[0110] Se prepara una pieza de aluminio 1 como se ha descrito en el ejemplo 1, y después se la anodiza bajo una tensión de 185 V durante 4 h, y finalmente se la somete a una abrasión mecánica como se ha descrito en el ejemplo 2.

35 [0111] Tras el enjuague, se sumerge la estructura porosa ordenada en una solución de CuCl y HCl ajustada a una temperatura de 20°C, hasta la total disolución del espesor de aluminio residual. Se obtiene una pieza 33 sin capa de aluminio metálico residual 4 y con una porosidad que la atraviesa pero no queda totalmente destapada ya que cuenta con una capa barrera 5.

40 [0112] Está representado en la figura 4 el análisis por microscopía electrónica con emisión por efecto de campo de la superficie de la capa barrera 5 de la pieza 33. Se observa una yuxtaposición de hexágonos no totalmente destapados, de sección recta hexagonal, regularmente ordenados según una disposición hexagonal centrada, y de los cuales el diámetro medio del círculo que describe a este hexágono es de 460 nm.

[0113] Por otra parte, esta representado en la figura 6 el análisis por microscopía electrónica con emisión por efecto de campo de la cara exterior pulida 2 de la pieza 33. Se observa una disposición hexagonal de poros 8 de sección circular, regularmente ordenados y cuyo diámetro medio es de 300 nm.

45 **Ejemplo 4**

[0114] Se prepara una pieza de aluminio 1 como se ha descrito en el ejemplo 1, después se la anodiza bajo una tensión de 180 V durante 4 h y finalmente se la somete a una abrasión mecánica como se ha descrito en el ejemplo 2.

50 [0115] Tras el enjuague, se trata la estructura porosa 15 por medio de tratamiento electroquímico, bajo una tensión de 30 V / 50 Hz, en una solución de ácido fosfórico a una concentración másica del 16%, ajustada a una temperatura de 30°C y homogeneizada por agitación rotativa a una velocidad de 37 rad./seg., durante 45 min. Se obtiene una pieza 33 sin capa de aluminio residual 4, con una porosidad que la atraviesa y desemboca en sus dos caras, sin capa barrera 5, y de la cual el diámetro de los poros 8 ha sido ensanchado.

55 [0116] Está representado en la figura 7 el análisis por microscopía electrónica con emisión por efecto de campo de la superficie exterior de la estructura porosa ordenada 7 así obtenida. Se observa una yuxtaposición de poros de sección circular que están ordenados regularmente y cuyo diámetro medio es de 240 nm, tipo "nido de abeja".

60 **Ejemplo 5**

[0117] Se prepara una pieza de aluminio 1 como se ha descrito en el ejemplo 1, después se la anodiza bajo una tensión de 210 V durante 15 h, y finalmente se la somete a una abrasión mecánica como se ha descrito en el ejemplo 2.

**[0118]** Tras el enjuague, se trata la estructura 15 mediante tratamiento electroquímico, como se ha descrito en el ejemplo 4, bajo una tensión de 35 V / 50 Hz, durante 65 min. Se obtiene una pieza 33 sin capa de aluminio metálico 4, con una porosidad que la atraviesa, sin capa barrera 5, y desemboca en las dos caras de la estructura porosa ordenada 7.

5

**[0119]** Está representado en la figura 8 el análisis por microscopía electrónica con emisión por efecto de campo de la superficie exterior de la estructura porosa ordenada 7 así obtenida. Se observa una yuxtaposición de poros 8 de sección hexagonal, regularmente ordenados según una disposición hexagonal centrada, tipo "nido de avispa", y cuyo diámetro medio de los poros es de 240 nm.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una estructura porosa (15, 33, 34) en el cual se produce por anodización (24) de un sustrato de aluminio (1) una capa (3) de superficie exterior que comprende una estructura porosa (7), estando dicho procedimiento **caracterizado por el hecho de que:**
- 5 - se realiza un tratamiento (24) de anodización sobre un sustrato de aluminio liso (1) por espacio de un periodo de tiempo suficiente para permitir la obtención de al menos un espesor de estructura porosa ordenada (7),  
 - se quita a continuación por mecanización mecánica una parte del espesor de dicha capa (3) formada por anodización (24), extendiéndose esta parte de espesor desde la superficie exterior de dicha capa (3) formada por anodización (24), conservando al menos un espesor no nulo de estructura porosa ordenada (7) y de forma tal que esta estructura porosa  
 10 ordenada (7) forma la superficie exterior libre (16) de la capa residual.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** se quita dicha parte de espesor por abrasión mecánica (25).
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** la abrasión mecánica (25) se realiza por medio de una pieza (13) de paño impregnada con una suspensión, llamada suspensión abrasiva, de un polvo en una fase acuosa, comprendiendo dicho polvo al menos un mineral elegido de entre los miembros del grupo que consta de los minerales abrasivos.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 3, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la abrasión mecánica (25) por medio de una pluralidad de sucesivas etapas de abrasión, siendo cada una de dichas sucesivas etapas de abrasión realizada por medio de una suspensión abrasiva, eligiéndose las suspensiones abrasivas de cada una de las sucesivas etapas de abrasión de forma tal que presenten una granulometría decreciente de una etapa a otra.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** se realiza cada etapa de abrasión de la pluralidad de sucesivas etapas de abrasión por medio de una pieza de paño impregnada con una suspensión abrasiva, estando dicha pieza de paño aplicada a la superficie de un soporte rígido que es elegido de entre los miembros del grupo que consta de un soporte vibrante y un soporte rotativo.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la abrasión mecánica (25) mediante una primera etapa de abrasión por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media está comprendida entre 0,8  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ , siendo en particular del orden de 1  $\mu\text{m}$ , y después mediante una segunda etapa de abrasión por medio de una pieza de fieltro impregnada con una suspensión de diamante cuya granulometría media está comprendida entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,4  $\mu\text{m}$ , y es en particular del  
 35 orden de 0,25  $\mu\text{m}$ .
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** se quita una parte del espesor de la capa (3) de superficie exterior, estando el espesor de dicha parte del espesor de la capa (3) de superficie exterior comprendido entre 15  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$ , y siendo dicho espesor en particular del orden de 17  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ .
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por el hecho de que** se realiza un tratamiento de anodización (24) sobre un sustrato (1) de aluminio liso, con una duración adaptada para obtener una capa (3) de superficie exterior que tenga un espesor comprendido entre 25  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$ , y en particular entre 100  $\mu\text{m}$  y  
 45 200  $\mu\text{m}$ .
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** se realiza un único tratamiento de anodización (24) sobre un sustrato (1) de aluminio liso, teniendo dicho tratamiento una duración comprendida entre 1 h y 12 h, y siendo dicho tratamiento en particular del orden de 4 h.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por el hecho de que** se realiza un único tratamiento de anodización (24) sobre un sustrato (1) de aluminio liso durante un periodo de tiempo adaptado para que el espesor de la estructura porosa ordenada (7) formada por anodización (24) esté comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ .
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la anodización (24) en una solución acuosa de electrolito seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de soluciones acuosas de ácidos oxidantes, y en particular de ácido sulfúrico, de mezcla de ácido sulfúrico y ácido bórico, de ácido oxálico, de ácido fosfórico, de ácido malónico, de ácido tartárico y de ácido cítrico.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la anodización (24) en una solución acuosa de electrolito cuya composición está adaptada para proporcionar una

estructura porosa ordenada cuyos poros presenten un diámetro comprendido entre 10 nm y 500 nm, y en particular entre 100 nm y 200 nm.

5 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la anodización (24) a una temperatura comprendida entre -2°C y +2°C, y en particular del orden de -1,5°C.

10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por el hecho de que** se realiza la anodización (24) bajo una tensión comprendida entre 19 V y 240 V, y en particular entre 125 V y 195 V, con una solución acuosa que comprende ácido fosfórico como electrolito.

15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por el hecho de que** inmediatamente después de haber quitado dicha parte de espesor, se elimina el sustrato (4) de aluminio no oxidado y una parte de espesor (5) no porosa de dicha capa para no conservar más que la estructura porosa ordenada (7).

15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por el hecho de que** se realiza a continuación un tratamiento químico de la estructura porosa ordenada (7) adaptado para aumentar el diámetro de los poros de dicha estructura porosa (7).

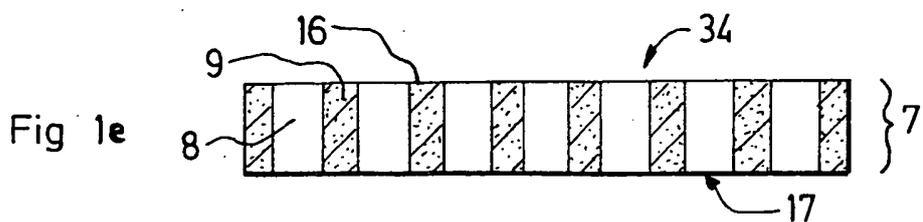
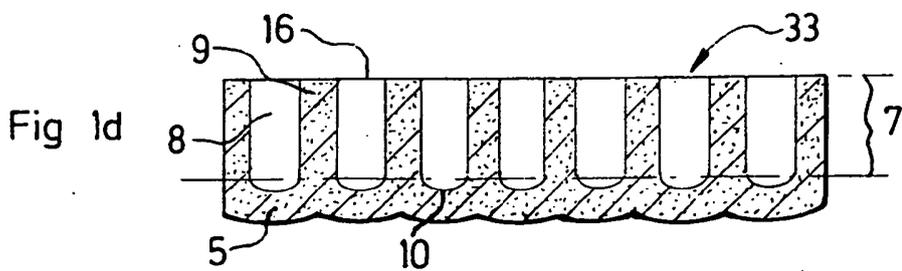
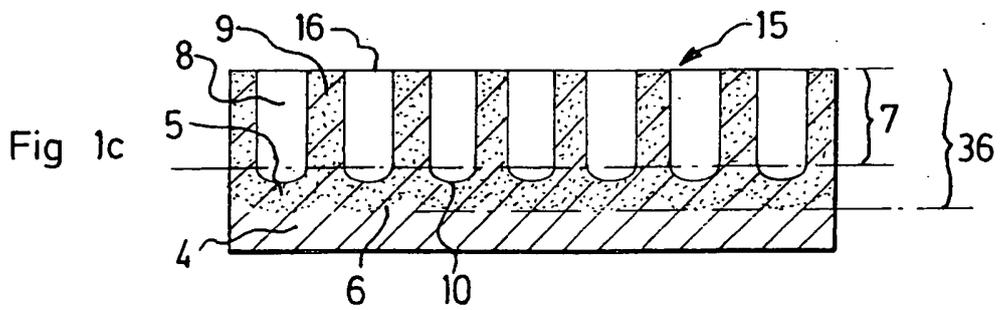
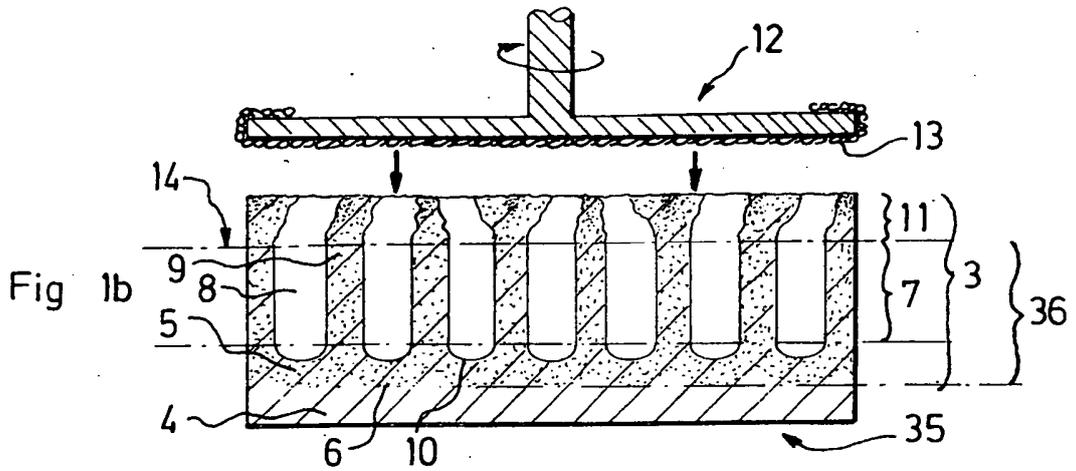
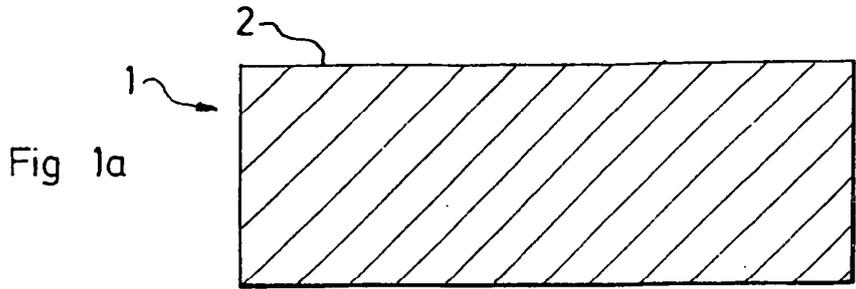


Fig 2

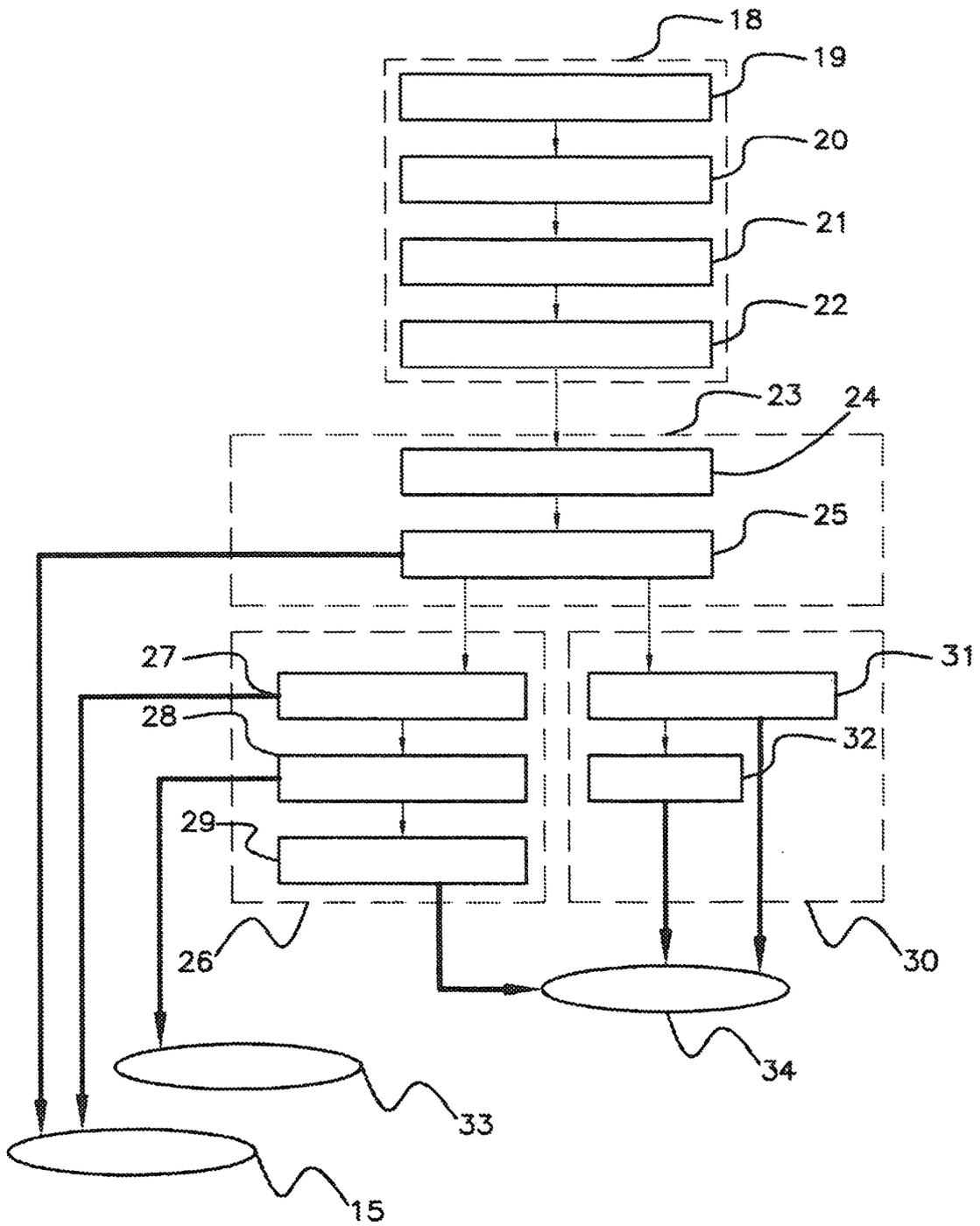


Fig 3

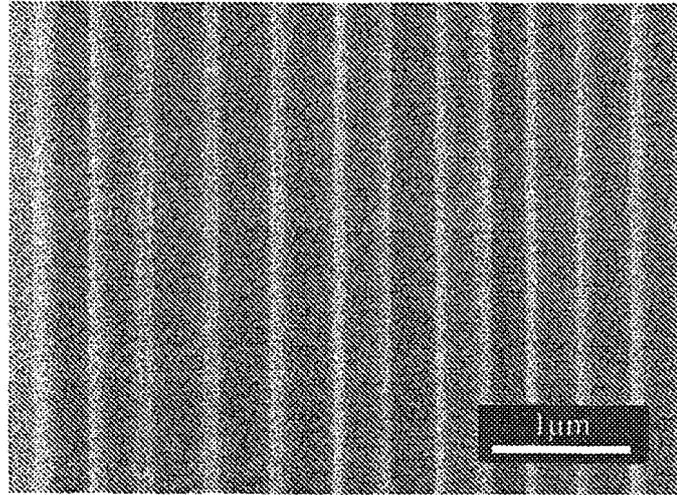


Fig 4

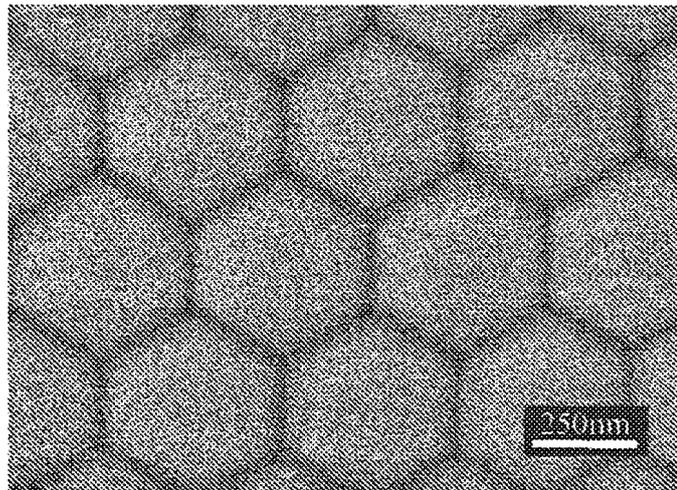


Fig 5

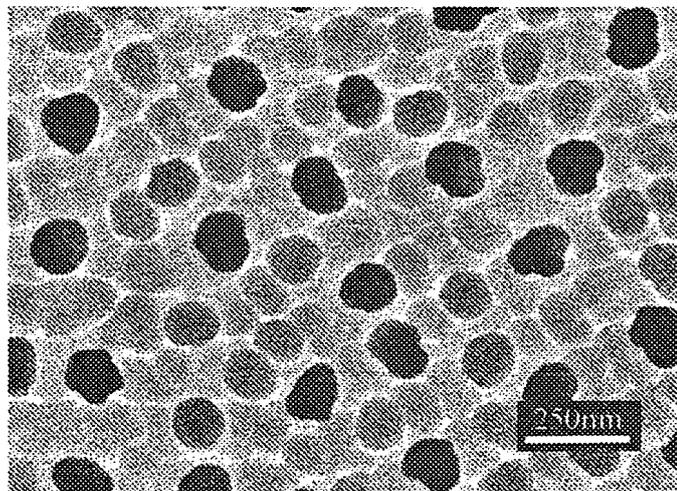


Fig 6

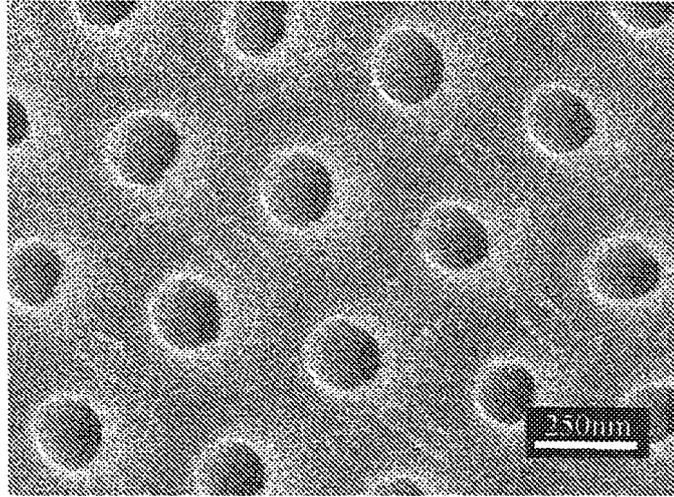


Fig 7

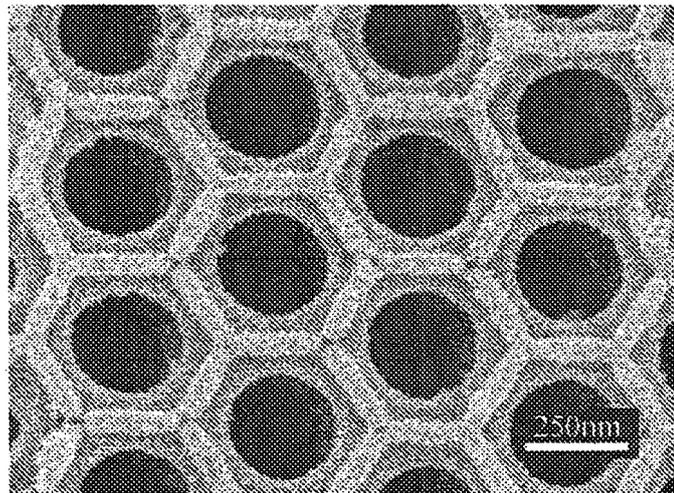


Fig 8

