

25 201



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

PASIVACION DE UNA ALEACION 77% Zn, 22% Al y 1% Cu

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

presenta

EPITACIO TORRES GARCIA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, [redacted]



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Página

CAPITULO I.

INTRODUCCION

I.1	Generalidades	1
I.2	Desarrollo del Zinalco	1
I.3	Posibilidad de substituir aluminio por aleaciones Zn-Al	3
I.4	Efecto del cobre en las propiedades de las aleaciones Zn-Al	4
I.5	Consideraciones energéticas acerca del zinalco	5

CAPITULO II.

MECANISMOS DE PASIVACION ANODICA

II.1	Oxidación anódica de los metales	6
II.2	Procesos de disolución anódica	6
II.3	Pasivación de los metales	9
II.4	Mecanismos de pasivación	14
II.5	Teorías sobre la pasividad de los metales	14
II.6	Ley de crecimiento de óxido	23

CAPITULO III.

METODO EXPERIMENTAL

III.1	Medidas electródicas	29
III.2	Sistema electrodoico	29
III.3	Perturbación y respuesta del sistema	34
III.4	Técnicas Electroquímicas	35
III.5	Técnicas a intensidad controlada (Galvanostáticas)	36
III.6	Técnicas a potencial controlado	39
III.7	Técnicas potencioestáticas con dos electrodos	39
III.8	Técnicas potencioestáticas con tres electrodos	41
III.8.1	Esquema general	41
III.8.2	Descripción del potencioestato	43

III.8.3	Utilización del potencióstato en circuitos galvanostáticos	45
III.8.4	Acoplamiento de circuitos	46
III.9	Interpretación de datos de las experiencias potencioestáticas	46
III.9.1	Curvas de carga	46
III.9.2	Curvas de carga	49

CAPITULO IV.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1	Obtención de las curvas de polarización	51
IV.1.1	Arreglo de la célula o celda	51
IV.1.2	Descripción del equipo utilizado	51
IV.1.3	Condiciones de operación	52
IV.2	Obtención de la ley de crecimiento de óxido	53
IV.3	Análisis por espectroscopía Auger	53

CAPITULO V.

RESULTADOS EXPERIMENTALES	54
---------------------------	----

CAPITULO VI.

DISCUSION DE RESULTADOS	54
-------------------------	----

VI.1	Polarización anódica del zinc en medio alcalino	68
VI.1	Comportamiento de los productos de corrosión	70

CAPITULO VII

CONCLUSIONES	78
--------------	----

CAPITULO VIII

APENDICE A	79
------------	----

Aplicación en corrosión de las técnicas de análisis de superficies	79
--	----

CAPITULO IX

B I B L I O G R A F I A	100
-------------------------	-----

C A P I T U L O

- I -

I N T R O D U C C I O N

I.1 Generalidades.

Este estudio pretende contribuir a un conocimiento más amplio sobre el comportamiento de la aleación zinc, 21% aluminio, 2% cobre*, frente a la corrosión en diferentes medios para lograr de esta manera aplicaciones prácticas de dicha aleación.

Al encontrar las condiciones óptimas para anodizar el zinalco y conociendo el comportamiento de dicha aleación -- frente a la corrosión en diferentes medios agresivos, (gracias a estudios realizados por el Departamento de Corrosión y Protección, Departamento de Metalurgia, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México) se está logrando que México sea generador de tecnología que ayude al mejor aprovechamiento de sus recursos naturales.

* Marca Registrada U.N.A.M., Zinalco.

I.2 Desarrollo del Zinalco.

El zinalco nació de la necesidad planteada por el Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M., a la O.E.A, en su reunión de coordinación realizada en Brasil en 1977, debida a la dependencia de México y la mayoría de los países de América Latina en cuanto al uso de aluminio que es un producto de importación y su uso se ha generalizado de tal manera que ocupa un lugar vital en el desarrollo de nuestros países.

En México no existen minerales bauxíticos, por lo tanto para cumplir con la demanda interna de aluminio, que en 1977 fué de 72,616 toneladas, mientras que en 1981 fué de 199,616 toneladas, nos vemos en la necesidad de importar tanto

aluminio, en forma metálica, así como alúmina.

El consumo máximo de aluminio lo realiza la industria de la construcción, alcanzando un 20% del consumo nacional, involucrando una dependencia muy fuerte.

El problema de México, así como de los demás países de América Latina, no radica en una escasez mundial de aluminio, si no en la repercusión de los precios y sus incrementos anuales en las economías domésticas, generando una sangría muy alta - de divisas; en México por ejemplo, en 1982, el consumo de aluminio transformado en piezas para industria de la construcción, la eléctrica y otras fué de 400 mil toneladas con un costo aproximado de 70 millones de dólares.

Estos incrementos en el valor del aluminio hacen que año con año disminuya el monto total de la importación (de aluminio), provocando con esto un retroceso en cuanto a los programas de construcción y en las industrias consumidoras de aluminio.

Por lo antes expuesto la U.N.A.M., por medio del Instituto de Investigación de Materiales propuso como solución a este problema dos alternativas.

- a) Producción de alúmina a partir de minerales no bauxíticos existentes en el suelo nacional.
- b) Sustitución del aluminio por aleaciones basadas con metales producidos en México.

El proyecto de producción de alúmina no ha corrido con suerte, puesto que los resultados obtenidos hasta ahora, muestran que la extracción del aluminio a partir de minerales no bauxíticos que se encuentran en el país es muy cara, involucrando principalmente un consumo muy elevado de energía eléctrica y la eficiencia en el proceso es muy baja. Vale decir, como ejemplo, que la planta transformadora de bauxita importada, que se localiza en el estado de Veracruz (Aluminio, S.A.) para producir 40 mil toneladas de producto gasta más energía

eléctrica que una ciudad de dos millones de habitantes.

En cuanto a la sustitución del aluminio por materiales existentes en México ha tenido mucho más éxito que la primera alternativa en cuanto a su aplicación.

Se seleccionó la aleación eutectoide zinc-aluminio cuyas propiedades eran conocidas, por ello podía predecirse su aplicación en la industria de la construcción, en la cual el peso no es un factor importante, sino más bien la resistencia mecánica y a la corrosión.

Por otra parte, México ocupa el quinto lugar mundial en la producción de zinc, que se exporta como zinc en bruto, revuelto con otros metales caros como oro, plata, plomo, bismuto, cadmio y otros. Así con el descubrimiento de la aleación Zn-Al-Cu, se logrará alentar la producción de zinc metálico - aprovechando de esta manera una materia prima nacional hasta ahora subutilizada. Otro factor importante es que ya se tiene tecnología propia para fabricar artículos extruidos, pudiendo de esta manera México dejar, primeramente, de importar aluminio, lográndose con esto un gran ahorro, además dejar de exportar el zinc en bruto como materia prima, para ser exportador de producto terminado, generando así más divisas y empleos.

La aleación Zn-Al-Cu, es el producto de cuatro años de investigación del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigación de Materiales, bajo la dirección del Dr. Gabriel Torres, de esta manera el consumo de zinc se incrementará y disminuirá la dependencia en cuanto al aluminio.

I.3 Posibilidad de sustituir aluminio por aleaciones Zn-Al.

En base a los estudios con respecto a la caracterización de las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de las aleaciones Zn-Al, permiten asegurar que estas aleaciones

si tienen las propiedades necesarias para substituir al aluminio.

El Dr. Gabriel Torres informó, "sobre la nueva aleación" - logramos una mutación del zinc que permitirá usarlo en los campos en que el aluminio era el único metal que existía. El zinalco es una aleación que pesa el doble que el aluminio, pero tiene el doble de resistencia, pudiéndose elaborar con él piezas de un espesor menor que el requerido por piezas similares de aluminio.

Algunas Instituciones de estudios superiores en coordinación con el Instituto de Materiales de la U.N.A.M., realizaron estudios y ensayos sobre esta aleación, encontrando resultados muy satisfactorios.

Los primeros estudios fueron sobre las propiedades mecánicas del zinalco a temperatura ambiental, puesto que la mayoría de los reportes hablan de las propiedades mecánicas de esta aleación a temperaturas aproximadas a los 250°C, donde se presenta una super plasticidad.

Se hicieron ensayos de tracción y compresión para diferentes aleaciones, variando el contenido de zinc en un 60, 70, 78 y 85%, además aplicándoles diferentes tratamientos térmicos.

De los resultados obtenidos se concluyó que la aleación Zn-Al-Cu, puede tener usos en diseños de cancelería, principalmente.

1.4 Efectos del cobre en las propiedades de las aleaciones Zn-Al.

En base a la información de algunos autores, se menciona que el cobre en pequeñas cantidades (menores de 0.5%) aumenta la resistencia a la corrosión intergranular de la aleación binaria eutectoide Zn-Al, y aumenta también la resistencia mecánica.

El porcentaje óptimo del contenido de cobre para la aleación es del 2%, de acuerdo a las pruebas mecánicas realizadas.

I.5 Consideraciones Económicas y Energéticas acerca del Zinco.

La aleación de Zn-Al-Cu, tiene suficientes propiedades químicas y físicas como para ser una aleación con un potencial de uso aún mayor que el aluminio. Por ejemplo el aluminio 6063, que se usa para perfiles de construcción, que contiene adiciones de Mg y Si, después de extruidas es necesario darles un tratamiento de envejecimiento a fin de aumentar su dureza y su resistencia a la tracción entre otras propiedades. Ahora bien la aleación Zn-Al-Cu, presenta posibilidades de extrusión en caliente, a una temperatura no mayor de 300°C, después de la cual las propiedades mecánicas son mayores a las de aleación 6063.

La aleación Zn-Al-Cu, presenta valores de resistencia a tracción, límite de fluencia y densidad, que son dos veces mayor a los presentados por el aluminio 6063; sólo en densidad el aluminio aventaja al zinco, pero se pueden considerar perfiles más delgados, para disminuir la sección obteniéndose mayor resistencia y menor costo que utilizando aluminio.

C A P I T U L O

- II -

MECANISMOS DE PASIVACION ANODICA.

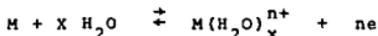
II.1 Oxidación Anódica de los Metales.

La oxidación electroquímica de los metales comprende dos tipos de procesos, según que la reacción sea espontánea o se desarrolle bajo condiciones forzadas. Cuando el proceso ocurre espontáneamente se denomina corrosión y representa un ataque al metal, con una disminución en sus propiedades mecánicas. En los otros casos, la oxidación del metal se provoca con fines prácticos, por ejemplo, en determinados procesos industriales; no se emplea el término corrosión que se reserva para los procesos agresivos.

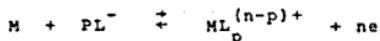
El proceso electroquímico de oxidación consiste en la disolución anódica del metal y, por lo tanto, su desarrollo es similar en ciertos aspectos al proceso de electrodeposición. Los productos de oxidación pueden ser solubles, con lo que se produce la disolución rápida del metal, o bien insolubles, ya sean poco adherentes o formando capas que recubren la superficie del metal. Si el metal pierde su habilidad de disolución electroquímica se convierte en un ánodo insoluble. Este fenómeno, conocido como pasivación, tiene gran importancia práctica.

II.2 Proceso de Disolución Anódica.

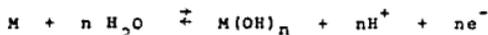
La disolución anódica de un metal es esencialmente el proceso inverso de la deposición, aunque con características electroquímicas y estructurales distintas. Los iones metálicos producidos pasan a disolución en forma de iones solvatados



o como iones complejos



según las características del sistema. También se pueden formar compuestos metálicos poco solubles y a potenciales suficientemente altos puede tener lugar la reacción



con formación de óxidos que eventualmente recubren al metal. Así, pues, la disolución anódica consiste en la transferencia de iones metálicos desde la fase metal a la fase disolución o la fase producto de reacción.

En general, el metal no tiene una estructura perfecta, sino que presenta los defectos y dislocaciones característicos de los cristales reales. Los átomos, antes de pasar a la disolución, forman parte del plano cristalográfico, pudiendo estar situados en un borde, en una esquina, junto a un escalón u ocupar una posición solitaria sobre el plano, donde la estabilidad es máxima, intermedia, baja y mínima, respectivamente. En consecuencia, la posibilidad de que el átomo abandone el metal viene facilitada en las posiciones energéticamente propicias.

La disolución anódica se produce preferentemente por átomos ocupando posiciones angulares, los cuales pueden difundirse a lo largo de un escalón para pasar luego como ad-átomos adsorbidos sobre la superficie, dispuestos para su ionización y posterior disolución. La figura 2.1 representa simplificada mente este proceso. Una vez iniciada la disolución y a medida que los átomos van abandonando el metal, se originan nuevas posiciones energéticamente favorables para proseguir la disolución. Si el plano del metal es suficientemente grande, es posible que la disolución se produzca simultáneamente en varios lugares, como muestra la figura 2.2a, y al mismo tiempo se pueden formar terrazas, como se puede observar en la figura 2.2b, y la disolución progresa en varias direcciones.

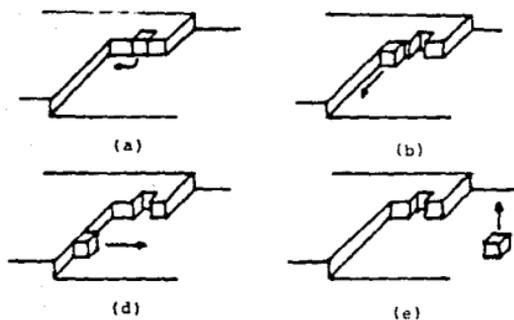


Fig. 2.1 Representación esquemática de las etapas que proceden a la disolución de un átomo metálico.

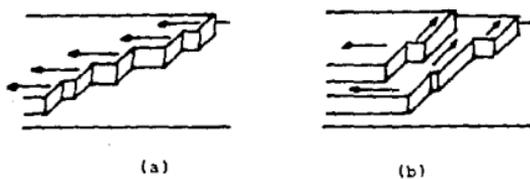


Fig. 2.2 Frente de disolución de un metal a) en varias posiciones, b) en diferentes direcciones.

La velocidad del proceso de disolución anódica viene determinada por las leyes de la electrólisis. El proceso tiene lugar a potenciales más positivos que el potencial de equilibrio del metal, es decir, se polariza el electrodo. En la mayoría de los casos, la disolución está controlada por la reacción de electrodo y no viene afectada por los cambios de concentración junto al mismo. Pero si la transferencia de carga es rápida, la intensidad de corriente puede estar determinada por la polarización de concentración. A medida que los iones metálicos pasan a la disolución, su concentración junto al electrodo aumenta, y se produce su difusión hacia el seno de la disolución. Con ello, el potencial se desplaza a valores más positivos, dando lugar a una sobretensión de concentración, a través de fenómenos de difusión y bajo la influencia de migración.

Cuando el proceso está controlado por la reacción de transferencia de carga, el logaritmo de la densidad de corriente varía linealmente con el potencial, pero si tiene acoplados otros fenómenos condicionantes, el sistema se desvía de este comportamiento sencillo. Así, el metal puede disolverse por caminos distintos, que se desarrollan sucesivamente o simultáneamente, o mediante procesos que incluyen etapas puramente químicas o a través de fenómenos de adsorción.

II.3 Pasivación de los Metales.

La pasividad de los metales es un fenómeno conocido desde hace más de siglo y medio. Se estudió principalmente en hierro, teniéndoselo por un fenómeno curioso, porque el metal se comporta como si fuera noble, en condiciones en que cabría esperar fuera atacado muy severamente. Por ejemplo en ácido nítrico concentrado, el hierro a pesar de su tendencia termodinámica a reaccionar, permanece prácticamente inalterable. En 1836 Faraday atribuyó el fenómeno a la formación de una fina película de óxido sobre la superficie metálica, y tal explicación sigue aún vigente.

En el curso de la disolución anódica de los metales pueden también observarse fenómenos de pasivación. Al aplicar potenciales positivos crecientes a un metal que se disuelve anódicamente, resulta que al principio la intensidad de corriente aumenta, pero a un potencial determinado cae bruscamente a valores extremadamente bajos, que se mantienen durante un cierto intervalo de potencial. Esto indica que el proceso de disolución del metal queda detenido, es decir, el metal se pasiva resultando inhibida la reacción. A potenciales más altos aumenta de nuevo la corriente.

La curva intensidad-potencial, obtenida a partir de determinaciones potenciodinámicas, toma la forma representada en la figura 2.3. El potencial correspondiente al máximo de corriente, E_p , se denomina potencial de pasivación, y su magnitud depende de las condiciones del medio y de la naturaleza del metal, tal como lo indica los valores recogidos en la tabla II.1. Los potenciales inferiores al potencial de pasivación definen la zona activa, donde tiene lugar la disolución anódica del metal. A potenciales más altos que el potencial de pasivación aparece la zona pasiva, en donde no se disuelve el metal debido a la acción protectora de la película que recubre el electrodo. A potenciales muy positivos puede observarse un aumento de la corriente debido a diversos procesos, frecuentemente a la formación de oxígeno.

Cuando el potencial varía en sentido contrario, es decir, se pasa de potenciales más a menos anódicos, la curva mantiene generalmente la forma representada en la figura 2.3. Así al disminuir progresivamente el potencial aplicado a un ánodo positivo, la corriente permanece inicialmente constante, pero a partir de un determinado valor del potencial comienza a aumentar, lo cual indica que disminuye la pasividad, esto es, empieza la despasivación del metal. Este potencial E_f , se conoce como potencial de Flade y representa el límite donde tiene lugar el paso de la zona pasiva a la zona activa. El po-

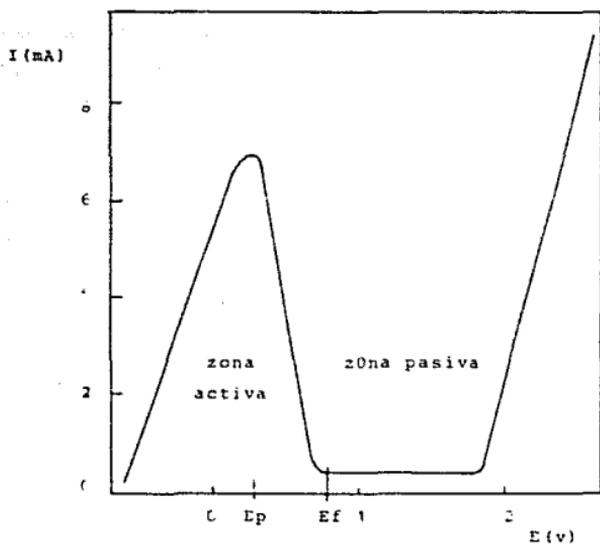


Fig. 2.3 Curva corriente-potencial para la disolución anódica del hierro en una disolución de pH 2.5 a 25 °C.

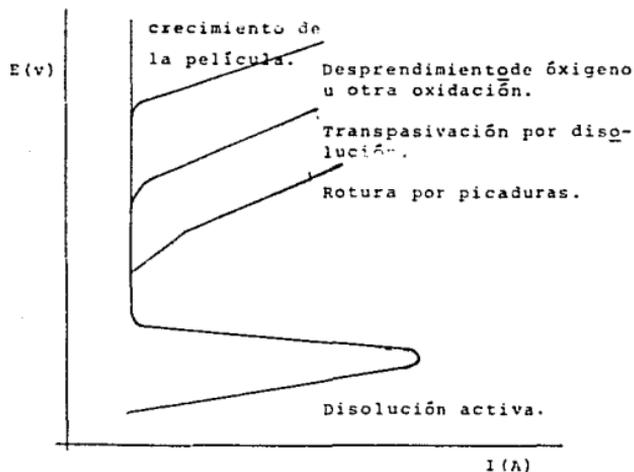


Fig. 2.4 Posibles formas esquemáticas de las curvas de polarización anódicas a potenciales superiores al E_p .

Metal	Ep Vs. EHN/V
Cromo	- 0.22
Hierro	0.58
Níquel	0.36
Oro	1.36
Plata	0.40
Platino	0.91
Titanio	- 0.24

Tabla II.1

Potenciales de Pasivación aproximados de
varios metales a pH 0, y temperatura de 25°C.

tencial de Flade no suele coincidir con el potencial de pasivación, como cabría esperar, debido a las condiciones diferentes en que se halla la interfase metal-disolución en los procesos de activación y de pasivación. Franck y Vetter⁽¹⁰⁾ destacan que el potencial de Flade varía con el pH de las soluciones, de acuerdo con la ecuación del tipo:

$$E_f = E_0 - 0.059 \text{ pH}$$

El aumento de corriente observado a partir de un cierto potencial cuando un ánodo pasivo se somete a potenciales crecientes puede ser debido a diversos procesos electródicos. Algunos de estos procesos vienen indicados en la figura 2.4 donde se representa los potenciales en las ordenadas y las corrientes en las abscisas, como es frecuente en los estudios del comportamiento anódico de los metales. Si la película pasivante es muy mal conductor electrónico, se pueden alcanzar potenciales superiores al de formación de oxígeno sin que se note aumento de corriente tal como ocurre con ánodos de aluminio o de circonio, donde aumenta el espesor de la película con el potencial. En cambio, si la película pasivante es buen conductor electrónico, por ejemplo, en el caso del hierro o del níquel, una vez alcanzado el potencial de formación de oxígeno no aparece un aumento de corriente y el ánodo permanece pasivo. Cuando la película pasivante puede oxidarse a potenciales anódicos altos para formar óxidos solubles, el metal se disuelve de nuevo y se observa un aumento de la corriente. Este fenómeno se denomina transpasivación, y lo presentan metales como el cromo o el manganeso. En determinadas condiciones y sin que tenga lugar la formación de oxígeno o la transpasivación, a partir de un determinado potencial aparece un salto de corriente debido a la destrucción local de la película, que permite continuar la disolución del metal. Esta disolución localizada, llamada picadura, se produce en metales como hierro, cromo o aluminio, en presencia de iones como cloruro o nitrato.

El fenómeno de la pasivación condiciona fundamentalmente el comportamiento anódico de los metales, y depende de la naturaleza del metal y de las características y condiciones del medio. El pH de la disolución y la presencia de oxidantes y otros aditivos influyen decisivamente sobre la pasivación de los metales.

II.4 Mecanismos de Pasivación.

La película formada es una película de óxido tridimensional de espesor definido.

El mecanismo de transición del estado activo al estado pasivo, no ha sido aclarado totalmente. En ciertos casos --- (Ag en Cl^- , Pb en SO_4^{2-}) se sabe que se forman núcleos del producto pasivante que se extiende y llegan a recubrir por completo la superficie metálica. Sin embargo, en un gran número de casos, esta explicación no es aceptada debida a la rapidez del proceso; se cree que en tales casos la pasivación aparece por formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en disolución.

Hoar y Schwabe⁽¹¹⁾ visualizan en forma similar la aparición de la capa pasiva. Según estos autores, al aumentar el potencial de un metal, la reacción de formación directa del óxido a partir del metal se hace posible desde el punto de vista termodinámico; y acaba por entrar en competencia con la reacción de disolución del metal.

II.5 Teorías Sobre la Pasividad de los Metales.

Tanto el origen como la naturaleza de las películas pasivantes sobre los metales no son del todo conocidos, pese a los estudios realizados. Se dice que una superficie metálica está pasivada, cuando colocada en un electrolito en unas condiciones tales que la reacción del metal con la solución debiera de producirse con una disminución de la energía libre -

del sistema, la superficie metálica no cambia visiblemente durante un período indefinido. Una película, cuya naturaleza ha sido objeto de numerosas controversias, aísla el metal de la solución. La formación de esta película constituye la pasivación.

Las diferentes teorías que se han propuesto para explicar tal fenómeno, se resumen a continuación.

Faraday y Schönbein⁽¹²⁾ explicaron casi simultáneamente la pasivación de Fe en HNO_3 fumante, admitiendo la existencia sobre la superficie de Fe de una película de óxido invisible. La teoría de la película de óxido ha sido propuesta y desarrollada por Evans⁽¹³⁾ y la de la adsorción de iones o moléculas por Uhlig⁽¹⁴⁾ y Kolotyркиn⁽¹⁵⁾. Otras teorías se apoyan sobre la hipótesis de una modificación alotrópica (Teoría cinética de la pasividad)⁽¹⁶⁾, o electrónica (teoría de valencia)⁽¹⁷⁾, de la superficie metálica. Más recientemente, se ha colocado la pasivación dentro de los fenómenos de inhibición de las reacciones electroquímicas⁽¹⁸⁾.

En la actualidad, mayoritariamente se está de acuerdo en afirmar que la pasivación supone un proceso en dos etapas sucesivas:

- la adsorción de una capa de átomos, de iones o de moléculas sobre la superficie metálica.
- el desarrollo de una película sólida, generalmente un óxido del metal.

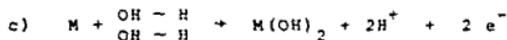
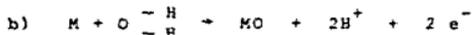
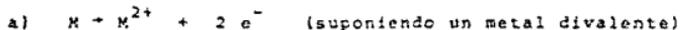
Ciertos autores atribuyen la pasivación exclusivamente a la película adsorbida, mientras otros estiman que la pasivación está ligada al crecimiento del óxido superficial. Por esta razón, y un poco artificialmente, distinguen dos teorías de la pasivación: La llamada teoría de la película del óxido y la teoría de la adsorción.

Teoría de la película del óxido.

Esta teoría debe su desarrollo moderno a U.R. Evans⁽¹³⁾,

y cuenta entre sus defensores a T.P. Hoar⁽¹⁹⁾ y Tomashov⁽²⁰⁾.

Los átomos de una superficie metálica en una solución acuosa diluida, sin aniones fácilmente adsorbibles, están casi todos en contacto con moléculas de agua adsorbidas. Se pueden producir varias reacciones:



La figura 2.5 debida a Hoar⁽¹⁹⁾, presenta un esquema del mecanismo que permite explicar las diversas reacciones. La reacción (a), de disolución, puede explicarse por el mecanismo 1. El catión A, situado en un defecto de la superficie metálica, pasa a la solución, a un lugar S, el cual esta rodeado de moléculas de agua y forma un acuo-ión $M^{2+} \cdot nH_2O$.

El mecanismo 2, explica como se forma un óxido (reacción b) o un hidróxido (reacción c). Las moléculas de H_2O de la primera capa adsorbida en la superficie metálica, ceden protones H^{+} a las moléculas de las capas vecinas. Los iones O^{2-} ó OH^{-} adsorbidos formados, se repelen electrostáticamente y en los espacios creados, atraen a los cationes del metal, cualquiera que sea su posición en la superficie metálica. Este segundo proceso, es cinéticamente más fácil que el proceso de dilución y la formación de una monocapa de óxido puede producirse a una velocidad muy superior a la que tiene lugar la disolución del metal. La formación de ésta, firmemente ligada al metal, formando entre él y la solución una barrera de difusión compacta, constituye el primer paso de la pasivación.

Teoría de adsorción.

Sostenida por H.H. Uhlig⁽¹⁴⁾ y desarrollada con el fin de explicar la pasivación del Fe, de los aceros inoxidables y de los metales de transición (Ni) en atmósferas gaseosas. Esta teoría se apoya en la hipótesis de la adsorción en la superfi-

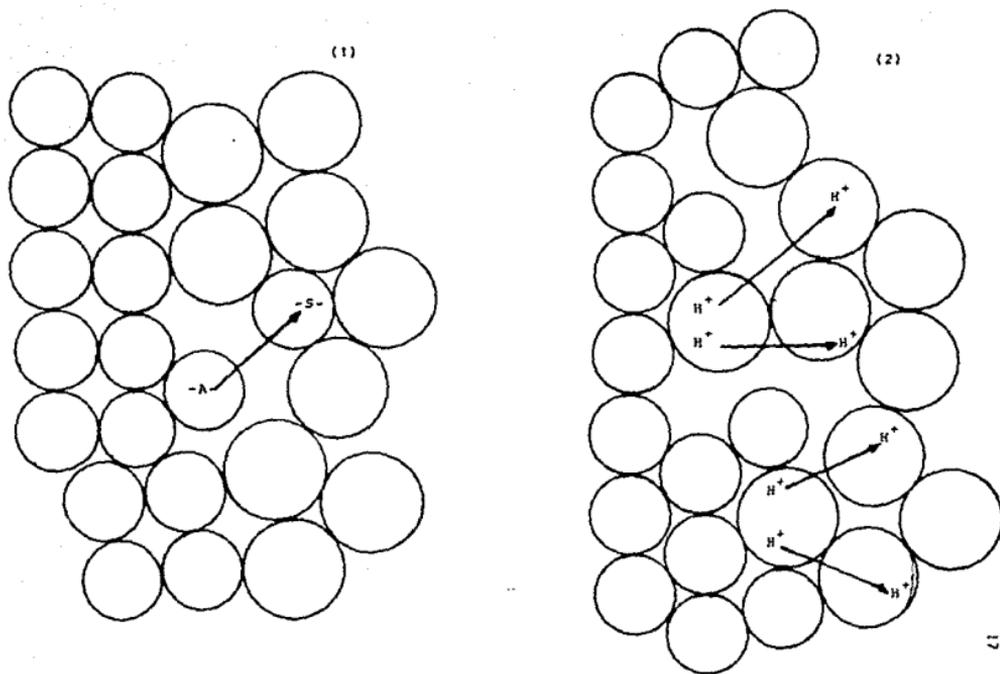


Fig. 2.5 Mecanismos de disolución (1) y de pasivación (2) de un metal en contacto con la disolución.

cie del metal, de moléculas de oxígeno. Esta adsorción física viene seguida de la disociación de las moléculas y los átomos de oxígeno, que disponen de electrones desapareados, los que crean un enlace de naturaleza química, mucho más sólido que el enlace existente entre el metal y la molécula. La adsorción de moléculas de oxígeno es pues, seguida de una quimisorción de átomos de oxígeno.

Estudios recientes realizados por Mac Rae ⁽²¹⁾ han demostrado, que una vez que los átomos de oxígeno están quimisorbidos, un cierto número de átomos del metal entra en la capa monoatómica de oxígeno y forma una estructura muy estable de iones oxígeno (negativo) y de iones metálicos (positivos).

Sobre esta capa monoatómica, puede venir a fijarse otra capa, quimisorbida igualmente, de moléculas de oxígeno, según el modelo presentado en la figura 2.6. El conjunto de estas capas confieren al metal su pasividad.

Por encima de esta doble capa, pueden fijarse por adsorción física, otras moléculas de oxígeno. El enlace con el metal, es desde luego, menos intenso que el caso de las moléculas quimisorbidas, lo cual explica que estas moléculas puedan ser eliminadas fácilmente por calentamiento o tratamiento bajo vacío.

El oxígeno puede seguidamente reaccionar con el metal subyacente para formar un óxido. La nucleación del óxido viene favorecida por la superposición de varias capas de oxígeno, lo cual tiene lugar en aquellos puntos de la superficie metálica que presenta un defecto, como se muestra en la fig. 2.6 B.

Young ⁽²²⁾ ha establecido que sobre el cobre, el óxido CuO_2 se forma preferentemente en las imperfecciones de la superficie. Oudar y Bernard ⁽²³⁾, también sobre el cobre, han demostrado que los gérmenes de CuS se desarrollaban en ciertas condiciones experimentales específicas, en los límites de gra

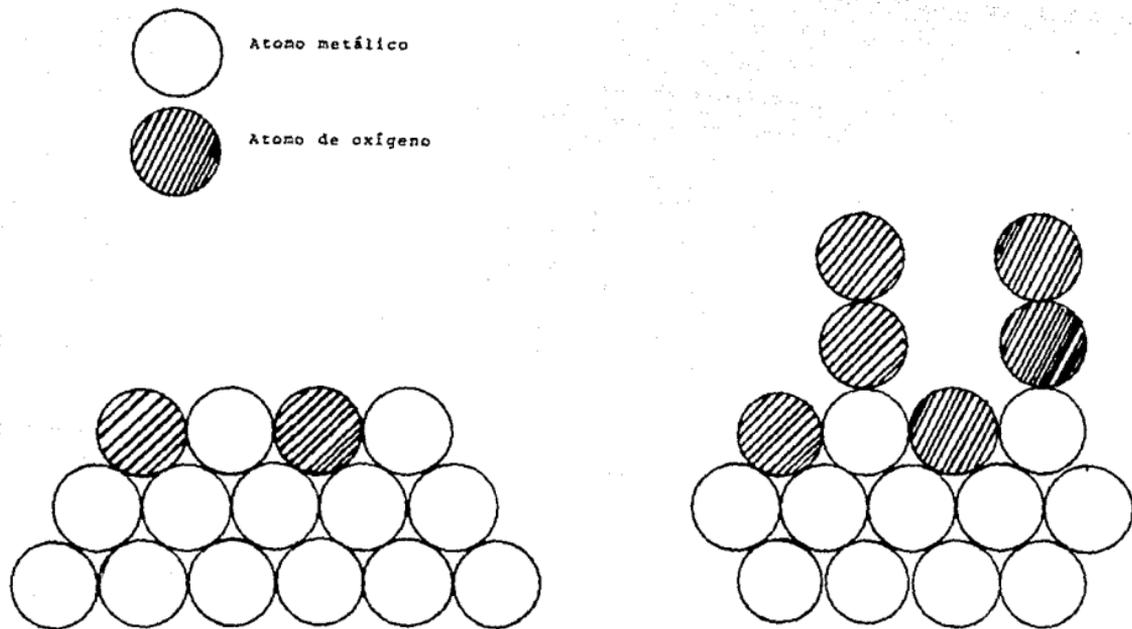


Fig. 2.6 Estructura y crecimiento de películas delgadas sobre metales, en presencia de oxígeno.

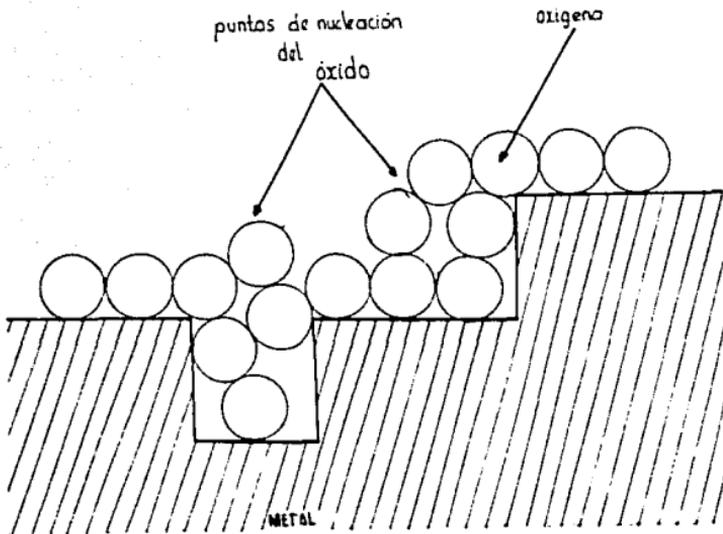


FIGURA 2.6b Representación esquemática de los puntos favorables a la nucleación de un óxido, por adsorción de varias capas de oxígeno en las imperfecciones y escalones de la superficie metálica.

no de un cristal de cobre. Asimismo, y según Martius ⁽²⁴⁾, los lugares de nucleación del óxido de Ni, serían numerosos en los límites de grano del Ni. Estos óxidos son poco estables, al formarse preferentemente en puntos defectuosos de la superficie metálica, y la pasividad en estos casos es debida esencialmente a la doble capa inicial quimisorbida.

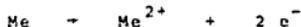
La teoría de la adsorción, se apoya en el hecho de que la mayor parte de los metales pasivables son elementos de transición, esto es, contienen la capa d, sin saturar o con electrones no apareados. Estos electrones son los responsables de la formación de enlaces fuertes con el oxígeno atómico o molecular, que también contiene electrones sin aparear, lo que conduce a un enlace covalente dativo.

La formación de películas quimisorbidas, mucho más duradera en los metales de transición que en los metales de no transición, tiende a formar óxidos inmediatamente.

Todas las películas pasivantes quimisorbidas evolucionan con el tiempo hacia la formación de óxidos, pero tales óxidos son menos importantes como responsables de la pasivación, que las películas metaestables quimisorbidas que se forman inicialmente y que continúan formándose cuando el metal queda al descubierto a través de los poros de óxido.

Otras teorías.

La teoría cinética de la pasivación fué propuesta por Le Blanc en 1900 y desarrollada más tarde por Foerster y Zakur ⁽¹⁶⁾, constituyendo la base de ésta teoría, el impedimento del proceso anódico de ionización.



La inhibición del proceso anódico de disolución, es atribuida a la formación de una solución de oxígeno en el metal, lo cual modifica las características estructurales de la superficie metálica. No puede hablarse por tanto de formación de película de óxido.

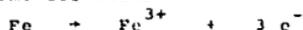
Esta teoría tiene alguna semejanza con la de adsorción - propuesta anteriormente. Sin embargo, en este caso, el oxígeno impide el proceso anódico de disolución del metal por formación de una solución sólida con el metal, mientras que en la teoría de la adsorción, la causa de la inhibición es la adsorción superficial del oxígeno.

La teoría de la valencia o de la configuración electrónica, fué propuesta por Hittorf en 1898 y desarrollada más tarde por Kruger et al.

Se supone que un metal puede contener iones de diferentes valencias en equilibrio, por ejemplo, Fe^{2+} y Fe^{3+} . En la disolución del Fe según:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$

el equilibrio $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$, se va desplazando hacia la izquierda, dando como resultado



La hipótesis consiste en suponer que el Fe normal es una aleación de Fe activo (Fe^{2+}) y Fe pasivo (Fe^{3+}). En un posterior desarrollo de esta teoría, Uhlig⁽¹⁴⁾ asoció los conceptos anteriores con los niveles electrónicos en los metales, dando lugar a la teoría de la configuración electrónica de acuerdo con la teoría del estado metálico. De acuerdo con esta teoría, la facilidad en la formación de un estado pasivo viene dada en función del llenado de los niveles electrónicos del metal. Por ejemplo, los metales de transición son fácilmente pasivables (Cr, Ni, Co, Fe, etc.) ya que tienen niveles d, incompletos en el estado metálico.

Esta teoría explica convincentemente el fenómeno de la pasividad en las aleaciones y aceros inoxidable. Así, el hecho que el Fe en estado pasivo o como constituyente de un acero inoxidable se disuelve en forma de ión trivalente, se considera como un importante éxito en cuanto a la validez de esta teoría, que por otra parte cuenta con numerosas críticas (25).

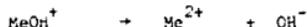
Más recientemente, Gilroy y Conway⁽¹⁷⁾, primeramente y Schawe⁽¹⁸⁾, después, han colocado a la pasivación en el cuadro más general de los fenómenos de inhibición de las reacciones electroquímicas. Estas reacciones pueden ser totalmente bloqueadas, por la adsorción selectiva de una especie presente en solución o proporcionada por la misma reacción (auto-inhibición).

Admitiendo esta hipótesis, Keddam^(2b) muestra que la disolución anódica del Fe, en la cual la adsorción de una monocapa de iones OH^- parece determinante, puede ser innibida y la pasivación se producirá a partir del momento en el cual, al aumentar el potencial anódico se empieza a formar una segunda capa de iones OH^- adsorbidos.

A la etapa de adsorción



puede seguir, bien la disolución según el mecanismo



bien, si se adsorbe una segunda capa, la pasivación



Todas estas teorías ponen en evidencia la existencia de dos procesos: un proceso inicial de adsorción en superficie metálica, seguido del desarrollo de una película de óxido o hidróxido. No se puede afirmar de manera absoluta que uno de los dos fenómenos predomina, en cuanto a asegurar la pasividad de los metales y aleaciones en la mayoría de los casos. Parece mejor en cambio, considerar que la pasivación sea el resultado de la acción sucesiva del mecanismo, con lo cual, dicha teoría no difiere fundamentalmente de las de formación de un óxido y de adsorción.

Ruptura de la pasividad.

Entre las numerosas causas de la ruptura del estado pasivo, interesa especialmente el papel jugado por los aniones. Gran número de experiencias en este sentido han puesto en evidencia particularmente, la acción de los iones Cl^- . Sin embargo, su contribución al mecanismo de la rotura no está aún claro.

Se ha pensado en primer lugar (27), que el pequeño diámetro de los iones haluros le permite penetrar fácilmente en los poros de la película pasivante. Pero los iones perclorato, por ejemplo, pese a su mayor tamaño, se revelan tan activos como los iones cloruro, en cuanto a destruir la pasividad.

Se ha imaginado un intercambio de iones con los iones O^{2-} , y podría esperarse que este intercambio sería más difícil cuando el potencial es más positivo.

Hoar et al⁽²⁸⁾, propone la entrada de los aniones en la película sin que se descargen. Esta penetración facilitaría el movimiento de los iones en el interior de la película y - simultáneamente, la migración de los cationes metálicos hacia la solución.

El mecanismo que se admite actualmente (29), es el siguiente: los iones Cl^- son primeramente adsorbidos en la superficie de la película pasivante. Seguidamente, si la película presenta poca permeabilidad a los aniones, como es el caso de los aceros inoxidables, no se producirá nada hasta que se forme un agrupamiento de varios aniones, que producirán un campo local suficientemente intenso, que permitirá el arranque de un catión del metal. Si la permeabilidad de la película es elevada, el anión puede penetrar en la película, y una vez su concentración es suficiente, arranca un catión metálico y se rompe la película.

II.6 Ley de crecimiento de óxido.

Las leyes de crecimiento propuestas a partir de estudios en soluciones acuosas, se deducen de la teoría del crecimiento de óxidos basada en la corrosión a altas temperaturas, ya que estas teorías se basan en la aparición de capas pasivas, las que se presentan también en nuestro estudio.

Supóngase que se expone una superficie metálica limpia a la acción de un electrolito muy oxidante. El metal y el electrolito comenzarán a reaccionar formando óxidos, que si no son solubles, se acumularán sobre la superficie metálica.

Si la película es delgada y permite el libre acceso de aniones, el ataque continuará en forma constante hasta consumir el metal o agotar los aniones. Si el grado de corrosión se expresa por el aumento de peso o grosor de la película formada, se observa en este caso que la corrosión se propaga en forma lineal al tiempo (fig. 2.7).

En 1923 Pilling y Bedworth propusieron un modo de diferenciar los metales que forman capas protectoras de óxidos de los que no las forman. Según estos autores, si el volumen del óxido formado es menor que el metal que reemplaza se tendrá un óxido de estructura porosa. Si es mayor, se formará un óxido homogéneo y continuo. Puede demostrarse fácilmente que la diferencia entre ambas clases de estructura de óxido está determinada por la siguiente relación, conocida también como relación de Pilling y Bedworth:

$$\text{Relación de P. y B.} = \frac{W \cdot d}{w \cdot D}$$

de donde:

W= peso molecular del óxido.

w= peso formula del metal.

D= densidad del óxido.

d= densidad del metal.

Si la relación es menor que 1 se tiene un óxido poroso, si es mayor que 1 el óxido es continuo.

Cuando la relación es mayor que 1, una vez formada una capa de óxido adherente, el metal queda separado del electrolito y para que la corrosión pueda continuar, debe hacerlo por difusión a través de la película de óxido. De esta manera la velocidad de corrosión estará gobernada por la velocidad

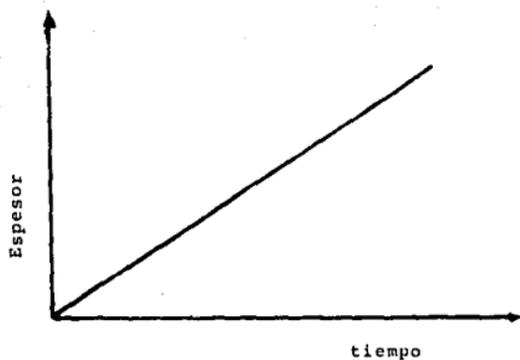


Fig. 2.7 Ley de crecimiento de oxidación lineal

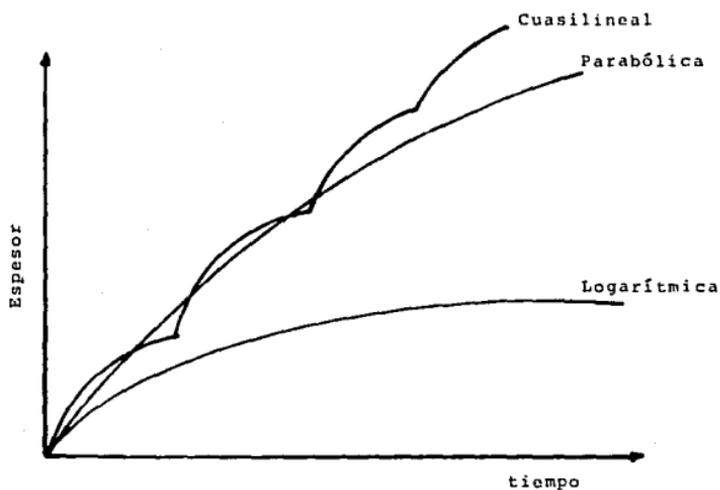


Fig. 2.8 Leyes de crecimiento de oxidación.

con que la especie reaccionante (metal y aniones) sea transportada a través del óxido. El flujo del material y por consiguiente, la velocidad de aumento de espesor del óxido será, - según esto, inversamente proporcional al espesor del óxido ya formado;

$$dy/dt = K. 1/y$$

de donde:

y= espesor de la capa de óxido.

t= tiempo

K= constante

Integrando e igualando la constante de integración a ce ro se obtiene

$$y^2 = K_p t \quad (K_p = 2K)$$

Esta ley del crecimiento es parabólica.

En la figura (2.8) tenemos otras leyes de crecimiento, - el comportamiento "cuasilineal" (a) puede resultar cuando el mecanismo predominante es la difusión iónica (es decir parabólica), pero la película es lo suficientemente frágil como para agrietarse periódicamente. Finalmente, el comportamiento -logarítmico, ("d") ocurre cuando la capa desarrolla hendiduras paralelas a la interfase, dado que éstas limitan progresivamente el área efectiva disponible para la difusión.

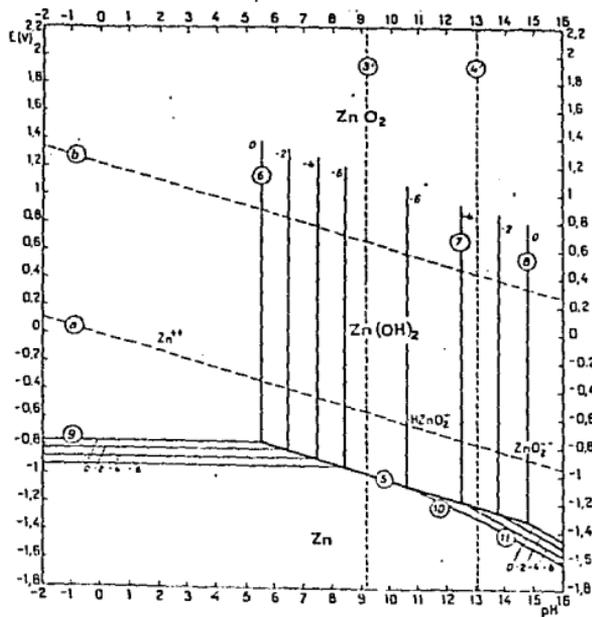


FIG. 1.1 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Zn - Agua a 25°C.

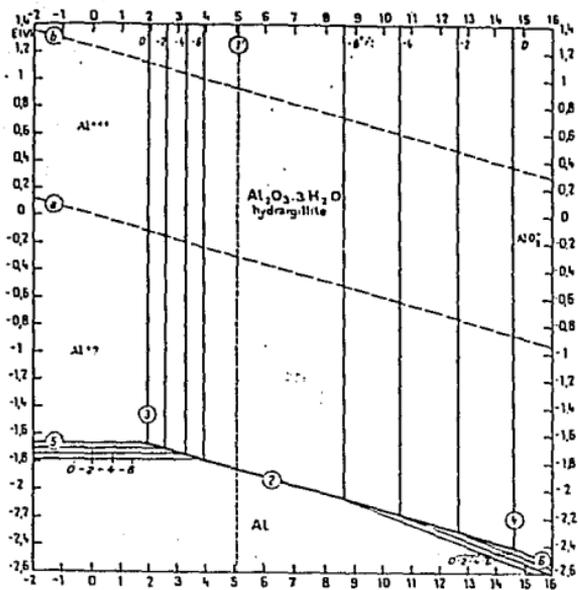


FIG. 1.2 Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Al-Agua a 25°C.

C A P I T U L O

- III -

METODO EXPERIMENTAL

III.1 Medidas Electródicas.

La determinación experimental de las relaciones corriente-sobrepotencial, (relaciones que permiten el estudio de los fenómenos involucrados en el electrodo), así como los parámetros cinéticos que de ella se deducen, se realiza por medio de los métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida y se diferencian por sus características operacionales. La estimación de estas características operacionales, con el fin de obtener una información específica, permite seleccionar el método electroquímico más conveniente para dilucidar la cinética de una determinada reacción.

III.2 Sistema Electródico.

El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad-potencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior, incluido el aparato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en una célula y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama "electrodo de trabajo" y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado "electrodo auxiliar", que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corrientes altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con el objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo, situado en un compartimiento -

separado y conectado a la célula mediante un puente salino. La figura 3.1 muestra en (a) el sistema de tres electrodos y en (b) el circuito equivalente simplificado. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible, y durante el experimento no ha de pasar corriente - a través de él para que su potencial permanezca constante.

En el curso del proceso eléctrico, es decir, con el - paso de corriente, la diferencia de potencial entre el -- electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por disolución, de acuerdo a la ley de Ohm, tal como viene representado en el gráfico (c), de la figura 3.1. Esta caída óhmica de potencial depende de la resistencia R de la disolu-- ción entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Si se representa por ΔV la diferencia de potencial exte-- rior que da lugar al paso de más corriente I, se puede escribir:

$$\Delta V = E_T - E_A - IR \quad (3.1)$$

donde E_T y E_A , son los potenciales de los electrodos de - trabajo y auxiliar respectivamente, e IR es la caída óhmica de potencial entre ambos electrodos.

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, la caída óhmica de potencial $IR_{e,l}$, está incluida en la me dida. Cuando no hay paso de corriente, el electrodo de traba jo está en equilibrio y su potencial con relación al -- electrodo de referencia viene dado por:

$$E_e = E_{T,e} + E_R \quad (3.2)$$

donde está incluida la diferencia de potencial de contacto meta-metal y E_R es el potencial del electrodo de referencia. Si se pasa una corriente I entre el electrodo de trabajo y - el electrodo auxiliar, el potencial de equilibrio del electro do de trabajo cambia, mientras que la diferencia de potenti

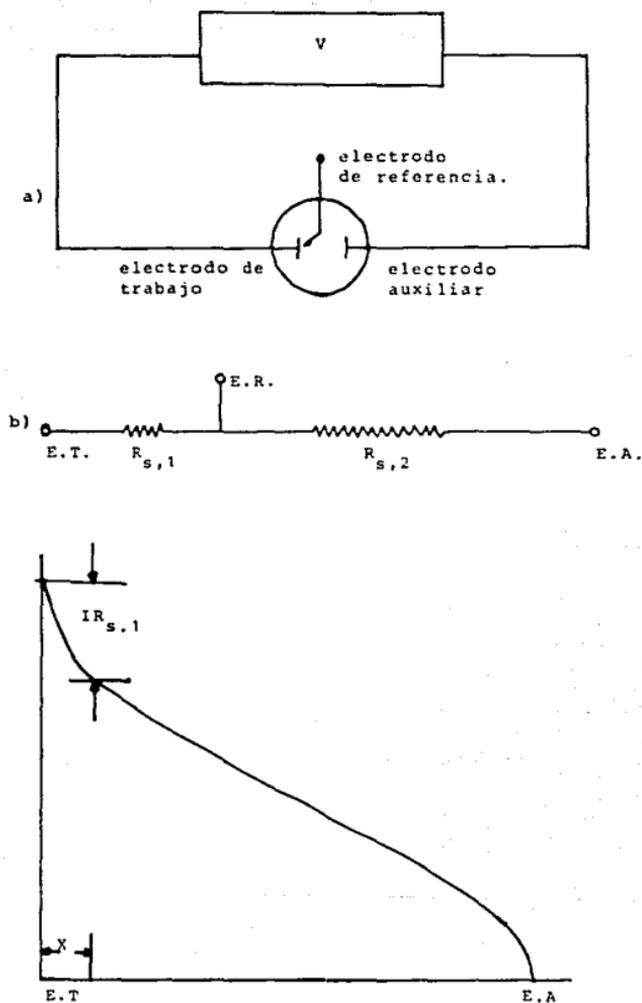


Fig. 3.1 Sistema electrodo: a) esquema fundamental, b) circuito eléctrico equivalente, c) caída óhmica de potencial

cial de contacto permanece invariable y el potencial del electrodo de referencia no altera su valor de equilibrio. Luego se tiene:

$$E = E_T + E_R - IR_{S,1} \quad (3.3)$$

donde $IR_{S,1}$, es la caída óhmica de potencial a través de la disolución por la que fluye la corriente. A partir de las ecuaciones (3.2) y (3.3), se puede escribir

$$\begin{aligned} \eta &= E_T - E_{T,e} \\ &= E - E_e + IR_{S,1} \end{aligned} \quad (3.4)$$

para la sobretensión, donde está incluida la caída óhmica de potencial. Para eliminar en lo posible esta caída de potencial, el electrodo de referencia se sitúa muy proximo al electrodo de trabajo, tal como viene indicado por la distancia X, en la figura 3.1, pero con ello se originan efectos de pantalla, además de la posible contaminación de la disolución por especies extrañas al proceso en estudio. Al objeto de evitar estos inconvenientes, para conectar el electrodo de referencia con la disolución se emplea un puente salino, conteniendo generalmente la misma disolución que el sistema a investigar, cuyo extremo es un capilar de Luggin, que se coloca junto al electrodo de trabajo.

La figura 3.2, muestra algunas de las posibles disposiciones del capilar de Luggin. Las más utilizadas son las que sitúan el capilar frente al electrodo, a una distancia de más de dos veces el diámetro del capilar. Cuando interesa que el extremo de tubo esté junto a la superficie del metal, se suele emplear capilares de apertura lateral o de pico oblicuo. A veces el capilar se introduce por la cara posterior del electrodo, tal como viene indicado en la parte inferior de la figura, con lo cual el orificio del capilar queda en la misma superficie del metal.

La caída óhmica de potencial se puede también corregir mediante procedimientos instrumentales, consistentes en com--

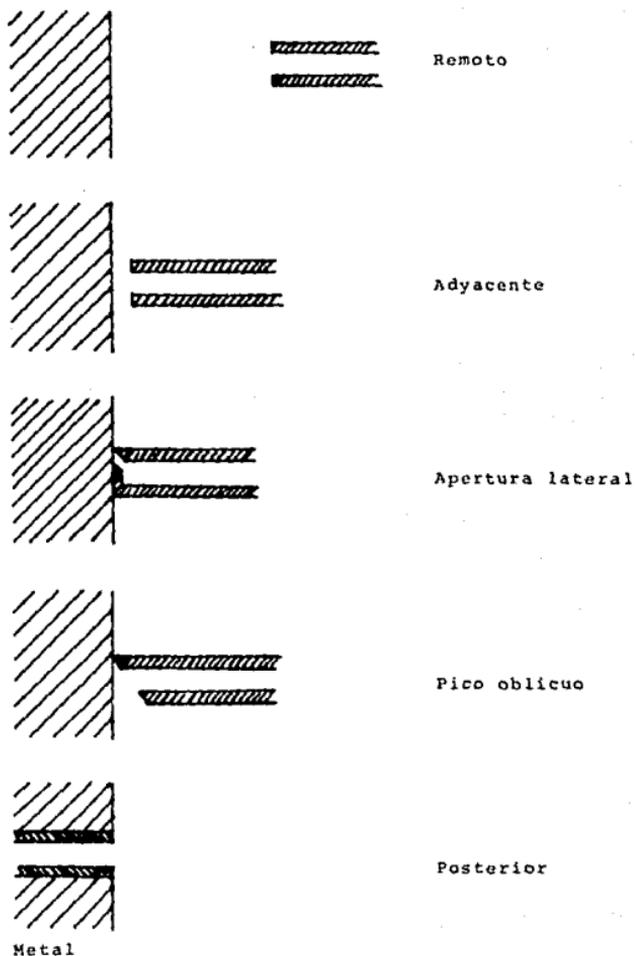


Fig. 3.2 Diversas disposiciones del capilar de Luggin empleado en medidas de polarización.

pensar la caída de potencial enviando al circuito polarizante un potencial adicional numéricamente igual a dicha caída. En estos casos hay que conocer la resistencia, la cual puede determinarse por medidas antes y después del experimento o durante el curso del mismo.

III.3 Perturbación y Respuesta del Sistema.

Los métodos experimentales para el estudio de la cinética electroquímica como la mayoría de los métodos fisicoquímicos, consisten en medir la respuesta del sistema a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante la variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, o por medio de otros procedimientos de excitación. En general se utiliza una variación de potencial o la aplicación de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, lo que se puede seguir por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente o de la carga. La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación y, naturalmente, de las características del sistema.

Las posibilidades de perturbación de potencial o de corriente aplicables al electrodo son muy variadas. El dispositivo experimental para imponer una señal de potencial de un tipo determinado, se puede emplear para conseguir una señal de corriente del mismo tipo, mediante el acoplamiento en el circuito de la célula de una resistencia adecuada. La perturbación más sencilla consiste en la aplicación de un impulso de potencial o de corriente, pero también es frecuente ---

emplear variaciones lineales o sinusoidales de potencial o de corriente. Otras veces se usan perturbaciones formadas por - las composiciones de dos o más señales sencillas.

La respuesta global del sistema a la perturbación se puede desglosar en una serie de respuestas específicas. Como todas las respuestas no se pueden medir, hay que escoger la variable que permite obtener la información que interesa. Para esta elección conviene tener en cuenta la sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y tratamiento teórico de la respuesta, y el tiempo necesario para su obtención. Frecuentemente no se determinan todas las respuestas del sistema, ya sea porque es imposible o porque existe una interrelación entre ellas. El dispositivo experimental de medida depende de la respuesta particular a determinar, pero en ningún caso, el procedimiento empleado debe perturbar el sistema. Si el sistema responde rápidamente, el tiempo necesario para efectuar la medición debe ser de unos órdenes de magnitud más rápido que la respuesta del sistema. Por último, si se mide indirectamente la respuesta, la medida ha de ser sensible y selectiva respecto a la variable que interesa.

En general, pues, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre la densidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso y, a veces, acerca de la carga -- transferida. La selección del método a emplear para un estudio determinado requiere la elección previa de la variable a medir. En relación con el método seleccionado, hay que pensar en la facilidad para minimizar la caída óhmica de potencial y la preparación del electrodo previa al experimento.

III.4 Técnicas Electroquímicas.

Los estudios de los fenómenos electroquímicos en el laboratorio consistirán fundamentalmente, al menos en sus primeras etapas, en someter el material en cuestión a un proceso -

electrolítico controlado a voluntad.

A partir de medidas de magnitudes eléctricas se pueden sacar conclusiones sobre el comportamiento del material -- frente a determinado medio agresivo.

El control del proceso electrolítico se puede llevar a cabo de dos formas distintas:

- a) Imponiendo a voluntad la intensidad de la corriente; en general esta intensidad se mantiene constante a lo largo del tiempo (técnicas galvanostáticas). La variable que se mide como reacción del sistema es el potencial.
- b) Imponiendo a voluntad el potencial; este potencial se mantiene constante con el tiempo (técnicas potencioestáticas), o bien se hace variar con el tiempo, de acuerdo a un programa prefijado (técnicas potenciodinámicas). En ambos casos la variable que se mide como reacción del sistema es la intensidad de corriente que circula.

III.5 Técnicas a Intensidad Controlada (Galvanostáticas.)

El montaje eléctrico más simple en las técnicas galvanostáticas es el representado en la figura 3.3. En ella como anteriormente se había dicho, T es el electrodo del material sujeto a estudio y A es un electrodo auxiliar inerte, utilizado para cerrar el circuito. Si $R \gg R_c$, siendo R_c la resistencia de la célula, la intensidad de la corriente que circula por el circuito será $I \approx E/R$, por lo tanto independiente de las modificaciones que sufra durante el proceso de la célula de electrólisis, y además, ajustable a voluntad, al fijar diferentes valores para R.

En la práctica se acostumbra a trabajar con fuentes de corriente continua de elevado voltaje (100 - 300 V). Los valores de R son del orden de 0.01 - 0.1 M Ω . Estos circuitos permiten estabilizar intensidades del orden de 10 a 20 mA - como máximo. R_c acostumbra a ser del orden de unos centena-

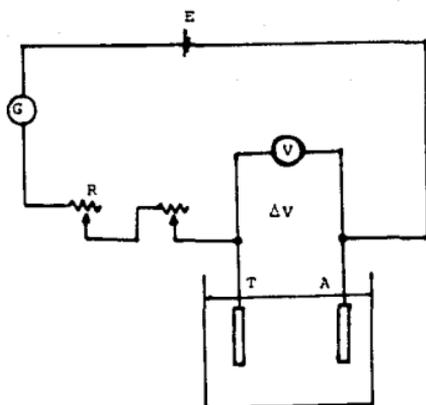


Fig. 3.3 Montaje de un circuito galvanostático.

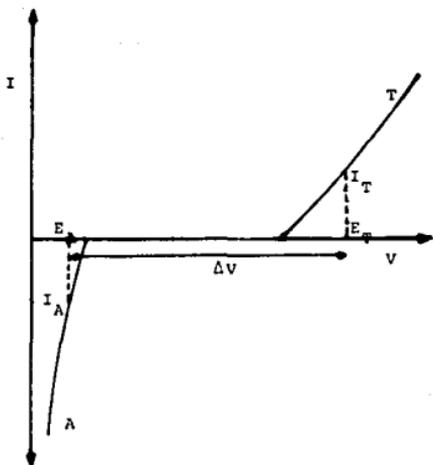


Fig. 3.4 Diagrama de un proceso electrolítico a intensidad constante.

res de ohmios.

La reacción del sistema frente a la corriente exterior impuesta se puede observar midiendo a lo largo del tiempo - la diferencia de potencial ΔV , entre los dos electrodos. Esta medida suministra una información muy poco específica sobre el comportamiento del electrodo T. Sin embargo, se puede obtener una información mucho más significativa si se registran con el tiempo la diferencia de potencial, E , entre electrodo T y un electrodo de referencia (verbigracia calomelanos) incorporados al sistema, sin intervenir en el - proceso de electrólisis. Esta segunda variante constituye - la cronopotenciometría o trazado de curvas de carga, que en general se obtienen en conjunción con un circuito potencios - tático.

Otra forma de estudiar la reacción del sistema en un - montaje con tres electrodos consiste en ir aplicando intensidades sucesivamente crecientes en uno u otro sentido y re - gistrar el valor E correspondiente, una vez alcanzado el - equilibrio en cada caso. Se obtienen las llamadas curvas de polarización, que relacionan I con E .

En un diagrama I/E , se puede representar la variable - impuesta a voluntad y la respuesta del sistema en un monta - je galvanostático (fig. 3.4).

En él se representa de forma arbitraria, en un instan - te determinado, el tramo anódico correspondiente al proceso que se desarrolla en el electrodo T y el tramo catódico co - rrespondiente al proceso que se desarrolla en el electrodo A. Evidentemente, a lo largo del tiempo variará la situa - ción de las curvas T y A, en el diagrama.

La imposición de la intensidad I ($I_T = I_A$) determina - en cada momento la situación en la escala de potenciales de los electrodos T y A (E_T y E_c , respectivamente). La diferen - cia de potencial entre los dos es ΔV , el voltaje de electró - lisis. Si se introduce en el sistema un electrodo de refe -

rencia, que no interviene en el proceso de electrólisis, su potencial permanecerá constante con el tiempo, E_R . La diferencia de potencial E entre E_R y E_T es la que se registra con el tiempo en el trazado de las curvas de carga.

III.6 Técnicas a Potencial Controlado.

Estas técnicas reciben en la práctica el nombre genérico de técnicas potencioestáticas, aunque, como se indicó anteriormente, pueden ser potencioestáticas o potenciodinámicas, según que el voltaje impuesto sea constante con el tiempo o varíe con él de acuerdo con un programa prefijado.

Dentro de las técnicas potencioestáticas hay que distinguir dos tipos fundamentales: las que trabajan con dos electrodos (técnicas potencioestáticas impropriadamente dichas) y las que trabajan con tres electrodos (técnicas potencioestáticas propriadamente dichas).

III.7 Técnicas Potencioestáticas con Dos Electrodos.

En ellas se controla la diferencia de potencial de electrólisis entre los electrodos T y A. El montaje eléctrico está esquematizado en la figura 3.5. Si en este caso $R \ll R_A$, la intensidad total que circula por el circuito es $I_T \gg I_A$, siendo I_A , la intensidad que circula por la célula. Por tanto, $\Delta V = I_T R$; I_t se puede controlar a voluntad mediante la resistencia variable R' .

En la práctica, E toma valores del orden de 10 a 20 V; R , valores del orden de 1-10 ohmios, y R' , valores del orden de unos centenares de ohmios. De esta forma se imponen voltajes de electrólisis del orden de 1V.

La reacción del sistema frente a la diferencia de potencial impuesta se puede observar midiendo las variaciones de la intensidad con el tiempo para cada potencial aplicado.

Sin embargo, esta información, de cara a los estudios

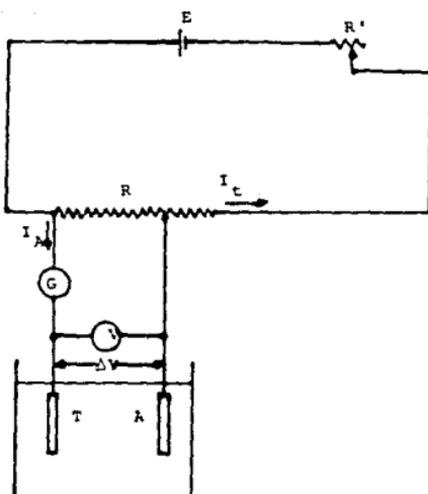


Fig. 3.5 Montaje de un circuito potenciostático de dos electrodos.

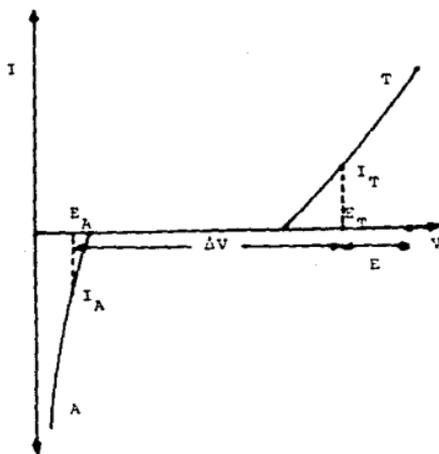


Fig. 3.6 Diagrama de un proceso potenciostático con dos electrodos.

de corrosión, es muy poco significativa, ya que en ningún momento se puede conocer el potencial del electrodo T, sino únicamente la diferencia de potencial entre dos electrodos, T y A. Este hecho aparece claramente en el diagrama I/E de la figura 3.6. En cada momento la diferencia de potencial V "se coloca" de forma que $I_T = I_A$; esto no permite conocer nada acerca de E_T , dato altamente significativo de cara a conocer el comportamiento del electrodo T frente a la corrosión.

III.8 Técnicas Potenciostáticas con Tres Electrodos.

III.8.1 Esquema General.

En estas técnicas se trabaja con tres electrodos: electrodo de trabajo (T), contra electrodo o electrodo auxiliar (A) y electrodo de referencia (R). El electrodo sujeto a estudio es el trabajo. El proceso electrolítico tiene lugar entre T y A; el electrodo de referencia no interviene en dicho proceso. En este caso se controla en cada momento la diferencia de potencial entre los electrodos T y R (E en la figura 3.7). Dicho control se efectúa mediante un aparato electrónico llamado potenciostato, cuya descripción se dará más adelante.

La reacción de sistema frente a este diferencia de potencial impuesta se puede observar midiendo la intensidad de la corriente que corresponde a cada valor de E aplicado, una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio. Si se van aplicando potenciales sucesivamente crecientes en uno u otro sentido y se anotan los valores de la intensidad en condiciones de equilibrio, se obtienen por puntos las llamadas curvas de polarización potenciostáticas; dichas curvas relacionan I con E. En condiciones estacionarias si el potencial va variando gradualmente con el tiempo y se va registrando la intensidad instantánea, se obtienen las curvas de polarización potenciodinámicas, en condiciones no estacionarias. Con todo, si la variación del potencial con el tiempo es muy lenta, se pueden -

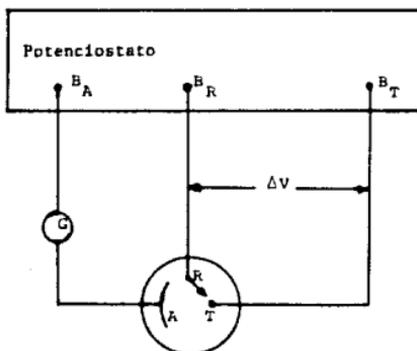


Fig. 3.7 Montaje de un circuito potenciostático con tres electrodos.

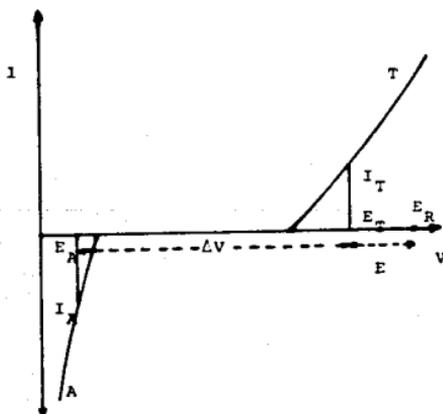


Fig. 3.8 Diagrama de un proceso electrolítico en condiciones potenciostáticas.

obtener curvas de polarización en condiciones cuasi-estacionarias, prácticamente equivalentes a las potenciostáticas.

De forma análoga a los casos anteriores, se puede situar en un diagrama I/E el sistema sujeto a estudio (figura 3.8).

En todo momento se controla la diferencia de potencial E , entre los electrodos T y R. Puesto que E_R es fijo, queda fija automáticamente E_T . Esto fija el valor de I_T , que al ser igual que I_A fija asimismo E_C . De esta forma queda definido el voltaje de electrólisis $\Delta V = E_T - E_A$. Este voltaje carece de importancia y normalmente se desconoce. A la inversa, el hecho de conocer en todo momento el valor de E_T y de I_T permite el trazado de la curva de polarización del electrodo T.

III.8.2 Descripción del Potenciostato.

En la figura 3.9 se encuentran esquematizado un circuito potenciostático de tres electrodos; los bloques incluidos dentro del cuadro punteado constituyen el potenciostato propiamente dicho. La parte comprendida entre los bornes B_A y B_T constituye el circuito de electrólisis, que se cierra en el exterior entre los electrodos T y A. La fuente de alimentación (FA) es la que suministra la energía necesaria para llevar a cabo el proceso electrolítico.

La parte más importante del potenciostato la constituye la unidad de control de potencial (UC), intercalada en el circuito de electrólisis. Mediante el aparato de medida (V) el potenciostato controla constantemente la diferencia de potencial entre los electrodos T y R y la compara con la d.d.p., seleccionada a voluntad desde el exterior. Esto exige tener un voltaje de referencia, una fuente de voltaje estabilizado (FVE). Si en la práctica $E_T - E_R$, se aparta del valor E seleccionado previamente, un servomecanismo (Sm) actúa sobre la unidad de control de potencial; esto provoca una corrección de las condiciones de electrólisis hasta lograr que $E_T - E_R$ sea igual a E . Los diversos tipos de aparatos se diferencian fundamentalmente en la naturaleza de UC y en el tipo de Sm.

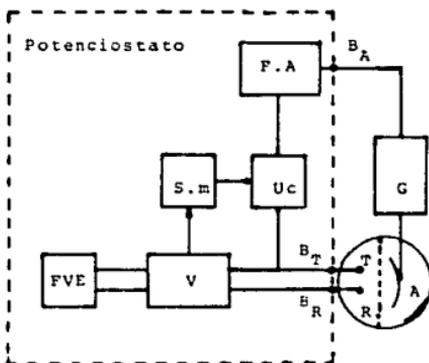


Fig. 3.9 Esquema de un potencióstato.

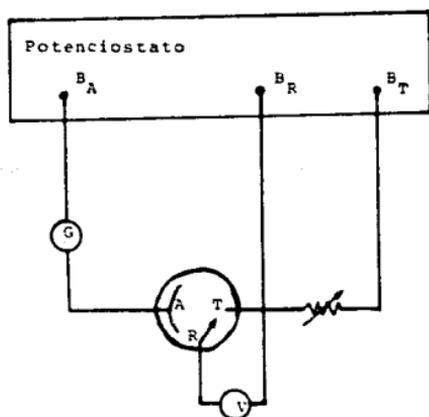


Fig. 3.10 Montaje galvanostático de un potencióstato.

Las características técnicas de un potencióstato son fundamentalmente:

- a) Señal de compensación: mínimo valor de $\Delta E = E_T - E_R$ necesario para hacer actuar el servomecanismo y la unidad de control. En los potencióstatos para utilización en el laboratorio este valor es normalmente inferior a 1 mV.
- b) Tiempo de respuesta del aparato: es el tiempo necesario para que se restablezcan las condiciones de equilibrio ($\Delta E = 0$). En los potencióstatos de laboratorio normalmente este tiempo es del orden de unos pocos μ seg.
- c) Potencia: cada aparato tiene especificados los valores máximos de la intensidad utilizables para diferentes tensiones de salida. Por encima de dichos valores el aparato va sobrecargado y deja de controlar el potencial $E_T - E_R$. Los potencióstatos de laboratorio, por lo general, pueden soportar cargas del orden de 25 - 100 W.

Los potencióstatos permiten normalmente el acoplamiento de un registrador X-Y, para medir automáticamente la corriente en función del potencial, y de un aparato programador de potenciales, de forma que el potencial impuesto pueda variar linealmente con el tiempo entre unos márgenes marcados previamente y a una velocidad asimismo seleccionada. De esta forma se pueden realizar las técnicas potenciodinámicas.

III.B.3 Utilización del Potencióstato en Circuitos Galvanostáticos.

En la figura 3.10 está esquematizado un montaje galvanostático con utilización del potencióstato. Puesto que el aparato mantiene una diferencia de potencial fija entre B_T y B_R , si se intercala entre dichos bornes una resistencia variable R_V , por el circuito de electrólisis circula una intensidad de corriente $I = E_T - E_R / R_V$. La colocación de un voltímetro, o me

por, de un registro potenciométrico entre los electrodos T y R, permite las técnicas cronopotenciométricas, tal como se verá adelante.

III.8.4 Acoplamientos de Circuitos.

La figura 3.11 presenta un esquema de acoplamiento de un circuito potencioestático y un circuito galvanostático, pensado para el trazado de las curvas de carga. El acoplamiento se efectúa a través del relé ultrarrápido (S). La posición "a" del relé conecta la célula electrolítica a un circuito potencioestático ordinario. El electrodo T se halla sometido a un determinado potencial anódico o catódico (en el presente esquema es anódico) durante un tiempo determinado. Transcurrido este tiempo se invierte la posición del relé. En la posición "b", el electrodo T se halla conectado a un circuito galvanostático, formado por la fuente de corriente continua (FC), la resistencia variable de alto valor (R) y galvanómetro (G). El electrodo T queda conectado al polo negativo de la fuente. En el osciloscopio (Os) se registra la variación con el tiempo del potencial del electrodo T frente al electrodo de referencia R. Para ello, en el momento de cambiar de posición el relé, se dispara el trigger (tr) del osciloscopio y al mismo tiempo se aísla el electrodo de referencia para evitar la captación de ruidos parásitos.

La variación de potencial que se observa en el osciloscopio constituye la llamada curva de carga y, en concreto, en el presente caso, la curva catódica de carga.

III.9 Interpretación de Datos de las Experiencias Potenciométricas.

III.9.1 Curvas de Polarización.

La representación de la intensidad de la corriente de electrólisis (referida a la unidad de área del electrodo de trabajo) frente al potencial E, de dicho electrodo en un me-

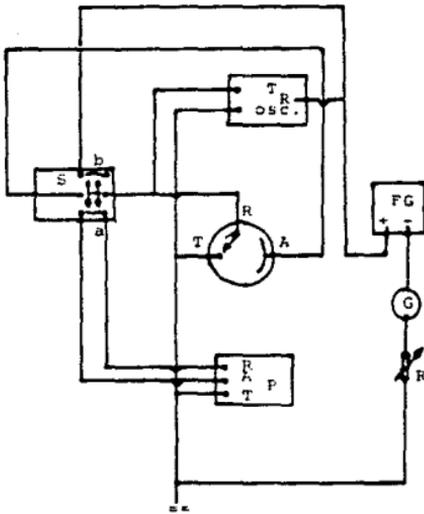


Fig.3.11 Esquema de un circuito para el trazado de curvas de carga.

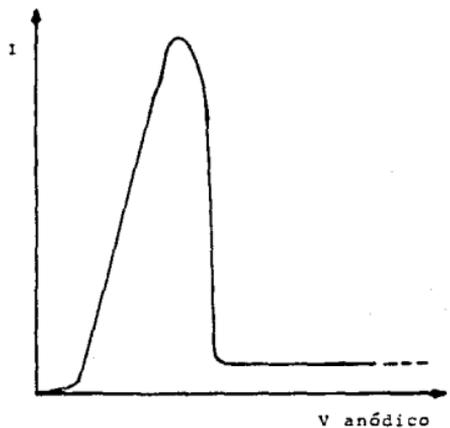
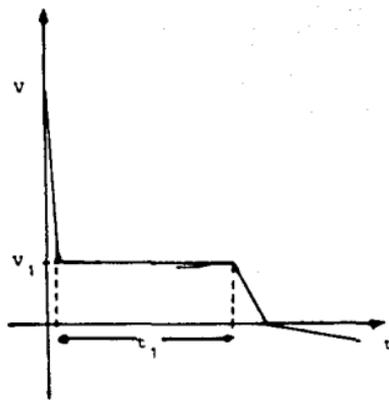
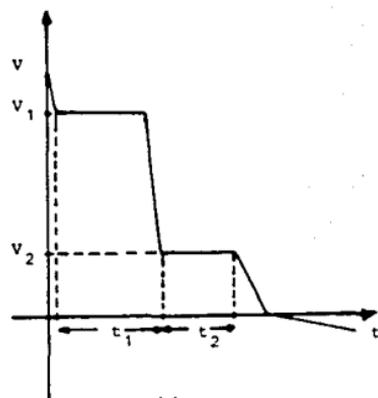


Fig. 3.12 Curva de polarización de un metal pasiva en un medio determinado.



a)



b)

Fig. 3.13 Curvas c aticas de carga.

dio determinado, proporciona información sobre los siguientes puntos:

- Hasta que valores del potencial anódico el metal en cuestión no es corroído en dicho medio ($I=0$). Constituye la llamada zona inmunidad del metal.
- Una vez iniciado el ataque (zona de corrosión) a qué velocidad se desarrolla el mismo.
- La posible aparición de película pasivante en la superficie del metal. (figura 3.12).
- Para qué valores catódicos del potencial empieza el proceso de desprendimiento de hidrógeno.

III.9.2 Curvas de Carga.

Nos vamos a limitar aquí a hablar de las curvas catódicas de carga. Dichas curvas representan la variación con el tiempo de $E_T - E_R$, al someter a un proceso galvanostático catódico el electrodo de trabajo, que previamente había sido sometido a un tratamiento potencioestático anódico, en condiciones determinadas de potencial y tiempo. En general, dichas variaciones de potencial son rápidas y requieren un osciloscopio para ser observadas con mayor facilidad.

Las curvas catódicas de carga suministran información sobre la naturaleza química y el espesor de las películas pasivantes formadas sobre la superficie del electrodo en el proceso anódico, y que se reducen en el proceso catódico. En general presentan formas como las representadas en la figura 3.13.

La figura 3.12a indica que durante el proceso anódico se ha formado una película de composición definida que se reduce al potencial V_1 . El valor de dicho potencial suministra información sobre la composición química de la película. El tiempo t_1 , que ha durado la reducción puede suministrar información sobre el grosor de la película, puesto que se conocen los coulombios que se han pasado: $Q = It_1$.

La figura 3.12b, indica que durante el proceso anódico se ha formado dos compuestos distintos sobre la superficie del

electrodo. Igual que antes, los potenciales de reducción y los tiempos de reducción pueden suministrar información sobre la naturaleza y el espesor de la película pasivante.

Es importante reconocer que toda esta información, - aunque muy valiosa, no es ni mucho menos definitiva. Hay - que complementarla con otros datos obtenidos por procedi- mientos físicos y químicos.

C A P I T U L O

- IV -

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 OBTENCION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION.

4.1.1 Arreglo de la célula o celda.

El arreglo de la célula o celda que se utilizó durante cada experiencia fué como el mostrado en la fig. 4-1, con tres electrodos. El electrodo de trabajo fue en este caso de zinc con una área de 1 cm^2 , montado en baquelita, los electrodos de auxiliares que se utilizaron fueron de grafito colocados simétricamente en la celda y el electrodo de referencia de calomelano.

4.1.2 Descripción del Equipo Utilizado.

Debido a que las curvas de polarización fueron obtenidas por el método potenciodinámico, el equipo utilizado fué:

a) Un potencioestado, con las siguientes características:

Marca: VIMAR Modelo: GP-2EV

Especificaciones: Alimentación 117 V C.A.

Consumo a plena carga 100 VA

Temperatura de operación 0 a 40°C

Voltaje de salida ± 30 volts

Corriente de salida ± 1 amp

Tiempo de respuesta 5 useg

b) Generador Líneal de barrido.

Especificaciones: Potencial de barrido: 0 a 5 volts con una estabilidad de potencial de 0.1%.

Rango de barrido: El barrido es generado por un motor conductor - potenciométrico helicoidal, que proporciona velocidades de 1; 2; 3; 4; 10; 20; 50; 100; 200; 500; 1000 minutos.

Desviación de barrido: 0.05%

Operación del ciclo: Facilita proporcionar la repetitividad del ciclo, desde un ciclo sencillo a medio ciclo de operación.

c) Registrador X-Y: Esta unidad permite registrar las salidas obtenidas del potenciostato, dando una grafica de E Vs V.

4.1.3 Condiciones de Operación.

Las condiciones de operación que se manipularon para la caracterización de las curvas de polarización fueron:

- (a)- Velocidad de polarización.
- (b)- Agitación
- (c)- Eliminación de oxígeno de la solución por medio de la inyección de nitrógeno.
- (d)- Concentración de H_2O_2
- (e)- Tiempo de polarización

En la siguiente tabla se observa las condiciones de operación en que se realizó cada experiencia.

Velocidad de polarización.	Agitación	Aireación.	Concentración de H_2O_2
400 mV/min	no	no	no
400 mV/min	si	no	no
200 mV/min	no	no	no
20 mV/min	no	no	no
600 mV/min	no	si	no
600 mV/min	no	si	t= 120 min. a un potencial de -2.77 V
600 mV/min	no	no	0.67 ml H_2O_2 /100 ml NaOH
500 mV/min	no	no	0.67 ml H_2O_2 /100 ml NaOH
600 mV/min	no	no	1 ml H_2O_2 /100 ml NaOH
600 mV/min	no	no	2 ml H_2O_2 /100 ml NaOH
600 mV/min	no	no	5 ml H_2O_2 /100 ml NaOH
600 mV/min	si	no	2 ml H_2O_2 /100 ml NaOH

4.2 Obtención de la ley de crecimiento del óxido.

Para obtener cual es la tendencia, en cuanto a su crecimiento, del óxido formado en él tanto en una solución 0.1 M de NaOH, como con la adición de 2ml, de H_2O_2 por cada 100 ml, de NaOH[0.1 M] se polarizó por varios intervalos de tiempo y después se realizaron las curvas catódicas de carga. Con esta información se puede calcular el espesor de la capa formada, por la relación que existe entre la cantidad de electricidad necesaria para reducir el óxido formado y asimismo se pueden identificar el valor del potencial de reducción si se conoce el valor de sobrepotencial asociado.

4.3 Análisis por espectroscopía Auger.

Las muestras utilizadas para realizar estos análisis, presentaban una microestructura de perlita laminar.

Probetas de 1 x 1 cm, se expusieron en el desecador, en el cual se colocó agua destilada en el fondo; las probetas fueron colocadas horizontalmente. La velocidad de corrosión fue incrementada colocando una película de electrolito sobre la superficie de la aleación mediante pipeta. La película de humedad se evaporaba de la superficie, colocandola bajo una lámpara durante un tiempo mínimo de 20 minutos. El electrolito utilizado fue NaCl 0.5 M. Además 4 probetas se expusieron en la misma cámara realizando ciclos de secado-mojado cada 24 horas.

El efecto de los iones cloruros se determinó estudiando los productos de corrosión formados sobre la aleación manteniendolo en condiciones de 100% de humedad relativa.

C A P I T U L O

- V -

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En las figuras 5.1 a 5.4 se muestran las curvas anódicas potenciodinámicas para el zinc en NaOH [0.1 M] a diferentes velocidades de polarización. En las figuras 5.1 y 5.2, la velocidad de polarización fue 400 mV/min; siendo igual en ambos casos, en la figura 5.1 se presenta un potencial igual a -1.540 V y la curva observada es una curva característica de pasivación. En la figura 5.2, además se aplicó agitación, presentándose un potencial de corrosión igual a -1.580 V; se observa en esta curva que la agitación es de influencia negativa ya que impide la pasivación.

En la figura 5.3 la velocidad de polarización fue de 200 mV/min, observándose que en potencial de pasivación la intensidad corriente disminuye en comparación con la figura 5.1 además de que la zona pasiva es menor. En la figura 5.4 la velocidad de polarización fue de 20 mV/min se observa que no existe la transición de la zona activa a la zona pasiva.

La figura 5.5 es una curva anódica potenciodinámica del zinc en NaOH [0.1 M] a una velocidad de polarización de 600 mV/min previamente desaireada con N_2 por 15 minutos la curva obtenida no presenta ninguna variación, siendo una curva característica de pasivación.

La figura 5.6 se presenta el mismo tipo de curva que las anteriores, pero en estas experiencias se agregó H_2O_2 a diferentes concentraciones. En la figura 5.6(a) se añadió 1 ml de H_2O_2 por cada 100 ml de NaOH [0.1 M] en la figura 5.6(b) se agregó 2 ml de H_2O_2 por cada 100 ml de NaOH [0.1 M] y en la figura 5.6(c) se añadió 5 ml de H_2O_2 por cada 100 ml de NaOH [0.1 M]. En todas estas curvas se observa que el efec

to del H_2O_2 es bajar drásticamente el potencial de corrosión, además de que no existe la transición de la zona activa a la zona pasiva.

En la figura 5.7(a) y 5.7(b) se agregaron 0.67 ml. de H_2O_2 por cada 100 ml de NaOH [0.1 M] observándose que no existe la transición de la zona activa a la zona pasiva; en la figura 5.7(c) es la curva anódica potenciodinámica para el zinalco NaOH [0.1 M] y 2 ml de H_2O_2 por cada 100 ml de NaOH, en esta figura se observa de nuevo el efecto nocivo de la agitación.

En las figuras 5.8 y 5.9, se muestran las curvas de carga para el zinalco NaCl [0.5 M]. En estas curvas se parte del potencial de reposo, aplicándose una intensidad de corriente de -20 mA para reducir los óxidos formados hasta la evolución de hidrógeno proponiendo que dichos óxidos son ZnO y Al_2O_3 .

En la figura 5.10 se muestra la curva de carga para el zinalco en Na_2SO_4 [1M]. En esta curva se parte del potencial de reposo y aplicamos corriente hasta la evolución de hidrógeno, dejando que el sistema se estabilice y después se aplica una intensidad de corriente de +15 mA y después de -15 mA para reducir los óxidos formados, proponiéndose que dichos óxidos son ZnO y Al_2O_3 .

En la figura 5.11 se muestra la curva de carga para el zinc en Na_2SO_4 [1M], la cual se utiliza como parámetro para comprobar el potencial de reducción del óxido de zinc.

En la figura 5.12 se muestra la curva de carga para el aluminio en Na_2SO_4 , siendo utilizada como parámetro para verificar el potencial de reducción del óxido de aluminio.

En la figura 5.13 se muestra la ley de crecimiento de la película pasivante para el zinalco en NaOH [0.1 M], la cual que es del tipo lineal.

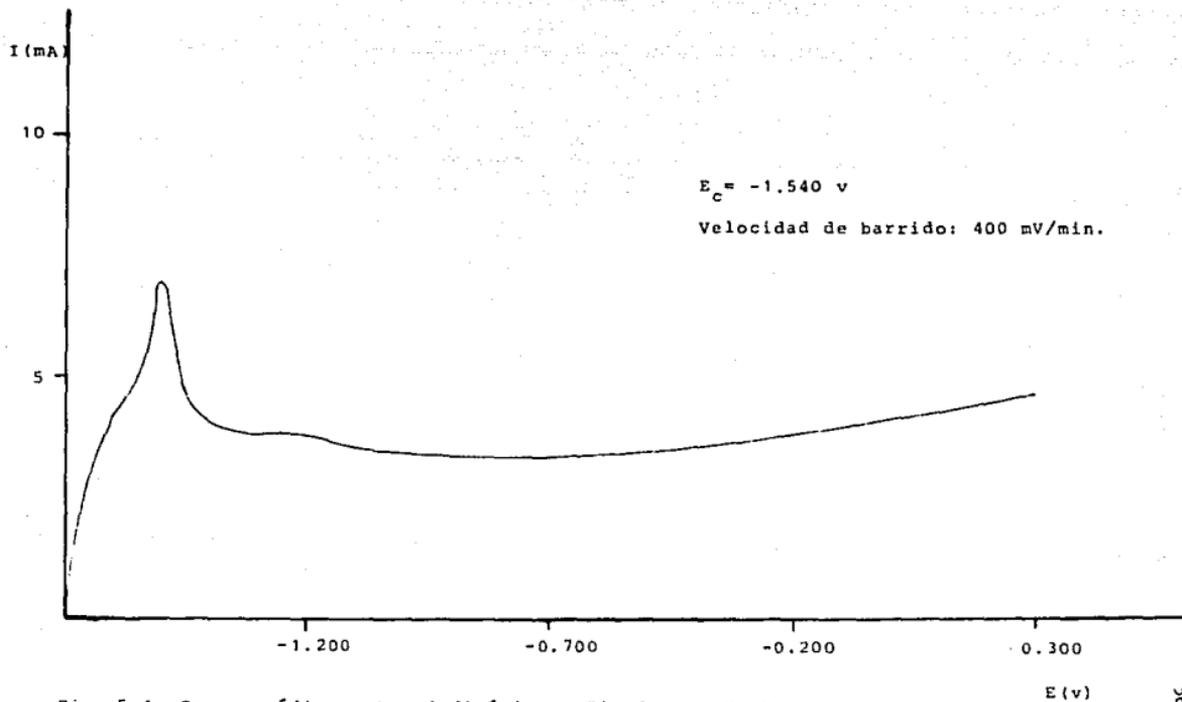


Fig. 5.1 Curva anódica potenciodinámica, Zinalco en NaOH (0.1 M).

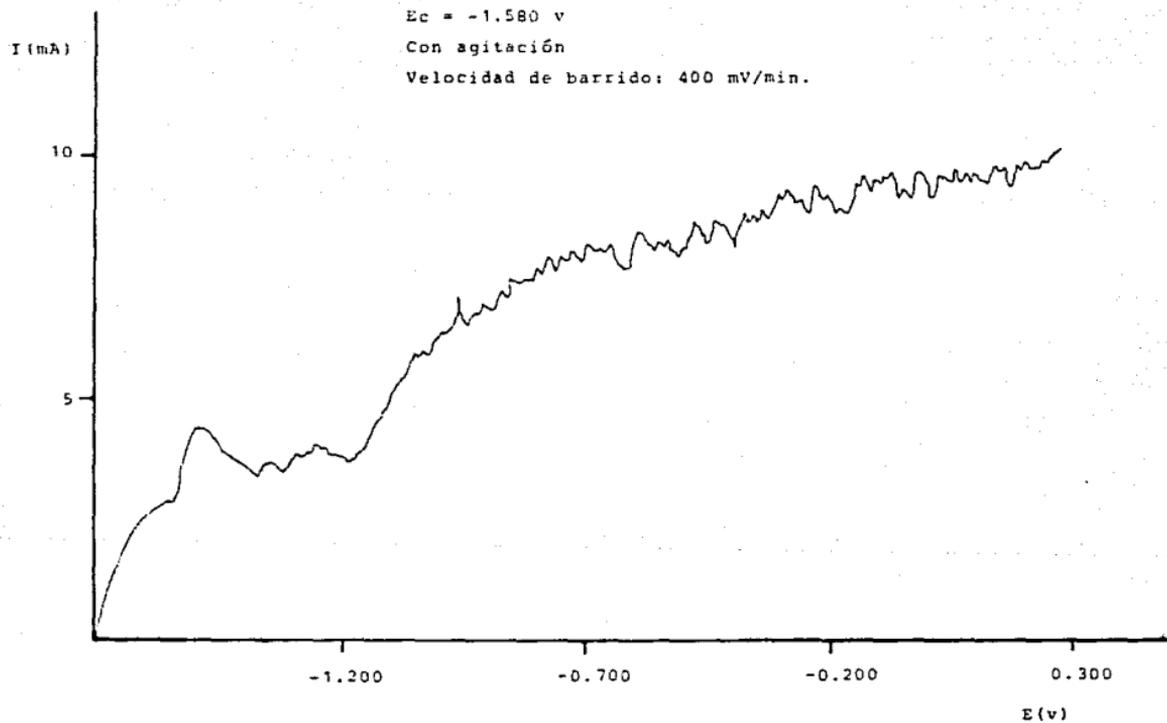


Fig. 5.2 Curva anódica potenciodinámica, Zinalco en (0.1 M)

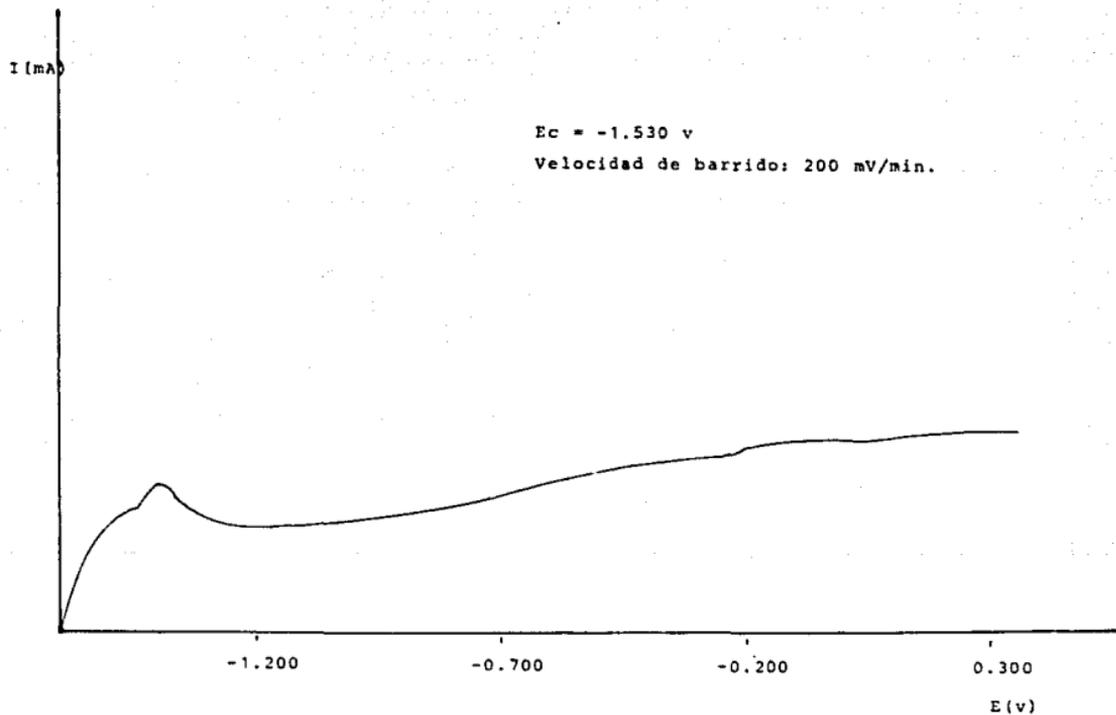


Fig. 5.3 Curva anódica potenciodinámica, Zinalco en NaOH (0.1 M).

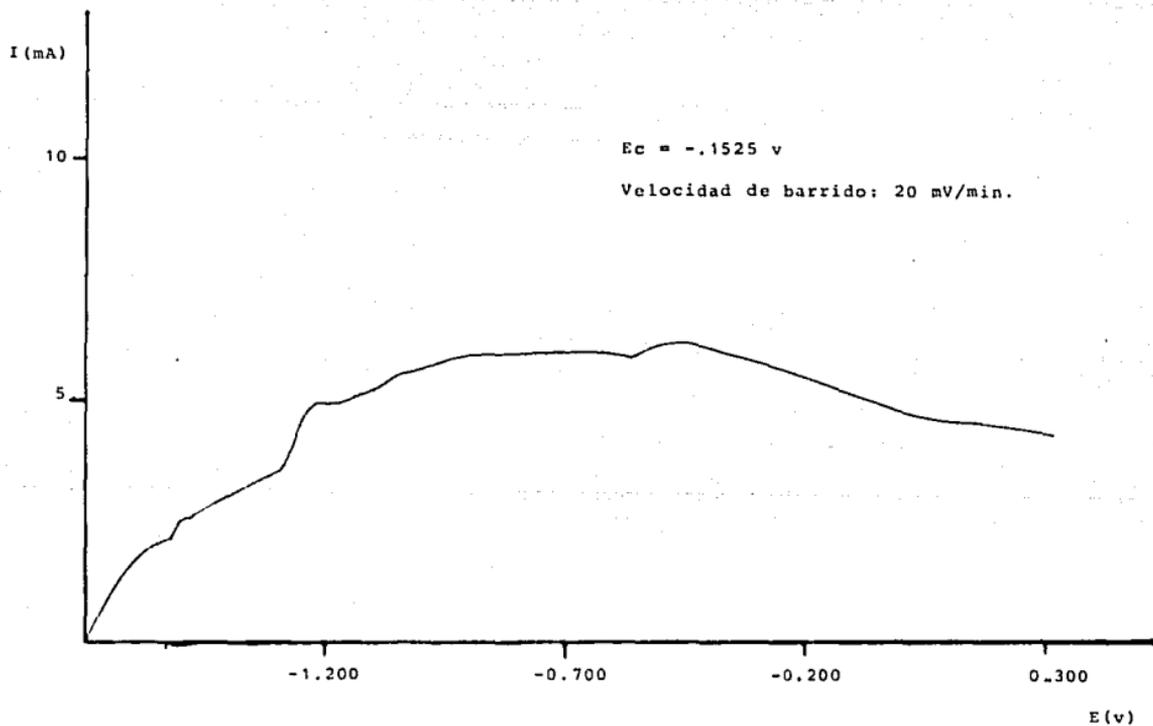


Fig. 5.4 Curva anódica potenciodinámica, zinc en NaOH (0.1 M).

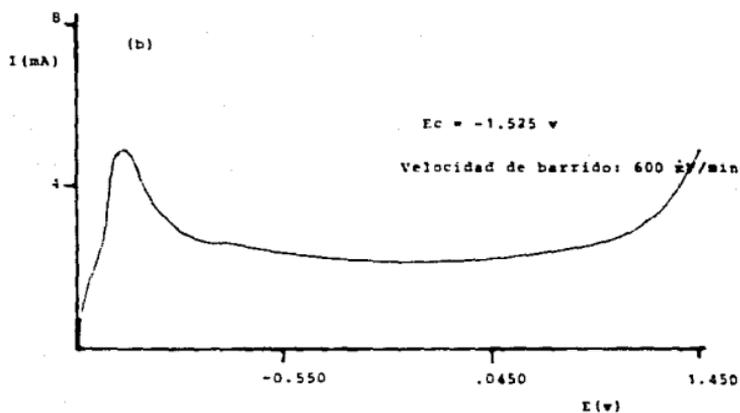
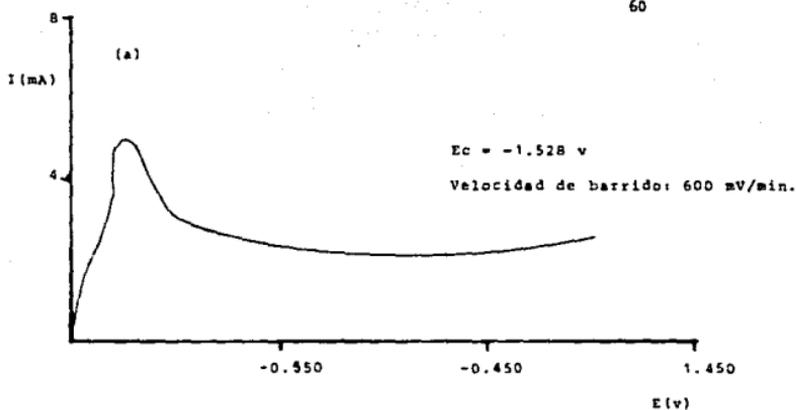


Fig. 5.5 Curva anódica potenciodinámica, Zinalco en NaOH (0.1 M), previamente desairada con N_2 , por 15 min.

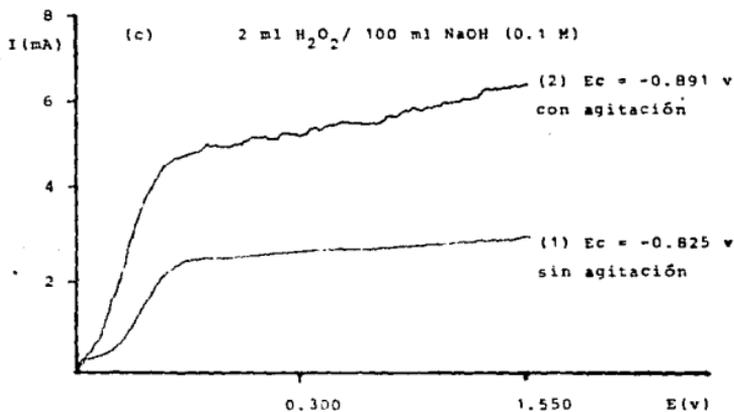
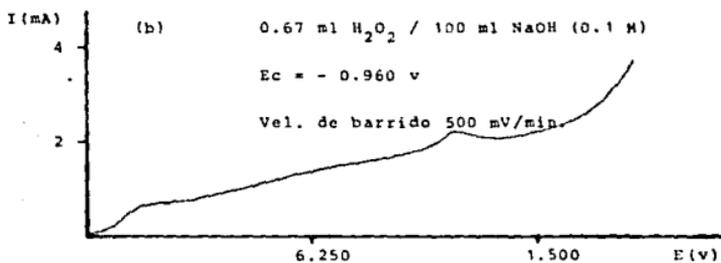
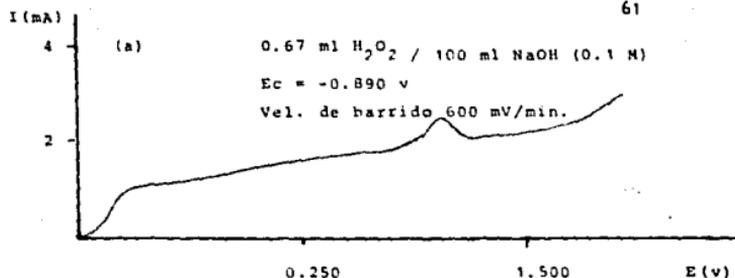


Fig. 5.7 Curva potenciodinámica, Zinalco a diferentes concentraciones de H_2O_2 , en 100 ml de NaOH (0.1 M), con diversas condiciones de operación.

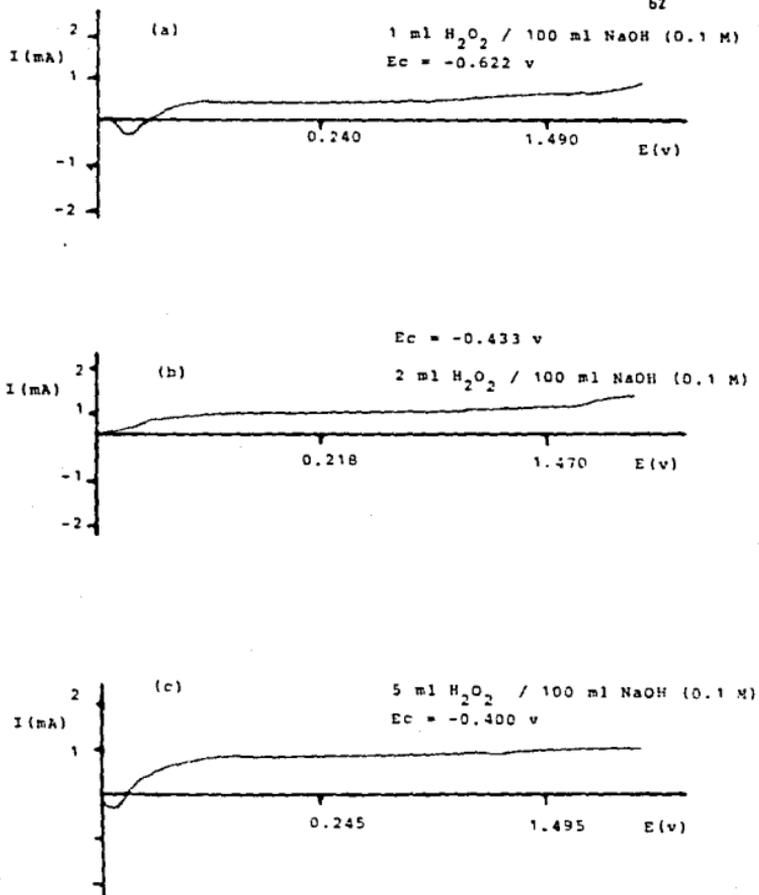


Fig. 5.6 Curva anódica potenciodinámica, Zinalco a d_1 ferentes concentraciones de H_2O_2 , por cada 100 ml de NaOH (0.1 M), con una velocidad de barrido de 600 mV/min.

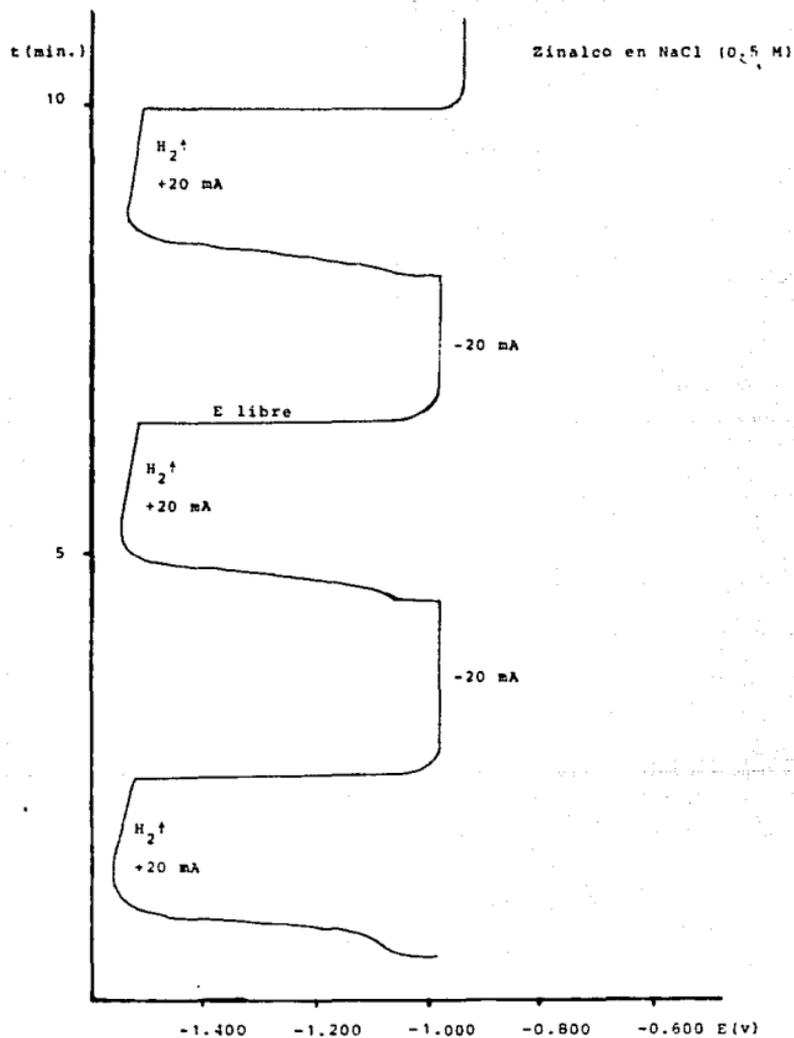


Fig. 5.8 Curvas catódicas de carga.

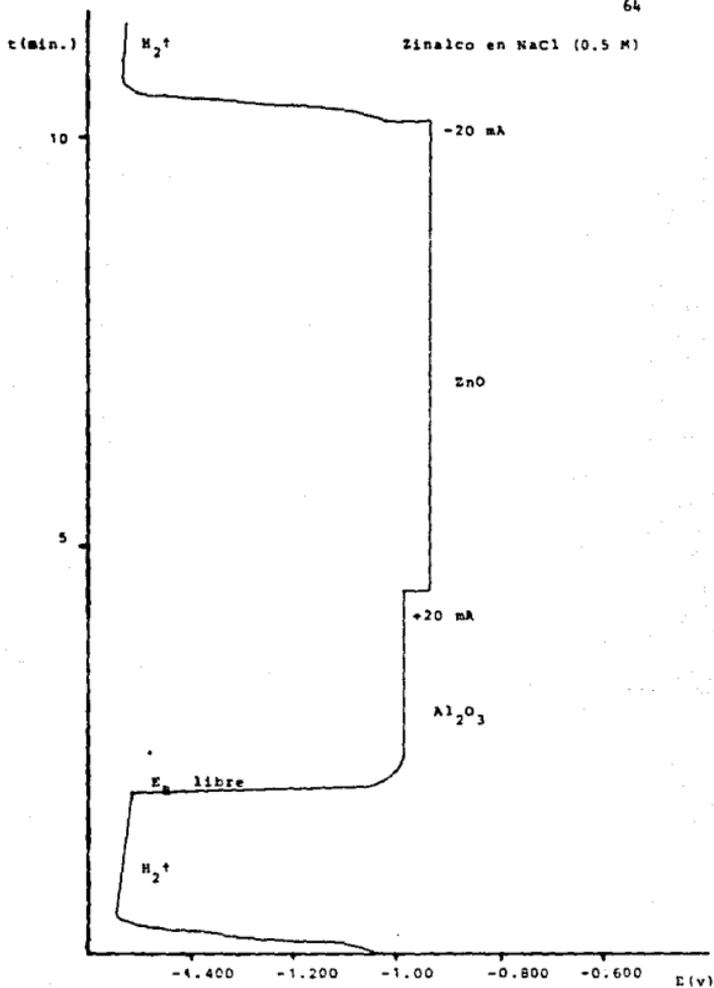


Fig. 5.9 Curvas de carga-anódica y catódica.

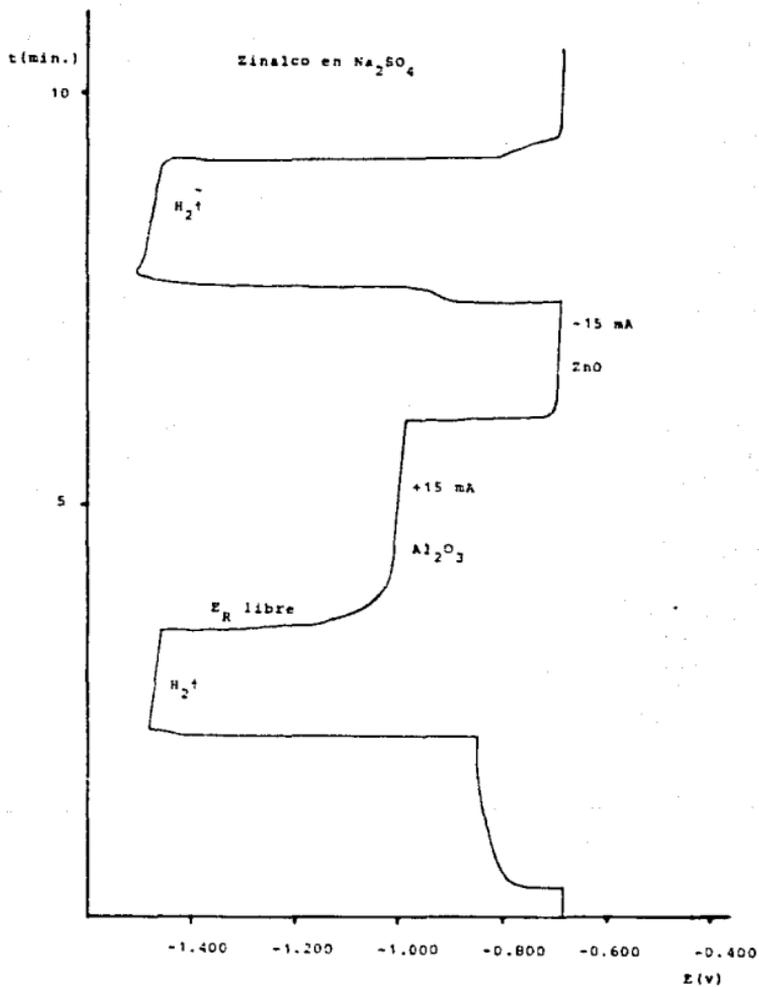


Fig. 5.10 Curvas catódica y anódica de carga.

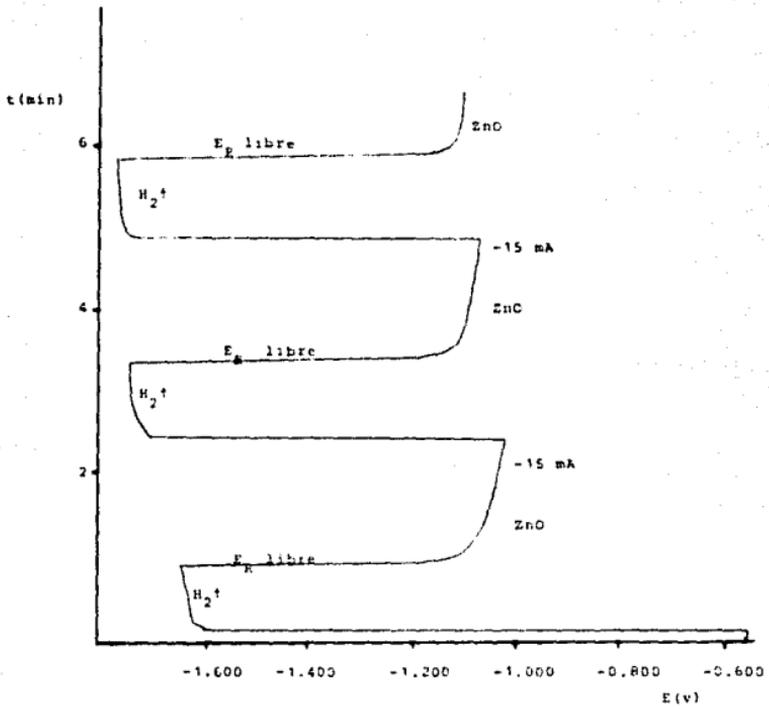


Fig. 5.11 Curvas catodicas de carga para el Zn en Na₂SO₄ (1 M).

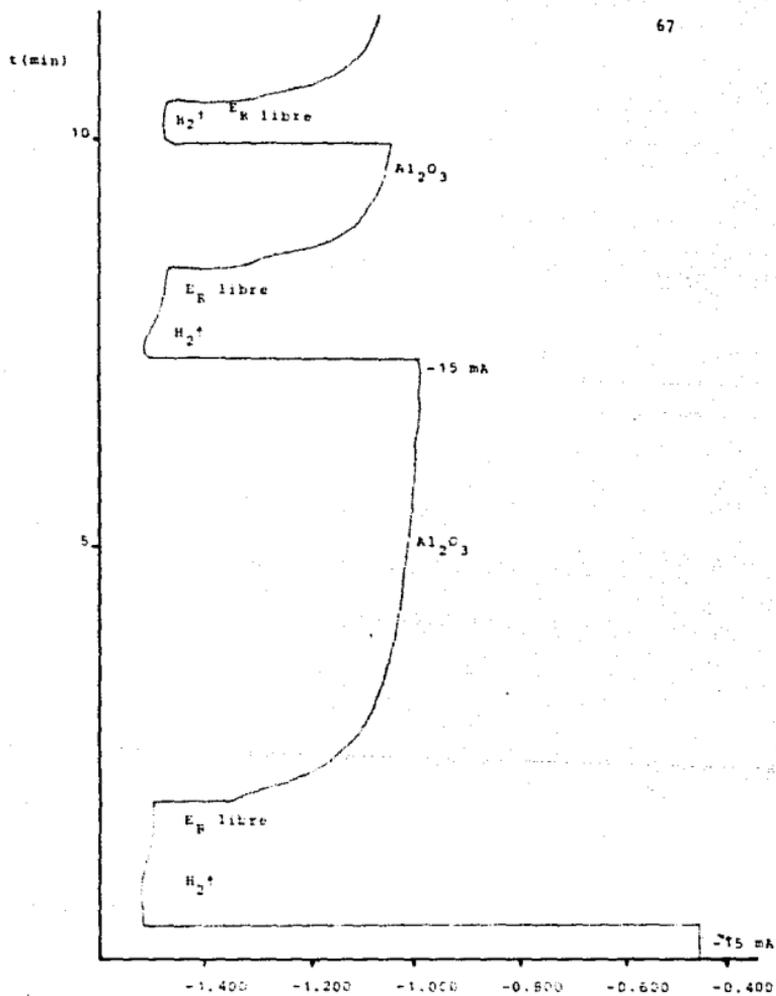


Fig. 5.12 Curvas catódicas de carga para el Al en Na₂SO₄ (1 M).

C A P I T U L O

- VI -

DISCUSION DE RESULTADOS.

VI.1 Polarización anódica del zinalco en medio alcalino.

El comportamiento del zinalco en un medio alcalino, de acuerdo a los resultados experimentales, presenta características interesantes.

En las curvas de polarización anódicas potenciodinámicas (figuras 5.1 a 5.5) se puede observar que el zinalco en NaOH [0.1 M] presenta una curva característica de pasivación, con una zona de transición activo-pasivo. El potencial de corrosión se puede considerar constante ya que presenta un valor medio de -1.539 con una desviación estándar de 0.25. En la figura 5.2 y 5.7(c), se observa el efecto nocivo de la agitación, ya que no existe una zona bien definida de transición activo-pasivo, teniendo lugar además un incremento en la intensidad de corriente. Por ejemplo, en la figura 5.1, en esta experiencia no hubo agitación, la intensidad de corriente presenta un máximo a 7.5 mA, mientras que en la figura 5.2 la intensidad de corriente alcanza un valor de -- 10.5 mA, pudiendo ser este incremento debido a que la agitación no favorece la formación del óxido, llevándose a cabo una disolución anódica.

En las figuras 5.1; 5.3 y 5.4, se observa el efecto que tiene la velocidad de polarización. A velocidades de polarización rápidas la transición de la zona activa está bien demarcada y para velocidades lentas no existe dicha zona; se propone que el modelo de crecimiento de la capa pasiva para la primera es la formación de una monocapa, mientras que para la segunda se propone la aparición de pequeños núcleos, dando lugar al crecimiento por nucleación.

En la figura 5.5, se observa que el oxígeno presente en el electrolito no presenta influencia en el proceso.

Ahora bien, conociendo que el zinalco sí presenta una zona de pasivación en [NaOH], es importante conocer la ley de crecimiento del óxido formado y de acuerdo a la figura 5.13 se propone que el óxido formado presenta un crecimiento del tipo lineal.

En las figuras 5.6 y 5.7, se observa que el efecto de la adición de H_2O_2 , consiste en bajar drásticamente el potencial de corrosión, y mantener casi constante la intensidad de corriente; además no existe la zona de transición --- activo-pasivo, proponiendo que esto es originado por la formación rápida de una monocapa de óxido y de esta manera seguir el crecimiento lineal propuesto.

En las figuras 5.8 y 5.9, se muestran las curvas de carga en donde se trata de comprobar que en el zinalco se forman dos óxidos; primero el óxido de aluminio, el cual se forma espontáneamente, sin necesitar ningún electrolito y el óxido de zinc es formado durante el proceso anódico de disolución. Se propone que el potencial de reducción para el óxido de zinc es igual a -0.900 V y para el óxido de aluminio igual a -1.00 aproximadamente en un medio de NaCl [0.5 M]. Ahora bien en un medio de Na_2SO_4 [1M] se propone que el potencial de reducción para el óxido de aluminio es aproximadamente igual a -1.000 V (figura 5.12) y para el óxido de zinc de aproximadamente -1.000 V (figura 5.11). Estas experiencias fueron realizadas para los metales puros y para el zinalco, en el mismo medio; el óxido de aluminio conserva ese valor de reducción mientras que el óxido de zinc toma un potencial de reducción aproximadamente igual -0.800 V.

En base a lo anterior parece evidente la formación de una película de óxido de aluminio, inmediatamente después de pulido el electrodo (o de una limpieza catódica con H_2). Es-

ta película sería la primera responsable de conferir protección al Zinalco; la formación de una segunda película de óxido de zinc supone una polarización del Zinalco, la cual puede ser provocada por la presencia de un oxidante o bien polarizando anódicamente.

VI.2 Comportamiento de los Productos de Corrosión.

Inmediatamente después de pulida y en contacto con el aire, se forma sobre las probetas de Zinalco una película superficial de Al_2O_3 . El espectro Auger obtenido correspondiente a una probeta colocada en condiciones de 100% HR, a temperatura ambiente al cabo de 7 días de exposición, corresponde a una mezcla de óxidos de Al y Zn (Al_2O_3 y ZnO) (Figura 6.1).

En la Figura 6.2 se presenta el espectro Auger de la misma probeta, pero después de erosionar la misma con iones Ar^+ , con el objeto de efectuar un análisis en profundidad. Como se puede observar, aumenta sensiblemente la cantidad de Al. Así, el óxido de Al sería el componente interno en la oxidación del Zinalco, mientras el óxido de Zn sería el producto de corrosión más externo.

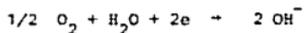
Contaminando la superficie de la probeta con una solución de NaCl, con ayuda de una pipeta, en condiciones de 100% HR, cumpliendo ciclos de mojado (24 horas) y secado, se puede observar la formación de una sal básica de Zn, posiblemente un hidroxiclofuro, como producto de corrosión (figura 6.3). El correspondiente análisis en profundidad indica la presencia del Cl no sólo en la superficie de los productos de corrosión (figura 6.4), sino en el interior de los mismos, lo cual respalda la posible formación de una sal básica. Cuando se sumerge un electrodo de Zinalco en NaCl, parece tener lugar una disolución localizada de la película superficial inicialmente formada (Al_2O_3). En estas zonas, el Zn se disolvería de acuerdo al mecanismo propuesto, pudiéndose for

mar algunos compuestos de Zn, los cuales pueden cambiar en función del tiempo de inmersión.

El estudio de la transformación de los productos de Zn formados en función del tiempo de inmersión, se ha efectuado mediante la obtención de las correspondientes curvas catódicas de carga. En la figura 6.5, se presentan las curvas obtenidas al cabo de 1, 3 y 5 días de inmersión en NaCl 0.5 M, de probetas de Zinalco en condiciones de corrosión libre (ausencia de polarización externa). Los productos de corrosión del Zn se reducen como consecuencia de la densidad de corriente catódica aplicada. La reducción de las especies aparece como un "escalón" en el intervalo de potencial comprendido entre -1.0 y -2.0 V(ecs). Se puede observar en todos los casos, la aparición de un único "escalón" de reducción, comprobándose que el potencial del mismo se desplaza hacia valores más negativos del potencial, a medida que aumenta el tiempo de inmersión. La evolución de H₂, se observa para potenciales del orden de -1.6 V(ecs). La reducción de los productos de corrosión formados, debe de tener lugar, en principio, en el orden del potencial: óxido, hidróxido, sal básica, a medida que el electrodo se polariza catódicamente.

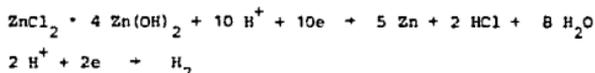
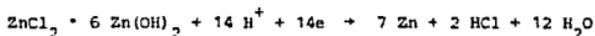
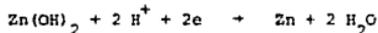
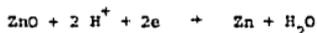
Por lo general, los productos de corrosión adherentes se reducen en el metal, pero los de naturaleza coloidal, ligeramente adheridos a la superficie, no son reducibles. Asimismo, cuanto mayor es el espesor de la capa de los productos de corrosión, más negativo es el potencial de reducción de los mismos. En este caso, la presencia de un sólo "escalón" de reducción, sugeriría que los productos de corrosión formados son en su mayoría de naturaleza coloidal.

La reacción catódica para potenciales mayores que -1.5 V(ecs) es la reducción del O₂ disuelto.



Las reacciones para potenciales menores que -1.5 V(ecs)

puede ser:



Las cantidades de electricidad involucradas en la reducción de las especies de la figura 7, son las siguientes:

1 día de inmersión.....	78 mC. cm ⁻²
3 días de inmersión.....	102 mC. cm ⁻²
5 días de inmersión.....	180 mC. cm ⁻²

La cantidad de electricidad aumenta con el tiempo de inmersión, a medida que se disuelve la película formada inicialmente en aire (Al_2O_3). Esto indicaría que aún cuando la película formada en aire sea una barrera efectiva para la difusión del oxígeno, esta película es muy delgada, de tal manera que desaparecería al aumentar el tiempo de inmersión.

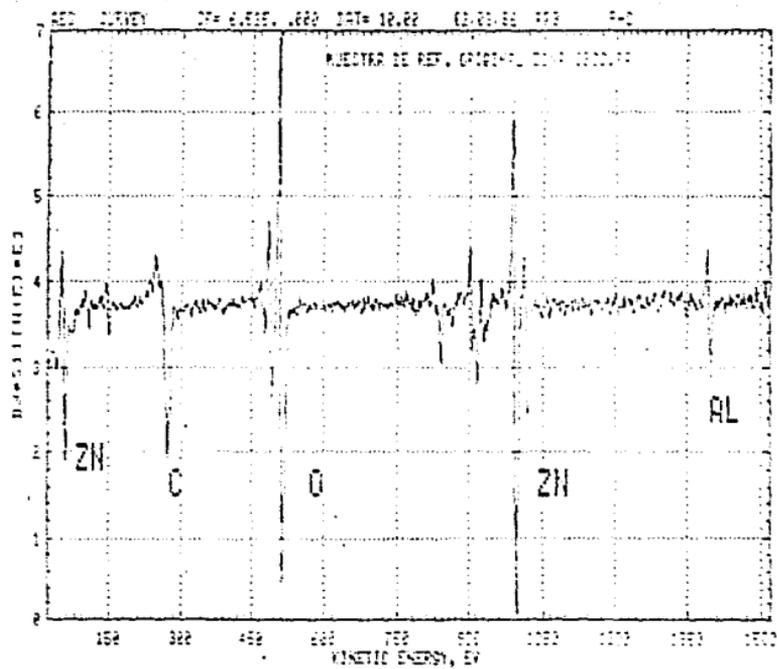


FIG. 6.1

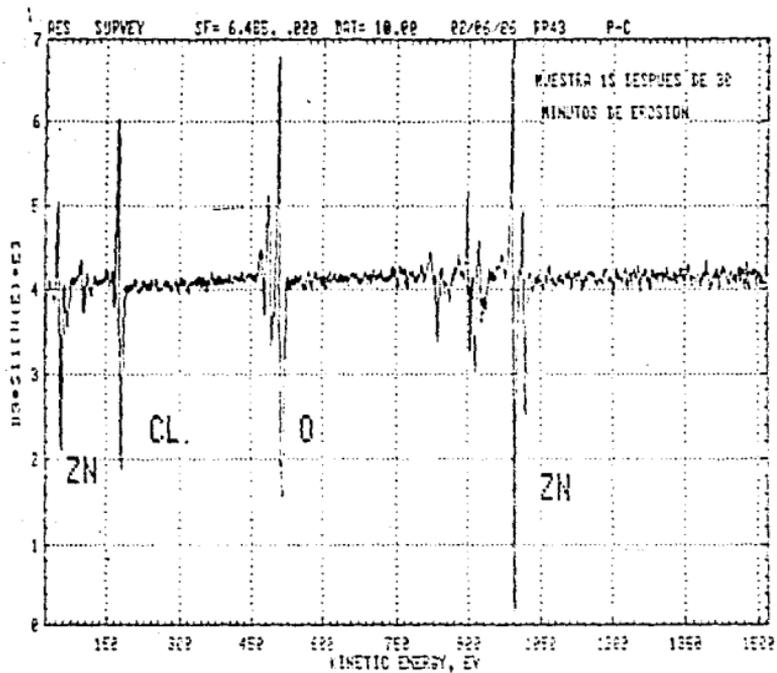


FIG. 6.2

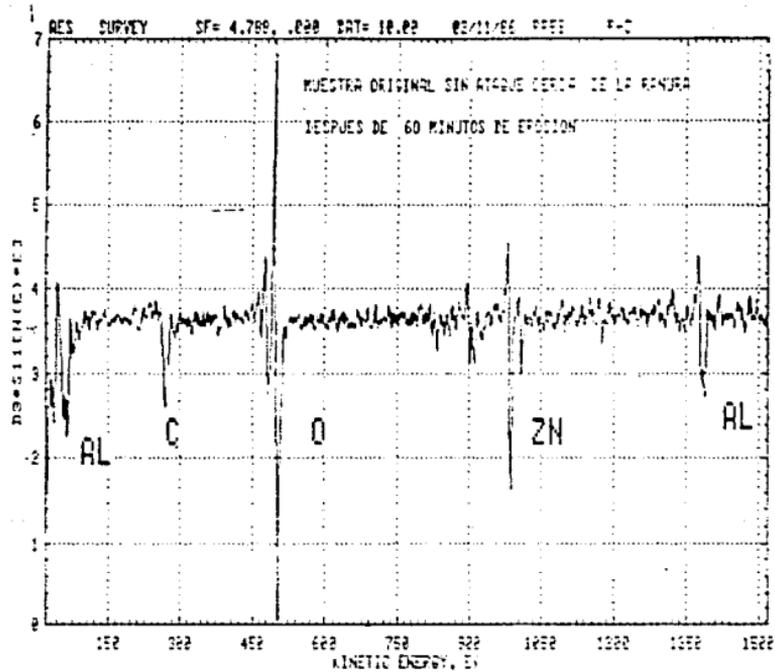


FIG. 6.3

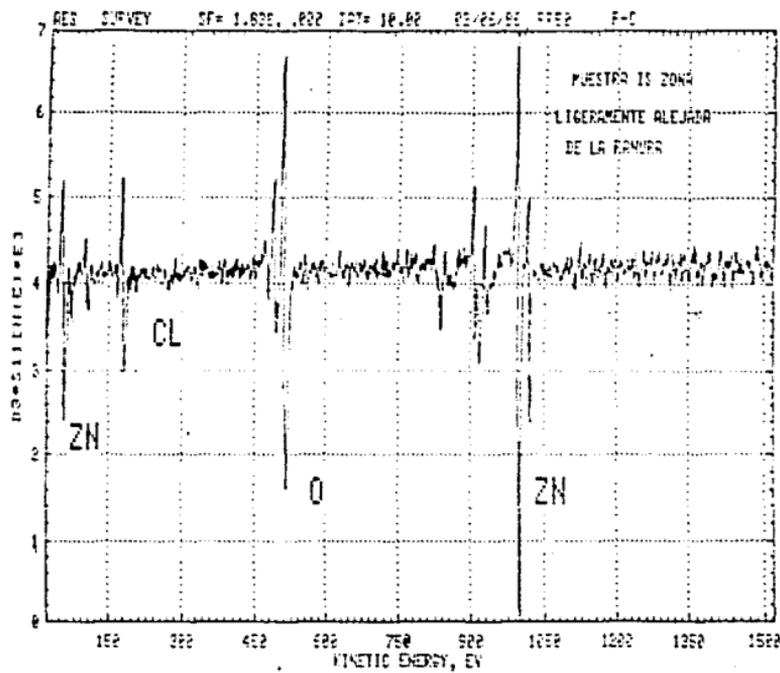
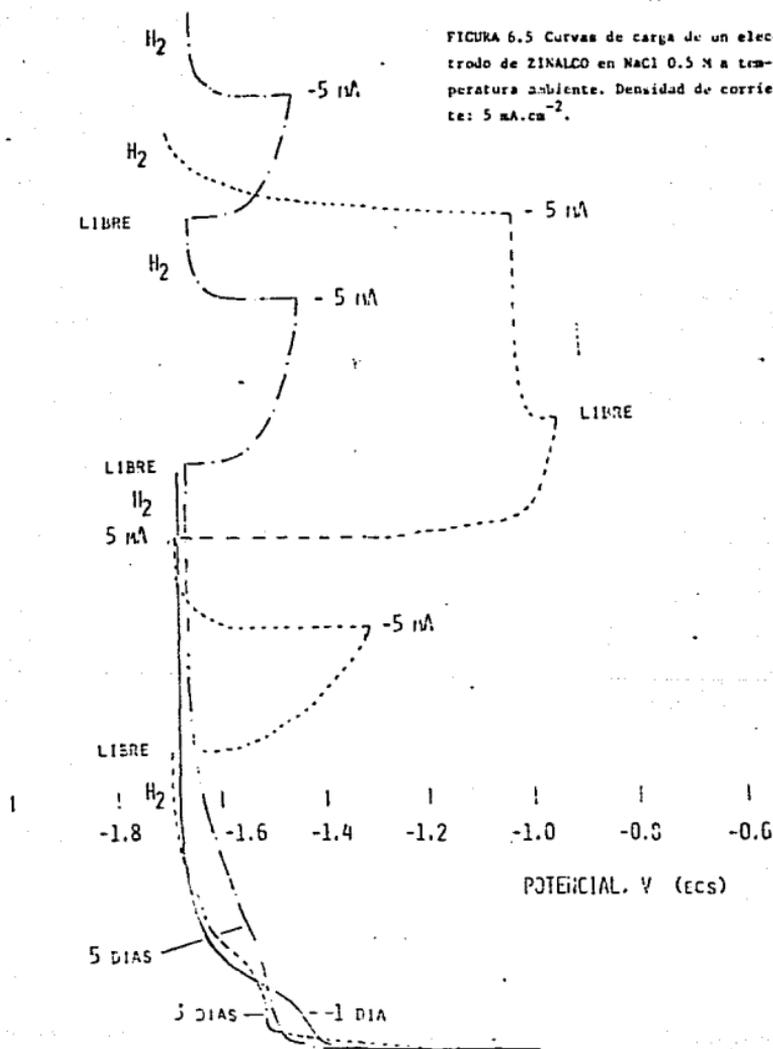


FIG. 6.4

FIGURA 6.5 Curvas de carga de un electrodo de ZINALCO en NaCl 0.5 M a temperatura ambiente. Densidad de corriente: 5 mA.cm^{-2} .



C A P I T U L O

- VII -

C O N C L U S I O N E S .

Con los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 1- El comportamiento anódico del zinalco en NaOH [1 M] presenta una curva de polarización característica - de un metal pasivable.
- 2- Inmediatamente después de pulido, el zinalco se cubre con una película de óxido de aluminio, Al_2O_3 posiblemente, la cual se forma con el simple contacto de la aleación con aire.
- 3- La formación de una película de óxido de Zn, exige una polarización del electrodo, natural o artificial.
- 4- En soluciones de NaCl y por lo que se refiere a los productos de corrosión formados, se postula la formación de una sal básica de Zn, posiblemente un hidróxido cloruro.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

79

C A P I T U L O

- VIII -

Apendice 'A'

APLICACION EN CORROSION DE LAS TECNICAS DE ANALISIS
DE SUPERFICIES.

Para comprender el fenómeno de la pasivación, es preciso caracterizar la naturaleza de la película superficial.

Cuando tiene lugar la rotura de la capa pasivante, con la aparición de corrosión, deben analizarse los productos - fruto de ella, con el objeto de determinar las causas de la corrosión y con ello estudiar las formas de prevenirla.

En la actualidad existen diferentes técnicas de análisis accesibles comercialmente, especialmente sensibles a la superficie que son muy útiles para el análisis de problemas de corrosión, caracterizar películas superficiales y que permiten estudiar la pasivación.

Las diferentes técnicas de análisis de superficies proveen diferente información, teniendo cada una de ellas sus ventajas y desventajas propias.

A continuación se presentan las diferentes técnicas utilizadas actualmente, junto con la información que proporciona cada una de ellas, poniendo mayor énfasis en las que tienen una utilización y aplicación más amplia en los estudios relacionados con la corrosión metálica, dichas técnicas son espectroscopía de electrones auger (A.E.S.) y la espectroscopía de electrones para análisis químico (E.S.C.A.), también conocida como espectroscopía de fotoelectrones X(X.P.S.).

LA INTERFASE ELECTRODO - ELECTROLITO.

La interfase electrodo-electrolito puede representarse - como en la fig. A-1. Aun cuando no todas las películas señaladas deben estar presentes, ya que la estructura total dependerá de muchos factores, como por ejemplo, el sustrato, el potencial del electrodo, la naturaleza del electrolito, etc.

Para simplificar, en la figura se presenta un electrolito acuoso pero puede tratarse de un solvente no-acuoso o bien de una sal fundida.

Película 1: Idealmente la superficie del electrodo debería presentarse como una capa "lisa", más la - microestructura revela dislocaciones, grietas, impurezas, especies absorbidas y

Película 2: Se pueden formar películas superficiales mediante reacciones químicas o electroquímicas del electrodo con con el electrolito o con impurezas del mismo, por ejemplo, formación de películas de óxidos.

Película 3: La formación de capas superficiales de especies absorbidas ha demostrado ser de gran importancia como productos intermedios en reacciones electrocatalíticas (por ejemplo, desprendimiento de H_2 , O_2 , Cl_2).

La identidad química de estas especies absorbidas, el grado de recubrimiento y la relación que pueda existir entre este y la cinética del proceso, puede conducir a un mejor conocimiento de los fenómenos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito.

Película 4: La estructura y composición de la película de electrolito puede afectar la cinética electroquímica.

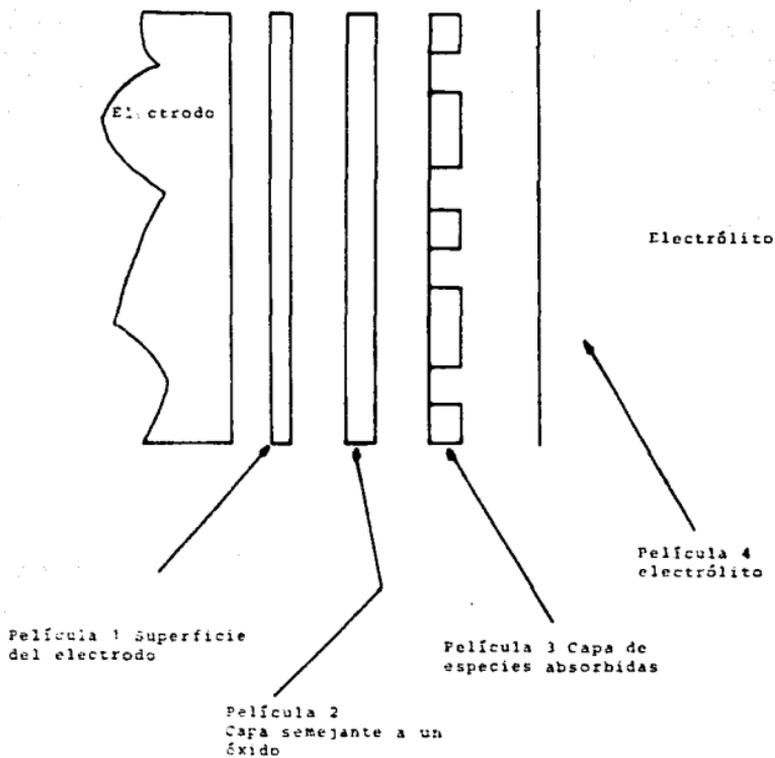


Fig. 1.A Representación esquemática de la interfase electrodo-electrólito.

Típicamente, en solventes acuosos o no acuosos, esta capa contiene moléculas fuertemente orientadas en la superficie - del electrodo, junto con cationes solvatados, aniones, iones específicamente adsorbidos y especies neutras.

Puede entenderse entonces, que los métodos experimentales para el estudio de películas delgadas en electroquímica deben de incluir tanto métodos voltamétricos y ópticos "in situ" - (como los utilizados en el estudio de los fenómenos de adsorción, reacciones electrocatalíticas, estructura de la doble - capa, etc) como las técnicas de alto vacío, desarrolladas para el estudio de procesos superficiales y análisis de superficies sólidas.

Para la caracterización "in situ" de los sucesos que ocurren en la superficie del electrodo, por ejemplo, la detección, identificación y determinación cuantitativa de la concentración de las especies que puede haber en ella, los métodos ópticos tradicionales, como las espectroscopías de absorción (UV, IR, Raman), espectroscopía de reflexión interna y elipsometría, son las técnicas más versátiles hasta el presente. Además, el uso de la luz, en la mayoría de los casos, es no destructiva y los tiempos de interacción son extremadamente rápidos, de tal manera que estos métodos son especialmente recomendables para estudios cinéticos.

Las espectroscopías electrónicas de alto y ultra-alto vacío son técnicas de una gran sensibilidad, para el análisis de una superficie sólida. Estas técnicas deben usarse en condiciones de vacío. Entonces el análisis de la superficie se lleva a cabo:

- a) Antes de que el electrodo sea sumergido en el electrolito y/o
- b) después de que el electrodo, ha sido sometido al tratamiento electroquímico correspondiente y sacado del electrolito.

Este procedimiento ha sido utilizado en varios estudios - electroquímicos. Revie et al (6) lo han utilizado para el estudio de la película pasivante formada electroquímicamente en la superficie de un electrodo de hierro, demostrándose que esta - no se daña por el transporte de la celda electroquímica al -- equipo de vacío.

TECNICAS DE ULTRA VACIO.

Las técnicas de alto y ultra alto vacío utilizadas para el análisis de superficies proporcionan un conocimiento detallado de la composición superficial, de su morfología y suministran información sobre los procesos superficiales, como corrosión, catálisis, electrodeposición, etc.

La composición elemental de las películas o capas superficiales puede obtenerse tanto lateralmente como en profundidad. Por ejemplo los métodos de espectroscopía de electrones, cuando se combinan con técnicas de bombardeo con iones Ar^+ --- (sputtering), permiten caracterizar las sucesivas capas de un sustrato hasta la profundidad de 10 - 20 Å. Asimismo se pueden alcanzar resoluciones laterales de aproximadamente 10^4 Å, mediante varios métodos, por ejemplo, espectroscopía de electrones Auger, microscopía iónica.

Todas las técnicas de análisis de superficies requieren ne cesariamente del bombardeo de la muestra con radiaciones o par tículas para su excitación o limpieza.

Para niveles de superficies y películas delgadas se requie ren tres niveles de vacío, de acuerdo con la profundidad de es cape de la señal analítica. Por ejemplo, A.E.S., E.S.C.A. y - S.I.M.S. tienen una profundidad de escape pequeña y demanda - condiciones de vacío elevado, ultra-alto vacío (10^{-9} a 10^{-10} - torr), con el fin de mantener los niveles necesarios de limpio za de la muestra.

Entonces, las presiones parciales de impurezas tales como

O_2 , H_2O , N_2 y CO_2 deben significativamente ser menores de 10^{-6} torr, la presión parcial a la cual se asume que ocurre la adsorción de una monocapa de una especie reactiva.

Para aquellas técnicas con una mayor profundidad de escape o mayor penetración de las partículas incidentes, los niveles de impurezas son menos críticos y requieren por lo general, niveles de vacío del orden de 10^{-6} torr.

En la tabla I-A, se presentan algunas de las técnicas de vacío y ultra alto vacío utilizados para el análisis de superficies, presentándose además algunas características.

En la tabla II-A, se presenta una clasificación de algunas técnicas espectroscópicas de análisis "in situ". Estas técnicas, agrupadas bajo el nombre general de electroquímicas, requieren un diseño especial de la celda de trabajo, debiéndose suministrar las resistencias óhmicas y manteniendo una densidad de corriente uniforme en el electrodo, objeto de estudio, el cual debe estar alineado con respecto al plano de polarización del haz de luz incidente.

En las técnicas de elipsometría, espectroscopía de reflexión especular y electroreflectancia, se requiere que el electrodo de trabajo sea ópticamente pulido y plano, condiciones que en la práctica son difíciles de lograr. La deposición al vacío o por sputtering de películas metálicas sobre sustratos muy bien pulidos, proporcionan electrodos "espejo" que pueden usarse con notable éxito. El espesor de estas películas es del orden de 5000 a 10 000 Å.

Por contra, tanto la espectroscopía de reflexión interna, como la de transmisión, requieren que el electrodo sea ópticamente transparente. Estos electrodos se preparan por deposición al vacío, pero utilizan películas metálicas muy delgadas, del orden de 50 Å, depositadas en un sustrato transparente.

Electrodos ópticamente transparente pueden prepararse re

cubriendo el sustrato con óxido de estaño y óxido de indio.

PRINCIPIOS DE ESPECTROCOPIA DE ELECTRONES AUGER (A.E.S.)

Las técnicas físico-químicas de análisis de superficies tienen dos requerimientos fundamentales:

- En primer lugar deben disponer de un sistema de limpieza "in situ" de la muestra. Este punto se detallará más adelante.
- En segundo lugar es totalmente indispensable poder lograr vacíos del orden de 10^{-9} a 10^{-10} torr. Este alto vacío, viene exigido tanto desde el punto de vista de no contaminación de la superficie durante las experiencias, como desde el punto de vista del poder de penetración de la técnica en cuestión.

En cuanto a las posibilidades de contaminación de la muestra hay que tener en cuenta que la técnica de ultra-vacío constituye el requerimiento común a todo experimento en física de superficies y por lo tanto en espectroscopia Auger. Si se tienen en cuenta que para una presión residual de 10^{-6} torr, llega a la superficie de la muestra, aproximadamente, 1 átomo de gas residual por átomo de superficie por segundo, la no contaminación de la superficie durante el experimento, exige un rango de presiones de trabajo de un orden de 10^{-10} torr. Estos vacíos se pueden obtener con diversos tipos de bombas, como se verá más adelante.

En cuanto al poder de penetración (llamado también profundidad de escape ó libre recorrido medio) es pequeño en el caso de la espectroscopia Auger. Se entiende por poder de penetración, el recorrido en Angstrom de la partícula incidente en la superficie de la muestra entre dos choques consecutivos. Debido al pequeño valor de penetración, debe trabajarse en el ultra-vacío para mantener el nivel necesario de limpieza. Las presiones parciales de impurezas como O_2 , H_2O , N_2 y CO_2 de-

ben ser menores de 10^{-6} torr, que es la presión a la cual tiene lugar rápidamente la adsorción de una monocapa. Lógicamente, para técnicas con mayor profundidad de escape o mayor poder de penetración de las partículas incidentes, el nivel de impurezas es menos crítico y se pueden trabajar generalmente en el alto vacío (10^{-6} torr).

El proceso de medida de la profundidad de escape consta de varias etapas. Se parte de un metal limpio y se mide la intensidad de un determinado pico Auger. Gradualmente, se va depositando otro elemento sobre el metal y en cada momento se mide el espesor de la capa mediante técnicas complementarias como elipsometría, microbalanza, etc., que permiten una medida autónoma del espesor, y la medida del pico de Auger, que lógicamente va disminuyendo. El espesor que corresponde a la anulación del pico de Auger será precisamente el poder de penetración.

Utilizando esta y otras técnicas, se ha construido una gráfica experimental del poder de penetración en función de la energía, que resulta ser una curva prácticamente universal para todos los elementos. Dicha curva se muestra en la figura 2-A. Como se puede observar, a bajas energías (por debajo de 10 eV) y a altas energías el poder de penetración aumenta, mientras que en la zona intermedia, se mantiene prácticamente constante alrededor de $5-7 \text{ \AA}$, lo cual significa que solo las dos o tres primeras capas intervienen en el espectro Auger (figura 3-A).

El hecho de que el recorrido libre medio para los electrones Auger en un sólido sea relativamente corto, de unos pocos angstroms para las energías típicas de 100 a 2000 eV, lo que confiere a estas espectroscopías su gran selectividad de cara a estudiar los fenómenos superficiales.

Como resumen, se da a continuación un cuadro con las principales propiedades de la espectroscopía de Auger.

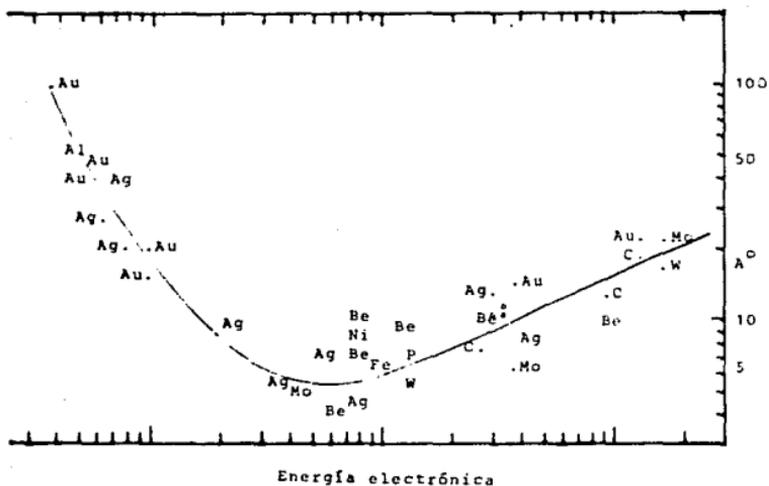


Fig. 2.A Poder de penetración de los electrones Auger en función de su energía.

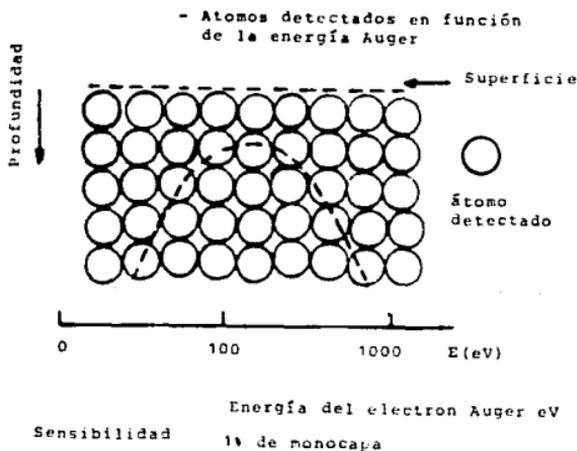


Fig 3.A

Energía incidente: 100 - 5000 eV.
 Partícula emitida: Electrón Auger, diferente del electrón incidente.

Sustrato metal mono o policristalino, semiconductor con una capa adsorbida.

Poder de penetración: 0 - 15 Å (una a cinco capas).
 Sensibilidad: 0.01 mono capa (10^{-8} gr cm^{-2}).
 Información obtenida: Composición elemental (excepto He y H_2) tanto cualitativa como cuantitativamente.

Principios de la espectroscopía Auger

Cuando un cuerpo sólido es bombardeado por electrones, existe un cierto número de ellos, llamados secundarios, cuyas energías van desde cero hasta la energía de los electrones incidentes o primarios. Este fenómeno es conocido desde antiguo y es objeto de aplicaciones prácticas en los multiplicadores electrónicos. El espectro de energía de estos electrones secundarios presenta un aspecto típico para todos los elementos, consistente en dos grandes picos situados en los extremos del espectro y que reciben el nombre de pico elástico y pico inelástico o de secundarios verdaderos. La región intermedia, que va del pico inelástico al pico elástico es más o menos plana y está formada por electrones que han perdido una cierta cantidad de energía en su recorrido por el sólido. Un ejemplo de distribución energética es el mostrado en la figura 4-A, correspondiente al silicio.

Un análisis más detallado, muestra además la presencia de otros picos de menor intensidad que se sitúan en la región inelástica, desde unos pocos eV hasta cerca del punto inelástico. Son los llamados picos Auger, cuyas energías son características de los átomos que los producen.

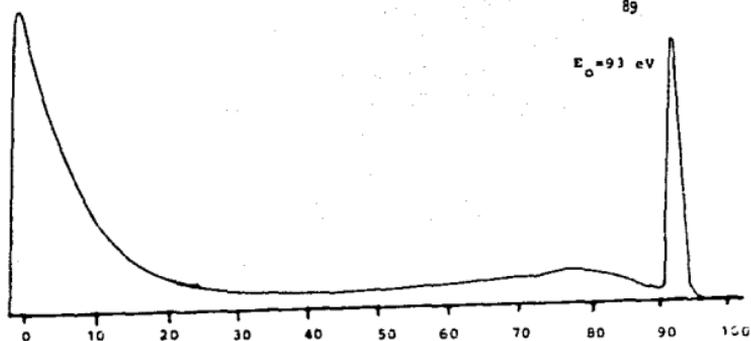


Fig. 4.A Distribución de energía de los electrones secundarios emitidos por un cristal de Si (111), bombardeado por un haz de electrones de 93 eV.

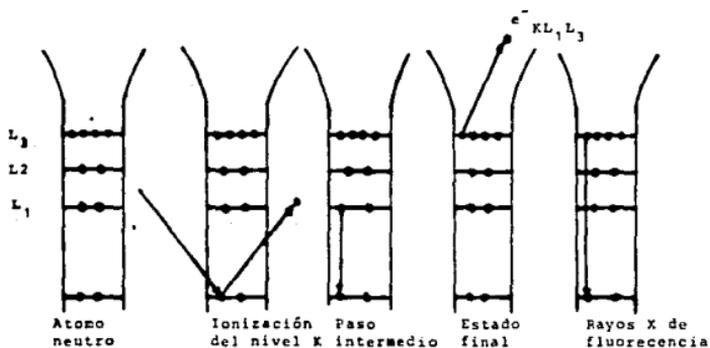


Fig. 5.A Esquema correspondiente a la transición Auger KL_1L_2 y emisión de rayos X.

El proceso Auger consiste en la desexcitación no radioactiva de un hueco en un nivel profundo de un átomo. Es el proceso competitivo de la emisión de rayos X, en el cual, la energía liberada en la transición de un electrón de una capa superior al hueco profundo, se transfiere a otro electrón de la misma capa que sale despedido con una energía cinética -- igual a la diferencia entre la energía liberada por el primer electrón y la energía de enlace del electrón arrancado. Este electrón se llama Electrón Auger, en honor a Pierre Auger, -- que descubrió el fenómeno en 1925, observando las trazas que producían estos electrones en una cámara de niebla.

En la figura 5-A, se muestra esquemáticamente dicho proceso. Refiriéndose a la figura, el proceso Auger ilustrado se indica con las siglas KL_1L_3 , que designan el nivel interno -- que alberga el hueco inicial y los dos niveles superiores que proporcionan el electrón desexcitador y arrancado. Inicialmente, por medio de radiación de algún tipo, como electrones o -- rayos X, se ionizan algún nivel interno de algún átomo (figura 5b-A). El ión formado tiende a desexcitarse por medio de la transición de un electrón de una capa superior al hueco inicial (figura 5c-A). La energía liberada en dicha transición -- $E_K - E_{L_1}$, es utilizada para arrancar a otro electrón que es -- emitido con una energía $E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$, (figura 5d). Puesto que las energías $E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$, son características de cada elemento, debido a la naturaleza discreta de los niveles atómicos, la detección y medida de los electrones emitidos por -- dicho proceso permiten deducir qué elemento los originó. Existen tablas que permiten deducir el elemento incógnito a partir de las energías de los electrones Auger observados.

Se ha comprobado que para elementos ligeros, la posibilidad de las transiciones Auger (emisión electrónica), es mucho mayor que la probabilidad de la desexcitación radioactiva (rayos X de fluorescencia, figura 5c-A). En la figura 6-A se han representado los rendimientos de los electrones Auger y de --

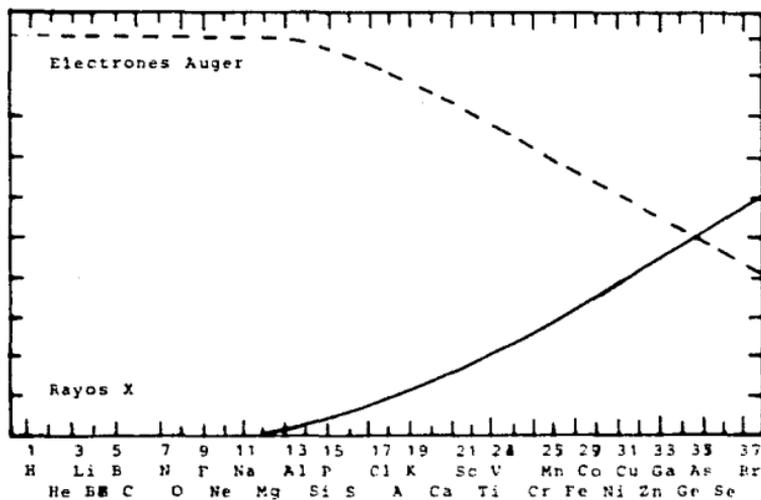


Fig. 6. A Rendimiento de emisión de electrones Auger y de fluorescencia de rayos X en función del número atómico, para un hueco electrónico situado en la capa K.

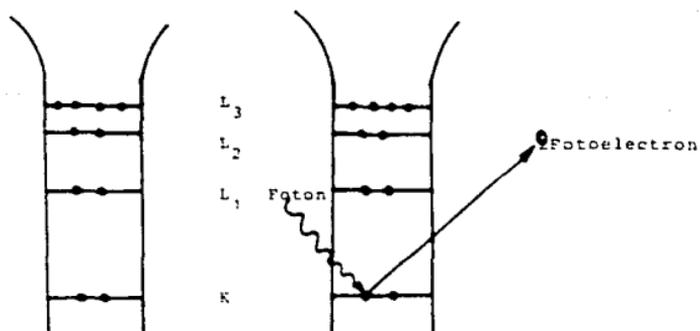


Fig. 7. A Diagrama de niveles de energía para la emisión de un fotoelectrón.

los rayos X de fluorescencia para huecos electrónicos de la - capa K, en función del número atómico. Puede verse que el proceso Auger es dominante hasta $Z = 35$ (As) y a partir de aquí, el rendimiento de los rayos X crece a expensas de la emisión de electrones Auger.

El hecho que la energía del electrón Auger es una cantidad fija, que depende exclusivamente del átomo que lo produce, unido a que el recorrido libre medio de los electrones Auger en el sólido es de unos pocos Angstroms ($10-20 \text{ \AA}$) para las - energías típicas de $100 - 3000 \text{ eV}$, es el que convierte a la - espectroscopía Auger en una técnica ideal para el estudio de las superficies sólidas.

PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES PARA ANALISIS QUIMICO (E.S.C.A.)

La figura 7-A representa el diagrama de niveles de energía electrónica de un sólido, que ilustra el mecanismo necesario para la emisión de fotoelectrones.

Al absorber un foton se tiene $h\nu = E_{KE} + E_{BE} + \phi$ donde:
 $h\nu$ = energía del foton
 E_{KE} = energía cinética del electrón
 E_{BE} = energía de enlace del electrón
 ϕ = función trabajo.

La energía del foton es 1253.7 eV y 1486.7 eV , respectivamente para Mg y Ar como fuentes de rayos X más utilizadas.

Dado que la energía de enlace del fotoelectrón en la - transición es única, puede utilizarse para identificar elementos específicos.

I N S T R U M E N T A C I O N

Ya que tanto la espectroscopía AES, como la XPS, son técnicas sensibles a la superficie, las experiencias deben realizarse en un ambiente inerte, que no altere la superficie. Este ambiente se logra con los sistemas ultra-alto vacío.

Consiste fundamentalmente de:

- Cámara de experimentación, por lo general de acero inoxidable.
- Equipo de bombeo, capaz de alcanzar 10^{-10} torr, después de cerrar al sistema.
- Sistema de limpieza de la muestra.

Al poder prolongar un experimento durante varias horas, incluso con vacíos iguales o mayores de 10^{-10} torr, la muestra acaba contaminándose. Asimismo, la muestra una vez preparada, en su transporte y manipulación se contamina grandemente, como lo demuestra el espectro Auger correspondiente. La limpieza es pues fundamental en este punto, ya que de lo contrario, muchos picos importantes quedan solapados y anulados por los producidos por las impurezas presentes, principalmente C, N, S, etc.

El sistema de limpieza consta habitualmente de un cañón de electrones con el que se bombardea la muestra, tras haber introducido en el sistema un gas inerte (Ar generalmente) a una presión de 10^{-5} torr, aproximadamente. Los átomos de Ar se ionizan por el impacto con los electrones y son estos iones Ar^+ , con energías desde 100 eV, hasta varios KeV, los que acelerados hacia la superficie arrancan, por impacto, átomos en profundidad, a una velocidad que puede variar alrededor de unos 100 Å por minuto en función de su energía y de la intensidad. Este bombardeo iónico, causante de la limpieza de la muestra, se denomina pulverización catódica (sputtering), alternándose este proceso, con tratamientos térmicos que ayudan a reconstruir cristalográficamente la muestra después del

bombardamiento. La limpieza completa puede incluir varios ciclos de bombardamiento-tratamiento térmico.

Análisis de gas residual.

Este control se realiza mediante un espectrómetro de masa de tipo cuadrupolo, el cual analiza una muestra de gas en términos de la masa atómica de cada uno de sus componentes.

El espectrómetro de masas opera ionizando las moléculas del gas a analizar, separando posteriormente los iones seleccionados los cuales son detectados por un fotomultiplicador.

710 21/5/21

TABLA -I-
TECNICAS DE ANALISIS DE SUPERFICIE.

Técnica	Siglas.	Energía de Incidencia	Partícula emitida.	Substrato	Penetración	Información Obtenida.
Difracción de electrones de baja energía elástico.	E L E E D	15-200 eV	los mismos electrones incidentes.	Cristal simple del metal. Aislador o semiconductores, la capa adsorbida en la superficie.	0-100 Å Por abajo de la superficie.	Simetría de las estructuras de la capa de la superficie y en las capas adsorbidas. Vibraciones de los átomos superficiales.
Difracción de electrones de baja energía inelástico.	I L E E D	1-100 eV	los mismos electrones incidentes.	Cristal simple o policristales metálicos. Cristal simple semiconductor, la capa adsorbida en la superficie.	0-10 Å por abajo de la superficie.	Frecuencia de vibración o moléculas superficiales.
Difracción de electrones de alta energía de reflexión.	R H E E D	20-100 keV	los mismos electrones incidentes	Policristales o cristal simple metálico, capa adsorbida en la superficie.	0-10 Å por abajo de la superficie.	Simetría y espaciamentos atómicos laterales del ordenamiento estructural en la superficie del sustrato o en la capa adsorbida.
Microscopio electrónico de barrido.	S E M	1-60 keV	Electrones secundarios	Casi todos los objetos pueden ser usados.	50-100 Å por abajo de la superficie.	Topografía de la superficie
Espectroscopia de ionización.	I.S.	150-300 eV	electrón reflejado	Policristalino o cristal simple metálico o semiconductor.	0-10 Å por abajo de la superficie.	Identificación de las especies adsorbidas en la superficie.
Descripción de electrones inducidos.	E.I.D.	20-1000 eV	Partícula neutra o ión de la capa adsorbida.	Policristal o cristal simple del sustrato con la capa adsorbida.	Capa de la superficie solamente.	Especies quimisorbidas y físico adsorbidas; cinética de los procesos de adsorción y desorción.
Espectroscopia de neutralización iónica.	I.N.S.	4-10 eV	Electrón.	Policristal o cristal simple metálico o capa adsorbida presente en la superficie.	Primera capa solamente.	Estados electrónicos de la primera capa.

TABLA -I-
(Continuación)

Técnica.	Siglas.	Energía de incidencia.	Partícula emitida.	Substrato.	Penetración	Información obtenida.
Microsonda electrónica.		500-40,000 eV	Rayos X.	Cristal simple o poli-cristales metálicos - u óxidos metálicos.	200-20,000 Å	Composición elemental de la capa de la superficie.
Espectroscopía de electrones Auger.	A.E.S.	100- 5,000 eV	electrón diferente al - electrón incidente.	Cristal simple o poli-cristales metálicos, semiconductores, la - capa adsorbida en la superficie.	0-10 Å	Composición elemental excepto para helio o hidrógeno.
Espectroscopía de electrones termográficos Auger.	S.A.E.S.	5-15 KeV	electrón diferente al elec-trón inci-dente.	Policristales o cristal simple metálico. Semiconductores, la - capa adsorbida en la superficie.	10 Å	Composición elemental bidimensional detecta la presencia de impurezas e informa sobre la - impureza.
Espectroscopía de masa del - ión secundario.	S.I.H.S.	100-100 000 eV	ión expul-sado de - la super-ficie.	Policristales o cristal simple metálico - semiconductor o aislante.	Primera capa expuesta al momento en - particular.	Composición aproximada en función de la profundidad.
Microsonda iónica.		10 KeV	ión expul-sado del - sustrato - de la su-perficie.	Policristales o cristales simples metálicos, aislante o semi-conductores.	Primera capa al momento - en particu-lar.	Composición elemental aproxima-da en función de la profundidad.
Espectroscopía electrónica para análisis químico.	E.S.C.A.	1-10 KeV	electrón	Casi todos los materia-les sólidos. Algunos líquidos sobre enfriados y gases.	5-20 Å por abajo de la su-perficie.	Composición elemental, estados electrónicos; enlaces químicos.
Espectroscopía fotoelectrónica UV.	U.P.S.	4-40 eV	electrón.	Policristales o cristales simple metálicos. Semiconductores, aisladores; capa adsorbida presente en la superfi-cie.	0-30 Å	función de trabajo; Simetría de los orbitales de las moléculas adsorbidas; estados electrónicos de la - superficie y de la capa adsorbida. %

TABLA -1-
(Continuación)

Técnica.	Siglas.	Energía de incidencia.	Partícula emitida.	Substrato.	Penetración	Información Obtenida.
Espectrometría de barrido iónico.	I.S.S	25-50 000 eV	las mismas partículas incidentes.	Policristales, cristal simple metálico, capa adsorbida presente en la superficie.	Primera capa expuesta en un momento en particular.	Composición elemental. Perfil semicuantitativo del contorno. Localización de átomos adsorbidos.
Barrido inverso de Rutherford.	R.B.S	1-4 MeV	las mismas partículas incidentes.	Policristales o cristales simples metálicos. Semiconductor.	0-10 000 Å	Composición cuantitativa elemental; orientación cristalina; estequiometría de la superficie.
Composición superficial por análisis de ión neutral y radiación compacta.	SCANHR	10-4000 eV	emisión de partículas neutras excitadas o ión.	Policristales metálicos o semiconductores mezcla de sólidos y minerales, algunos líquidos.	Primera capa expuesta en un momento en particular.	Composición elemental de la capa de la superficie.
Espectroscopia incandescente de descarga de masa.	GD MS	500 eV	emisión de partículas neutras de superficie ionizada.	Policristales blancos.	0-10 000 Å	Composición elemental en función de la profundidad.

TABLA -II-

Técnica	Modo de Operación	Tipo de Señal	Aplicaciones	Limitaciones
Espectroscopía interna de reflexión.	Electrodo óptico transparente incorporado a la celda; luz incidente que pasa entre el electrodo hasta sondear la región.	El haz de luz total reflejada por cambios en la reflectividad de la interfase; un monitor $\Delta R/R$ contra longitud de onda o ángulo de incidencia; la profundidad de penetración es aproximadamente 1000 \AA^*	Técnica muy sensitiva para el estudio de especies presentes en la interfase y en la capa de difusión; es también utilizado en estudios cinéticos y los mecanismos de las reacciones orgánicas electroquímicas.	La aplicación de esta técnica es limitada por el problema con el electrodo óptico transparente y es insuficiente el estudio experimental de las capas superficiales, fenómenos de adsorción, estructura de la doble capa, etc.
Espectroscopía de reflexión especular.	Requiere de electrodos a espejo, el haz incidente y reflejado pasa entre el electrodo hasta la interfase.	El haz reflejado totalmente es monitoreado; correlaciona los cambios ocurridos en la interfase con la región interfacial.	Técnica utilizada para el estudio óptico de las propiedades de la capa adsorbida. Película superficial, p.e. óxidos, también es aplicado a estudios cinéticos de los procesos de adsorción y de sorpción en la superficie del electrodo.	La limitación es el rango de la longitud de onda hasta la penetración del electrolito, la típica utilizada es de 2000 hasta $10,000 \text{ \AA}^*$. El electrodo a espejo es difícil prepararlo.
Electro-reflexión.	Requiere un electrodo a espejo, las propiedades ópticas del electrodo son modificadas por el campo eléctrico externo aplicado.	El haz reflejado total es atenuado por la región interfacial; la estructura característica causa una modulación en el espectro relativo a los procesos electrónicos que ocurren en la superficie.	Sondeo sensitivo para en la estructura de la banda semiconductor; también puede ser prolongado hasta los electrodos de metal y se aplica para electrocatalisis y electroadsorción.	El fenómeno todavía no es completamente comprendido y se cuestiona sobre el origen de la doble capa eléctrica o la superficie del electrodo.

TABLA -II-

Técnica.	Modo de Operación	Tipo de Señal	Aplicaciones	Limitaciones
Elipsometría.	Usa electrodos a espejo, luz polarizada sobre el electrodo.	La señal reflejada es polarización elíptica; cambios relativos en la fase y la amplitud pueden ser correlacionadas con la estructura superficial, el grosor de la película.	Técnica que tiene varias aplicaciones en los estudios de la película en la capa de óxido en platino, níquel y hierro. También detecta las capas de iones presentes en la superficie; la capacidad de determinación de la capa es solamente 0.2 Å de grosor.	Técnica experimental difícil no es cuantitativa para películas complicadas, análisis computacionales de datos son necesarios.
Espectroscopía de transmisión.	Es incorporado un electrodo óptico transparente en la celda; la transmisión de luz es entre la celda.	Espectro de absorción convencional.	Detección e identificación de intermedios o productos de procesos en el electrodo usado para el estudio cinético.	Limitación por la fabricación de electrodos ópticos transparentes; no específica hasta la región interfacial.
E.S.R. Espectroscopía Raman. Espectroscopía. IR y UV espectroscopía.	Estas técnicas emplean una celda electroquímica modificada; en algunas técnicas, las especies son generadas dentro del electrolito, el cual esta hecho para fluir entre las celdas IR o ESR.	Espectro convencional.	La técnica ESR, es utilizada el estudio de generación de especies radicales dentro de las reacciones electroorgánicas; algunos estudios de adsorción en electrodo dentro de la región no-Faradayca de potencia se utiliza en espectroscopía UV; detección e identificación de especies intermedias.	Aplicación a reacciones químicas homogéneas dentro de la capa de difusión y soluciones saturadas, no es bastante sensitivo para sondear reacciones en la superficie.

C A P I T U L O

- IX -

- BIBLIOGRAFIA -

- 1)- American Society for Metals - "Metals Handbook". Vol. 8 Metallography, Structures and phase diagrams. p., 390 (1973)
- 2)- Bockris, J.M. and Reddy, A.K.N - "Modern Electrochemistry and Introduction to Interdisciplinary Area". Vol. II. Plenum Publishing Co. New York
- 3)- Costa, J.M. - "Fundamentos de Electrónica". Ed., Alhambra Madrid (1981)
- 4)- Fontana, M.G. and Greene, N.D. - "Corrosión Engineering" Mc. Graw-Hill. New York (1983).
- 5)- Galvele, J.R. - "Corrosión". Organización de los Estados Americanos. Washington (1979).
- 6)- Genescá, J.LL. - "Curso Internacional de Corrosión". IMP, México (1986).
- 7)- Genescá, J.LL. - "Estudio del Comportamiento Anódico del Paladio en Disolución Acuosa" - Tesis de Doctorado. Barcelona (1980).
- 8)- Victory, L. - "Técnicas Potenciostáticas". Corrosión y Protección - Vol. 5,6. p. 371 (1974).
- 9)- West, J.M. - "Corrosion and Oxidation". Ellis Horwood - Publishers. New York (1980)

- Referencias Bibliográficas -

- 10)- Vetter, K.J. Electrochemical Kinetics, Academic, New York (1967).
- 11)- Schwabe, K. Proc. Third Int. Congress on Metal Corrosion Moscow 1966. Vol. I.
- 12)- Schönbein - Pogg. Ann. 37, 590 (1886)
M. Faraday - "Experimental Research in Electricity" London 1844. Vol. II.

- 13)- Evans, U.R. - "The Corrosion and Oxidation of Metals" Edward Arnold London 1960.
- 14)- Uhlig, H.H. - "Corrosion Handbook" John Wiley. New York. (1948).
- 15)- Kolotyrkin, Y.M. - Proc. Third Int. Congress on Met. Corrosion (2) Moscow (1966). Vol. I. p. 73.
- 16)- Foerster, F. - Elektrochemie Wässrige Lösungen. Leipzig 1922.
- 17)- Gilroy, D. Conway, B.E. - J. Phys. Chem. 69, 1259 - (1965)
- 18)- Edersbach. U., Schawe. K., Ritter K, - Electrochim - Acta 12, 927 (1967)
- 19)- Hoar, T.P. - Proc. Third Int. Congress on Met. Corrosion. Moscow (1966).- Vol. I. p. 88.
- 20)- Tomashov, N.D. - Proc. Third Int Congress on Met. Corrosion. Moscow (1966). Vol. I. p. 37.
- 21)- Mc. Rae, A. - Surface Sci. 1, 319 (1964)
- 22)- Young, F. - Acta Met 8, 117 (1960)
- 23)- Oudar J., Bemard J. - C.R. Acad. Sci. 250, 2191 (1960)
- 24)- Martius, V. - Canad. J. Physics 33, 466 (1955)
- 25)- Tomashov, N.D. - "Theory of Corrosion and Protection of Metals". Mac. Millan. New York (1967)
- 26)- Keddiam, M. - These. Paris (1968)
- 27)- Hoar T.P., Mears D.C., Rethwell G.P. - Corrosion Sci. 5, 279 (1965)
- 28)- Britton S.C., Evans V.R. - J. Chem. Soc. 1773 (1930)
- 29)- Butter J.A.V., Drever G., - Trans. Faraday Soc. 32, 427 (1936).