

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEPTIMO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

OXIDACION SUPERFICIAL DE LOS METALES

Y ALEACIONES

Dr. J. Bénard

FASCICULO I

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1971

PMM/A-76

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEPTIMO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

OXIDACION SUPERFICIAL DE LOS METALES

Y ALEACIONES

Dr. J. Bénard

FASCICULO I

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1971

El Profesor Dr. Jacques Bénard dictó esta materia de oxidación de metales y aleaciones dentro del marco del Séptimo Curso Panamericano de Metalurgia, entre el 24 de octubre y el 4 de noviembre del presente año.

Sus clases se caracterizaron por un enfoque novedoso y original y, por ello, hemos considerado conveniente publicar su contenido, tratando de reflejar de la manera más fiel sus ideas. Estas notas están confeccionadas en base a los apuntes de clase, tomadas por el Ing. D.I. Vassallo, e ilustraciones proporcionadas por el Dr. J. Bénard mismo.

Agradecemos la inestimable colaboración del Ing. D.I. Vassallo, como así también a todas las personas que han intervenido en la composición e impresión de esta publicación.

Lic E Zuzek

Coordinador

Noviembre 1971

OXIDACION SUPERFICIAL DE LOS METALES Y ALEACIONES

Dr. J. Bénard *

TEMARIO

- 1 Qué es la superficie de un metal?
 Esto según los resultados obtenidos con técnicas modernas.
- 2 Diferentes métodos de estudio.
- 3 Estudio de las primeras etapas de la interacción gas-metal (adsorción). Los metalurgistas han prestado hasta ahora poca atención a este fenómeno, pero se ha comprobado que la absorción puede modificar las propiedades superficiales y aún las propiedades masivas de los metales. Por ejemplo, puede influir sobre la fricción interna, sobre la difusión superficial y, en consecuencia, en los procesos tecnológicos de sinterización en las propiedades electrónicas de las superficies. Y esto es importante más que nada en los grandes aceleradores de partículas.
- 4 Segunda etapa de la interacción gas-metal. Formación de films delgados sobre la superficie del metal (óxidos, sulfuros, cloruros, etc.) Por delgado se entienden films de 10 a 1000 Å. Esta segunda etapa ha sido estudiada desde hace tiempo. Un fenómeno importante, sin embargo, es la nucleación superficial, sobre todo para el estudio de la reacción química metal-gas.
- 5 Tercera etapa. Formación de películas espesas, es decir desde 1000 Å hasta 1 cm. Esto corresponde a la corrosión común y catastrófica. De esta etapa se verá la formación de capas espesas y los problemas tecnológicos asociados a ellas tales como fisuras, tensiones en capas, etc.
- 6 Oxidación de aleaciones. En este punto se vuelve a ver todo lo anterior, ya que, para comprender lo que ocurre en aleaciones, es necesario tener claro qué pasa con metales lo más puros posible.

* Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Francia.

I QUE ES LA SUPERFICIE DE UN METAL

Los metales usuales pueden considerarse como apilamientos compactos o más o menos compactos de esferas.

El arreglo de los átomos de la superficie depende de la orientación cristalina de la misma (hkl), Figura 1.

Se verá en particular lo que se refiere a planos simples (111) (100) (110) en cristales f.c.c. Figura 1, (a, b, c).

La superficie (111) es muy estable. Metales cristalizados a partir del metal gaseoso presentan facetas (111) debido a que esta superficie tiene baja energía. La consecuencia importante de esto es que las superficies presentan una anisotropía; aún en los metales cúbicos.

La energía a la que se ha hecho referencia cuando se ha dicho que la superficie (111) tiene baja energía, es la energía libre superficial de Gibbs, ΔG

$$\Delta G_{sup} = \Delta G (hkl) \quad (1)$$

Esto se puede representar en un diagrama de polos (Figura 2). Este diagrama muestra que para ciertas orientaciones existe un mínimo de energía superficial.

Para el plano (110) (Figura 1. c) se ve que los átomos están alineados según ejes cuaternarios y que este plano es menos denso que el (111) (Figura 1. a) y el (100) (Figura 1. b). Como consecuencia el plano (110) presenta una fuerte anisotropía debido a la existencia de estos átomos alineados.

Superficies de índice complejo

Estas superficies presentan defectos periódicos (escalones) (Figura 3). Estos defectos, escalones, pueden ser simples o relativamente complejos. Las Figuras 4 a. y b. mostrarían el modelo de una superficie real pero idealizada, como se verá más adelante.

Bajo ciertas condiciones de ataque, las superficies metálicas muestran facetas. La Figura 5 muestra una micrografía electrónica de hierro. El grano no atacado corresponde a una superficie (110) de gran densidad atómica. Se ve, asimismo, una cara en la cual el facetado es complejo. La Figura 6 corresponde a la superficie de Ti.

La energía superficial γ es menor para los planos densos, tal como ya se dijo, y una superficie facetada en la cual las facetas sean planos de bajo índice, será, por consecuencia, más estable que la superficie de índice elevado equivalente (Figura 7). Sin embargo, la superficie facetada implica una mayor área que la de la superficie lisa. El que aparezcan o no facetas depende de que el producto de energía superficial por superficie sea mínimo. En los metales la diferencia de energía superficial γ entre las diferentes caras no es muy grande y esto es causa de que sólo bajo ciertas condiciones aparezcan facetas. Estas aparecen en los casos en que ocurre absorción selectiva, tal como se verá más adelante.

Se verá la relación entre reactividad química y superficies cristalinas. Supongamos un átomo disociado de oxígeno,



Al unirse al metal, esto producirá una disminución de la energía libre ΔG .

Ahora bien, este átomo extraño puede ocupar alguna de las dos posiciones indicadas en la Figura 8, una de ellas produce una disminución de energía ΔG_1 y la otra ΔG_2 . Se cumple que

$$\Delta G_2 < \Delta G_1 \quad (3)$$

Es decir las posiciones en rincones producen una mayor disminución de energía libre que las posiciones en terrazas; superficies con mayor número de rincones tendrán mayor afinidad por las moléculas gaseosas que superficies lisas y esto explica porqué la afinidad es función de (hkl). Cuando se habla de reactividad química no solamente se debe hacer alusión a las afinidades, sino que hay que considerar un factor cinético, ligado en especial a la energía de activación ΔH . La Figura 9 explica o muestra el estado inicial del átomo de gas disociado y el estado final del átomo pegado en la superficie y las variaciones de entalpía de activación ΔH y de energía libre. En la Figura 10 se han indicado las posiciones de los átomos en los diferentes puntos que aparecen en el diagrama de la Figura 9. Cuando se habla de reactividad química frecuentemente se confunden los dos términos de afinidad y de cinética.

Influencia de la anisotropía sobre la difusión superficial (en especial sobre la autodifusión)

En difusión masiva el coeficiente de difusión está dado por

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4)$$

Para la difusión superficial se puede definir del mismo modo un coeficiente de difusión. Sin embargo, en difusión superficial es difícil definir el concepto debido a que es difícil saber si los átomos han viajado verdaderamente por la superficie o a través de la fase gaseosa.

En la actualidad, se han llegado a medir coeficientes de autodifusión superficial en condiciones de atmósfera standard.

La energía de superficie tiene influencia en la autodifusión superficial debido a que ésta está relacionada a los defectos de la superficie y será, en consecuencia, función también de hkl. Figura 10 a. Esto es importante en sinterización, ya que en este proceso juega un papel relevante la difusión superficial.

También en catalizadores es esto muy importante, debido a que ellos no deben sinterizar.

Influencia de la anisotropía sobre el trabajo de extracción de electrones (Work function ϕ).

ϕ varía con (hkl). Las fases densas tienen un valor alto de ϕ y, en consecuencia, es difícil extraer electrones de ellas.

Cuando hay defectos en la superficie, tal como ocurre en una fase de alto índice, disminuye el valor de ϕ . Esto se puede comprobar en las micrografías obtenidas con microscopio a emisión de campo. En el cual se ve que la cara (111) emite menos que la (001).

Los metales reales o mejor las superficies reales, están esquematizadas en la Figura 11. En la cual se ve que la superficie propiamente dicha del metal presenta una zona deformada, en la cual se ven los escalones que corresponderían a la cara de índice elevado. Además, se ve que el metal está cubierto de un film de óxido y de una capa de suciedad por sobre la cual se encuentran las moléculas de la atmósfera.

II METODOS DE ESTUDIO DE SUPERFICIES EN MEDIO GASEOSO

Se verán sólo los métodos más útiles.

- | | | | |
|---|------------------|---|-----------------------|
| 1 | Microscopía | { | óptica
electrónica |
| | (método clásico) | | |

2 Microscopía a emisión de campo ("field emission") $\left\{ \begin{array}{l} \text{electrones} \\ \text{iones} \end{array} \right.$

El microscopio a emisión de campo a electrones figura según el principio indicado en la Figura 12. La focalización es mala y la imagen en consecuencia no tiene resolución. El microscopio a iones, Figura 13, tiene un poder resolvente mucho más elevado. El helio se ioniza al contacto con la punta metálica. Es acelerado en el campo eléctrico del instrumento y produce una imagen al chocar contra la pantalla fluorescente.

El método era prometedor pero no ha dado información cuantitativa y ésta es su principal limitación. Actualmente se asocia este instrumento a un espectrógrafo de masa y se pueden hacer estudios cuantitativos, midiendo la densidad de haz en diferentes direcciones.

En un principio fué utilizado en metales refractarios, pero actualmente se lo está usando en metales usuales, tales como Fe y Cu, sin embargo, los resultados son peores debido a la agitación térmica.

La Figura 14 muestra la imagen de un límite de grano obtenida por Cotrell.

3 Microscopía a emisión iónica secundaria

El aparato funciona según el principio esquematizado en la Figura 15. Los iones secundarios son función de la composición de la superficie, y son analizados con un espectrómetro de masa; lo que permite análisis cualitativo. Mediante una técnica de barrido se puede tener una carta de la distribución de los elementos en la superficie, de manera similar a la microsonda electrónica. Con esta técnica se analizan elementos pero no se pueden revelar estructuras cristalinas. Sin embargo, es muy útil porque permite el análisis isotópico y en consecuencia, el estudio mediante trazadores radiactivos. La Figura 16 muestra la imagen de una aleación Al-Mg-Si.

4 Espectroscopía de electrones Auger (electrones secundarios)

El principio del aparato se esquematiza en la Figura 17. Electrones emitidos y acelerados a valores entre 1500 y 5000 V, al chocar contra la superficie del metal, generan electrones secundarios los cuales son analizados mediante un espectroscopio de electrones, que permite, mediante grillas y filtros, separar la energía de los mismos. Esto permite detectar muy pequeñas cantidades de impurezas. Es el método más poderoso surgido en los últimos 5 años para este tipo de análisis. Los electrones secundarios son de unas centenas de volts, lo que los hace poco penetrantes (5,6 capas atómicas) y entre ellas, la contribución de las dos primeras capas es muy considerable.

Esto lo hace una técnica muy selectiva y con ello se pudo comprobar que una gran cantidad de trabajos que se consideraba habían sido realizados sobre superficies limpias, habían sido hechos en realidad sobre superficies contaminadas. En particular se ha podido comprobar que el carbono es una impureza muy frecuente; la figura 18 muestra los resultados del análisis de una probeta de titanio, cuya superficie se consideraba limpia. Se ven en ella las rayas características del carbono y del azufre.

La técnica es sumamente delicada y dificultosa. Puesto que para hacer un análisis cuantitativo es necesario tener superficies con impurezas standard. En el laboratorio del profesor Bénard se ha realizado ésto para el azufre, utilizando azufre radiactivo. La figura 19 muestra la curva de contraste del azufre para el níquel. Es necesario remarcar que se debe hacer una curva de contraste para cada par metal-impureza.

- 5 Difracción de electrones {electrones rápidos, 5-15 kV (método an-
tiguu)
electrones lentos

Electrones rápidos :

Esta técnica da información de muchas capas atómicas. Sobre todo en incidencia normal (100 capas atómicas). En incidencia rasante se puede afectar alrededor de 10 capas atómicas. En consecuencia, el método se hace más selectivo pero presenta el problema de la dificultad de poder medir con precisión el diámetro de los anillos. Figura 20.

Electrones lentos :

Los electrones son acelerados a potenciales del orden de 100 V y en consecuencia sólo penetran algunas capas atómicas. Germer a puesto a punto durante los 10 últimos años este método. Debido a la poca penetración de los electrones, se necesita trabajar en vacíos muy elevados 10^{-10} Torr; por otra parte, deben ser estrictamente monocromáticos. Como estos electrones no impresionan placas fotográficas ni pantallas fluorescentes, es necesario reaccelerarlos para poder detectarlos. En la Figura 21 se muestra un esquema del aparato; otro problema del equipo es un fondo continuo elevado. Es necesario filtrar para poder tener un haz monocromático, no solo antes sino después de la difracción. Todos estos problemas han sido actualmente resueltos debidamente. La técnica da información sobre la estructura de la superficie. Previo a las observaciones, las superficies se limpian con iones argón.

Las técnicas 4 y 5 son las técnicas de mayor utilidad.

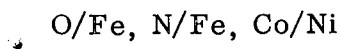
III PRIMERA ETAPA DE LA INTERACCION GAS-METAL: ADSORCION

Sólo se tratará en este capítulo de la adsorción química por oposición a la adsorción física. La diferencia entre ellas es la siguiente :

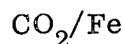
Se puede admitir que en la adsorción química hay un verdadero cambio o intercambio de electrones entre la superficie y el adsorbato y ésto conduce a una especie de compuestos iónicos en el caso de cambio (de cesión) y a un compuesto covalente en el caso de intercambio de electrones .

Desde el punto de vista energético hay variaciones de energía importantes . Hay energías de reacción importantes del orden del 10 a 100 Kcal/mol; y en este sentido son semejantes a las reacciones químicas comunes . En la adsorción física sólo hay puestas en juego fuerzas de polarización (Van der Wallas , por ejemplo), entre el adsorbato y la superficie . Estas fuerzas de polarización provienen de una deformación de la molécula o el átomo (del mismo tipo que las que unen moléculas en un líquido). Este tipo de adsorción involucra una energía de reacción pequeña (algunos Kcal/mol).

Ejemplo de adsorción química



Ejemplo de adsorción física



Nota :

Generalmente, en los libros los dos tipos de adsorción son presentados como fenómenos totalmente diferentes; lo cual no es correcto. Hay toda una serie de etapas intermedias entre adsorción química típica, tal como Co/Ni y una adsorción física típica tal como CO_2 /vidrio; ésto se puede comprobar examinando un gráfico que de los valores de energía de reacción para diferentes sistemas (Figura 22). Se ve que hay una escala continua de valores de energías de reacción. Esto no es sorprendente, si se tiene en cuenta que se trata de reacciones químicas, que sólo se diferencian de las reacciones químicas clásicas, en que se producen en dos direcciones. Será necesario tener en cuenta ésto luego para comprender discusiones posteriores.

Para los metalurgistas es más importante la adsorción química, por ejemplo de un metal con S, O o N.

Se ha hecho grandes progresos últimamente en el tema estudiando la adsorción química en condiciones de reversibilidad.

Para otros sistemas oxidantes se puede hacer el mismo tipo de experiencias, por ejemplo

$$\frac{PHCl}{PH_2} \text{ o } \frac{PH_2O}{PH_2} \quad (7)$$

para el Cl o para el O. Sin embargo, el estudio con O es más dificultoso debido a que no hay isótopo radioactivo para este tipo de estudio.

Los resultados de estas experiencias se expresan en un gráfico como el de la Figura 24. En el cual, en ordenadas, se dan los valores de por ciento de recubrimiento (coverage) y en abscisas, los valores del $\ln(PH_2S/PH_2)$. En esa Figura se indica el valor de punto singular, a la derecha del cual ocurre la reacción clásica tridimensional o reacción química y a la izquierda la adsorción química. Se observa que hay una meseta y un origen de reacción en líneas de puntos, debido a que las mediciones en esta zona se ven interferidas por la radiación cósmica. En consecuencia, presentan una cierta dispersión.

Técnicas experimentales

Estas técnicas fueron puestas a punto por Oudar. Las presiones a las cuales se trabaja son muy bajas, del orden de 10^{-3} a 10^{-8} Torr de sulfhídrico.

$$10^{-8} < PH_2S < 10^{-3} \quad (8)$$

El esquema del aparato se ve en la Figura 25. La muestra del tamaño de una estampilla monocristalina o policristalina se coloca dentro de un tubo, el cual a su vez va ubicado dentro de un horno. Existe otro horno generador de atmósfera en el cual se coloca un sulfuro metálico tal que, llevado a una temperatura dada, se descomponga dando una presión parcial de azufre deseada. Se hace circular hidrógeno lo más puro posible por el sistema; de esta manera el hidrógeno se satura en ácido sulfhídrico. Mediante este equipo se fija el valor de la abscisa del gráfico de la Figura 24. Las ordenadas se obtienen midiendo la radioactividad. Esto se hace afuera del horno en un aparato de geometría bien definida.

Podría preguntarse si al sacar la probeta del horno no se producen cambios en la superficie. En el caso en que el S no cubra completamente la superficie, el oxígeno del aire que se fija sobre la misma no cambia las medidas de radioactividad.

Antes de realizar las experiencias, es necesario limpiar la superfi-

cie cuidadosamente. Para el cobre esta operación no es difícil. En general, se elige metales que a alta temperatura no interactúen con hidrógeno. Y se limpian haciendo pasar este gas puro a alta temperatura. Se puede obtener puntos en la curva de la Figura 24, tanto cargando con azufre como descargando, debido a las condiciones de reversibilidad en que se realiza la operación.

Los resultados indican que la saturación corresponde a un recubrimiento de 2/3 de la superficie por átomos extraños. Esto puede calcularse, ya que se sabe el número de átomos de azufre, en base a los contejes radioactivos y se conoce también la dimensión del ión S^{--} . Hay que tener en cuenta que el diámetro iónico es menor que el diámetro del átomo de azufre.

Experiencias realizadas con Ni y Fe muestran resultados semejantes. Los resultados son generales aunque presentan pequeñas diferencias entre distintos metales.

Nota :

En las primeras experiencias la vida media relativamente corta del S^{35} presentaba problemas experimentales, ya que las medidas de actividad presentaban dispersión cuando el azufre envejecía. Actualmente se utiliza un método de anticoincidencia que elimina el fondo de radiación cósmica y que permite el uso del azufre por mucho más tiempo.

Nota :

Otro detalle experimental es el que tiene en cuenta la difusión de azufre hacia el interior del metal. Parte de las cuentas corresponden a la actividad de átomos que se han introducido dentro del metal. Para tener en cuenta la influencia de estos átomos, se realiza una corrección. Esta consiste en eliminar una muy pequeña cantidad de metal superficial por un pulido electrolítico muy breve y hacer medidas de la actividad. Los resultados se consignan en la Figura 26. Otra manera de controlar la difusión de átomos dentro del metal es acortando el tiempo necesario para la reacción de quimio-adsorción, ya que ésta es prácticamente instantánea mientras que la adsorción necesita cierto tiempo.

Mediante estas experiencias se puede medir :

- 1) Concentración de átomos en la etapa de saturación. Ya se vió que ésto corresponde a 2/3 de la superficie cubierta.

- 2) El valor de ΔG presenta la siguiente característica. Para cada porcentaje de recubrimiento hay un valor dado de ΔG , cosa que no ocurre para la reacción química masiva; en las cuales el valor de ΔG es único.

$$\Delta G = RT \ln \frac{PH_2S}{PH_2}$$

Cuando el porcentaje de recubrimiento es 100%, desaparece una variable del sistema, porque todos los átomos de cobre desaparecen de la superficie o no emergen a la superficie. No se puede hablar de ΔG si existiera una meseta. Pero si se tratara de una falsa meseta, tendría sentido hablar de ΔG . Por el momento se considerará que se trata de una meseta verdadera.

Los valores ΔG absolutos no tienen sentido, sino que es conveniente compararlos con los valores ΔG tridimensionados, Figura 27. Las capas adsorbidas, son mucho más estables para una dada condición que el sulfuro de cobre tridimensional.

Eso muestra que calentando en vacío no se podrá limpiar un metal, ya que la presión parcial del azufre es 10^{-18} Torr y ese grado de vacío no puede alcanzarse con las técnicas actuales.

- 3) Medida de las entalpías de reacción ΔH .

Se obtienen a partir de las fórmulas de Vant' Hoff. Es decir por el método isostérico.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (10)$$

Se necesita comparar isotermas a diferentes temperaturas para un mismo valor de porcentaje de recubrimiento, Figura 28. La determinación de ΔH no es tan importante como la de ΔG , que da valores de afinidad.

Otros resultados :

Estudio de sulfuro de plata en monocristales de diferente orientación. La Figura 29 muestra los resultados de las isotermas de adsorción para sulfuro de plata monocristalino que expone una cara (111). Se observa que el plateau es común para todas las temperaturas y que se trabaja a presiones parciales mayores, lo cual permite operar más cómodamente.

Nota :

La medición de un punto exige una semana. La Figura 30 muestra la forma de las curvas para planos (111) (100) (11). La Figura 31 muestra los valores de ΔH para diferentes porcentos de recubrimiento y para diferentes planos. Se ve que para los planos densos hay una constancia del valor de ΔH para diferentes valores de por ciento de recubrimiento, cosa que no ocurre para el plano (110).

Se puede considerar que hay dos tipos de isothermas esquematizadas en la Figura 32 y 33. Las isothermas del primer tipo presentan para un dado valor de P_{H_2S}/P_{H_2} una verdadera especie de condensación que se produce en un rango de presiones parciales muy reducidos, entre el punto B y A en la Figura 32. Entre estos dos puntos se puede admitir que hay un verdadero equilibrio entre dos fases. Con cierta prudencia se puede decir que una solución muy diluída de azufre en metal, punto B, compuesto rico en azufre, punto A, se encuentran en equilibrio. Si se pudiera ver al microscopio se debería observar algo como lo que aparece en la Figura 34. Se trataría de un verdadero fenómeno de crecimiento, el sistema sería invariante con dos fases (fases bidimensionales). Para fases rugosas el aumento de presión parcial de sulfhídrico llevaría a un llenado progresivo de los sitios, lo cual estaría descrito por un equilibrio monó variante. Todo esto aparecerá algo hipotético hasta la próxima lección.

Los valores de ΔH en función de porcentos de recubrimiento coinciden con lo visto anteriormente. Para superficies densas este valor de ΔH es constante, del mismo modo que lo es para un núcleo que crece. Para planos (110) el ΔH es variable, porque se está en un sistema monovariante.

Esto coloca la quimiadsorción dentro de un fenómeno fisicoquímico conocido. Antes se creía que se trataba de dos casos totalmente separados. En consecuencia, la forma de la isoterma es función de la rugosidad de la superficie y no solo del sistema metal-azufre. (Para una superficie real que tiene terrazas, la curva de adsorción estará compuesta por un espectro de las curvas que corresponden a los diferentes planos de las terrazas de la superficie.

Los trabajos de desarrollo matemático para obtener curvas de adsorción son, de acuerdo a esto, sin sentido debido a que no existe una superficie única que responda a una única ecuación matemática.

Si la superficie fuera perfecta no habría ningún tipo de tratamiento matemático que realizar, pues la curva sería la que aparece en la Figura 35.

El punto siguiente es el de la determinación de las isothermas de contenido conocido de imperfecciones extrínsecas tales como escalones, ángulos, rincones. Se hace referencia a la primer figura de la superficie real examinada. Para esto Mme. Cabane ha realizado experiencias, estudiando la influencia de los escalones sobre las isothermas.

Partió de una superficie (111) ideal y luego preparó superficies que tienen un ángulo α respecto a (111) Figura 36. Eso introduce escalones. El número de escalones depende del ángulo. El número de escalones aumenta en función del ángulo y haciendo variar el ángulo α de manera conocida se puede hacer variar el número de escalones por unidad de superficie.

Se ha hecho experiencias en la zona inicial de la isoterma donde el porcentaje de recubrimiento es pequeño. La figura 37 muestra los resultados. Trabajando siempre con la misma atmósfera PH_2S / PH_2 los resultados se presentan en la Figura 38, donde se ve que el porcentaje de recubrimiento aumenta con el ángulo α . Esto muestra como se puede pasar de un tipo de isoterma a otro., isotermas representadas en las Figuras 32 y 33.

Como conociendo el ángulo α , se conoce el número de escalones de la probeta y por otra parte se sabe cuantos átomos se han combinado en la superficie, se puede saber cuantos átomos se han combinado en cada escalón.

Para que haya concordancia con los resultados debe suponerse que en cada escalón hay más de una línea de átomos, Figura 39. Se recuerda que a bajas presiones no hay depósito de azufre en las terrazas, sino que todos los átomos de azufre van a parar a escalones.

En una isoterma se pueden reconocer tres regiones, Figura 43. La región 1, o cola de la isoterma, da información sobre los átomos que se fijan en los ángulos o defectos. En la región 3 se ve lo que sucede en las terrazas. En la región 2 los átomos ocupan las últimas plazas disponibles.

En la Figura 41 se esquematiza ésto. En las regiones 2 los átomos están poco adheridos porque tienen pocas uniones atómicas. La isoterma de Langmuir supone ninguna interacción lateral. Las isotermas que se han visto hasta ahora corresponden a casos en los cuales existe interacción. Esto hace que la forma de las curvas con interacción sean diferentes de las de Langmuir y aparecen esquematizadas en la Figura 42. Se verá más adelante a que se debe esta interacción lateral.

Lista de los sistemas estudiados

La mayor parte corresponde a sistemas azufre metal :

$Cu-S; Ag-S; Fe-S; Au-S; Ni-S; Pt-S$

Estos sistemas se han estudiado con técnicas radioactivas.

Nota :

El sistema platino-azufre tiene importancia en la catalisis industrial, ya que el azufre es un veneno. Pero, paradójicamente, es difícil de estudiar este sistema debido a la presencia de C. En ultra-alto vacío el Co se disocia catalíticamente en la superficie del Pt, la que se ensucia rápidamente con C y ésto da resultados difícilmente reproducibles. El empleo de la espectroscopía Auger muestra si las superficies están contaminadas o no. De este modo se pueden eliminar experiencias con superficies contaminadas. Sistemas: Cu-Cl, Cu-Br. Técnica radioactiva. Sistema: metal-oxígeno. Espectrometría Auger.

Estos sistemas presentan el problema de que no se puede sacar la probeta del horno de tratamiento.

Resultados para otros metales.- Las curvas isotermas para el sistema Au-S pueden verse en la Figura 43.

La Figura 44 muestra los resultados del sistema Ni-S. En un mismo gráfico se han representado las curvas para 900, 800 y 700°C. Solamente se representa la región 2. No se muestran las zonas 3 y 1 debido a la gran solubilidad del azufre en el níquel, que dificulta las medidas. Un análisis de este caso muestra que a 900°C la meseta es más larga que a 700°C. Esto permite concebir un sistema que, a diferencia de los vistos, carezca de mesetas. Para un tal sistema la curva sería la que representa la Figura 45. Esto significa que, para una presión parcial de reversibilidad de la verdadera reacción química coexistiría sulfuro de níquel tridimensional con una superficie solo parcialmente cubierta de adsorbato. Este sistema no ha sido observado experimentalmente pero no se puede decir a priori que no pueda existir.

Estructura de las capas adsorbidas

Fundamentalmente estos estudios se realizan con la técnica de difracción de electrones lentos. Hasta ahora no se comprendía muy bien porque sólo 2/3 partes de los sitios estaban ocupados por átomos extraños ni tampoco se sabía como se disponían estos átomos en la superficie.

Técnicas

Cuando se examina la superficie totalmente cubierta se puede hacer la adsorción en un equipo exterior al difractómetro. Pero para estudiar las etapas intermedias, es necesario estudiar dentro del difractómetro mismo. La técnica es sumamente delicada y consiste, a grandes rasgos, en lo siguiente: primeramente es necesario preparar una superficie virgen por pulido electrolítico, luego se eliminan impurezas con hidrógeno, ésto se realiza en el exterior del aparato. La probeta es luego introducida en el apa-

rato, en el recinto de ultra-alto vacío. Ya se vió que el ultra-alto vacío sólo es incapaz de limpiar la superficie; de que la disociación exige vacíos mayores que 10^{-10} Torr. En consecuencia, para la limpieza se utiliza bombardeo con iones argón. El problema es que de este modo se introduce argón en el metal, y es necesario calentar para eliminar ese argón. Pero al calentar, las impurezas del metal, suben a la superficie por difusión. Para eliminar estos inconvenientes se realiza un ciclado, es decir, se bombardea, se calienta y se repite la operación hasta obtener superficies bastante limpias. En caras de bajo índice, las superficies se limpian bastante bien, en otras superficies aparece facetado.

Una vez limpia la superficie, se realiza la introducción de azufre en la probeta. Para lo cual se introducen trazas de sulfhídrico en el recinto de ultra-alto vacío. Esto produce el recubrimiento de la superficie con átomos de azufre.

La adsorción se sigue por difracción de electrones y desde hace dos años por espectrometría Auger simultáneamente. Esto presenta la ventaja que no es necesario sacar la probeta para hacer contaje Geiger y se puede hacer una medición continua. Sin embargo, como desventaja se debe citar que nunca se está en condiciones de equilibrio termodinámico, ya que se conoce muy mal la temperatura de la superficie.

Nota :

La temperatura de la probeta puede medirse con termocuplas pero la de la superficie no se conoce bien pues hay moléculas frías que la golpean. Se puede, en cierta medida, obviar ésto introduciendo sulfhídrico, cerrando la entrada de gas y luego calentando la probeta. De este modo la superficie se pone en equilibrio. Sin embargo, los resultados no pueden superponerse perfectamente a los obtenidos por técnicas de equilibrio termodinámico.

Resultados :

Se verá el mecanismo general de evolución de las estructuras.

Primera etapa : Se supone que se parte de una superficie desnuda ideal, en la cual no hay defectos. Los átomos se colocan en sitios cristalográficos de máxima estabilidad del sustrato (para pequeñas presiones parciales del sulfhídrico, cola de la isoterma) Figura 46. Cuando se introduce un átomo de gran tamaño (S, por ejemplo), los sitios vecinos son sitios prohibidos. Se tiene así una distribución periódica en dos dimensiones que tiene igual sime-

tría que el sustrato.

Los diagramas de difracción dan, en consecuencia, diagramas de igual simetría (ternaria para (111)) pero cuando los átomos son grandes aparecen extra spots debido a periodicidades diferentes de sustrato y de adsorbato.

Cuando se aumentan las partes por millón de azufre o se calienta, se llega a la segunda etapa.

Segunda etapa : Esta está caracterizada porque los átomos extraños forman con los átomos del sustrato una nueva estructura de dos dimensiones. Esta etapa se llama de reconstrucción de la superficie. En la Figura 47 se ve que iones de cobre forman con los iones de azufre la monocapa superficial. Estos iones de cobre provienen de átomos de cobre del interior del metal. La Figura 48 muestra la estructura vista desde arriba. El dibujo no es arbitrario, sino que ha sido obtenido a partir de resultados de difracción de electrones. Estos resultados tienen una antigüedad de tres a cuatro años y se ve la simetría cuaternaria sobre el plano (100) pero los ejes aparecen rotados. En algunos casos hay estructuras completamente diferentes. La zona en que se observa la superficie reconstruida correspondería al punto A de un diagrama del gráfico de la Figura 32, caso en el que se consideraba un equilibrio bifásico. Para el plano (111) la Figura 49 muestra la distribución de los átomos. La Figura 49 muestra en elevación la misma estructura. La cota a la cual se encuentran los iones positivos y negativos no es conocida aunque este valor podría tener importancia sobre la función trabajo. El modelo que aparece en la Figura 49 necesita en realidad confirmación experimental. La Figura 50 muestra las etapas B y A de la Figura 32 en elevación.

Las dos etapas se producen en todos los (hkl) pero, si bien la primera etapa es similar para todas las caras, la segunda no lo es, y es en esta segunda etapa en que aparecen complicaciones en las caras menos compactas.

La Figura 50 b muestra las estructuras para las caras (110). Se ve allí que hay una modificación entre la segunda y tercera estructura. La segunda muestra un hexágono ligeramente alargado mientras que la tercera muestra una simetría hexagonal perfecta. La Figura 51 es un gráfico de la distancia entre iones de S en función de la concentración del azufre. En la primera etapa, la distancia es prácticamente constante. Al comienzo de la segunda etapa hay una variación brusca y luego una variación progresiva. Esta variación progresiva es la que muestra la diferencia de figuras entre la segunda y tercera.

Estos resultados permiten interpretar :

1) Saturación a $2/3$

El $1/3$ que falta corresponde a los sitios ocupados por los átomos metálicos que suben a la superficie.

Para todos los compuestos bidimensionales que se forman la proporción oscila alrededor de $2/3$ a $1/3$.

2) La atracción de los iones

Se vió que la atracción de los iones da isothermas diferentes de las de Langmuir. La Figura 52 muestra como los iones se atraen debido a la presencia del catión metálico.

Caso del hierro

Es un caso bastante complicado. En la segunda etapa del sulfuro de hierro tiene una malla monoclinica de dos dimensiones rotadas respecto a la del sustrato.

Hay una sucesión de sulfuros en el hierro (7 u 8 compuestos sucesivos) con tenor de S esencialmente el mismo, pero que existen para diferentes presiones parciales de S, en la Figura 53 se esquematiza las características de estos sulfuros. Se ve que a medida que aumenta el contenido de S, aumenta uno de los parámetros de la malla y el ángulo tiende a 90° .

La malla del último sulfuro conduce a un isomorfismo en dos dimensiones con el sulfuro de hierro tridimensional. Podría ser núcleo de un whisker que crecería normal al papel. Los metalurgistas, generalmente, han minimizado la influencia de estos fenómenos. Se verá sin embargo algunos de los fenómenos en los cuales tiene importancia la adsorción.

1. Influencia de las capas (especialmente a saturación) sobre la energía de superficie.

La adsorción produce una disminución considerable de la energía de superficie. Bajar la energía de superficie equivale a estabilizar dicha superficie.

Con la ecuación de Gibbs se puede calcular esta disminución. Experimentalmente se puede medir estos valores midiendo, Figura 54, el ángulo que forman entre sí los granos de metal.

Esto permite ver si existe adsorción selectiva para los diferentes granos. La Figura 55 muestra la isoterma de adsorción para dos superfi-

cies (hkl) y (h'k'l'). Para una dada composición de atmósfera, la superficie (hkl) estará limpia y no tendrá prácticamente adsorbato, mientras que la superficie (h'k'l') estará cubierta. El metal tenderá a desarrollar la cara en la que la adsorción es mayor puesto que ésta corresponde a una menor energía superficial. La Figura 56 esquematiza esto y muestra porqué la aparición de facetas no puede producirse sino cuando hay una adsorción selectiva de impurezas.

Moreau, estudiando el sistema Fe-Cr 18%, mostró también que la aparición de facetas depende de la adsorción selectiva, Figura 57, para una temperatura dada, por ejemplo 1200°C, para una presión parcial de $5 \cdot 10^{-12}$ Torr, en la cual se tiene una capa de óxido tridimensional sobre el metal. Por disminución de la presión se puede entrar en un dominio donde aparecen estriaciones y facetado, pero una disminución aún mayor de la presión parcial conduce a una superficie plana en la cual desaparecen las facetas. La Figura 58 esquematiza cómo en una superficie quimiadsorbida aumentan las diferencias de energía para los diferentes valores de (hkl).

Nota :

El efecto del vacío sobre la aparición del facetado debe tener en cuenta lo siguiente :

- 1) En vacío estático no se produce facetado. En vacío dinámico puede aparecer facetado.
- 2) Si la adsorción no es selectiva, tampoco hay facetado, Figura 59.

Las Figuras 60 y 60 (a) muestran para el hierro puro límites de macula y estriaciones en ambas caras de la misma. La Figura 60 (b) muestra que la Ag, en una atmósfera de oxígeno, da fácilmente estriaciones. Si se vuelve a calentar en atmósfera de nitrógeno, el oxígeno se desprende de la superficie y ésta vuelve a adquirir un aspecto plano.

En recristalización tiene importancia si la superficie aparece facetada o no. Esto se trató de emplear para obtener texturas en chapas de Fe-Si. Sin embargo, todos estos fenómenos ocurren en el campo de las bajas presiones, lo cual introduce dificultades tecnológicas considerables.

2. Influencia de la adsorción sobre la autodifusión superficial

En condiciones de adsorción la superficie del metal es extremadamente móvil. El coeficiente de difusión aumenta 10^2 a 10^3 veces. La Figura 61 muestra la soldadura que se produce entre dos esferas en contacto, como modelo de sinterización. Esta soldadura se debe en parte a difusión

superficial. En presencia de adsorción hay mayor velocidad de soldadura. Esto explica porqué el sinterizado es más rápido cuando hay impurezas en el gas (por ejemplo en el hidrógeno puro la sinterización es más lenta que cuando hay trazas de agua). Sin embargo, si la cantidad de impurezas es muy grande, se produce óxido y la velocidad de sinterización disminuye. Rhead, del laboratorio del Prof. Bénard, estudió la influencia de la atmósfera, presión parcial de $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ sobre la autodifusión del cobre. La Figura 62 muestra los resultados, y para una dada presión parcial de S, se produce un aumento considerable en el valor del coeficiente de difusión.

Se ha tratado de buscar de dónde proviene esta aceleración de los átomos sobre el metal que presenta adsorción.

La difusión es, en realidad, la posibilidad de desplazamiento de átomos sobre la monocapa, Figuras 63 y 64. En el caso de metal adsorbido los átomos viajarían más rápido debido a que la monocapa actuaría como una pantalla a la atracción y disminuiría la atracción entre el átomo que se desplaza y el metal masivo. Cuando la capa no es completa, los átomos serían atrapados por el metal desnudo. Esta es por el momento la explicación más plausible.

3. Influencia sobre la permeabilidad de la superficie a los gases

Cuando el metal está totalmente cubierto por una superficie quimiadsorbida, la adsorción de gas y su cinética aparecen muy retardadas. La capa adsorbida constituye una barrera a la permeabilidad de gases.

Gericke en Düsseldorf, estudió la penetración de nitrógeno en hierro. El nitrógeno muy puro en caliente, tiene una alta velocidad de penetración en el hierro. Pero si el nitrógeno tiene algunas partes por millón de agua, la velocidad de penetración disminuye mucho. También ha constatado que hay una discontinuidad en la cinética. Para presiones parciales variables de agua esa discontinuidad corresponde a la formación de la monocapa. Ahora bien, porqué la capa adsorbida constituye una barrera ?

Para disolver el nitrógeno en hierro es necesaria la disociación del nitrógeno



La inhibición parece producirse al nivel de esta reacción. En el metal completamente desnudo y limpio (cola de la isoterma) la disociación es fácil, es decir que un porcentaje relativamente alto de moléculas que golpean el metal, se disocian.

En presencia de una capa adsorbida la disociación es más fácil por-

que no hay átomos de hierro libres sino que solamente hay compuestos iónicos.

4. Influencia sobre la solubilidad en el metal de, por ejemplo S, O.

Lo visto anteriormente correspondía a la cinética de reacción. En este punto lo que interesa es la solubilidad. Si se hace una adsorción en una atmósfera tal que se llega a la meseta de la isoterma de adsorción se tiene una monocapa, pero probablemente haya también una monocapa en los límites de grano, ya que éstos son superficies: si hay dislocaciones, probablemente haya también átomos extraños en ellas, Figura 65.

Según la relación $P_{S/H_2}/P_{H_2}$ habrá equilibrio interior de concentración de solubilidad. Aún en el dominio de muy bajas presiones, en condiciones de metal brillante ya hay interacción entre impurezas y límites de grano.

Experiencias efectuadas con S* han permitido encontrar la existencia real de una interacción de S en el interior, a lo largo del límite de grano.

La formación de la monocapa interior tiene gran influencia sobre las condiciones de fragilidad intergranular, solamente observado con espectroscopía Auger.

Crecimiento de films delgados de óxido (sulfuros, etc.)

Esto corresponde al dominio de la verdadera reacción química. Lo visto hasta ahora corresponde al esquema de la Figura 66, es decir adsorción. Entramos ahora en el estudio de films tridimensionales, tales como aparecen esquematizados en la Figura 67. Sobre una primera capa de átomos extraños se forma una segunda, una tercera capa y así sucesivamente. Si el film es continuo y recubre toda la superficie, la edificación de capas sucesivas exige la difusión de átomos metálicos más o menos ionizados a través de la primera capa, la segunda capa, etc. o bien difusión antagónica de un ión de oxígeno a través de la capa ya formada.

El problema del crecimiento del film es, en esencia, el problema de transporte de iones de los dos tipos a través de la primera capa formada. Aquí aparecen factores nuevos, en especial la cinética del crecimiento del film que no jugaba un papel importante en la adsorción.

Hay muchos trabajos sobre cinética y crecimiento de capas delgadas. La Figura 68 muestra un gráfico: espesor de film en función de tiempo. Para bajas temperaturas estos gráficos son asintóticos. En estas experiencias es conveniente fijar el potencial químico de la atmósfera para controlar la velocidad de crecimiento de la capa. Para alta temperatura la curva no es

asintótica, sino que se puede representar por una ley parabólica. Hay que tener siempre en cuenta que bajas y altas temperaturas son valores relativos, por ejemplo en silicio, 800°C es una temperatura baja porque la difusión a través de la capa de óxido es lenta.

Las técnicas de estudio son varias. El espesor de film se puede seguir por métodos ópticos (elipsometría), por métodos gravimétricos, por métodos radioactivos. Para el caso del S el método radioactivo no es muy conveniente debido a que el S^{35} radioactivo es un emisor beta blando, en consecuencia no permite atravesar capas gruesas.

No se verá los tratamientos matemáticos. Estos pueden tener sentido como racionalización de experiencia tecnológica o para el estudio de sistemas muy simples. No tiene sentido tratar de hallar mecanismos de formación a través de fórmulas matemáticas.

Mecanismos

La capa de óxido puede cubrir uniformemente la superficie. Esto pasa, por ejemplo en los aceros inoxidable donde se forma Cr_2O_3 , H_2CrO_4 o sobre Zr donde se forman circonatos. Pero no es el único mecanismo. Desde hace poco se vió que el film puede desarrollarse por nucleación y crecimiento, lo cual es totalmente diferente de lo visto hasta ahora. Esto sólo aparece en condiciones tales que la temperatura sea relativamente alta y cuando la cinética de la reacción es frenada usando por ejemplo potenciales químicos débiles. La Figura 69 esquematiza lo que ocurre. Se produce la edificación del film en ciertos puntos. En lugar de expandirse la segunda capa por agregado de átomos extraños, éstos se apilan en un determinado punto de la misma. De este modo se forman núcleos que, cuando toman una cierta altura, comienzan a crecer lateralmente.

Se admite que este mecanismo ocurre cuando la difusión superficial del óxido o de las partículas que lo constituyen es importante.

Sería la consecuencia de un fenómeno de coalescencia de productos de reacción, de manera tal de disminuir la energía libre del sistema.

Se puede establecer una analogía con la capa de ácidos grasos sobre un líquido. En este sistema se constata, que una vez formada una monocapa, el exceso de moléculas de ácido graso se acumula formando gotas (Figura 70). Es decir, que no se forma una segunda capa distribuida uniformemente sobre la primera, sino que las moléculas de ácidos grasos se acumulan en gotas. En este caso la energía superficial tendería a reunir en gotas la materia en exceso.

Puede preguntarse ahora, porqué ocurre en algunos casos la formación de films continuos y en otros la formación de nucleación.

Hay que tener en cuenta que los sólidos no tienen la movilidad del líquido. A baja temperatura, la movilidad es muy baja. A alta temperatura, por el contrario, hay difusión superficial y es posible la coalescencia de los productos de reacción. La diferencia con el caso visto de ácidos grasos sobre un líquido, está en, que siendo los sólidos cristalinos, los núcleos tienen forma geométrica. La otra condición necesaria para observar el fenómeno, que es el empleo de bajas presiones parciales, es necesario porque a altas presiones la reacción es muy rápida y no se puede ver las etapas intermedias de aparición de los núcleos. En la Figura 71 se indica cuál es la zona en presiones de vapor en las cuales se debe trabajar. En la Figura 73 se observa núcleos de óxido de cromo sobre aleación Fe-Cr 51% formados a 1200°C.

Se trata de las experiencias realizadas por Moreau de las que ya se habló. En la Figura 72 se indica en que zonas del diagrama aparecen los núcleos de la figura anterior.

Variables que influyen en la nucleación

1. La nucleación depende de la presión ambiente. Figura 74.
2. Orientación cristalina. El número de núcleos depende de la orientación cristalina.

Se observan pocos núcleos en las superficies donde la difusión superficial es grande y pocos en aquellos en las cuales es pequeña. Esto está de acuerdo con la teoría expuesta. En la Figura 75 se muestra un gráfico, en el cual se da el número de núcleos por mm² en función de la presión parcial de O₂ para una temperatura de 550°C. La Figura 76 presenta los resultados de Bardolle hace 15 años atrás, en el cual se da el número de gérmenes o núcleos por mm² por 10⁻⁴ para caras de diferente orientación cristalina. La Figura 77 muestra como dos granos de orientación diferente presentan densidad de núcleos también diferentes. La Figura 78 muestra algo similar en el cual se nota que las orientaciones de los núcleos en las marcas son paralelas entre sí. La Figura 79 muestra una réplica de extracción en la cual se observa los núcleos de óxido de Cu obtenidos sobre una probeta de Cu a una presión parcial de O₂ de 10⁻⁴ Torr.

Nota :

Existe una discusión respecto de qué es lo que se encuentra entre los triángulos de la Figura 79. Según cree el Prof. Bénard se trataría de una monocapa reconstruida. La Figura 80 muestra las diferentes etapas de la reacción química entre un metal y otro elemento, tal como lo hemos visto anteriormente. Se ve una zona de metal desnudo; una zona que presenta una monocapa y una zona en la cual hay un compuesto tridimensional.

Al mismo tiempo se han indicado tres caminos posibles que puede seguir un átomo de metal de la superficie que se incorpora a la monocapa o al compuesto tridimensional.

Se ha hecho cálculos de las energías necesarias para el salto W_1 , W_2 o W_3 , el salto W_3 necesita poca energía, el átomo es muy móvil. El problema es si el átomo que se encuentra en W_3 va luego a W_1 o a W_2 . Es decir, si formará una capa adsorbida o un núcleo.

Influencia de la nucleación en la formación de capas pasivantes

Es evidente, que si hay nucleación de films discontinuos, estos films no serán protectores. Haciendo referencia a la pasivación con respecto de gases o corrosión seca, para muchas aleaciones el límite de resistencia a la corrosión es la temperatura a la cual se pasa del proceso de recubrimiento continuo al de nucleación.

En realidad, siempre habría nucleación, pero, cuando en el límite hay un gran número de núcleos, esto puede asimilarse a una capa continua. Cuando esto no ocurre, la nucleación llega a ser catastrófica para la protección. En la Figura 81 se muestra como se pasa, por un proceso de temperaturas crecientes, de una formación de capa (a partir de un gran número de núcleos) a una formación de núcleos discretos, que no protegen el metal. Para el caso del Ni y Cr la temperatura de aparición de núcleos discretos sería de 1300°C.

Esta temperatura crítica está relacionada a la temperatura a la cual se acelera o aumenta el coeficiente de difusión superficial D_s .

Para Fe Cr o Ni Cr (material usado en resistencias eléctricas) a 800°C hay muchos núcleos, pero a 1300°C se forman pocos núcleos.

Antes de la realización de estos trabajos, no se entendía el problema de la oxidación porque no se conocía qué es lo que sucedía en las primeras etapas. Esto muestra también porqué los tratamientos matemáticos de cinética de oxidación dan resultados poco reproducibles. En la Figura 82, se muestran las diferentes etapas de crecimiento de un film de óxido. En la primera zona de nucleación no hay una expresión analítica que coincida con las otras etapas de la curva. En la última zona de la curva comienza a aparecer problemas debido a las tensiones entre el metal y óxido. Una zona intermedia sería aquella que representaría el fenómeno en sus condiciones de mayor "pureza".

Los núcleos son siempre cristalinos. Se ha estudiado el óxido de tantalio Ta_2O_3 preparado en celdas electrolíticas. El óxido es "amorfo". Es decir, que se trata de una estructura cristalina mal definida.

Los núcleos cristalinos obtenidos sobre esa superficie presen-

tan una estructura cristalina bien definida (trabajo realizado por Vermilyea). Sin embargo, como ya se puntualizó anteriormente, no se sabe bien qué es lo que se encuentra recubriendo al metal entre los núcleos (Fig. 83). El Prof. Bénard considera que esto puede depender del sistema. Así, por ejemplo, sobre Ag se ha hecho muy buenos núcleos de óxido encontrándose éstos en el medio de una capa quimiadsorbida de óxido de Ag reconstruída.

Como corolario se puede decir que en realidad se conoce más de la adsorción que de la nucleación. Pese a ser los estudios del primer tema más reciente.

Crecimiento de capas espesas continuas (espesor de 1000 Å a algunos micrones)

Este es el dominio de la verdadera corrosión seca o reacción química a alta temperatura que provoca frecuentemente la destrucción del metal o aleación. Para entender este mecanismo, es necesario partir de un film delgado (situación vista precedentemente) continuo.

En la discusión se dejará de lado el fenómeno de nucleación (si lo hubo, al final se ha formado un film continuo, Figura 84). El problema consiste en saber si a partir de este film continuo, la reacción seguirá o no.

Pilling y Bedworth / 1923 / notaron que había dos tipos de films: 1) aquéllos que protegen el metal (simétricamente continuos) y 2) aquellos films discontinuos. No tuvieron en cuenta el problema de nucleación y crecimiento. Solo consideraron el volumen del óxido formado sobre el volumen de metal desaparecido

$$R = \frac{\text{VOLUMEN DEL OXIDO FORMADO}}{\text{VOLUMEN METAL DESAPARECIDO}} \quad (12)$$

Si R es mayor que 1 estamos en el primer caso, si R es menor que 1 no hay suficiente óxido para recubrir el metal, la capacidad discontinua y la reacción proseguirá. Figura 85.

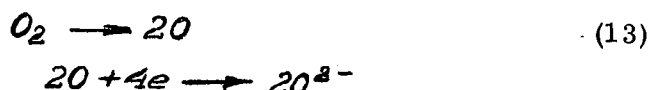
Según esto los metales se clasifican en : Alkalinos y alcalinos terreos para los cuales R es menor que 1. Para estos metales la formación de film no frena la reacción, estos metales tienen un volumen atómico grande y al ionizar, por formación del óxido, disminuye mucho su volumen, la situación está presentada en la figura 86. En todo momento el óxido se forma a la misma velocidad inicial lo cual está representado por una ley lineal.

Esto es correcto para capas espesas (no lo es para films delgados). Para la mayoría de los metales R es mayor que 1. (Cu, metales de transición) En estos metales el volumen atómico es pequeño y el óxido tiene un

volumen atómico mayor. La oxidación en estos metales sigue una ley parabólica, Figura 87.

La cinética está subordinada a la difusión de iones a través del film de óxido. Estudiar la cinética, es estudiar la difusión a través de los productos de reacción.

C. Wagner concibió el mecanismo de reacción esquematizado en la Figura 88. El O de la atmósfera, molecular, por choques con la superficie pasa a O atómico y a O iónico según



ésto solo ocurre para los choques eficaces; no siendo todos los choques eficaces. Hay una difusión de iones O^{2-} hacia el metal y una difusión de iones metálicos del interior del metal hacia la superficie. Hay un transporte de electrones, que aparecen al ionizarse el metal, desde la interfase metal-óxido hacia la superficie del óxido. Estos electrones son los adquiridos por el O para dar iones O^{2-} . Este modelo se inspiró en la pila electrolítica teniendo como diferencia con esta última que el transporte de electrones en lugar de hacerse por un conductor externo se haría a través del mismo electrolito (óxido). Wagner consideró que la difusión de cationes era mucho más importante que la de aniones.

Esto fué así considerado durante mucho tiempo. En efecto, si la difusión de cationes es la preponderante, la reacción ocurre en la superficie externa y por el contrario, la reacción ocurre en la interfase metal-óxido, si la difusión de aniones es la preponderante.

Para saber si la reacción se produce en consecuencia en A o en B (Figura 88), se necesita conocer la relación

$$\frac{D_{\text{catión}}}{D_{\text{anión}}} \quad (14)$$

La idea de Wagner de un transporte de aniones muy pequeño comparado con el transporte de cationes estaba teóricamente justificada, ya que el radio iónico del O^{2-} es mucho más grande que el del metal

$$r_{Fe^{2+}} \ll r_{O^{2-}} \quad (15)$$

N.F. Mott también trabajó sobre este problema y consideró que era mucho más fácil formar vacancias de cationes que de aniones. En efecto, en la red cristalina de óxidos puede no haber vacancias de cationes al mismo tiempo que la red de iones O^{2-} está completa (Figura 89). Para formarse una vacancia de catión, dos iones ferrosos deben dar dos vacancias

ión ferroso + 2 iones férricos tal como se ve en la Figura 89.

La presencia de vacancias de cationes está, en consecuencia, subordinada al cambio de valencia de los otros iones.

De allí que ésto pueda ocurrir en metales de transición. Como hay alto coeficiente de difusión cuando hay alto contenido de vacancias, la difusión será activa para aquellos metales que puedan sufrir fácilmente cambios de valencia. La hipótesis de Wagner y de Mott de una oxidación basada en un transporte preponderante de cationes, ha comenzado a ser revisada en los últimos 10 años. En efecto, se ha comprobado que la difusión de aniones en particular de O^{2-} es muy activa. Se ha tratado de conciliar ésto con la teoría de Mott. Se ha visto en primer lugar que en muchos óxidos hay vacancias de óxido y, en consecuencia, la hipótesis inicial no es totalmente correcta. Por otra parte se ha observado que en ciertos óxidos los iones O^{2-} parecen difundir en estado intersticial.

Quizás la dificultad de medir la difusión de O haya sido la causa, por la cual no se estimó su importancia en los mecanismos de oxidación. Se podría medir difusión de O por espectrometría de masa, pero este método no es muy preciso. Actualmente se usa un método puesto a punto por AMSEL (usado actualmente por Lacombe, Beranger) usando O^{17} , bombardeado por deuterones.

Para cierto dominio de energía hay una reacción de activación y se puede analizar la concentración en diferentes puntos de la probeta, teniendo en cuenta que el O^{16} es insensible a la reacción. El inconveniente de esta técnica es que necesita un acelerador de deuterones, en la Figura 90 se esquematiza la difusión de O. Un tercer mecanismo de difusión de los iones O^{2-} es a través de los límites de grano. En estas condiciones la difusión del anión puede ser más rápida que la del catión (Cabané) Figura 91.

Estos mecanismos tienen importancia en el sinterizado de óxidos (UO_2 , alúmina, ZrO_2) y juegan un rol importante en la soldadura de óxidos. Todos estos conceptos expuestos para oxidación, tienen vigencia para cloruración, fluoruración y sulfuración. Teniendo en cuenta lo visto anteriormente, los metales (no aleaciones) pueden dividirse en oxidables e inoxidables.

Para que un metal sea inoxidable es necesario que la capa de óxido (sulfuro, cloruro, etc.) sea continua, pero además que la difusión en la capa de óxido sea pequeña (a la temperatura de utilización).

Estos metales darán óxidos sin vacancias. Esto significa que para ellos la energía de formación de vacancias es muy grande. Por otra parte, para que haya vacancias, se necesita como se explicó, que se produzca un cambio de valencias sin gran consumo de energía. Resumiendo entonces, para que no se oxide, un metal necesita que su cambio de valencia vaya a-

compañado por un gran consumo de energía. El Si, el Cr, el Al son metales poco oxidables. Sin embargo, esos metales tienen gran afinidad por el O. El Si es un elemento de valencia fija; no se puede crear vacancias cristalográficas si el film es protector (en H_2 muy puro se tiene SiO que es volátil y en ese caso hay una evaporación de Si, pero sólo para medios muy reductores).

Para el Cr_2O_3 pasa lo mismo, ya que se trata de un óxido muy estable. En solución, el Cr puede cambiar de valencia, pero a alta temperatura, la valencia 3 del Cr es estable. Para el Al pasa lo mismo. Para el Ni y el Co, que se usan como metales refractarios, la resistencia no es tan buena como para los metales ya vistos.

Para el Ni la valencia 2 es la estable a alta temperatura; hay una valencia 3+, pero más inestable. Para el Co la situación depende de la temperatura a la cual se trabaja. En resumen, corresponden a metales intermedios.

Los metales que cambian fácilmente de valencia Fe, Cu, Mo, W, etc., tienen baja resistencia a la oxidación. En el caso del molibdeno y tungsteno hay que entrar a considerar otro factor que es el de su refractariedad.

Volviendo a la energía necesaria para crear una vacancia, para crear vacancias la Figura 92 grafica los valores de ΔG en función de la relación metal/O para diferentes metales. Obsérvese que las curvas no son simétricas teniendo en cuenta que es necesaria mayor energía para formar una vacancia de anión que una vacancia de catión.

Los metales difícilmente oxidables, caso del Al, necesitan mucha energía para formar vacancias: el radio de curvatura en el mínimo es pequeño.

La inversa ocurre para el hierro. Esto permite hacer tablas de clasificación de metales.

Transporte de electrones

Hasta ahora se ha considerado que lo que determina la velocidad de crecimiento del óxido es la difusión de iones. Los electrones difundirían mucho más rápido y, en consecuencia, no serían el factor que determina la velocidad del proceso. Esto es totalmente cierto a temperaturas bajas (por ejemplo film de alúmina de 150 Å en Al, a temperatura ambiente). A temperaturas bajas el Al, por ejemplo a temperatura ambiente, forma espontáneamente en un tiempo muy breve una película de alúmina de aproximadamente 150 Å de espesor.

Ahora bien, el coeficiente de difusión a esta temperatura es tan bajo

que en realidad no debería formarse una película tan gruesa. Las razones por la cual esto ocurre están en discusión, pensándose que los electrones juegan un papel, quizás por formación de la existencia de un campo eléctrico (Figura 93). Habría adsorción de O en la superficie exterior, el cual formaría un campo, que provocaría una aceleración del transporte de iones y el movimiento de electrones (Cabrera y Mott). El campo disminuiría al crecer el espesor del film. Este campo no ha sido demostrado experimentalmente. Bénard no cree que el transporte de electrones juegue un papel importante.

Estructura

La estructura, como por ejemplo tamaño de grano, tiene influencia sobre los resultados. La deformación no la tiene, ya que a alta temperatura ella desaparece por recocido. Sin embargo en una primera etapa se producen simultáneamente la formación de la capa de óxido y el recocido. Esto modifica la cinética respecto de metales que estaban previamente totalmente recocidos.

Para tener resultados reproducibles en experiencias cuidadosas es necesario recocer el metal previamente en atmósfera neutra o en vacío, para estar en estado de equilibrio.

Aleación de metales A + B

Nota:

Por aleaciones se entienden soluciones sólidas.

I Caso en que uno sólo de los constituyentes se oxida

Se trabaja en condiciones termodinámicas tales que sólo se oxida uno de los metales de la aleación, generalmente se trabaja con atmósferas mezclas de agua e hidrógeno.

En la Figura 94 se indica la presión parcial de hidrógeno necesaria para oxidar solamente a uno de los metales. Esta presión debe ser intermedia entre las presiones para las cuales se pasa de absorción a reacción química para cada uno de los metales. En este caso sólo se oxida el metal A y se forma AO.

I.a El elemento minoritario es el único que se oxida (caso inverso al anterior)

Sólo se formará un óxido: OB.

Primer mecanismo: Oxidación interna de B

En la Figura 95 se esquematiza el proceso. El oxígeno difunde al interior de la aleación y oxida a B. Esta oxidación empobrece a la aleación en componente B. Este empobrecimiento puede llevar a una eliminación total de B. El mecanismo por el cual se produce esta oxidación es por nucleación y crecimiento.

Este mecanismo aparece en aleaciones donde los dos constituyentes tienen una gran diferencia de afinidad con el oxígeno (en particular aleaciones de plata, por ejemplo Ag-Si, Ag-Cu). En estos casos el Si y el Cu serían los metales B.

Segundo mecanismo: BO se forma exclusivamente en la superficie, Figura 96. Hay un desplazamiento de átomos del interior de la aleación de la especie B hacia la superficie para "hacerse oxidar".

En el caso 1 no hay protección, en el segundo mecanismo hay protección, si el film es impermeable a la difusión.

En el caso Fe-5% Cr ocurre esto último. El Cr "sube" a la superficie para oxidarse. Qué es lo que decide que ocurra el primer o segundo caso? En el primer caso el oxígeno difunde en profundidad hacia el interior de la aleación; en el segundo, es el metal el que se desplaza hacia la superficie de la aleación. Lo que decide uno u otro es la relación de coeficientes de difusión,

$$R = \left| \frac{D_O}{D_{Me}} \right|_{\text{aleación}} \quad (16)$$

Si R es muy grande, tenemos oxidación interna. Se puede pasar de un caso a otro para un mismo sistema MO, modificando la temperatura, ya que esto varía R; por ejemplo, para la aleación hierro-cromo a 800°C en atmósfera de aire o aún de oxígeno puro se tiene una capa protectora debido a que a esa temperatura la difusión de oxígeno en la aleación es débil; pero a 1300°C comienza a difundir el oxígeno en el metal (por difusión de límite de grano) y se tiene oxidación interna, Figura 97. En aleaciones hierro-cromo que han sido sobrecalentadas a temperaturas superiores a 1300°C se observa la presencia de óxido de Cr como en el interior del metal, generalmente asociado a límites de grano. Lo que muestra que el oxígeno difunde por este mecanismo. En monocristales es difícil ver aparecer oxidación interna debido a que no hay difusión intergranular. Para policristales el fenómeno aparece a temperaturas más bajas y más rápidamente.

Se ha tratado de usar la oxidación interna para producir endurecimiento estructural. Los resultados no han sido satisfactorios ya que se necesita una gran dispersión de partículas, cosa que no ha sido posible conse-

guir. Hay una referencia a la diferencia entre el estudio en condiciones de potenciales controlados y de oxidación al aire. Se dice que en la oxidación al aire hay razones dinámicas que dan el mismo resultado que el estudio de potenciales controlados.

Como ejemplo de oxidación interna en el comportamiento de aleaciones de uso tecnológico, citaremos el caso de las aleaciones de plata-cobre que se usan para contactos eléctricos. La plata es muy blanda y, para aumentar su resistencia mecánica, se la alea con cobre. Cuando los contactos eléctricos se calientan, se produce una oxidación selectiva del cobre, esto empobrece a la aleación en cobre, empobrecimiento que puede llegar a ser total. La adición de cobre no habría mejorado las propiedades mecánicas de la aleación.

También se usa la plata en las pilas de combustión. Si la plata tiene cobre aparece oxidación interna durante el proceso de sinterizado, lo cual crea problemas.

I.b El elemento mayoritario A es el único que se oxida

Desde el punto de vista termodinámico no hay diferencia con el caso anterior, pero la hay desde el punto de vista morfológico. En este caso B es inerte y queda disperso en el óxido AO, Figura 98.

Este caso se presenta en las aleaciones cobre (A)-oro (B) que se estudian en los fenómenos de orden-desorden. A veces se producen modificaciones de las propiedades superficiales debido a tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes. Hay que hacer notar que a diferencia del caso precedente no se produce una modificación de la aleación subyacente a la capa de óxido, Figura 98. En este mecanismo no se comprende muy bien cómo se produce la nucleación del metal B para dar origen a la fase metal B.

Otro caso posible dentro de esta clasificación es que el metal B sea desplazado al interior de la aleación, Figura 99. El metal B atraviesa la interfase metal-óxido y da lugar a una curva de concentración que se ve en la Figura 99. Las aleaciones Fe-Ni usadas, debido a sus propiedades magnéticas y elásticas (en relojería, aleaciones Invar, Elinvar), presentan este tipo de fenómeno y por ello han sido estudiadas. En la Figura 100 se esquematiza la formación de capas de óxido en la aleación oxidada.

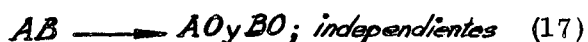
Si una lámina delgada de resorte, por ejemplo es recocida en una atmósfera oxidante y se produce oxidación superficial, la modificación de la composición química de la aleación produce una alteración inaceptable en la misma. Esta oxidación tampoco puede ser eliminada por un decapado, debido a la ya citada modificación de composición de la aleación subyacente.

Los tratamientos térmicos deben ser llevados a cabo en condiciones tales que no se produzca oxidación (atmósferas rigurosamente neutras). Para esta aleación la cinética no está regida por la difusión del hierro en el óxido sino por la del níquel. La cinética es totalmente diferente a la del caso precedente.

No se sabe en realidad porqué ocurre un caso u otro. Es posible imaginar que tengan influencia en ésto los fenómenos de nucleación. En un caso (sistema Cu-Au, por ejemplo) habría nucleación, en el otro no. No se ha visto para un mismo sistema el pasaje de un caso a otro.

II.a Oxidación simultánea

La aleación AB origina dos óxidos independientemente, fórmula 17



A este caso pertenecen los sistemas Cu-Si y Cu-Ni a presiones parciales de oxígeno elevadas (a presión parcial débil de oxígeno, se vió que el sistema Cu-Si presenta oxidación selectiva).

La estructura de la capa de óxido muestra núcleos de Cu_2O dispersos en óxido de níquel, para el caso de la aleación binaria rica en níquel. Para el caso de la aleación binaria rica en cobre se observa óxido de níquel disperso en Cu_2O .

Estos sistemas tienen muy baja resistencia a la oxidación, debido a que la capa es heterogénea. Para el Cu-Si se puede pasar del caso 1 al caso 2 y viceversa, de acuerdo a la presión parcial de la atmósfera. En consecuencia, no se puede decir que un sistema tiene tal o cual tipo de oxidación ya que ésto depende de las presiones parciales de oxígeno.

II.b La aleación AB origina un óxido mixto en solución sólida.

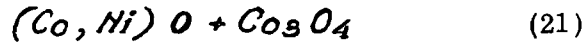
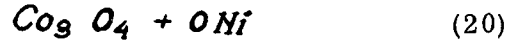
La fase óxido es monofásica. El sistema Ni-Co pertenece a este grupo, cuando la oxidación se produce a alta temperatura.



A baja temperatura no ocurre ésto, debido a que el Co da otro óxido



y se tendrá



A alta temperatura



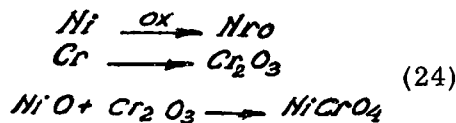
se disocia en



en la Figura 101 se esquematiza el fenómeno.

II.c La aleación AB origina óxido de composición fija, a diferencia del caso II.b en que se formaba una solución sólida

Ejemplo Ni-Cr (también vimos para este sistema que podía producirse una oxidación selectiva para bajas presiones de oxígeno). Para este sistema se produce

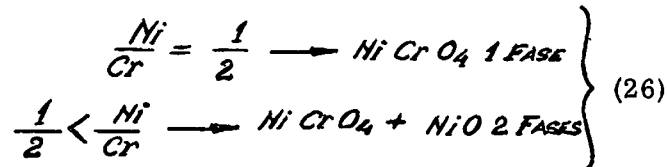


cromita de níquel (espinela), éste es el óxido protector de las aleaciones pasivantes.

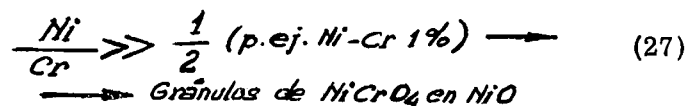
En el caso II.b habrá solución sólida de óxido para cualquier composición de la aleación; en el caso II.c sólo habrá este óxido para una dada composición de la aleación, que para el caso Ni-Cr corresponde a

$$\frac{Ni}{Cr} = 1/2 \quad (25)$$

Si no se cumple esta relación, se cae en aleaciones que dan óxidos multifásicos



Si hay poco níquel, en exceso, se podrá observar la presencia de NiO en medio de la fase cromita. Si hay mucho níquel,



por ejemplo, aleaciones de Níquel con 1% de Cr, se observarán gránulos de

NiCr_2O_4 dentro de la fase Ni-O.

Caso de las aleaciones inoxidables tipo 18-8

El problema se puede tratar como el caso de una aleación Fe-Cr, ya que el Ni desde el punto de vista de la oxidación juega el papel de metal noble y sólo se emplea para mantener la estructura austenítica.

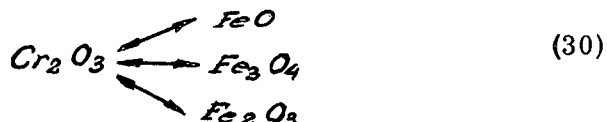
A presiones de oxígeno elevadas, el sistema Fe-Cr presenta oxidación simultánea. La oxidación del Fe originará



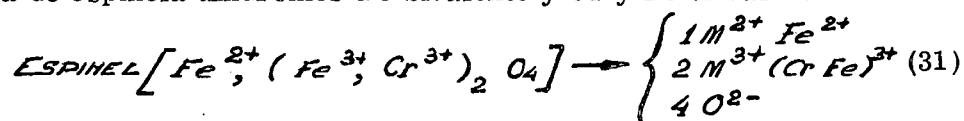
El Cr sólo origina Cr_2O_3



Es necesario estudiar la interacción entre



La Figura 102 esquematiza el fenómeno. En la capa externa del sesquióxido romboédrico, Fe y Cr intercambian lugares en la red. En la capa de espinela tendremos Fe bivalente y Cr y Fe trivalente



En la capa de óxido ferroso no habrá Cr (ya que es trivalente) y sólo habrá óxido de hierro. Sin embargo, en esta capa se encuentran también pequeños gránulos de espinel. En el metal hay Cr y Fe en solución sólida, pero se observan gránulos de óxido, debido a un mecanismo de oxidación interna. Estos granos son los que luego quedan embebidos en la capa de MO, al descender el límite de la interfase M-MO.

También podría ser que originariamente se trataba de gránulos de Cr_2O_3 que luego se transformaron en espinel al quedar embebidos en la fase MO (ésto sería fácilmente detectable mediante microsonda).

Nota:

El fenómeno, como se ve, es extremadamente complejo. Sin embargo, se podrían hacer estudios autorradiográficos utilizando Cr y O radioactivos.

Propiedades mecánicas de los óxidos

Los óxidos tienen propiedades plásticas y coeficientes de dilatación diferentes de los del metal. El problema más importante se presenta, en consecuencia, en la interfase metal-óxido, ya que ahí radican las mayores diferencias de propiedades mecánicas.

Sin embargo, el problema no es muy grave, en condiciones isotérmicas, sobre todo a temperaturas elevadas, debido a la plasticidad de los óxidos (a 800 o 1000°C en condiciones isotérmicas) las tensiones se relajan por deformación plástica. El problema aparece cuando la temperatura varía. Es por ésto que, para la aplicación tecnológica, es importante conocer no solamente las propiedades de oxidación de las aleaciones, sino también el comportamiento mecánico de los óxidos en condiciones no isotérmicas.

Hay aleaciones que tienen buenas curvas de oxidación en condiciones isotérmicas, pero que por choque térmico dan un diagrama de aumento de peso en función del tiempo como el esquematizado en la Figura 103. Cada vez que se produce un enfriamiento o una variación de temperatura la velocidad de formación del óxido es la misma que al comienzo de la oxidación. Esto ocurre, por ejemplo con las aleaciones 18/8 en el límite de la resistencia mecánica.

Las aleaciones resistentes a alta temperatura deben ser ensayadas a oxidación seca y cicladas periódicamente. Es decir, sometidas a ensayos que alternen tratamientos isotérmicos interrumpidos por cambios de temperatura y esfuerzos mecánicos.

Para entender estos fenómenos, se están comenzando a realizar actualmente estudios sobre comportamiento plástico de óxidos, los cuales sirven, además, para la fabricación de materiales refractarios. Las Figuras siguientes muestran las estructuras que se observan en la oxidación de aleaciones.

La Figura 104 corresponde a óxidos formados sobre una aleación Fe-Cr. Se ven cristales de espinela embebidos en una matriz de óxido ferroso. Se observa que los gránulos de espinela son más pequeños cerca de la superficie de la capa de óxido. Algunos autores consideran que estos gránulos se producirían durante el enfriamiento, como consecuencia de un fenómeno de precipitación a partir de una solución sobresaturada, tal como se ve en el diagrama de equilibrio de la Figura 105. La Figura 106 es un ejemplo de la anisotropía de la cinética de oxidación. La Figura 107 muestra la adsorción intergranular. En ella se observa la aparición de óxido en el límite de grano. Esto obliga a reflexionar, que la concentración química global de oxígeno o de azufre en una aleación puede no tener significado, debido al aumento de concentración que se produce precisamente en los límites de grano.

Consideraciones generales :

En materia de oxidación es necesario tener cuidado con los conceptos considerados clásicos, los cuales corresponden en muchas oportunidades a conceptos copiados y transmitidos.

Es necesario examinar el problema con gran espíritu crítico. En los estudios realizados sobre capas espesas no hay que olvidar que, además de los problemas de índole teórica, como distribución de iones, difusión de electrones, etc. hay detalles experimentales que a veces tienen importancia capital; tales como la influencia de las vibraciones de los equipos de experimentación sobre las velocidades de crecimiento de óxidos (puertas que producen vibraciones al cerrarse).

Resumiendo :

- 1 / En el tema de adsorción el estudio en condiciones de potenciales de oxidación bien controlados de las isotermas de reacción, son un avance importante en la comprensión de estos fenómenos.
- 2 / Los fenómenos de nucleación también son importantes y son un fenómeno relativamente nuevo.
- 3 / La sistemática de oxidación de aleaciones permite aclarar un poco la complejidad de los fenómenos que ocurren en las aleaciones tecnológicas.