

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

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA

(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION ANIONICA EN EL COMPORTAMIENTO
ANODICO DE METALES - PARTE I

I. L. ALANIS y J. R. GALVELE

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1972

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

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA

(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION ANIONICA EN EL COMPORTAMIENTO
ANODICO DE METALES - PARTE I

I.L. ALANIS y J.R. GALVELE

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1972

INTRODUCCION

Para un dado sistema metal-electrolito, el tipo de disolución anódica que presenta el metal está determinada por factores tales como el potencial de electrodo, la concentración del electrolito, la viscosidad, la agitación, la temperatura, etc., siendo quizá el potencial de electrodo del metal y la concentración aniónica del electrolito los factores más importantes. El tipo y concentración de los cationes presentes suele tener poca influencia sobre el comportamiento aniónico de un metal, salvo en aquellos casos en los que el catión produce variaciones en el pH de la solución o forma complejos estables con los productos de disolución del metal.

Al polarizar anódicamente un metal se observa que el mismo se disuelve en la solución y que la velocidad de disolución aumenta al aumentar el sobrepotencial anódico. La zona de potenciales donde se observa un comportamiento de este tipo se conoce comúnmente como zona activa.

Al aumentar el sobrepotencial anódico puede ocurrir que la velocidad de disolución alcance un valor límite, gobernado por la difusión de las especies químicas intervinientes. En otros casos, en cambio, se observa disminución de la velocidad de disolución y se dice que el metal se pasiva. Del mismo modo puede observarse que la superficie metálica se pica, se pule o se cubre de productos salinos.

Tal como lo destaca Hoar (1), dado un potencial cualquiera, la concentración aniónica del medio es lo que principalmente determina el tipo de comportamiento que presenta el sistema. De este modo, a potencial constante, es posible observar que al aumentar la concentración aniónica el metal presente transiciones del tipo: estado pasivo-picado; disolución activa-electropulido; o picado-electropulido, etc. Este tipo de observaciones llevó a Hoar (1) a proponer la construcción de diagramas potencial-concentración aniónica (Fig. 1) que reunieran todas las formas de comportamiento observables. En cierta medida estos diagramas serían similares a los de potencial-pH desarrollados por Pourbaix (2). La diferencia principal consiste en que los diagramas propuestos por Hoar no representan estados de equilibrio termodinámico sino estados estacionarios de un sistema en reacción.

Basándonos en la idea desarrollada por Hoar, el presente trabajo se planteó en dos etapas:

- a) Construcción de los diagramas potencial-concentración aniónica para varios sistemas metal-solución acuosa. Dichos diagramas se construyen a partir de las curvas de polarización y observaciones metalográficas de probetas mantenidas en condiciones conocidas de potencial anódico y concentración. Se llegó así al trazado de una serie de diagramas empíricos donde las líneas divisorias fueron trazadas separando zonas de diferente comportamiento. Se considera que un mejor conocimiento de los mecanismos que lleva a las transiciones ataque-pulido; pasividad-picado; etc. permitiría un trazado más preciso de estos diagramas.

- b) Estudio del mecanismo de reacción durante el electropulido, como única de las transiciones a ser estudiadas durante el presente trabajo.

EXPERIMENTAL

La pureza y preparación de los metales utilizados fue la siguiente:

Aluminio

Se utilizó aluminio de pureza 99,99%, laminado en frío hasta 1 mm de espesor. Se cortaron probetas de 10 x 25 mm que fueron decapadas primero en hidróxido de sodio al 10% durante 15-20 minutos y luego en ácido nítrico diluido durante 5 minutos. Así preparadas se recocieron en horno a 600°C durante tres horas, templando en agua fría. Después del tratamiento térmico se decaparon nuevamente.

El contacto eléctrico se realizó con un alambre de aluminio 1100, asegurándolo mecánicamente a la probeta. Para ello se realizó un pliegue en la misma donde se ubicó el alambre.

Posteriormente, se cubrieron los bordes y una de las caras con resina Epoxi dejando una superficie libre de aproximadamente 1 cm², sometiéndola luego a un proceso de curado de dos horas en estufa a 70°C.

El terminado de la superficie se hizo por electropulido en una solución de butilcellosolve-ácido perclórico en la relación 90:10 en volumen, salvo en los casos en que se quiere confirmar disolución con pulido, para los cuales se utilizaron probetas pulidas mecánicamente con papel No. 600.

Acero inoxidable

Se utilizó acero inoxidable 18-8 comercial, en láminas de 10 x 25 x 1 mm. Las probetas fueron pulidas con papel esmeril No. 600, desengrasadas con tetracloruro de carbono, recocidas a 1100°C durante una hora y templadas en agua fría. El contacto eléctrico se hizo por soldadura con estaño con un alambre de cobre. Finalmente se cubrió con resina Epoxy como en el caso anterior. El terminado de la superficie se hace por pulido "tampón" con la misma solución que se utilizó para el aluminio. La técnica "tampón" permite el pulido electroquímico de zonas aisladas; el cátodo es un trozo de metal aislado en forma de lápiz con una punta conductora. El electrolito forma un menisco entre la probeta y la punta del cátodo.

Níquel

Se usó níquel 99,99%, laminado a 0,5 mm de espesor. Se cortaron probetas de 10 x 25 mm que fueron pulidas mecánicamente hasta papel esmeril No. 600. Se recoció

a 900°C durante 1 hora en atmósfera de argón, enfriado en horno. El contacto eléctrico se hizo por soldadura de punto, con un alambre de cobre. Se recubrió con resina epoxi y se curó como en los otros casos. Finalmente fueron electropulidas en solución de butilcellosolve-ácido perclórico 90:10.

Para las determinaciones a potencial constante se utilizó níquel 99,995% en barras de 5 mm de diámetro (Gallard Schleinger C2541) sin tratamiento térmico. El terminado de la superficie se hizo con papel esmeril No. 600 y luego pulido "tampón" con la misma solución de los casos anteriores.

Para el montaje de todos los materiales en barra usados en este trabajo, se cortaron cilindros de aproximadamente 8 mm de largo con una de las bases biselada. En este extremo se les practicó un agujero roscado para hacer el contacto eléctrico con un tornillo de bronce. La probeta se incluyó en frío en resina epoxy sin cubrir las bases. Así preparada se la pega a la boca del macho de una unión esmerilada, con resina epoxy y se cura en la forma habitual. En la Fig. 2 se ve una probeta de este tipo y la celda de trabajo correspondiente. El montaje permite usar la misma probeta para varios ensayos, repuliendo la superficie antes de cada nueva experiencia.

Cobre

Se utilizó cobre electrolítico laminado en frío, hasta 1 mm y se cortaron probetas de 10 x 25 mm. Estas probetas fueron pulidas con papel esmeril No. 600 y luego recocidas a 500°C durante 1 hora en atmósfera de argón y enfriadas a temperatura ambiente. El contacto eléctrico se hizo por soldadura con estaño. Finalmente la probeta se recubrió con resina epoxy como en los casos anteriores.

Para las determinaciones a potencial constante la superficie se pulió con "tampón" utilizando solución de pulido "Opalú". Para confirmar electropulido se utilizaron probetas con pulido mecánico solamente.

Para el sistema cobre-ácido sulfúrico se utilizó cobre 99,999% en barras de 5 mm de diámetro (Gallard Schleinger C2510) sin tratamiento térmico.

Hierro

Se utilizó hierro 99,999% en barras de 5 mm de diámetro (Gallard Schleinger C2543) sin tratamiento térmico. La superficie se preparó electropuliendo con una solución de butilcellosolve-ácido perclórico 90:10.

Para el sistema hierro-ácido sulfúrico se observó que el ácido en concentraciones altas atacaba la resina. Por esta razón la probeta se incluyó a presión en una pieza maquinada en teflón.

Celdas de trabajo

Se utilizaron celdas de vidrio de doble pared que permite la circulación de agua para el termostatzado. El cabezal tiene uniones esmeriladas que permiten: a) la conexión para el burbujeo de nitrógeno; b) la salida de gas por un burbujeador; c) la introducción de un capilar de Habber-Luggin; d) la conexión con el contraelectrodo de alambre de platino.

La celda que se utiliza con probetas de metal laminado permite introducir la probeta por el cabezal, una vez que la solución está degasada. En la otra (Fig. 2), la probeta cierra el fondo de la celda, por lo tanto está en contacto con la solución durante el degasado. En este modelo el electrodo de referencia está ubicado en un pequeño recipiente separado del capilar de Luggin por una placa de vidrio poroso para evitar contaminación de la solución.

Método de trabajo

En general, las curvas de polarización se trazaron primero en escalones de 100 mV cada 10 minutos y luego potenciostáticas, es decir, manteniendo el potencial aplicado hasta que la corriente no varfe con el tiempo. En estos casos los incrementos de potencial se regularon según la forma de la curva de polarización, en intervalos de 10, 20, 50 ó 100 mV.

En los ensayos para determinar el tipo de disolución se eligen una concentración y un potencial que se especifican en cada caso. La probeta se mantiene a ese potencial constante hasta que pasa una cantidad de corriente medida en coulombs fijada de antemano, de este modo la comparación de probetas entre sí se hace para una misma can tidad de metal que pasa al estado oxidado $Me^0 \longrightarrow Me^{+m}$. El cálculo se hace suponiendo eficiencia unitaria de la reacción y un espesor promedio disuelto de 10 micrones.

Luego se hacen observaciones metalográficas de las probetas, en general, con microscopio óptico y, en algunos casos, también por microscopía electrónica de barrido.

Instrumental

El potencial se controló con un potenciostato "LYP electrónica" y se midió con un milivoltímetro Leeds and Northrup. Las corrientes se graficaron en un registrador Honeywell Electronik 19, sobre un juego de resistencias patrones intercaladas en el circuit o sobre la rama del contraelectrodo.

En otros casos se utilizó el equipo completo Tacussel constituido por un potenciostato tipo PRT 20-2X con tiempo de respuesta variable y circuito accesorio para

detectar y eliminar interferencias, registrador tipo EPL1 y milivoltímetro digital Aries 10000.

El potencial de electrodo se midió contra electrodo de calomel saturado o de sulfato $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (este último en los sistemas en que se quería evitar contaminación por cloruros) a través de un capilar de Habber-Luggin. En todos los casos los resultados se expresan en la escala normal de hidrógeno. Se utilizó contraelectrodo de alambre de platino.

Para mantener la temperatura del baño se empleó un termostatizador Haake F423. En todos los casos la temperatura se mantuvo a $25^\circ\text{C} \pm 0,2$. La corriente integrada (i.t.) se midió con un integrador electrónico Tacussel tipo 1G5.

RESULTADOS

Los datos experimentales se presentan por sistema estudiado y se reunieron en dos grupos:

1. Sistemas que presentan zona de pulido
 - 1.1 Cobre ácido fosfórico-agua
 - 1.2 Níquel-ácido sulfúrico-agua
 - 1.3 Hierro-ácido fosfórico-agua
 - 1.4 Aluminio-ácido fosfórico-agua
2. Sistemas que no presentan zona de pulido en el rango de potenciales y concentraciones utilizadas
 - 2.1 Cobre-ácido sulfúrico-agua
 - 2.2 Níquel-ácido fosfórico-agua
 - 2.3 Hierro-ácido sulfúrico-agua
 - 2.4 Aluminio-ácido perclórico-agua
 - 2.5 Acero inoxidable 18-8-ácido fosfórico-agua
 - 2.6 Acero inoxidable 18-8-ácido perclórico-agua

1.1 Sistema cobre-ácido fosfórico-agua

Se trazaron curvas de polarización potencioestáticas para cinco concentraciones: 0,1; 1; 5; 10 y 14,6 M (Fig. 3).

Para todas las concentraciones con que se trabajó, las curvas presentan tres zonas: una de variación rápida de la corriente con el potencial, una zona de corriente límite, independiente del potencial y una zona de aumento de corriente con desprendimiento

gaseoso.

Durante el trazado de las curvas de polarización correspondientes a las tres concentraciones inferiores, se observaron oscilaciones con el tiempo en el registro de la corriente para los potenciales más bajos de la zona de corriente límite. Esta zona de inestabilidad se indica en las curvas de polarización por una línea punteada y se debería, según Pointu (3), a la existencia de un film poroso de óxido cúprico.

El valor de la corriente límite es función de la concentración. En la Fig. 4 se ha representado densidad de corriente, para un mismo potencial (1,044 Vh), en función de la fracción molar. Se ve que la densidad de corriente aumenta desde la concentración más baja hasta 5M y luego disminuye continuamente.

Los resultados obtenidos de los ensayos a potencial constante y las observaciones por microscopía óptica conforman zonas de diferente comportamiento en el diagrama que se muestra en la Fig. 5.

Los ensayos para las observaciones metalográficas se realizaron a potencial constante para las mismas concentraciones que se usaron para el trazado de las curvas de polarización y para concentraciones intermedias, a fin de determinar mejor las líneas de transición. Las nuevas soluciones usadas fueron 6; 7; 12 y 13M.

Cada punto en el diagrama corresponde a un ensayo a potencial constante. La línea rayada E_c corresponde a los potenciales de corrosión medidos y la D_g a los potenciales de desprendimiento gaseoso observados durante el trazado de las curvas de polarización. Las otras dos líneas son aproximadas -por lo tanto modificables- y se dibujaron separando las zonas de diferente comportamiento anódico. Se eligieron para esto los potenciales a los cuales aparecen modificaciones notables en las curvas de polarización. Por ejemplo, para la curva 1 se tomó el potencial inmediatamente inferior a la zona de inestabilidad antes mencionada para la curva correspondiente a la concentración 1M y que además coincide con el potencial de equilibrio $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (2) para esa concentración. Para la línea 2 se tomaron los potenciales para los cuales se establece la zona de densidades de corriente límite observados en las curvas de polarización correspondientes a 10 y 14,6 M.

En el diagrama se pueden esquematizar tres zonas de comportamiento anódico:

Disolución cristalográfica

Es del tipo que puede verse en la Fig. 6, obtenida de una probeta que fue lavada con agua primero y alcohol después, se ve que algunos granos aparecen con restos de productos de corrosión. La microfotografía que aparece en la Fig. 7 corresponde a una probeta de esta misma zona que fue lavada con alcohol solamente, se ve que está prácticamente cubierta por productos de corrosión.

Ataque generalizado

Dentro de esta zona se nota que el tipo de ataque varía con el potencial y la concentración. A potenciales y concentraciones bajos aparecen como una disolución cristalográfica muy deformada, muy redondeada, como se ve en la Fig. 8. Para potenciales mayores o concentraciones más altas se encuentra un tipo de disolución que podríamos llamar "esmerilado", en tanto la superficie aparece aplanada y con un brillo mate, observada al microscopio se ve que el ataque es de dimensiones muy pequeñas e independiente de la estructura de granos del metal. El "esmerilado" pareciera ser un paso previo al pulido (Fig. 9).

Electropulido

Para los potenciales más bajos el pulido es imperfecto, es decir, que se ven los bordes de grano y otras imperfecciones (Fig. 10). Hoar (5) encuentra pulido imperfecto hasta 1,0 Vh, nosotros encontramos que el potencial mínimo para encontrar buen pulido (Fig. 11) disminuye con el aumento de la concentración como se ve en el diagrama.

Es importante señalar que el electropulido se presenta acompañado de una disminución en la corriente límite. En la Fig. 4 la rama positiva corresponde a ataque de la superficie, la disminución de corriente corresponde a disolución con esmerilado y los siguientes puntos sobre la rama de pendiente negativa a pulido, disminuyendo la corriente límite con el aumento de concentración.

El diagrama de potenciales vs fracción molar, respondería al esquema dado por Hoar salvo la ausencia de zona de pasividad y la transición de pasivo a pulido con picado de fondo brillante.

Durante el trazado de la curva de polarización correspondiente a la solución H_3PO_4 0,1 M se observó muy claramente la formación de una capa gruesa, negra, sobre la superficie, desde 1,1 Vh, que podría ser OCu .

1.2 Sistema níquel-ácido sulfúrico-agua

En la Fig. 12 se muestran las curvas de polarización obtenidas para este sistema, trazadas hasta corriente constante para cada potencial. Puede verse que las curvas se modifican mucho al variar la concentración.

Estas curvas coinciden bastante bien con las obtenidas por Gilli y Borea (6) en cuyo trabajo pueden encontrarse curvas correspondientes a otras concentraciones.

Se encontró una diferencia en la curva correspondiente a la concentración 2,5 M. Entre la zona activa y la pasiva, en nuestra curva aparece una pequeña zona de corriente límite, alrededor de los 0,5 Vh, que no aparece cuando se retraza la curva

desde potenciales altos hacia abajo. Se pensó que pudiera haber un problema de acumulación de productos de corrosión, por lo cual se repitió la curva con probeta vertical y sin agitación (como en el trabajo de Gilli) y con probeta horizontal con y sin agitación pero no se encontró diferencias en los resultados.

Los ensayos a potencial constante se realizaron para las cuatro concentraciones antes mencionadas: 2,5; 5; 10 y 15 M. Para cada concentración se hicieron medidas a los siguientes potenciales: 0,24; 0,64; 1,00; 1,34 y 1,69 Vh. Durante cada experiencia la probeta es mantenida en condiciones conocidas de potencial y concentración durante el tiempo necesario para que la cantidad de corriente que circula sea de 8,4 coulombs, lo que en nuestro caso equivale a una disolución de 10 micrones, suponiendo eficiencia unitaria, es decir, que la disolución del metal es la única reacción que ocurre. Después, cada probeta es observada en el microscopio óptico para determinar el tipo de ataque que ha sufrido.

Volcados estos datos en un diagrama de potencial vs fracción molar se delimitan zonas de diferente comportamiento: disolución activa, pasiva, ataque geométrico y picado de fondo pulido, pseudo pasivación y electropulido (Fig.13).

La línea rayada Ec corresponde a los potenciales de corrosión medidos y la Dg a los potenciales a los cuales se observó desprendimiento gaseoso durante el trazado de las curvas de polarización. Las otras líneas horizontales se eligieron tomando los potenciales "críticos" que se manifiestan en las curvas de polarización, finalmente las líneas verticales son aproximadas.

El diagrama se completó con datos extraídos del libro de Vetter (4) pág.757, de trabajos de Vetter y Arnold y de Okamoto y Kobayashi sobre pasividad del níquel en ácido sulfúrico. Los datos correspondientes a la zona de pseudo pasividad se confirmaron con los resultados del artículo de Gilli y Borea antes mencionado. Estos autores encuentran, por difracción de rayos X, una capa de β -NiSO₄ · 6 H₂O sobre el metal anódico en soluciones concentradas de ácido sulfúrico.

Disolución activa

Es del tipo de la que se muestra en la Fig.14. Se puede ver que hay planos cristalográficos preferidos para la disolución. T. Tokuda y M.B. Ives (7) encontraron que los planos de disolución preferenciales eran (111).

Picado de fondo pulido

A potenciales superiores al de la pasividad, la probeta aparece totalmente atacada revelando los granos del metal, ya que la intensidad del ataque es diferente para los distintos granos (Fig.15). Con un mayor aumento (Fig.16) se ve que el ataque consiste en picaduras hemisféricas de fondo brillante y que es más intenso en los bordes de grano.

Picado cristalográfico

Esta zona aparece como una de transición entre la disolución cristalográfica y la de pulido brillante ya que la probeta atacada muestra la estructura de granos como en el caso anterior (Fig.17) pero presenta formas cristalográficas (Fig.18). Es de hacer notar que este tipo de ataque se encuentra en la zona de potenciales que correspondería a la zona de pasividad pero que, para altas concentraciones, presenta densidades de corriente límite bastante grandes, 1-10mA/cm².

Electropulido

Se muestra en la Fig.19 y puede verse que algunos bordes de grano y otras imperfecciones se mantienen y está algo picada.

En la zona de corriente límite para altos potenciales correspondiente a la curva 5M se encontró disolución con esmerilado (Fig.20), del mismo tipo que la que se encontró en el sistema Cu-H₃PO₄. En el diagrama este punto se ubicó sobre la línea de transición entre picado brillante y pulido.

Pasividad y pseudo pasividad por precipitación de sales

No se observaron modificaciones en la superficie del metal por observación metalográfica. También este sistema presenta un diagrama de potenciales vs fracción molar que sigue el esquema de Hoar.

En la Fig. 21 se han representado densidades de corriente en función de la fracción molar para un mismo potencial anódico (1,7 Vh). Puede verse que, como se había encontrado en el sistema Cu-H₃PO₄, esta curva presenta un máximo que corresponde a disolución con "esmerilado" de la superficie y el pulido aparece con una disminución de la densidad de corriente límite al aumentar la concentración. En el mismo gráfico se representaron datos tomados del trabajo de Gilli y Borea para 1,7 Vh, también se indica el tipo de film encontrado por ellos. Se ve que la aparición del pulido coincide con la concentración mínima para la cual se encuentra el precipitado de β -NiSO₄ · 6 H₂O. Según estos autores el film es poroso para la concentración 10M y al aumentar la concentración es cada vez más compacto, más delgado y menos conductor. Esta podría ser la causa del aumento del sobrepotencial para la oxidación del agua que se encuentra en la curva de polarización correspondiente a la concentración 15M. Gilli y Borea hallaron que el tipo de precipitado es independiente del potencial para cada concentración. Pero como se puede ver en el diagrama de potencial- fracción molar el comportamiento anódico varía con el potencial.

Rothwell y Hoar (8) sugieren que la forma complicada de las curvas de polarización para este sistema puede deberse a los diferentes óxidos que puede formar el níquel. Esto no estaría en contradicción con los resultados de Gilli y Borea por cuanto un film muy delgado de óxido no sería detectable por difracción de rayos X. En las Fig. 12 y 13 se han

indicado los potenciales de equilibrio de los diversos óxidos de níquel tomados de los diagramas de Pourbaix.

1.3 Sistema hierro-ácido fosfórico-agua

Las curvas fueron trazadas en escalones de 100 mV cada 10 minutos para las concentraciones 0,1; 10 y 14,6 M (Fig. 22).

La variación de la densidad de corriente límite de las mesetas por debajo y por encima de 0,7 Vh tienen diferente comportamiento con la concentración. En la Fig. 23 se han graficado las densidades de corriente en función de la fracción molar para un potencial constante: 0,26 Vh, la curva presenta un máximo. En la Fig. 24 están representados para otro potencial constante: 1,16 Vh. A este potencial se ve que la densidad de corriente aumenta siempre con la concentración.

Para los ensayos a potencial constante se utilizó ácido fosfórico 0,1; 1; 5; 10 y 14,6 M. Los potenciales elegidos están dentro del rango cubierto por las curvas de polarización. Cada ensayo está indicado por un punto en el diagrama de potencial vs fracción molar (Fig. 25). La línea de transición entre la zona activa y la de pulido, se trazó tomando en cuenta los potenciales correspondientes de las curvas de polarización (para las concentraciones de trabajo, y es aproximada para las concentraciones intermedias). La línea de transición entre la zona de pulido y la de pasividad-ataque se trazó tomando el potencial de pasivación de la curva 0,1 M y el potencial correspondiente a las inflexiones que aparecen en las otras dos curvas aproximadamente al mismo potencial.

Las observaciones metalográficas pueden reunirse en tres zonas en el diagrama disolución activa, pulido y pasivo-ataque.

Disolución activa

Presenta disolución en escalones y algunas picaduras, los escalones tienen diferente orientación para los distintos granos. (Fig. 26).

Electropulido

Se ve en la Fig. 27. En la zona de potenciales para los cuales se encuentra pulido hay desprendimiento gaseoso. Las zonas del metal que quedan debajo de burbujas adheridas no se pulen, es decir que se sigue viendo el rayado del pulido mecánico (Fig. 28).

A potenciales más bajos se encuentra la probeta aplanada, Fig. 29, pero sin suprimir microetching (Fig. 30). El metal que estuvo debajo de una burbuja adherida presenta el mismo tipo de disolución que el resto de la superficie y aún más agravado (Fig. 31). Los puntos correspondientes a estos ensayos están sobre la línea de transición activo-pulido en el diagrama.

Pasivo-ataque

Esta zona que se encuentra por encima del potencial de equilibrio $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ corresponde a pasividad para la concentración 0,1 M pero al aumentar la concentración, que provoca también aumento de la densidad de corriente hasta valores del orden del mA, la probeta no se pule, mantiene el rayado del pulido mecánico y aparece picada (Fig. 32). Para ver mejor el tipo de ataque se hicieron ensayos con probetas previamente pulidas con tampón y se observó que el ataque es cristalográfico (Fig. 33). Este comportamiento es semejante al que se encontró en el sistema níquel-ácido sulfúrico entre 0,3 y 0,9 Vh (Fig. 12).

El diagrama de potencial en función de la fracción molar para este sistema es diferente a los que se obtuvieron para los casos anteriores. La zona de electropulido se obtiene para potenciales bajos y a potenciales superiores se obtiene una zona de pasividad-ataque, justamente en el orden inverso al que se encontró en níquel-ácido sulfúrico.

Como el potencial de transición entre la zona de electropulido y de pasividad-ataque coincide con el potencial de equilibrio de la reacción de oxidación del hierro de ferroso a férrico, se pensó que las diferencias en el comportamiento anódico pudiesen estar relacionados con films de diferente composición.

Para confirmar esto se prepararon probetas correspondientes a disolución con el electropulido, con aplanamiento, con ataque y también una correspondiente a la zona de pasividad, para ser observadas por difracción de electrones por un haz rasante, que permite detectar films de espesores muy pequeños, pero no se obtuvieron diagramas de difracción. Esto puede deberse a que el film formado sea amorfo, o porque solo sea estable en las condiciones de electropulido.

1.4 Sistema aluminio-ácido fosfórico-agua

En la Fig. 34 se muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas para este sistema. Las curvas de polarización (obtenidas en escalones de 100 mV cada 15 minutos), indican un comportamiento similar para el rango de concentraciones utilizado.

Se hicieron ensayos a potencial constante para las siguientes concentraciones: 0,1 M; 1 M; 5 M; 10 M; 11 M; 12 M; 13M y 14,6 M. Los potenciales a los que se trabajó cubren el rango de potenciales de la curva de polarización.

Las observaciones metalográficas por microscopía óptica y por electroscanning mostraron diferentes tipos de solución anódica. Como en los casos anteriores los puntos se agrupan en el diagrama (Fig. 35) en zonas de diferente comportamiento, que para este sistema son tres: disolución activa, picado de fondo brillante y electropulido.

Disolución activa

Para concentraciones altas se observa un ataque general de la probeta con distinta intensidad para los diferentes granos (Fig. 36) acompañado de picado geométrico de forma triangular o cuadrada (Fig. 37), que pareciera tener restos de productos de corrosión adheridos, como se ve por microscopía electrónica de barrido (Fig. 38 y 39).

Para concentraciones más bajas y hasta potenciales mayores, el ataque es generalizado, no mostrando la estructura de granos, Fig. 40.

Picado brillante

El picado es hemisférico de fondo brillante a potenciales altos (Fig. 41), a potenciales bajos el fondo está recubierto por productos de corrosión cuarteados (Fig. 42 a y b). Esto podría deberse a que, a potenciales mayores el film se hace más delgado y no detectable a simple vista.

Pulido

Finalmente, a altos potenciales y concentraciones se encuentra electropulido (Fig. 43).

En la Fig. 44 se ha graficado densidad de corriente límite para 1,7 Vh en función de la fracción molar. La densidad de corriente aumenta hasta 12 M y luego disminuye al aparecer electropulido.

Este sistema es particular en varios sentidos:

- 1) A pesar de obtenerse disolución con picado, las curvas de polarización no corresponden a la curva de picado típico, en tanto la corriente no aumenta con el potencial.
- 2) La transición entre picado pulido y electropulido ocurre a 1,7 Vh entre 11 y 12 M, es decir, con una variación de concentraciones muy pequeña.
- 3) Para una dada concentración (p.ej. 14,6 M), dentro de la zona de corriente límite el comportamiento anódico varía pero no se encuentran inflexiones en la curva. Se pensó que tal vez la forma del trazado de la curva hubiese "tapado" alguna inflexión y se realizó una curva potenciostática, pero no se encontró diferencia con la anterior.
- 4) Si se traza la curva i vs fracción molar para el potencial 0,5 Vh, por ejemplo, se ve que es idéntica a la que corresponde a 1,7 Vh, es decir, presenta un máximo, con la diferencia de que el comportamiento anódico es el mismo para el rango de concentraciones utilizado, al menos aparentemente: picado hemisférico de fondo recubierto por productos de corrosión.

Sería interesante determinar la naturaleza de estos productos sólidos y como varía su solubilidad al aumentar la concentración del electrolito.

2.1 Sistema cobre-ácido sulfúrico-agua

Las curvas de polarización que se muestran en la Fig. 45 fueron trazadas en escalones de 100 mV cada 10 minutos para las concentraciones 0,1; 10 y 12,6 M.

Las curvas presentan el mismo comportamiento: una zona de aumento grande de la corriente con el potencial y una zona de corriente límite. Para las concentraciones 0,1 y 10 M se encontraron zonas de inestabilidad, dibujadas en línea punteada en las curvas de polarización. La densidad de corriente límite disminuye continuamente con el aumento de concentración (Fig. 46).

Se realizaron experiencias a potencial constante para las tres concentraciones a varios potenciales. Cada ensayo está indicado por un punto en el diagrama de potencial vs fracción molar (Fig. 47).

Los ensayos correspondientes a un comportamiento anódico semejante se agrupan en dos zonas: una de disolución activa y la otra de precipitación de sales. La línea de transición entre estas dos zonas es aproximada.

Disolución activa

Es cristalográfica como se ve en la Fig. 48. Revela la estructura de granos del material.

Precipitación de sales

El aspecto que presenta la probeta varía con la concentración: 0,1 M: la superficie de la probeta presenta brillo mate. Vista al microscopio óptico presenta aspecto rugoso, que podría ser un ataque homogéneo o que la superficie está recubierta por productos de corrosión. La probeta, además, presenta picaduras de forma ovalada. El fondo de las picaduras está recubierto por productos de corrosión, Fig. 49.

Durante el trazado de la curva de polarización correspondiente a la concentración 10M se observó la formación de una capa oscura de productos de corrosión sobre la superficie del metal hasta los 0,5 Vh. En los ensayos correspondientes a potenciales mayores que 0,5 Vh la superficie aparece cubierta de rosetas de metal desnudo que se enfocan por encima del resto de la superficie (Fig. 50). El material entre las rosetas está fuertemente atacado (Fig. 51).

A un potencial menor se vió en las probetas, zonas cubiertas por productos oscuros y zonas limpias. En el límite entre las zonas se llegó a detectar pequeños cristales

aciculares reunidos en grupos de dos, tres y cuatro (Fig. 52). Parece ser un proceso semejante al descrito por Muller (ver T.P. Hoar (17)), para el establecimiento de la pasividad, donde el film pasivante crece a partir de un film poroso no protector.

Se supone que estos cristales, creciendo sobre un núcleo, constituirían protecciones para la disolución del metal. O sea, el metal cubierto por las sales estaría protegido, por eso las rosetas antes mencionadas aparecen menos atacadas y el espesor disuelto también es menor que en el resto de la probeta. En la superficie del metal que no estuvo cubierta por las sales, el ataque es muy intenso.

En H_2SO_4 12,6 M, al potencial 1,75 Vh la probeta presenta el aspecto que se ve en la Fig. 53. Para 1,1 Vh el centro de la probeta presenta este mismo ataque, pero los bordes tienen las rosetas que se describieron antes. Finalmente a 0,645 Vh aparece recubierta de rosetas. Aquí se puede observar mejor los rastros de formaciones cristalinas de simetría radial. Esta probeta fue lavada solamente con alcohol (Fig. 54). Se pueden ver productos de corrosión cuarteados sobre la superficie. Posteriormente la misma probeta fue lavada cuidadosamente con agua dejando ver el metal limpio (Fig. 55) y zonas con rastros de formaciones radiales pero atacadas. Lavada posteriormente con una solución amoniacal no se observaron modificaciones sobre la superficie.

Examen de la superficie por difracción de rayos X por transmisión

A fin de conocer la composición de los depósitos anódicos observados se prepararon probetas de Cu 99,999% laminado hasta 0,5 mm de espesor y adelgazadas posteriormente hasta 0,2 mm una vez montadas, por pulido químico con una mezcla de ácidos nítrico, fosfórico y acético.

Los ensayos se hicieron para las tres concentraciones de ácido sulfúrico y a 1,75 Vh. Las probetas se lavaron con alcohol solamente y el diagrama se obtuvo con un tubo General Electric con anticátodo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Como no se obtenían resultados positivos, las experiencias se repitieron para tiempos crecientes a fin de obtener depósitos más gruesos.

No obstante, sólo se obtuvo un diagrama para una probeta correspondiente a la solución de H_2SO_4 10 M y 1,75 Vh. En el diagrama aparecen muchas líneas, pero las más intensas corresponden a OCu y $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$.

2.2 Sistema níquel-ácido fosfórico-agua

Se trazaron las curvas de polarización para las siguientes concentraciones: 0,1; 11 y 14,6 M. El trazado se hizo en escalones de 100 mV/10 minutos, (Fig. 56).

Las curvas parecen seguir un mismo comportamiento, presentando una zona de disolución activa, una zona de pasividad, una de ruptura de pasividad y luego desprendimiento

gaseoso. La corriente de pasividad aumenta con la concentración.

En el diagrama que se ve en la Fig. 57, la línea rayada E_c corresponde a los potenciales de corrosión medidos y la D_g a los potenciales para los cuales se observó el desprendimiento gaseoso por oxidación del agua.

La línea 1 corresponde a los potenciales de densidad de corriente máxima de pasivación, la línea 2 al potencial para el cual se encuentra una discontinuidad entre la ruptura de la pasividad y el desprendimiento gaseoso.

Se hicieron ensayos a potencial constante para la zona de disolución activa, que es cristalográfica y, en la zona pasiva, para la concentración 0,1 M solamente.

2.3 Sistema hierro-ácido sulfúrico-agua

Las curvas de polarización se trazaron potencioestáticamente para las concentraciones 0,1; 10; 12,5 y 15 M (Fig. 58) y concuerdan bastante bien con las publicadas por Gilli y Zucchi (10).

Presentan dos zonas de corriente límite: a) entre $-0,1$ y $+0,5$ Vh corresponde (10) a precipitación de sales ferrosas que forman un film poroso sobre el electrodo. Hines (11) demostró que, por debajo de ese film poroso crece otro film compacto, cuya conductividad controlaría la densidad de corriente en esa zona; b) entre $+0,8$ y $+1,9$ Vh corresponde a la zona de pasividad por formación de un óxido altamente protector, Foley y Kruger (12) encontraron por difracción de electrones en $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M, films de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en esta zona.

En la Fig. 59 se han representado densidades de corriente límite para las dos zonas vs concentración molar y los datos obtenidos por difracción de rayos X por Gilli y Zucchi (10). Como se ve, la variación es complicada y podría explicarse por la diferente solubilidad de las sales que se forman sobre el ánodo (13) y la variación de la actividad iónica de las especies en solución al modificar la concentración.

El diagrama de potencial vs fracción molar para este sistema (Fig. 60) se dibujó en función de los potenciales críticos observados en nuestras curvas y la denominación de las zonas se hizo en función de las consideraciones anteriores.

Puede observarse que tanto la línea que une los potenciales de Flade, como la de desprendimiento gaseoso (D_g) presentan un comportamiento no monótono, entre 10 y 13 M aproximadamente. En este rango de concentraciones, se menciona en la literatura (10) la presencia de diversos sulfatos de hierro depositados sobre el ánodo aún en la zona pasiva. Los potenciales de desprendimiento gaseoso por oxidación de la solución son prácticamente coincidentes con los que Hines y Williamson (14) encontraron para desprendimiento de oxígeno en esas soluciones, sobre electrodo brillante de platino. Además, estos autores indican

que, para la concentración 12,5 M, es estable el hidrato $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en la solución.

No se hicieron ensayos a potencial constante, salvo dos en la zona de disolución activa, que es en escalones y muestra la estructura de grano y una en la zona de sulfatación. En esta última se vió que la superficie estaba recubierta por productos salinos no adherentes. El metal por debajo presentaba una superficie rugosa similar a las que se observaron en el Cu en soluciones diluidas de H_3PO_4 al disolverse a través de una capa de OCu o en soluciones concentradas de H_2SO_4 , donde existe un film de $\text{OCu} + \text{SO}_4\text{Cu} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Es de notar que el Fe presenta curvas de polarización semejantes en H_2SO_4 y en H_3PO_4 , pero para la zona de potenciales correspondientes a sulfatación en el primer electrolito, se encontró electropulido en el segundo con corrientes superiores en uno o dos órdenes de magnitud.

2.4 Sistema aluminio-ácido perclórico-agua

Las curvas de polarización obtenidas para este sistema se muestran en la Fig. 61, el trazado se hizo por escalones de 100 mV cada 45 minutos. Como se observa, hay tres zonas de diferente comportamiento: una zona pasiva, donde el aumento de la corriente es pequeño y no se observa ningún tipo de ataque por metalografía con microscopio óptico; una zona de gran incremento de la corriente debida a ruptura de la pasividad por picado (Fig. 62) y una zona de poca variación de la densidad de corriente, pero para la cual se sigue observando picado geométrico, aunque más extendido (Fig. 63) y que puede llegar a cubrir toda la probeta (Fig. 64).

La disminución en el incremento de la corriente que se observa en la última parte de las curvas de polarización se deberfa a polarización por carga óhmica.

El tipo de picado es semejante al que se observa para aluminio en soluciones acuosas de cloruros, geométrico y según los planos cristalográficos (100). El potencial de picado varfa con la concentración -disminuye al aumentar la concentración- en la misma forma que se encontró en presencia de cloruros.

No se utilizaron soluciones más concentradas de HClO_4 para las cuales se podría esperar una modificación en el comportamiento anódico, por razones de seguridad.

Los ensayos a potencial constante se indican con puntos en el diagrama de potencial vs fracción molar (Fig. 65). La línea punteada E_c corresponde a los potenciales de corrosión medidos y la línea de transición pasivo-picado, une los potenciales de ruptura tomados de las curvas de polarización.

2.5 Sistema acero inoxidable-ácido fosfórico-agua

Se trazaron las curvas de polarización para las siguientes concentraciones de ácido fosfórico: 1; 5; 10 y 14,6 M (Fig. 66). Todas ellas presentan una zona pasiva, una de transpasividad y la de desprendimiento gaseoso.

Para los potenciales correspondientes a la zona de corriente límite se observa la formación de una capa viscosa de color anaranjado que escurre hacia abajo (las probetas son verticales). La oxidación del cromo que ocurre a estos potenciales es la responsable de la coloración que adquiere la capa viscosa.

En función de estos datos se construyó el diagrama que se ve en la Fig. 67. La línea punteada E_c corresponde a los potenciales de corrosión medidos y la D_g a los potenciales de desprendimiento gaseoso por descomposición del agua, observados durante el trazado de las curvas de polarización. La línea de transición entre pasivo y transpasivo está determinada por los potenciales de transpasivación.

Los puntos en el diagrama corresponden a ensayos realizados a potencial constante para determinar el tipo de ataque. En la zona pasiva no se encuentran modificaciones en la superficie de la probeta y en la zona de transpasividad, el ataque es como se ve en la Fig. 68, que revela la estructura de granos y las maclas debido a que la disolución ocurre a diferente velocidad.

2.6 Sistema acero inoxidable-ácido perclórico-agua

Se trazaron las curvas de polarización para las concentraciones 0,5; 2 y 5 M de ácido perclórico. Las curvas de polarización no son reproducibles, fundamentalmente en la zona de pasividad.

Las densidades de corriente a que se llega en experiencias a potencial constante difieren grandemente de los valores correspondientes en las curvas de polarización, posiblemente esto se deba a problemas de estabilidad y crecimiento de los films pasivantes.

No se dibujó el diagrama pero los tipos de comportamiento encontrados correspondían a disolución activa, pasividad y transpasividad.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los resultados experimentales de esta parte del trabajo indican que, efectivamente, el potencial de electrodo y la concentración del electrolito son determinantes en el comportamiento anódico de metales.

Algunos de los diagramas de potencial vs fracción molar contruïdos coinciden, en lïneas generales, con el esquema de Hoar con algunas salvedades:

- a) En general, las transiciones indicadas por lïneas en el diagrama de la Fig.1 aparecen como bandas en nuestros diagramas (Ej.: picado brillante como transición entre pasivo y pulido en $\text{Ni-H}_2\text{SO}_4$).
- b) En las condiciones de potencial y concentración utilizadas en este trabajo algunas de las zonas indicadas por Hoar no aparecen (Ej.: zona pasiva en $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4$) y, en cambio, se encontraron otras que no fueron consideradas por él (Ej.: disolución con precipitación de sales sobre el metal en $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4$).

El diagrama obtenido para el sistema Al-HClO_4 , en cambio, no se adecuïa al esquema puesto que, al aumentar el potencial, se pasa del estado pasivo a una disolución con picado cristalogrïfico.

Respecto de las transiciones a pulido, se encontraron dos tipos:

Ataque localizado (picado)	pulido	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al-H}_3\text{PO}_4 \\ \text{Ni-H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$
Ataque generalizado	pulido	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu-H}_3\text{PO}_4 \\ \text{Fe-H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$

En base a los resultados hasta ahora obtenidos se cree que la concentración aniïnica, el pH de la solución y el potencial de electrodo determinan las condiciones bajo las cuales puede o no formarse un film sobre el metal y que luego sus caracterïsticas (solubilidad, conductividad elïctrica, estructura, etc.) determinan el proceso de disolución y, por lo tanto, de las diferentes zonas en el diagrama. Un ejemplo es el sistema $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4$ donde la inexistencia de las zonas pasiva y de picado brillante podrïa atribuirse a las caracterïsticas del óxido cúprico que se forma sobre el ánodo. Otro ejemplo es el diferente comportamiento del hierro en ácido fosfórico y en ácido sulfúrico donde, para un mismo rango de potenciales y fracción molar, el primero sufre electropulido y el segundo se disuelve a través de un film sólido grueso de sales ferrosas dejando una superficie rugosa.

En este sentido es útil analizar el comportamiento de las curvas de densidad de corriente vs fracción molar:

$\text{Fe-H}_3\text{PO}_4$ (Fig. 24). La corriente aumenta con la concentración, presumiblemente porque la disminución del pH provoca un ataque más intenso del film pasivante. En este caso el ion fosfato es complejante del Fe^{+++} , pudiendo entonces actuar también como disolvente del film.

- Cu-H₂SO₄ (Fig. 46). La corriente disminuye continuamente con el aumento de la concentración debido a la precipitación de sales (CuSO₄·8H₂O).
- Ni-H₂SO₄ (Fig. 21; 1 Vh). La corriente presenta un máximo, que puede deberse a la competencia entre los dos procesos descritos antes. En la primera parte de la curva, el aumento de la concentración protónica provocaría corrientes crecientes, como lo analizan Gilli y otros (6). Posteriormente, la concentración de sulfato es determinante porque llega a valores de saturación y precipita β -NiSO₄ · 6 H₂O.
- Cu-H₃PO₄
 Ni-H₂SO₄
 Al-H₃PO₄
 Fe-H₃PO₄
- (Fig. 69). Todas estas curvas presentan un máximo, lo que podría deberse a dos procesos en competencia. En la primera parte de la curva la pendiente es positiva, es decir, que la corriente aumenta con la concentración del electrolito. La rama de pendiente positiva de estas curvas corresponde a diferentes tipos de disolución anódica, según el sistema de que se trate (disolución activa, ataque, picado, etc.) En la segunda parte la pendiente es negativa, la corriente disminuye con el aumento de la concentración y corresponde al rango de concentraciones a que aparece el pulido. Resultados similares fueron señalados por Gabe en un trabajo reciente (15) para el sistema Cu-H₃PO₄. Salvo para el sistema Al-H₃PO₄, el máximo de la curva aparece asociado a la disolución del metal con esmerilado (16) o aplanamiento de la superficie, lo que pareciera ser un paso previo al pulido. Otra particularidad del sistema Al-H₃PO₄ es que el máximo de la curva i vs fracción molar aparece para concentraciones bastante mayores que para el resto de los otros.

En los casos en que aparece pulido, la disminución de la corriente estaría asociada a la formación de un film. Para el sistema Zn-ZnCl₂-H₂O, Dimitriev y Gubskaya (17) encontraron un comportamiento semejante a los descritos antes: para Cl₂Zn 1 M, el Zn sufre disolución activa; para 3,5 M de Cl₂Zn hay una pequeña zona de corriente límite para la cual se observa la formación de un film oscuro, no protector de (OH)₂Zn con Zn en dispersión y la superficie aparece aplanada; para la concentración mayor, 17,5 M se forma un film compacto, blanco, semiconductor de OZn y el metal se disuelve con electropulido.

Varios autores han hecho revisiones sobre el problema del electropulido (18-20), de éstos sale como modelo más probable para un sistema metal-solución acuosa durante el electropulido, uno que tome en cuenta la presencia de un film delgado compacto sobre la superficie del metal y de una capa difusional, donde la capa difusional sería responsable del aplanamiento de la superficie (21-23) y el film sólido delgado sería responsable de la eliminación del etching o las microrugosidades (9, 24-26).

Desde Jacquet (27) que observó una capa viscosa coloreada de azul, ocurriendo durante el electropulido de cobre en ácido fosfórico, hasta la actualidad se han hecho estudios sobre la existencia de un control difusional en el electropulido (5, 21-23, 28-32) y las características de la capa difusional (16, 33-35).

Hoar (20) indica que, tanto las condiciones para el establecimiento del electropulido como las características eléctricas durante el pulido, son semejantes a las de pasivación para el caso particular de que los productos sean solubles, o sea, que es necesaria la acumulación previa de productos de corrosión sobre la superficie metálica. Dicho de otro modo, que la existencia de un gradiente de concentraciones o de un film poroso, crea las condiciones para la formación de un film sólido compacto y delgado.

Respecto de las propiedades del film, podemos decir que si la corriente límite de pulido es difusional, como parece serlo en algunos casos (28, 31) el transporte iónico a través del film debe ser rápido (24) como así también el pasaje a través de las interfases metal/film, film/solución.

Por otra parte, debe presentar un campo eléctrico muy grande para favorecer la disolución al azar, esto es, una disolución independiente de la estructura cristalográfica o de las fallas de la superficie metálica.

Se ha encontrado (36) que la incorporación de fosfato de la solución en óxidos anódicos de tantalio aumenta el campo sobre el óxido a 10^6 volt/cm. Para estos valores altos de campo es posible la conducción iónica a través de un film sólido. En muchos casos se ha comprobado la existencia de films anódicos durante el electropulido (6, 10, 28, 33, 35, 37-39).

Se piensa que el estudio del problema difusional durante el electropulido y la detección de films de pulido y sus características puede arrojar luz sobre el mecanismo de pulido y las transiciones halladas (ataque localizado-pulido, ataque generalizado-pulido).

DATOS BIBLIOGRAFICOS

1. HOAR, T.P. Corrosion Science 7 (1967), 341.
2. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, London, 1966.
3. POINTU, B. Electrochimica Acta 14 (1969), 1207.
4. VETTER, K.J. Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, 1967.
5. HOAR, T.P. y ROTHWELL, G.P. Electrochimica Acta 9 (1964), 135.
6. GILLI, G., BOREA, P., ZUCCHI, F. y TRABANELLI, G. Corrosion Science 9 (1969), 673.
7. TOKUDA, T. y IVES, M.B. J. of the Electrochemical Soc. 118 (1971), 1404.
8. ROTHWELL, G.P. y HOAR, T.P. Electrochimica Acta 10 (1965), 403.
9. HOAR, T.P. y MOWATT, Nature 165 (1950), 64.
10. GILLI, G. y ZUCCHI, F. Corrosion Science 8 (1968), 801.
11. HINES, J.C. Electrochimica Acta 10 (1965), 225.
12. FOLEY, C.L., KRUGER, J. y BECHTOLD, C.J. J. of Electrochemical Soc. 114 (1967), 994.
13. WILLIAMSON, R.C. y HINES, J.C. Corrosion Science 4 (1964), 221.
14. HINES, J.C. y WILLIAMSON, R.C. Corrosion Science 4 (1964), 201.
15. GABE, D.R. Corrosion Science 12 (1972), 113.
16. VALEEV, A., KHLOPOTINA, L.V. y CHUGUNOVA, L. Soviet Electrochemistry 6 (1970), 951.
17. DIMITRIEV, V.A. y GUBSKAYA, V.P. Soviet Electrochemistry 6 (1970), 1340.
18. WEST, J.M. Electrodeposition and corrosion process, Cap.5 pag. 104.
19. McTEGART, W.C. Polissage electrolytique et chimique des metaux. Dunod, Paris, 1960.

20. HOAR, T.P. The anodic behaviour of metals. Modern aspects of electrochemistry V 2 Bockris,
21. ELMORE, W.C. J. of Appl. Phys. 10 (1939), 724.
22. ELMORE, W.C. J. of Appl. Phys. 11 (1940), 797.
23. EDWARDS, J. J. of the Electrochemical Soc. 100 (1953), 223C
24. HOAR, T.P., MEARS, D.C. y ROTHWELL, G.P. Corrosion Science 5 (1965), 279.
25. EPELBOIN, I. Metaux 376 (1956), 475.
26. EPELBOIN, I., FROMENT, M. y NOMARSKI, G. Revue Met. 55 (1958), 260.
27. JACQUET, P.A. Trans. of Electrochemical Soc. 69 (1936), 629.
28. MENZIES, I.A., MARSHALL, G.W., GEAREY, D. y GRIFFIN, G.B. J. of Electrochemical Soc. 117 (1970), 849.
29. AFENDIK, K.F. y KRICHMAR, S.I. Soviet Electrochemistry 6 (1970), 122.
30. WAGNER, K. J. of Electrochemistry Soc. 101 (1954), 225.
31. PALEOLOG, E.N. y FEDOTOVA, A. Soviet Electrochemistry 2 (1966), 502.
RIDDIFORD, A.C. The rotating disk system. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, vol.4. Ed. Paul Delahay.
32. EDWARDS, J. J. of the Electrochemical Soc. 100 (1953), 189C.
33. NOVAK, REDDY y WROBLOWA. J. of Electrochemical Soc. 117 (1970), 733.
34. VALEEV, A. y GUBSKAYA, V. Soviet Electrochemistry 4 (1968), 309.
35. VARENKO, E., KORTUN, V., LOSHKAREV, Y. y GALUSHKO, V. Soviet Electrochemistry 6 (1970), 1448.
HOARE, J. MAO, K. y WALLACE Jr., A. Corrosion 27 (1971), 211.
36. DELL'OCA, C. y YOUNG, L. J. of Electrochemical Soc. 117 (1970), 1548.
37. HOARE, J., LaBODA, M., McMILLAN, M. y WALLACE, A. J. of Electrochemical Society 116 (1969), 199.

38. PAVLOV, D., POUHEFF, KLAJA, E. y JORDANOV, N. J. of Electrochemical Society 116 (1969), 216.
39. AMSEL, G., CHERKI, C., FEUILLADE, G. y NADAL, J.P. J. of Phys. Chemistry of Solids 30.

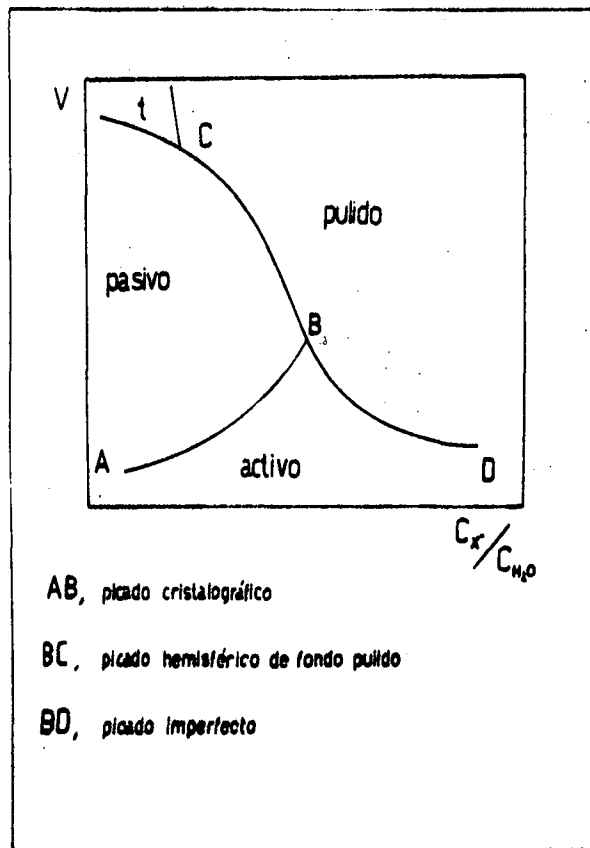


Fig. 1 Diagrama propuesto por Hoar (1)

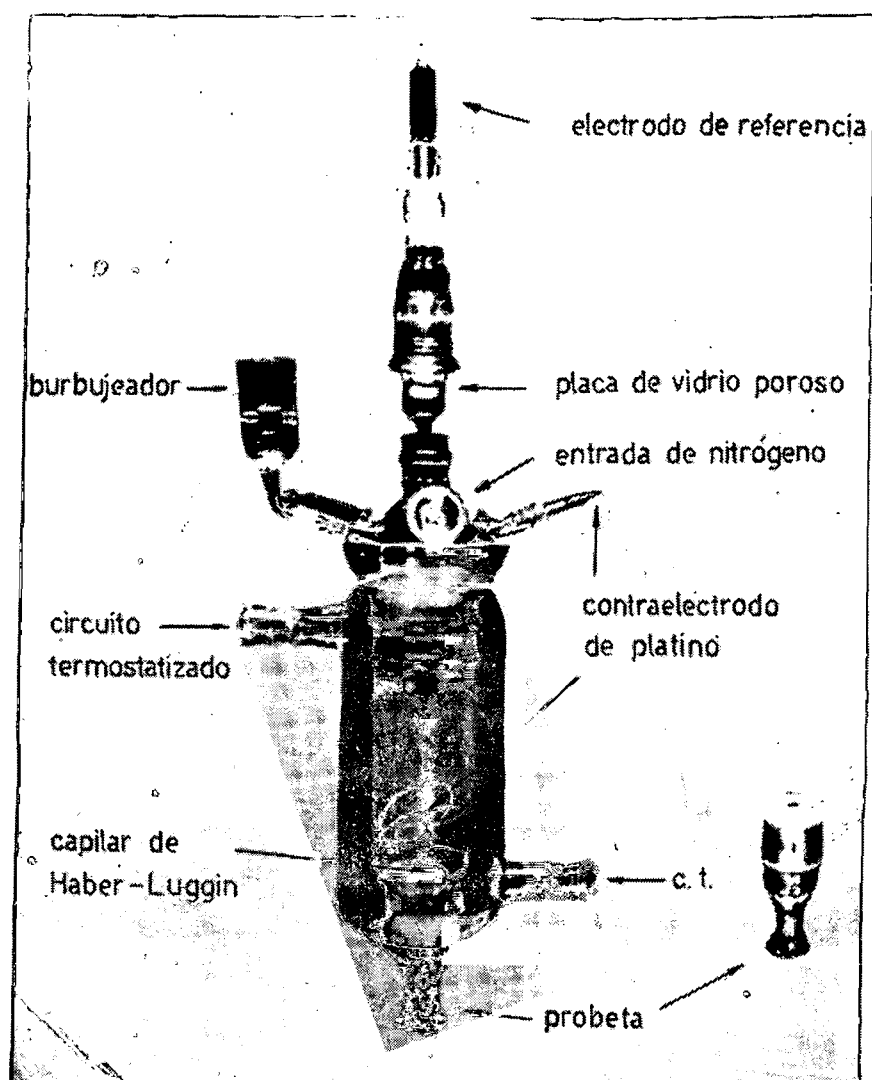


Fig.2 Celda de trabajo

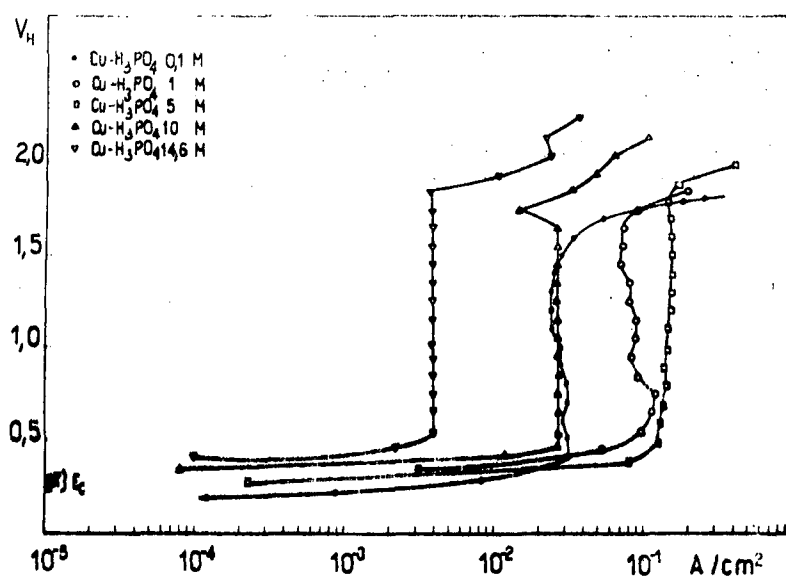


Fig.3 Sistema $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, curvas de polarización potencioestáticas

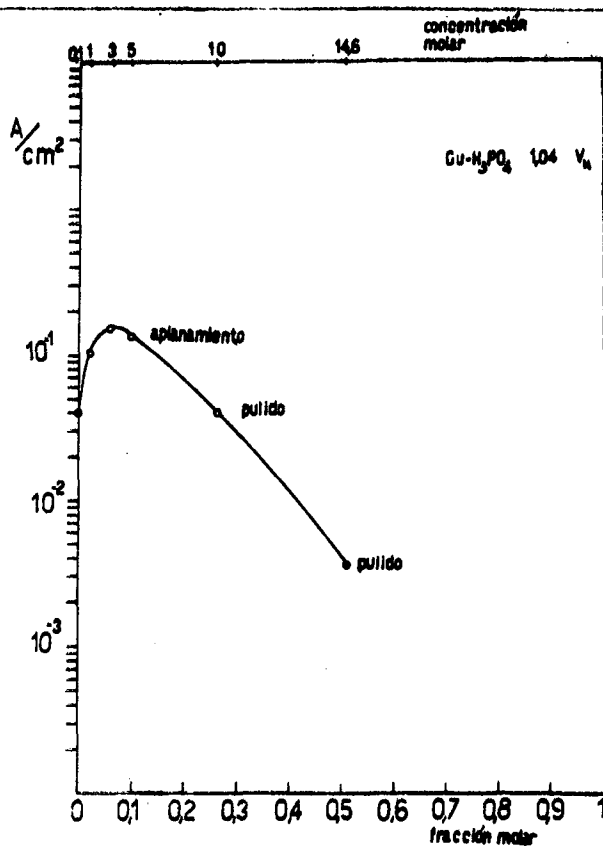


Fig.4 Sistema $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Curva de densidad de corriente límite vs fracción molar para un mismo potencial (1,04 V)

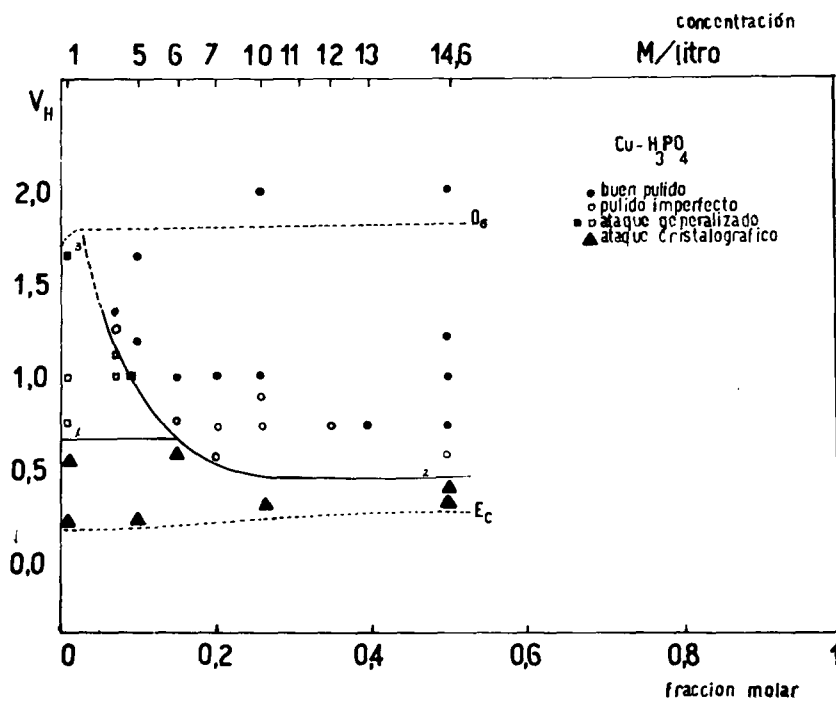


Fig.5 Sistema $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Diagrama de potenciales v_s fracción molar.



Fig.6 $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4$ 5M Disolución cristalográfica luego de disolver aproximadamente $0,04\mu$ a $0,29 \text{ Vh}$ Probeta lavada con agua y alcohol. (600X)

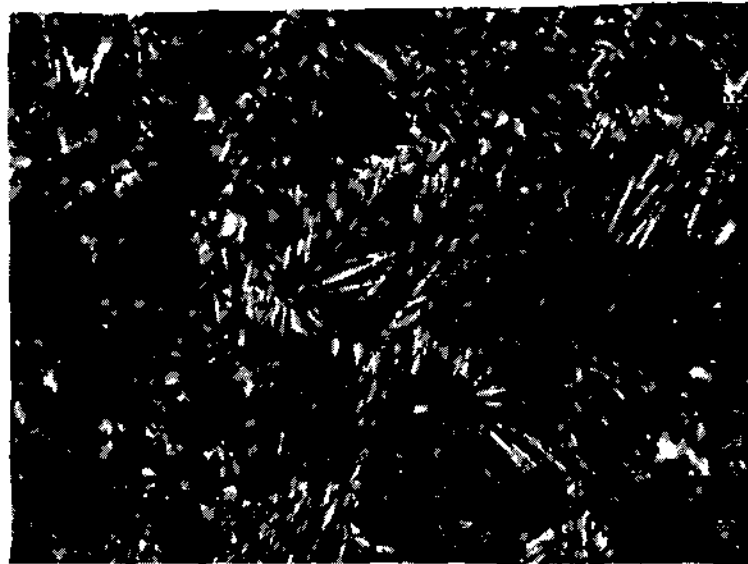


Fig.7 Cu-H₃PO₄ 14,6 M. Disolución crystallográfica
luego de disolver aproximadamente 0,07 μ a
0,29 Vh. Probeta lavada con alcohol solamente.
(600X)

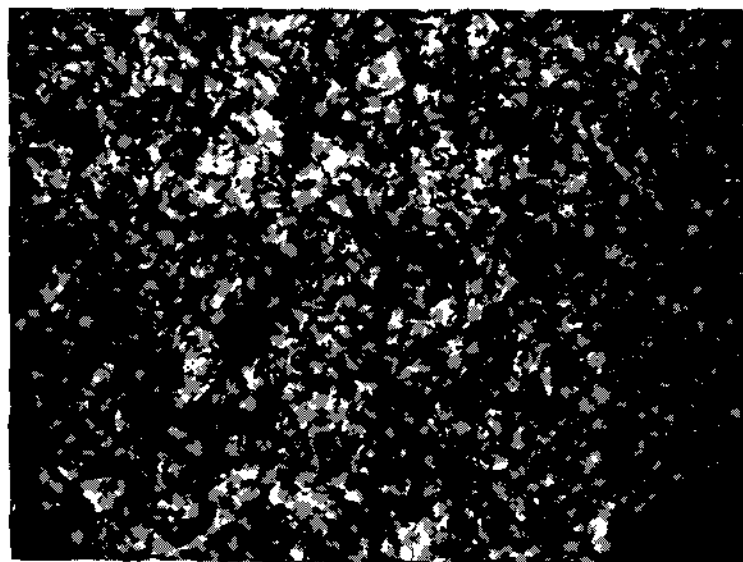


Fig.8 Cu-H₃PO₄ 1M. Ataque generalizado inhomogéneo
después de disolver aproximadamente 73 μ a
1,04 Vh. (600X)



Fig.9 $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4$ 5M. Ataque generalizado homogéneo
 ("esmerilado") después de disolver aproxima-
 damente 89 μ a 1,04 Vh. (600X)

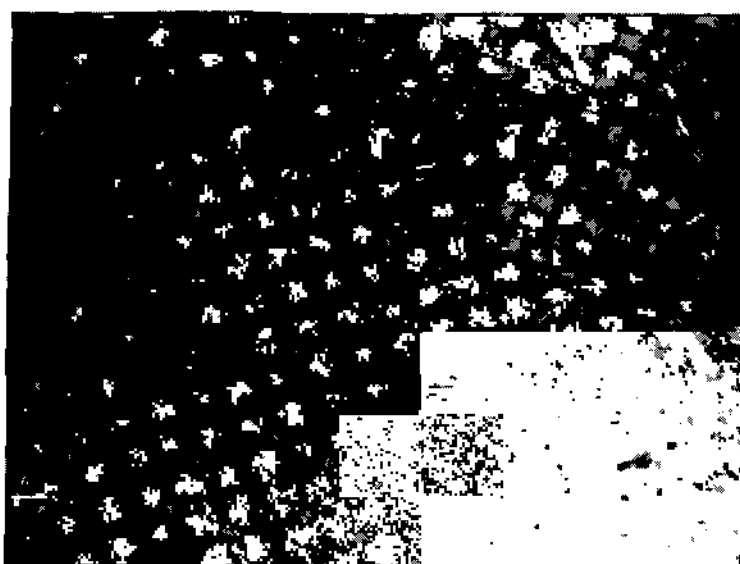


Fig.10 $\text{Cu-H}_3\text{PO}_4$ 14,6M. Pulido imperfecto después
 de disolver aproximadamente 80 μ a 0,64Vh.
 (600X)

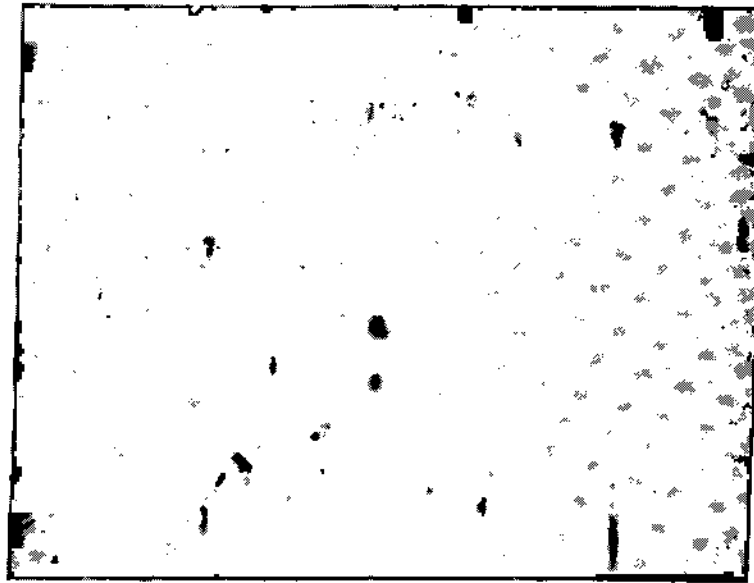


Fig.11 Cu-H₃PO₄ 10M. Pulido después de una disolución equivalente a 80 μ a 1,04 Vh. (600X)

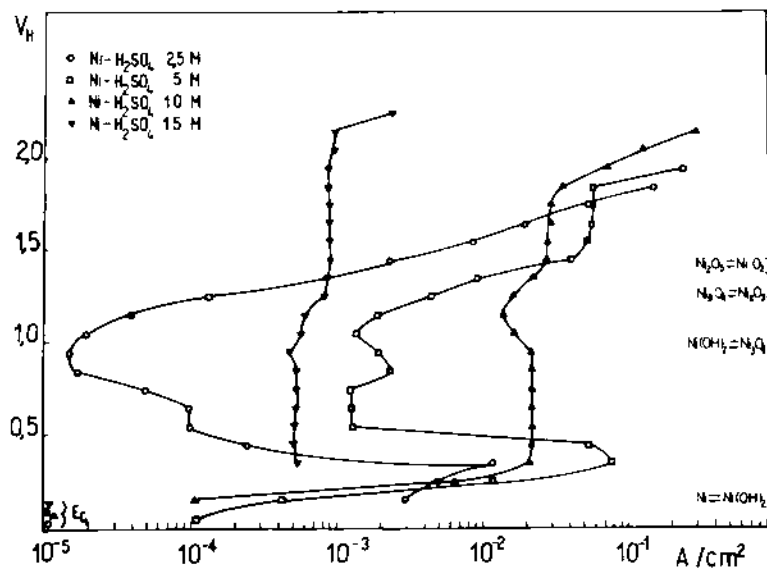


Fig.12 Sistema Ni-H₂SO₄-H₂O. Curvas de polarización potencioestáticas.

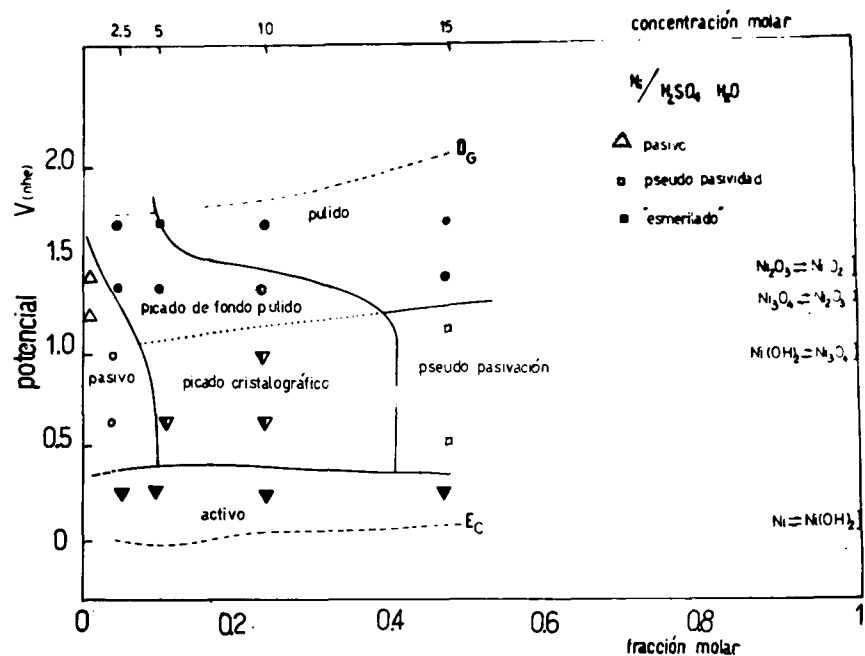


Fig.13 Sistema $\text{Ni-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Diagrama de potencial vs fracción molar. Δ Datos tomados de "Electrochemical kinetics" K.J.Vetter (pag 757). $\square$ Denominación tomada de Gilli y Borea (6).

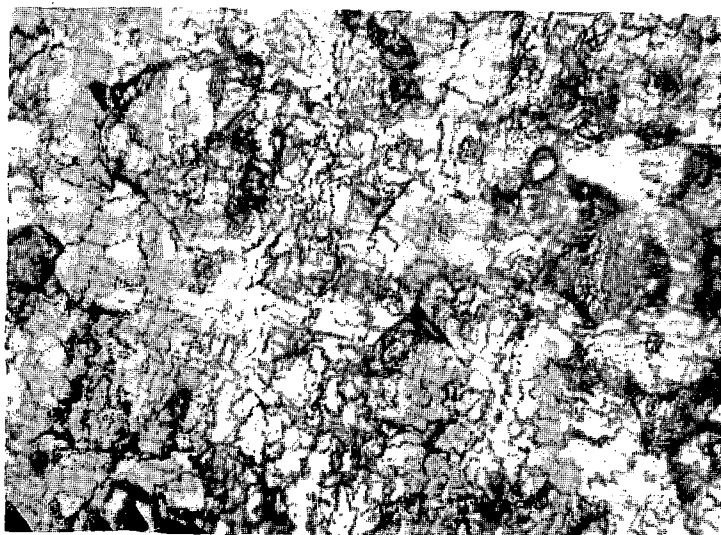


Fig.14 $\text{Ni-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Zona activa con disolución cristalográfica luego de disolver aproximadamente 9 micrones al potencial 0,24Vh. (380X)



Fig.15 $\text{Ni-H}_2\text{SO}_4$ 5M. Zona de picado de fondo pulido
después de una disolución equivalente a 4 μ
(60X)

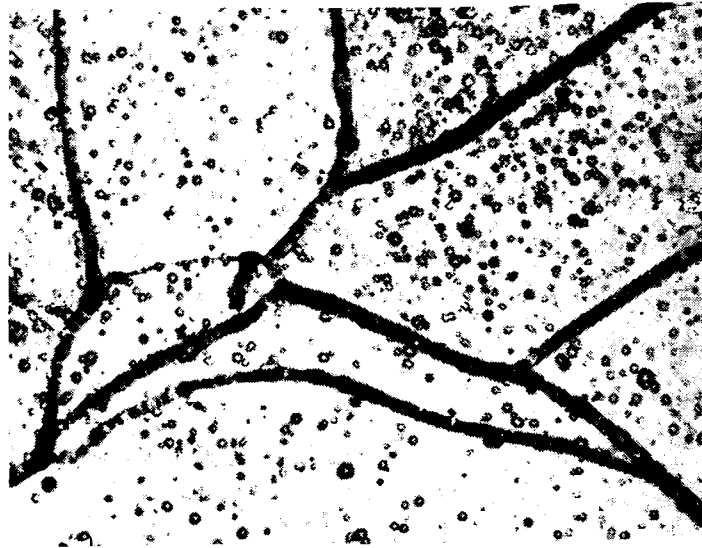


Fig.16 Detalle amplificado de la Fig.15 (380X)



Fig.17 Ni-H₂SO₄ 10M. Picado cristalográfico después de disolver aproximadamente 10μ a 0,64 Vh (60X)

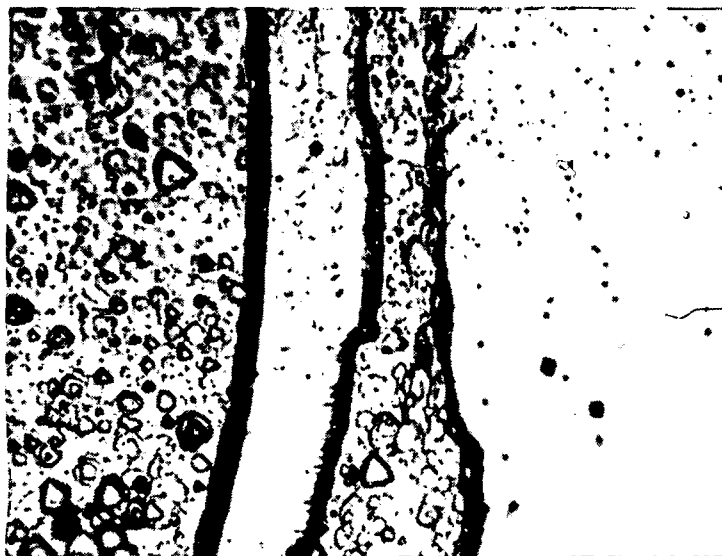


Fig.18 Detalle de la Fig.17 (380X)

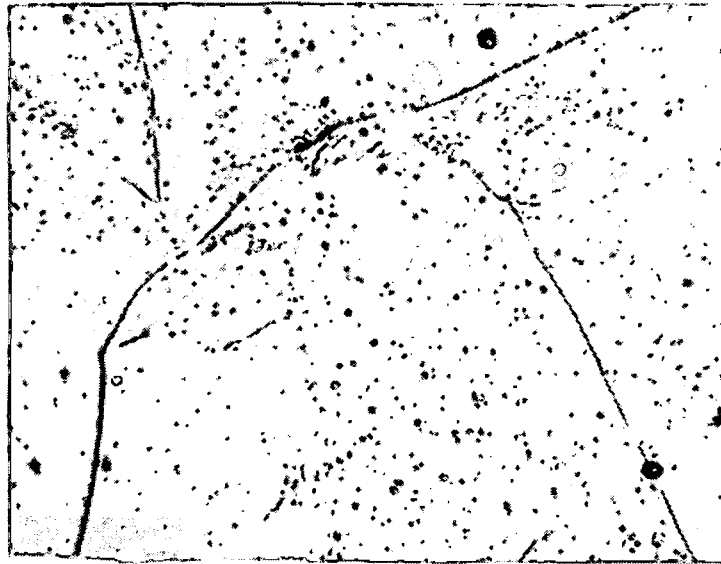


Fig.19 Ni-H₂SO₄ 10M. Pulido después de disolver
aproximadamente 10 μ a 1,7Vh. (380X)

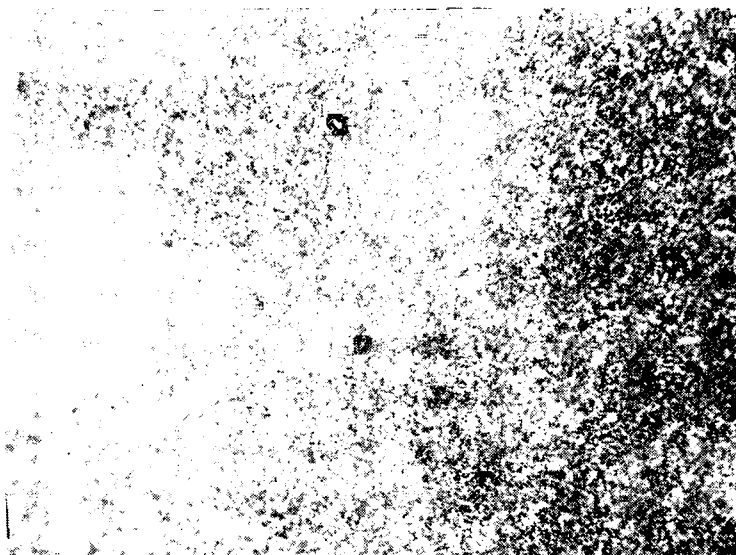


Fig.20 Ni-H₂SO₄ 5M. Disolución con "esmerilado" después
que se ha disuelto aproximadamente 11 μ a 1,7Vh
(380X)

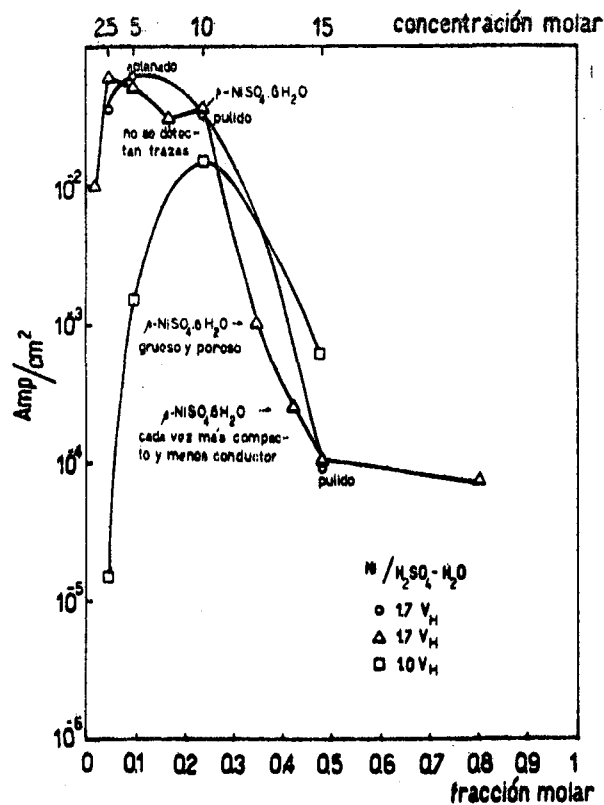


Fig. 21 Sistema Ni-H₂SO₄-H₂O. Curvas de densidad de corriente vs fracción molar. Δ) Densidad de corriente para 1,7Vh y datos de difracción de rayos X (6); $\circ$) 1,7Vh; $\square$) 1,0Vh.

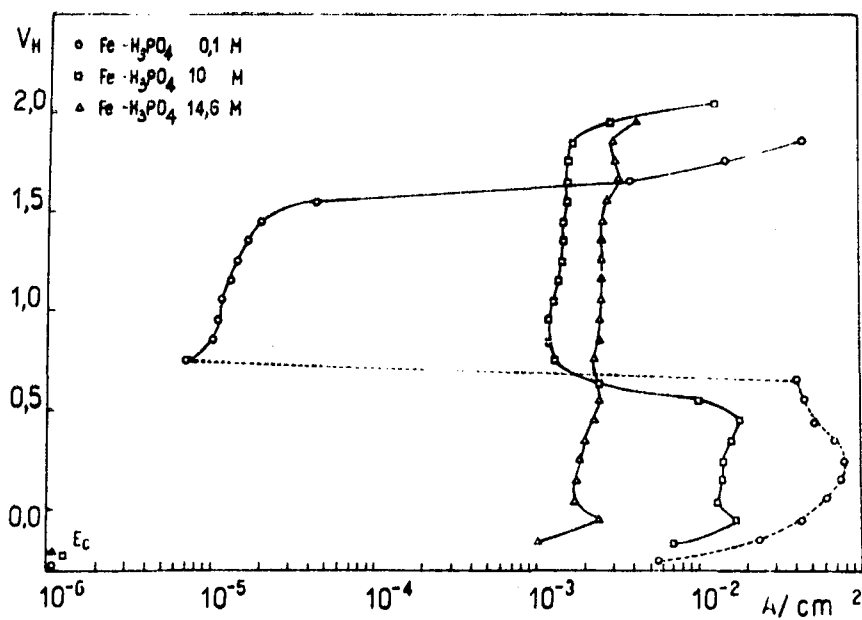


Fig. 22 Sistema Fe-H₃PO₄. Curvas de polarización trazadas en escalones de 100 mV/10min.

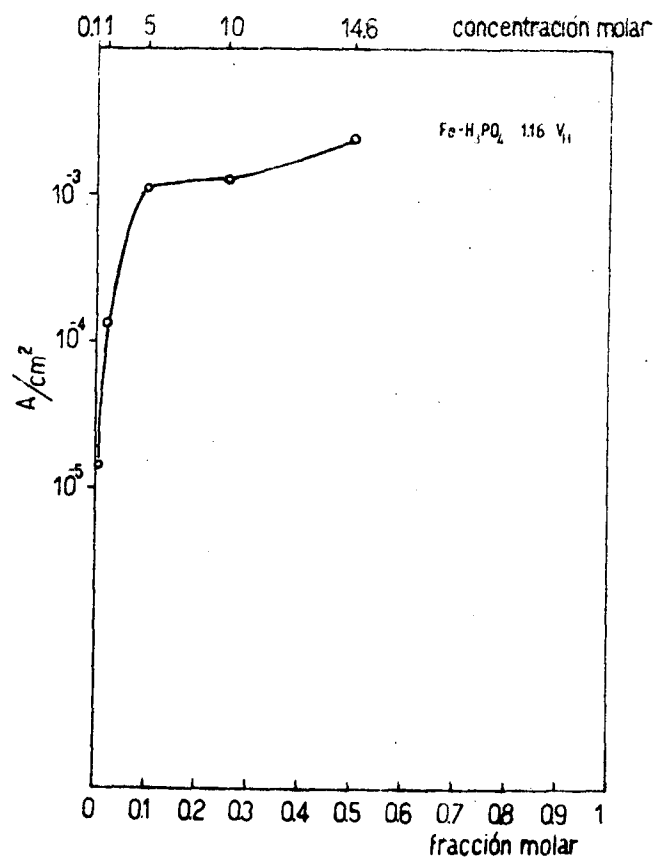
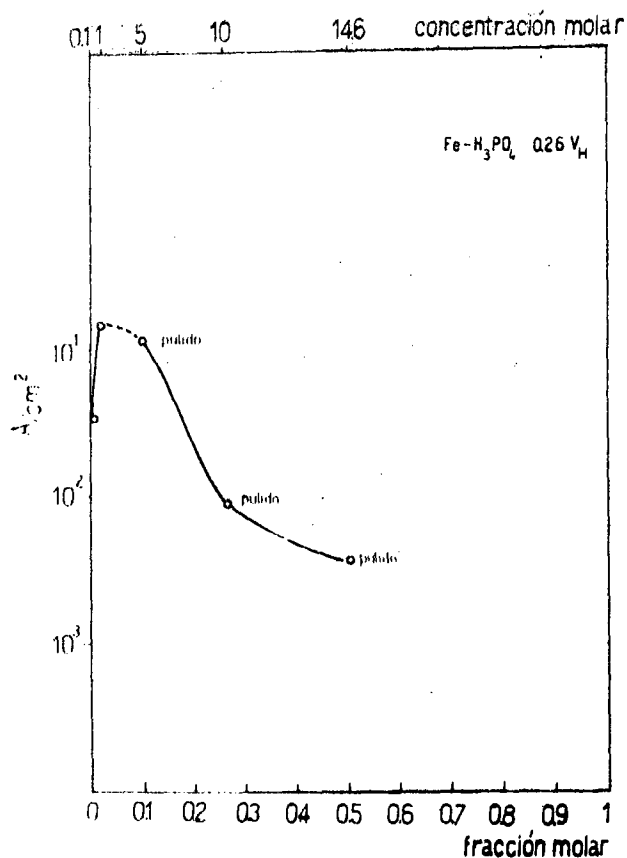


Fig. 23 Sistema $\text{Fe}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Curva de densidad de corriente i_s fracción molar para el potencial 0,26 Vh.

Fig. 24 Sistema $\text{Fe}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Curva de densidad de corriente i_s fracción molar para el potencial 1,16 Vh.

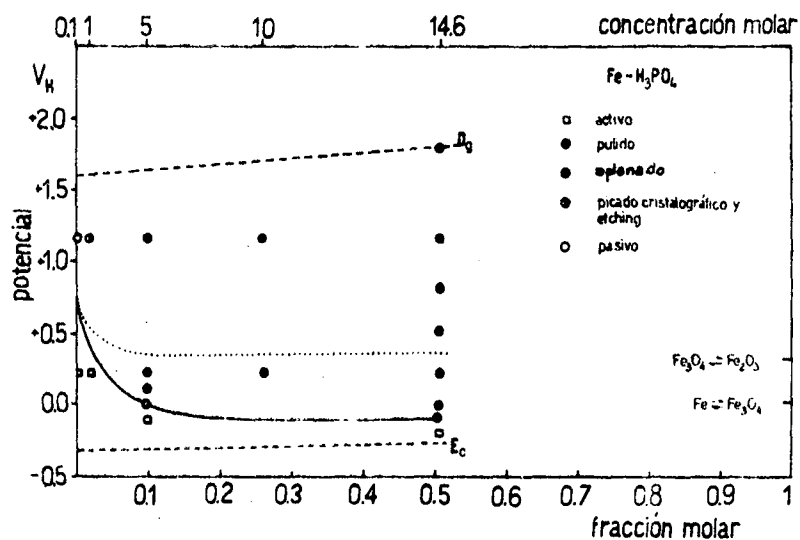


Fig. 25 Sistema $\text{Fe}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Diagrama de potenciales v_s fracción molar.

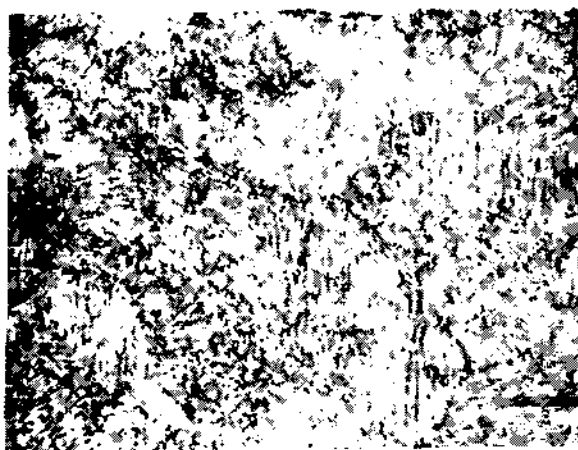


Fig.26 Fe-H₃PO₄ 0,1M. zona activa (cristalográfica)
después de una disolución equivalente a
10 μ a 0,26 Vh. (300X)

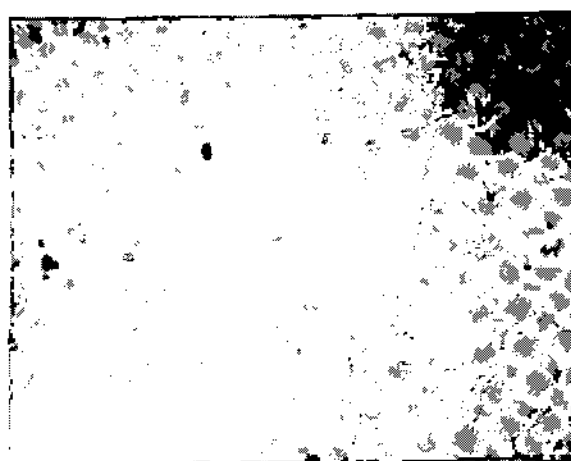


Fig.27 Fe-H₃PO₄ 14,6 M. Pulido después de disolver
10 μ a 0,26 Vh. (300X)



Fig.28 Fe-H₃PO₄ 14,6M. Pulido .Aspecto que presenta
el material en los lugares donde quedaron
burbujas adheridas. El rayado corresponde al
pulido mecánico. 9 μ a 0,26 Vh. (300X)

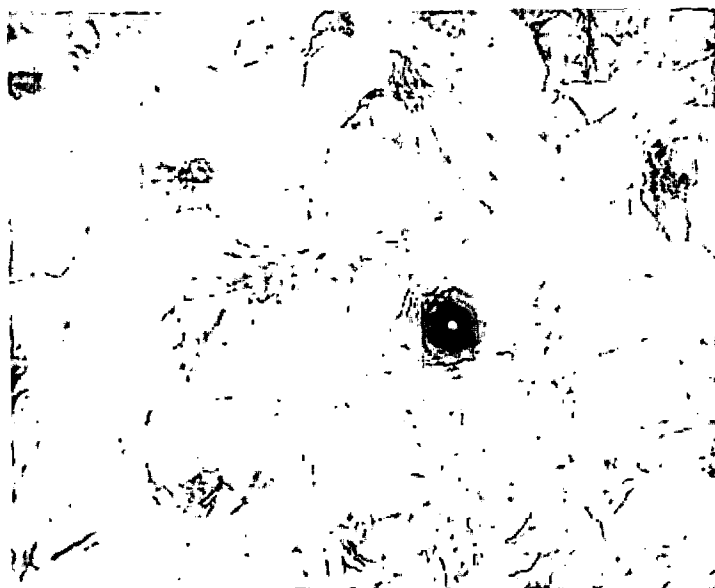


Fig. 29
 $\text{Fe-H}_3\text{PO}_4$ 14,6M.
 Zona de aplanado
 después de disolver
 9μ a $-0,1 \text{ Vh.}$
 (300X)



Fig.30
 $\text{Fe-H}_3\text{PO}_4$ 5M.
 Zona de aplanado
 después de disolver
 10μ a $0,0 \text{ Vh.}$ Obsér
 vese el microete ing
 cerca de los bordes
 de grano. (700X)



Fig.31
 Idem. Fig.30.
 Aspecto del metal
 sobre el cual esty
 vo adherida una
 burbuja. (700X)

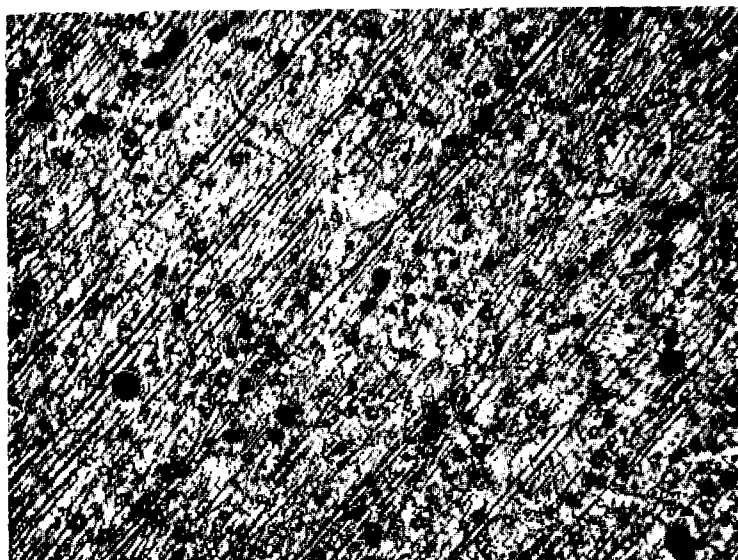


Fig.32 Fe-H₃PO₄ 14,6M. Zona de picado cristalográfico y etching (la probeta estaba pulida mecánicamente). Disolución equivalente a 10 μ a 0,3 Vh. (300X)



Fig.33 Fe-H₃PO₄ 14,6M. Zona de picado cristalográfico y etching (la probeta fué electropulida previamente). Disolución equivalente a 5 μ a 1,8 Vh (700X)

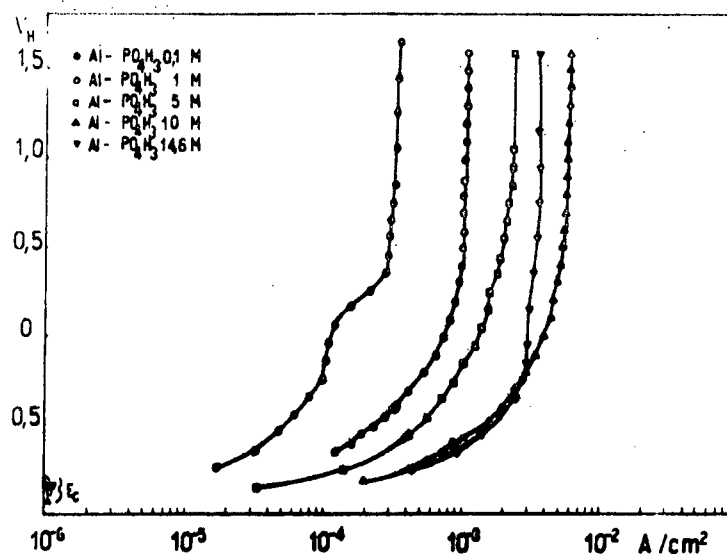


Fig. 34 Sistema Al-H₃PO₄-H₂O. Curvas de polarización obtenidas en escalones de 100 mV/15 min.

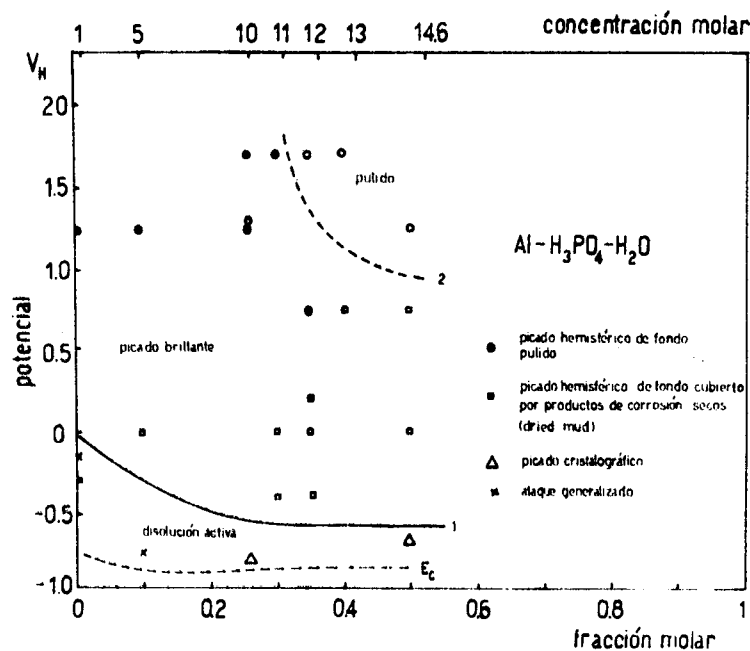


Fig.35 Sistema Al-H₃PO₄-H₂O. Diagrama de potenciales vs fracción molar.

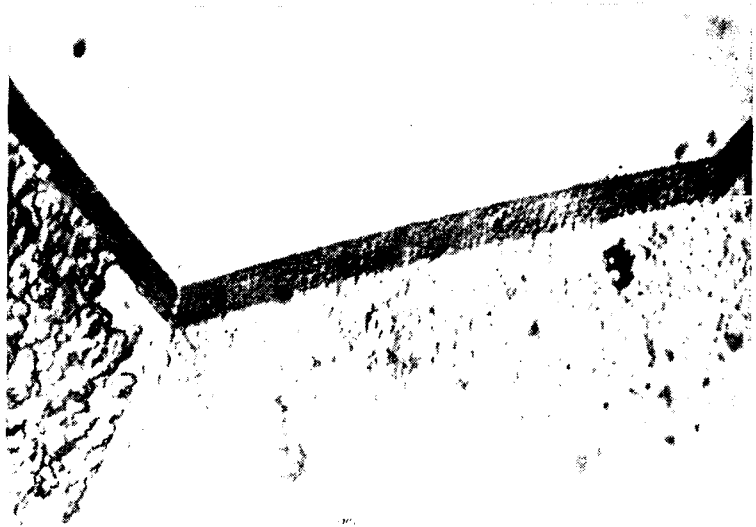


Fig.36 $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ 14,6M. Zona de disolución activa
 después de disolver aproximadamente 6μ
 a $-0,76 \text{ Vh}$. (600X)

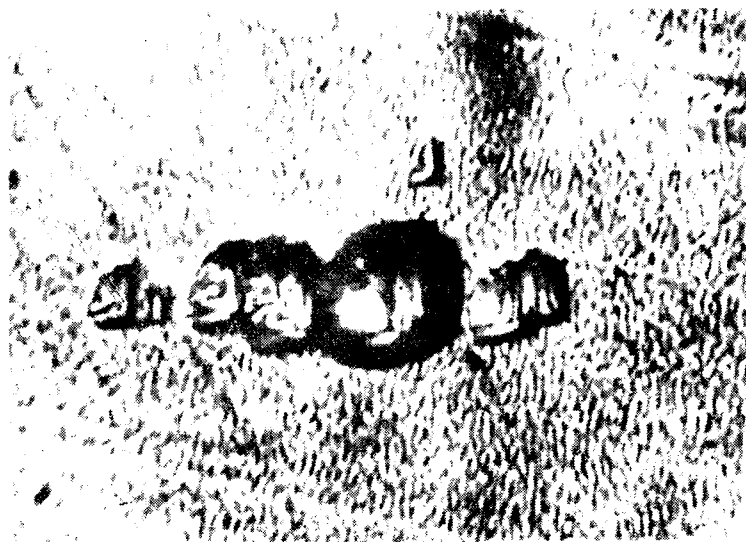


Fig.37 Detalle de la Fig.36 (1280X)



Fig. 38 $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ 10M. Zona de disolución activa para un espesor disuelto a proximado de $8\ \mu$ a $-0,8\ \text{Vh}$. Fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido.
(4000X)



Fig.39 Idem Fig. 38

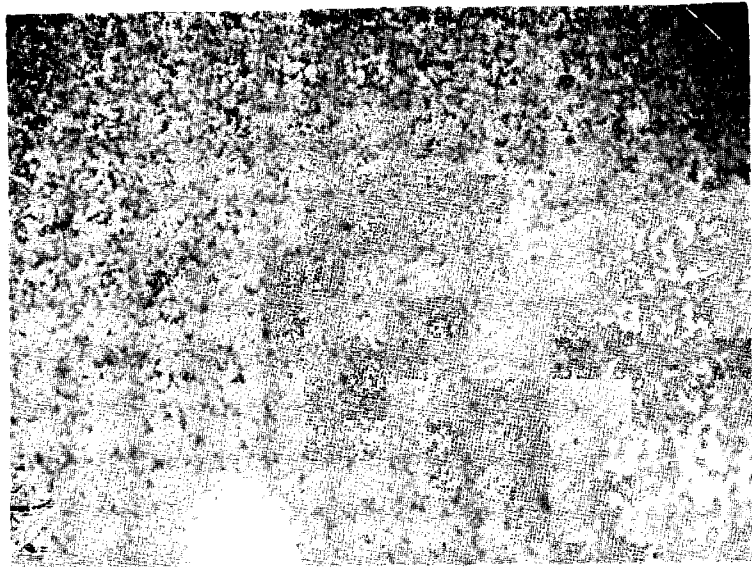


Fig. 40 $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ 0,1M Zona de disolución activa.
 Espesor disuelto aproximado: $1\ \mu$ a $-0,15\ \text{Vh}$.
 (300X)

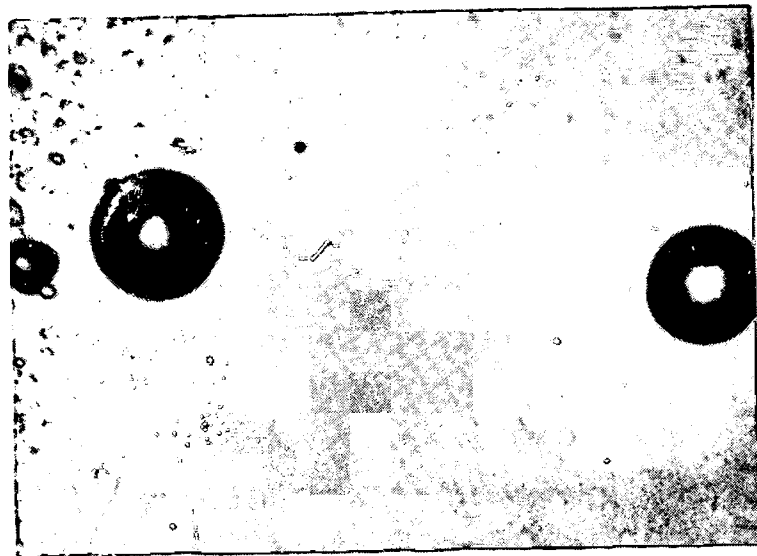


Fig. 41 $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ 10M. Picado hemiesférico de fondo brillante. Después de una disolución equivalente a $7\ \mu$ a $1,7\ \text{Vh}$.
 (700X)

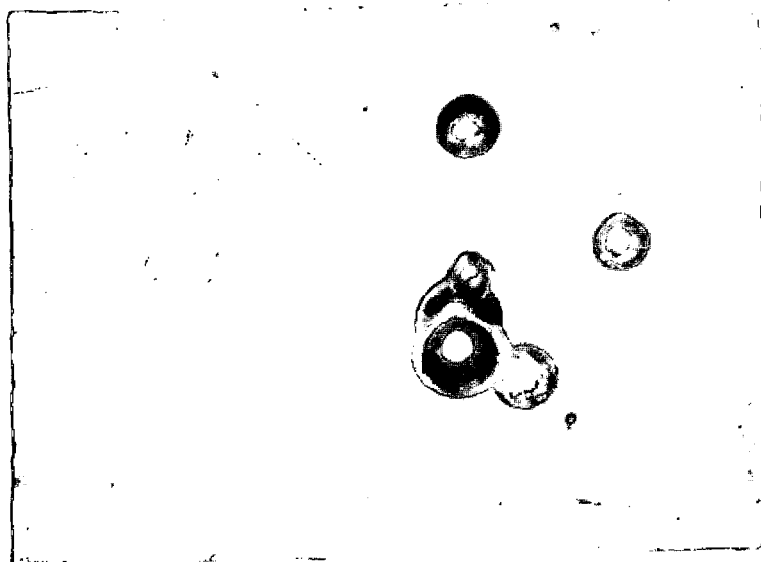


Fig. 42 a) $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ 12M . Zona de picado de fondo
cubierto por productos de corrosión.
 Espesor disuelto aproximado: 10 u a
 0,19 Vh. (700X)

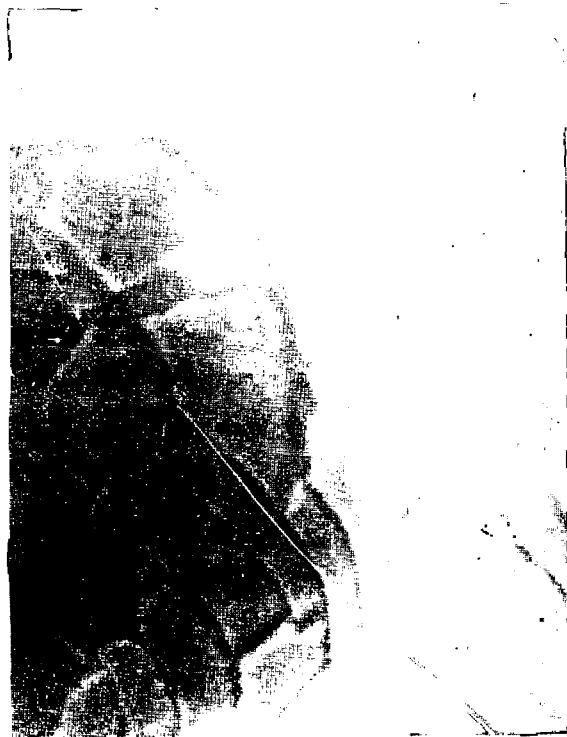


Fig. 42b) Detalle de la Fig. 42a obtenida por microscopía electrónica de barrido con inclinación de probeta de 45° (5000X)

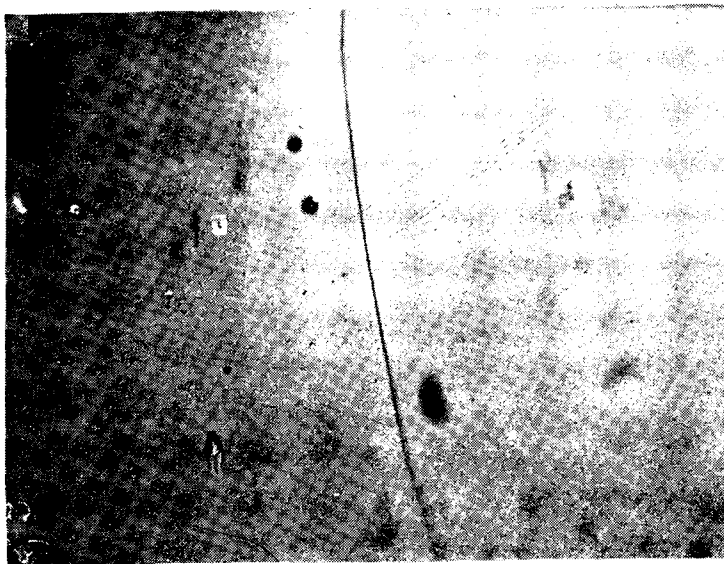


Fig. 43 Al- H_3PO_4 1M. Zona de Pulido, después de disolver un espesor aproximado de 6μ a 1,7 Vh. (300X)

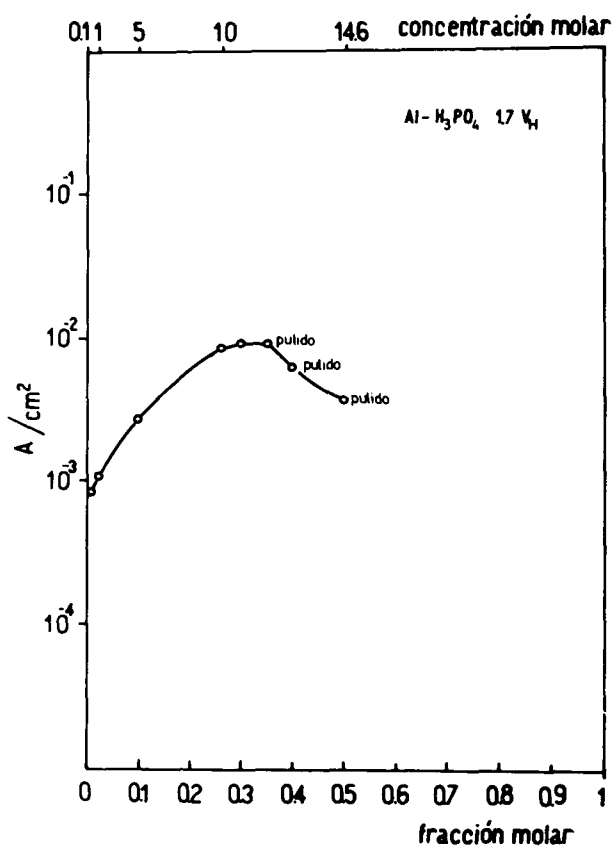


Fig.44 Sistema Al- H_3PO_4 - H_2O . Curva de densidad de corriente límite v_s fracción molar para el potencial 1,7 Vh.

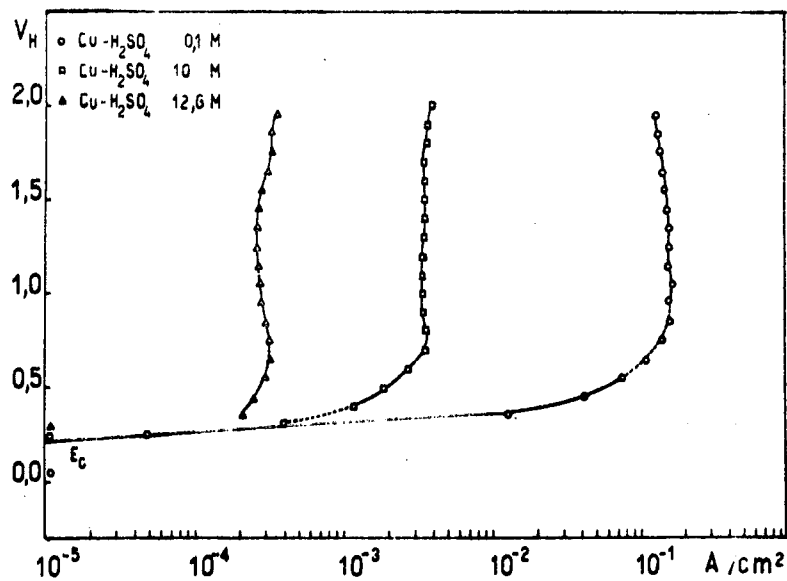


Fig. 45 Sistema Cu-H₂SO₄-H₂O. Curvas de polarización trazadas en escalones de 100 mV/10 min.

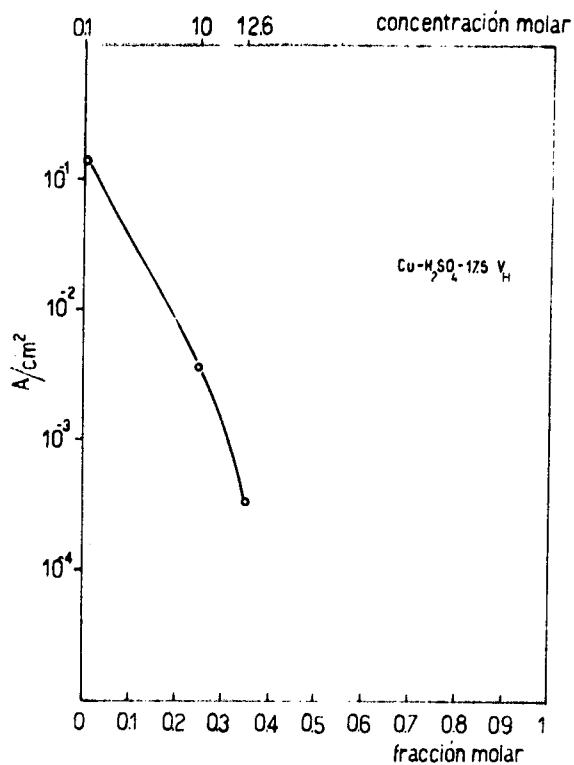


Fig. 46 Sistema Cu-H₂SO₄-H₂O. Curva de densidad de corriente límite v_s fracción molar para el potencial 1,75 V_h.

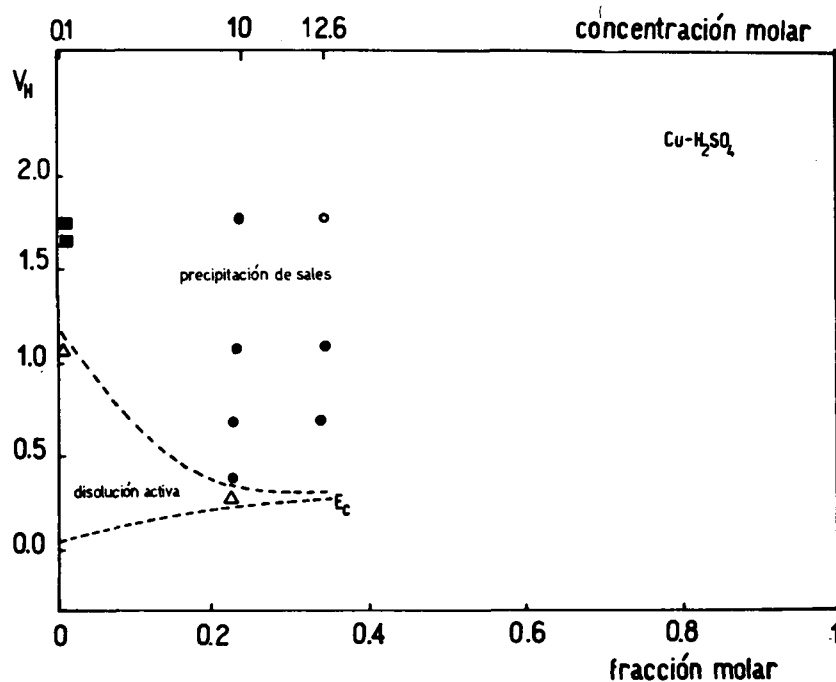


Fig. 47 Sistema $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Diagrama de potencial v_s fracción molar.

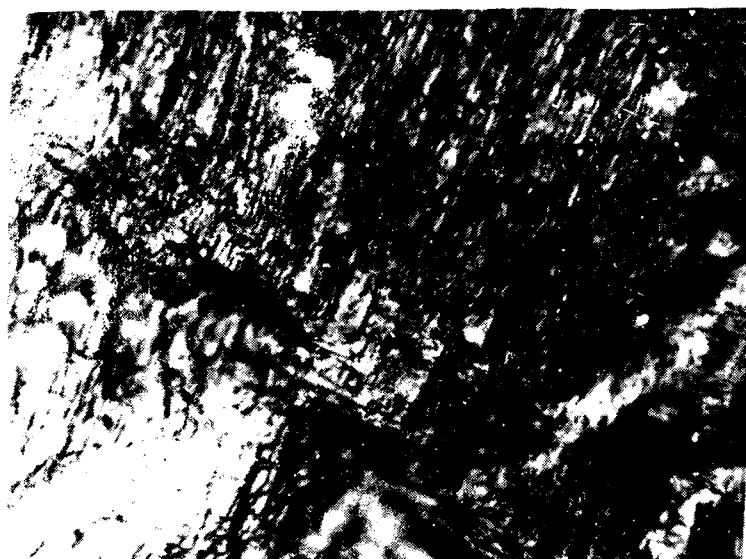


Fig. 48 $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4$ 0.1M. Zona de disolución activa (cristalográfica). Espesor aproximado disuelto $12\ \mu$ a 1.1 Vh. (700X)



Fig. 49 Cu-H₂SO₄ 0,1M. Zona de precipitación de sales después de un espesor disuelto aproximado de 10 μ a 1,75 Vh. (300X)



Fig. 50 Cu- H₂SO₄ 10M. Zona de precipitación de sales Espesor disuelto aproximado 9 μ a 1,75 Vh. Las "rosetas" se enfocan bastante por encima que el resto de la superficie de la probeta, que está muy atacada. (Fig.51) (700X)

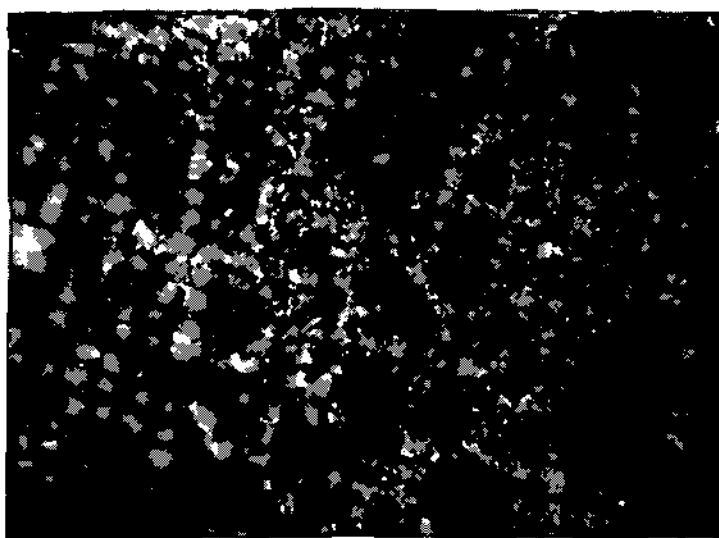


Fig. 51 Detalle de la superficie de la probeta
de la Fig. 50, entre las "rosetas".
(1220X)

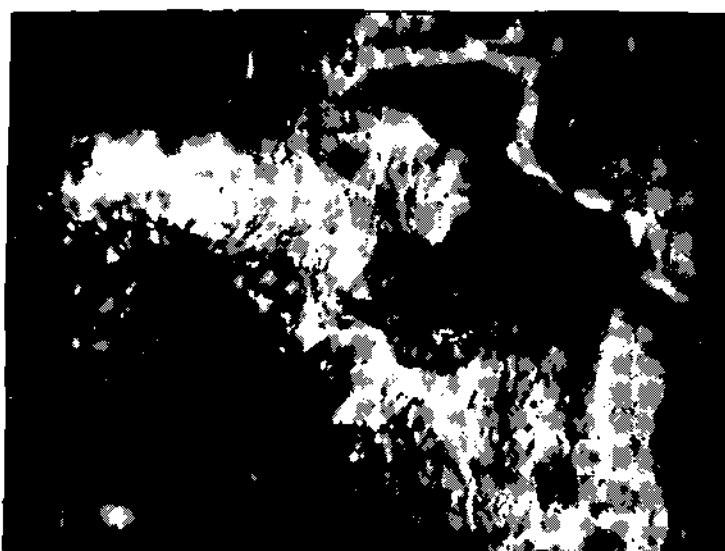


Fig. 52 $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4$ 10M. Zona de precipitación de sales.
Espesor disuelto aproximado 6μ a 0,39 Vh. Sobre
los bordes de las zonas oscuras se observan
grupos de cristales aciculares. (700X)

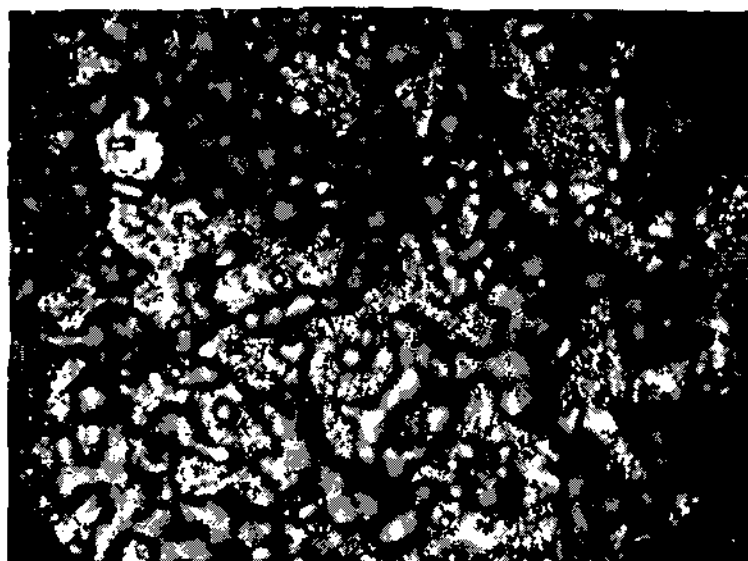


Fig.53 $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4$ 12,6M. Zona de precipitación de sales
luego de disolver aproximadamente 11 μ a 1,75 Vh
(300X)

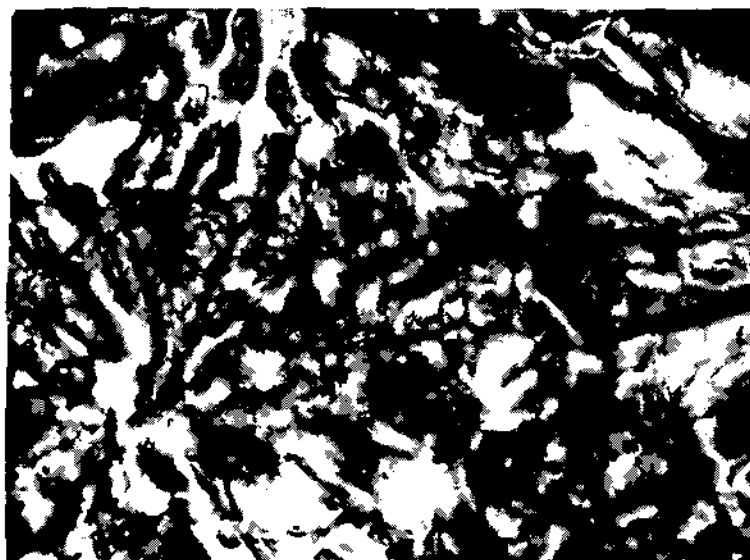


Fig.54 $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4$ 12,6M. Zona de precipitación de sales
Disolución equivalente a 4 μ a 0,65 Vh. Lavada
solamente con alcohol. Obsérvese la estructura
cuarteada de los productos depositados sobre
la superficie. (700X)



Fig.55 La misma probeta de la Fig.54, esta vez lavada con agua y alcohol. Se observa el metal desnudo y un poco más abajo restos de formaciones radiales más atacadas.
(700X)

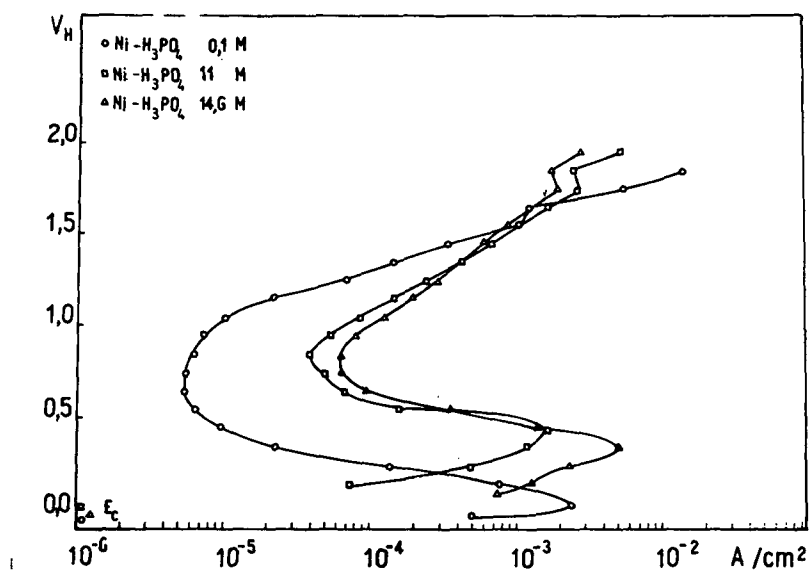


Fig.56 sistema $\text{Ni}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Curvas de polarización trazada por escalones de 100mV/10min.

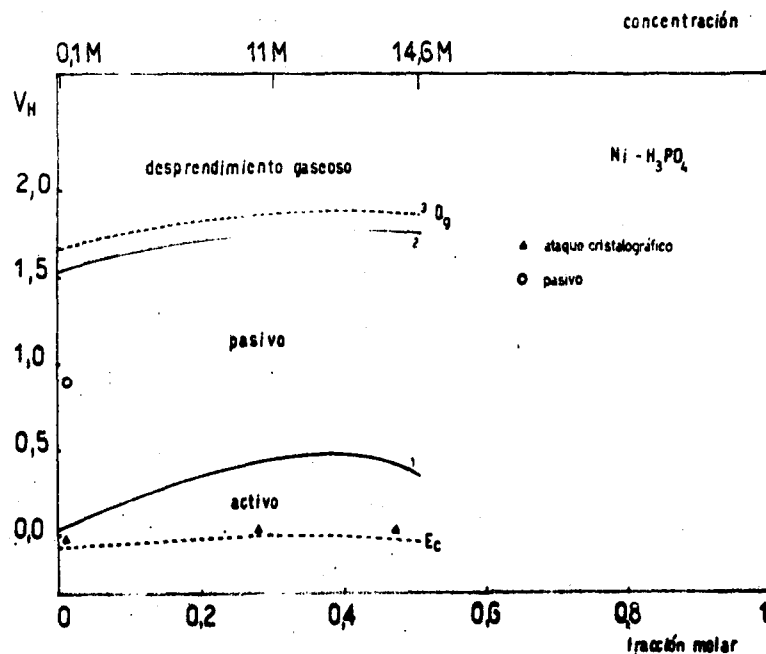


Fig. 57 Sistema $\text{Ni}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Diagrama de potenciales V_H vs fracción molar.

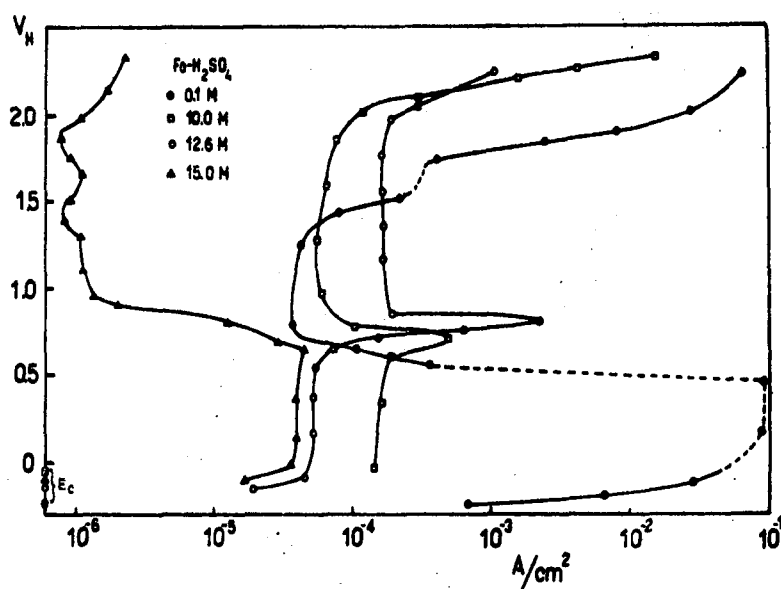


Fig. 58 Sistema $\text{Fe}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Curvas de polarización potencioestáticas.

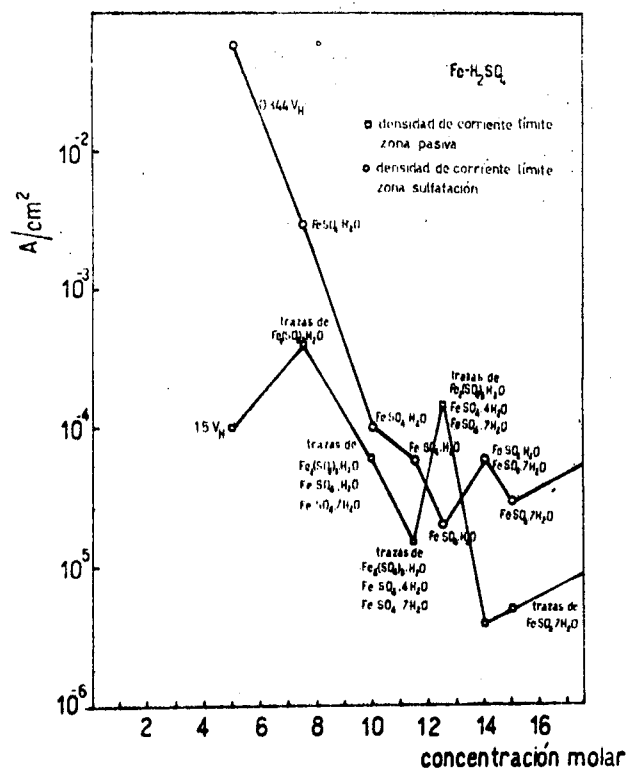


Fig. 59 Sistema Fe-H₂SO₄-H₂O. Datos tomados de Galli y Zucchi (10)

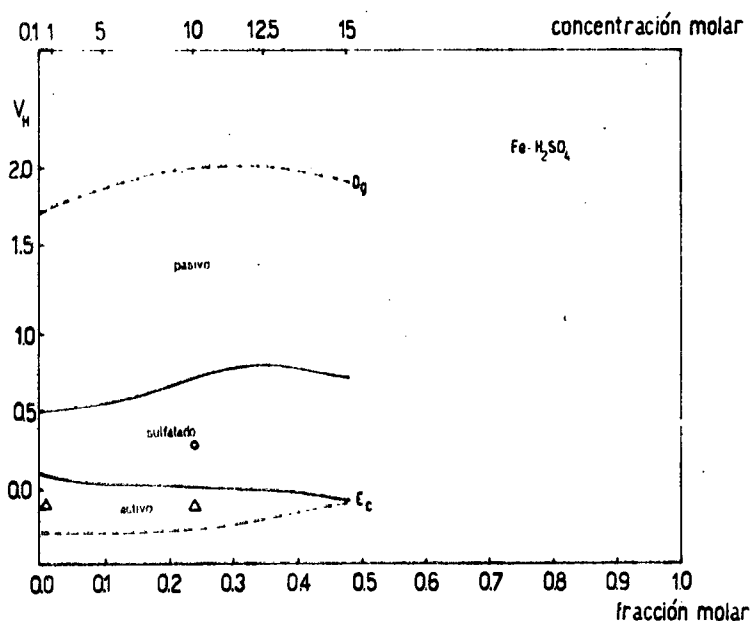


Fig. 60 Sistema Fe-H₂SO₄-H₂O. Diagrama de potenciales v_s fracción molar.

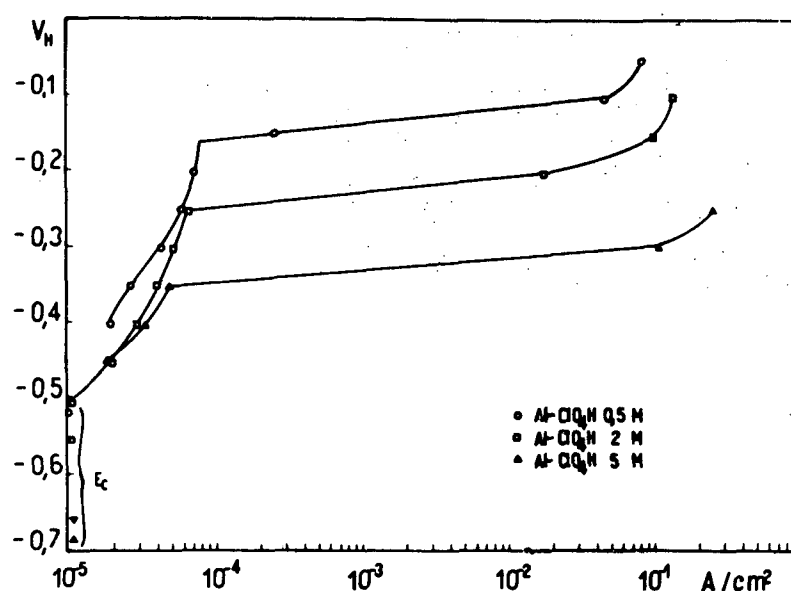


Fig. 61 Sistema Al-HClO₄-H₂O. Curvas de polarización trazadas en escalones de 100 mV/45min.

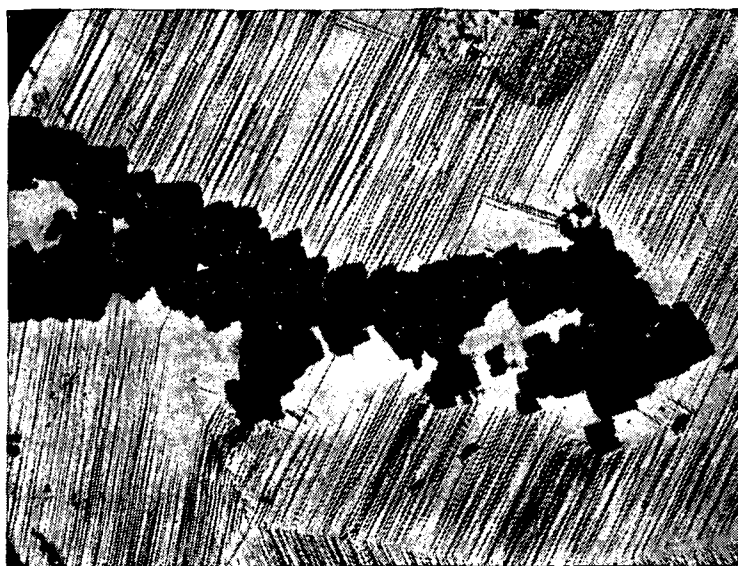


Fig.62 Al-HClO₄ 0,5M. Zona de picado (cristalográfico) Probeta mantenida a -0,12 Vh. Las líneas que se observan en el resto de la superficie son de deformación. (60X)

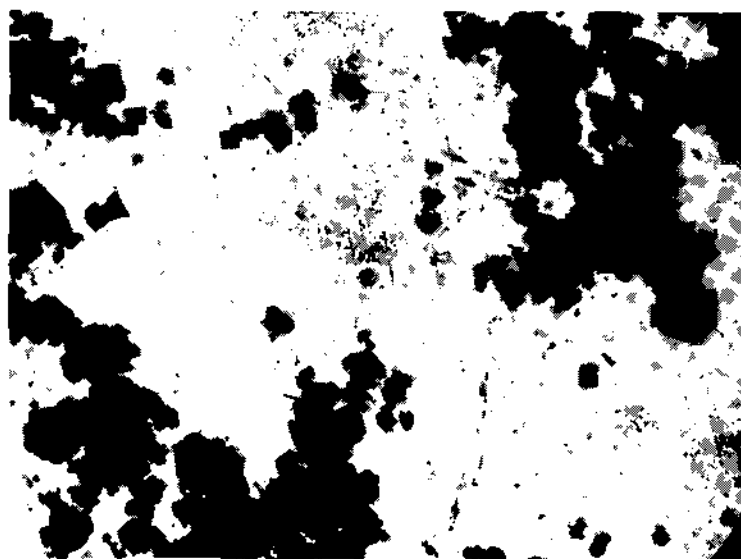


Fig.63 Al-HClO₄ 0,5M. Zona de picado (cristalográfico)
(-0,0 Vh). (60X)

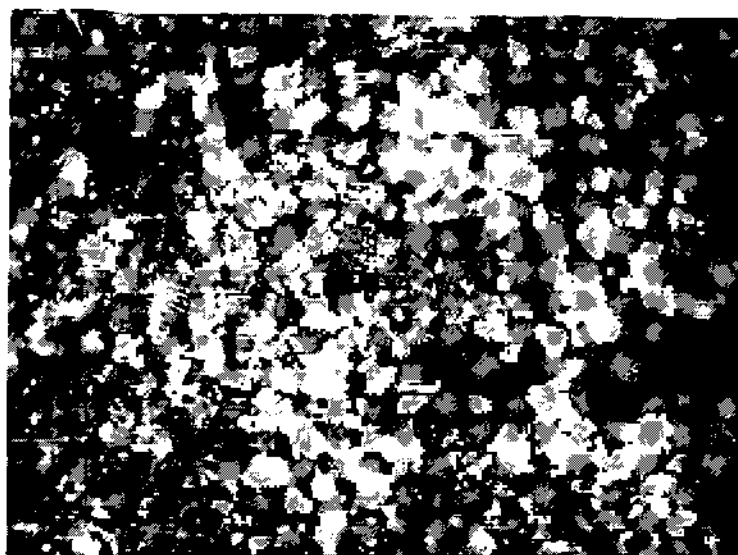


Fig.64 Al-HClO₄ 2M. Ataque cristalográfico extendido
corresponde al potencial 0,0 Vh. (60X)

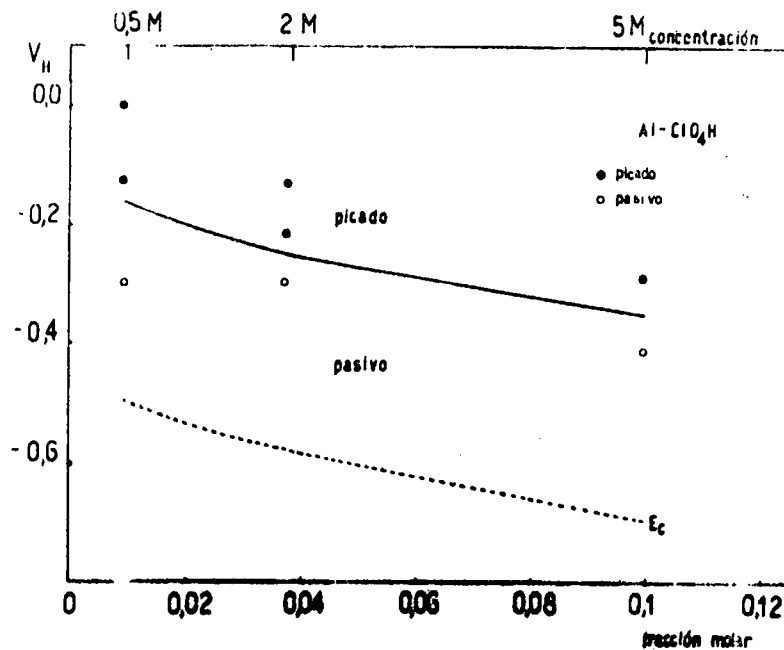


Fig. 65 Sistema $\text{Al}-\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Diagrama de potenciales V_H fracción molar.

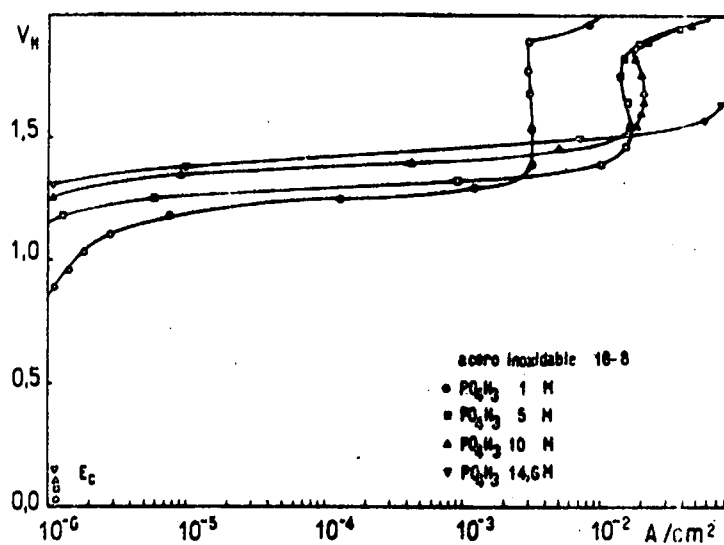


Fig. 66 Sistema Acero Inoxidable 18-8- H_3PO_4 . Curvas de polarización.



Fig. 68 Acero Inoxidable- H_3PO_4 5M, 1,55 Vh. Zona de transpasividad. (600X)

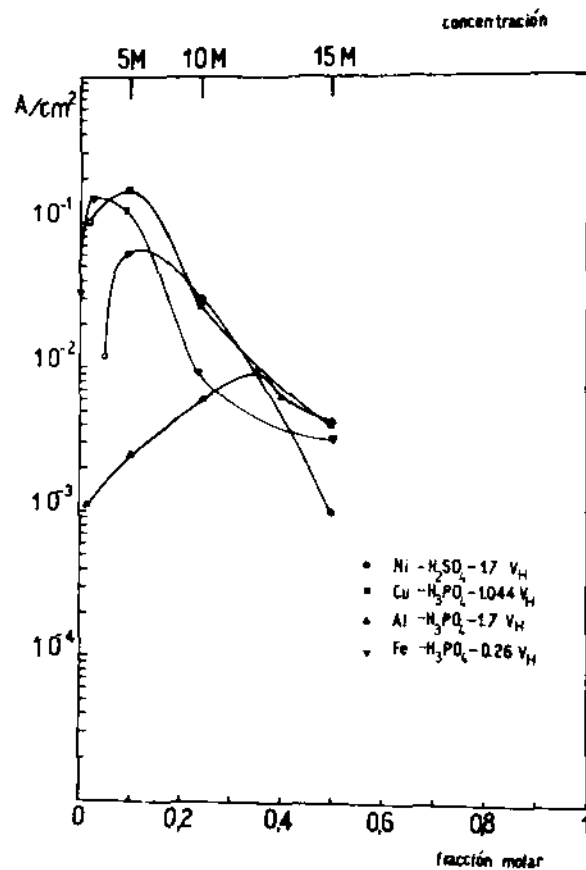


Fig. 69 Curvas de densidad de corriente vs fracción molar para los cuatro sistemas en que hemos encontrado electropulido.