

Curso 1992/93
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS

MARÍA MILAGROS LAZ PAVÓN

**Comportamiento electroquímico del cobre
en disoluciones acuosas de iones perclorato,
cloruro y fosfato, y en presencia
de inhibidores de su corrosión**

Directores
SERGIO GONZÁLEZ GONZÁLEZ
RICARDO MANUEL SOUTO SUÁREZ



SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS
Serie Tesis Doctorales

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los Profesores Dr. Sergio González González y Dr. Ricardo Manuel Souto Suárez que con su dirección y ayuda han hecho realidad esta Tesis.

Asimismo deseo hacer constar mi reconocimiento a los Profesores Visitantes de este Departamento, Profesor Dr. Alejandro Jorge Arvia por la propuesta del tema de este trabajo y sus sugerencias en el desarrollo del mismo, y Dr. Roberto Salvarezza por su colaboración.

Mi gratitud a todos y cada uno de los miembros del Departamento de Química Física por su compañerismo y colaboración durante la realización de esta Tesis, y en particular, a la Profesora Dra. María Luisa Llorente y a la Lcda. Clementina Gomis por su especial apoyo y aliento.

Mi reconocimiento a Jose Luis Rasilla y Roberto López López del Instituto de Astrofísica de Canarias, a Antonio Padrón del Departamento de Edafología y Geología, y a Ana Rodríguez Afonso y Miguel Rojas del Departamento de Química Física por su desinteresada ayuda.

Por último, no quisiera finalizar sin manifestar mi agradecimiento a mis familiares, amigos y compañeros de la Escuela Náutica que con su apoyo incondicional lo han hecho posible.

A Roberto

A mis hijos y a mis padres

INDICE	Pag
1. INTRODUCCION	1
2. METODOS ELECTROQUIMICOS	10
2.1 Voltametría cíclica	11
2.1.1 Introducción	11
2.1.2 Instrumentación	21
2.1.3 Procedimiento	23
2.2 Transitorios potencioestáticos de corriente	24
2.2.1 Introducción	24
2.2.2 Instrumentación	29
2.2.3 Procedimiento	31
2.3 Perturbaciones periódicas de onda cuadrada de potencial	33
2.3.1 Introducción	33
2.3.2 Instrumentación	42
2.3.3 Procedimiento	42
2.4 Célula y electrodos	43
2.4.1 Célula	43
2.4.2 Preparación de los electrodos	43
2.5 Reactivos y disoluciones	46
2.5.1 Reactivos	46
2.5.2 Disoluciones	47
3. METODOS DE ANALISIS SUPERFICIAL	48
3.1 Microscopía electrónica de barrido	49
3.1.1 Introducción	49
3.1.2 Instrumentación	53
3.1.3 Preparación y requerimientos de la muestra	57
3.1.4 Aplicaciones	57

3.2 Espectrometría de energía dispersada de Rayos X	58
3.2.1 Introducción	58
3.2.2 Instrumentación	61
3.2.3 Aplicaciones	63
4. FACETADO	63
4.1 Introducción	64
4.2 Resultados experimentales y discusión	65
4.2.1 Características de los electrodos de cobre electropulidos	65
4.2.2 Ciclovoltametría del cobre en H ₃ PO ₄	67
4.2.3 Modificación superficial inducida por tratamiento de perturbación de potencial con ondas cuadradas (SWPP)	68
4.2.4 Características de los electrodos de cobre después de la aplicación del tratamiento de SWPP	73
5. FOSFATO	81
5.1 Introducción	82
5.2 Resultados experimentales	83
5.2.1 Voltametría cíclica	83
5.2.1.1 Tampón fosfato a pH 6	83
5.2.1.2 Tampón fosfato a pH 8	85
5.2.1.3 Tampón fosfato a pH 11.5	87
5.2.2 Transitorios de corriente anódica	87
5.2.3 Microfotografías SEM	89
5.2.4 Análisis de los datos EDX	95
5.3 Discusión	96
5.3.1 Consideraciones previas	96
5.3.2 Análisis de los transitorios de corriente anódica	98
6. BENZOTRIAZOL	104
6.1 Introducción	105

7.3.1 Análisis de los transitorios de corriente obtenidos en la región I	149
7.3.2 Análisis de los transitorios de corriente obtenidos en la región II	150
8. EFECTO SINERGICO	154
8.1 Introducción	155
8.2 Resultados	156
8.2.1 Curvas de polarización	156
8.2.2 Microfotografías SEM	159
8.3 Discusión	172
8.3.1 Características generales de los inhibidores de la corrosión del cobre	172
8.3.2 Explicación del efecto sinérgico	174
9. CONCLUSIONES	175
10. BIBLIOGRAFIA	179

1. INTRODUCCION

El interés del estudio de la corrosión de los metales se debe al carácter práctico y aplicado de los mismos y de sus aleaciones, debido a su uso generalizado en la industria y en diferentes servicios en los que se encuentran en contacto con una gran variedad de medios agresivos. Aunque un trozo de metal permanece estable durante un período de tiempo casi indefinido si se conserva en el vacío, éste se altera y pierde sus buenas propiedades mecánicas cuando, sin protección alguna, permanece en contacto con el aire. La superficie se oxida y desprende las partículas de óxido o se disuelve. Este es un proceso interfacial, de naturaleza electroquímica que implica procesos superficiales de transferencia de carga eléctrica, en su fundamento semejante a los que tienen lugar en una pila. Aparecen así diversos tipos de deterioro (corrosión marina, corrosión producida en estructuras enterradas por acción de los suelos, o de la industria química...) que interesa detener o frenar tanto como sea posible para prolongar la vida útil de las estructuras correspondientes.

Así, aunque desde un punto de vista puramente termodinámico, la gran mayoría de los metales no podrían ser utilizados en una atmósfera como la terrestre, desde el punto de vista cinético esta utilización es posible siempre que la velocidad de deterioro del metal sea aceptablemente baja.

Pese a su aparente diversidad, los procesos de corrosión tienen mucho en común, con independencia de los diferentes metales y de sus aplicaciones. Por ello se tiende a un enfoque común que permita afrontar investigaciones sobre el problema de la corrosión metálica que trascienda del análisis de una situación concreta y limitada. El desarrollo de las técnicas de observación, la introducción de nuevos métodos experimentales que permitan tanto el control de las variables eléctricas que intervienen en el sistema, como el control de las propiedades superficiales y masivas de los propios materiales, han facilitado la obtención de información de forma más rápida y precisa del fenómeno de la corrosión.

Para su estudio los procesos de corrosión pueden ser clasificados según el medio en que se desarrollan en dos grandes grupos:

Corrosión química: ocurre cuando el metal se oxida en un medio no iónico,

esto es, en ausencia de agua, como la oxidación a altas temperaturas; por ello también se denomina corrosión seca.

Corrosión electroquímica: la oxidación transcurre en presencia de agua a temperatura ambiente e implica simultáneamente un transporte de carga a través de un electrolito. En este grupo se puede incluir la corrosión atmosférica, en disolución, en suelos, marina...

Atendiendo a su morfología se puede hablar entonces de:

Corrosión uniforme: cuando el ataque se produce de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es similar en todos sus puntos. En estos casos se puede hablar de velocidad de corrosión y calcular la vida útil de un material.

Corrosión por placas: en estos casos el avance de la corrosión ocurre preferentemente en algunos planos del metal.

Corrosión localizada: el ataque corrosivo se localiza en puntos concretos de la superficie metálica con la producción de picaduras. En este caso el volumen de metal deteriorado no guarda relación con el debilitamiento de la pieza por lo que resulta muy peligrosa.

Corrosión intergranular: el ataque se produce concretamente en el contorno de los granos metálicos que son zonas con alta concentración de impurezas, debido a la estructura granular de los metales.

Corrosión bajo tensión: tiene lugar cuando el metal se somete simultáneamente a un medio corrosivo y a tensiones mecánicas. El ataque avanza más rápidamente en las direcciones más débiles debido a las tensiones acumuladas en la propia estructura del metal.

Corrosión por rendijas: se produce en zonas donde el recubrimiento del metal no es perfecto, generándose la corrosión en las zonas de acumulación de agua y sales de

la disolución.

El esfuerzo se ha dirigido tradicionalmente a lograr el aislamiento de la superficie metálica respecto al medio circundante, por el uso de materiales surfactantes que permitieran cuando menos retardar la aparición de procesos localizados de corrosión. Sin embargo, puede ser más interesante el lograr desarrollar condiciones experimentales óptimas, tanto químicas (composición del sustrato metálico y del medio agresivo, pH, inhibidores) como eléctricas, que modifiquen las propiedades de la interfase propiamente dicha, especialmente permitiendo formar películas de óxido protectoras en amplias condiciones de medio ambiente, que en vez de ser quebradizas fueran aislantes, se adhirieran a la superficie del metal y presentaran buenas propiedades mecánicas [1].

Para realizar este tipo de estudio se ha tomado como sistema metálico a investigar, el cobre, pues aunque su corrosión, pasivación y corrosión por picado han sido ampliamente estudiadas en diferentes medios acuosos, su cinética de corrosión y pasivación son cuestiones poco conocidas debido a que son procesos complejos que se verifican en la interfase metal/electrolito.

El comportamiento del cobre en contacto con una disolución acuosa puede ilustrarse, desde un punto de vista estrictamente termodinámico a través de un diagrama potencial de electrodo-pH. De esta forma se representan las condiciones de equilibrio de todas las reacciones químicas y electroquímicas susceptibles de producirse cuando se ponen en contacto el metal y/o sus óxidos e hidróxidos con disoluciones acuosas exentas de sustancias capaces de formar complejos solubles o sales insolubles con el cobre [2]. Así, el diagrama potencial-pH representado en la figura 1.1 define las regiones en que el cobre es soluble, principalmente en forma de iones Cu^{+2} , HCuO_2^- y CuO_2^{-2} , y las regiones en las que el metal es estable en forma de una fase sólida, como metal puro o alguno de sus óxidos. Si el pH y el potencial de electrodo en la interfase entre el metal y la disolución son tales que corresponden a una región en la que son estables los iones Cu^{+2} , el cobre puede disolverse hasta que se alcance la concentración de equilibrio indicada en el diagrama.

Esta disolución es, de hecho, una *corrosión*. Si estas condiciones corresponden a una región en la que el metal es estable, el metal no se corroerá y estará *inmunizado* contra la corrosión. Por último, si las condiciones de la interfase corresponden a una región de estabilidad de un compuesto sólido, se puede esperar que este compuesto se deposite sobre la superficie del metal y que el depósito así formado constituya una barrera contra la acción corrosiva de la disolución. Esta situación se llama *pasivación* y significa una acción hacia la pasividad. La pasividad sólo es perfecta cuando el depósito sólido es totalmente protector.

Por razones prácticas, es útil fijar una delimitación neta entre las regiones de corrosión, por una parte, y las regiones de inmunidad y pasivación por otra. Por lo tanto, admitiremos que puede haber corrosión o no haberla según que la solubilidad del metal exceda o no el valor de $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Así, para concentraciones de equilibrio en metal disuelto, mayores que 10^{-6} M , tenderá a producirse corrosión más o menos rápidamente y que, para concentraciones menores, la corrosión se verá disminuida o incluso suprimida, debido a la inmunización o pasivación del metal.

Sobre estas bases, la figura 1.2 deducida de la figura 1.1 indica las condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación del cobre, a 25 C. Si se admite que un metal es tanto más *noble* cuanto mayor sea la extensión de su región de inmunidad común con la región de estabilidad del agua, esta figura lleva a considerar al cobre como un metal relativamente noble. Las dos regiones de corrosión que aparecen en la figura 1.2 indican que tanto las disoluciones ácidas como las muy alcalinas corroen fuertemente al cobre si tienen agentes oxidantes, pero que no lo corroerán si no los contienen. Las disoluciones sensiblemente neutras o ligeramente alcalinas que contengan oxidantes pasivarán al metal, cuya corrosión estará fuertemente frenada por la formación de películas de óxido.

Por otra parte, sólo muy recientemente se ha podido establecer la naturaleza de la capa pasiva que se forma sobre el cobre en disoluciones alcalinas, la cual consiste en una capa interna de Cu_2O , seguida de una capa de CuO , y finalmente una capa más externa de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La capa pasiva en su conjunto sufre además transiciones de fase tanto a dominios de tiempo cortos como largos, y su establecimiento está acompañado

por la formación de especies solubles de Cu(I) y de Cu(II) [3]. Es más, si se supera un cierto valor de potencial aplicado, que depende fuertemente de la composición del medio, la capa pasiva se rompe y se puede observar el comienzo de la corrosión por picaduras en el cobre [4-10].

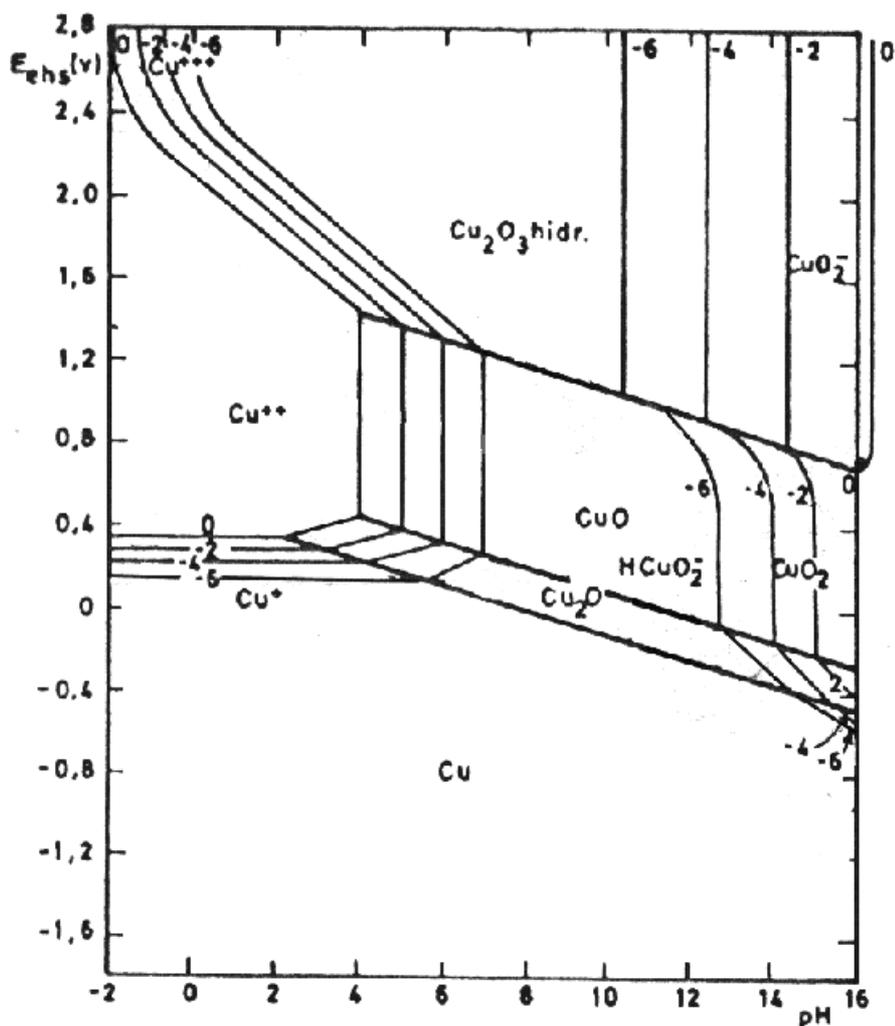


Figura 1.1 Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Cu-H₂O, a 25 C. Se consideran cuerpos sólidos Cu, Cu₂O, CuO y Cu₂O₃.

La naturaleza de los iones que predominan en la fase electrolítica produce importantes efectos sobre la capacidad de pasivación y de resistencia a la corrosión del metal, mejorando en algunos casos la estabilidad de la película formada, o en otros, facilitando la pérdida de su capacidad protectora y su ruptura [11]. Además, la posible precipitación de sales de cobre insolubles sobre la capa pasiva, provoca en ocasiones el bloqueo de las rupturas locales de la película protectora, impidiendo así el crecimiento de picaduras sobre la superficie. Este es el caso de disoluciones que contienen iones carbonato [11], mientras que en otros medios el ataque progresa más rápidamente al desarrollarse los núcleos salinos a expensas de la capa pasiva y se hace posible el acceso de los iones agresivos (como cloruro, sulfuro o sulfato) a la superficie desnuda del metal [12-13].

Las características protectoras de la capa pasiva sobre el metal pueden modificarse con la adición de sustancias ajenas al medio electrolítico, que en algunos casos aumentan notablemente su impermeabilidad a la transferencia de materia y de carga entre el metal y el medio corrosivo.

En este trabajo se estudia el comportamiento del cobre en disoluciones acuosas alcalinas conteniendo especies en cuya presencia se modifican las propiedades y características de la capa pasiva que se forma sobre el metal: iones fosfato, benzotriazol (BTA), tiourea (TU) y etilxantato de potasio (KEX). Las técnicas empleadas para el seguimiento de los procesos fueron tanto electroquímicas (ciclovoltametría, transitorios potencioestáticos de corriente y perturbaciones periódicas del potencial) como de observación superficial (microscopía electrónica de barrido SEM) y de análisis superficial (espectroscopía de dispersión de rayos X, EDX).

El estudio del comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones conteniendo iones fosfato se ha dirigido hacia la investigación del proceso de electropulimentado en ácido fosfórico concentrado. En este medio ácido, la aplicación de perturbaciones eléctricas a una superficie de cobre conduce a la modificación de dicha superficie, e incluso se induce la formación de nuevas distribuciones superficiales que exhiben orientaciones cristalográficas preferentes (facetado de la superficie) y distintos grados de rugosidad.

En medios acuosos neutros o moderadamente alcalinos conteniendo iones fosfato se extiende la región de pasividad del cobre. Por ello, se acometió el estudio del comportamiento electroquímico del cobre en diversos tampones fosfato ($6 \leq \text{pH} \leq 11.5$), a través de técnicas electroquímicas combinadas con microscopía electrónica de barrido y análisis de dispersión de rayos X.

A continuación se ha investigado la naturaleza de los efectos que producen varios inhibidores de la corrosión del cobre, como son el benzotriazol (BTA), la tiourea (TU) y el etilxantato de potasio (KEX). La combinación de los resultados electroquímicos obtenidos y de la observación superficial, permitió obtener información mecanística sobre la naturaleza de las capas pasivas formadas en presencia de los dos primeros, así como de los efectos sinérgicos observados cuando el KEX también forma parte de la disolución [14].

2. METODOS ELECTROQUIMICOS

2.1 VOLTAMETRIA CICLICA

2.1.1 Introducción

La voltametría de barrido consiste en aplicar una rampa de potencial, simple o cíclica, a un electrodo de trabajo, por medio de la utilización de un potenciostato, y se registra y analiza la correspondiente señal de corriente.

Mediante esta técnica se puede comprobar la reversibilidad de un sistema redox, establecer qué etapas constituyen el mecanismo de una reacción, estudiar procesos de adsorción-desorción y detectar intermediatos electroactivos.

El tratamiento teórico de la voltametría cíclica es en esencia el mismo que el de la voltametría lineal desarrollada para el electrodo de Hg, donde se considera la reacción



y suponiendo que inicialmente en la disolución sólo existe la especie O, que ambas especies son solubles y que se cumplen las condiciones de difusión lineal semiinfinita, con el potencial congelado a E_i donde no tiene lugar la reacción en el electrodo. Si llamamos v a la velocidad de aplicación de la rampa de potencial, el potencial aplicado al electrodo en cada momento se puede expresar como:

$$E(t) = E_i + vt \quad (2.2)$$

La solución matemática al problema planteado fue obtenida independientemente por *Randles* [15] y *Sedvcik* [16]. Los parámetros característicos del voltagrama son la intensidad de corriente de pico (i_p) y el potencial de pico (E_p) (figura 2.1) y las ecuaciones calculadas para transferencia de carga reversible son:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_o^* \cdot D_o^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (2.3)$$

$$E_p - E_{1/2} = \frac{-28.5}{n} \quad (2.4)$$

donde n es el número de electrones puestos en juego en el electrodo, A es el área del electrodo, D_o es el coeficiente de difusión de la especie O en la disolución, v es la velocidad de aplicación del potencial, $E_{1/2}$ es el potencial de semionda y C_o^o es la concentración inicial de la especie O en la disolución. Para sistemas con transferencia de carga irreversible, la resolución de las ecuaciones que modelan este comportamiento debe hacerse numéricamente, debiéndose a *Nicholson y Shain* [17] el análisis mediante programas de ajuste, a *Reinmuth* mediante desarrollos en serie [18] y a *Matsuda y Ayabe* [19] de forma semianalítica, obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} A C_o^o D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.780 + \text{Ln} \frac{D_o^{1/2}}{k^o} + \text{Ln} \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.6)$$

siendo α el coeficiente de transferencia, n_a el número de electrones puestos en juego en la reacción anódica, k^o la constante de velocidad estándar y E^o el potencial estándar.

Estas ecuaciones han sido determinadas, tanto para transferencia de carga (reversible o irreversible), así como para procesos acoplados a reacciones químicas precedentes, sucesivas, catalíticas, etc... Este método permite estudiar tanto reacciones lentas como muy rápidas, ya que el rango de variación de la velocidad de aplicación de la rampa de potencial es muy amplio.

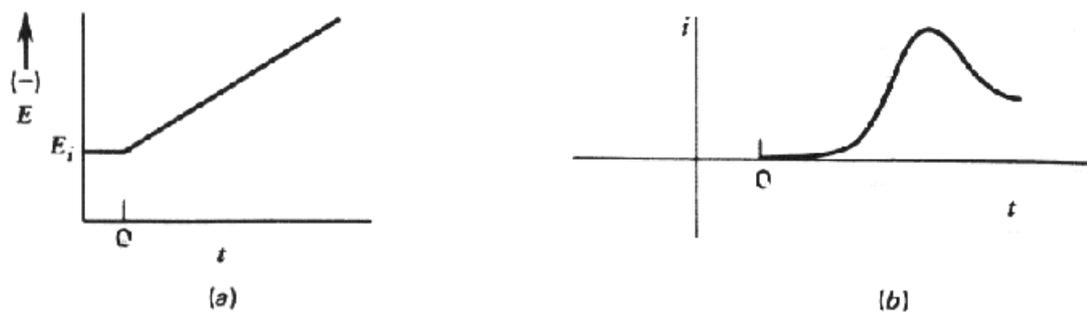


Figura 2.1 (a) Señal lineal de potencial. (b) Curva voltamétrica (i-E) resultante.

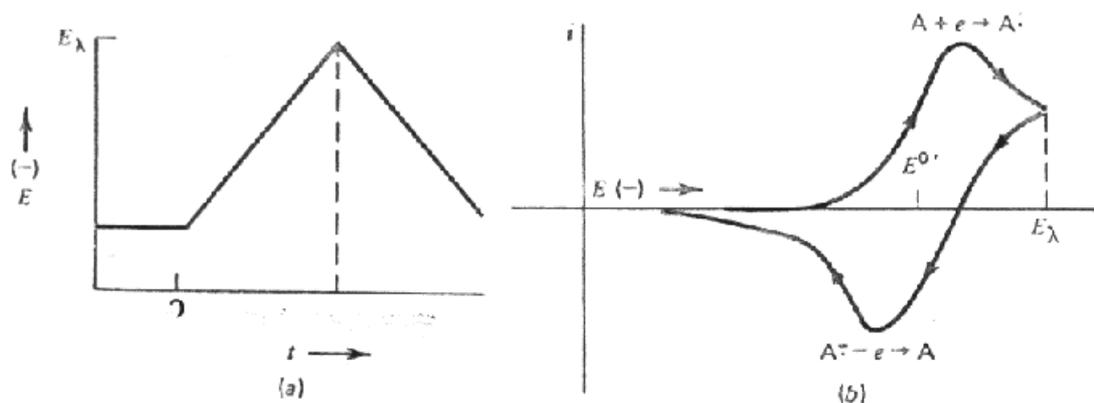


Figura 2.2 (a) Señal cíclica de potencial. (b) Voltograma cíclico resultante.

En los casos mencionados la influencia de la velocidad de reacción sobre el voltograma tiene mucho que ver con la relación entre la velocidad de la reacción y la velocidad de barrido del potencial. Si una reacción que es rápida se estudia a una velocidad de barrido lenta, el voltograma podría ser asignado casi completamente a la corriente de difusión y el proceso estaría controlado por la reacción química. Si la velocidad de barrido es alta comparada con la velocidad de la reacción, las curvas serán similares a las obtenidas para transferencia de carga pura y la corriente que se registra es cinética.

El problema se presenta cuando se quiere caracterizar un sistema desconocido aunque sólo sea cualitativamente; para ello se establecen algunos criterios de diagnóstico para facilitar la determinación del mecanismo, estudiando los cambios producidos en los parámetros característicos del voltograma al modificar las variables del registro, como son la velocidad y los límites del barrido de potencial.

Cuando se trata de voltametría cíclica la señal triangular de potencial se repite periódicamente. En este caso las ecuaciones mencionadas anteriormente siguen siendo válidas, teniendo en cuenta que a $t > t$ (tiempo de inversión del potencial), el potencial aplicado en cada momento es:

$$E(t) = E_i - 2v\tau + vt \quad (2.7)$$

La figura 2.2 representa la señal de barrido de potencial aplicada así como un voltograma típico en ciclovoltametría. A diferencia de la voltametría lineal la voltametría cíclica no proporciona parámetros cinéticos exactos, ya que las ecuaciones generales que se usan sólo pueden ser aplicadas cuando no hay gradientes de concentración en la disolución inmediatamente antes de comenzar el barrido. Aunque existen algunos intentos de un desarrollo teórico para la voltametría cíclica, sólo se pueden obtener algunos datos que permiten obtener información cualitativa del mecanismo de una reacción [20].

Aún así del estudio ciclovoltamétrico de un sistema se obtiene una valiosa y abundante información. Haciendo variar los límites del barrido de potencial podemos aislar las contribuciones de procesos sucesivos, al distinguirse la región de potenciales a que tiene lugar cada uno. De esta forma se pueden identificar y estudiar por separado, y estimar la contribución de cada componente de corriente al voltograma global.

Así, en cada una de las reacciones sucesivas se puede comprobar la reversibilidad para un proceso multietapa, ya que debe cumplirse la condición de que las intensidades de corriente de los picos anódico y catódico sean iguales,

$$\frac{i_{p\ cat\ dica}}{i_{p\ an\ dica}} = 1 \quad (2.8)$$

y también

$$\Delta E_p = E_{p\ an\ dica} - E_{p\ cat\ dica} = \frac{58}{n} (mV) \quad (2.9)$$

Haciendo un estudio a diferentes velocidades de barrido de potencial y analizando la variación de los parámetros típicos del ciclovoltograma se puede comprobar el mecanismo de control que rige el proceso implicado al representar gráficamente i_p frente a $v^{1/2}$. Cuando la forma de la representación es una línea recta indica que el proceso está controlado por difusión.

Los estudios ciclovolta métricos también pueden realizarse en condiciones de rotación del electrodo, modificándose de esta forma las condiciones de transferencia de materia. A medida que aumentamos la velocidad de rotación del electrodo (?), se disminuye el espesor de la capa de difusión, es decir las especies solubles producidas en la reacción electródica son alejadas de la superficie del electrodo mediante el movimiento de la disolución. De esta forma se pueden asimilar las condiciones de operación a las de cálculo de las ecuaciones teóricas de la voltametría lineal.

Cuando se habla de electrodos sólidos la obtención de resultados que se puedan interpretar se complica aún más ya que los ciclovolta gramas de los electrodos sólidos se modifican por el medio electrolítico, y en nuestro caso se trata además de electrodos policristalinos.

Los estudios volta métricos sobre electrodos de cobre pueden utilizarse también para dilucidar algunas cuestiones relacionadas con la corrosión. La aplicación de una rampa de potencial a velocidad muy baja puede ser utilizada para registrar la curva corriente-potencial del estado estacionario, es decir lo que se denomina curva de polarización potenciodinámica. Cuando la velocidad de barrido es suficientemente lenta, se da tiempo a que la disolución y el electrodo alcancen el estado de equilibrio. De estas curvas de polarización se obtienen datos relacionados con la situación de pasividad del electrodo, así como del potencial de ruptura de la capa pasiva, de la intensidad de corriente de pasividad y del potencial de repasivación, que se define como el potencial al que se reconstruye la capa pasiva.

Por conveniencia consideramos los procesos que tienen lugar sobre un electrodo o una fase sólida como procesos electroquímicos de fase sólida y en ellos se engloban todos los procesos que dan lugar a la formación de una nueva fase sólida sobre el electrodo y los que conducen a la disolución de una fase sólida, como son: la deposición catódica de metales, la formación anódica de óxidos o sales insolubles metálicos, la formación anódica o catódica de películas poliméricas...

Los primeros tratamientos teóricos de estos procesos datan de los años cincuenta, y un gran número de investigaciones han dado lugar a tratamientos teóricos para nuevos modelos de procesos así como para el desarrollo de nuevos métodos

experimentales. Podemos clasificar los modelos teóricos aplicados a los procesos electroquímicos de estado sólido en tres grandes grupos cuya complejidad va en aumento [21]:

- **Modelos de disolución-deposición.**

Para la deposición reversible de un ión metálico sobre un electrodo sólido del mismo material, según el esquema de reacción siguiente:



Berzmiand y Delahay [22] obtuvieron las expresiones:

$$i_{p,c} = 3.67 \cdot 10^5 n^{3/2} A C v^{1/2} D_{M^{n+}}^{1/2} \quad (2.11)$$

$$E_{p,c} = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log C_{M^{n+}} - \frac{0.0218}{n} \quad (2.12)$$

$$E_{p,c} - E_{p/2,c} = \frac{21.8}{n} (mV) \quad (2.13)$$

$$i_{p,a} \rightarrow \infty \quad (2.14)$$

donde la actividad del producto se considera la unidad.

El mismo estudio para la deposición-disolución sobre electrodos sólidos bajo condiciones de transferencia de carga irreversible [23] no proporciona expresiones analíticas para i_p , E_p y el potencial de semipico.

- **Modelos de formación-disolución de monocapas.**

El desarrollo teórico del modelo de electroquimisorción aleatoria de un adsorbato sobre un electrodo sólido se debe inicialmente a Langmuir [24], para la reacción



Al suponerse que todos los centros de adsorción son equivalentes y despreciarse las interacciones entre átomos adsorbidos, se obtienen las siguientes ecuaciones [25-26]:

i) Caso reversible: $v \rightarrow 0$, $c_A^- = 1$

$$i_p = 9.73 n A q_M v \quad (2.16)$$

$$E_p = E_a^f \quad (2.17)$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.09056}{n} \quad (2.18)$$

$$E_{p,a} = E_{p,c} \quad (2.19)$$

ii) Caso irreversible: $v \rightarrow \infty$, $c_A^- = 1$

$$i_p = 14.32 (\alpha n) A q_M v \quad (2.20)$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.06285}{\alpha n} \quad (2.21)$$

$$E_p = E_a^f + \frac{0.0592}{(\alpha n)} \log \frac{q_M (\alpha n f v)}{k_a^0 e^{\alpha n f \eta_i}} \quad (2.22)$$

La isoterma de Langmuir fue modificada por *Frumkin* [27] siguiendo el mismo esquema de reacción (2.15), al tener en cuenta las interacciones laterales tanto atractivas ($g < 0$) como repulsivas ($g > 0$) entre los adsorbatos. De los modelos que mantienen las

condiciones de Frumkin se obtienen las siguientes expresiones analíticas para procesos reversibles [28-30].

$$i_p = 38.92 n A q_M \frac{v}{g+4} \quad (2.23)$$

$$E_a^0 = E_p + \frac{0.05137}{n} g \quad (2.24)$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2}{nf} \ln \left[\frac{(g+8)^{1/2} + (g+4)^{1/2}}{(g+8)^{1/2} - (g+4)^{1/2}} \right] + \frac{g}{nf} \left(\frac{g+4}{g+8} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

$$q_M = \frac{n F N_T}{N_A} \quad (2.26)$$

Para procesos irreversibles la solución es muy difícil [26,31].

Hasta ahora los modelos comentados no han tenido en cuenta la variación de área que experimenta la superficie del electrodo cuando se forma una monocapa sobre él. El siguiente modelo para la simulación de los registros voltamétricos tiene en cuenta tres componentes fenomenológicas: la nucleación de la monocapa, su crecimiento y la inhibición del mismo por contacto entre núcleos adyacentes [28,32,33]. Para una nucleación instantánea se obtienen las siguientes ecuaciones:

i) Caso reversible: $v \rightarrow 0$

$$i_p = 8.94 \left(\frac{N_0}{N_T} \right)^{1/4} q_M (n v k_g)^{1/2} \quad (2.27)$$

$$E_p = E_a^f + \frac{0.1584}{n^{1/2}} \left(\frac{N_T}{N_0} \right)^{1/4} \left(\frac{v}{k_g} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.2060}{n^{1/2}} \left(\frac{N_T}{N_0} \right)^{1/4} \left(\frac{v}{k_g} \right) \quad (2.29)$$

ii) Caso irreversible: $v \rightarrow \infty$

$$i_p = 28.63 A (cm) q_M v \quad (2.30)$$

$$E_p = E_a^0 - \frac{0.7936}{\alpha n} + \frac{0.02959}{\alpha n} \log \left[\frac{N_T}{N_0} \left(\frac{n v}{k_g} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.0314}{\alpha n} \quad (2.32)$$

$$N_T = \frac{q_M}{n F N_A} \quad (2.33)$$

Y para las condiciones de nucleación progresiva:

i) Caso reversible: $v \rightarrow 0$

$$i_p = \frac{0.3679}{a} K^2 q_M v \quad (2.34)$$

$$E_p = E^0 + \frac{a}{K} \quad (2.35)$$

$$\Delta E_{1/2} \rightarrow 0 \quad (2.36)$$

$$K = -9.04 + 2.303 \log \left[\frac{N_0}{N_T} \left(\frac{k_n^0 k_g^0}{n^6 a^3 v^3} \right)^2 \right] \quad (2.37)$$

ii) Caso irreversible: $v \rightarrow \infty$

$$i_p = 28.63 (\alpha n) A q_M v \quad (2.38)$$

$$E_p = E^0 + \frac{0.0147}{\alpha n} + \frac{0.02959}{\alpha n} \log \left[\left(\frac{\alpha n v}{k_g^0} \right)^2 \left(\frac{\alpha n v}{k_n^0} \right) \right] \quad (2.39)$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0.0314}{\alpha n} \quad (2.40)$$

• Modelos de formación-crecimiento de capas gruesas.

El análisis teórico, y por tanto la simulación numérica de los datos resulta en estos casos especialmente complicado ya que involucran un gran número de componentes fenomenológicas. La mayoría de estos procesos se estudian mediante técnicas potencioestáticas, aunque para el análisis cualitativo experimental pueda ser usada la voltametría. Una revisión general de estos modelos *A grosso modo*, se presenta en la tabla 2.1 .

Los procesos que incluyen una componente de nucleación se pueden diferenciar cualitativamente porque se produce en la respuesta voltamétrica, un bucle de histéresis que es típico de estos procesos así como un pico de corriente en el barrido inverso [34-36].

En los procesos de formación de películas conductoras o aislantes por polimerización, la voltametría permite definir el potencial de pico, el espesor y la conductividad eléctrica de la película formada [37-38]. La corriente de pico en el primer barrido se usa para evaluar el número aproximado de electrones involucrados en la transferencia de carga [39-40].

En los procesos de formación y crecimiento de películas anódicas que implican la disolución del metal, la disolución y la formación de la película son procesos que transcurren simultáneamente. Esta coincidencia se verifica fácilmente por las oscilaciones que se registran en las curvas voltamétricas. Cuando una picadura se forma sobre una capa pasiva se produce un aumento abrupto de la corriente que cae a su valor inicial cuando la picadura se cierra por pasivación [41-44].

TABLA 2.1

MODELO	COMPONENTES
Electrodeposición de metal sobre superficie líquida	Transferencia de carga, difusión en fase sólida
Crecimiento de películas conductoras	Transferencia de carga, recubrimiento de monocapas
Deposición de sustrato sólido no uniforme	Transferencia de carga, difusión superficial
Deposición de superficies uniformes	Transferencia de carga, nucleación ,crecimiento ,difusión
Deposición de películas conductoras no-metálicas	Transferencia de carga, reacción química
Deposición de películas aislantes	Transferencia de carga, reacción química, resistividad
Deposición directa de películas anódicas	Transferencia de carga, reacción química
Precipitación-disolución de películas anódicas	Transferencia de carga, reacción química ,difusión
Crecimiento de películas- difusión por poros.	Transferencia de carga, reacción química ,difusión
Crecimiento de películas- difusión estado sólido	Transferencia de carga, reacción química, difusión
Crecimiento de películas- intercambio de lugar	Transferencia de carga, intercambio de lugar
Crecimiento de películas- aumento rugosidad	Transferencia de carga, cambio de lugar irreversible
Crecimiento de películas- migración iónica	Crecimiento a campos altos

2.1.2 Instrumentación

La voltametría cíclica se ha llevado a cabo con un equipo formado por las siguientes unidades:

Programador

Generador de funciones *AMEL modelo 567*. Esta unidad puede generar señales de potencial de tipo rampa, triangulares y con forma de trapecio, pudiendo hacerlo en barridos continuos o bien en pulsos. Asimismo modula señales de corriente alterna con una amplitud de 10-20 mV/s. Su amplitud de rampa es de 0 a 10 V y el tiempo de demora llega hasta 999 s.

Potenciostato-Galvanostato

Se utilizó un potenciostato *AMEL modelo 551*, que tiene un tiempo de respuesta de 0.1 ms y un producto voltaje-corriente de 33 V. 1 A. Está equipado con realimentación positiva para la compensación de la caída óhmica. Operando como potenciostato presenta tres rangos de voltaje: ± 1 V, ± 2 V y ± 5 V, con una resolución de $\pm 0.1\%$. Como galvanostato tiene un rango de corriente desde 1 mA hasta 1 A.

Registrador

Se empleó un registrador *AMEL modelo 862/D*, que puede desempeñar la doble función de registro X-Y e Y-t con las siguientes características:

- Rango del eje X: desde 5 mV hasta 200 mV.
- Rango del eje Y: de 10 mV hasta 10 V.
- Línea de tiempo: de 0.1 s/cm hasta 2000 s/cm.

El diagrama de bloques de la figura 2.3 representa el conjunto de dispositivos de medida utilizados.

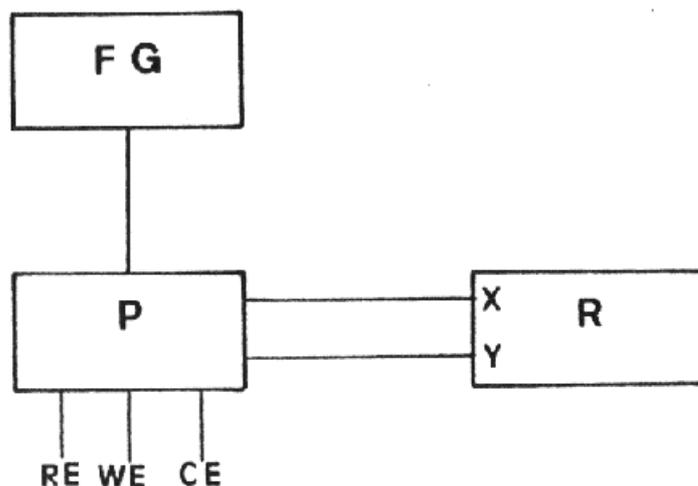


Figura 2.3 Diagrama de bloques del sistema utilizado en las medidas voltamétricas.

FG	Generador de funciones	P	Potenciostato-Galvanostato
R	Registro gráfico	RE	Electrodo de referencia
WE	Electrodo de trabajo	CE	Contraelectrodo

2.1.3 Procedimiento

Los estudios ciclovoltamétricos siguen una secuencia de etapas que se describe a continuación:

- El electrodo se mantiene durante 3 min al potencial inicial del barrido, suficientemente catódico como para poder tener la certeza de que la superficie del electrodo se encuentra desnuda, libre de óxidos.

- A continuación se somete el electrodo al programa de barrido cíclico de potencial, registrándose simultáneamente la respuesta de corriente frente al potencial. Este programa de potencial se mantiene hasta que se alcanza un ciclovoltagrama estable. El programa de potencial se describe en la figura 2.4 y la velocidad de barrido utilizada de forma general es 0.01 V s^{-1} . Los límites de la rampa de potencial aplicada se determinan entre la reacción de evolución del hidrógeno y la fuga de oxidación del propio electrodo.

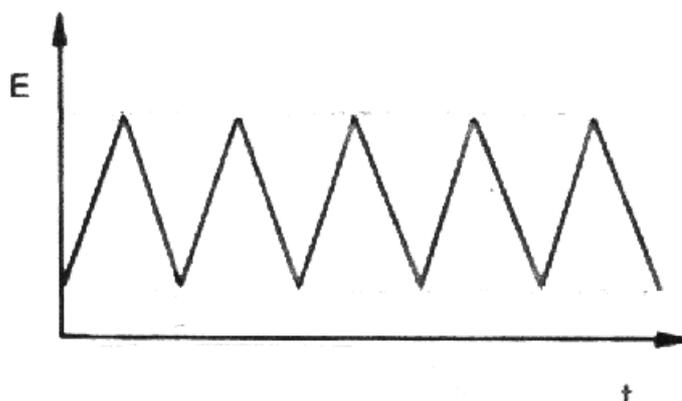


Figura 2.4 Programa cíclico de potencial aplicado a los electrodos de trabajo.

- A continuación el programa de potencial va recortándose en sus límites anódico ($E_{s,a}$) y catódico ($E_{s,c}$) para poder aislar e identificar las contribuciones de cada pico al voltograma total. Una vez aislados los picos parciales se estabilizan a su vez entre sus límites de ciclado. De esta forma puede integrarse la corriente registrada en el barrido, lo cual proporciona la carga implicada en el proceso directo (anódico) y la carga implicada en el barrido inverso (proceso catódico). Este procedimiento se repite con cada par de picos aislados.

- Con los picos aislados anteriormente se realiza un estudio de variación del voltograma con la velocidad de barrido, utilizándose velocidades de 1, 2, 5, 7, 10, 20, 50 y 100 mV s^{-1} .

2.2 TRANSITORIOS POTENCIOSTATICOS DE CORRIENTE

2.2.1 Introducción

Los transitorios de corriente se obtienen al aplicar un salto de potencial, al electrodo de trabajo, mientras que la respuesta del electrodo se registra como intensidad frente a tiempo. La figura 2.5 especifica el programa de potencial de aplicación general en este tipo de técnicas así como la respuesta del electrodo a la perturbación aplicada.

Los primeros cálculos teóricos para desarrollar este método se deben a Cottrell [45]. El desarrollo se hace en base a resolver las ecuaciones de difusión lineales. Se supone un electrodo plano y que se cumplen las condiciones iniciales, relativas a la homogeneidad de la disolución antes de comenzar el experimento. Las zonas suficientemente alejadas del electrodo no se ven perturbadas por la aplicación del potencial y la superficie del electrodo después de la aplicación del potencial está libre de la especie inicial.

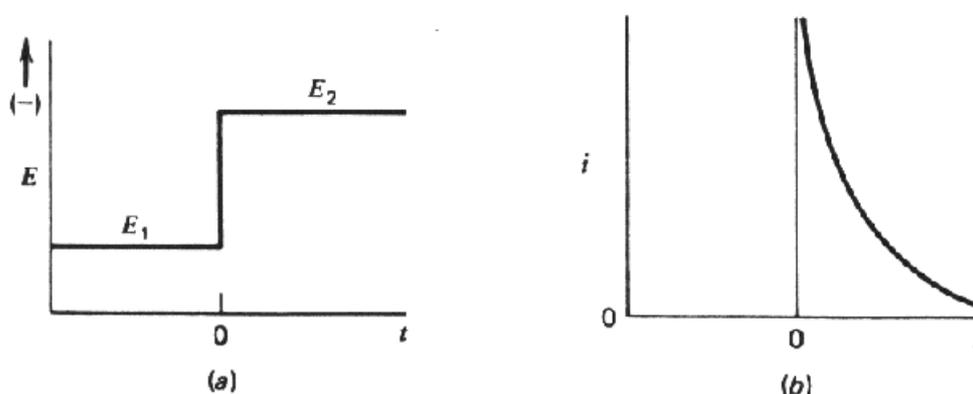


Figura 2.5 (a) Señal de pulso de potencial. (b) Transitorio de corriente - tiempo registrado como respuesta del electrodo.

La expresión calculada para la evolución de la corriente con el tiempo es:

$$i_d = \frac{nFA C_o^* D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.41)$$

Reunir, en la práctica las condiciones para que se cumpla la ecuación de Cottrell es relativamente complicado. La metodología más general fue propuesta por Gerischer y Vielstich en 1955 [46], con:

$$i_f = nFA (k_f C_o^* - k_b C_r^*) \zeta(\lambda t^{1/2}) \quad (2.42)$$

donde

$$\lambda = \frac{k_f}{D_o^{1/2}} + \frac{k_b}{D_r^{1/2}} \quad (2.43)$$

$$\zeta(\lambda t^{1/2}) = \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad (2.44)$$

Para simplificar el montaje experimental y tener en cuenta los valores instantáneos de la caída óhmica durante la respuesta, el método fue modificado por Vielstich y Delahay [47]. Las ecuaciones sólo son aplicables en condiciones muy restringidas.

En estudios recientes se han obtenido otras ecuaciones para distintas condiciones de respuesta del electrodo con el fin de proponer modelos de comportamiento incluyendo cada vez casos más complicados.

Las características cinéticas de los procesos involucrados en la anodización del cobre prepasivado pueden obtenerse del análisis de los transitorios de corriente. La corriente instantánea puede asignarse a tres contribuciones principales: el crecimiento de la capa pasiva (i_p), la corrosión del metal a través de la capa pasiva (i_c) y el crecimiento de productos de oxidación sobre la superficie del metal (i_s). Dependiendo de cual de estas contribuciones sea predominante sobre las demás podremos hablar de procesos de pasivación, de procesos corrosivos o de crecimiento de películas finas o gruesas sobre la superficie del electrodo, pudiéndose considerar en este caso si favorecen la corrosión del metal o la retrasan.

Sobre los electrodos de cobre hemos realizado dos tipos de estudios aplicando técnicas de salto de potencial. Se estudian en un primer caso la pasividad de los electrodos y en segundo lugar se determinan los procesos involucrados en la corrosión por picado del cobre.

Tanto en el estudio de la formación de películas pasivas, como el caso de corrosión por picado, el intervalo de potencial en que aplicamos el salto viene definido por la información que nos proporciona el estudio voltamétrico previo.

Los modelos mecanísticos a partir de los cuales obtenemos la simulación de los transitorios potencioestáticos se formulan en principio para un proceso de electrocristalización [48], que se generaliza para todos los procesos de deposición de metales y de formación de capas anódicas como corrosión, pasivación, etc... Cuando se aplica un pulso de potencial se produce la formación de un núcleo bidimensional en un centro discreto que posteriormente crece si se supone que el proceso se realiza sobre un sustrato perfecto [49]. Estos núcleos pueden formarse instantáneamente o progresivamente con el tiempo, y no deben interactuar con el entorno aunque sí pueden hacerlo con otros núcleos. La simulación de estas condiciones nos proporciona las siguientes ecuaciones:

i) Para nucleación instantánea.

$$i = n F N_0 2\pi h k^2 \frac{M}{\rho} t \quad (2.45)$$

ii) Para nucleación progresiva.

$$i = n F A \pi h k^2 \frac{M}{\rho} t^2 \quad (2.46)$$

Estas expresiones pueden ser modificadas para adaptarse a otras geometrías, ya que las expresiones anteriores se han obtenido para una geometría circular.

A continuación se tiene en cuenta la posibilidad de solapamiento con lo que las ecuaciones anteriores quedan modificadas [50]:

i) Para nucleación instantánea.

$$i = \frac{n F \pi M N_0 k^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (2.47)$$

ii) Para nucleación progresiva.

$$i = \frac{n F \pi M h A k^2}{\rho} t \exp\left(-\frac{\pi M^2 A k^2 t^3}{3 \rho^2}\right) \quad (2.48)$$

Hasta ahora no se ha considerado la influencia que sobre estos procesos tiene la difusión; cuando se considera una difusión plana paralela a la superficie del electrodo se obtienen [51]:

i) Para nucleación instantánea.

$$i = q_{mon} \pi \theta^2 D \exp(-\pi \theta^2 D N_0 t) \quad (2.49)$$

ii) Para nucleación progresiva.

$$i = q_{mon} \pi \theta^2 D t \exp\left(-\frac{\pi \theta^2 D A t^2}{2}\right) \quad (2.50)$$

También se pueden considerar los efectos de borde, es decir la posibilidad de que el núcleo no pueda crecer indefinidamente, sino que en su crecimiento alcance un tamaño máximo [51] delimitado por la interacción con el entorno, por una limitación estérica, etc...

Para considerar el crecimiento tridimensional se supone que el crecimiento ocurre capa a capa [52] o mediante un aumento diferencial de espesor [53]. Para un modelo que supone un crecimiento tridimensional controlado exclusivamente por transferencia de carga las expresiones matemáticas son [54]:

i) Para nucleación instantánea:

$$i = z F k_{\perp} \left[1.0 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 k_{\perp}^2 N_0}{\rho^2} t^2 \right) \right] \quad (2.51)$$

ii) Para nucleación progresiva:

$$i = z F k_{\perp} \left[1.0 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 k_{\perp}^2 \alpha N_0}{3 \rho^2} t^3 \right) \right] \quad (2.52)$$

Teniendo en cuenta que el proceso puede estar controlado por difusión [55], las ecuaciones resultantes son:

i) Para nucleación instantánea:

$$i = \frac{z F D^{1/2} c \pi^{-1/2}}{\sqrt{t}} [1.0 - \exp(-\pi k D N_0 t)] \quad (2.53)$$

ii) Para nucleación progresiva:

$$i = \frac{z F D^{1/2} c \pi^{-1/2}}{\sqrt{t}} \left[1.0 - \exp \left(- \frac{\alpha N_0 \pi k' D}{2} t^2 \right) \right] \quad (2.54)$$

Además, hay que tener en cuenta que todos los modelos comentados anteriormente para los procesos de crecimiento que implican aumento de área superficial pueden usarse indistintamente para el estudio de los procesos de disolución anódica. Esto se debe a que en los procesos de deposición el tamaño de los depósitos aumenta con el tiempo de la misma forma que el tamaño de las picaduras aumenta con el tiempo en los procesos de disolución. A efectos del modelo, ambos procesos son idénticos [21].

Todos los modelos comentados anteriormente son susceptibles de modificaciones aunque su utilización se amplía considerablemente al poder ser utilizados en forma de combinaciones lineales de varios de ellos.

2.2.2 Instrumentación

El equipo instrumental utilizado en estas medidas consta de los siguientes módulos esquematizados en la figura 2.6:

Generador de funciones

Es un modelo *EG & G PAR 175 Universal Programmer*, que permite la operación en régimen de barrido o de pulso de potencial. Es una unidad muy versátil y entre sus características más señaladas se pueden indicar:

- Con su selector de potenciales pueden ajustarse cuatro niveles de potencial (inicial, final, superior, inferior) para obtener señales en rampa o de saltos. Estos niveles de potencial pueden seleccionarse en forma continua entre ± 10 V, pudiendo realizarse el barrido en ambos sentidos. El tiempo de pulso puede seleccionarse entre 0.1 y 100 en escala de ms o s. La velocidad de barrido puede modificarse entre 0 y 1000 en escalas de mV s^{-1} y V s^{-1} .
- Genera una señal *Trigger* que permite sincronizar la señal de salida del generador con un registro del osciloscopio.

Potenciostato - Galvanostato

Esta unidad, *EG & G PAR 173*, puede ser utilizada como potenciostato o galvanostato. Incorpora un voltímetro - amperímetro (según elección) con un multiplicador de escala de 1, 2 o 5. Posee un interruptor de conexión de célula que permite la conexión a una célula falsa exterior. Las conexiones de los electrodos de trabajo y el contraelectrodo se hacen directamente a la célula, mientras que la conexión del electrodo de referencia se hace a través de un electrómetro *EG & G PAR 178*. Incorpora también un coulombímetro (*Digital Coulometer EG & G PAR 179*) que permite conocer la corriente o la carga que circula a través de la célula electroquímica, presentando una amplia gama de sensibilidades en un rango de $1 \mu\text{A/V}$ hasta 1A/V .

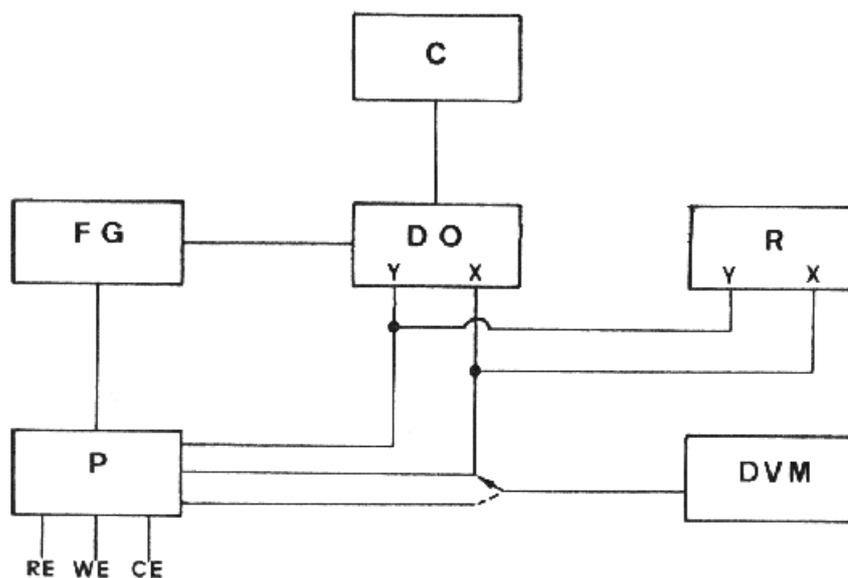


Figura 2.6 Esquema del dispositivo instrumental utilizado para la adquisición de los transitorios potencioestáticos de corriente.

FG Generador de funciones

C Ordenador

R Registro gráfico

RE Electrodo de referencia

CE Contraelectrodo

P Potenciostato-Galvanostato

DO Osciloscopio digital

DVM Multímetro

WE Electrodo de trabajo

Multímetro

Modelo *Keithley 179 TRMS*, multímetro digital que permite controlar con gran exactitud el potencial aplicado en cada momento a la célula.

Osciloscopio

Modelo digital de *Nicolet 3091*, cuyas características principales son:

- Dos canales de entrada, pudiéndose representar una función frente a otra o ambas en función del tiempo.
- Se puede seleccionar la escala de tiempo del registro modificando el tiempo asignado a la adquisición de cada dato.

- Se puede conectar a un ordenador mediante una interfase *RS-232*.

Registrador

Es un modelo X-Y-t, *Yokogawa 3023*, cuyas características son:

- Rango del eje X: de 0.05 mV/cm hasta 5 V/cm.
- Rango del eje Y: de 0.05 mV/cm hasta 5 V/cm.
- Base de tiempo: desde 50 s/cm hasta 0.25 s/cm y desde 50 hasta 0.25 min/cm.

Ordenador

Para la adquisición de datos transferidos desde el osciloscopio digital se utilizó un ordenador *Redstone PC / XT RS-8088*, al que se conectó a través de una interfase *RS-232*.

2.2.3 Procedimiento

El método utilizado para adquirir los transitorios de corriente anódica en la región de pasividad sigue la secuencia de etapas que se describe a continuación:

- En primer lugar el electrodo se congela durante 3 minutos a un potencial E_i escogido para asegurar que el electrodo presenta su superficie desnuda, libre de óxidos o depósitos, al tratamiento electroquímico posterior.

- A continuación se aplica el salto de potencial, según el esquema que se presenta en la figura 2.5. Los potenciales de salto se definen entre los potenciales próximos al potencial de pico anódico, con los datos obtenidos de los estudios voltamétricos, de manera que se implica así al proceso anódico. Los datos del transitorio de corriente obtenido se adquieren a través de la interfase mediante el ordenador, para ser ajustados posteriormente mediante los modelos teóricos anteriormente comentados.

En el caso de los transitorios potenciostáticos adquiridos para el estudio de la corrosión por picaduras la secuencia de etapas de obtención de los transitorios de corriente es algo diferente al caso anterior (figura 2.7):

- La primera etapa es común, congelación del potencial a E_i para tener la seguridad de que la superficie del electrodo está libre de óxidos.
- Se aplica un primer salto de potencial a E_j , que durante 100 segundos mantiene el potencial en la región en la que se construye la capa pasiva, valor de potencial escogido a partir de los estudios voltamétricos previos.
- Posteriormente se aplica un nuevo salto de potencial, que dura 100 segundos en E_f , un potencial en el que se produce la corrosión por picaduras y que se escoge dentro del bucle de histéresis de los estudios voltamétricos.

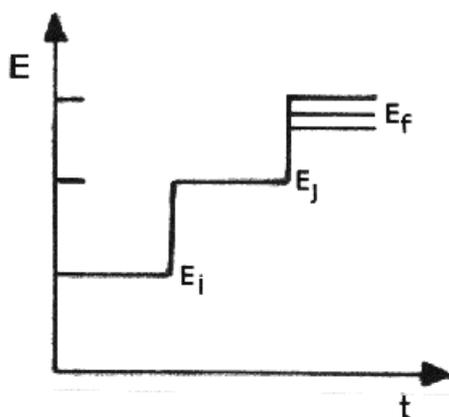


Figura 2.7 Programa de doble pulso de potencial aplicado a los electrodos de trabajo para la adquisición de transitorios potenciostáticos de corriente, empleados en el estudio de la cinética de la formación de picaduras.

Análogamente al estudio de los transitorios potenciostáticos en las regiones de pasividad, los transitorios de corriente registrados en el osciloscopio se transfieren al ordenador para ser modelados teóricamente.

2.3 PERTURBACIONES PERIODICAS DE ONDA CUADRADA DE POTENCIAL

2.3.1 Introducción

La relajación de los átomos superficiales en los metales produce cambios en la posición de equilibrio de los enlaces atómicos que causan una fuerte compresión localizada, la cual provoca a su vez la reconstrucción de las capas atómicas más externas, por cambio de los ángulos de enlace exclusivamente, permaneciendo sin alterar los índices de coordinación y la simetría rotacional de los átomos de la superficie [56]. Sin embargo, la modificación atómica superficial que se suele describir como una reconstrucción superficial implica cambios simultáneos en los ángulos de enlace, en los índices de coordinación y en la simetría rotacional de estos átomos, generando estos cambios estructuras superficiales más estables y duraderas. En general, para cualquier ordenamiento cristalográfico superficial, las propiedades electrónicas cambian de átomos dispuestos en escalones a átomos en terrazas, pues la función de trabajo promedio disminuye cuando la densidad de escalones aumenta y cuando disminuye el número de vecinos más próximos de los átomos superficiales. Esto permite que los procesos de relajación interna estén favorecidos tanto en los lugares escalonados como en las esquinas [56]. Desde el punto de vista de la electroquímica de las superficies, estos defectos se consideran dentro del grupo de los lugares más reactivos.

Las superficies de los materiales policristalinos comúnmente usados en procesos heterogéneos suelen estar pobremente definidas. Sin embargo, esta situación puede mejorarse gracias a los procesos de reordenamiento superficial que modifican la distribución de las caras cristalográficas y consecuentemente la reactividad de las superficies sólidas. De esta forma, ha sido posible aumentar el número de superficies metálicas de interés electroquímico gracias a las técnicas de facetado que permiten reproducir orientaciones cristalográficas preferentes [57].

La superficie de un electrodo metálico que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras inmerso en una disolución acuosa, puede modificarse sustancialmente mediante la aplicación de perturbaciones periódicas de potencial (figura 2.8), que pueden producir por ejemplo, un aumento del área real de la superficie [58-61], cambios en la proporción relativa de caras cristalográficas [60-69] o la producción de morfologías particulares en la superficie [58]. Incluso puede ser posible el combinar ambos efectos para desarrollar una orientación cristalográfica preferente y simultáneamente provocar un aumento sustancial en el área real de la superficie [69,70]. De esta forma, estos resultados ofrecen, por primera vez, la posibilidad de controlar de forma racional las dos características más importantes de la superficie de los electrodos metálicos, como son el tipo y la densidad de los centros reactivos, mediante un tratamiento del electrodo en condiciones de operación bien definidas.

El tipo de cambio predominante en la estructura superficial depende principalmente de los límites de potencial superior (E_s) e inferior (E_i), de la frecuencia (f) y de la simetría de la perturbación periódica de potencial (figura 2.8) y en menor extensión, de la forma de la onda de potencial y de la composición del electrolito [60,67]. Esto permite que cambiando adecuadamente E_s y E_i con respecto al potencial de referencia E_r , la frecuencia y la simetría de la perturbación de potencial (parámetros que afectan a la velocidad de la reacción junto con los tiempos t_s y t_i que se mantienen a E_s y E_i), las modificaciones en la estructura de la superficie del electrodo pueden ser considerablemente diferentes. E_r es el potencial de referencia reversible, que puede escogerse como el potencial de cualquiera de los siguientes pares redox Me/Me^{z+} o Me/Me_xO_y , donde Me es un átomo metálico, Me^{z+} es el catión metálico y Me_xO_y el óxido metálico.

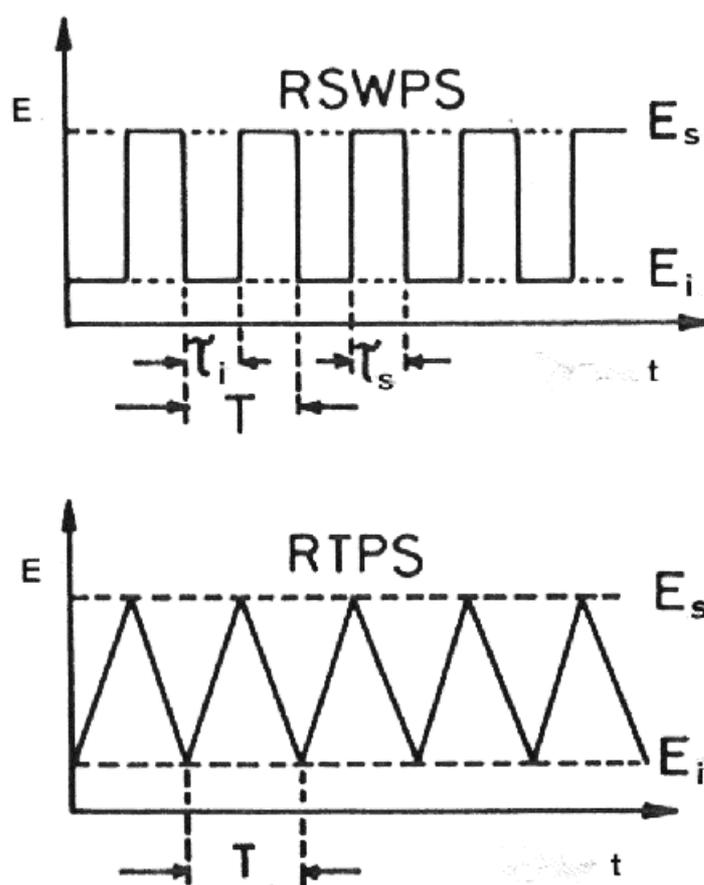
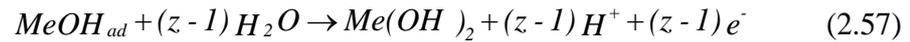
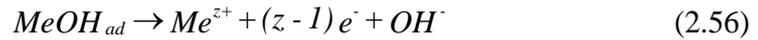
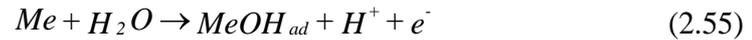


Figura 2.8 Esquema de las perturbaciones periódicas de potencial más representativas.

- RSWPS** Perturbación periódica de potencial de onda cuadrada
RTPS Perturbación periódica de potencial triangular
 E_s, E_i Límites de potencial superior e inferior, respectivamente
 t_s, t_i Semiperíodos anódico y catódico, respectivamente
T Período

Considerando un electrodo metálico Me en contacto con un electrolito acuoso, sometido a una perturbación periódica de potencial, las principales reacciones que ocurren durante el semiciclo anódico se pueden describir a través de las ecuaciones siguientes:



La reacción (2.55) es un proceso relativamente rápido. El tiempo de vida medio de la especie $MeOH_{ad}$ para algunos metales a temperatura ambiente se ha estimado en 10^{-3} s mediante voltametría modulada de onda triangular [71,72]. Esta reacción puede considerarse como la etapa inicial de la disolución del metal de acuerdo con la reacción (2.56) o de la formación de la película de óxido hidratado como indica la reacción (2.57). Además los parámetros del semiciclo anódico, E_s y t_s , pueden ser ajustados para que predomine la disolución del metal o para que se favorezca la formación del óxido.

Por otra parte, durante el semiciclo catódico del tratamiento periódico de potencial, que viene caracterizado por E_i y t_i , tiene lugar la cristalización del metal, en un caso mediante la descarga de los cationes solubles Me^{z+} generados en el semiciclo anódico, y en otro caso mediante la reducción de la capa de óxido metálico acumulada previamente. El proceso global para un ciclo se puede describir entonces como una reacción de oxidación/reducción en la superficie metálica promovida por la aplicación de una perturbación periódica de potencial.

El transcurso de estas reacciones implica además del proceso superficial, la participación del transporte de masa en la disolución, y ocasionalmente a través de la capa de óxido metálico hidratado [73]. En ausencia de especies que difundan en la disolución, la aplicación de la perturbación periódica de potencial para valores de E_s y E_i mayor y menor que E_r respectivamente, implica que durante el semiciclo anódico (E_s y t_s), la superficie del electrodo se comporte como una fuente de cationes Me^{z+} que se desplazan hacia la disolución. Se establece así el gradiente de concentración máximo entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución a una distancia d_a correspondiente al espesor de la capa límite. Por otro lado, durante el semiciclo catódico (E_i y t_i), la concentración de cationes Me^{z+} cae rápidamente a cero, debido a que la respuesta del par redox Me/Me^{z+} es muy rápida, y en este caso, el gradiente de concentración de cationes se establece a través del espesor de la capa límite de difusión,

d_c , que es mucho menor que d_a [74] (figura 2.9). Para una perturbación simétrica de potencial, los valores de d_a y d_c dependen de la raíz cuadrada del período ($T=f^{-1}$), mientras que si la perturbación es asimétrica dependen de la raíz cuadrada de t_s y t_i respectivamente. En ambos casos, sin embargo, los valores de d_a y d_c que inicialmente dependen de N (número de ciclos), se aproximan constantemente cuando $N \rightarrow \infty$ [73].

Para que las reacciones electroquímicas transcurran según el control cinético que se selecciona previamente, es importante determinar las relaciones existentes entre d_a y d_c con T , t_s y t_i para establecer las condiciones de operación óptimas. Sin embargo, es necesario recordar que las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de un metal sólido están acopladas a la difusión superficial de los átomos adsorbidos [75,76]. En este caso, la cinética de las reacciones (2.55) y (2.56) en ambas direcciones depende del tipo de cara cristalográfica. Además, como los potenciales de carga cero de las distintas caras cristalinas son diferentes, los propios sobrepotenciales asociados con E_s y E_i también serán diferentes para cada cara cristalina [77,78].

El tratamiento de potencial periódico, bajo estas condiciones, favorece la formación de una capa gruesa de óxido metálico. La acumulación del óxido se produce cuando los procesos anódico y catódico no son complementarios, es decir, cuando el tratamiento de perturbación se aplica con un sobrepotencial anódico muy elevado o cuando la relación t_s/t_i es muy grande para f constante. Además, para un valor de f relativamente elevado, la formación de la capa de óxido mediante las ecuaciones (2.55) y (2.57) produciría una acidificación local que puede persistir durante el crecimiento del óxido para potenciales aplicados positivos. Esto se debe a la lentitud en la migración de los protones hacia el seno de la disolución provocada por el efecto enlazante de los aniones adyacentes a la superficie metálica. En estas condiciones, aquellos equilibrios que involucren especies Me^{z+} y $MeOH$ se verán favorecidos [79], y se formará la capa de $Me(OH)_2$ hidratado. No obstante, para el caso de aplicarse un semiperíodo anódico prolongado ($t_s \rightarrow \infty$), durante el tratamiento en una disolución ácida, el aumento local en la concentración del ácido puede promover la formación de capas de óxido metálico de tipo pasivo, debido al fuerte poder deshidratante de los ácidos más concentrados.

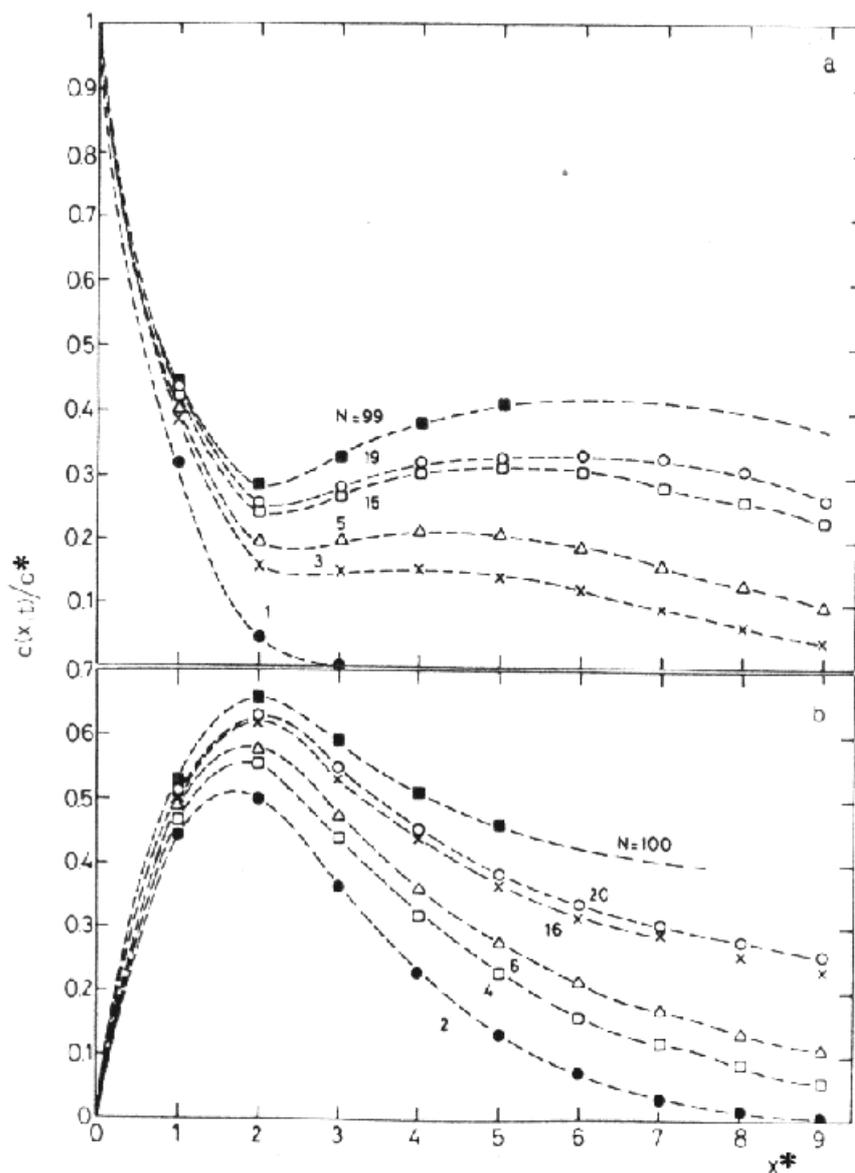


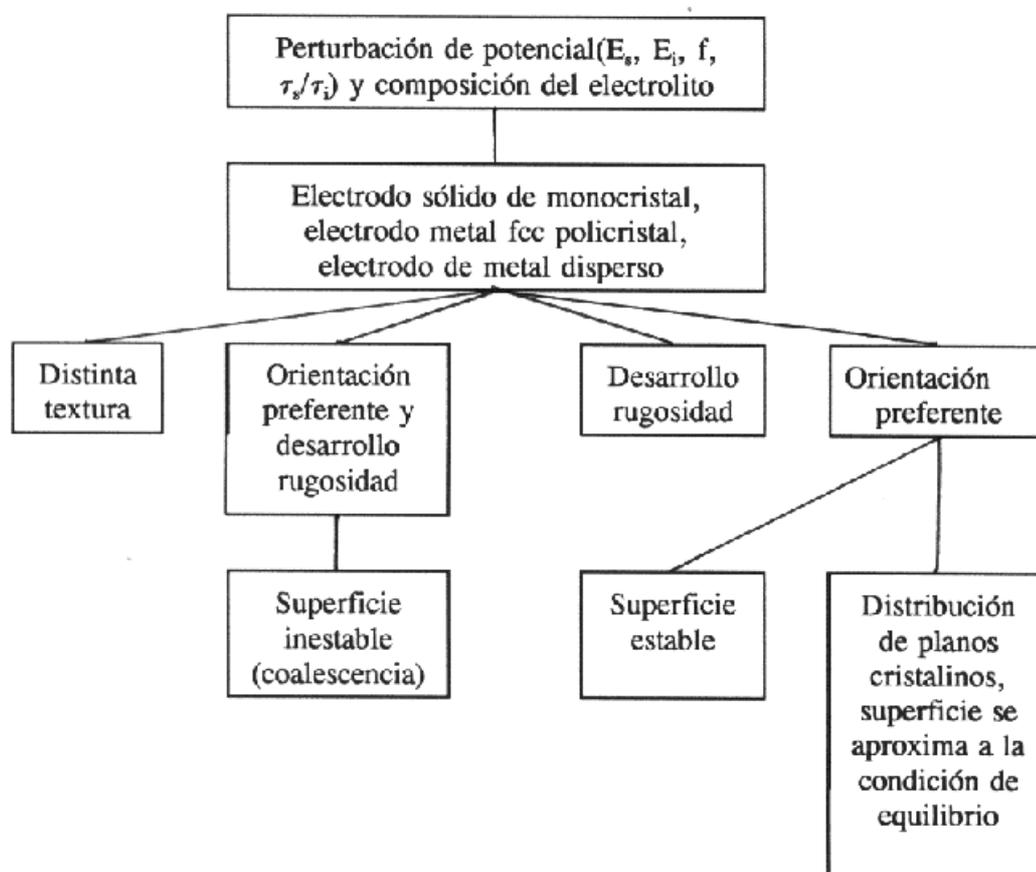
Figura 2.9 Perfiles de concentración adimensionales perpendiculares a la superficie del electrodo relacionados (a) con la disolución y (b) con la deposición reversibles del par Me/Me^{z+} (en ausencia de Me^{z+} en la disolución) para $t=0$. N es el número de semiciclos anódicos y catódicos.

Bajo condiciones de potencial constante en los metales nobles de tipo cúbico centrado en las caras, prácticamente no se produce la acumulación de capas gruesas de óxido en contraste con los resultados obtenidos cuando se aplican perturbaciones de potencial prolongadas en las condiciones adecuadas.

Cuando el tratamiento periódico de potencial produce la acumulación de capas

de óxido metálico hidratado también cambian las condiciones límite para los procesos difusionales que involucran iones y moléculas de disolvente. Así, el transporte de masa de H_2O y Me^{z+} en esas capas consiste principalmente en una difusión unidireccional y migración a través de una estructura de tipo gel en crecimiento, que está confinado al espacio comprendido entre la superficie metálica y la interfase óxido-disolución.

En resumen, la aplicación de técnicas de perturbación de potencial repetitivas permite la modificación de superficies electródicas sólidas según distintos procesos que se pueden esquematizar como sigue:



A continuación consideraremos de forma más detallada el mecanismo de facetado electroquímico, responsable de la producción de orientaciones cristalográficas preferenciales. Este proceso depende fuertemente del rango de potencial (E_s y E_i) y de la frecuencia de la perturbación de potencial ya que ambos parámetros determinan los procesos faradaicos predominantes. Así, durante el facetado electroquímico tienen lugar

los siguientes procesos globales [80,81]:

(i) Para valores de E_s más positivos que el potencial reversible del par redox Me^{z+}/Me , el metal se disuelve selectivamente como Me^{z+} y durante el semiciclo anódico (t_s) tiene lugar la difusión de Me^{z+} hacia el seno de la disolución. Consecuentemente, a E_i tiene lugar la deposición selectiva del metal durante el semiperíodo catódico, t_i .

(ii) La reacción complementaria de deposición puede ocurrir simultáneamente a otros procesos electroquímicos, como por ejemplo, la adsorción de átomos de hidrógeno.

(iii) Para los valores seleccionados de E_s resulta posible la formación de una capa de óxido metálico. Esta capa puede estar total o parcialmente reducida en E_i produciendo una superficie facetada que generalmente exhibe además un aumento de la rugosidad.

Como ya se vio anteriormente, la frecuencia de la perturbación periódica de potencial juega un papel fundamental en la determinación del espesor promedio de la capa límite de difusión pulsante (d_p) asociada con el transporte de Me^{z+} en la disolución en todos estos casos, disminuyendo el valor de d_p con $f^{1/2}$ [82,83]. Debemos recordar que los valores de d_p son de hecho diferentes para los procesos de disolución y deposición, como se pudo comprobar a través de los perfiles de concentración mostrados en la figura 2.9. Esta diferencia en d_p explica la acumulación de especies solubles Me^{z+} en la disolución próxima a la superficie del electrodo durante el facetado electroquímico [84], y a través de los perfiles de concentración se puede obtener información sobre la cinética del proceso global.

Para frecuencias bajas de perturbación de potencial, es decir, en el rango de 25-100 Hz, d_p tiende a ser del orden de 10^{-3} cm y el proceso electroquímico global resulta estar controlado por difusión [69,82,83], mientras que para frecuencias altas (del orden de 1-6 kHz), d_p disminuye a valores entre 10^{-4} y 10^{-5} cm, que es mucho menor que lo encontrado para reacciones controladas por transporte de masa [69,82,83]. Así, la cinética del proceso global cambia progresivamente desde un control difusivo a un control por activación y los procesos de disolución y deposición pueden ocurrir

selectivamente dependiendo de las características de cada cara cristalográfica. Es decir, dependen de la función de trabajo, del potencial de carga cero, de la adsorbabilidad de los iones y de la hidrofobicidad de la superficie [68,69,85]. Bajo estas condiciones, la morfología de la superficie tratada cambia gradualmente hasta producirse una superficie facetada con desarrollo de una orientación cristalográfica preferente. Además el desplazamiento cuadrático medio de los átomos ($\langle x^2 \rangle$) sobre la superficie depende tanto del coeficiente de difusión (D) del átomo adsorbido sobre cada cara cristalográfica como del semiperíodo catódico de la perturbación periódica del potencial [86].

El mecanismo anterior de reestructuración de una superficie metálica ha sido simulado satisfactoriamente mediante el método de Monte Carlo para frecuencias de la perturbación relativamente altas [87]. Las diferentes etapas del proceso global pueden enumerarse como sigue: **(a)** alisamiento inicial debido a la desaparición de macrorugosidades en los lugares más prominentes; **(b)** nucleación selectiva en los sitios de crecimiento definidos que da como resultado el desarrollo de un tipo particular de orientaciones cristalográficas; **(c)** desarrollo de una morfología escalonada estable que involucra una capa reestructurada gruesa, prácticamente libre de defectos. Esta característica de las capas metálicas resultantes explica la estabilidad de las superficies tratadas. Finalmente, **(d)** la influencia de adsorbatos extraños, como los átomos de hidrógeno adsorbidos, también intervienen en la definición del ordenamiento atómico superficial final, pues implican una interacción metal-adsorbato que impide la formación del empaquetamiento más denso, orientación $(1,1,1)$, y favorecen el desarrollo de caras $(1,0,0)$ y eventualmente $(1,1,0)$. Estos resultados concuerdan con imágenes STM de superficies orientadas preferentemente obtenidas a diferentes tiempos durante el tratamiento electroquímico [85].

El mecanismo de facetado electroquímico predice que cuando t_i es suficientemente pequeño para que $\langle x^2 \rangle$ no sea compatible con la distancia entre los escalones de crecimiento, el efecto de la orientación preferente ya no se podría observar. Bajo estas condiciones los procesos faradaicos convencionales no pueden seguir a las perturbaciones periódicas del potencial [69] y las modificaciones de la superficie que aparecen ahora resultan similares a las que acompañan a los tratamientos térmicos de

recocido.

2.3.2 Instrumentación

El equipo instrumental utilizado en el facetado de electrodos de cobre es básicamente el mismo empleado para la obtención de los transitorios potencioestáticos de corriente, es decir, se ha empleado un generador de funciones *EG & G PAR 175* y un potencioestado-galvanostato *EG & G PAR 173*, cuyas características principales fueron descritas en la sección 2.2.2.

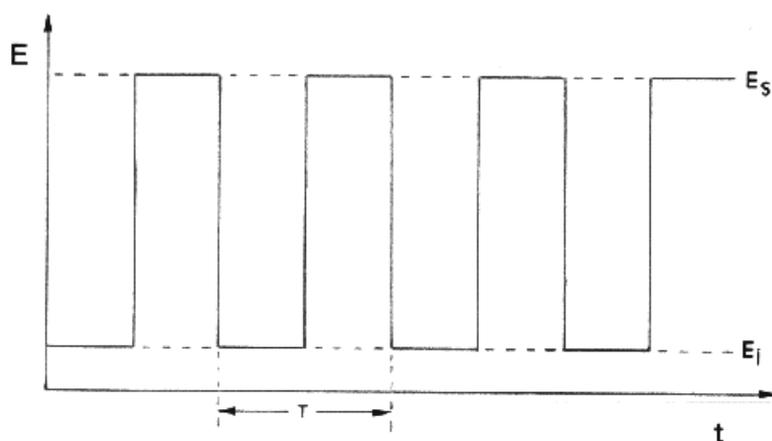


Figura 2.10 Programa de perturbaciones de potencial de onda simétrica cuadrada aplicado a los electrodos de trabajo para promover el facetado electroquímico de los mismos.

2.3.3 Procedimiento

El facetado electroquímico del electrodo de trabajo se ha realizado mediante la aplicación de una perturbación simétrica de onda cuadrada de potencial (SWPP) entre los potenciales E_s y E_i a una frecuencia f durante un cierto tiempo t (figura 2.10). Los valores de f y t , se variaron en los intervalos de $0.25 \text{ Hz} < f < 50 \text{ kHz}$ y de $10 \text{ min} < t < 24 \text{ h}$ respectivamente.

2.4 CELULA Y ELECTRODOS

2.4.1 Célula

Las medidas electroquímicas se han hecho en una célula electroquímica convencional de tres electrodos en vidrio Pyrex. Como contraelectrodo se utilizó una red de platino de gran área situada alrededor del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de calomelanos saturado con cloruro sódico (*SSCE*). Este último se conecta a la célula a través de un capilar de Luggin relleno con la disolución del electrolito.

La célula tiene además una cuarta boca que permite la colocación de un borboteador de gas inerte, generalmente argón, que tiene incorporada la salida de gases. Previamente a cada medida electroquímica la célula se purga con argón purificado durante 1 hora.

El electrodo de trabajo se coloca en un dispositivo conectado a un rotor que puede ser utilizado durante las experiencias electroquímicas.

Este electrodo se sitúa horizontalmente al nivel de la disolución en contacto con ella a través de una columna colgante de electrolito cuya altura se fija aproximadamente en 3 mm para mantener las condiciones de difusión plana [88]. Esta disposición puede ser utilizada durante las experiencias que requieren condiciones de disolución estática así como en condiciones de rotación del electrodo hasta 5000 rpm.

2.4.2 Preparación de los electrodos

Los electrodos de trabajo se fabrican a partir de barras de cobre electrolítico de pureza 99.9 %. Cada electrodo se maquina a partir de la barra original hasta obtener cilindros de aproximadamente 0.6 cm de diámetro y 2 cm de altura, que se rebajan en un extremo para proporcionar un área activa del electrodo de trabajo de 0.3 cm de diámetro aproximadamente. Durante las experiencias se hace necesario medir el área de cada

electrodo de forma exacta. El diseño del electrodo de trabajo se especifica en la figura 2.11.

Cada electrodo de trabajo fue sometido a una secuencia de tratamientos de preparación previamente a su utilización electroquímica, los cuales se detallan a continuación:

- En primer lugar los electrodos de trabajo se pulen mecánicamente hasta nivel especular. El tratamiento mecánico consiste en un pulido secuencial, comenzando con papel de esmeril con tamaño de grano decreciente hasta terminar con pasta de diamante de 1 μm de tamaño de grano. A continuación cada electrodo se lavó repetidamente con agua destilada y se dejó secar al aire.

- Para asegurar la buena reproducibilidad de los resultados los electrodos se sometieron a un tratamiento térmico de recocido [89]. El esquema del tratamiento térmico aplicado a los electrodos de cobre se describe en la figura 2.12.

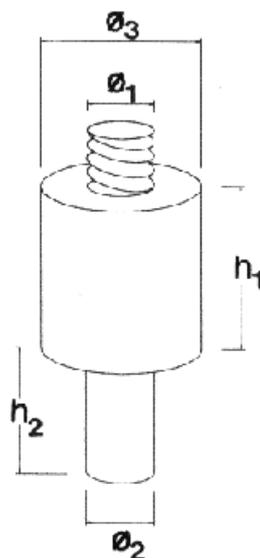


Figura 2.11 Esquema del electrodo de trabajo

- f_1 Diámetro de la rosca de unión
- f_2 Diámetro del área activa del electrodo
- f_3 Diámetro del cuerpo del electrodo
- h_1 Longitud del cuerpo del electrodo
- h_2 Longitud de la zona activa

Este recocido consiste en una primera etapa de calentamiento hasta la temperatura de tratamiento, que se realizó aproximadamente a 500 C h^{-1} , seguida de una etapa de mantenimiento a la temperatura de tratamiento, 500 C durante 2 horas. La tercera etapa del tratamiento y determinante del mismo consiste en un enfriamiento lento, a una velocidad de $80\text{-}100\text{ C h}^{-1}$ aproximadamente que se verifica en su totalidad dentro de la mufla.

El tratamiento térmico se hace necesario para eliminar las tensiones mecánicas residuales y provocar una distribución de tamaño de grano más uniforme en la estructura metálica [90]. Para evitar la oxidación a elevadas temperaturas, favorecida por el contacto metal-agente oxidante (O_2 en este caso) [91], se colocaron series de electrodos de cobre en una ampolla de Pyrex que fue repetidamente, vaciada de su contenido gaseoso y rellena con Ar utilizando una línea de vacío, y posteriormente sellada con una presión residual de Ar de alrededor de 1-2 torr. Estas ampollas fueron introducidas en la mufla para realizar el tratamiento térmico.

- A continuación los electrodos de cobre se sometieron a un electropulido, tratamiento encaminado a promover la obtención de una superficie perfectamente reproducible en su rugosidad. El electropulido se realiza en ácido ortofosfórico (85%, 1.71 g cm^{-3}) en condiciones estáticas a 0.3 A cm^{-2} y a temperatura ambiente [92]. Se utiliza como contraelectrodo una gran lámina circular ($f = 4\text{ cm}$) de cobre colocada paralelamente a la superficie del electrodo de cobre que se está tratando para asegurar una buena distribución de corriente primaria en la célula. El tiempo de electropulido varió entre 5 y 10 minutos. Posteriormente los electrodos se lavaron repetidas veces con agua bidestilada y se dejaron secar al aire. La superficie resultante se observó con microscopía convencional y electrónica.

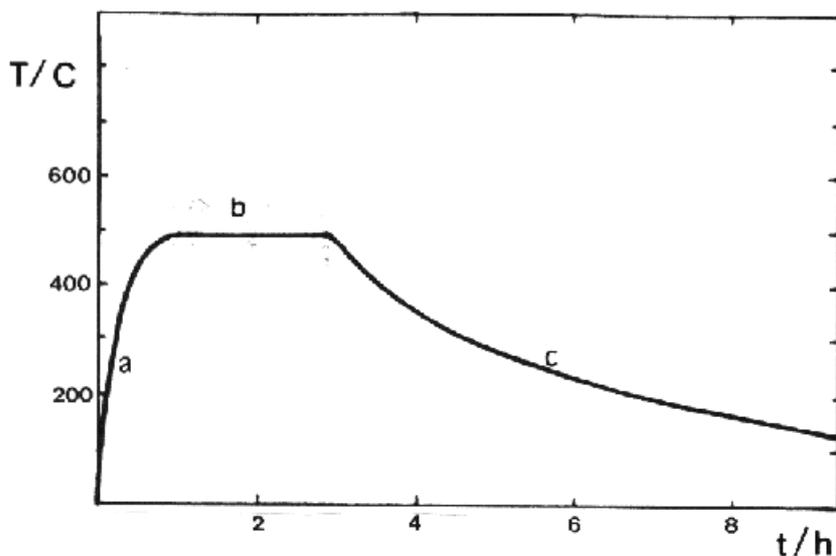


Figura 2.12 Ciclo térmico al que fue sometido el electrodo de trabajo

- (a) Velocidad de calentamiento 500 C h^{-1} .
- (b) Período de permanencia: $T = 500\text{ C}$, $t = 2\text{ h}$.
- (c) Enfriamiento lento: dentro del horno.

2.5 REACTIVOS Y DISOLUCIONES

2.5.1 Reactivos

- **Agua MilliQ - Millipore** obtenida con el sistema Millipore MA 01730 (OM - 14), que utiliza cuatro resinas intercambiadoras y proporciona agua con una conductividad de 18.2 MO^{-1} .
- **Argón N-48** de pureza 99.96 % de Oxican, que es utilizado como gas inerte para eliminar el oxígeno disuelto en las disoluciones.
- **Acido ortofosfórico**, 85 % de pureza, densidad 1.71 g cm^{-3} , (p.a., Merck).
- **Acido perclórico**, 70-72 % de pureza, (p.a., Merck).
- **Inhibidores**, los utilizados fueron benzotriazol (p.s.), tiourea (p.a.) ambos Merck y etilxantato de potasio (p.a., Fluka).
- **Electrolitos soporte**, como NaClO_4 (p.a.), NaCl (p.a.), KCl (p.a.), NaOH

(p.a.), Na_2HPO_4 (p.a.), NaH_2PO_4 (p.a.), H_3BO_3 (p.a.) todos ellos Merck y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (r.a., Analar).

- **Acetato de plomo**, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck).

2.5.2 Disoluciones

Para la preparación del **tampón fosfato** se utiliza Na_2HPO_4 x M + NaH_2PO_4 y M, para ajustar el pH entre 6.0 y 8.0 y para pH 11.5, Na_2HPO_4 0.05 M + NaOH 0.1 M.

Para la preparación del **tampón borato** se utiliza $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.075 M + H_3BO_3 0.15 M, para ajustar el pH a 9.0.

Las disoluciones que contienen **inhibidores** de la corrosión del cobre se preparan usando como electrolito soporte NaClO_4 1 M o NaCl 0.1 M. Las concentraciones de los inhibidores varían en el rango de 1 a 3 mM. Las disoluciones se preparan con agua MilliQ.

3. METODOS DE ANALISIS SUPERFICIAL

3.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

3.1.1 Introducción

La microscopía electrónica se desarrolló comercialmente hace unos 50 años, aunque en sus inicios sólo estaba disponible como instrumento de transmisión, con las consiguientes limitaciones para algunos tipos de análisis. Hace alrededor de 25 años, el desarrollo del microscopio de barrido revolucionó la microscopía electrónica y amplió considerablemente sus posibilidades de utilización. Más recientemente, la disponibilidad de todo un abanico de técnicas analíticas asociadas han configurado una amplia gama de fuentes de información superficial derivadas del uso de un haz de electrones como sonda, pudiendo escogerse las de mayor interés para cada aplicación particular [93-96]. La versatilidad y gran aplicabilidad de la microscopía electrónica en su conjunto se ha producido como resultado de una serie de factores: en primer lugar, a diferencia de lo que sucede con los rayos X, permite el estudio local de defectos o porciones aisladas de material, debido a que los electrones son fuertemente dispersados por los sólidos. Además, otro de los factores importantes es el gran desarrollo de detectores eficientes de electrones así como de fuentes de electrones más brillantes que las que se utilizan en otros campos de la física de partículas. Finalmente, la gran variedad de transiciones electrónicas que pueden ser estimuladas por una sonda electrónica, ha abierto nuevas posibilidades al análisis químico.

A pesar de todas estas ventajas, las interacciones electrónicas sufren dos grandes limitaciones:

i) Como resultado de la fuerte interacción con la materia y consecuentemente, la interacción múltiple producida, la interpretación de los patrones de difracción de electrones requiere el uso de una sofisticada teoría matemática que normalmente no permite una relación simple entre la imagen registrada y la estructura de la muestra.

ii) Otra limitación surge de la naturaleza bidimensional de la difracción de electrones de alta energía, lo que supone que las imágenes electrónicas y los patrones de difracción sean insensibles al movimiento de los átomos de la muestra en la dirección

del cañón de electrones.

Debido a estas características la microscopía electrónica resulta un medio ideal para la investigación de la estructura atómica y electrónica de defectos aislados, de estructura desconocida, los cuales controlan la mayoría de las propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas de los sólidos.

Cuando se irradia una muestra con un cañón de electrones primarios, pueden producirse un gran número de diferentes procesos de interacción entre los electrones y la materia [97]. La figura 3.1 esquematiza los más importantes:

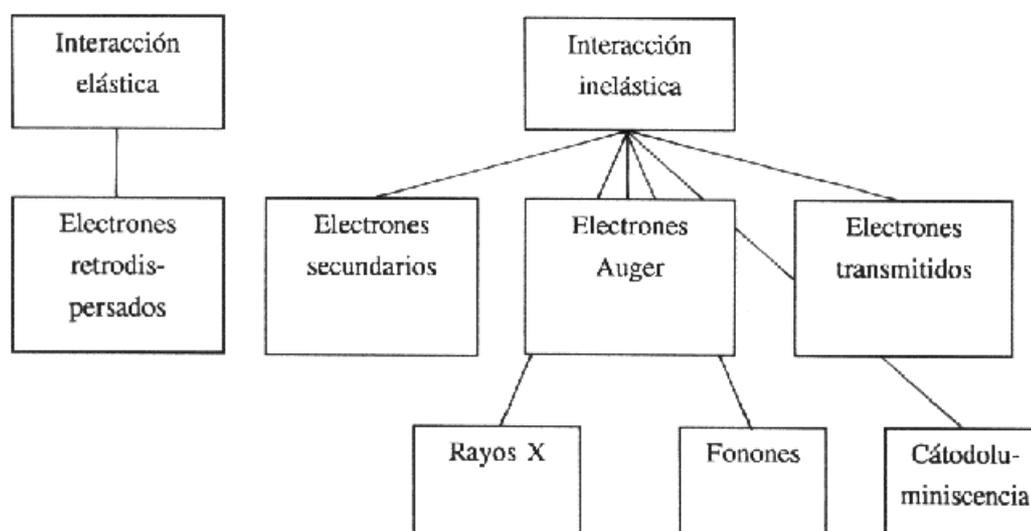


Figura 3.1 Principales tipos de interacciones entre los electrones y la materia.

Una parte de los electrones que inciden sobre la muestra pueden no sufrir **ninguna interacción**, lo que ocurre cuando los electrones tienen suficiente energía como para atravesar la muestra sin sufrir ningún cambio en el proceso. Esta situación se produce con muestras extremadamente delgadas ($< 1 \mu\text{m}$).

Cuando un haz de electrones pasa cerca de núcleos atómicos cargados positivamente puede ser atraído por el distinto signo de la carga, y como resultado algunos electrones cambian su dirección sin apenas pérdida de energía ($< 1 \text{ eV}$). El ángulo de deflexión del haz depende mucho de la energía de éste y de cuan cerca pase de los núcleos. Este ángulo varía entre 0° y 180° , ya que los electrones pueden verse afectados mínimamente o pueden retroceder en la misma dirección en la que venían. En muestras de algún espesor, esta **interacción elástica** es más probable para muestras de número atómico alto y, como se podría esperar, también es más probable cuando los electrones incidentes son de baja energía.

Los electrones que interaccionan elásticamente son los que normalmente se usan para formar la imagen SEM. La gran mayoría presentan ángulos de deflexión muy grandes ($> 90^{\circ}$) y vuelven a emerger de la superficie de la muestra con muy alta energía. Cuando se recogen como señal para formar la imagen, se denominan **electrones retrodispersados o electrones primarios reflejados**. La intensidad de esta señal depende del ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra, es decir, si tenemos una muestra rugosa, la señal cambiará con los detalles superficiales (topografía). Asimismo depende del número atómico de la muestra, ya que para muestras bien pulidas en las cuales no se aprecian detalles topográficos, esta señal proporciona un buen contraste de número atómico, siendo discernibles en algunas condiciones de operación hasta elementos de número atómico adyacente. En otras áreas de trabajo donde se presentan superficies idénticas, pero diferente composición química, se obtienen señales de diferente intensidad que aparecen diferenciadas en la pantalla SEM.

Algunos electrones del haz primario incidente pueden interaccionar con los electrones orbitales o con los núcleos atómicos, perdiendo una gran proporción de su energía cinética. Estos eventos se conocen como **interacciones inelásticas**, son muy complejos y pueden dar como resultado un gran número de productos, dependiendo de cuanta energía es transferida al átomo bombardeado. Estas posibilidades se discuten a continuación:

Producción de fonones

Los fonones son oscilaciones del retículo de la muestra, como resultado del bombardeo con electrones. No tienen utilización en el SEM, pero es interesante mencionarlos ya que producen un considerable calentamiento de la muestra, y por tanto pueden provocar una pérdida del detalle superficial en muestras especialmente sensibles y provocar su daño permanente.

Emisión de electrones secundarios

Los electrones incidentes pueden extraer de la muestra electrones débilmente ligados de la banda de conducción. Si estos electrones blandos (< 50 eV) se liberan a distancias inferiores a 10 nm de la superficie de la muestra, pueden escapar como electrones secundarios de baja energía. Como sucede con los electrones retrodispersados, la intensidad de la señal de electrones secundarios depende del ángulo de incidencia del haz y también se utilizan ampliamente en la imagen topográfica de SEM.

Producción de electrones Auger

Si un electrón de una capa interna es arrancado de su órbita por el haz de electrones incidente, el átomo debe reacondicionar el resto de sus electrones. Si un electrón de otra capa cae en el hueco más interno, el átomo tiene un exceso de energía que puede perder emitiendo un segundo electrón de la corteza al que se ha transferido el exceso de energía. Estos son los electrones Auger, que aunque no se utilizan para formar la imagen SEM, al tener energías características de los elementos que los emiten han sido utilizados recientemente en instrumentación analítica especializada para obtener información composicional.

Producción de Rayos X

Al rellenarse en un átomo los huecos de las capas internas producidos por las interacciones inelásticas, mediante la caída de un electrón más externo al hueco interno, otra forma de eliminar el exceso de energía se produce directamente por la emisión de

un fotón de radiación electromagnética, que cuando la energía puesta en juego es alta puede ser de la región de rayos X del espectro. Estos rayos X así generados pueden ser emisiones características, en cuyo caso se obtiene información composicional o por el contrario pertenecer a la llamada radiación de fondo o continuo de rayos X de la que no se obtiene prácticamente información alguna.

Cátodo-luminiscencia

Algunas muestras cuando son expuestas a un haz de electrones, emiten fotones de longitud de onda larga, ya sea en la región visible o en la ultravioleta (UV) del espectro. Esta luz emitida, que podría ser usada para la imagen SEM, se utiliza habitualmente para obtener información suplementaria por lo que es recogida por otros medios. Pocos materiales presentan esta propiedad [98].

3.1.2 Instrumentación

Aunque en una primera aproximación el microscopio electrónico de barrido puede aparecer como un instrumento demasiado complejo (figura 3.2), se pueden distinguir tres

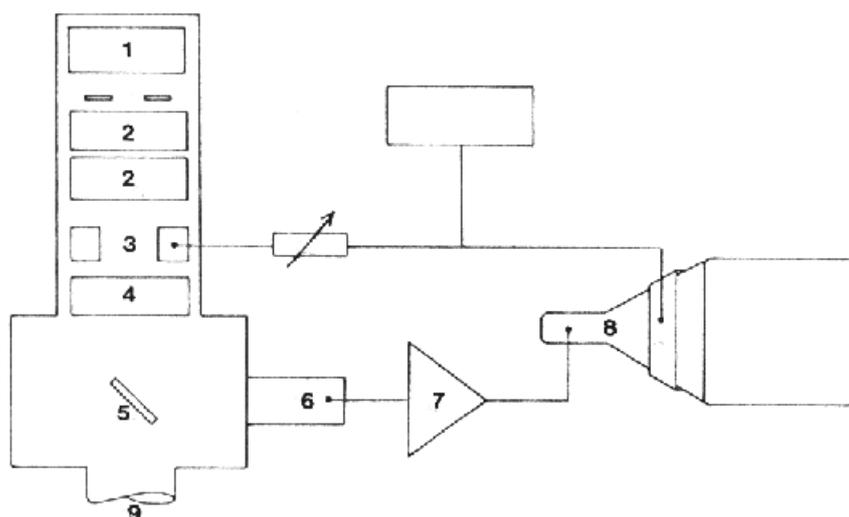


Figura 3.2 Esquema del microscopio electrónico de barrido:

- | | | |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. Cañón de electrones | 2. Lentes condensadoras | 3. Bobinas de barrido |
| 4. Lentes objetivo | 5. Cámara de muestra | 6. Detector |
| 7. Amplificador de señal | 8. Tubo de rayos catódicos | 9. Conexión de vacío |

grandes secciones [99]: la columna de óptica electrónica, el sistema de vacío y el sistema electrónico de visualización.

Empezaremos por describir la parte óptica del instrumento. La fuente de iluminación es un cañón de electrones que de forma ideal debería producir un haz coherente de electrones monocromáticos. La ausencia de una fuente de electrones equivalente a un láser, hace que la emisión de electrones se estimule desde una pequeña fuente y la no homogeneidad del haz de electrones se corrija a posteriori (figura 3.3). Las fuentes de iluminación más utilizadas son los filamentos de wolframio, en horquilla o en punta, las fuentes de hexaboruro de lantano y las fuentes de emisión de campo. Los filamentos se calientan eléctricamente hasta unos 2700 K, temperatura suficientemente elevada para producir la emisión termoiónica de los electrones del filamento. Una parte importante de esta emisión sería recapturada por el filamento (ya que está cargado positivamente) si no fuera porque se aplica un alto voltaje negativo entre el filamento y un ánodo próximo en forma de disco, que acelera a los electrones alejándolos del filamento. Esta velocidad depende del voltaje de aceleración.

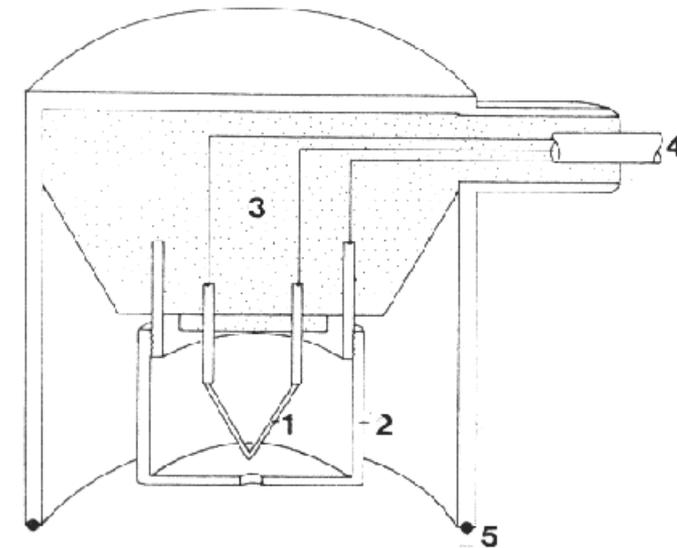


Figura 3.3 Esquema en corte de un cañón de electrones

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| 1. Filamento de wolframio | 4. Conexión eléctrica |
| 2. Cilindro de Wehnelt | 5. Sellado de vacío |
| 3. Aislamiento | |

Encerrando al filamento se coloca un cilindro metálico que se llama cilindro de Wehnelt o cátodo, que forma el haz electrostáticamente y del cual emerge con un diámetro de 10 a 50 μm . Finalmente se hace necesario conectar este sistema a una bomba de vacío, que se encarga de eliminar las moléculas de gas del recorrido del haz de electrones, para evitar las interacciones entre ellas.

En último extremo, la resolución del SEM está limitada principalmente por el diámetro del haz, los sistemas condensadores reducen el diámetro desde 50 μm hasta 5 nm (demagnifican unas 10^4 veces el diámetro). Las lentes condensadoras electrónicas son muy diferentes de sus homólogas ópticas (figura 3.4). En esencia estas lentes constan de unas bobinas de alambre encerradas parcialmente en una funda cilíndrica de hierro, alineadas con el camino óptico, con una pequeña abertura taladrada en la parte interna de la funda. Cuando una corriente atraviesa las bobinas se induce un campo electromagnético entre las dos partes de la funda de hierro, siendo las líneas de fuerza del campo magnético las que focalizan el haz. Si todos los electrones tuvieran la misma energía serían focalizados en un único punto, por ello resulta tan importante que el voltaje de aceleración sea muy estable ya que sus oscilaciones dan como resultado lo que se denomina aberración cromática o electrones con diferentes longitudes de onda. Análogamente, las lentes objetivo aseguran que el diámetro del haz incidente sobre la muestra sea el menor posible.

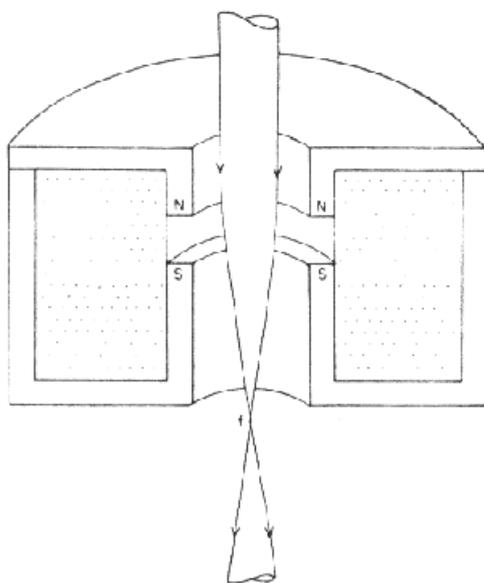


Figura 3.4 Esquema simplificado de las lentes electrónicas

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se pueden producir todas las interacciones que se han comentado previamente. Los electrones retrodispersados, se recogen por un detector que los convierte en una pequeña señal eléctrica. Esta señal contiene información sobre un sólo punto de la muestra. Para formar la imagen se necesita bombardear un gran número de puntos de una superficie dada. El haz de electrones se desplaza sistemáticamente, punto a punto a lo largo de una línea y se registran las señales correspondientes a unos 1000 puntos por línea e inmediatamente el haz se enfoca en la línea inferior, repitiéndose el barrido. Se barren unas mil líneas, cada una de las cuales contiene unos mil puntos para dar lugar a una imagen simple.

Para conseguir el movimiento del haz sobre la muestra se utilizan dos pares de bobinas de barrido (X e Y), colocadas en lados opuestos de la columna y perpendicularmente al haz, entre las lentes condensadoras y las lentes objetivo. Cada par de bobinas recibe del generador de ondas señales de corriente adecuadas para este propósito.

En el sistema electrónico de visualización se usa un tubo de rayos catódicos para presentar la señal de forma instantánea como una fotografía. Allí se genera un nuevo haz de electrones que tiene un sistema de focalización y control independiente, sincronizado con el sistema principal del SEM para conseguir una imagen análoga a la de televisión (ya que se realizan barridos de imagen simple a una velocidad de 25 veces por segundo).

Finalmente, los detectores más utilizados para electrones de alta energía (> 10 keV) pueden ser de tipo fotomultiplicador de centelleo o de tipo detector de estado sólido.

El microscopio electrónico de barrido utilizado es el modelo *Hitachi S-450* cuyo cañón de electrones es generado por un filamento de wolframio en forma de V cuyo voltaje de aceleración puede ser regulado entre 2 y 30 kV. Tiene una resolución lateral garantizada de 60 \AA y un rango de ampliación entre 20 y 200000 aumentos.

3.1.3 Preparación y requerimientos de la muestra

Los requerimientos específicos que deben presentar las muestras con respecto a su tamaño y espesor son escasos, y se centran esencialmente en su estabilidad y en que puedan permanecer a potencial constante durante el tiempo de examen. Por ello las muestras deben ser metálicas, estar metalizadas o simplemente recubiertas por una capa conductora, sin que la magnitud de la conductividad sea crítica incluso cuando ésta es relativamente baja [100].

En el SEM se pueden introducir tanto muestras masivas como muestras particuladas, e incluso muestras en disolución que deberían ir montadas sobre un portaobjetos de vidrio del propio microscopio. En todos los casos, las muestras deben ir fijadas a un brazo que se introduce en el microscopio de tal manera que puedan ser desplazadas según tres direcciones perpendiculares entre sí dentro del microscopio para obtener imágenes con distintas orientaciones.

3.1.4 Aplicaciones

La microscopía electrónica de barrido tiene muchas aplicaciones dentro del campo de la química de superficies y del estudio de la corrosión en particular:

- Topografía de superficies, ya que es sensible a las rugosidades de la superficie examinada.
- Estudio de la formación de películas delgadas superpuestas a la superficie de la muestra.
- Estudio de formas localizadas de corrosión, tales como la corrosión por picado, pudiendo atender a la morfología de las picaduras y su distribución espacial y de tamaños, así como observar los depósitos salinos que se forman en su presencia sobre la superficie.

3.2 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSADA DE RAYOS X (EDX)

3.2.1 Introducción

Los rayos X se producen cuando un cañón de electrones interacciona con la materia, como en el caso del SEM, pudiéndose utilizar esta emisión como un procedimiento muy efectivo para obtener información acerca de la composición química de las muestras bajo examen. El espectrómetro de detección de rayos X se conecta generalmente de forma sencilla a una de las puertas de repuesto del sistema de vacío con las que vienen provistas la mayoría de las cámaras de muestra de SEM. Luego los rayos X se recogen y procesan por medio de instrumentación independiente al microscopio.

La técnica de microanálisis de rayos X se considera como una técnica cuantitativa, no destructiva, que permite detectar la mayoría de los elementos *in situ*, incluso a niveles tan bajos como 10^{-19} g. Entre sus principales limitaciones se encuentran el no poder distinguir entre especies iónicas, no-iónicas o isotópicas, y el no detectar la presencia de elementos de bajo número atómico ($Z < 4$).

Como ya se ha comentado anteriormente (sección 3.1.1), las interacciones de un cañón de electrones con la muestra puede dar como resultado la emisión de rayos X, según el esquema de la figura 3.5.

Considerando el modelo atómico de Bohr, los orbitales electrónicos tienen distintas energías cuantizadas, que varían con el número atómico, ya que la carga positiva del núcleo también depende del número atómico. Incluso entre elementos de número atómico adyacente esta diferencia de energía es significativa. De ahí que cuando tiene lugar una transición electrónica, la energía puesta en juego será característica de un número atómico y por tanto de cada elemento.

Conjuntamente con la emisión característica de rayos X antes comentada, se produce otra emisión de rayos X no cuantizada o continuo de rayos X. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra parte de los electrones pueden ser frenados o incluso detenidos al interactuar con el campo electrostático de los núcleos, por lo cual la energía

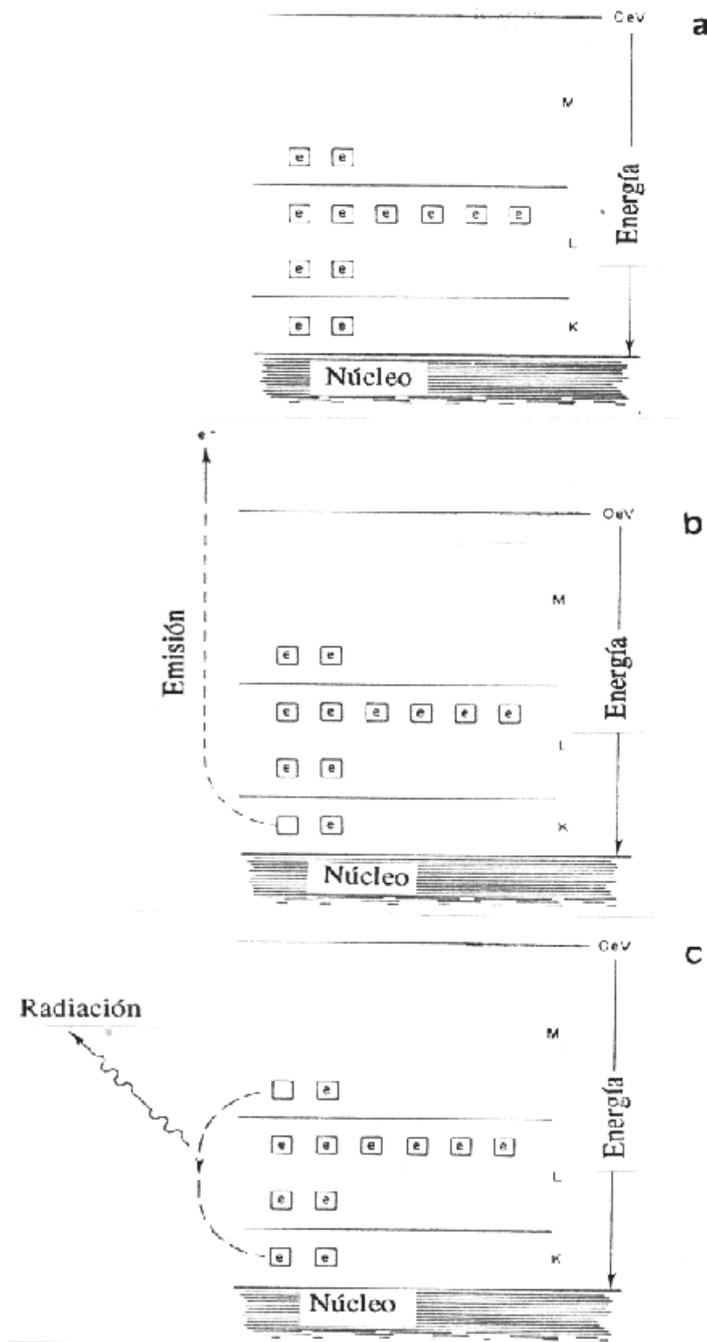


Figura 3.5 Esquema de las etapas sucesivas que conducen a la emisión de rayos X

- (a) Atomo de Mg en el estado fundamental
- (b) Atomo de Mg en el estado excitado
- (c) Relajación del átomo de Mg con emisión de rayos X

de los rayos X resultantes puede variar entre cero y la energía máxima del voltaje de aceleración. Para un cañón de electrones típico (20 keV), la pérdida de energía que supone esta emisión de fondo es aproximadamente de un 5%, debiendo ser eliminada ya que se superpone a la emisión característica de rayos X, de mayor interés en este método de análisis.

La emisión característica de rayos X se produce cuando un electrón de un nivel orbital superior cae sobre un hueco provocado anteriormente, teniendo cada transición electrónica posible una energía característica por lo que ocupa una línea del espectro. Las emisiones de rayos X se agrupan en familias de líneas: se denominan líneas K a las que se producen cuando la emisión es simultánea a la caída sobre un hueco en el nivel K, denominándose de forma análoga las líneas L o M...; seguidamente se añade un subíndice que permite identificar desde donde se produce la transición electrónica, empleándose α , cuando el electrón que rellena el hueco proviene de un nivel energético inmediatamente superior ($n+1$), β cuando proviene de un nivel energético ($n+2$), y así sucesivamente (figura 3.6). Cuando las transiciones no son simples se le añade un subíndice numérico que da el orden de multiplicidad.

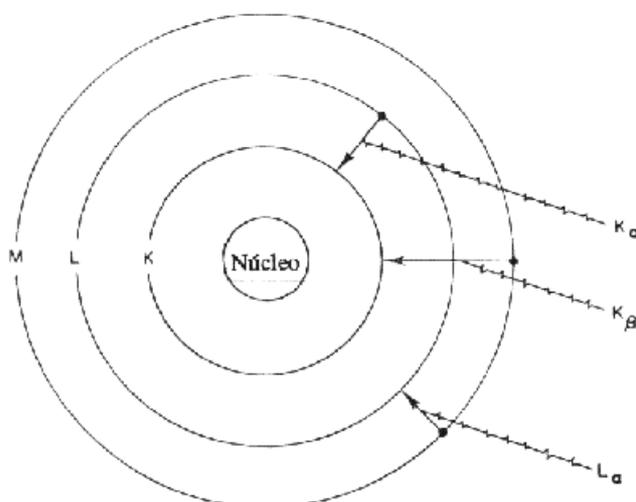


Figura 3.6 Diagrama de algunas de las transiciones electrónicas posibles

3.2.2 Instrumentación

El sistema de microanálisis de rayos X llamado EDX consiste en conectar un espectrómetro de rayos X con un detector de estado sólido a la cámara de muestra del SEM como se puede observar en la figura 3.7 [101]. Este dispositivo detector de rayos X tiene como principal componente un cristal semiconductor de silicio dopado con litio en cuyas caras se ha depositado desde fase vapor una película fina de oro (20 nm) para proporcionar contacto eléctrico. Opera a voltajes elevados ($> 1000 \text{ V cm}^{-1}$), por lo que debe mantenerse aproximadamente a -190 C para que el cristal mantenga sus propiedades. Cuando un fotón de rayos X incide sobre el cristal puede ser absorbido por un átomo de silicio, liberando un electrón y creando un hueco en la banda de valencia. Así, bajo campos tan elevados como el mencionado, los electrones libres y los huecos migran en direcciones opuestas creando un pequeño pulso de corriente, que es proporcional al número de pares electrón/hueco creados, lo que a su vez viene definido por la energía del fotón de rayos X.

El cristal de detección, se debería colocar lo más próximo posible a la muestra en la cámara del SEM y además debiera exponerse directamente a la radiación para evitar pérdidas y aumento del ruido. Esta disposición de detector sin ventana sólo es posible en condiciones de muy alta resolución, utilizándose por lo general ventanas de lámina de berilio ($8 \mu\text{m}$) que cierran el extremo del tubo de detección. Aunque éstas absorben algunos rayos X, hacen menos ruidoso al detector porque además bloquean los electrones retrodispersados y secundarios que llevan la misma trayectoria, lo protegen contra la contaminación y sellan su propio ultraalto vacío.

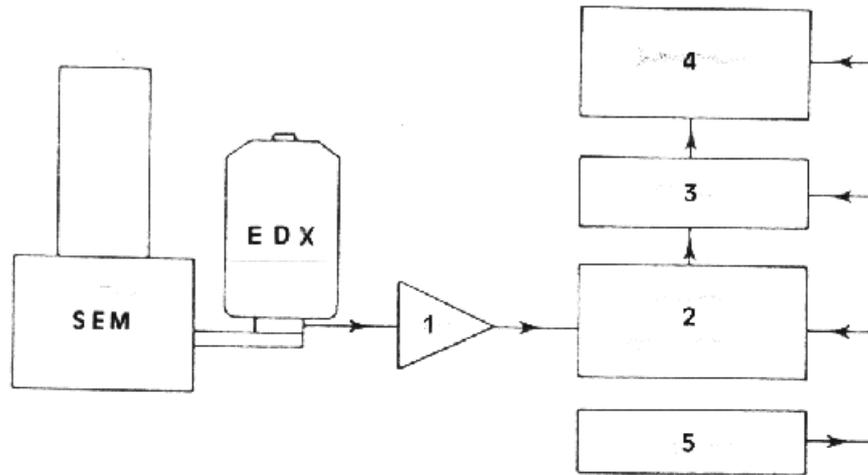


Figura 3.7 Esquema global del sistema EDX

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Amplificador | 2. Procesador de pulsos |
| 3. Analizador multicanal | 4. Pantalla |
| 5. Ordenador | |

Cada pulso se transfiere al amplificador y se suma al pulso anterior para producir una onda en escalera, cuyos escalones tienen altura proporcional a la carga y por tanto a la energía de los rayos X.

El procesador de pulso convierte la señal analógica escalonada en una serie de pulsos digitales de idéntica anchura permaneciendo invariable la altura o amplitud relativa de los pulsos que contiene la información sobre la energía de los rayos X.

La serie de pulsos se transfiere después al analizador, que los separa de acuerdo con su amplitud, los cuenta y los almacena. Los analizadores utilizados actualmente tienen del orden de 1000 canales, lo que viene a decir que para un SEM cuyo voltaje de aceleración sea de 20 keV cada canal del analizador discrimina 20 eV.

Los datos que se muestran relativos a esta técnica en el capítulo 5 han sido obtenidos con el modelo *Cambridge Stereoscan 150*.

3.2.3 Aplicaciones

La información cualitativa que ofrece este sistema de microanálisis es directa y permite identificar la composición elemental de la muestra, a partir de la comparación del espectro obtenido con los datos tabulados que existen en la bibliografía [102]. También se pueden obtener mapas de distribución de elementos, información que en ocasiones resulta más interesante que el propio análisis elemental.

La información cuantitativa resulta más complicada de obtener ya que no siempre es posible tener los patrones de calibración adecuados, aunque el empleo de las correcciones adecuadas (ZAF) y de modelos matemáticos precisos ha permitido obtener buenos resultados [98].

4. FACETADO

4.1 INTRODUCCION

El facetado electroquímico de los metales utilizando rutinas de potencial periódicas ha sido objeto de varios trabajos publicados recientemente. Se orientan fundamentalmente al desarrollo de diversas texturas en las superficies metálicas y a la caracterización de las transiciones entre superficies lisas y rugosas, y los diferentes modos de crecimiento de capas metálicas superpuestas [80,81]. Estas cuestiones se han examinado principalmente para metales nobles en disoluciones ácidas, aunque en la actualidad resulte ser de interés cualquier sistema electroquímico metal/ión metálico o metal/óxido metálico. Así pues, resulta especialmente interesante investigar la respuesta de metales de uso más común a las perturbaciones periódicas de potencial con las que puede inducirse el facetado electroquímico de la superficie metálica o algún otro cambio relacionado con éste. El cobre es un metal blando de particular interés para este propósito. La temperatura de fusión del cobre ($T_m = 1356$ K) es considerablemente menor que la del platino ($T_m = 2046.5$ K) y por ello puede esperarse que la movilidad superficial de los átomos de cobre, bajo las condiciones de perturbaciones de potencial comentadas antes, sea muy superior a la de los átomos de platino [89]. Presumiblemente sea ésta una de las razones por las que el comportamiento electroquímico de los electrodos de cobre resulta muy sensible a los tratamientos mecánicos y químicos previos del metal.

En este capítulo se describen los aspectos fenomenológicos más relevantes relacionados con los cambios superficiales inducidos en las superficies de cobre en contacto con disoluciones de ácido ortofosfórico bajo las condiciones recomendadas usualmente para el electropulido de este metal. El desarrollo de superficies con diferentes texturas en los electrodos de cobre está usualmente acompañado de cambios en el área de la superficie real. Se pueden seguir ambos efectos a través de las características electroquímicas de la deposición a subpotencial de iones Pb^{2+} sobre los electrodos de cobre tratados. Este es un proceso relativamente sencillo sin formación de intermedios o cristales mixtos. Así, el voltagrama correspondiente realizado en $Pb(NO_3)_2$ 0.4 mM + KCl 0.5 M a 0.1 V min^{-1} se caracteriza por un par de picos a -0.41 y -0.38 V vs SSCE [103].

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

4.2.1 Características de los electrodos de cobre electropulidos

El tratamiento de electropulido aplicado a los electrodos de cobre ya fue descrito en el apartado 2.3.2 para la preparación de los electrodos. Las microfotografías SEM de los electrodos de cobre recocidos y electropulidos (figura 4.1) muestran claramente una estructura de grano uniforme con apariencia de superficie lunar exhibiendo una pequeña densidad de micropicaduras no cristalográficas distribuidas de forma aleatoria sobre la superficie. Los contornos de los granos aparecen como bajorrelieves debido a su disolución preferente durante el proceso de electropulido (figura 4.1b), y los granos en terrazas aparecen junto a estructuras globulares atacadas en las que no se puede distinguir ninguna orientación cristalográfica preferente (figura 4.1c).

La deposición a subpotencial (UPD) de plomo(II) sobre electrodos de cobre se realizó a 0.01 V s^{-1} entre -0.425 V y -0.050 V en disoluciones de composición PbAc_2 0.01 M + HClO_4 0.01 M + NaClO_4 0.5 M . El voltagrama resultante (figura 4.2) muestra un pico de reducción bien definido a -0.285 V , aunque ligeramente asimétrico y con un pequeño hombro al final de la rama decreciente alrededor de -0.35 V . El barrido inverso muestra a su vez un pico ancho y complejo a -0.254 V con un hombro claro a -0.270 V .

En este voltagrama la densidad de carga de la reducción ($q_c = 1.06 \text{ mC cm}^{-2}$) es algo superior a la correspondiente densidad de carga de la oxidación ($q_a = 0.88 \text{ mC cm}^{-2}$). Esta diferencia puede estar relacionada con una reacción catódica residual que se solapa con el proceso de deposición a -0.40 V , efecto que ya había sido observado previamente por Schmidt y Gygax [103]. Si admitimos que la densidad de carga asociada a la formación de una monocapa de plomo sobre cobre es de aproximadamente 0.4 mC cm^{-2} , el factor de rugosidad estimado para los electrodos de cobre recocidos y electropulidos está entre 2 y 3. Se considera que se puede despreciar el reordenamiento superficial inducido por el UPD de plomo y la penetración de los átomos de plomo en el seno del cobre.

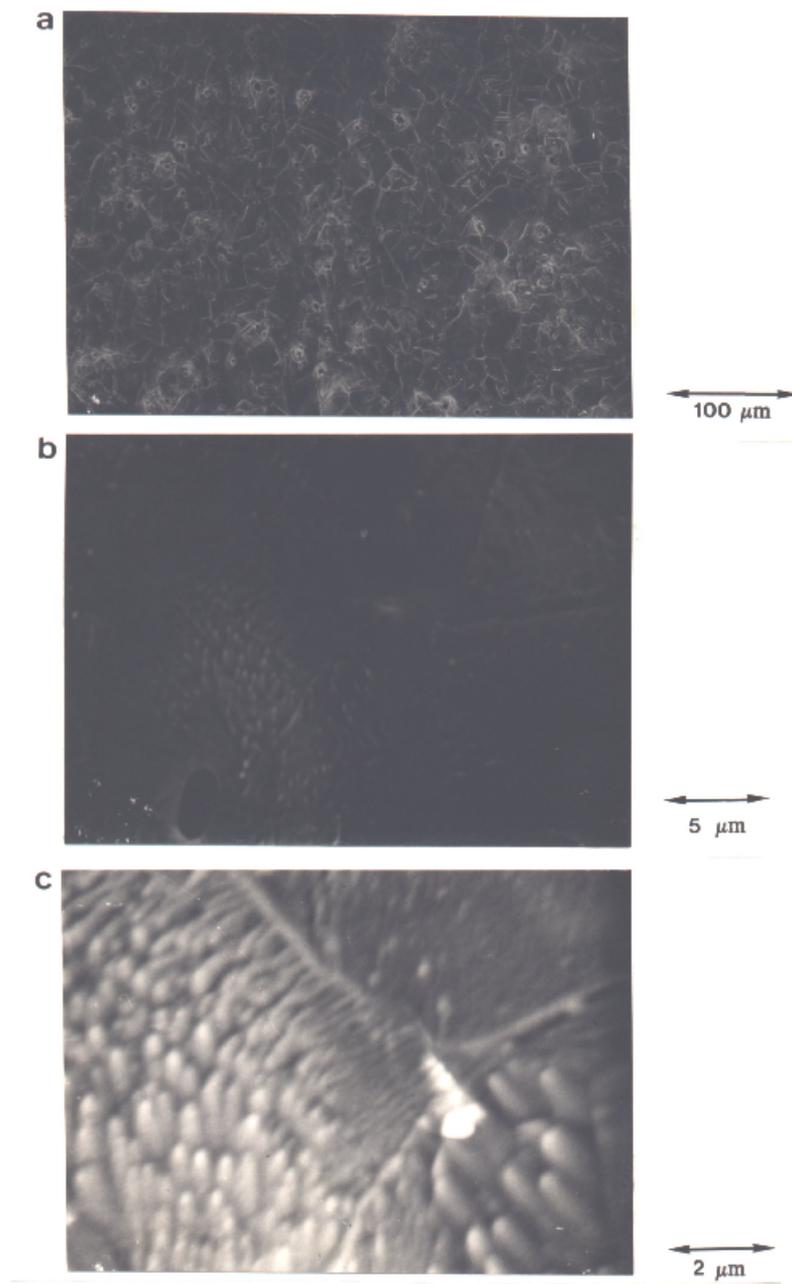


Figura 4.1 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después del proceso de electropulido.

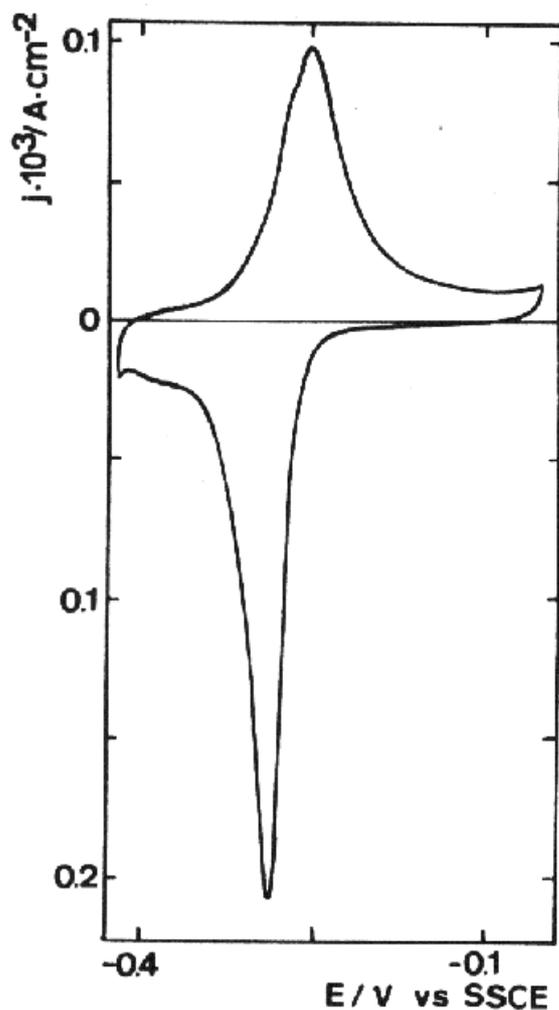


Figura 4.2 Voltagrama realizado sobre electrodo de Cu recocido y electropulido, registrado en PbAc_2 0.01 M + HClO_4 0.01 M + NaClO_4 0.5 M entre -0.425 y -0.050 V. $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$

4.2.2 Ciclovoltametría del cobre en H_3PO_4

Los ciclovoltogramas de los electrodos de cobre después de electropulidos en H_3PO_4 (85%, 1.71 g cm^{-3}) se realizaron en este mismo medio. Se obtienen así las condiciones experimentales óptimas para la aplicación del programa de perturbación de potencial de ondas cuadradas que induce el facetado superficial, concretamente los límites de potencial E_c y E_a (figura 4.3). Los ciclovoltogramas barridos a 0.01 V s^{-1} entre -0.65 V y 0.10 V muestran la electrodisolución del cobre a $E > 0.0 \text{ V}$ y la deposición desde $E \cong 0.07 \text{ V}$ a potenciales más negativos. Para $E < -0.055 \text{ V}$ se sitúa la

región de desprendimiento del hidrógeno (HER).

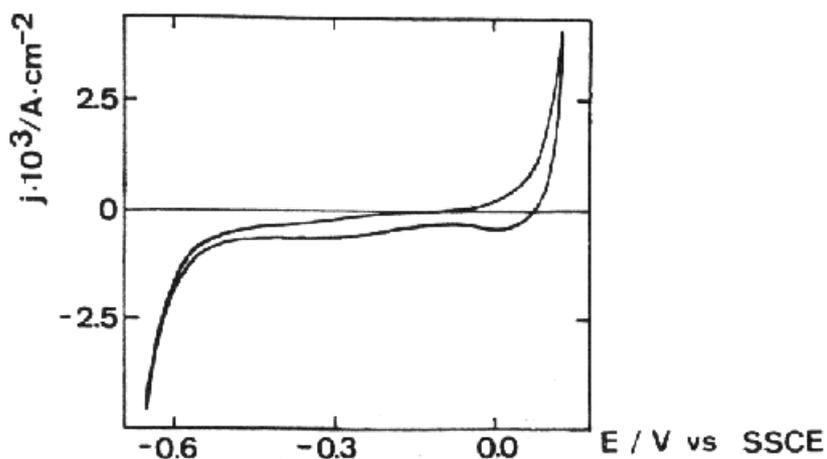


Figura 4.3 Voltamograma de electrodo de Cu recocido y electropulido en H_3PO_4 (85 %, 1.71 g cm^{-3}) entre -0.650 y 0.100 V. $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$.

4.2.3 Modificación superficial inducida por tratamiento de perturbación de potencial con ondas cuadradas (SWPP)

Las perturbaciones periódicas de potencial dan como resultado diferentes tipos de cambios sobre la superficie metálica, principalmente en la distribución de las caras cristalinas, en el desarrollo de alguna morfología particular, y en la variación del área superficial [80,81]. El tipo de efecto predominante depende de E_c y E_a , de la composición del electrolito y de las condiciones de agitación de la disolución.

El programa de potencial del facetado electroquímico consiste en la aplicación de una onda de potencial cuadrada, simétrica y periódica (SWPP) entre los límites de potencial escogidos en el apartado anterior a una frecuencia determinada (f) durante un cierto tiempo (t). Las características más relevantes se describen en la sección 2.3. Los valores de f se variaron entre 0.25 Hz y 50 KHz y el tiempo osciló entre 10 minutos y 24 horas.

El tratamiento de SWPP con la disolución estática entre $E_c = -0.60$ V y $E_a = 0.10$ V, a $f = 1$ kHz (figura 4.4) se traduce en un tiempo de disolución breve y una deposición relativamente prolongada bajo las condiciones de corriente límite. El espesor de la capa de

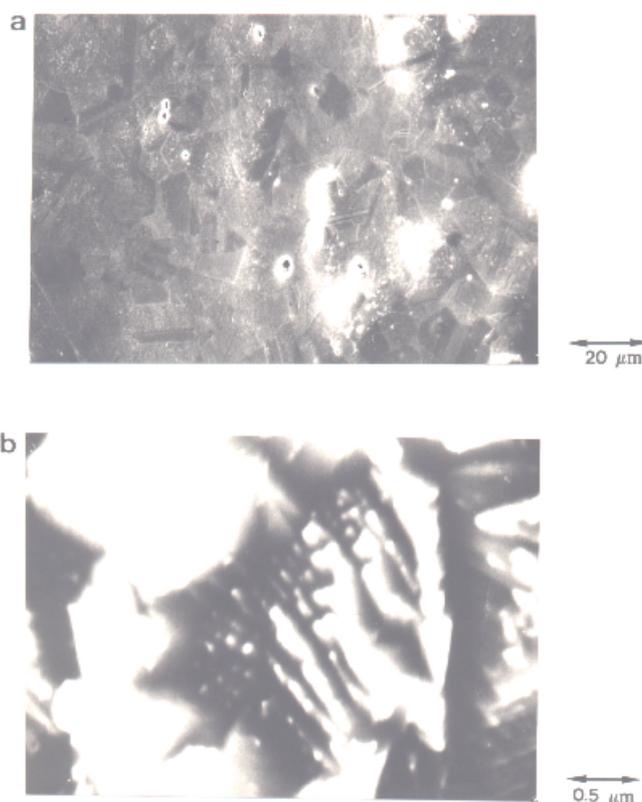


Figura 4.4 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después de 10 min. de tratamiento RSWP.

$E_c = -0.30$ V ; $E_a = 0.05$ V ; $f = 1$ kHz

difusión para el proceso decrece con $t^{1/2}$ [82,83]. El tiempo durante el cual se aplica el programa de perturbación juega un papel importante que determina la extensión en la que se modifica la superficie. Así, después de un tratamiento de SWPP breve se puede observar una cierta reorganización en la superficie de cobre, con la formación de glóbulos de metal exhibiendo algún tipo de ordenamiento muy localizado a tiempos tan breves como 10 minutos (figura 4.4). Cuando t aumenta hasta 2 horas, la topografía

superficial muestra grandes dominios situados ordenadamente (figura 4.5). Finalmente, a tiempos de exposición prolongados se obtiene un facetado prácticamente completo de la superficie (figura 4.6) con el desarrollo de orientaciones cristalográficas preferentes. El resultado de

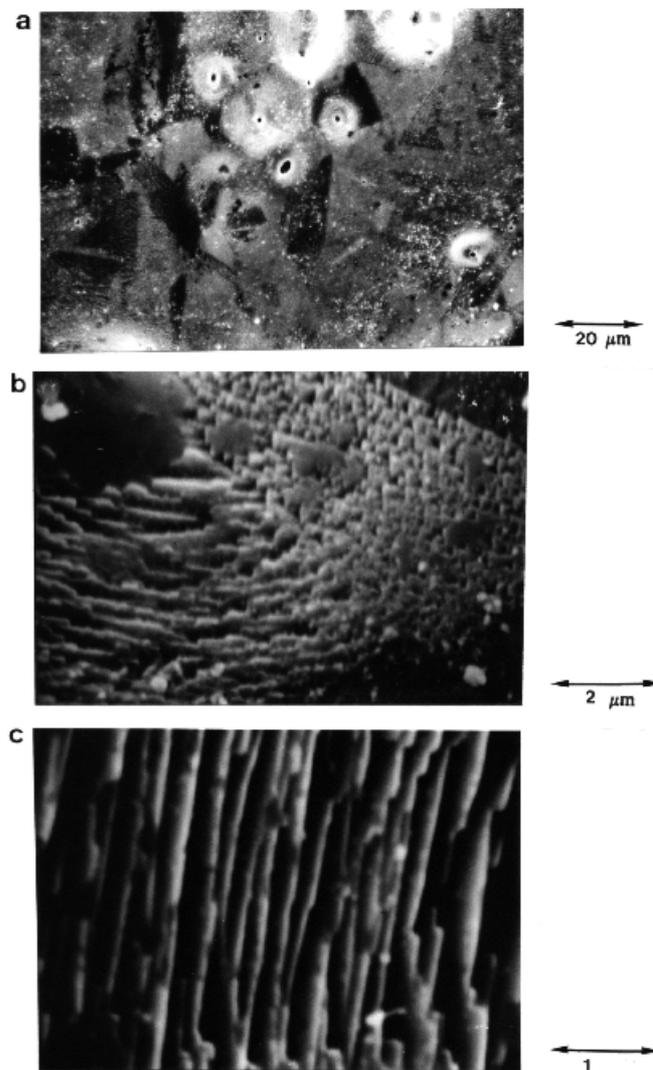


Figura 4.5 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después de 2 h de tratamiento RSWP.
 $E_c = -0.60$ V ; $E_a = 0.10$ V ; $f = 1$ kHz

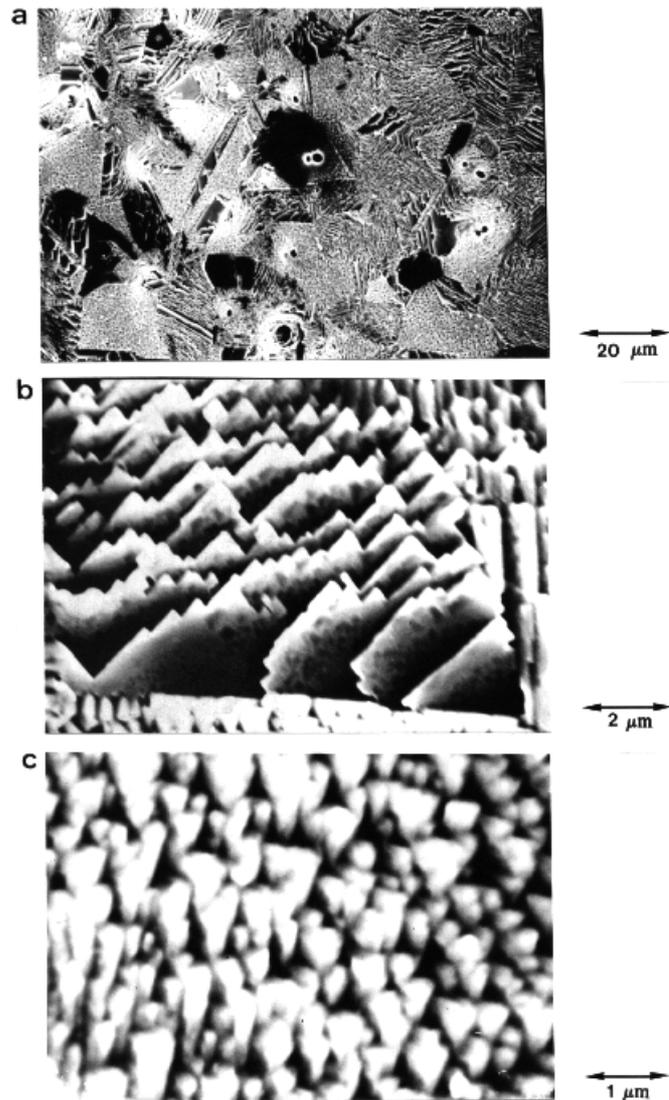


Figura 4.6 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después de 15 h de tratamiento RSWP.
 $E_c = -0.60 \text{ V}$; $E_a = 0.10 \text{ V}$; $f = 1 \text{ kHz}$

este tratamiento es el facetado de una gran parte de la superficie de los granos de cobre y la aparición de huecos aparentes o dominios de nivel inferior de distinto tamaño promedio y distribución aleatoria cuando se compara con los blancos (figura 4.1).

El mismo experimento realizado en condiciones de rotación del electrodo a $\omega = 500$ rpm da como resultado una modificación de la superficie de cobre que difiere considerablemente de la descrita anteriormente para la disolución estática (figura 4.7).

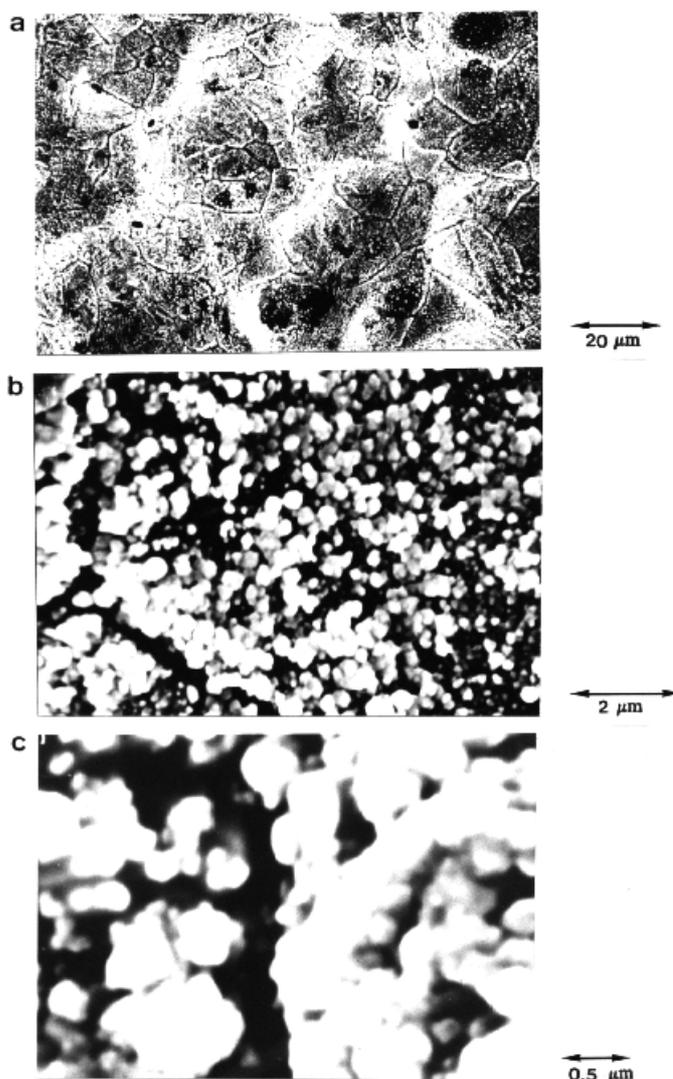


Figura 4.7 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después de 16 h de tratamiento RSWP, en condiciones de rotación del electrodo.

$E_c = -0.60$ V ; $E_a = 0.10$ V ; $f = 1$ kHz ; $\omega = 500$ rpm

Ahora se observan claramente dos hechos, en primer lugar un evidente ataque intergranular y en segundo término la formación de pequeños cristales sobre los granos de cobre. El tamaño medio de estos cristales es de $0.2 \mu\text{m}$. Son bastante homogéneos con tendencia a aglomerarse.

Por tanto, el aumento de la frecuencia (f) o de la velocidad de rotación (ω), permaneciendo los demás parámetros constantes, producen cambios en la topografía superficial que son bastante comparables.

4.2.4 Características de los electrodos de cobre después de la aplicación del tratamiento de SWPP

Estos experimentos se han llevado a cabo ajustando los valores de f en un intervalo de bajas frecuencias ($0.25 < f < 25$ Hz) y a altas frecuencias ($1 < f < 50$ kHz).

La topografía de los electrodos de cobre que fueron sometidos a SWPP entre -0.30 V y 0.05 V a $f = 0.25$ Hz durante 15 horas (figura 4.8) muestra una estructura de capas metálicas superpuestas distribuidas no uniformemente con grandes terrazas escalonadas que definen lagunas delimitadas por líneas rectas. Vistas con detalle, estas terrazas escalonadas muestran pequeños cristales que contactan entre sí con ángulos y escalones bien definidos (figura 4.8 b y c). El voltagrama para un UPD de plomo sobre esta superficie muestra ligeros cambios con respecto al correspondiente a la figura 4.2. En primer lugar, se puede observar ahora la aparición de una contribución que se solapa sobre la rama decreciente del pico I_c , en contraste con el pico I_a que aparece como un pico sencillo y de forma algo asimétrica (figura 4.9). En segundo lugar, la densidad de carga de reducción calculada del voltagrama es $q_c = 2.61$ mC cm⁻², un valor que excede de la densidad de carga del recorrido anódico del UPD de plomo, $q_a = 2.22$ mC cm⁻². Por tanto, se puede concluir que el factor de rugosidad de la superficie de los electrodos de cobre sometidos al tratamiento precedente es del orden de 5-6. Así que la pendiente y la carga del voltagrama UPD de plomo se han modificado mediante el tratamiento de SWPP.

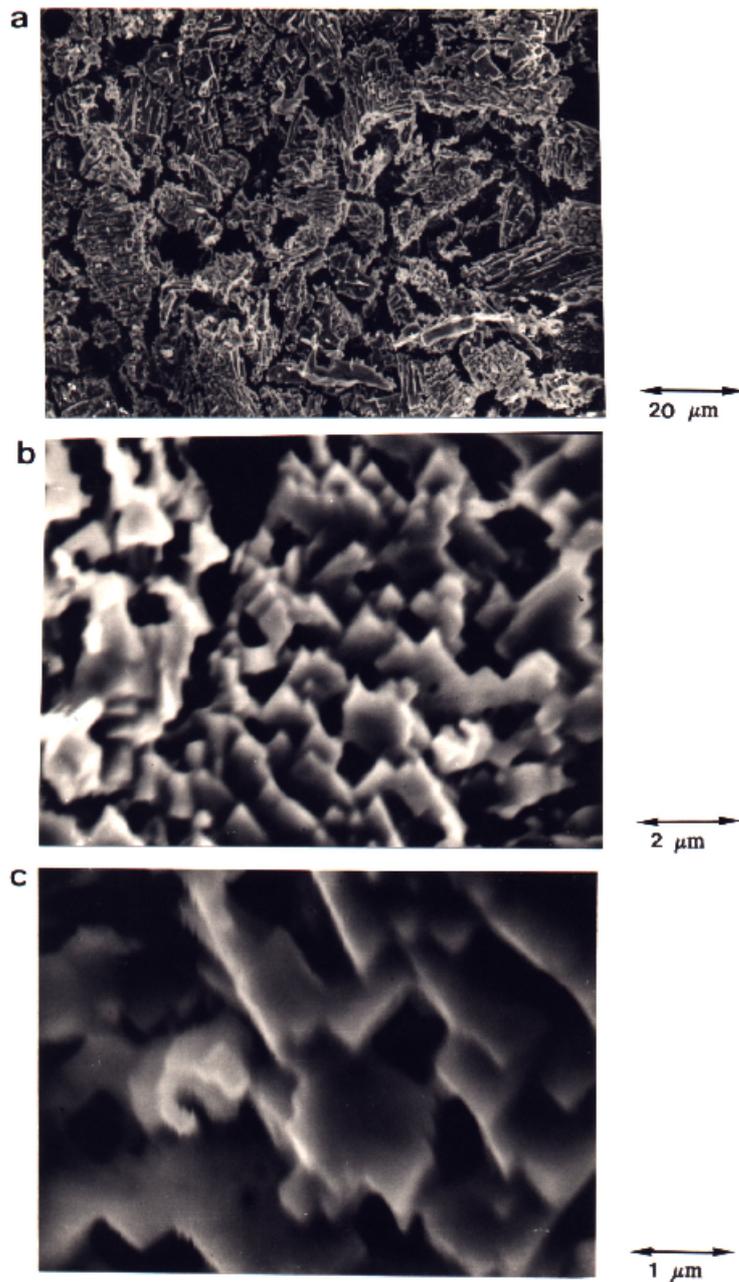


Figura 4.8 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después de 15 h de tratamiento RSWP.

$$E_c = -0.30 \text{ V} ; E_a = 0.05 \text{ V} ; f = 0.25 \text{ Hz}$$

La topografía de los electrodos de cobre facetados a una frecuencia más alta ($f = 25 \text{ Hz}$) muestra un reordenamiento superficial tan claro que se pueden distinguir fácilmente los granos metálicos, así como las capas metálicas superpuestas desarrolladas dentro de los límites de los granos metálicos (figura 4.10).

El voltagrama para un UPD de plomo realizado sobre esta superficie muestra en efecto cargas más altas (figura 4.11). En este caso el pico de reducción a -0.296 V aparece acompañado de un pequeño pico a -0.352 V que está situado en la región de potencial en donde, se observaba a la frecuencia de 0.25 Hz, un hombro pequeño. La carga involucrada en el ciclo de deposición es $q_c = 12.64$ mC cm^{-2} . También se observa un pico asimétrico en el ciclo de disolución, apareciendo el máximo de corriente a -0.24 V y $q_a = 11.63$ mC cm^{-2} .

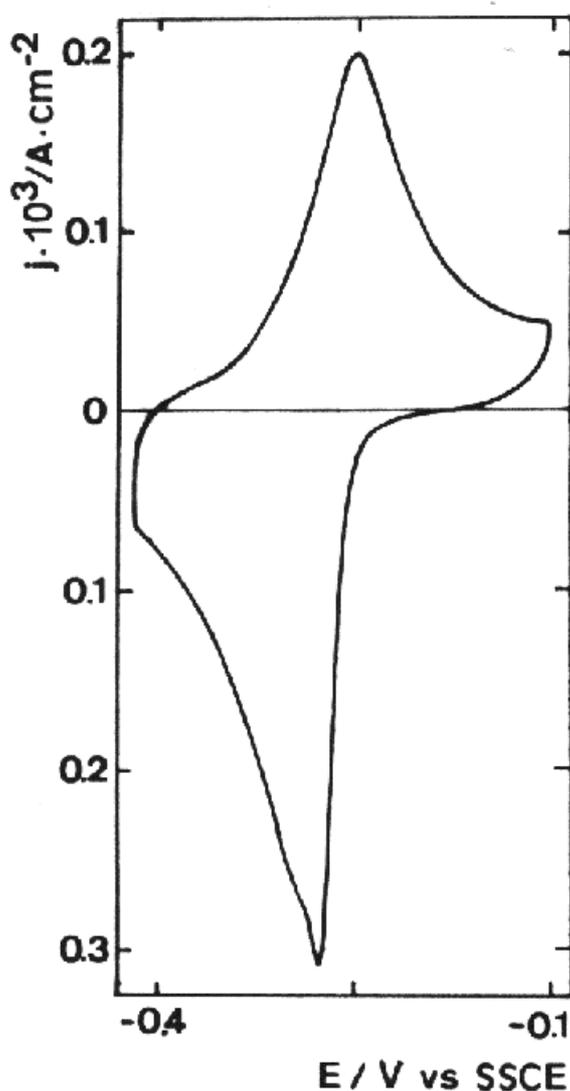


Figura 4.9 Voltagrama realizado sobre electrodo de Cu sometido a un tratamiento de RSWP a 0.25 Hz durante 15 h, en PbAc_2 0.01 M + HClO_4 0.01 M + NaClO_4 0.5 M entre -0.30 y 0.05 V. $v = 0.01$ V s^{-1} .

Aplicando la rutina de SWPP a frecuencias más altas se obtienen superficies más compactas. Las modificaciones superficiales tienen lugar especialmente en el contorno de los granos en el caso de electrodos tratados a 5 kHz. De esta forma, se obtiene una estructura muy compacta en la que todavía pueden reconocerse los granos metálicos (figura 4.12). La morfología de la superficie es bastante irregular, aunque puede observarse una orientación preferente de las terrazas producidas en este sistema.

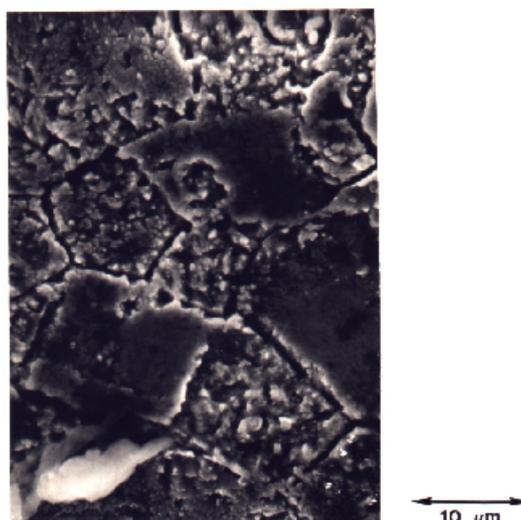


Figura 4.10 Microfotografía SEM de un electrodo de Cu después de 15 h de tratamiento con ondas cuadradas (RSWP).

$$E_c = -0.30 \text{ V} ; E_a = 0.05 \text{ V} ; f = 25 \text{ Hz}$$

El voltagrama del UPD de plomo presenta ahora cargas muy pequeñas, $q_c = 0.53 \text{ mC cm}^{-2}$ y $q_a = 0.42 \text{ mC cm}^{-2}$ (figura 4.13). Se pueden observar picos anchos para los ciclos de reducción y disolución, a -0.286 y -0.243 V respectivamente, y un hombro claramente marcado a -0.328 V en el barrido hacia potenciales negativos.

Finalmente, las microfotografías SEM de los electrodos de cobre después del tratamiento RSWP a 50 kHz (figura 4.14) presentan un reordenamiento superficial que se parece mucho al obtenido a frecuencias menores pero en condiciones de rotación del electrodo (figura 4.7).

En conclusión la aplicación de tratamientos de potencial de ondas cuadradas a

electrodos de cobre en disolución ácida bajo condiciones adecuadas provoca el facetado y el aumento de rugosidad de la superficie electródica como queda de manifiesto a través de la observación superficial mediante microscopía electrónica de barrido.

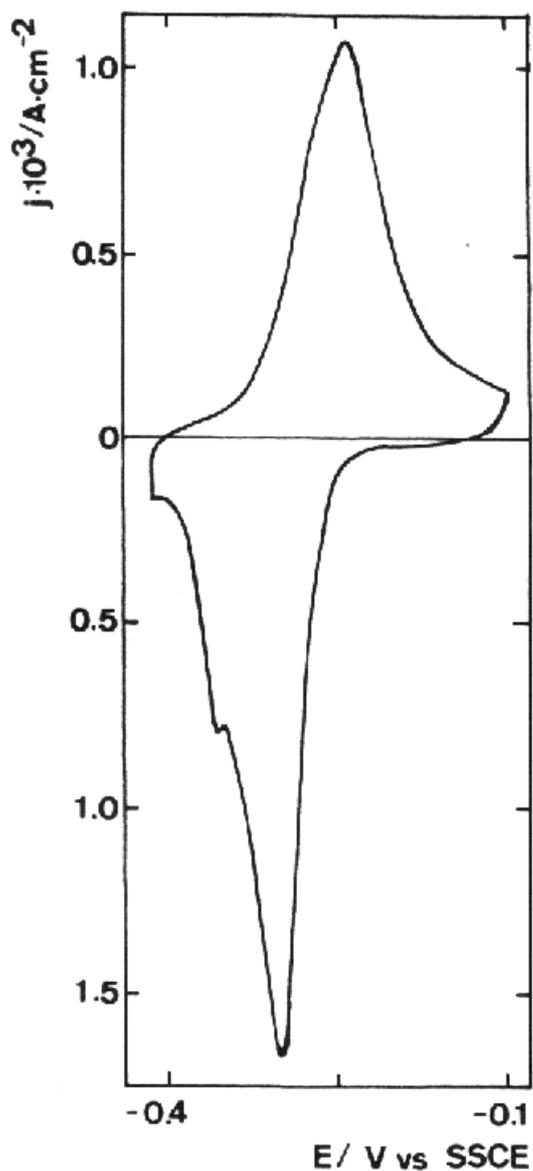


Figura 4.11 Voltagrama realizado sobre electrodo de Cu sometido a un tratamiento de RSWP a 25 Hz durante 15 h, en PbAc_2 0.01 M + HClO_4 0.01 M + NaClO_4 0.5 M entre -0.30 y 0.05 V. $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$

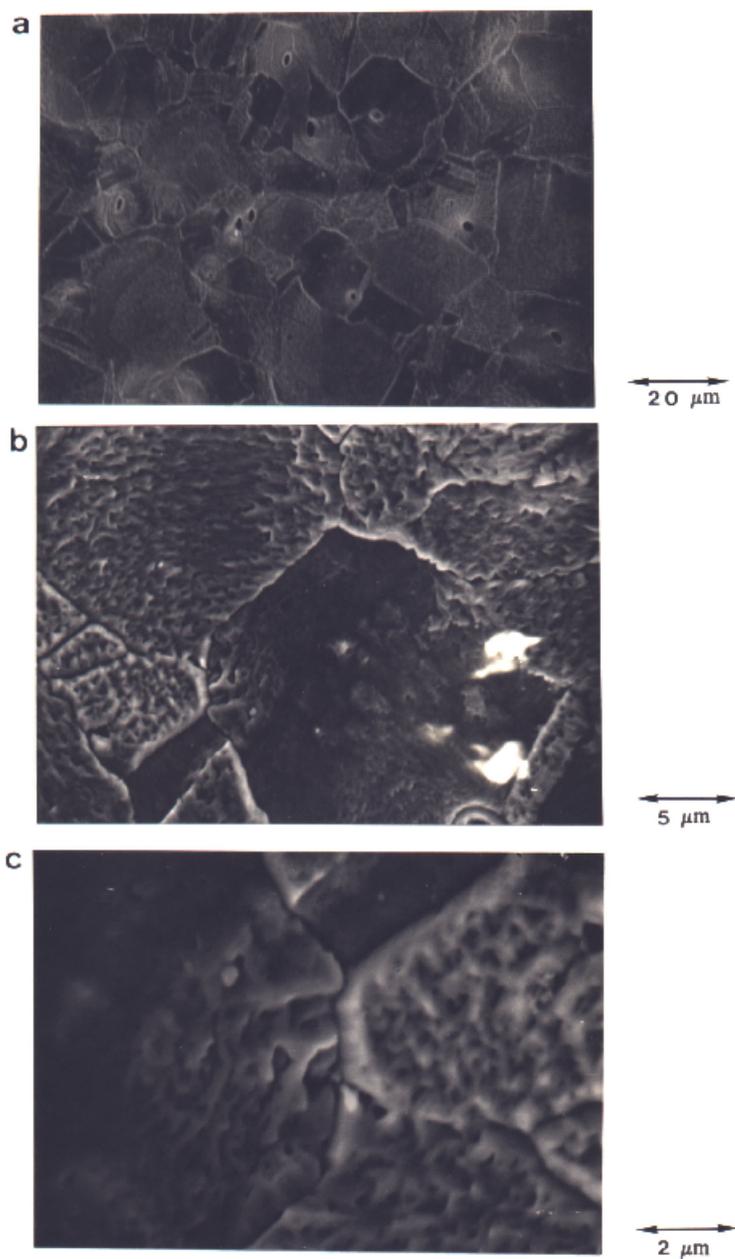


Figura 4.12 Microfotografía SEM de electrodos de Cu después de 7 h de tratamiento con ondas cuadradas (RSWP).

$E_c = -0.30 \text{ V}$; $E_a = 0.05 \text{ V}$; $f = 5 \text{ kHz}$

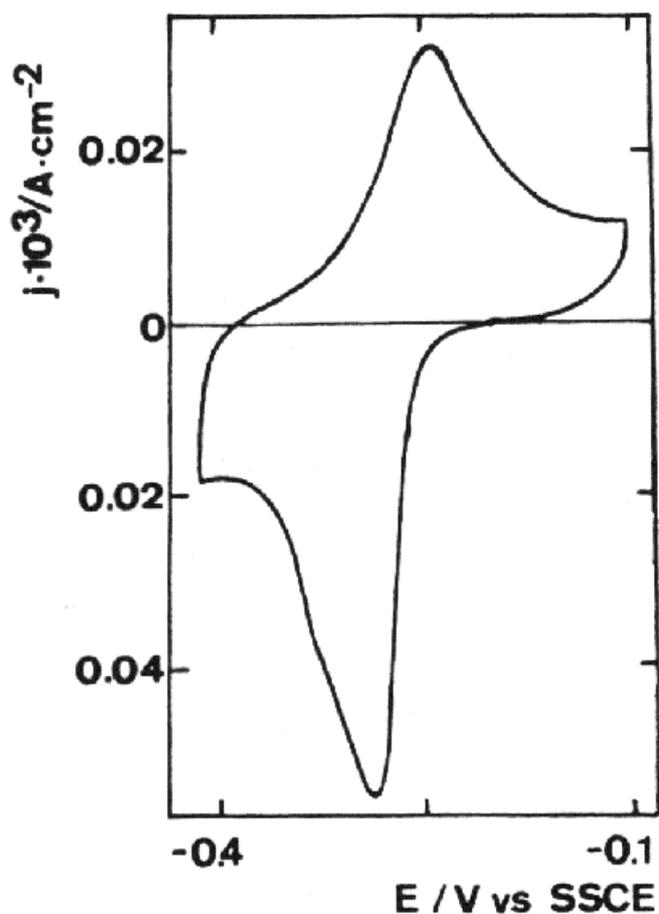


Figura 4.13 Voltagrama realizado sobre electrodo de Cu sometido a un tratamiento de RSWP a 5 kHz durante 7 h, en PbAc_2 0.01 M + HClO_4 0.01 M + NaClO_4 0.5 M entre -0.30 y 0.05 V. $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$

Este procedimiento ofrece la posibilidad de desarrollar superficies de cobre con características estructurales bien definidas en términos de su morfología, grado de rugosidad y de orientación cristalográfica preferente. De esta forma, podrán obtenerse superficies sólidas de cobre que sean reproducibles a partir de un conocimiento completo de la cinética y de los mecanismos del facetado, así como de las fases participantes a nivel atómico.

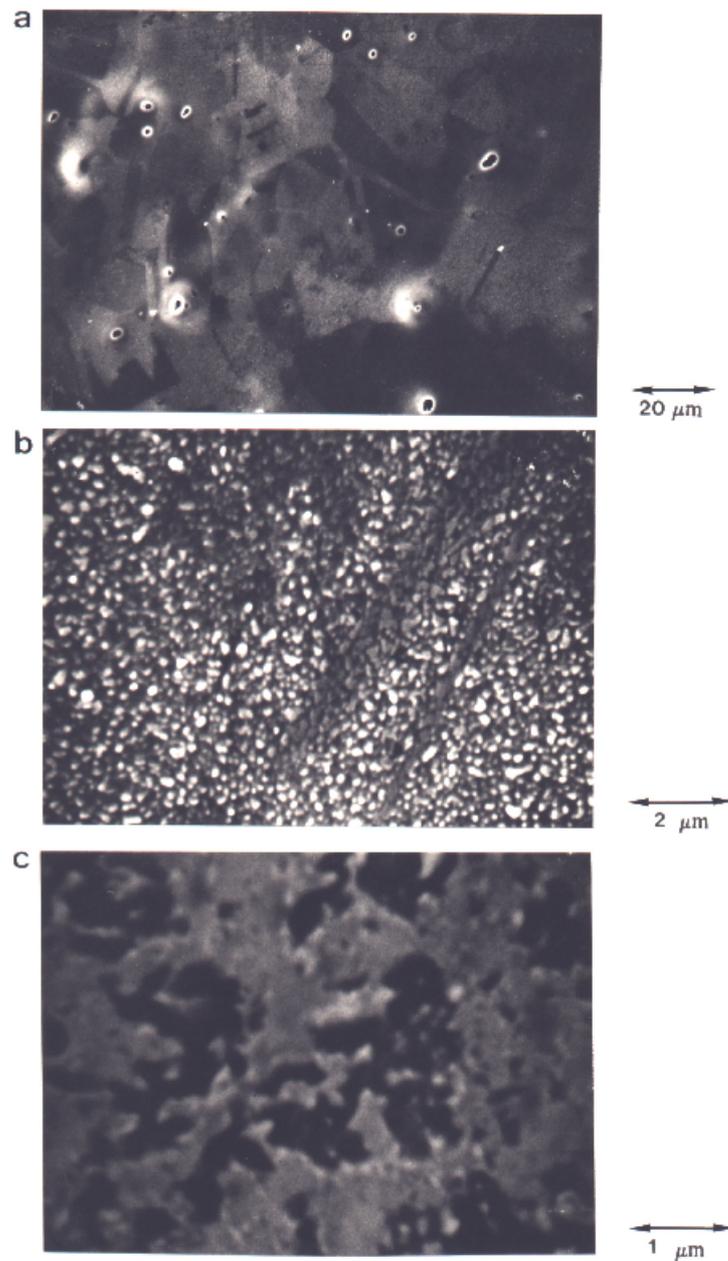


Figura 4.14 Microfotografías SEM de electrodos de Cu después de 1h de tratamiento RSWP.
 $E_c = -0.30 \text{ V}$; $E_a = 0.05 \text{ V}$; $f = 50 \text{ kHz}$

5. FOSFATO

5.1 INTRODUCCION

La corrosión y la pasivación del cobre en disoluciones alcalinas ha sido investigada extensamente, dedicándose un interés especial al esclarecimiento de las características protectoras de las películas anódicas [4-11,43,104-108]. El estudio de la formación de las películas pasivas está usualmente relacionado con el estudio de la estructura y la morfología de la capa pasiva, la cinética de formación y disolución de la película y el proceso de rotura de la capa pasiva.

La formación de las películas anódicas sobre el cobre tiene lugar en una región de potencial amplia, aunque su composición y el contenido de agua de las películas formadas anódicamente dependen del potencial y del tiempo [4,5,6,7,9,10,43]. La respuesta de pasividad del cobre se ha relacionado con la formación de una capa anódica que comprende una película doble [105-106] que consiste en una interna de Cu_2O y otra capa externa de CuO . La formación de la capa pasiva se acompaña de la aparición de especies solubles de Cu(I) y Cu(II) [8,10]. Dependiendo de la naturaleza de los aniones predominantes en la disolución, también pueden precipitar sales insolubles de cobre sobre la capa pasiva, y algunas veces son capaces de bloquear el crecimiento de las picaduras sobre la superficie del cobre [11].

La rotura de la pasividad y el inicio del picado del cobre ocurre cuando se supera un cierto umbral de potencial [104,106], que depende fuertemente de la composición de la disolución, y en particular del tipo y concentración de los aniones presentes en la disolución. Esto se deduce de la pérdida de pasividad del cobre en disoluciones acuosas que contienen Cl^- [106,108], Br^- [109], ClO_4^- [110], SCN^- [111,112], S^{2-} [12], CO_3^{2-} [11] y PO_4^{3-} [113], cooperando los dos últimos en las propiedades protectoras de la película pasiva formada sobre el cobre.

El estudio del comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones que contienen iones fosfato se ha dirigido fundamentalmente hacia el estudio del electropulido del cobre en medio ácido fosfórico [114,119]. Utilizando diferentes técnicas electroquímicas y de análisis superficial, se han investigado distintos aspectos de estos procesos tales como la contribución de los procesos de transporte [120,121], la

formación de capas anódicas [122,127] y la aparición de fotoefectos durante el electropulido [128,132].

Una revisión bibliográfica detallada, particularmente en lo relacionado con las curvas corriente-potencial muestra que tanto el picado del cobre como su electropulido parecen estar interrelacionados al menos en un cierto rango de potencial de transición. En metales relativamente blandos, como es el caso del cobre, la cinética de la corrosión y la pasivación depende en gran medida de los tratamientos iniciales tanto metalúrgicos como mecánicos así como de la composición de la disolución electrolítica. Para aclarar todas estas cuestiones se hace necesario el trabajo sistemático con electrodos de cobre normalizados y reproducibles.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.2.1 Voltametría Cíclica

5.2.1.1 Tampón fosfato a pH 6

Los ciclovoltagramas estabilizados de las probetas de cobre en esta disolución tampón fueron registrados a 0.01 V s^{-1} entre $E_{s,c} = -0.65 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.10 \text{ V}$ (figura 5.1). El barrido hacia potenciales positivos registra el inicio de una corriente anódica a -0.20 V , la cual define un pico ancho de corriente anódica (pico I_a) centrado en -0.02 V , que contiene una carga anódica (q_a) de 3.9 mC cm^{-1} . El barrido inverso muestra un único pico anódico muy agudo (pico I_c) a -0.13 V con un pequeño hombro en su rama descendente. La densidad de carga catódica (q_c) correspondiente a dicho pico I_c es de 2.6 mC cm^{-2} .

Los ciclovoltagramas muestran que la diferencia entre los potenciales de pico de los picos I_a y I_c disminuye a medida que $E_{s,a}$ se cambia secuencialmente entre -0.45 y 0.10 V , y simultáneamente desaparece el hombro del pico catódico. El hecho de que la carga anódica sea mayor que la carga catódica en este caso sugiere que la electroformación de la capa anódica va presumiblemente acompañada por la formación de especies solubles de Cu^{2+} durante el barrido de electrooxidación.

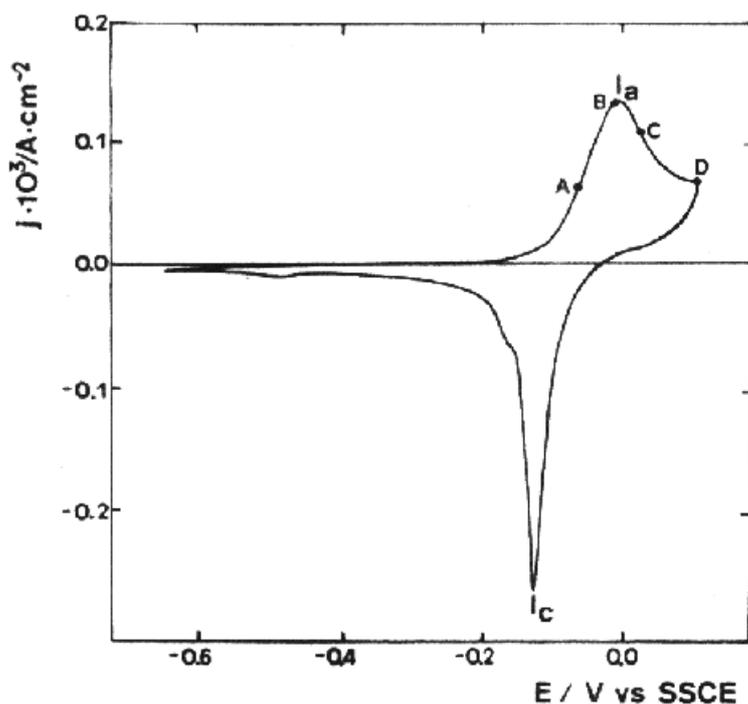


Figura 5.1 Ciclovoltograma estabilizado de un electrodo de Cu, barrido a 0.01 V s^{-1} entre $E_{s,c} = -0.65 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.10 \text{ V}$, en una disolución de tampón fosfato a pH 6. Los puntos marcados con A, B, C y D sobre el voltograma corresponden a los potenciales a los que fueron registrados los transitorios potencioestáticos de corriente.

Para el pico I_a , la representación de la corriente de pico (i_p), expresada como densidad de corriente (j_p) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (v) tiende a definir dos regiones lineales que se intersectan a una velocidad próxima a $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ (figura 5.2). Lo que pone de manifiesto que tienen lugar dos procesos controlados por difusión que operan en distintas escalas de tiempo.

Finalmente, también se observa un pequeño pico catódico muy ancho que cubre desde -0.45 a -0.50 V .

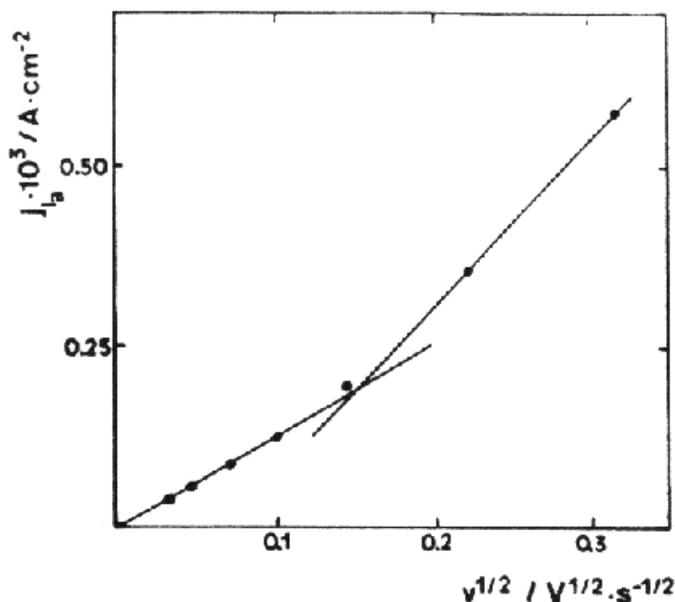


Figura 5.2 Relación entre la corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para tampón fosfato a pH 6.

5.2.1.2 Tampón fosfato a pH 8

El voltograma estabilizado de los electrodos de cobre en esta disolución ha sido obtenido a una velocidad de barrido de 0.01 V s^{-1} entre $E_{s,c} = -0.80 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.40 \text{ V}$ (figura 5.3a). El ciclovoltograma global presenta dos picos, I_a y I_c a -0.10 y -0.25 V respectivamente. La forma del pico I_c se agudiza cuando el límite anódico del barrido se reduce desde 0.40 hasta 0.00 V . Asimismo se observa una plataforma de corriente anódica que se extiende desde 0.05 V a potenciales más positivos. En este caso la relación de carga anódica/catódica se aproxima a la unidad ($q_a = 1.18 \text{ mC cm}^{-2}$, $q_c = 1.17 \text{ mC cm}^{-2}$). Sin embargo, la carga voltamétrica global disminuye cuando la velocidad de rotación (?) del electrodo de trabajo se aumenta gradualmente desde 0 hasta 3500 rpm , aunque la carga catódica voltamétrica disminuye más rápidamente que la carga anódica. Esto último es una indicación de que el proceso electroquímico global implica un transporte de especies solubles relacionadas con la reacción anódica. El voltograma muestra asimismo una pequeña aunque ancha contribución catódica que se extiende entre -0.50 y -0.60 V .

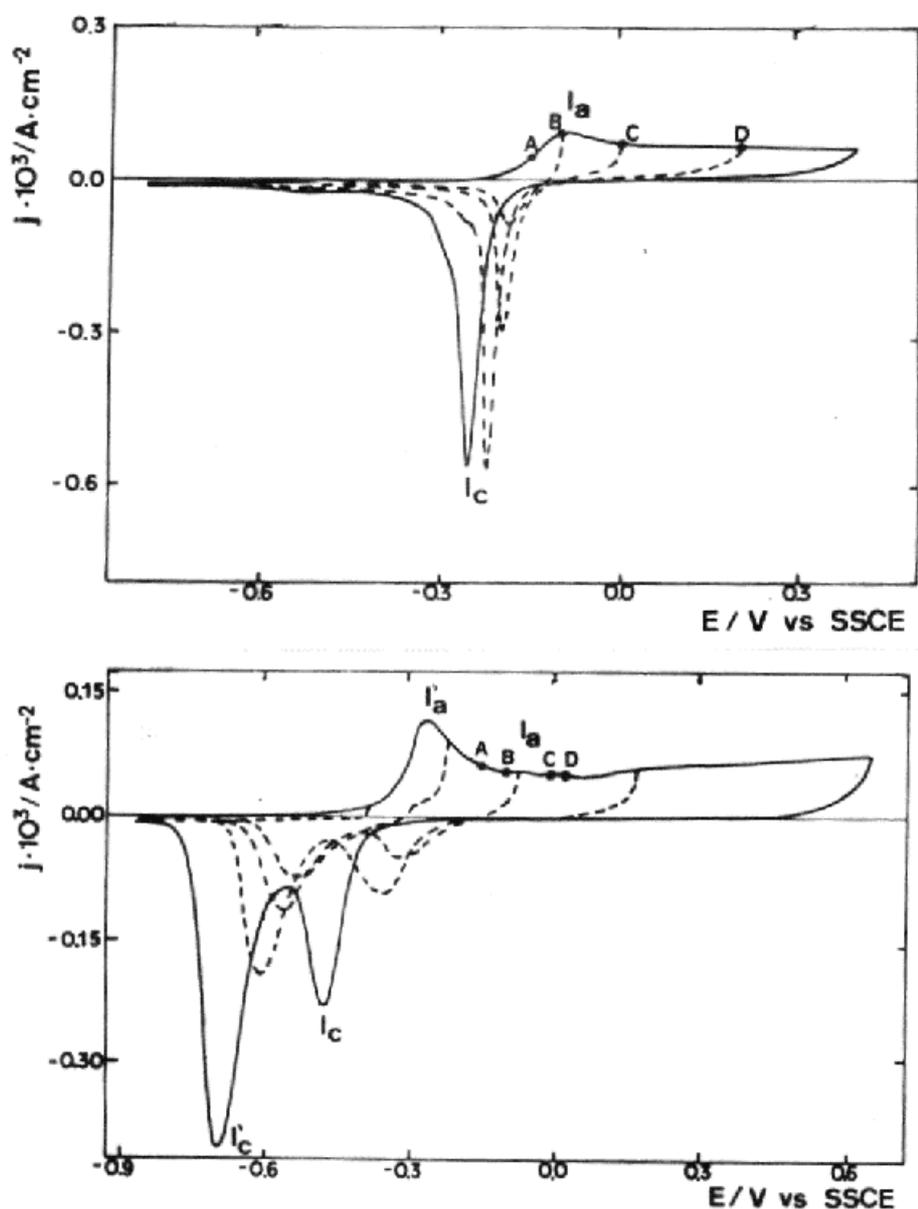


Figura 5.3 Ciclovoltogramas estabilizados de electrodos de Cu, registrados a 0.01 V s^{-1} , en una disolución de tampón fosfato.

- (a) pH 8 entre $E_{s,c} = -0.80 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.40 \text{ V}$.
 (b) pH 11.5 entre $E_{s,c} = -0.86 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.65 \text{ V}$.

Los puntos marcados con A, B, C y D sobre el voltograma corresponden a los potenciales a los que fueron registrados los transitorios potenciostáticos de corriente.

5.2.1.3 Tampón fosfato a pH 11.5

Los ciclovoltagramas estabilizados en este medio fueron registrados entre -0.86 V y 0.65 V y obtenidos a 0.01 V s^{-1} (figura 5.3b). El barrido hacia potenciales positivos muestra un pico ancho localizado a -0.28 V (pico I'_a), y a potenciales más positivos una corriente anódica casi constante. Sin embargo, el barrido hacia potenciales negativos muestra dos picos de corriente anódica, I_c y I'_c a -0.49 y -0.70 V respectivamente. Si mantenemos constante $E_{s,c} = -0.88 \text{ V}$, al variar progresivamente el límite del barrido anódico hacia potenciales más positivos los voltagramas obtenidos revelan que la parte inicial del pico I'_a está relacionada con el pico I'_c mientras que la rama de potencial positivo del pico I'_a así como la región de corriente anódica constante parecen estar relacionadas con ambos picos I_c y I'_c . Estos resultados son similares a los ya publicados para el cobre en disoluciones alcalinas [105]. De estos datos se puede deducir que a potenciales bajos se forma inicialmente una fina película de óxido de Cu(I), y que a continuación se genera a potenciales más positivos una capa de óxido hidratado de Cu(II). Así, a pH 11.5, la parte inicial del pico I_a puede asignarse a la electroformación de la capa de óxido de Cu(I) el cual puede reducirse a Cu^0 en la zona de potencial del pico I'_c .

Por otra parte, la rama de potencial positivo del pico I'_a así como la región de corriente anódica constante pueden asociarse a la electroformación de una capa de óxido de Cu(II) hidratado que puede reducirse a óxido de Cu(I) en el intervalo de potencial del pico I_c . Las densidades de carga relacionadas con estos picos voltamétricos y medidas en las mismas condiciones que a pH 6 y 8 dan los siguientes valores: $q_a = 1.1 \text{ mC cm}^{-2}$, $q'_a = 1.5 \text{ mC cm}^{-2}$, $q_c = 1.0 \text{ mC cm}^{-2}$ y $q'_c = 1.5 \text{ mC cm}^{-2}$.

5.2.2 Transitorios de corriente anódica

En las disoluciones de tampón fosfato a pH 6 los transitorios de corriente anódica a potencial constante fueron realizados congelando el potencial a $E_c = -0.35 \text{ V}$ durante 3 minutos para tener la seguridad de que la superficie de cobre estaba completamente reducida. A continuación se llevó el potencial a E_s para registrar el transitorio de corriente correspondiente. Para valores de E_s en el intervalo de -0.07 y 0.10 V los transitorios de corriente muestran sólo una disminución monótona hasta

alcanzar el valor estacionario de la corriente de pasividad sin ningún otro aspecto particular (figura 5.4).

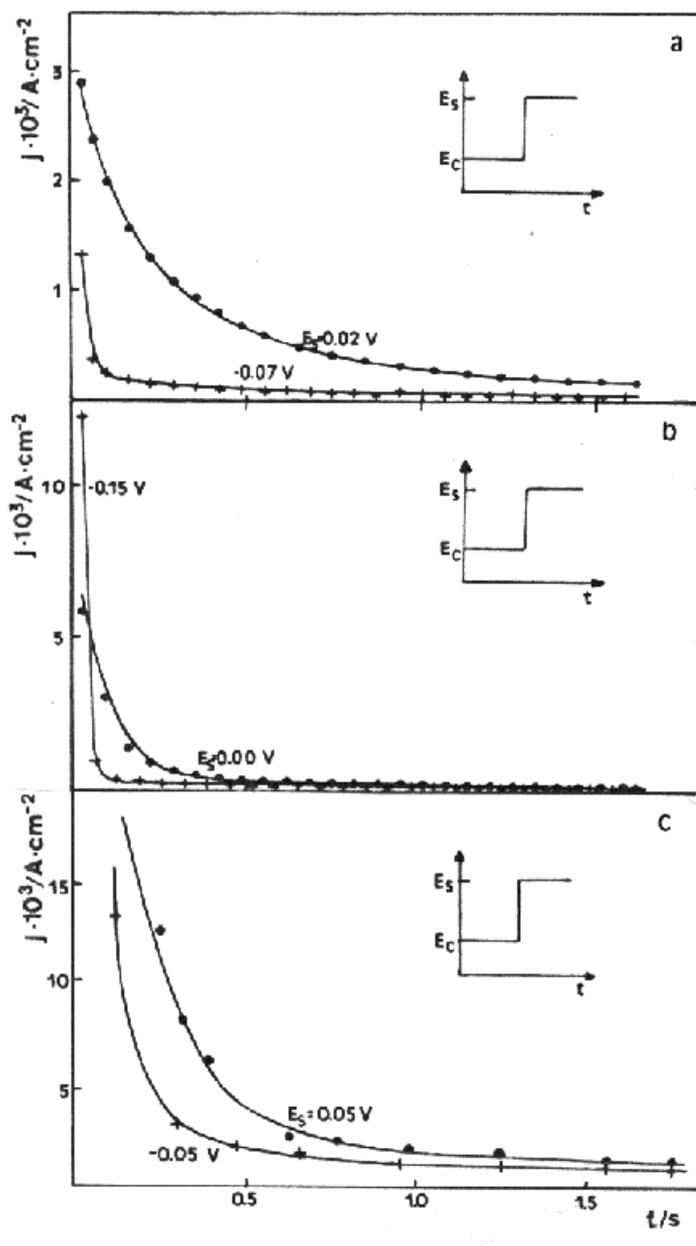


Figura 5.4 Transitorios potenciostáticos de corriente anódica para electrodos de Cu en tampón fosfato; (a) pH 6, (b) pH 8 y (c) pH 11.5. Los valores de E_s están indicados en las figuras. El trazo continuo corresponde a la función calculada teóricamente de las ecuaciones (5.14)-(5.20) y los símbolos a los datos experimentales.

La representación gráfica de la densidad de corriente a valores de E_s bajos da líneas rectas para $t > 0.5$ s en donde la pendiente de las rectas depende de E_s (figura 5.5).

Los transitorios de corriente obtenidos a pH 8 y 11.5 muestran resultados similares (figura 5.4), con la salvedad que en ambos casos los valores de E_s y E_c están convenientemente ajustados como se puede observar en las figuras.

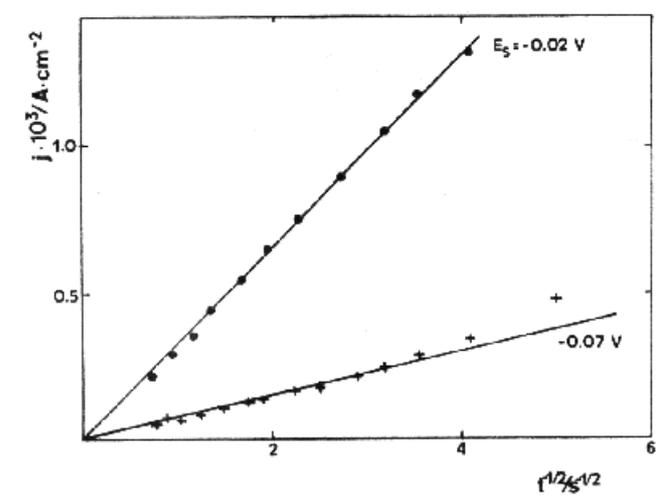


Figura 5.5 Representación gráfica de la densidad de corriente anódica (j) de los transitorios potencioestáticos frente a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo en tampón fosfato a pH 6.

5.2.3 Microfotografías SEM

Las microfotografías SEM fueron obtenidas para blancos y probetas tratadas electroquímicamente. Para las últimas este tratamiento consistió en congelar el potencial aplicado durante 10 min a diversos valores de potencial: -0.80, -0.45 y -0.15 V para la disolución a pH 11.5; -0.80, -0.20 y 0.15 V, para el tampón a pH 8; y -0.75, -0.10 y 0.15 V, para el tampón a pH 6.

Las microfotografías SEM de los blancos muestran granos redondeados en la escala de $400 \mu\text{m}$ (figura 5.6a), los cuales en una mayor magnificación presentan micropicaduras redondeadas (figura 5.6b).

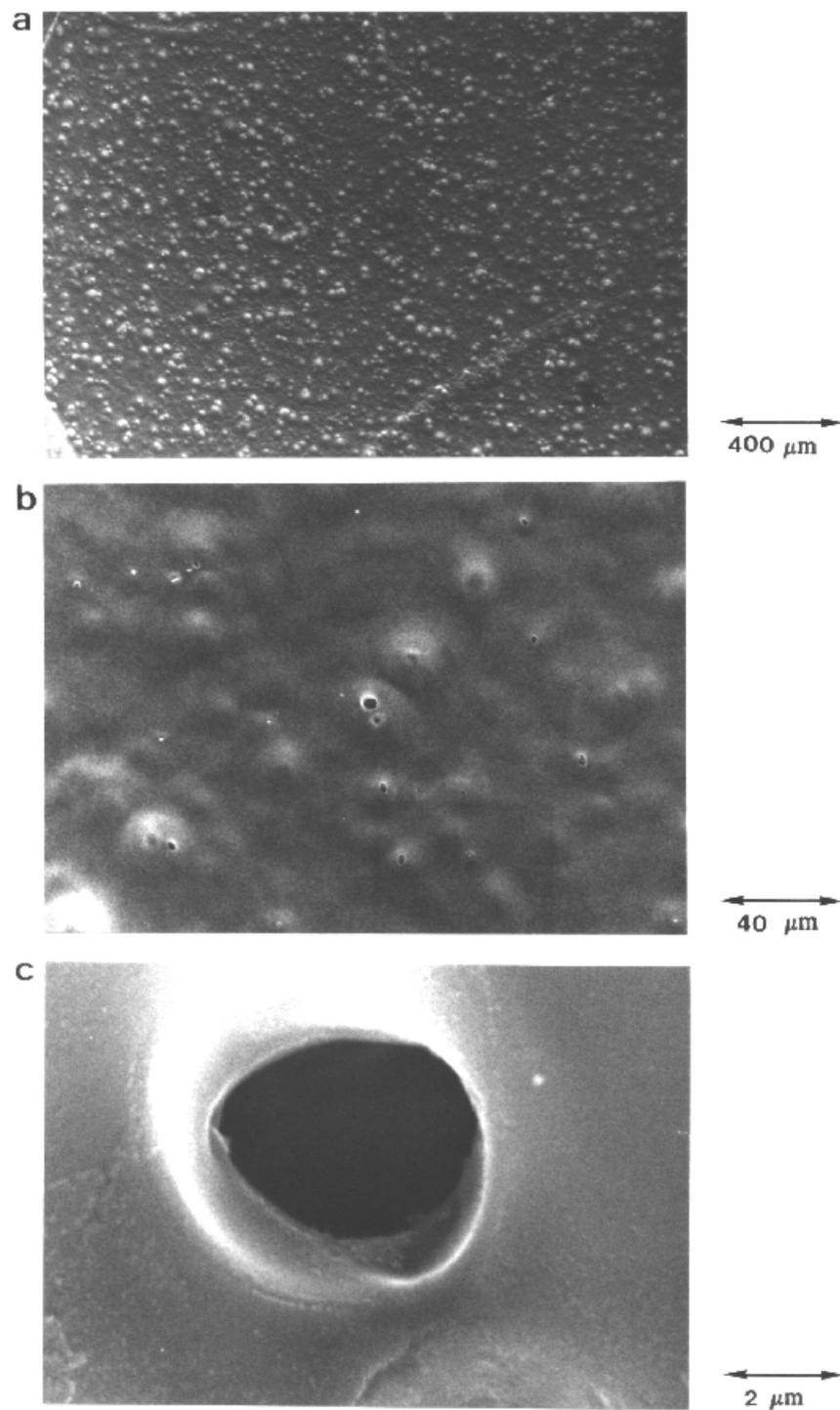


Figura 5.6 Microfotografías SEM a distintas magnificaciones de electrodos de Cu no tratados electroquímicamente (blancos).

Una microfotografía en detalle de una de las picaduras formadas durante el electropulido (figura 5.6c) muestra también una morfología redondeada.

Para las muestras de cobre anodizadas a -0.15 V y pH 11.5 (figura 5.7) las microfotografías SEM revelan una superficie de cobre similar a la que aparece para las muestras del blanco (figura 5.6). Los mismos resultados se encuentran para las probetas de cobre tratadas a pH 6 y 8 y anodizadas a -0.80 y -0.20 V (figuras 5.8 y 5.9). Por el contrario, aquellos electrodos anodizados a 0.15 V presentan una fina película anódica cristalina que puede observarse con las más altas ampliaciones (figura 5.10). Esta película cristalina aparece sobre las superficies de cobre cuando se anodizan a potenciales positivos altos y pH bajos.

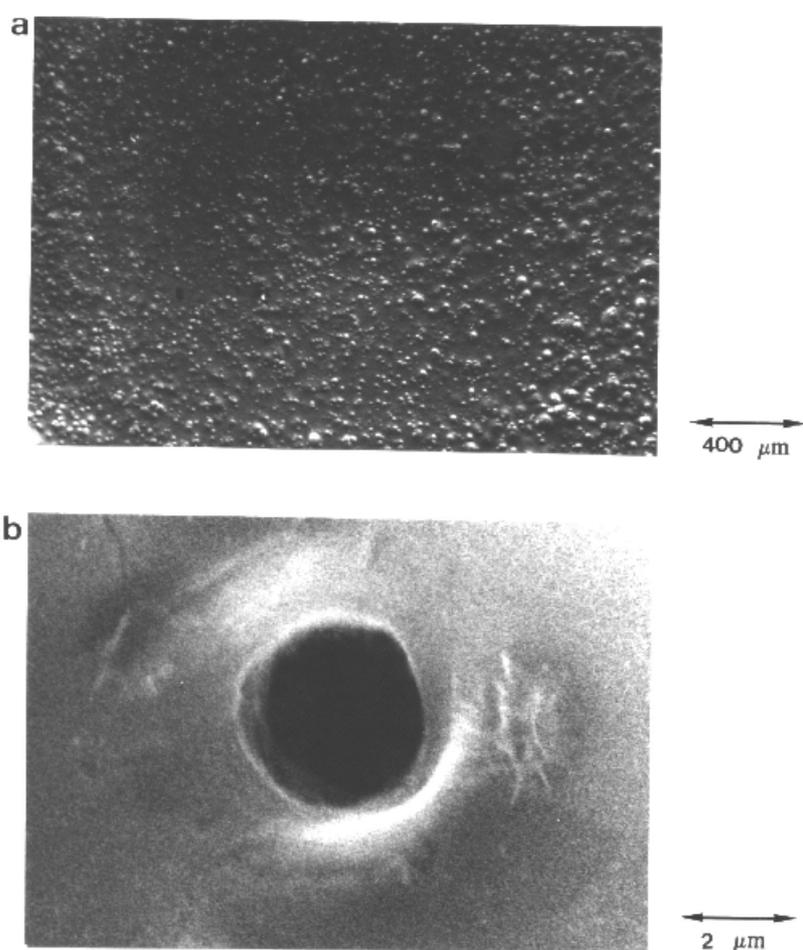


Figura 5.7 Microfotografías SEM a distintas magnificaciones de electrodos de Cu anodizados en tampón fosfato a pH 11.5 y $E_s = -0.15$ V.

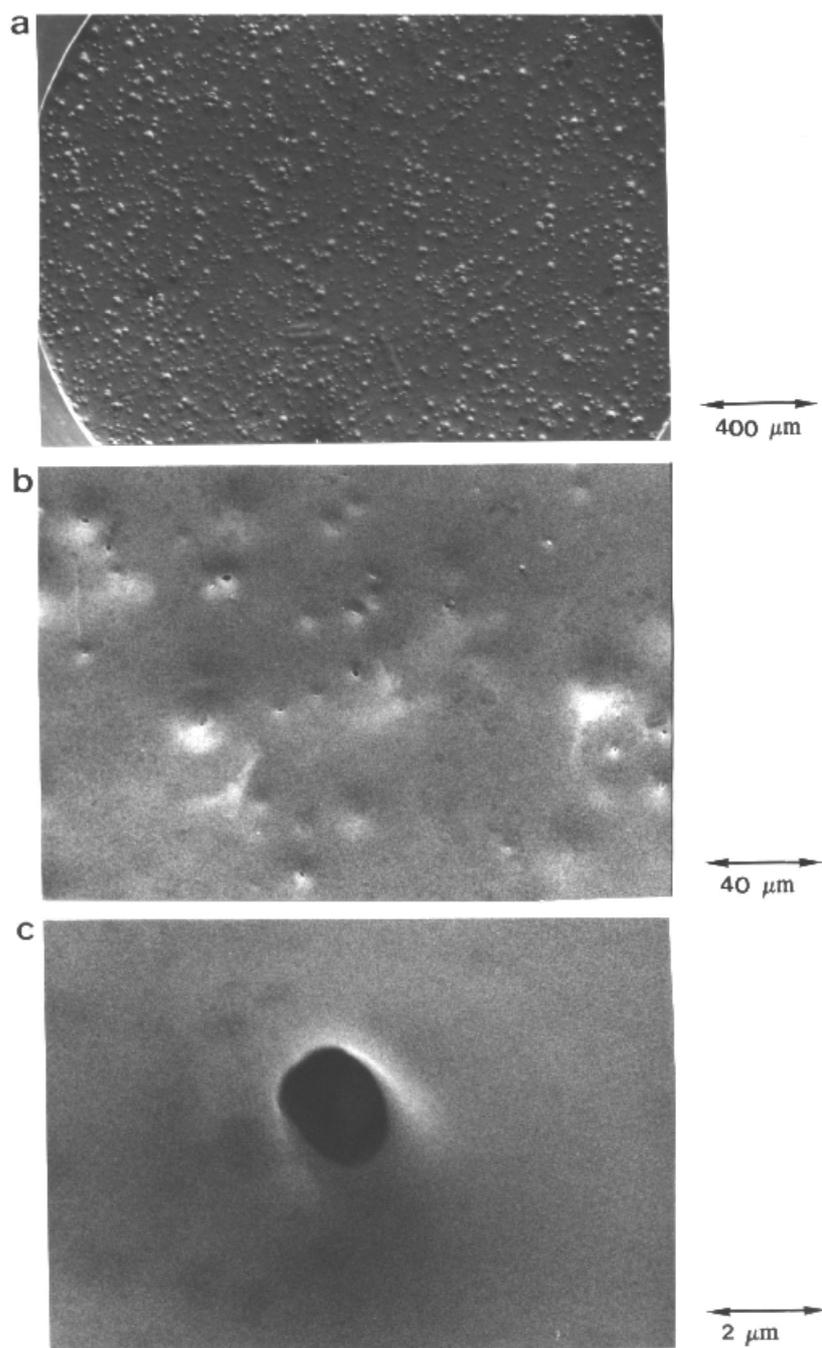


Figura 5.8 Microfotografías SEM a distintas magnificaciones de electrodos de Cu anodizados en tampón fosfato a pH 6 y $E_s = -0.80$ V.

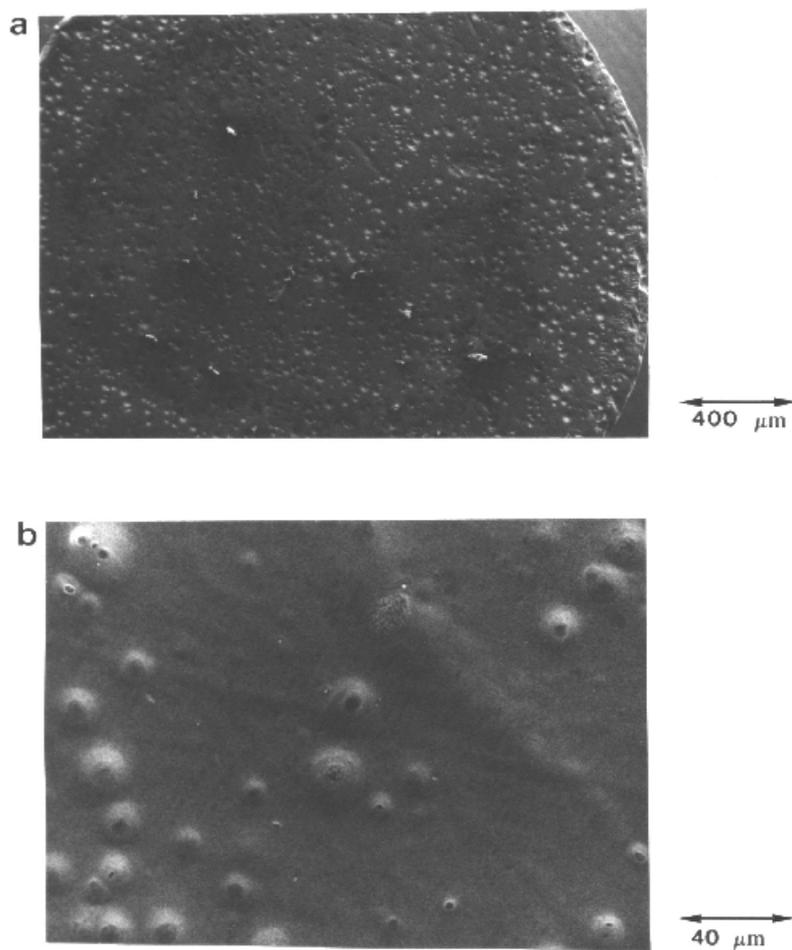


Figura 5.9 Microfotografías SEM a distintas magnificaciones de electrodos de Cu anodizados en tampón fosfato a pH 8 y $E_s = -0.20$ V.

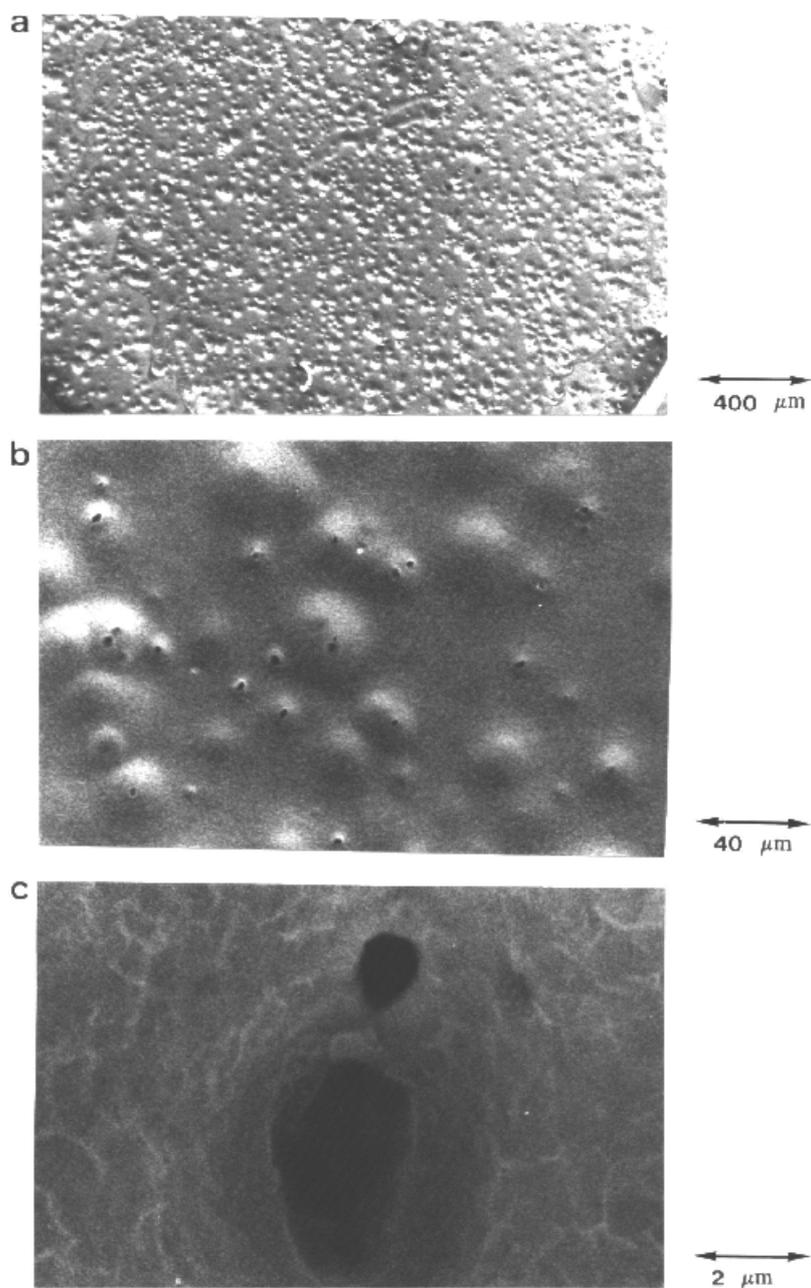


Figura 5.10 Microfotografías SEM a distintas magnificaciones de un electrodo de Cu anodizado en tampón fosfato a pH 6 y $E_s = 0.15$ V.

5.2.4 Análisis de los datos EDX

La preparación de las muestras que se analizaron con esta técnica es la misma especificada en el apartado 5.2.3 para el SEM.

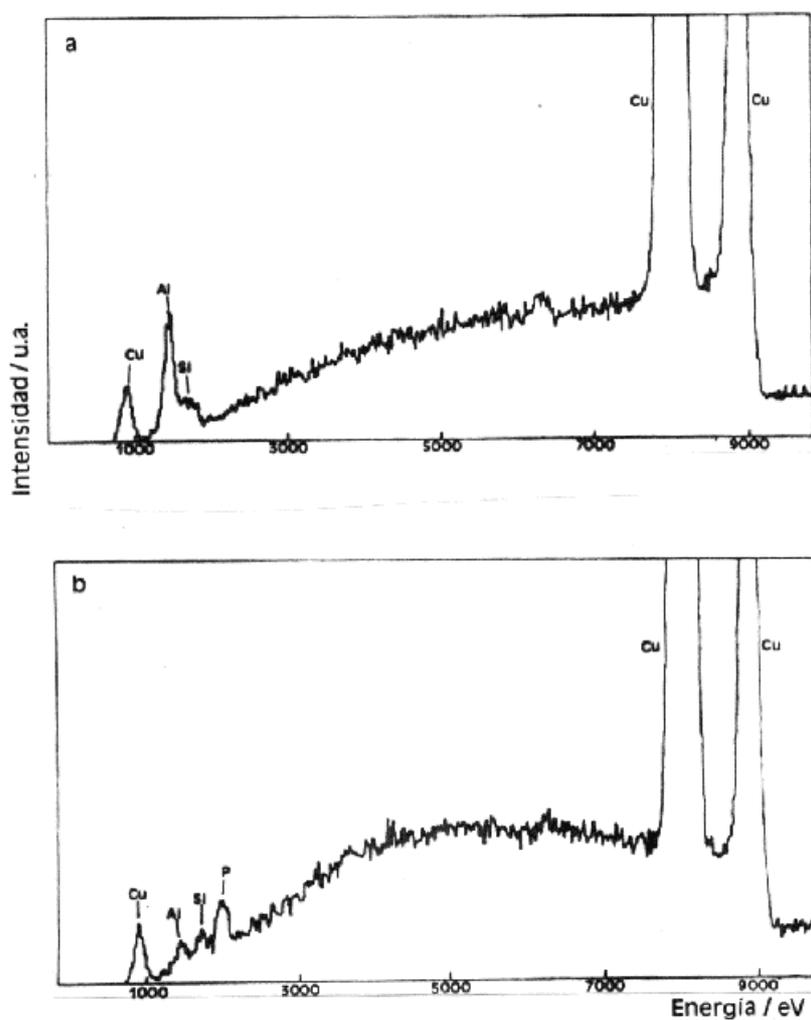


Figura 5.11 Espectros EDX de electrodos de Cu anodizados a diferentes potenciales.

- (a) E_s más negativo que el potencial crítico del pico I_a
- (b) E_s más positivo que el potencial crítico del pico I_a .

Se analizaron con EDX dominios diferentes de cada muestra incluyendo las micropicaduras. Para aquellos electrodos anodizados a potenciales menores que el potencial del pico I_a , los datos de EDX de la superficie general indican una mayor contribución de cobre, acompañado de trazas de aluminio y silicio (figura 5.10a). Pero para aquellas muestras anodizadas a potenciales más positivos que el potencial del pico

I_a y a pH bajos, los espectros de EDX muestran la presencia de fósforo sobre la superficie (figura 5.11b).

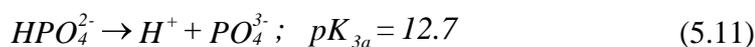
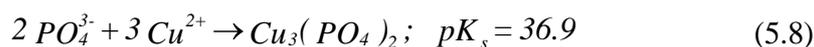
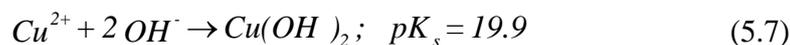
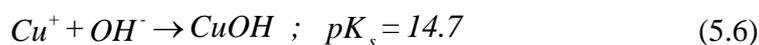
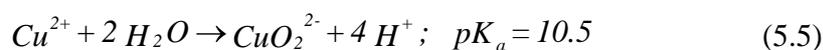
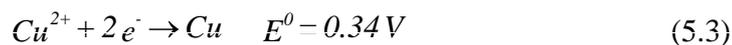
Por otro lado, los datos EDX del interior de las micropicaduras revelan dos hechos interesantes: en primer lugar, independientemente de las condiciones de anodización, todas las muestras presentan una concentración relativamente elevada de aluminio y silicio en el interior de las picaduras. Y en segundo lugar, los datos de EDX no muestran señal de fósforo dentro de las micropicaduras, excepto en aquellos electrodos que fueron anodizados a potenciales positivos altos y bajos pH, aunque en estos casos, la cantidad de fósforo detectada está justo en los límites de detección.

5.3 DISCUSION

5.3.1 Consideraciones previas

El comportamiento electroquímico del cobre policristalino en disoluciones acuosas conteniendo iones fosfato es bastante complejo ya que implica al menos dos procesos principales: la formación de especies solubles y la respuesta de pasividad causada por el crecimiento de una película anódica. Ambos procesos son dependientes del pH. Esta conclusión se deduce de los valores obtenidos para q_a y q_c , que son las cargas voltamétricas relacionadas con los picos I_a y I_c respectivamente. El valor de q_a , particularmente bajo condiciones de agitación, es mayor que el de q_c y la diferencia $\Delta q = q_a - q_c$ se hace más pequeña a medida que el pH se desplaza desde 6 hasta 11.5. Estos resultados indican que la formación de especies solubles disminuye considerablemente cuando el pH de la disolución aumenta.

Para interpretar los resultados es conveniente considerar los siguientes equilibrios en condiciones normales [1,133]:



De acuerdo con el potencial y los valores de pK de estas reacciones la composición de la capa anódica depende de la concentración de fosfato y del pH de la disolución. Así, a pH 6-8 los fosfatos básicos de cobre son los principales componentes de la película pasiva. Este tipo de compuestos es bien conocido, cubriendo un amplio rango de estequiometrías fosfato/hidróxido [133]. Esta conclusión es consistente con los datos de EDX que muestran la presencia de fósforo sobre la superficie de las muestras de cobre anodizadas a estos pH (figura 5.11b). La formación de este tipo de películas

explica la aparición de un único pico voltamétrico de reducción para el cobre en tampón fosfato a pH 6 y 8.

Por otra parte, a pH 11.5, las características de las reacciones anteriores (5.1)-(5.11) indican que la composición de la capa pasiva cambia en el sentido de aumentar la contribución de las especies de óxido e hidróxido de cobre, a pesar de que los iones fosfato están presentes en la disolución. De acuerdo con esto, el comportamiento ciclovoltamétrico del cobre reproduce el descrito para el cobre en disoluciones claramente alcalinas [12], es decir la composición de la capa pasiva puede ser descrita como una estructura de capa doble, óxido de Cu(I)/óxido hidratado de Cu(II).

5.3.2 Análisis de los transitorios de corriente anódica

El análisis de los transitorios de carga anódica obtenidos a potencial constante ofrece la posibilidad de modelar la electrodisolución y la pasivación del cobre en diferentes disoluciones conteniendo iones fosfato. Para este propósito, puede usarse el modelo descrito previamente para la pasividad del cobre y otros metales en disoluciones alcalinas [106,134,135], dado que el comportamiento del sistema a pH elevados se asemeja mucho al descrito para el cobre en disoluciones alcalinas. Así, la densidad de corriente anódica total, j_t , se expresa como suma de tres contribuciones principales: j_{dl} , densidad de corriente asociada a la carga de la doble capa; j_a , densidad de corriente relacionada con la electrodisolución del cobre; y j_p , densidad de corriente relacionada con la formación de la capa pasiva:

$$j_t = j_{dl} + j_a + j_p \quad (5.12)$$

En estas condiciones, la contribución de j_{dl} puede despreciarse ya que desaparece en un rango de tiempo mucho más corto que los otros procesos transitorios. Consecuentemente la ecuación (5.12) puede ser escrita como sigue:

$$j_t = j_a + j_p \quad (5.13)$$

Así, se puede describir el crecimiento de una capa anódica como un proceso de nucleación instantánea y de crecimiento bidimensional bajo control difusivo. La correspondiente ecuación de velocidad es [136]:

$$j_p = P_1 \exp(-P_2 t) \quad (5.14)$$

donde

$$P_1 = q\pi KDN_0 \quad (5.15)$$

$$P_2 = \pi KDN_0 \quad (5.16)$$

$$P_1 / P_2 = q \quad (5.17)$$

q es la densidad de carga implicada en la formación de la capa pasiva, K es la constante de proporcionalidad, D es el coeficiente de difusión de las especies participantes en el crecimiento de la capa pasiva, y N_0 el número de centros efectivos de nucleación.

Por otra parte, se puede sugerir un modelo para la propia electrodisolución del cobre considerando un proceso de nucleación y crecimiento en tres dimensiones para algunos sitios de la superficie metálica bajo control difusivo. Para una nucleación instantánea [55], la ecuación de velocidad correspondiente es

$$j_a = (P_3 / t^{1/2}) [1 - \exp(-P_4 t)] \quad (5.18)$$

$$P_3 = zF D'^{1/2} \Delta c' \pi^{-1/2} \quad (5.19)$$

$$P_4 = \pi K'D' N'_0 \quad (5.20)$$

y los símbolos marcados con una tilde tienen el mismo significado que antes, excepto que ahora se refieren a las condiciones del nuevo modelo; $\Delta c'$ es el gradiente de

concentración creado por el proceso de electrodisolución del cobre. La presencia de dos procesos difusionales diferentes, uno que predomina a tiempos cortos y otro a tiempos largos, viene sugerido por las dos porciones lineales que se muestran en la representación gráfica de j_p frente a $v^{1/2}$ (figura 5.2).

Utilizando las ecuaciones (5.13)-(5.20) se pueden reproducir los transitorios de corriente registrados en diferentes etapas de la electrodisolución y pasivación del cobre a valores de pH en el intervalo entre 6 y 11.5. Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla 5.1, que contienen información muy valiosa sobre los procesos investigados. Los valores de q , P_3 y P_4 de la tabla 5.1 corresponden a los valores de potencial indicados por los puntos A, B, C y D de los ciclovoltagramas que se muestran en las figuras 5.3 y 5.4. Para el intervalo de pH entre 6 y 8 los valores de q se hacen más pequeños que el de la densidad de carga de la monocapa para los puntos A, B y C del pico de corriente I_a (figura 5.12). Sin embargo, q alcanza el valor de la densidad de carga de la monocapa en el punto D, que se encuentra en la región pasiva. Por otro lado a pH 11.5, el valor de q alcanza la densidad de carga de la monocapa alrededor del punto C del ciclovoltograma (figura 5.4).

Para un pH constante la disminución de P_4 refleja el cambio de N'_0 con q de acuerdo al recubrimiento y al espesor de la capa pasiva. Sin embargo, el hecho de que el tamaño de las micropicaduras no cambie durante el anodizado permite desechar la posibilidad de que los centros activos para la electrodisolución del cobre puedan identificarse con las micropicaduras formadas durante el electropulido del cobre, como se concluye del análisis de los datos de SEM.

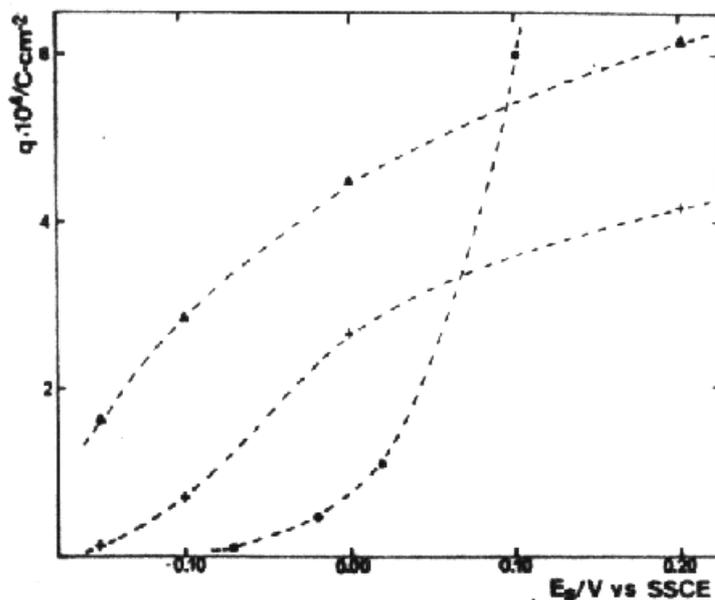


Figura 5.12 Dependencia de la carga (q) obtenida de los transitorios con E_s .

- (a) pH 6
- (b) pH 8
- (c) pH 11.5.

Por otra parte, la dependencia de P_3 con el potencial refleja la influencia del potencial sobre $\gamma c'$ y D' . A potenciales donde la capa pasivante está todavía incompleta, el valor de $\gamma c'$ aumenta con el potencial y hay que tener en cuenta el coeficiente de difusión de los iones Cu^{2+} en disoluciones acuosas. Consecuentemente, bajo estas condiciones el valor de P_3 aumenta con el potencial aplicado. Contrariamente, a potenciales a los cuales la capa pasivante está casi completa, la mayor influencia sobre P_3 se debe a los coeficientes de difusión de los iones Cu^{2+} a través de la capa pasiva, que son más pequeños que en el caso anterior. Esto implica que P_3 primero aumenta bruscamente y después disminuye lentamente o permanece casi constante con el potencial aplicado.

Para un potencial aplicado constante, un cambio en el pH desde 6 hasta 11.5 da como resultado un aumento de la carga q , que se corresponde con un aumento gradual del espesor de la capa pasiva más interna. Consecuentemente a potenciales positivos elevados se observa una disminución de P_3 . Este hecho concuerda con la disminución

observada en q_a y q_c cuando el pH aumenta. Los valores altos obtenidos para P_3 a pH 11.5 se asocian con un aumento en el valor de N^0 , probablemente debido al cambio en la composición química de la capa pasiva desde fosfato de cobre(II) a pH 6 y 8 hasta una capa compleja de fosfato-óxido de cobre(I) y cobre(II) a pH 11.5.

El modelo propuesto indica que al comienzo de la pasivación del cobre tiene lugar mayormente la electrodisolución de éste a través de áreas libres de la capa pasiva que son mayoritarias. En este caso, la capa pasiva puede ser descrita como un número finito de islas delgadas que cubren sólo una pequeña fracción de la superficie metálica total, siendo relativamente mayor la velocidad de formación de estas áreas que la velocidad de producción de especies de cobre soluble. La formación de estructuras tipo islas ha sido demostrada recientemente mediante la aplicación *in situ* de microscopía de barrido con efecto túnel para el crecimiento electroquímico de capas de óxido de oro sobre oro.

Por otra parte, se esperaría que, en el potencial de pico aproximadamente la mitad de la superficie metálica estuviera cubierta por islas de especies pasivantes, con lo que, la electrodisolución del cobre puede tener lugar a través de la superficie desnuda del metal o a través del área cubierta por la capa pasivante, aunque la contribución de este último caso será considerablemente más pequeña que la primera.

Finalmente, cuando la formación de la capa pasiva se completa, la electrodisolución del cobre sólo puede tener lugar a través de esta capa y las especies solubles de Cu^{2+} formadas en el proceso pueden precipitar en otra región de la capa pasiva engrosándola. Esta explicación es consistente con los elevados valores obtenidos para q_c con respecto a q deducidos de los transitorios de corriente. Esto se debe a que la primera incluye las contribuciones de la reducción de la capa más interna y de otras regiones de la capa pasiva.

Por consiguiente, el modelo mecanístico precedente describe satisfactoriamente la cinética de los procesos complejos relacionados con la electrodisolución y pasivación del cobre en disoluciones que contienen fosfatos a valores de pH en el intervalo de 6.0 a 11.5.

Tabla 5.1 Parámetros usados en la simulación de los transitorios potencioestáticos de corriente con las ecuaciones (5.14)-(5.20).

pH	E_s (V)	P₁/P₂ (10 ⁶ C cm ⁻²)	P₃ (10 ⁴ A s ^{1/2} cm ⁻²)	P₄ (s ⁻¹)
6	-0.07	9.41	0.38	0.132
	-0.02	48	1.71	0.020
	0.00	110	3.29	0.014
	0.10	599	3.19	0.003
8	-0.15	12.1	0.096	0.199
	-0.10	71.5	0.831	0.078
	0.00	267	2.48	0.053
	0.20	419	1.42	0.040
11.5	-0.15	163	0.62	1.55
	-0.10	284	1.30	12.25
	0.00	451	1.38	6.56
	0.20	614	1.81	5.66

6. BENZOTRIAZOL

6.1 INTRODUCCION

La respuesta de pasividad del cobre en medios alcalinos en ausencia de inhibidores se relaciona con la formación de una película anódica que contiene una estructura doble compleja [3,138]. En presencia de iones agresivos como Cl^- y ClO_4^- se puede determinar un parámetro característico de la corrosión relacionado con la ruptura de la capa pasiva, el potencial de ruptura (E_b), al cual comienza el picado del cobre [1,11,104]. Desde un punto de vista práctico, es de gran interés el estudio del desplazamiento del potencial de ruptura, hacia valores más positivos producido por el uso de inhibidores.

Uno de los inhibidores más efectivos para prevenir la corrosión del cobre en muchos medios acuosos es el benzotriazol (BTA) [139-150]. La eficiencia del BTA para la protección del cobre aumenta con el pH, y en disoluciones alcalinas, sus características protectoras se conservan durante un tiempo relativamente largo [147].

La información obtenida con Espectroscopía de Reflectancia IR (IRAS) [143], Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS) [148], Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [149,151] y Espectroscopía Raman de Superficie Expandida (SERS) [152-156] indica que el mecanismo de inhibición del BTA implica la formación de un complejo polimérico conteniendo iones cuprosos $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ [143,145,146,148,150]. Se ha informado que el polímero complejo se superpone sobre una capa de óxido cuproso para formar una estructura en bicapa [151,157,158]. Es conocido que la electrodisolución del cobre se produce a potenciales más positivos a medida que aumenta la concentración de BTA, y que el mecanismo de reacción es el mismo que para el cobre en disoluciones exentas de BTA [159]. También ha sido propuesto otro mecanismo alternativo basado en la absorción del BTA sobre el cobre [9,144].

Este capítulo se centra en el estudio del comportamiento del cobre en disoluciones acuosas moderadamente alcalinas conteniendo iones perclorato a distintos valores de pH, tanto en ausencia como en presencia de BTA con especial atención al análisis del inicio de la corrosión por picado del cobre. El comienzo del picado del cobre y el modo de crecimiento de las picaduras se describe en términos de un

mecanismo de nucleación y crecimiento, y se considera la influencia que ejerce el BTA sobre este proceso.

6.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.2.1 Voltametría y potenciales de ruptura

6.2.1.1 Disoluciones de NaClO_4 a diferente pH

El barrido hacia potenciales positivos, en NaClO_4 1 M a pH 7, 9 y 11, registrado a 0.01 V s^{-1} (figura 6.1) muestra en general una contribución muy pequeña de corriente en la región de pasividad del cobre seguida por un rápido aumento de la corriente anódica cuando el potencial supera un cierto valor crítico (E_b), que conduce a la corrosión del cobre. La región de potencial en que se corroe el cobre, se extiende a potenciales más negativos en el barrido inverso apareciendo un bucle de histéresis con una corriente prácticamente nula en el punto de cruce donde se define el potencial de repasivación. Esto es característico de la corrosión por picado de la mayoría de los metales.

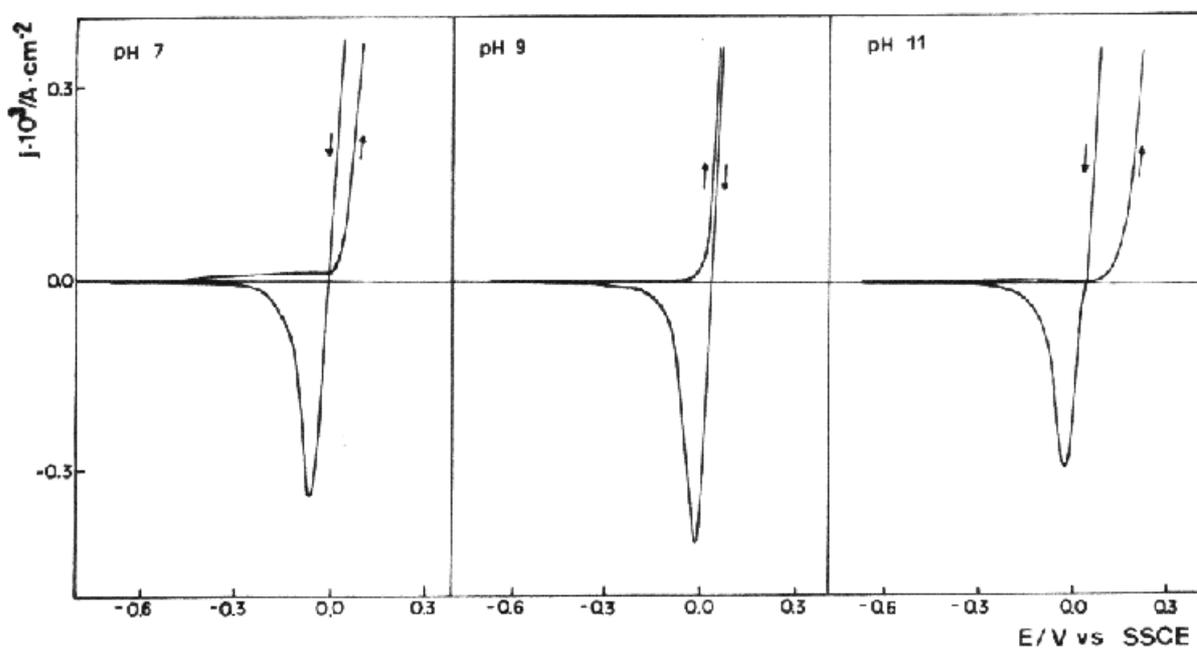


Figura 6.1 Primer voltograma de un electrodo de Cu recocido y electropulido registrado a 0.01 V s^{-1} en NaClO_4 1 M a pH 7, 9 y 11. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.

El primer voltograma realizado a 0.01 V s^{-1} en NaClO_4 a pH 8.6 (figura 6.2), desde -0.80 V hacia valores positivos, muestra una contribución de corriente anódica que se extiende desde -0.30 V hasta -0.09 V (I_a) relacionada con la electroformación de Cu_2O [11]. A potenciales ligeramente superiores a -0.10 V , valor próximo al potencial reversible de una disolución diluida de iones Cu^{2+} ($E_r(\text{Cu}^{2+} 10^{-6} \text{ M}) = -0.83 \text{ V}$ [1]), la electrodisolución del cobre y la formación de los óxidos de cobre contribuyen conjuntamente al valor de la corriente, de forma que las probetas de cobre muestran dominios de corrosión relativamente amplios junto con la formación de picaduras.

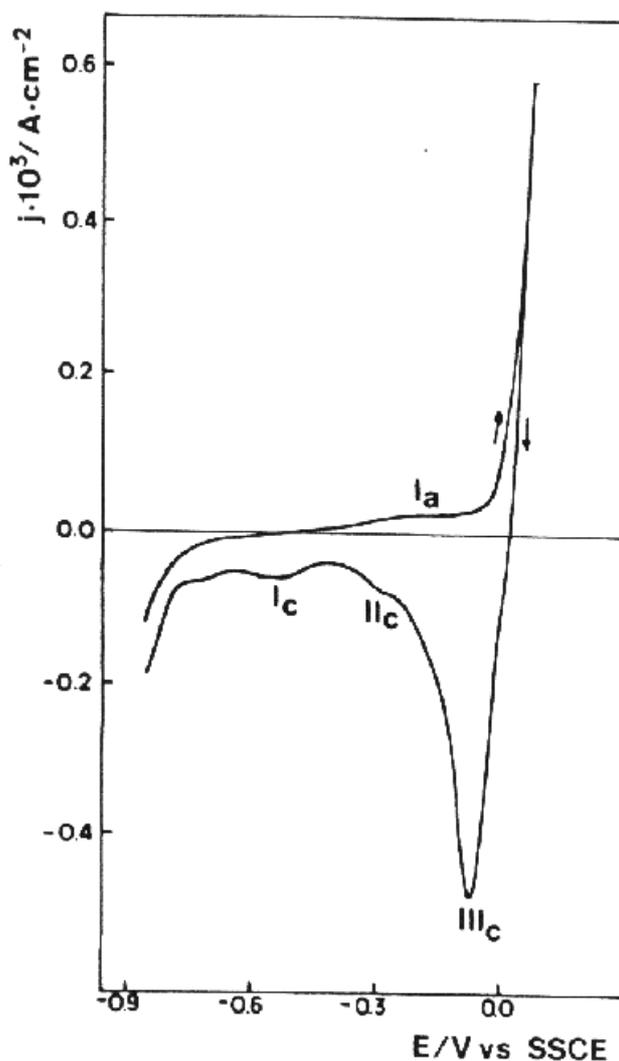


Figura 6.2 Primer voltograma de un electrodo de Cu registrado a 0.01 V s^{-1} en NaClO_4 0.1 M a pH 8.6. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.

El barrido hacia potenciales negativos presenta ahora un pico catódico (III_c), aproximadamente a -0.10 V debido a la electrodeposición de especies solubles de Cu(II) , y un hombro (II_c) relacionado con la reducción del óxido de Cu(II) . A potenciales cercanos a -0.60 V aparece el pico (I_c) relacionado con la reducción del óxido de Cu(I) [9]. Finalmente, a potenciales más negativos que -0.80 V , el aumento de la corriente de desprendimiento de hidrógeno puede deberse al incremento de área superficial producido durante el ciclo de electrodisolución/electrodeposición.

A pH 11.2 en NaClO_4 0.1 M , el voltograma (figura 6.3) muestra una disminución neta de la corriente en la región de desprendimiento del hidrógeno durante el barrido catódico de potencial, en contraste con lo observado a pH 8.6. Además, el pico I_a aparece a -0.34 V mostrando un hombro en el lado positivo. Estos picos están relacionados con la formación de los óxidos de Cu (I) y Cu (II) , respectivamente [3,9,138]. En el barrido hacia potenciales positivos se observa una región pasiva relativamente ancha hasta alrededor de 0.15 V , y a potenciales superiores un abrupto aumento de la corriente anódica debido al comienzo del picado del cobre.

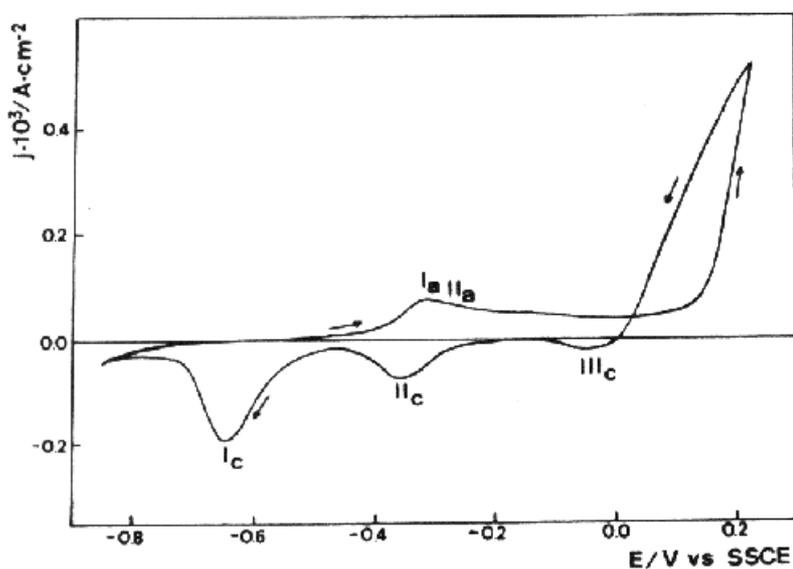


Figura 6.3 Primer voltograma de un electrodo de Cu registrado a 0.01 V s^{-1} en NaClO_4 0.1 M a pH 11.2. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.

El barrido inverso de potencial muestra un bucle de histéresis y además los picos III_c, II_c y I_c. Bajo las mismas condiciones de operación, es decir manteniendo constantes E_{s,c}, E_{s,a} y la velocidad de barrido (v), los potenciales de los picos I_a, II_a, I_c y II_c se desplazan en la dirección negativa cuando el pH de la disolución cambia de 8.6 a 11.2, mientras que el potencial del pico III_c permanece prácticamente independiente del pH. Estas observaciones concuerdan con las predicciones termodinámicas de las diferentes reacciones redox del cobre [1].

6.2.1.2 Disoluciones de NaClO₄ con BTA

Los voltagramas registrados a 0.01 V s⁻¹ en NaClO₄ 1 M + BTA 1 mM (figura 6.4) muestran las mismas regiones de potencial descritas anteriormente, ésto es, una relacionada con la pasividad (región I) y otra relacionada con la corrosión (región II) del cobre. Sin embargo, la presencia del BTA desplaza el valor de E_b hacia potenciales más positivos, siendo este efecto más importante a pH 9. Por otro lado, esta misma comparación entre los barridos de potencial en sentido catódico muestra que los procesos de repasivación tienden a ser independientes de la presencia del BTA a pH 9. Así, a pH 7, en presencia de BTA el valor de E_b es 0.15 V y el bucle de histéresis en el barrido inverso se extiende hasta 0.08 V. Del mismo modo, cuando durante el barrido de potencial se atraviesa la región I, se registra un pequeño y ancho pico de corriente catódica entre 0.00 y -0.10 V (pico I_c). A pH 9, el valor de E_b está próximo a 0.20 V y en el barrido inverso se entra en la región I con un potencial de repasivación situado a 0.04 V. En este caso el pico I_c se define mucho mejor y aparece un nuevo pico de corriente catódica a -0.45 V (pico II_c). Finalmente, a pH 11 se observan los mismos hechos; es decir, E_b = 0.24 V, la región I comienza durante el barrido catódico a 0.05 V y los picos I_c y II_c aparecen claramente definidos siendo el potencial del primero prácticamente independiente del pH.

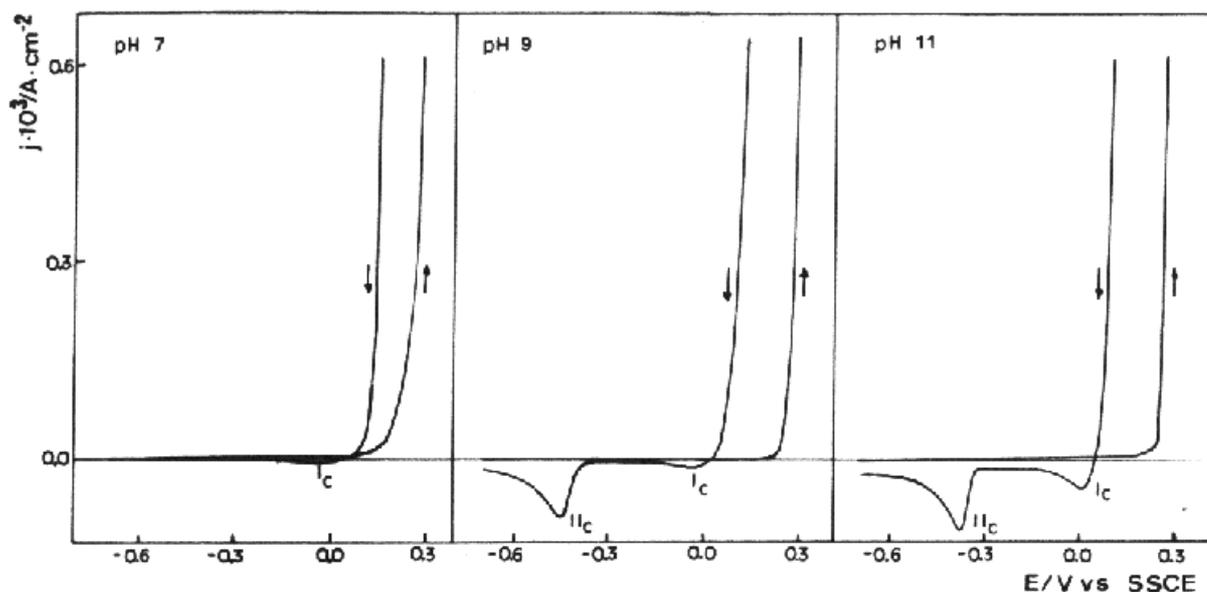


Figura 6.4 Primer voltograma de un electrodo de Cu registrado a 0.01 V s^{-1} en $\text{NaClO}_4 \text{ 1 M} + \text{BTA 1mM}$ a pH 7, 9 y 11. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.

El pico catódico I_c puede asignarse a la reducción del cobre(II) presente en el seno de la disolución y a una posible monocapa adsorbida de un compuesto aniónico Cu(I)BTA^- . La presencia de este último está presumiblemente relacionado con el pequeño hombro catódico que precede al pico I_c , el cual se insinúa más claramente a pH 11 (figura 6.4). Por otra parte, el pico II_c que aparece a potenciales más negativos que -0.35 V , parece estar relacionado con la reducción de una capa fuertemente adsorbida de $[\text{BTA}^- \text{Cu(I)}]_x$ formada durante el proceso de reducción precedente, encontrándose $\text{Cu} + \text{BTA}$ sobre la superficie de cobre. Esta interpretación está de acuerdo con lo observado en trabajos previos sobre la electrodeposición de cobre desde disoluciones conteniendo especies iónicas de cobre en presencia de BTA [160-162] y con las investigaciones polarográficas realizadas para el sistema $\text{Cu(II)-Cu(I)-Cu}^0(\text{Hg})$ en presencia de BTA [163,164].

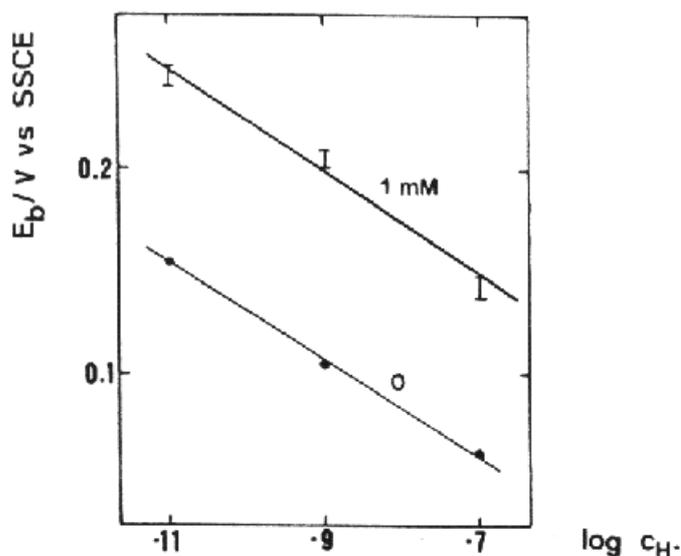


Figura 6.5 Dependencia de E_b con el logaritmo de la concentración de H^+ :
 (O) en $NaClO_4$ 1 M. (I) en $NaClO_4$ 1 M + BTA 1 mM.

La influencia del inhibidor sobre la extensión de la región I, o lo que es lo mismo, su capacidad para disminuir la velocidad de formación de especies de cobre solubles y promover la respuesta de pasividad, se comprueba claramente a la vista de los ciclovoltogramas registrados en presencia y en ausencia de BTA. En ambos casos los valores de E_b se desplazan positivamente cuando el pH de la disolución aumenta, y al representar E_b frente al logaritmo de la concentración de protones ($\log c_{H^+}$) se obtiene una línea recta cuya pendiente es 0.025 V/unidad de pH (figura 6.5).

6.2.2 Transitorios potencioestáticos de corriente anódica

6.2.2.1 Disoluciones de $NaClO_4$

Los transitorios potencioestáticos de corriente fueron obtenidos llevando el valor del potencial a la región en que se define el bucle de histéresis que aparece en las curvas voltamétricas. Con este propósito, se utilizó una probeta nueva de cobre para cada registro y se aplicó el siguiente programa de potencial: el electrodo fue inicialmente congelado durante 3 minutos a -0.80 V, valor próximo al umbral del potencial de desprendimiento de hidrógeno. Así se asegura una superficie metálica completamente

reducida. A continuación, el potencial se llevó durante 100 s hasta un valor localizado en la región de pasividad con la intención de hacer crecer la capa pasiva de forma estacionaria sobre el cobre. Finalmente, se congeló a E_s , potencial localizado dentro del bucle de histéresis, para registrar el transitorio de corriente anódica relacionado con el picado del cobre.

Los transitorios de corriente anódica típicos obtenidos a pH 8.6 y 11.2 se muestran en las figuras 6.6 y 6.7 respectivamente. Los transitorios de corriente registrados a pH 8.6 muestran una gran corriente inicial que disminuye lentamente hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Por otro lado, a pH 11.2 los transitorios de corriente muestran una caída rápida de la corriente hasta alcanzar un valor mínimo j_m , a un tiempo t_m , (figura 6.7a) y a partir de entonces se produce un aumento continuo de la corriente.

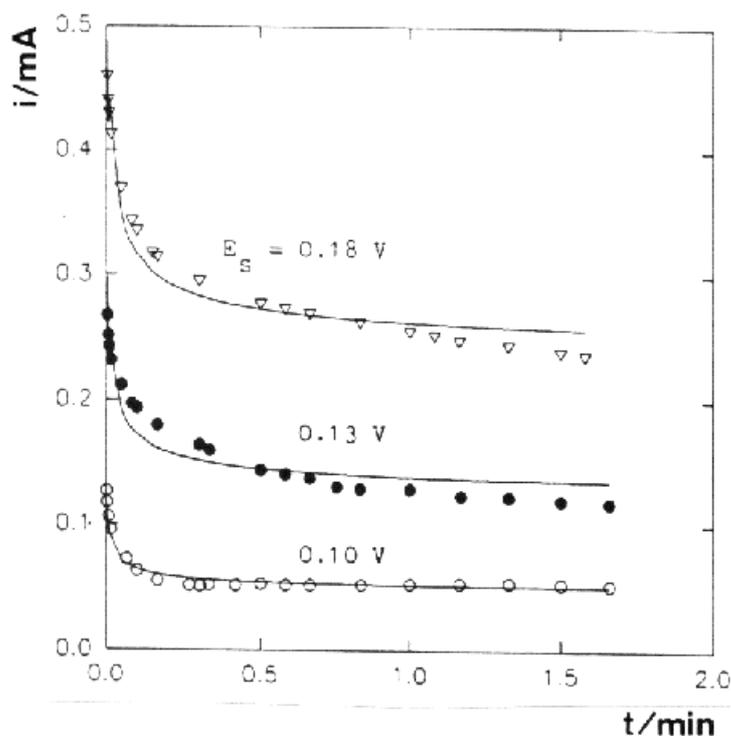


Figura 6.6 Transitorios de corriente anódica registrados a diferentes E_b en NaClO_4 1 M a pH 8.6. Los símbolos representan datos experimentales y las líneas los transitorios de corriente calculados teóricamente a partir del modelo propuesto.

Esta parte del transitorio de corriente muestra bastante ruido debido a la aparición y desaparición de picaduras. Cuando E_s es más positivo, el valor de t_m disminuye, mientras que el valor de j_m así como la pendiente positiva del transitorio de corriente aumentan. Finalmente, la velocidad de aumento de la corriente disminuye con el tiempo (figura 6.7b).

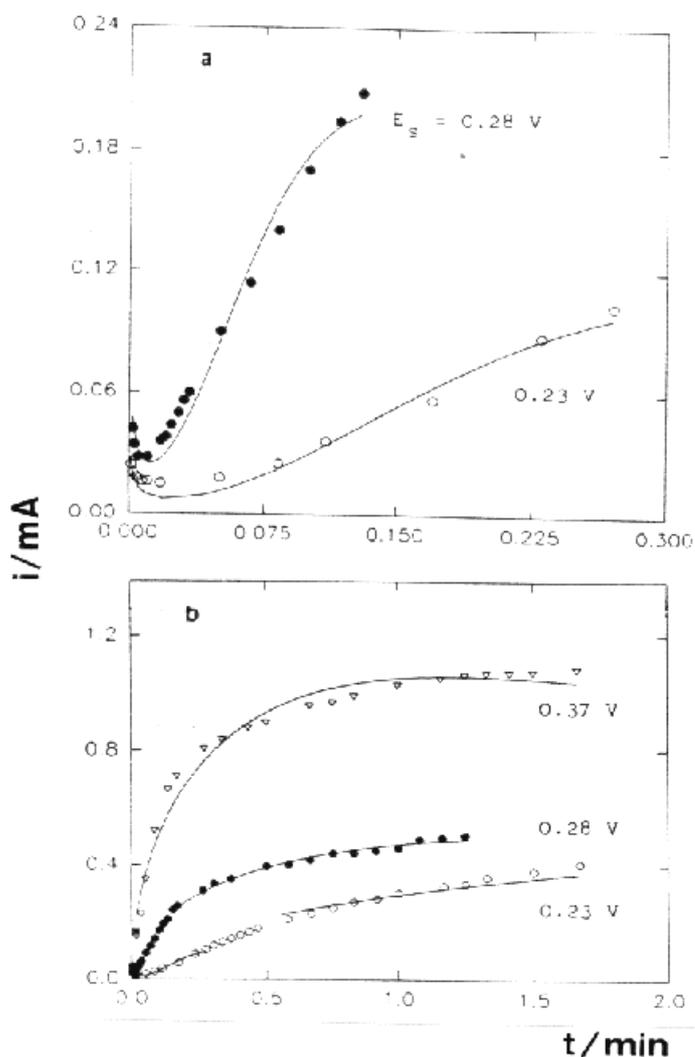


Figura 6.7 Transitorios de corriente anódica registrados a diferentes E_b en NaClO_4 1 M a pH 11.2. Los símbolos representan datos experimentales y las líneas los transitorios de corriente calculados teóricamente del modelo propuesto.

- (a) Región inicial de los transitorios de corriente que fue calculada usando las ecuaciones (6.2), (6.3) y (6.5).
 (b) Región final de los transitorios que fue ajustada con la ecuación (6.8).

6.2.2.2 Disoluciones de NaClO_4 con BTA

Los transitorios potencioestáticos de corriente se realizaron utilizando electrodos de cobre mantenidos previamente a $E_c = -0.70$ V durante 3 min para tener la certeza de la reducción completa de la superficie de cobre. A continuación se llevan a $E_k = 0.00$ V durante 100 s para formar la capa pasiva anódica, y finalmente el potencial se fijó en E_s para registrar el transitorio de corriente anódica correspondiente. Los valores de E_s se tomaron en el intervalo de potencial entre 0.10 y 0.30 V. En las figuras 6.8-6.10 se muestran transitorios de corriente típicos para pH 7, 9 y 11. En todos los casos la corriente aumenta constantemente, la pendiente inicial de los transitorios de corriente aumenta con E_s y para los valores más altos de E_s se obtiene una corriente límite con forma de meseta.

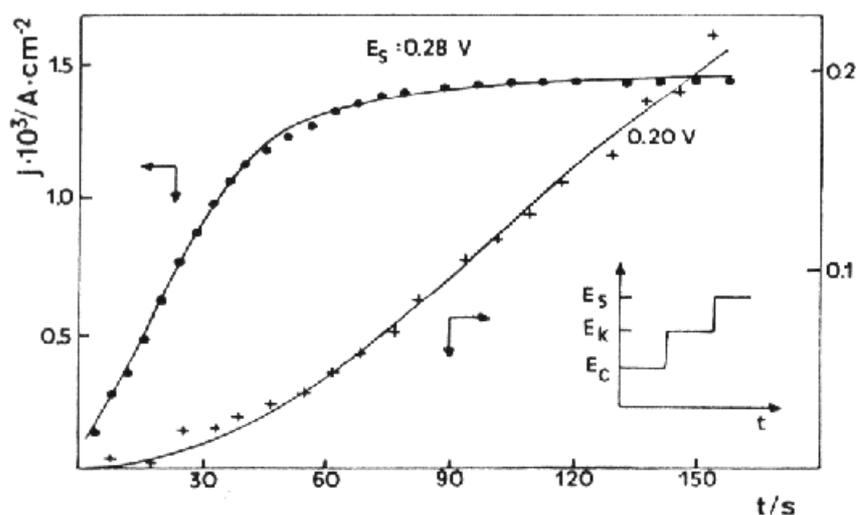


Figura 6.8 Transitorios de corriente anódica registrados a diferentes E_s en NaClO_4 1 M + BTA 1 mM a pH 7. Los símbolos indican los datos experimentales y las líneas los transitorios calculados de las ecuaciones (6.2), (6.3) y (6.5).

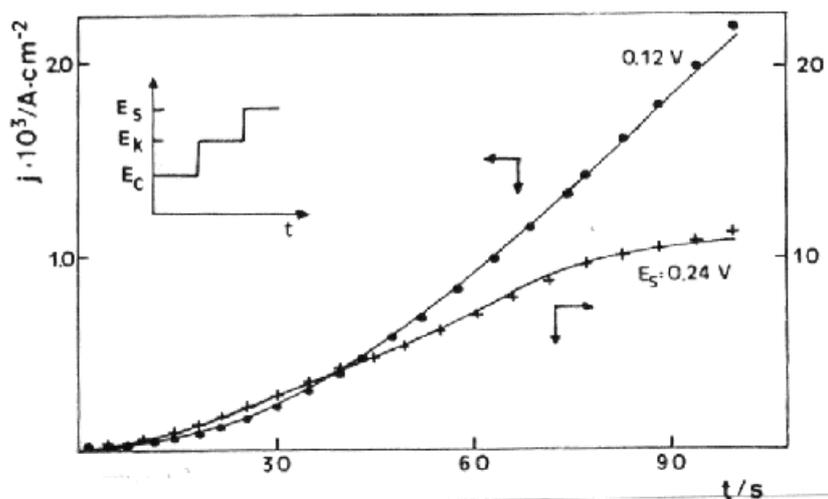


Figura 6.9 Transitorios de corriente anódica registrados a diferentes E_s en NaClO_4 1 M + BTA 1 mM a pH 9. Los símbolos indican los datos experimentales y las líneas los transitorios calculados de las ecuaciones (6.2), (6.3) y (6.5).

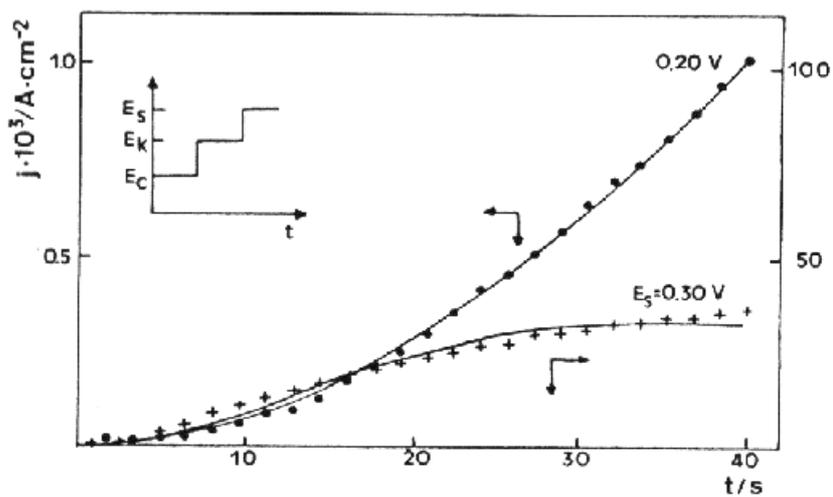


Figura 6.10 Transitorios de corriente anódica registrados a diferentes E_s en NaClO_4 1 M + BTA 1 mM a pH 11. Los símbolos indican los datos experimentales y las líneas los transitorios calculados de las ecuaciones (6.2), (6.3) y (6.5).

6.2.3 Microfotografías SEM

Las observaciones SEM de las probetas de cobre anodizadas a potenciales $E_s > E_b$, y a todos los pH en estudio, son consistentes con el aumento rápido de la corriente anódica y con la aparición del efecto de histéresis descrito anteriormente para los perfiles corriente/potencial.

6.2.3.1 Disoluciones de NaClO_4

Las microfotografías SEM de las probetas de cobre recocidas y electropulidas sin posterior tratamiento electroquímico (blancos) muestran la presencia de granos de cobre redondeados (figura 6.11) con un número determinado de micropicaduras hemisféricas formadas específicamente durante el proceso de electropulido. No se observan diferencias significativas entre las microfotografías de los blancos y aquellas resultantes de probetas que han sufrido anodización en la región de potenciales de comportamiento pasivo para el cobre.

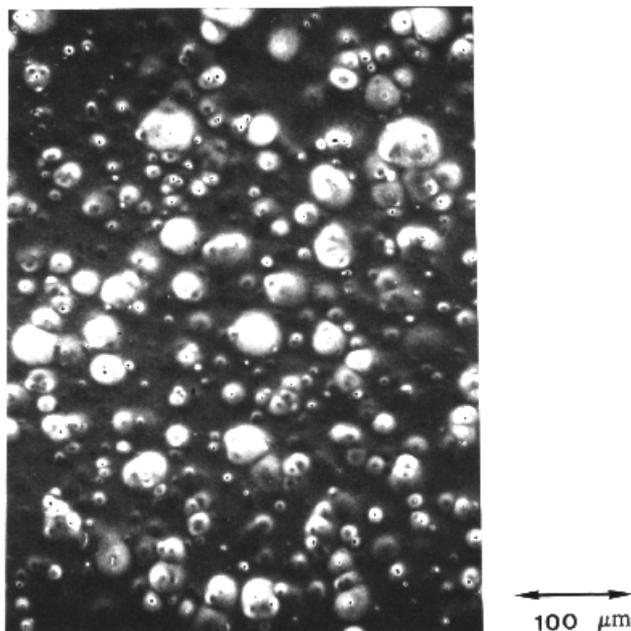


Figura 6.11 Microfotografía SEM de la superficie de un electrodo de Cu recocido sin tratamiento electroquímico posterior (blanco).

Por otra parte, las microfotografías SEM de las probetas de cobre anodizadas en la región de potenciales de picado a pH 11.2 (figura 6.12), presentan una densidad de picaduras y un tamaño de picaduras promedio que aumenta cuando E_s se desplaza positivamente. Además, se puede observar la existencia de una distribución de tamaños de las picaduras que exhiben formas tanto hemisféricas como cristalográficas.

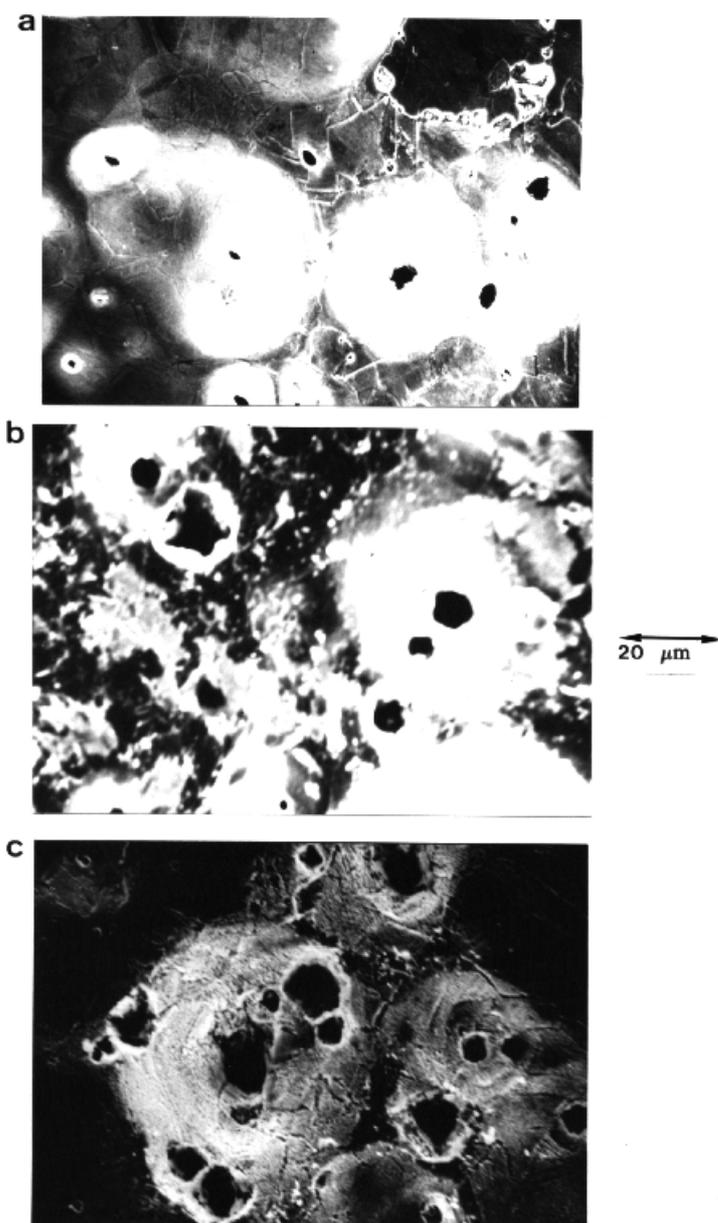


Figura 6.12 Microfotografías SEM de las superficies de electrodos de Cu recocidos después de ser anodizados en NaClO_4 0.1 M durante 100 s a pH 11.2. (a) $E_s = 0.23$ V; (b) $E_s = 0.37$ V; (c) $E_s = 42$ V.

Las microfotografías SEM también revelan que los productos de corrosión se depositan alrededor de las picaduras, pudiendo verse incluso en su interior a los potenciales más positivos alcanzados en este trabajo (figura 6.13). La disminución del pH desde 11.2 hasta 8.6 da como resultado una disolución generalizada de los granos de cobre (figura 6.14), con tendencia a producir picaduras hemisféricas y una disminución en la cantidad de productos de corrosión en las regiones de picado.

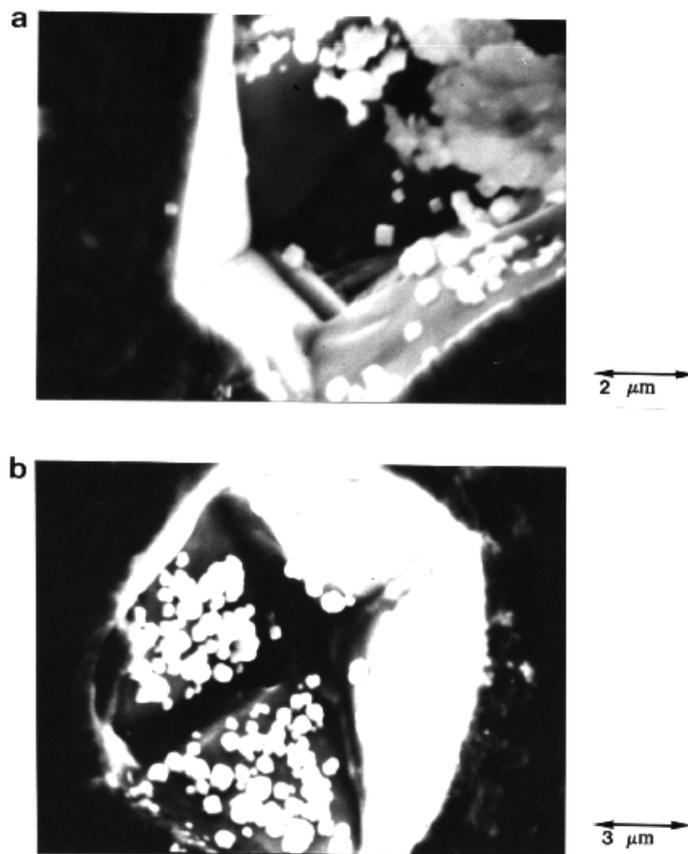


Figura 6.13 Microfotografías SEM de las superficies de electrodos de Cu recocidos después de ser anodizados en NaClO_4 0.1 M durante 100 s a pH 11.2, $E_s = 0.42$ V. Puede observarse la presencia de productos de corrosión en el interior de la picadura.

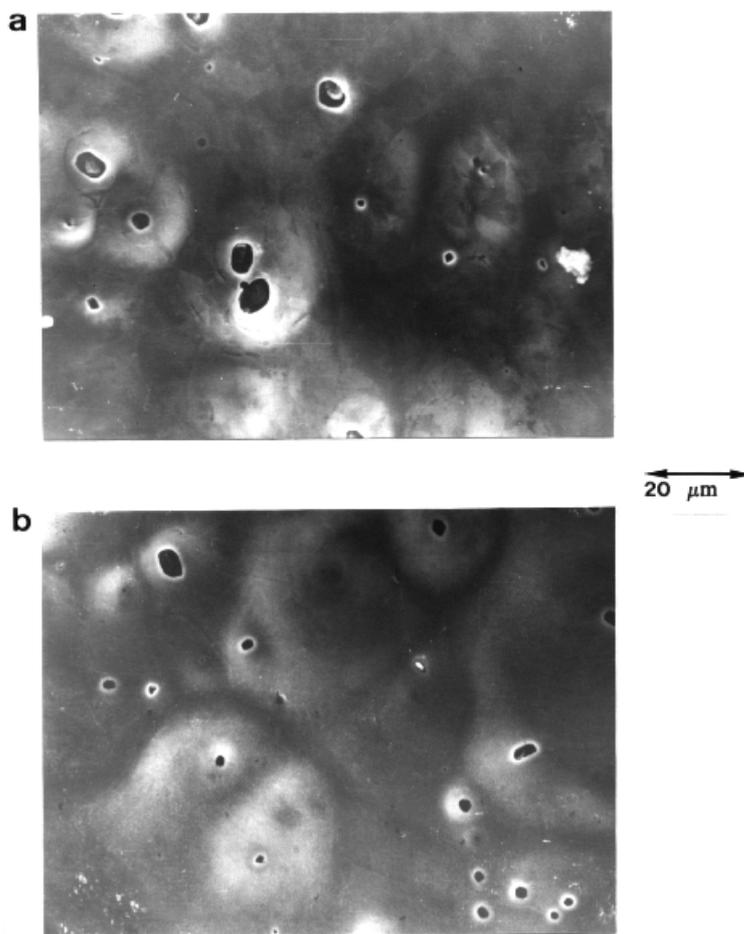


Figura 6.14 Microfotografías SEM de las superficies de electrodos de Cu recocidos después de ser anodizados en NaClO_4 0.1 M durante 100 s a pH 8.6, $E_s = 0.10$ V.

6.2.3.2 Disoluciones de NaClO_4 con BTA

Las microfotografías SEM obtenidas de las probetas de cobre anodizadas a $E_s > E_b$ a los tres pH de trabajo, muestran dominios libres de picaduras y otros dominios con un gran número de pequeñas picaduras cristalográficas distribuidas al azar (figura 6.15), además de superficies poliédricas escalonadas que probablemente corresponden a la red cristalográfica del metal. Ocasionalmente, se pueden observar algunas picaduras solapadas. El tamaño de las picaduras es bastante uniforme con un diámetro promedio de $3.8 \mu\text{m}$, lo que sugiere que el comienzo del picado transcurre con nucleación instantánea. La superficie de cobre exenta de picaduras parece estar cubierta por una capa microcristalina que presenta una topografía semejante a la descrita en la bibliografía para películas gruesas de Cu-BTA desarrolladas sobre cobre [151].

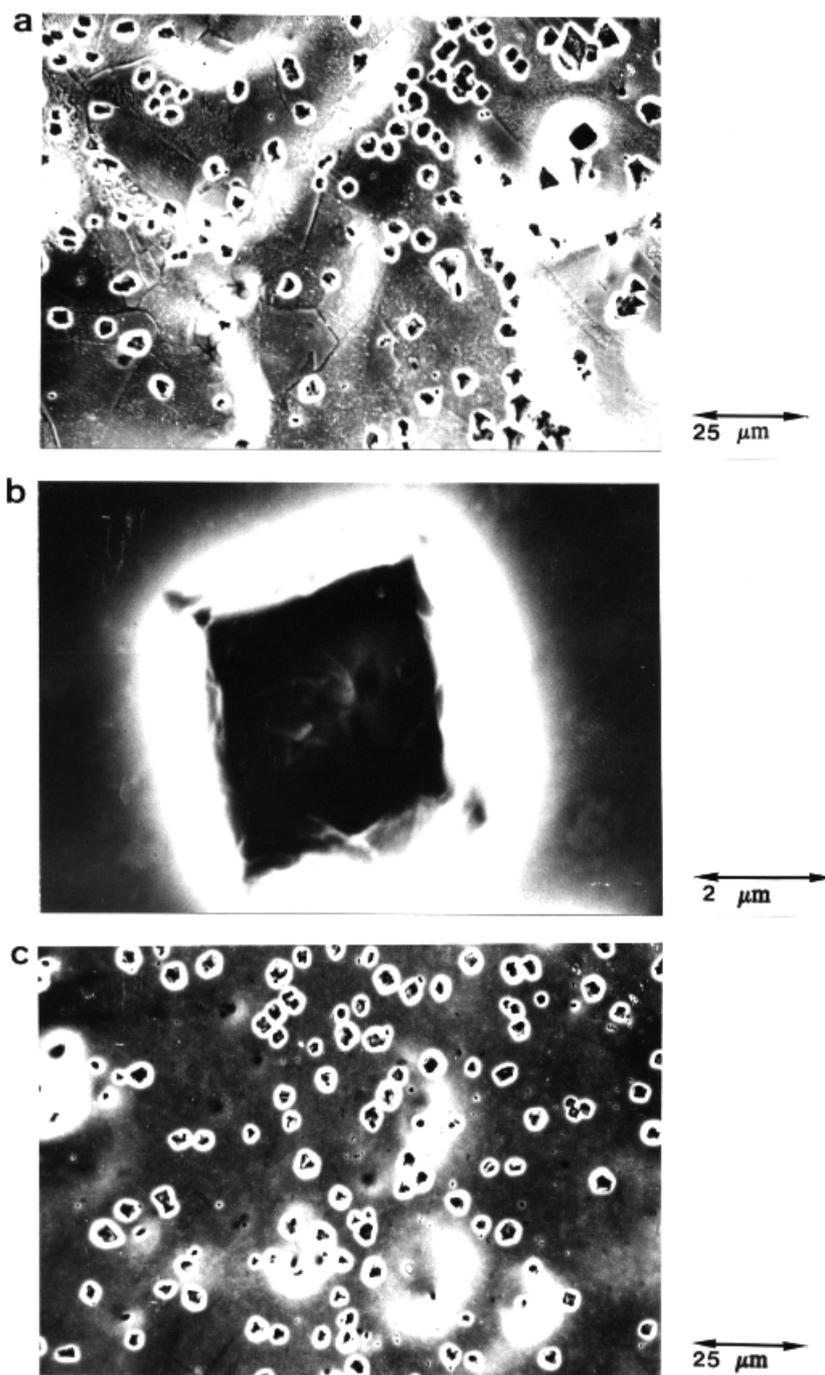


Figura 6.15 Microfotografías SEM de las superficies de electrodos de Cu recocidos después de ser anodizados en NaClO_4 1 M + BTA 1 mM pH 7 durante 100 s, $E_s = 0.23$ V.

6.3 DISCUSION

6.3.1 Mecanismo de picado del cobre en disoluciones de NaClO₄

La corriente de picado del cobre en disoluciones que contienen NaClO₄ puede interpretarse en términos de un modelo que comprende varias contribuciones, a saber, la densidad de corriente asociada con la carga de la doble capa, la densidad de corriente relacionada con el crecimiento de la capa pasiva, la relacionada con la disolución del metal base a través de la capa pasiva, y la relacionada con el proceso de picado. La suma de todas estas contribuciones, j_t , expresadas como densidades de corriente aparentes j_{dl} , j_p , j_c y j_d , se puede escribir:

$$j_t = j_{dl} + j_p + j_d + j_c \quad (6.1)$$

La componente relacionada con la carga de la doble capa puede despreciarse ya que su contribución tiende a cero en el dominio de tiempos en el que se realiza este estudio. Además, como todos los electrodos de cobre fueron anodizados durante 100 s en la región de potenciales de pasividad, es posible no tener en cuenta el valor de j_p ya que es el mismo para todas las experiencias. Así la ecuación (6.1) se reduce:

$$j_t = j_d + j_c \quad (6.2)$$

El término j_d está relacionado específicamente con el crecimiento de la capa externa. El proceso de electrodisolución del cobre puede ser modelado como la difusión de cationes desde el metal hasta la disolución a través de la capa pasiva. Dicha capa consiste básicamente en una interior de óxido de Cu(I) y otra más externa de óxido hidratado de Cu(II) [3,138], modelo que ya se ha utilizado previamente para la descripción de la corrosión del metal a través de las capas pasivas para un gran número de sistemas [88,138,165]. Suponiendo una difusión lineal a través de una película fina y homogénea [55], se puede escribir la siguiente ecuación:

$$j_d = P_1 t^{-1/2} \quad (6.3)$$

donde

$$P_1 = z F D^{1/2} \pi^{-1/2} \Delta c \quad (6.4)$$

siendo D el coeficiente de difusión de los cationes cobre a través de la capa pasiva, y Δc la diferencia en la concentración de los cationes a ambos lados de la capa pasiva.

Para la descripción completa del proceso hay que considerar dos posibilidades cinéticas, según que el crecimiento de las picaduras esté controlado por difusión o por transferencia de carga.

6.3.1.1 Crecimiento de las picaduras controlado por transferencia de carga

Supongamos en principio que las etapas iniciales del crecimiento de las picaduras se caractericen por la ausencia de productos de corrosión en las zonas de reacción y por el desarrollo de picaduras cristalográficas, como se puede observar a través de las microfotografías SEM (figura 6.12b).

En este caso, la densidad de corriente aparente de picado, es decir el término j_c , puede describirse según un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento tridimensional de picaduras cónicas bajo control por transferencia de carga [166], como se especifica en la ecuación siguiente:

$$j_c = P_2 [1 - \exp(-P_3 t^2)] \quad (6.5)$$

donde:

$$P_2 = z F k_{\parallel} \quad (6.6)$$

$$P_3 = \pi M^2 N_o k_{\perp}^2 \rho^{-2} \quad (6.7)$$

siendo k_{\parallel} y k_{\perp} las constantes aparentes de velocidad de crecimiento en las direcciones paralela y perpendicular al plano del metal respectivamente. M es el peso atómico del

cobre, cuya densidad es ρ , y N_0 es el número de centros activos disponibles para la nucleación de las picaduras.

Utilizando las ecuaciones (6.2), (6.3) y (6.5), los transitorios de corriente que se muestran en las figuras 6.6 y 6.7a pueden ser reproducidos con el conjunto de parámetros dados en la tabla 6.1. Los valores de estos parámetros dependen claramente tanto de E_s como del pH de la disolución.

A pH constante, el valor de P_1 aumenta cuando E_s se hace más positivo. Esta dependencia probablemente se deba al hecho de que el valor de ρ_c cambia con el potencial aplicado a las probetas de cobre. Además, el valor de P_1 proporciona de forma indirecta información sobre las propiedades de la capa pasiva. A pesar de que los transitorios de corriente a pH 11.2 se registraron a valores de E_s más positivos que los utilizados a pH 8.6, los valores de P_1 correspondientes al primer caso son considerablemente más bajos que los valores encontrados para el último pH. Esto indica que la capa pasiva producida a pH 11.2 es aparentemente más compacta que la formada a pH 8.6. Por lo tanto, el aumento de pH conduce a una disminución en el valor de D .

Por otra parte, como es de esperar en un proceso controlado por transferencia de carga, tanto P_2 como P_3 aumentan considerablemente cuando E_s se desplaza hacia valores más positivos. El valor de P_2 , que incorpora el valor de k_1 , se ajusta a un comportamiento Tafel con una pendiente cercana a 0.12 V / década a 25 C. En cambio, la relación de P_3 con E_s es más compleja ya que P_3 incluye el producto $N_0 \cdot k_{-1}^2$. Pero aún así, teniendo en cuenta que la densidad de picaduras aumenta con E_s , también se podría esperar que el valor de N_0 fuese función de E_s .

De la comparación de los valores de P_3 obtenidos a pH 8.6 y a pH 11.2 para un potencial dado, se puede concluir que las mejores características protectoras de la capa pasiva corresponden a la generada al pH más elevado. Por tanto, la disminución de P_3 refleja la reducción de N_0 , es decir, del número de lugares en que se produce la rotura de la capa pasiva compacta.

TABLA 6.1 Conjunto de parámetros utilizados para ajustar los transitorios de corriente que se muestran en las figuras 6.6 y 6.7a con las ecuaciones (6.2), (6.3) y (6.5).

pH	E_s	10⁴ P₁	10⁴ P₂	P₃
	(V)	(A s ^{1/2} cm ⁻²)	(A cm ⁻²)	(s ⁻²)
8.6	0.10	6.19	6.57	5.75
8.6	0.13	16.6	17.6	3.08
8.6	0.18	27.6	33.9	4.21
11.2	0.23	0.98	15.7	0.0075
11.2	0.28	2.21	28.5	0.0532

6.3.1.2 Crecimiento de las picaduras controlado por difusión

Consideremos ahora aquellos casos en los que una elevada densidad de corriente de electrodisolución del cobre dentro de las picaduras, produzca la precipitación de sales de cobre. Este proceso se acompaña del desarrollo de picaduras aparentemente no cristalinas como se puede observar en las microfotografías SEM (figura 6.12b). En estas circunstancias se produce un cambio en el control cinético de la velocidad de crecimiento de las picaduras de cobre, desde un control por transferencia de carga a un control difusivo, que además vendría acompañado de un cambio en la forma de las picaduras cristalográficas hacia picaduras hemisféricas. Por tanto, la presencia de productos de corrosión hace que el modelo precedente para j_c no siga

siendo válido.

Una aproximación para intentar explicar el crecimiento de las picaduras de cobre en estas nuevas condiciones podría ser un modelo de crecimiento tridimensional bajo control difusivo [55]. En este caso la ecuación de j_c viene dada por:

$$j_c = P_4 t^{-1/2} [1 - \exp(-P_5 t)] \quad (6.8)$$

con:

$$P_4 = z F (D')^{1/2} c' \pi^{-1/2} \quad (6.9)$$

$$P_5 = \pi K D' N_{os} \quad (6.10)$$

$$K = (8\pi M c')^{1/2} \rho^{-1/2} \quad (6.11)$$

donde D' es el coeficiente de difusión de los iones cobre en el electrolito, N_{os} representa el número de lugares disponibles para el crecimiento de las picaduras bajo control difusivo, y c' es la concentración de iones cobre en la interfase sal / disolución que a su vez estará determinada por la solubilidad de las sales de cobre en agua.

En este momento, prácticamente toda la corriente puede asignarse al proceso de picado, con lo cual:

$$j_t = j_c \quad (6.12)$$

Entonces, utilizando las ecuaciones (6.8) y (6.12), con el conjunto de parámetros de la tabla 6.2, podemos reproducir los transitorios de corriente registrados a pH 11.2 para $E_s < 0.28$ V en el rango de tiempos largos y para $E_s > 0.28$ V en toda la curva (figura 6.7b).

A partir de los valores de P_4 se puede hacer una estimación de la solubilidad de las sales de Cu(II). Así tomando $D' = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para los iones Cu^{2+} , la solubilidad de las sales de Cu(II), presumiblemente $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, resulta aproximadamente igual a 2 mol

Γ^{-1} , valor que resulta del orden de la solubilidad del perclorato de cobre(II) en agua [167].

La débil variación de P_5 con E_s puede estar relacionada con la dependencia de N_{0s} con el potencial. De la ecuación (6.10), al introducir el valor de P_5 , se puede obtener el valor de N_{0s} que resulta del orden de 10^3 cm^{-2} . Este es un valor más pequeño que la densidad de picaduras obtenida a potenciales más positivos a partir de las microfotografías SEM (10^5 cm^{-2}). La diferencia observada sugiere que un gran número de picaduras, probablemente las de menor tamaño en las microfotografías, mueren antes de alcanzar la etapa difusional del crecimiento. Entonces, las fluctuaciones observadas en los transitorios de corriente durante el picado probablemente estén relacionadas con la muerte de las picaduras formadas en las etapas anteriores del proceso.

TABLA 6.2 Conjunto de parámetros utilizados para ajustar las curvas de los transitorios de corriente que se muestran en la figura 6.7b utilizando la ecuación (6.8).

pH	E_s	P_4	$10^3 P_5$
	(V)	($\text{A s}^{1/2} \text{ cm}^{-2}$)	(s^{-1})
11.2	0.23	0.36	1.58
11.2	0.28	0.11	11.3
11.2	0.18	0.18	17.3

6.3.2 Picado del cobre en presencia de BTA

6.3.2.1 BTA como inhibidor de la corrosión del cobre

La capa pasiva más externa producida sobre el cobre cuando se sumerge en una disolución acuosa que contiene BTA, a pH neutro o moderadamente alcalino, en ausencia de iones Cl^- , se puede describir como una película polimérica, coherente y continua [142,143,146,149]. Esta película, cuya estequiometría es Cu(I)BTA , se forma por la quimisorción irreversible del BTA de la disolución sobre la superficie de cobre. Estos datos confirman que la eficiencia óptima del inhibidor aparece a pH 9, de acuerdo con los resultados publicados para la inhibición de la corrosión del cobre en presencia de BTA en disoluciones que contienen 1% NaCl [150]. La pérdida de eficiencia inhibidora a pH 11 puede ser debida al hecho de que a este pH la capa pasiva no sea completamente coherente o que algunos cambios en su estructura la conviertan, en alguna extensión, en permeable a los iones OH^- y al O_2 .

Por otra parte, la comparación entre los bucles de histéresis obtenidos a diferentes pH permite concluir que la reconstrucción de la capa pasiva es más rápida a los valores de pH más bajos. Cuando el pH aumenta, parece que la competencia establecida entre los iones OH^- y el BTA para formar las especies que componen la película se desplaza a favor de los primeros. Esto concuerda con los datos publicados previamente sobre los sistemas BTA-benzilamina-agua-metanol, donde la formación de monocapas de óxidos de cobre tiene lugar a pH elevado sin el aumento de la eficiencia inhibidora de la capa pasiva [150].

A pesar de las propiedades inhibidoras del BTA para la corrosión del cobre, estos resultados muestran que las disoluciones que contienen iones ClO_4^- producen la ruptura de la capa pasiva que se forma en presencia de BTA sobre el cobre, a todos los valores de pH siempre que se supere el valor de E_b .

6.3.2.2 Interpretación de los transitorios de corriente anódica obtenidos en presencia de BTA

El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente permite estudiar los mecanismos posibles relacionados con la iniciación del picado del cobre en disoluciones que contienen BTA como inhibidor. Con este propósito se puede aplicar al inicio del picado del cobre en estos medios, el mismo formalismo de nucleación y crecimiento discutido anteriormente.

Las microfotografías SEM justifican en este caso, que se intente adscribir la densidad aparente de corriente a la nucleación instantánea y crecimiento tridimensional de picaduras cónicas bajo control por transferencia de carga, como da la ecuación (6.5). Este modelo parece ser útil cuando el potencial aplicado es suficientemente mayor que E_b . Resulta interesante observar que cuando P_3 tiende a cero, también $P_3 \cdot t^2$ tiende a cero, entonces $\exp(-P_3 \cdot t^2)$ se puede aproximar a $(1 - P_3 \cdot t^2)$ y la ecuación (6.5) se convierte en una relación lineal simple entre j_c y t^2 :

$$j_c \cong P_2 P_3 t^2 \quad (6.13)$$

Por aplicación de este modelo, se pueden reproducir satisfactoriamente todos los transitorios de corriente que se muestran en las figuras 6.8-6.10 con el conjunto de parámetros que se muestran en la Tabla 6.3.

La comparación de estos resultados con algunos comentados previamente para disoluciones conteniendo ClO_4^- sin BTA a diferentes pH indica que las primeras etapas del picado del cobre en disoluciones de ClO_4^- pueden describirse por un mecanismo común independientemente de la presencia de BTA como inhibidor. Sin embargo, en los últimos casos, los procesos de nucleación y crecimiento conducentes a picaduras cristalográficas están bajo control por activación aunque el valor de P_3 sea considerablemente menor que el encontrado para disoluciones de ClO_4^- sin BTA. Este hecho indica que la ecuación (6.13) pueda ser utilizada en el último caso como una expresión linealizada de I frente a t^2 [151]. La disminución de P_3 puede ser asociada a una disminución de N_0 debido a la presencia de BTA. Como se concluye de los resultados de voltametría y SEM a $\text{pH} > 7$, se puede asignar la precipitación de CuBTA a las regiones fuera de los dominios de picado.

TABLA 6.3 Conjunto de parámetros utilizados para ajustar las curvas de los transitorios de corriente que se muestran en las figuras 6.8, 6.9 y 6.10 con la ecuación (6.5).

pH	E_s (V)	10⁴ P₂ (A cm ⁻²)	P₃ (s ⁻²)
7.0	0.20	2.8	4.7 10 ⁻⁵
7.0	0.23	0.8	5.2 10 ⁻⁴
7.0	0.28	14.0	1.3 10 ⁻³
9.0	0.12	2.1	7.0 10 ⁻⁵
9.0	0.18	3.5	9.4 10 ⁻⁴
9.0	0.24	125	3.1 10 ⁻⁴
11.0	0.20	131	1.8 10 ⁻⁴
11.0	0.25	133	2.2 10 ⁻⁴
11.0	0.30	326	1.0 10 ⁻³

6.3.3 Distribución espacial de las picaduras

El análisis estadístico de la distribución espacial de las picaduras formadas sobre la superficie del cobre, proporciona información sobre la posible aleatoriedad en la localización de la nucleación de las picaduras sobre la superficie objeto de corrosión [168].

Suponiendo que las picaduras estén distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de cobre, la probabilidad (P_m) de que se produzcan m picaduras sobre un elemento de superficie arbitrario de tamaño (s) viene dado por la siguiente expresión de la ecuación de Poisson [168]:

$$P_m = N^m \exp(-N) / m! \quad (6.14)$$

donde N es el número aproximado de picaduras del área s . En este caso, el valor de P_m

puede calcularse de los resultados experimentales dividiendo el número de elementos de superficie que contienen m picaduras por el número total de elementos de superficie localizados aleatoriamente sobre la superficie de la probeta. Los puntos de la figura 6.16 representan las probabilidades experimentales, P_m , obtenidas tanto en ausencia como en presencia de BTA, y las líneas simbolizan las correspondientes distribuciones teóricas que resultan de la resolución de la ecuación (6.14) con $N = 1.60$, número que representa el promedio de picaduras encontradas experimentalmente en un elemento de superficie $s = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$.

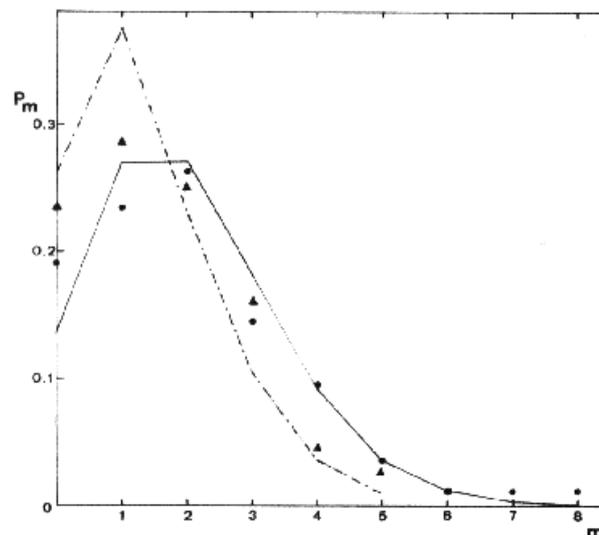


Figura 8.16 Representación de P_m frente a m , para una disolución 0.1 M de NaClO_4 (●,—) y para una disolución 1 M de NaClO_4 + 1 mM de BTA (▲,—). Los símbolos representan las probabilidades experimentales y las líneas la distribución de probabilidades teóricas que resultan de aplicar la ecuación (6.14).

En general, la concordancia razonable encontrada entre la teoría y los resultados experimentales sugiere que la suposición de una distribución aleatoria de las picaduras es correcta en nuestro sistema experimental. Esto implica que no hay una influencia marcada de una picadura sobre la nucleación y el crecimiento de las demás. Parecería razonable suponer que la distribución espacial de las picaduras refleje la localización de las micropicaduras iniciales formadas durante el electropulido. Estas micropicaduras iniciales podrían actuar como sitios preferentes para la nucleación instantánea de

picaduras. Dicha suposición se basa en el hecho de que la densidad de picaduras en disoluciones que contienen NaClO_4 es del orden de 10^5 cm^{-2} que está muy próxima a la densidad de micropicaduras que se observan en las microfotografías SEM de los blancos. Las mismas conclusiones se derivan de los resultados obtenidos en las disoluciones que contienen BTA.

7. TIOUREA

7.1 INTRODUCCION

Otra sustancia de gran interés en las aplicaciones electroquímicas del cobre es la tiourea (TU). Se utiliza ampliamente en las celdas de refinado electrolítico del cobre [169-172], aunque también se ha investigado su uso como inhibidor de la corrosión del cobre [173]. La TU interacciona con la superficie del cobre en una amplia región de potenciales y forma complejos con las especies solubles de Cu(I) [174-176]. Incluso se ha descrito que en estos medios las especies de Cu(II) son reducidas por la TU mediante un proceso en fase homogénea. Sin embargo, hemos considerado interesante estudiar la influencia de la tiourea en disolución sobre el comportamiento electroquímico global del cobre ya que no existe material bibliográfico disponible al respecto.

Este capítulo se refiere al comportamiento del cobre en disoluciones de perclorato sódico moderadamente alcalinas que contienen TU a diferentes valores de pH, con la intención de determinar la estructura de las películas anódicas formadas sobre su superficie así como el inicio de su corrosión por picado.

7.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.2.1 Potenciales de ruptura

Las curvas de polarización potenciodinámicas se realizaron en las condiciones descritas en el apartado 2.1.1 de esta Tesis, registrándose a 0.001 V s^{-1} en NaClO_4 1 M (figura 7.1) y en NaClO_4 1M + TU 1 mM (figura 7.2), a valores de pH establecidos entre 6 y 11. Se utilizó una disolución base de NaClO_4 1M + TU 1 mM, cuyo pH fue modificado con pequeñas adiciones de NaOH 0.1 M con el fin de ajustarlo a los valores de pH requeridos.

En todas las curvas de polarización registradas entre -0.8 V y 0.3 V aparecen dos regiones de potencial claramente diferenciadas, que denominamos región I y región II. El barrido hacia potenciales positivos muestra una pequeña densidad de corriente aparente de pasividad (j_{pas}) en la región I, pero cuando el potencial excede de un cierto valor crítico de potencial (E_b), se produce un aumento abrupto de la corriente anódica debido al inicio de la corrosión localizada del cobre correspondiendo esta zona de la

curva a la región II de potenciales. El valor de E_b se considera como el potencial de ruptura del cobre en la disolución agresiva. A velocidades de barrido de potencial bajas, la corriente de carga correspondiente a la formación de la capa pasiva cambia de acuerdo con la composición del medio agresivo, es decir, en presencia o en ausencia de TU, y con los valores de pH. La región II se extiende a potenciales más negativos en el barrido inverso apareciendo el bucle de histéresis típico de la corrosión por picado y el punto de intersección de ambos trazos define el potencial de repasivación (E_r), encontrándose siempre que $E_r < E_b$.

La posible capacidad de la TU para hacer disminuir la velocidad de corrosión del cobre y promover su respuesta de pasividad, puede analizarse a través de la comparación directa entre las curvas de polarización del cobre en disoluciones que contienen TU con las de los blancos (figuras 7.1-7.2).

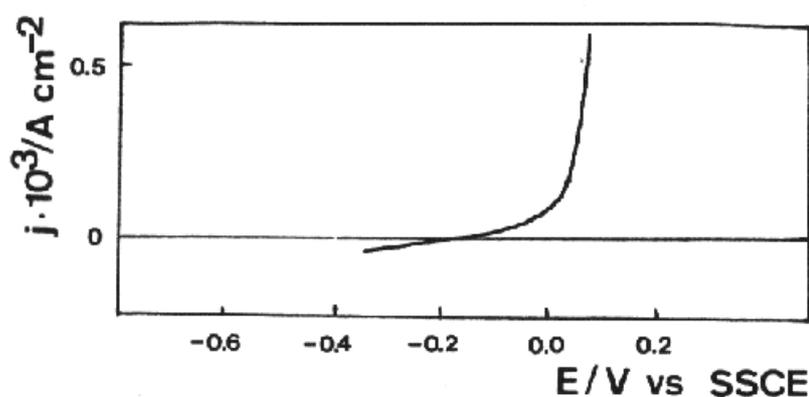


Figura 7.1 Curva de polarización de un electrodo de Cu recocido y electropulido en NaClO_4 1 M a pH 6.6 registrado a 0.001 V s^{-1} .

La TU parece favorecer la protección del cobre cuando el pH se mantiene más ácido, pues los mejores resultados se encuentran en disoluciones casi neutras. Los valores de E_b se desplazan negativamente cuando el pH de la disolución aumenta, ajustándose a una relación lineal entre E_b y el pH (figura 7.3), con una pendiente cercana a $-0.012 \text{ V/unidad de pH}$. Este comportamiento está en contraposición con el encontrado para las disoluciones blancas, en cuyo caso los valores de E_b se desplazan positivamente cuando el pH de la disolución aumenta, conforme a una relación lineal de E_b con el pH, de pendiente de $0.025 \text{ V/unidad de pH}$. Según esto, la presencia de la

TU inhibe la corrosión del cobre hasta un pH próximo a 9, mientras que a valores de pH más altos la corrosión del cobre está favorecida por la presencia de TU.

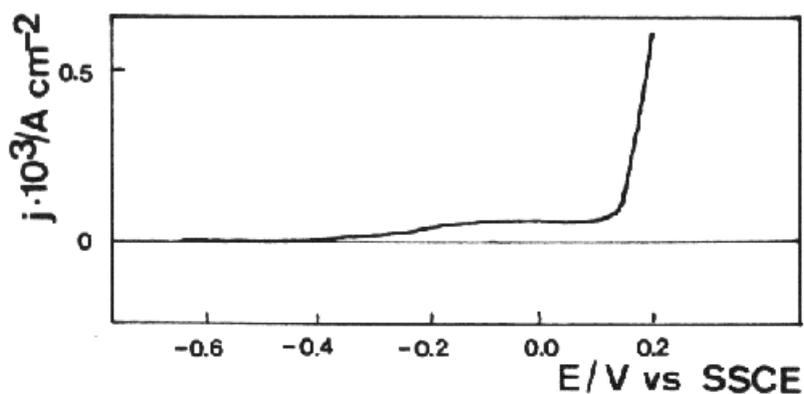


Figura 7.2 Curva de polarización de un electrodo de Cu recocido y electropulido en NaClO_4 1M + TU 1mM a pH 6.6 registrado a 0.001 V s^{-1} .

Por otro lado, la comparación de los barridos inversos de potencial muestra dependencias similares con el pH, para todos los procesos de repasivación analizados, tanto en presencia como en ausencia de TU.

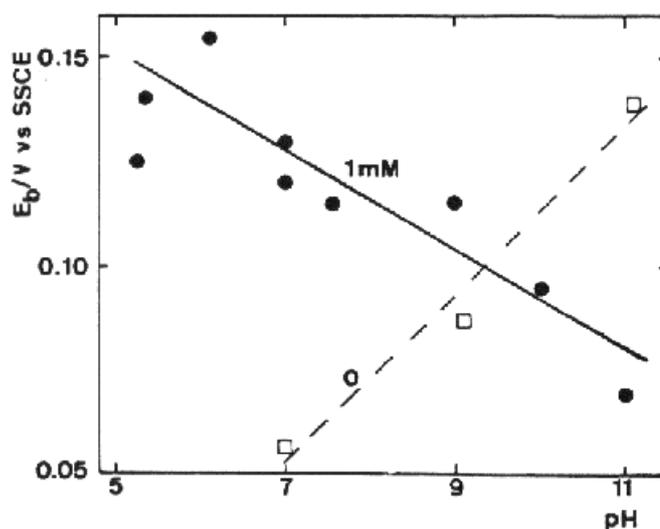


Figura 7.3 Dependencia de E_b con el pH en:
 (□) NaClO_4 1 M
 (●) NaClO_4 1 M + TU 1 mM

7.2.2 Ciclovoltametría

7.2.2.1 Aspectos generales

En disoluciones de NaClO_4 que contienen TU, el primer barrido de potencial realizado a 0.01 V s^{-1} entre $E_{s,c} = -0.70 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.30 \text{ V}$ muestra un pico ancho de corriente anódica a $E > -0.40 \text{ V}$. A potenciales más positivos que 0.00 V se inicia la corrosión localizada ya que se supera el valor de E_b en todas las disoluciones ensayadas (figura 7.4). Además cuando se registra el barrido inverso de potencial aparece un bucle de histéresis.

En la región I del voltagrama, se observan contribuciones de corriente catódica que están relacionadas con la reducción de distintas especies solubles de cobre. En principio, el comportamiento voltamétrico del cobre en estas disoluciones es muy semejante al encontrado previamente en las disoluciones de NaClO_4 y en las que contienen BTA [177], reproduciéndose la ruptura de la capa pasiva y el inicio de la corrosión por picado. Sin embargo la magnitud de las contribuciones de corriente catódica depende fuertemente de la composición del medio agresivo, tanto del pH como de la presencia o la ausencia de TU. De esta forma, el comportamiento voltamétrico del cobre en la región I se puede asociar a la formación de una película anódica sobre la superficie del metal, mientras que la región II estaría relacionada con la disolución del cobre.

Durante el barrido de potencial en sentido inverso, aparecen dos picos de corriente catódica, el pico I_c semejante al que aparece en medio NaClO_4 y otro pico (pico II_c) que se localiza a -0.45 V . El pico I_c puede asignarse a la reducción de especies de Cu(II) del seno de la disolución. Por otra parte, el pico II_c localizado a potenciales siempre más negativos que -0.35 V , puede relacionarse con la reducción de un complejo Cu(I)-TU que se forma durante el proceso precedente de reducción, dando lugar a $\text{Cu} + \text{TU}$ sobre la superficie del cobre.

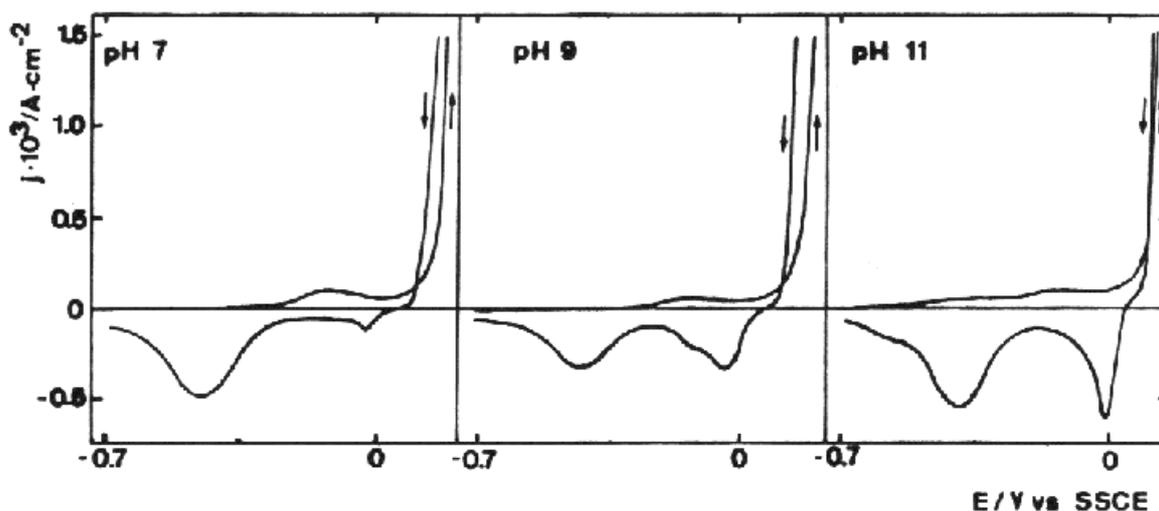


Figura 7.4 Primer voltograma de un electrodo de Cu registrado a 0.01 V s^{-1} en NaClO_4 1 M + TU 1 mM a pH 7, 9 y 11. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial

Los voltogramas registrados en la región I muestran más claramente los procesos relacionados con la formación de la película pasiva sobre la superficie de cobre. El experimento se inicia aplicando una rampa cíclica de potencial al electrodo de cobre a 0.01 V s^{-1} entre $E_{s,c} = -0.70 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.00 \text{ V}$, hasta que se obtiene un voltograma estable y reproducible. Durante este proceso, los distintos picos y la pendiente del voltograma varían de acuerdo con los cambios que se producen sobre la superficie del electrodo (figura 7.5). Como resultado de estos cambios, el pico I_a que aparece inicialmente a -0.25 V se sustituye gradualmente por un pico anódico ancho que se sitúa a -0.27 V , similar al encontrado en disoluciones base de NaClO_4 . Un efecto parecido se observa en el barrido hacia potenciales negativos en el que el proceso de estabilización da como resultado la desaparición del pico I_c a -0.55 V , la aparición de un pico catódico a -0.30 V y una corriente catódica constante por encima de $E_{s,c}$.

Variando los valores de $E_{s,a}$ en el voltograma después de su estabilización (figura 7.6), se confirma la conjugación de los picos II_a y II_c , así como la existencia de una corriente catódica límite en el barrido inverso para $E < -0.40 \text{ V}$, incluso en el caso de que $E_{s,a}$ se corte al inicio del pico II_a .

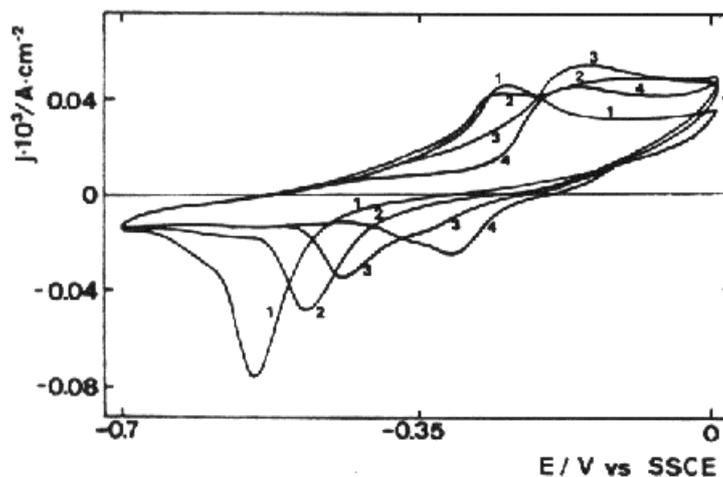


Figura 7.5 Evolución del ciclovoltagrama realizado sobre Cu en medio NaClO_4 1 M + TU 1 mM a pH 11 entre $E_{s,c} = -0.70$ V y $E_{s,a} = 0.00$ V. $v = 0.01$ V s^{-1} .
 (1) a (3) indican los tres primeros ciclos.
 (4) registro tomado 1 h después del comienzo del ciclado.

Se realizó además una serie de voltagramas a pH 5.6 con rotación del electrodo, para comprobar su influencia sobre el voltagrama estabilizado. En este caso, se desplazó negativamente $E_{s,c}$ hasta alcanzar la región de desprendimiento del hidrógeno para esta disolución, y $E_{s,a}$ se fijó a un potencial positivo respecto de E_b para la disolución. De esta forma, se registró el voltagrama a 0.1 V s^{-1} desde -1.50 V hasta 0.15 V (figura 7.7). Para la disolución estática, el proceso de estabilización resulta similar al descrito previamente para la disolución a pH 11 (figura 7.5), aún cuando el primer ciclo muestra una nueva contribución catódica III_c a -1.1 V que también disminuye con el tiempo de ciclado de forma similar al pico I_a . Si la estabilización se realiza en condiciones de rotación del electrodo de trabajo, aparece una plataforma de corriente anódica que cubre el intervalo de potencial del pico II_a . En el barrido inverso se observa una corriente anódica hasta que se alcanza el potencial de cruce a -0.20 V, convirtiéndose entonces en una línea base catódica en la que no aparece ningún pico (figura 7.8). Estos resultados demuestran que debido a la presencia de la tiourea el aumento en la corriente anódica producido por la agitación va acompañado de una intensificación de la electrodisolución del metal, ya que la película anódica resulta completamente desplazada en el proceso. Así se puede concluir que la formación de la película anódica está acompañada de la formación de especies solubles de cobre y que la unión de la película a la superficie metálica es particularmente débil.

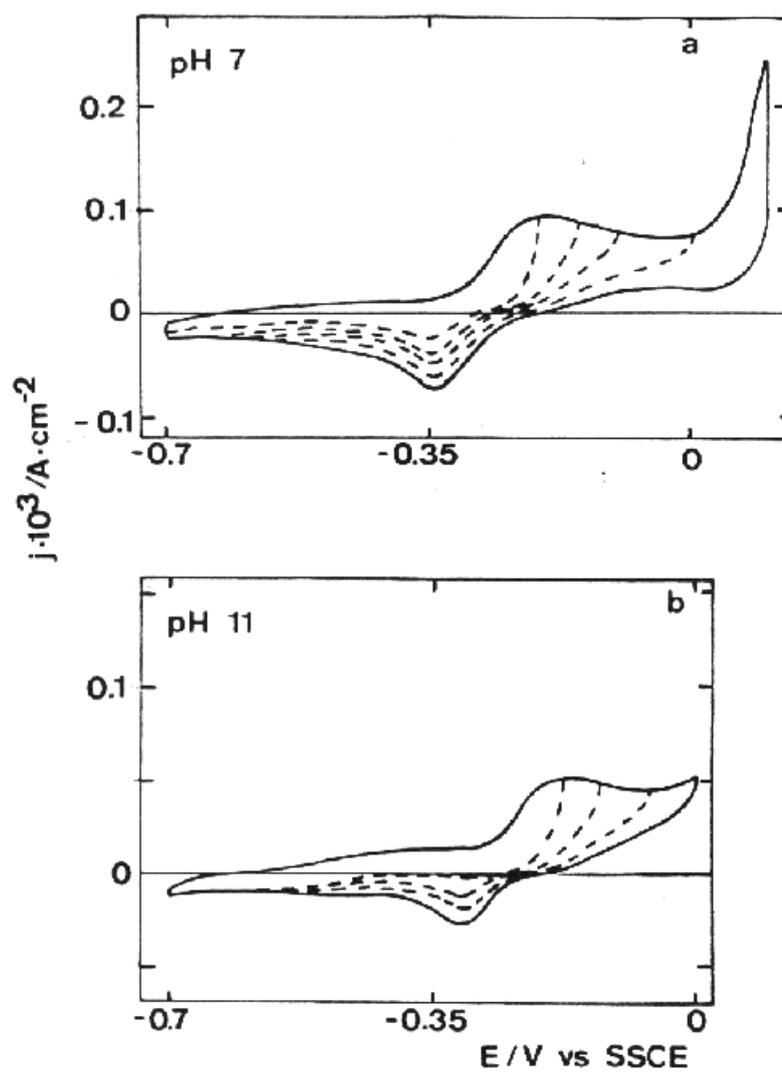


Figura 7.6 Ciclovoltogramas estabilizados de electrodos de Cu en NaClO_4 1 M + TU 1 mM a $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$. Las líneas punteadas indican los registros obtenidos a distintos $E_{s,a}$.
(a) pH 7
(b) pH 11

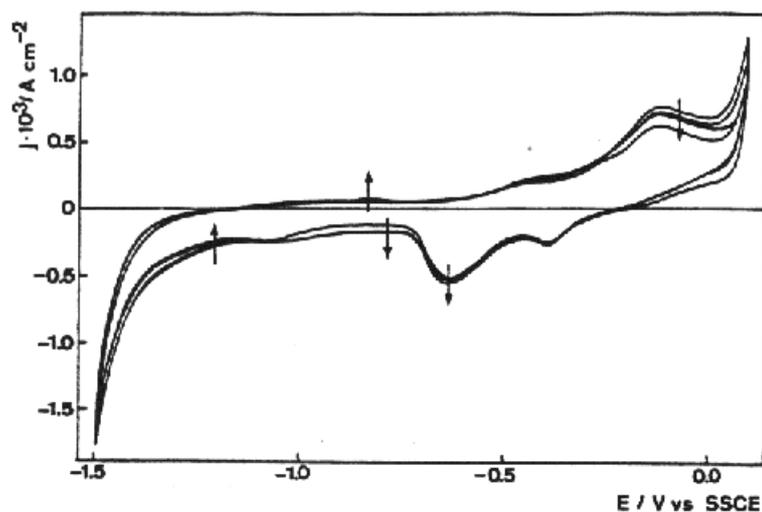


Figura 7.7 Estabilización del ciclovoltagrama de electrodos de Cu en NaClO_4 1 M + TU 1 mM. Condiciones de operación: pH 6.2, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, $\omega = 0 \text{ rpm}$, $E_{s,c} = -1.50 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.15 \text{ V}$.

Las flechas indican la tendencia en la variación del voltagrama durante el ciclado de potencial.

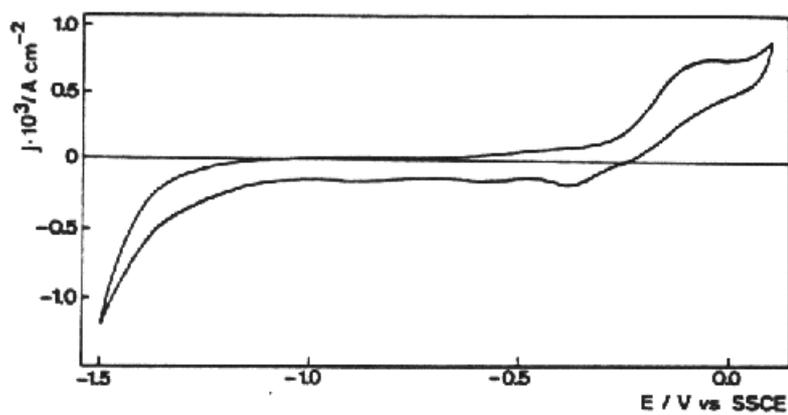


Figura 7.8 Voltagrama estabilizado de electrodos de Cu en NaClO_4 1 M + TU 1 mM. Condiciones de operación: pH 6.2, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, $\omega = 200 \text{ rpm}$, $E_{s,c} = -1.50 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.15 \text{ V}$.

7.2.2.2 Influencia de la tiourea sobre el comportamiento del cobre en tampón borato

Los voltagramas de probetas de cobre en tampón borato registradas a 0.01 V s^{-1} en el intervalo de potencial comprendido entre -0.80 V y 0.80 V muestran un pico anódico ancho que contiene los picos I_a' y II_a' , el cual está seguido por otro pico ancho III_a' (figura 7.9) [138]. En el barrido inverso se observan los picos II_c' y I_c' .

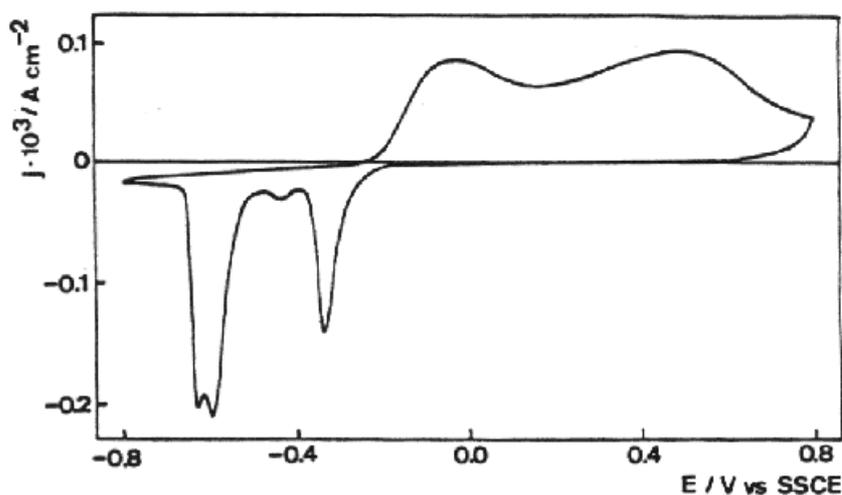


Figura 7.9 Voltagrama estabilizado de electrodo de Cu en tampón borato registrado a $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -0.80 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.80 \text{ V}$

Análogamente se registraron voltagramas en tampón borato conteniendo TU 1 mM. Los voltagramas muestran un perfil bastante distinto desde el primer ciclo, y además varían mucho durante el proceso de ciclado (figura 7.10). Más aún, la forma de los voltagramas depende del tiempo transcurrido entre el instante en que el electrodo entró en contacto con la disolución electrolítica y aquel en que se realizó el registro. Por ello puede considerarse que la tiourea afecta al comportamiento electroquímico de los electrodos de cobre a potenciales tan negativos como -0.80 V .

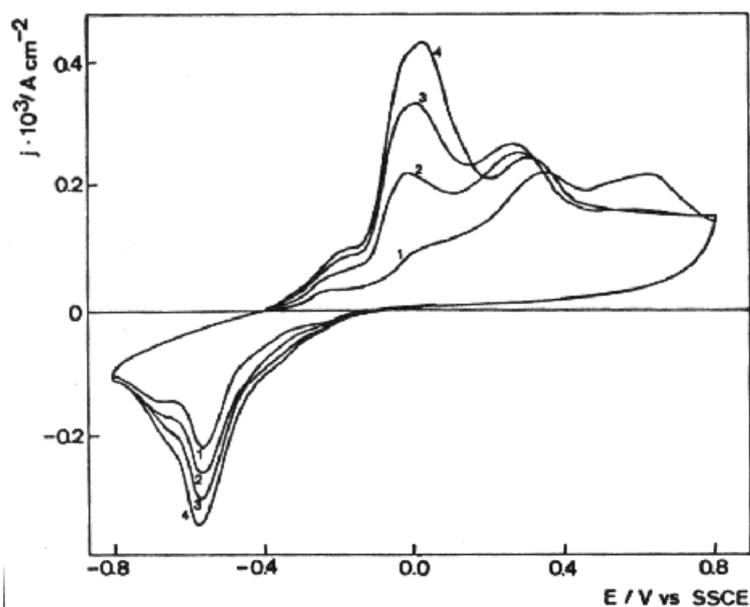


Figura 7.10 Estabilización del ciclovoltagrama de Cu en tampón borato + TU 1 mM registrado a $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -0.80 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0.80 \text{ V}$. Los dígitos indican la secuencia de barridos.

Es bien conocido que algunas sustancias orgánicas se adsorben sobre cobre a potenciales bastante negativos [178], antes de que se inicie su oxidación. Por ello se llevó a cabo otra serie de experimentos voltamétricos realizados a velocidades superiores ($v = 0.20 \text{ V s}^{-1}$) en la que se desplazaron negativamente los valores de los potenciales límite $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ con objeto de investigar la posible adsorción de la tiourea en este medio. Así se obtuvo el voltagrama que se muestra en la figura 7.11 en la que se observa una onda voltamétrica que puede atribuirse a la adsorción de esta sustancia sobre la superficie del electrodo. Este hecho es una prueba evidente de que la adsorción de la tiourea tiene lugar a potenciales negativos respecto a la región de potenciales en los que se forma la monocapa de óxido cuproso [138], por lo que la capa pasiva se construye ahora sobre una capa de tiourea adsorbida.

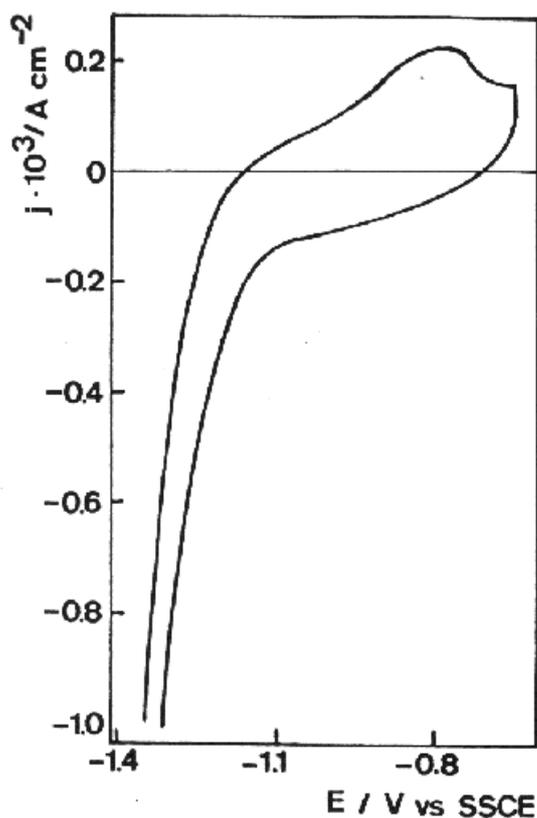


Figura 7.11 Voltograma estabilizado de electrodo de Cu en tampón borato + TU 1 mM registrado a $v = 0.20 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1.30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = -0.60 \text{ V}$.

7.2.3 Transitorios potencioestáticos de corriente anódica

Los transitorios potencioestáticos de corriente correspondientes a diferentes potenciales E_s , se obtuvieron según un procedimiento en dos etapas. En primer lugar el electrodo de cobre se mantuvo a $E_c = -0.70 \text{ V}$ durante $t_c = 3 \text{ min}$, para tener la seguridad de la completa reducción de la superficie de cobre, a continuación se llevó al potencial E_k durante $t_k = 100 \text{ s}$, para formar la capa pasiva anódica, y finalmente el potencial se fijó a E_s para registrar el correspondiente transitorio de corriente anódica. El valor de E_k se tomó como -0.40 V ó 0.00 V dependiendo del tipo de proceso a estudiar, fijándose el valor relativo de E_s con respecto a E_b . Cuando $E_s < E_b$, se estudia el proceso de formación de la película anódica, por lo que E_s se situó entre -0.30 V y -0.10 V . Como ejemplo se muestran en la figura 7.12 los transitorios de corriente anódica obtenidos a pH 9, que muestran una gran corriente inicial que disminuye lentamente hasta alcanzar un valor de corriente prácticamente constante.

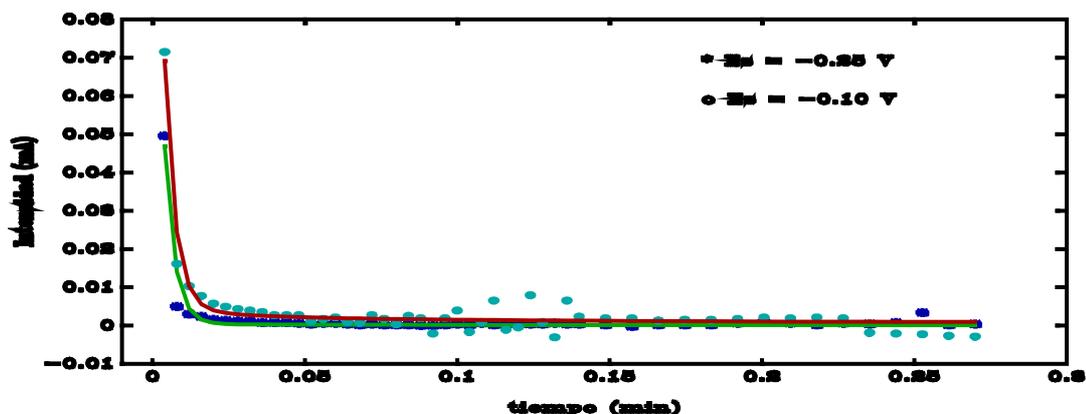


Figura 7.12 Transitorios potenciostáticos de corriente anódica para electrodos de Cu en NaClO_4 1 M + TU 1 mM registrados en la región I de potencial a pH 9. El trazo continuo corresponde a la función calculada teóricamente a partir de las ecuaciones (7.1) a (7.6) y los puntos al registro experimental.

Análogamente, al situar $E_s > E_b$, se puede estudiar el inicio de la formación y el crecimiento de las picaduras sobre la superficie de cobre. En este caso los valores tomados para E_s se fijaron en el intervalo de potencial entre 0.10 V y 0.30 V. Los transitorios de corriente típicos para pH 9 y 11 se muestran en la figura 7.13. En todos los casos la corriente aumenta uniformemente, la pendiente inicial de los transitorios aumenta con E_s y para los valores más positivos de E_s tienden a dar una plataforma de corriente.

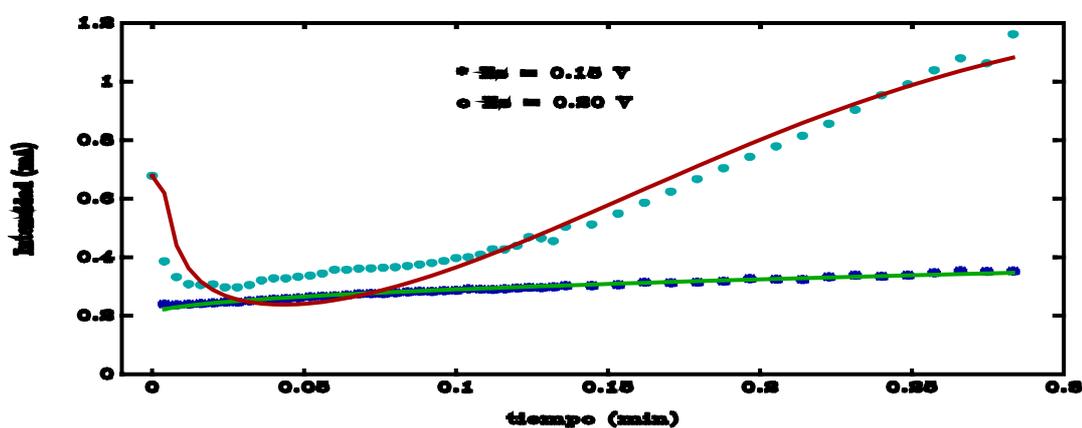


Figura 7.13 Transitorios potenciostáticos de corriente anódica para electrodos de Cu en NaClO_4 1 M + TU 1 mM registrados en la región II de potencial, a pH 9. El trazo continuo corresponde a la función calculada teóricamente a partir de las

ecuaciones (7.8) a (7.14) y los puntos al registro experimental.

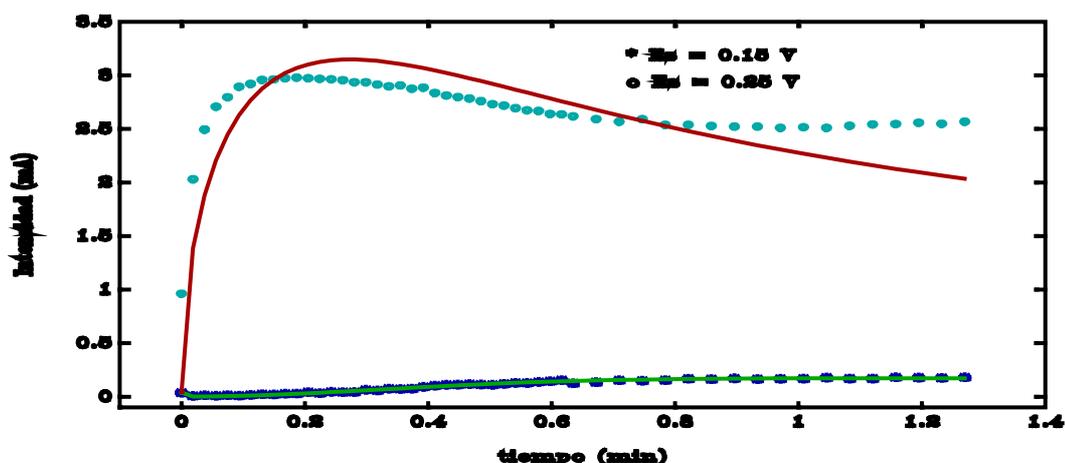


Figura 7.14 Transitorios potencioestáticos de corriente anódica para electrodos de Cu en NaClO_4 1 M + TU 1 mM registrados en la región II de potencial, a pH 9. El trazo continuo corresponde a la función calculada teóricamente a partir de las ecuaciones (7.8) a (7.14) y los puntos al registro experimental.

7.2.4 Microfotografías SEM

Las microfotografías SEM de electrodos de cobre anodizados en NaClO_4 1 M + TU 1 mM, a valores de potencial más negativos que E_b (figura 7.15), muestran la existencia de una película sobre la superficie que se encuentra sobre los granos redondeados de cobre característicos del procedimiento de electropulido [107]. Esta película cubre parcialmente las áreas desnudas de los granos de cobre a los valores de pH más bajos, mientras que llega a ser más heterogénea y porosa a pH 11.

Por otra parte, las microfotografías SEM de los electrodos de cobre anodizados a $E_s > E_b$, muestran dominios con ataque generalizado (figura 7.16), comprobándose en estas condiciones la debilidad de la película protectora formada en este medio. Las picaduras están distribuidas aleatoriamente sobre la superficie y se pueden observar tanto con forma hemisférica como poliédrica.

Cuando se realiza una anodización prolongada de los electrodos de cobre a potenciales más positivos que E_b , como es el caso de los electrodos empleados para la obtención de curvas de polarización potenciodinámicas, se observan situaciones aún más extremas.

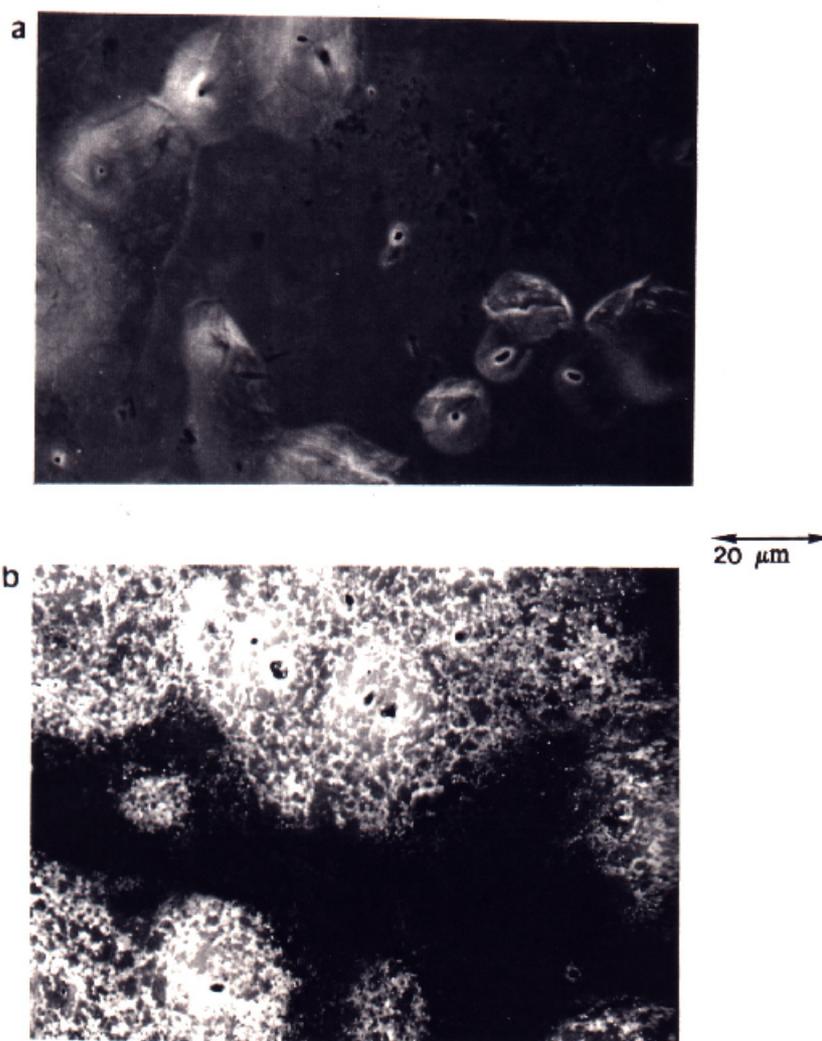


Figura 7.15 Microfotografías SEM de electrodos de Cu anodizados en NaClO_4 1 M + TU 1 mM a $E_s < E_b$.

Comparando las imágenes SEM de los electrodos anodizados a los diferentes pH ensayados (figura 7.17), se puede considerar que la destrucción de las capas anódicas se lleva a cabo mediante el desarrollo de picaduras a los pH inferiores. A los pH más altos la película se desprende de la superficie metálica con lo que se establece el contacto de ésta sin protección alguna con la disolución del electrolito, exhibiendo el metal una corrosión generalizada. A un valor de pH intermedio de 9.5, se puede observar un ataque generalizado de la película anódica que aparece gravemente dañada.

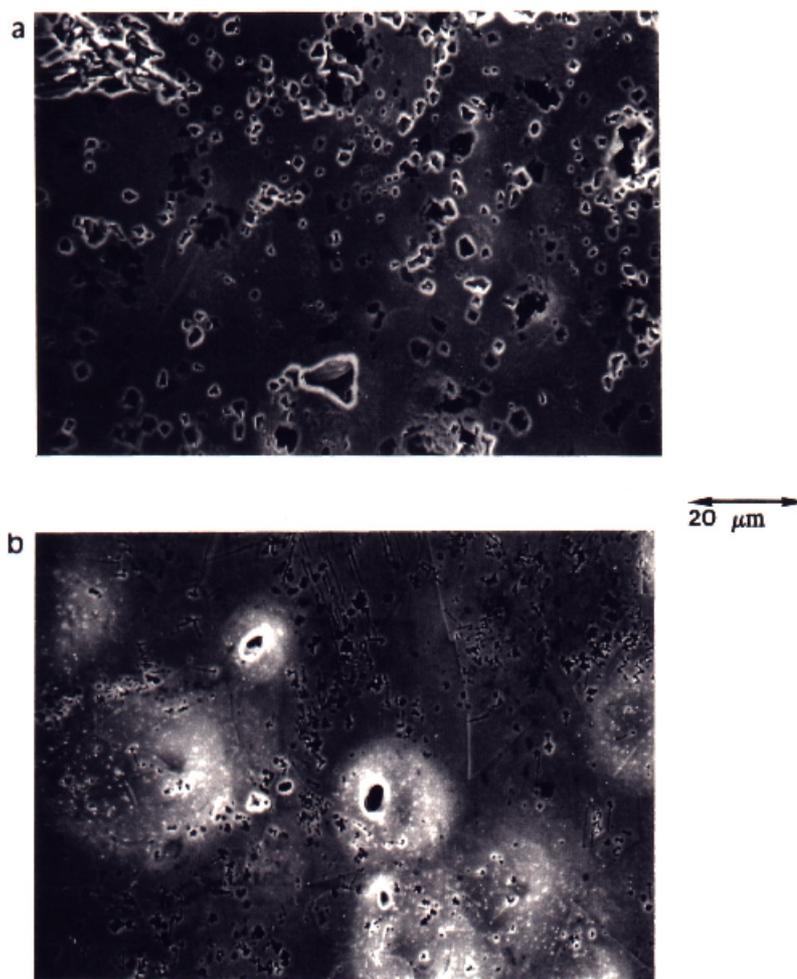


Figura 7.16 Microfotografías SEM de electrodos de Cu anodizados en NaClO_4 1 M + TU 1 mM a $E_s > E_b$.

7.3 DISCUSION

Los voltagramas del cobre en disoluciones que contienen iones perclorato y TU contienen la respuesta de pasividad del cobre y la corrosión por picado del metal base causada por los iones perclorato. Para barridos realizados a potenciales negativos con respecto a E_b , el proceso que tiene lugar de forma predominante es la producción de una película anódica, pero si el potencial se hace más positivo que E_b se provoca la rotura de dicha película.

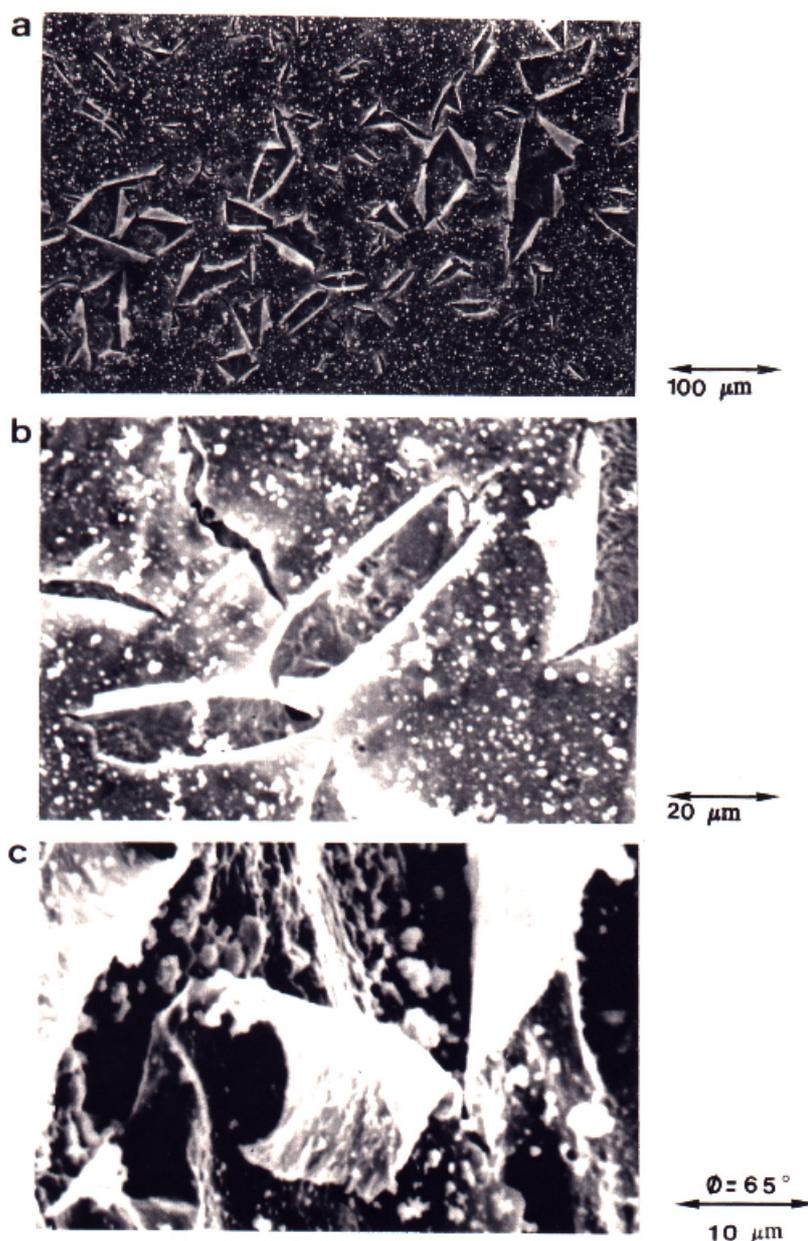


Figura 7.17 Microfotografías SEM de electrodos de Cu anodizados durante tiempos prolongados en NaClO_4 1 M + TU 1 mM a $E_s > E_b$.

Los experimentos llevados a cabo bajo condiciones de rotación del electrodo de trabajo, establecen claramente que la disolución del metal se produce tanto en la región I de potencial como en la II.

Los transitorios potencioestáticos de corriente registrados en ambas regiones voltamétricas concuerdan con los datos previamente comentados en el capítulo 6 y ofrecen la posibilidad de entender algunos aspectos mecanísticos del proceso global.

7.3.1 Análisis de los transitorios de corriente obtenidos en la región I

Para $E_s < E_b$, los transitorios de corriente pueden ser descritos, despreciando la contribución de la carga de la doble capa, por una función decreciente que incluye dos componentes, una para el crecimiento de la capa anódica y otra para la disolución del cobre a través de la capa pasiva [110]. Por ello, la densidad de corriente anódica instantánea global (j_t) puede expresarse como la suma de la densidad de corriente aparente relacionada con el crecimiento de la capa pasiva (j_p), y de la densidad de corriente relacionada con la corrosión del cobre a través de la capa pasiva (j_c):

$$j_t = j_p + j_c \quad (7.1)$$

Podemos suponer en primer lugar que j_p esté asociada a un proceso controlado por difusión. Así el mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene para el modelo de nucleación instantánea y crecimiento bidimensional circular bajo control difusivo [136]. En este caso el valor instantáneo de j_p viene dado por:

$$j_p = P_1 \exp(-P_2 t) \quad (7.2)$$

donde

$$P_1 = q \pi K_e N_0 D \quad (7.3)$$

$$P_2 = \pi K_e N_0 D \quad (7.4)$$

siendo D el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes en la capa pasiva en crecimiento, q la densidad de carga aparente para el crecimiento de la capa pasiva, K_e la constante de proporcionalidad y N_0 el número de centros disponibles para la nucleación.

Por otro lado, la disolución del metal base puede modelarse de forma sencilla como la difusión de los cationes cobre desde la superficie metálica hasta el seno de la

disolución a través de la capa pasiva. Suponiendo una difusión lineal a través de la capa pasiva, se puede escribir [7.30]:

$$j_d = P_3 t^{-1/2} \quad (7.5)$$

con

$$P_3 = z F D^{1/2} \Delta c \pi^{-1/2} \quad (7.6)$$

donde Δc es el gradiente de concentración del catión a ambos lados de la capa pasiva. El término j_d puede relacionarse específicamente con el crecimiento de la parte más externa de la capa anódica durante la corrosión. La velocidad de acumulación de la porción más externa de la capa anódica, depende del producto de solubilidad de los óxidos e hidróxidos de cobre formados a los distintos pH y de la velocidad de difusión de las especies solubles hacia el seno de la disolución.

Utilizando las ecuaciones (7.1)-(7.6) se pueden reproducir los transitorios de corriente registrados en las distintas etapas de la disolución y pasivación del cobre, a valores de pH entre 7 y 11 (figura 7.12), con el conjunto de parámetros recogidos en la tabla 7.1.

7.3.2 Análisis de los transitorios de corriente registrados en la región II

Los transitorios obtenidos en la región II de potencial, es decir cuando $E_s > E_b$, muestran un crecimiento monótono de la densidad de corriente a pH 9 y 11, que se relaciona con el inicio del picado del cobre en las disoluciones que contienen tiourea. Esto mismo puede concluirse por observación de las microfotografías SEM de electrodos de cobre anodizados en ella.

TABLA 7.1 Conjunto de parámetros utilizados para ajustar las curvas de los transitorios de corriente que se muestran en la figura 7.12 utilizando las ecuaciones (7.1) a (7.6).

pH	E_s (V)	10³P₁ (A cm ⁻²)	P₂ (s ⁻¹)	q (μC cm ⁻²)	10⁴P₃ (A s ^{1/2} cm ⁻²)
7	-0.30	12.65	1054.7	12.0	0.153
	-0.20	0.29	159.8	1.8	0.375
	-0.15	23.50	1105.1	21.3	0.389
	0.00	13.29	996.2	13.4	0.514
9	-0.30	2.04	397.3	5.1	0.137
	-0.25	3.08	307.4	10.0	0.020
	-0.20	29.00	326.4	88.7	0.118
	-0.10	3.90	293.6	13.3	0.098
11	-0.40	68.15	378.3	179.8	1.283
	-0.30	46.02	340.5	134.9	2.264
	-0.20	15.75	176.7	89.0	3.868
	-0.05	48.85	338.7	144.0	4.962

* $q = P_1/P_2$

Por el contrario a pH 7 la respuesta de corriente es mucho más complicada por producirse también la corrosión generalizada. En este último caso el sistema resulta demasiado complejo para ser analizado en términos de un formalismo de nucleación y crecimiento, por lo que no se considerará a partir de ahora.

Los transitorios de corriente obtenidos en el intervalo $9 \leq \text{pH} \leq 11$ pueden describirse a través de un modelo que contenga dos contribuciones: la densidad de corriente relacionada con la disolución del metal base a través de la capa pasiva (j_d) y la

relativa al proceso de picado (j_c). En este modelo puede despreciarse la contribución debida al crecimiento de la capa pasiva (j_p), dado que los electrodos se pasivaron durante 100 s a 0.0 V con anterioridad a la aplicación del potencial en E_s . De esta forma la corriente asociada con el inicio del picado del cobre en disoluciones que contienen TU viene dada por:

$$j_t = j_d + j_c \quad (7.7)$$

El proceso de electrodisolución del metal base puede considerarse como la disolución de núcleos tridimensionales bajo control difusivo [55]:

$$j_d = \frac{P_4}{\sqrt{t}} [1 - \exp(-P_5 t)] \quad (7.8)$$

con

$$P_4 = z F D^{1/2} C' \pi^{-1/2} \quad (7.9)$$

$$P_5 = \pi K D' N_{os} \quad (7.10)$$

$$K = (8 \pi M c')^{1/2} \rho^{-1/2} \quad (7.11)$$

donde D' es el coeficiente de difusión de los iones cobre en el electrolito, N_{os} representa el número de lugares disponibles para el crecimiento de picaduras controladas por difusión, y c' es la concentración de iones cobre en la interfase sal/disolución.

Por otra parte, la contribución j_c puede asignarse a la nucleación instantánea y crecimiento cónico tridimensional de picaduras bajo control por transferencia de carga [166]:

$$j_c = P_6 [1 - \exp(-P_7 t)] \quad (7.12)$$

donde N_o es el número de sitios disponibles para la nucleación de las picaduras, M y ρ son el peso atómico y la densidad del cobre respectivamente, mientras que k_{\parallel} y k_{\perp} son

$$P_6 = z F k_{\perp} \quad (7.13)$$

$$P_7 = \pi M^2 N_o k_{\perp}^2 \rho^{-2} \quad (7.14)$$

las constantes de velocidad aparente para el crecimiento de las picaduras en las direcciones perpendicular y paralela al plano electródico.

Los transitorios de corriente presentados en la figura 7.13 pueden reproducirse mediante el uso de las ecuaciones (7.8) a (7.14) con los parámetros reproducidos en la tabla 7.2.

TABLA 7.2 Conjunto de parámetros utilizados para ajustar las curvas de los transitorios de corriente que se muestran en la figura 7.13 utilizando las ecuaciones (7.8) a (7.14).

pH	E_s (V)	$10^2 P_4$ (A s ^{1/2})	P_5 (s ⁻¹)	$10^2 P_6$ (A)	P_7 (s ⁻¹)
9	0.10	3.77 10 ⁻²	1.22 10 ⁴	1.306	8.29 10 ⁻¹
	0.15	20.00	1.99 10 ⁻¹	3.015	8.67 10 ⁵
	0.20	5.52 10 ⁻¹	4.39 10 ³	17.042	22.14
11	0.10	4.16 10 ⁻³		0.160	4.41
	0.15	2.25 10 ⁻³		2.915	4.71
	0.20	4.66 10 ⁻³		20.000	69.22
	0.25	29.81	9.01	20.377	2.44

8. EFECTO SINERGICO

8.1 INTRODUCCION

Se tienen evidencias de que es posible exaltar el comportamiento de algunos inhibidores de la corrosión del cobre, como es el caso del benzotriazol (BTA) a pH mayor que 4, mediante la adición de algunas sustancias como la benzilamina y la etanolamina [150,179,180]. La benzilamina produce un suave efecto inhibitor sobre la formación del óxido de cobre, pero induce un efecto sinérgico sobre la inhibición de la corrosión de este metal cuando acompaña al BTA en el medio. Una exaltación comparable de este efecto protector sobre la corrosión del cobre se ha observado asimismo cuando el BTA y el etilxantato de potasio (KEX) están presentes conjuntamente en disoluciones que contienen iones agresivos como Cl^- a un pH próximo a 7 [14].

La corriente residual de pasivación del cobre en una disolución 0.1 M de NaCl + 1 mM de BTA es extremadamente pequeña, y el rango de pasivación comprende desde -0.50 hasta -0.15 V *vs SSCE*. En 0.1 M NaCl + 3 mM KEX, la corriente residual aumenta ligeramente y el rango de pasividad se extiende desde -0.50 hasta 0.30 V *vs SSCE*. De estos resultados se puede esperar que la actuación del BTA como inhibidor de la corrosión del cobre en disoluciones que contienen iones Cl^- sea claramente mejorada por la adición de KEX.

El trabajo experimental al que se refiere este capítulo se ha centrado en la investigación del comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones que contienen diferentes sustancias que han sido propuestas en la literatura electroquímica como inhibidores de la corrosión del cobre en diferentes medios agresivos [14,173]: tiourea, benzotriazol y etilxantato de potasio. La comparación de sus características electroquímicas ofrece la posibilidad de analizar los efectos sinérgicos de inhibición de la corrosión del cobre que se producen cuando dos de estas sustancias están presentes en el medio agresivo simultáneamente. Esta situación se da para las mezclas BTA-KEX en medio NaCl 0.1 M, efecto que se intenta explicar sobre la base de la formación irreversible de coadsorbatos que conduzcan a la formación de una capa heterogénea de tipo polimérico, que probablemente incluye complejos de cobre e iones cloruro adsorbidos.

8.2 RESULTADOS

8.2.1 Curvas de polarización

De modo general, las curvas de polarización se pueden definir como perfiles corriente (I) - potencial (E) que se obtienen al barrer el potencial a una velocidad de barrido de 0.001 V s^{-1} , primero en la dirección positiva y seguidamente hacia potenciales negativos. Las curvas de polarización se han medido en todos los medios agresivos en estudio y en un intervalo de pH desde 6.2 hasta 11, mostrándose en las figuras 8.1 y 8.2, las obtenidas para los valores de pH entre 6.2 y 7.6. En la mayoría de los casos se encuentra que estas curvas de polarización exhiben una región de potencial de comportamiento pasivo (región I) que precede a un rápido aumento de la corriente anódica (región II), y un bucle de histéresis descrito en el sentido contrario a las agujas del reloj, que es típico de un ataque anódico localizado de la superficie metálica. Las excepciones a este comportamiento se encuentran al obtener las curvas de polarización para el cobre en los medios de NaCl 0.1 M (pH 6.3), NaClO₄ 1 M (pH 6.6) y NaCl 0.1 M + BTA 1 mM (pH 6.3), para los cuales la región pasiva no se define claramente y el bucle de histéresis no se desarrolla en la dirección inversa.

En los primeros casos, el barrido hacia potenciales positivos muestra una densidad aparente de corriente anódica en la región I, que incluye dos contribuciones de corriente, una más pequeña de formación de la capa pasiva y otra de electrodisolución de cobre, variando la magnitud relativa de estas dos corrientes de acuerdo a la composición del medio agresivo.

Por otra parte, cuando el potencial aplicado supera un cierto valor crítico de potencial (E_b), se produce un abrupto incremento en la corriente anódica. Los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos a $E > E_b$ demuestran que tiene lugar la corrosión localizada sobre la superficie del cobre. Se observa un importante aumento de la corriente anódica, que es una prueba del aumento de superficie que se produce con la corrosión por picaduras.

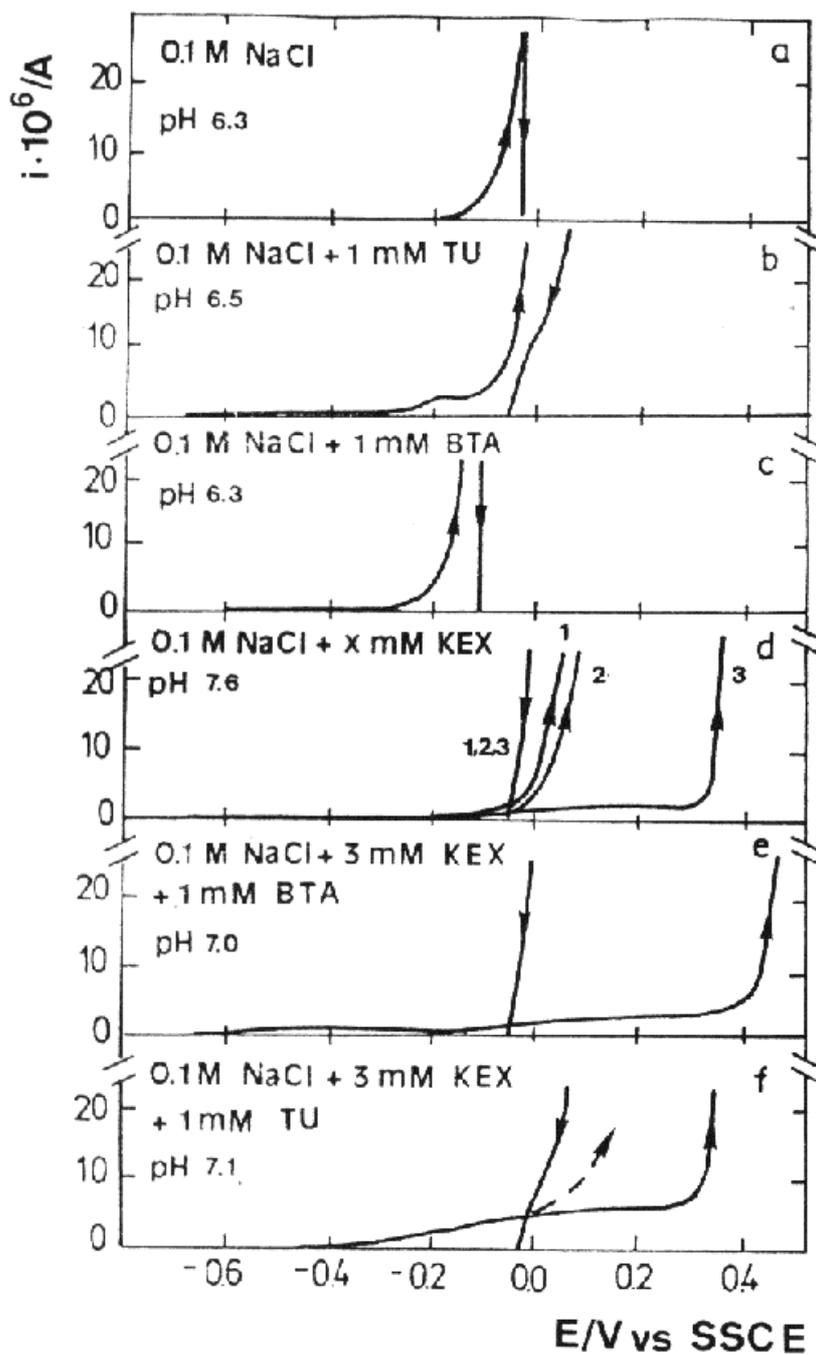


Figura 8.1 Curvas de polarización de electrodos de cobre en medio NaCl 0.1 M ($6.2 \leq \text{pH} \leq 7.1$). Condiciones de operación: $v = 0.001 \text{ V s}^{-1}$; $E_{s,c} = 0.80 \text{ V}$. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial y el barrido inverso está dibujado hasta E_r . En la curva f, para el barrido anódico se presentan dos recorridos independientes, que muestran claramente la fluctuación de los datos experimentales observada en este medio.

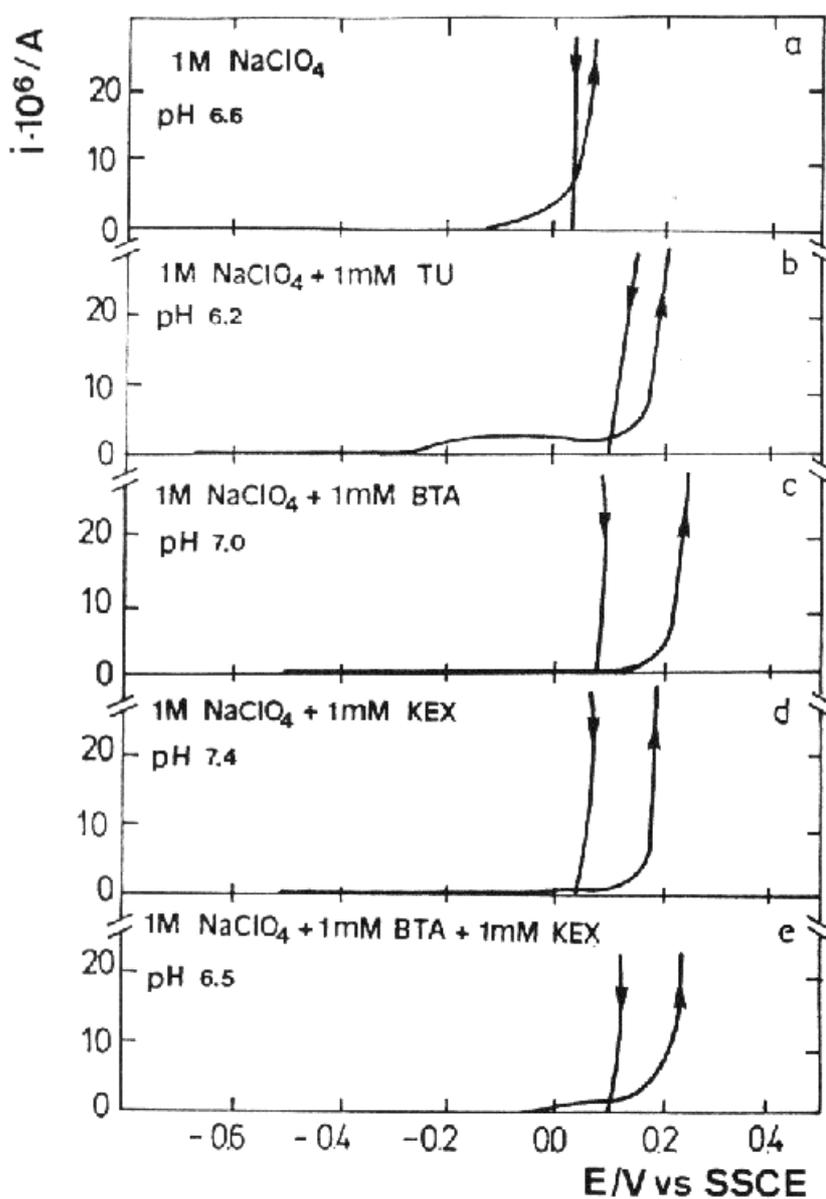


Figura 8.2 Curvas de polarización de electrodos de cobre en medio 1 M de NaClO_4 ($6.2 \leq \text{pH} \leq 7.4$).

Condiciones de operación: $v = 0.001 \text{ V s}^{-1}$; $E_{s,c} = -0.80 \text{ V}$.

Las flechas indican la dirección del barrido de potencial y el barrido inverso está dibujado hasta E_r .

Así, se considera el valor de E_b como el potencial de ruptura del cobre en estas

disoluciones agresivas. Los valores de E_b se obtienen por extrapolación, para $i = 0$, de la rama de la curva de polarización anódica relacionada con la corrosión localizada del cobre. El barrido de potenciales en sentido inverso muestra un claro bucle de histéresis y la repasivación del cobre a potenciales E_r más negativos que E_b .

Por el contrario, para el cobre en contacto con las disoluciones de NaCl 0.1 M, de NaClO₄ 1 M, y de NaCl 0.1 M + BTA 1 mM, el aumento de la corriente anódica se relaciona principalmente con la corrosión generalizada de la superficie del cobre. En el barrido de reducción, que no se muestra en las figuras 8.1 y 8.2, aparecen algunas contribuciones de corriente catódica que corresponden a la reducción de distintas especies solubles que contienen cobre. La extensión de estas contribuciones depende fuertemente de la naturaleza del medio agresivo y muy especialmente de la naturaleza del inhibidor.

La habilidad de cada inhibidor para disminuir la velocidad de corrosión del cobre y para promover su respuesta de pasividad, puede discutirse a través de la comparación directa entre las curvas de polarización en las disoluciones con y sin inhibidor (figuras 8.1 y 8.2). Las tablas 8.1 y 8.2 reflejan los valores de E_b , E_r y de la densidad de corriente anódica (j_a) medida a $E = E_b - 0.05$ V (tomada como densidad de corriente de pasividad), en las diferentes disoluciones. Los valores de E_b y E_r , así como las desviaciones estándar correspondientes, representan valores promedio de al menos 10 registros independientes.

En general, teniendo en cuenta los márgenes de error de E_b y E_r , el efecto inhibidor de las diferentes sustancias para la corrosión del cobre depende considerablemente de que el electrolito base sea NaClO₄ o NaCl, en particular en el caso de las disoluciones que contienen BTA o KEX. Una situación muy interesante se presenta para la mezcla KEX + TU en NaCl 0.1 M, ya que en este caso el margen de error del valor de E_b fluctúa entre los valores de E_b leídos para las disoluciones del mismo electrolito sólo con KEX o sólo con TU. Aunque en el presente, las razones de estas fluctuaciones no aparezcan claras, presumiblemente estén relacionadas con una adsorción competitiva entre las moléculas de KEX, TU, H₂O y los iones Cl⁻, sobre los centros activos de la superficie del cobre.

8.2.2 Microfotografías S.E.M.

Las microfotografías SEM de los electrodos de cobre recocidos y electropulidos sin posterior tratamiento electroquímico (blancos), muestran la presencia de granos de cobre redondeados con un gran número de picaduras hemisféricas (figura 8.3), formadas durante el proceso de electropulido [107].

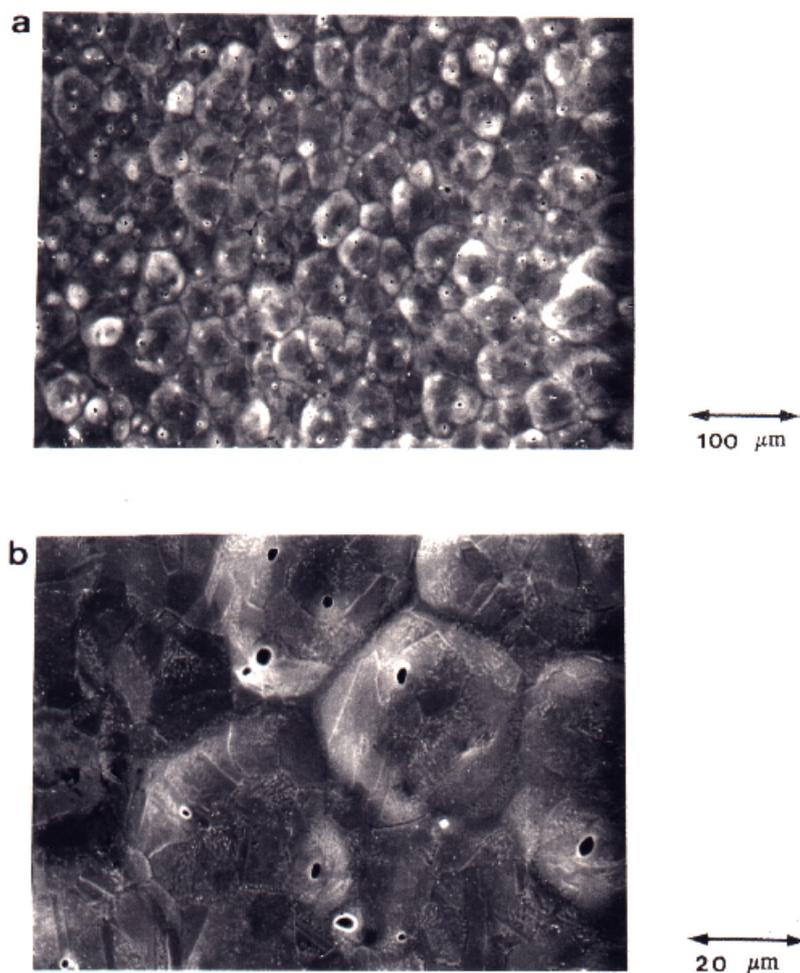


Figura 8.3 Microfotografías SEM de electrodos de cobre electropulidos y recocidos sin tratamiento electroquímico posterior (blancos) a diferentes ampliaciones.

Las microfotografías SEM de los electrodos de cobre en aquellas disoluciones en las que la región de pasividad no está claramente definida se muestran en la figura 8.4. En 0.1 M de NaCl (pH = 6.3) la microfotografía SEM muestra un considerable ataque generalizado en todo el rango de polarización anódica y la acumulación de productos de corrosión insolubles (figura 8.4a). En estas condiciones se ha descrito la formación de una película de CuCl de espesor no uniforme [138].

Las microfotografías SEM de los electrodos de cobre en NaCl 0.1 M + TU 1 mM (pH = 6.5) anodizados a -0.2 V (figura 8.4b), revela la formación de una película similar a una malla sobre los granos de cobre; mientras que los resultados obtenidos después de anodización a 0.3 V (figura 8.4c) indican ataque generalizado incluyendo picaduras y una capa microcristalina formada por los productos de corrosión, lo que hace que esta figura se asemeje en alguna extensión a lo descrito para la figura 8.4a.

Los electrodos de cobre en NaCl 0.1 M + BTA 1 mM que fueron anodizados a -0.2 V (figura 8.5a) muestran la formación de una película microcristalina asignada al complejo BTA-Cu(I) [151], mientras que aquellos anodizados a 0.3 V (figura 8.5b) aparecen cubiertos con una fina capa de productos de corrosión distribuidos no uniformemente sobre el sustrato de cobre.

Por otra parte, las microfotografías SEM de los electrodos en NaCl 0.1 M + KEX 1 mM, anodizados en la región I (figura 8.6a) muestran la formación de una película no cristalina fina y compacta que cubre completamente la superficie además de picaduras muy pequeñas residuales del tratamiento de electropulido previo. El mismo sistema después de anodizado en la región II a 0.3 V (figura 8.6b) revela la ruptura de la capa protectora y un claro ataque localizado permitiendo el picado. Para los electrodos en NaCl 0.1 M + KEX 1 mM + BTA 1 mM pueden referirse efectos similares.

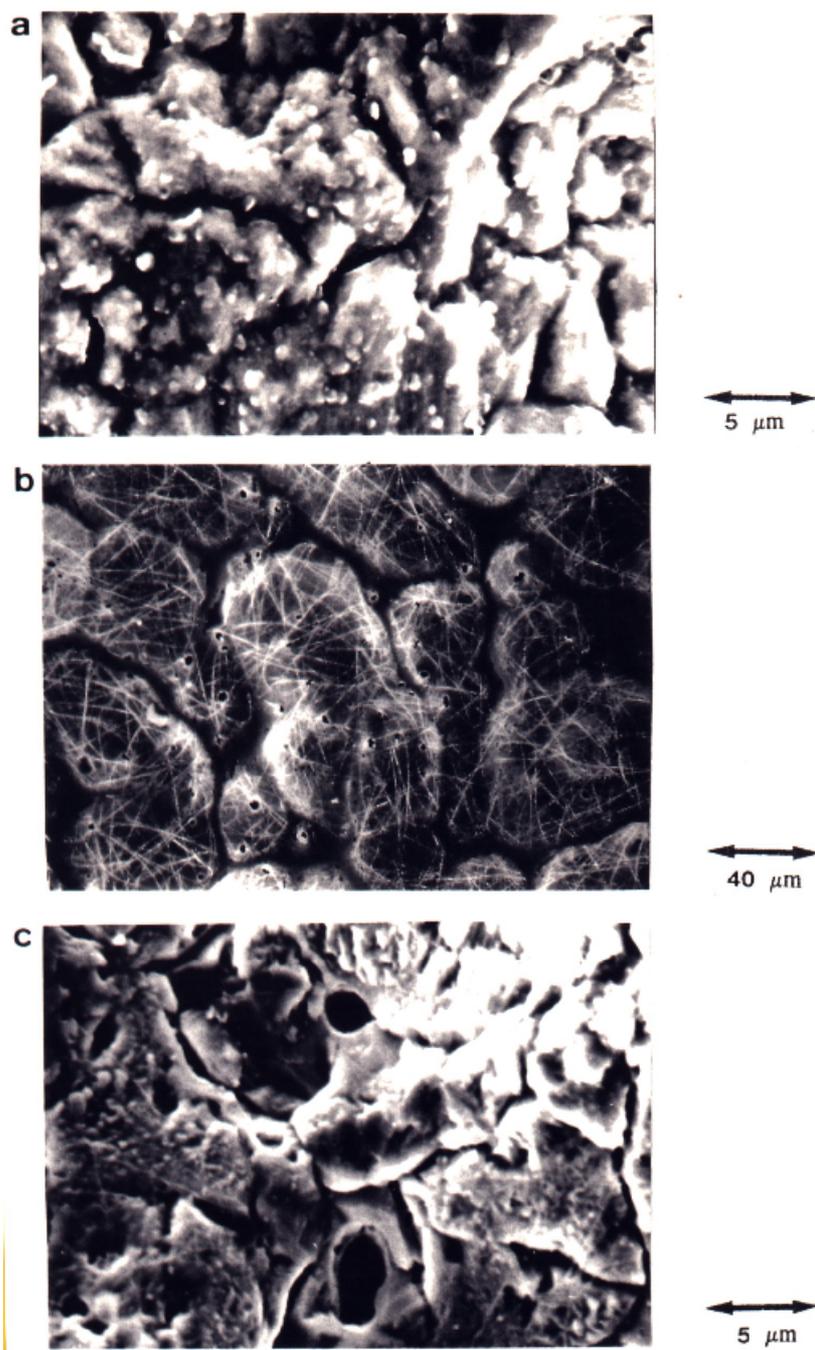


Figura 8.4 Microfotografías SEM de los electrodos de cobre anodizados en medio NaCl 0.1 M ($6.3 \leq \text{pH} \leq 7.1$).

- (a) NaCl 0.1 M, E_s en el rango de potencial de corrosión generalizada.
- (b) NaCl 0.1 M + TU 1 mM, $E_s = -0.2$ V.
- (c) NaCl 0.1 M + TU 0.1 mM, $E_s = 0.3$ V.

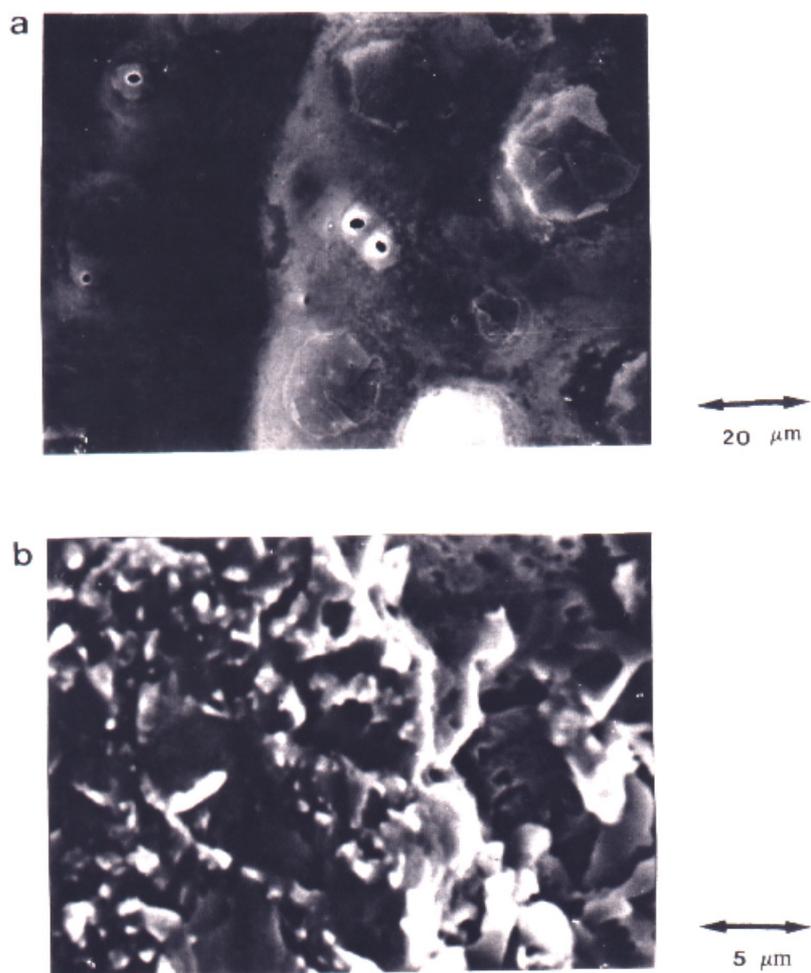


Figura 8.5 Microfotografías SEM de los electrodos de cobre anodizados en medio NaCl 0.1 M + 1 mM BTA ($6.3 \leq \text{pH} \leq 7.1$).
(a) $E_s = -0.2$ V.
(b) $E_s = 0.3$ V.

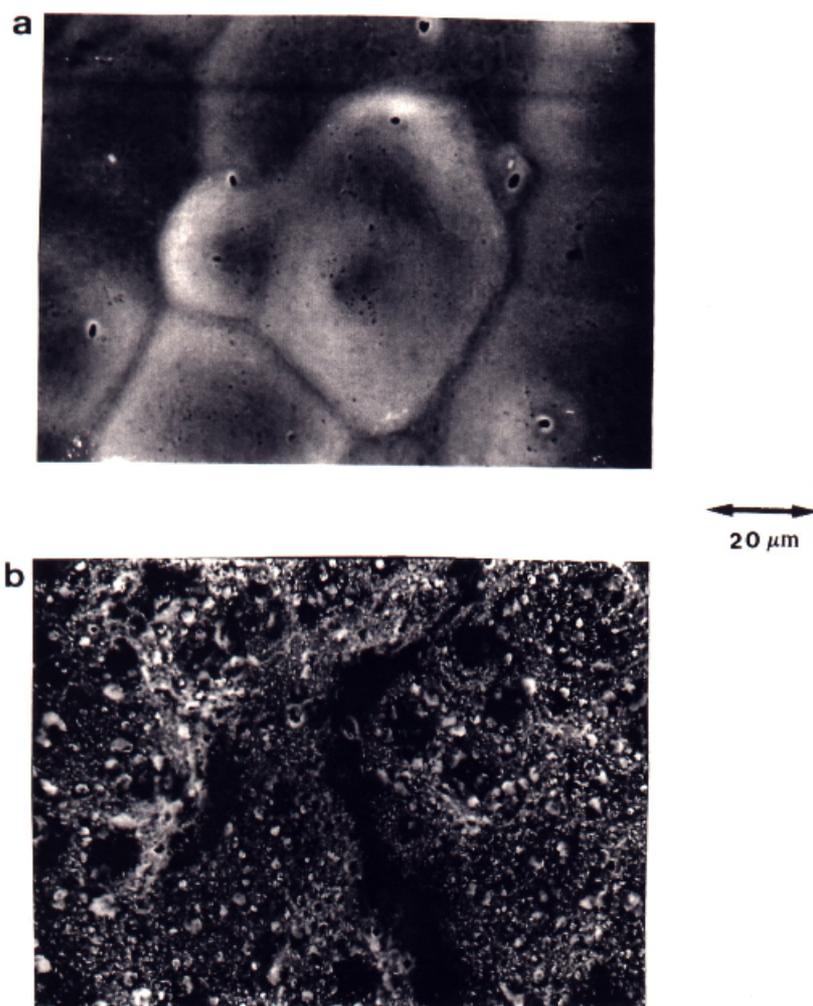


Figura 8.6 Microfotografías SEM de los electrodos de cobre anodizados en medio NaCl 0.1 M + KEX 1 mM ($6.3 \leq \text{pH} \leq 7.1$).
(a) $E_s = 0.0$ V.
(b) $E_s = 0.3$ V.

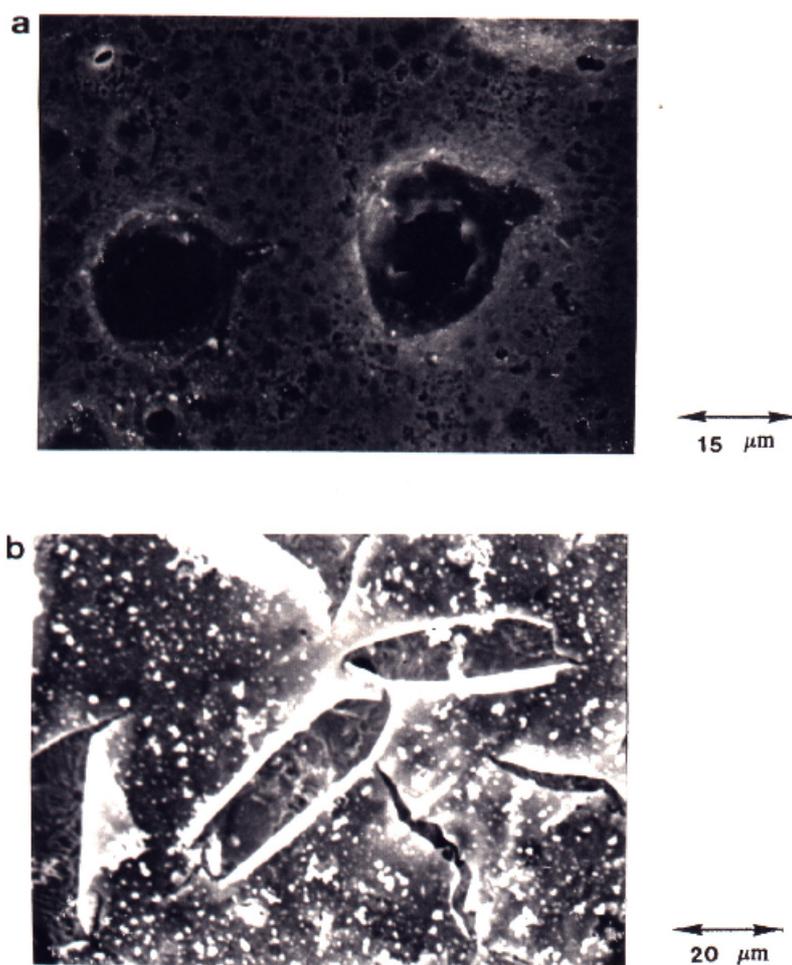


Figura 8.7 Microfotografías SEM de electrodos de cobre anodizados en la región II de potenciales en NaClO_4 1 M en presencia de TU 1 mM.
(a) pH 6.
(b) pH 11.

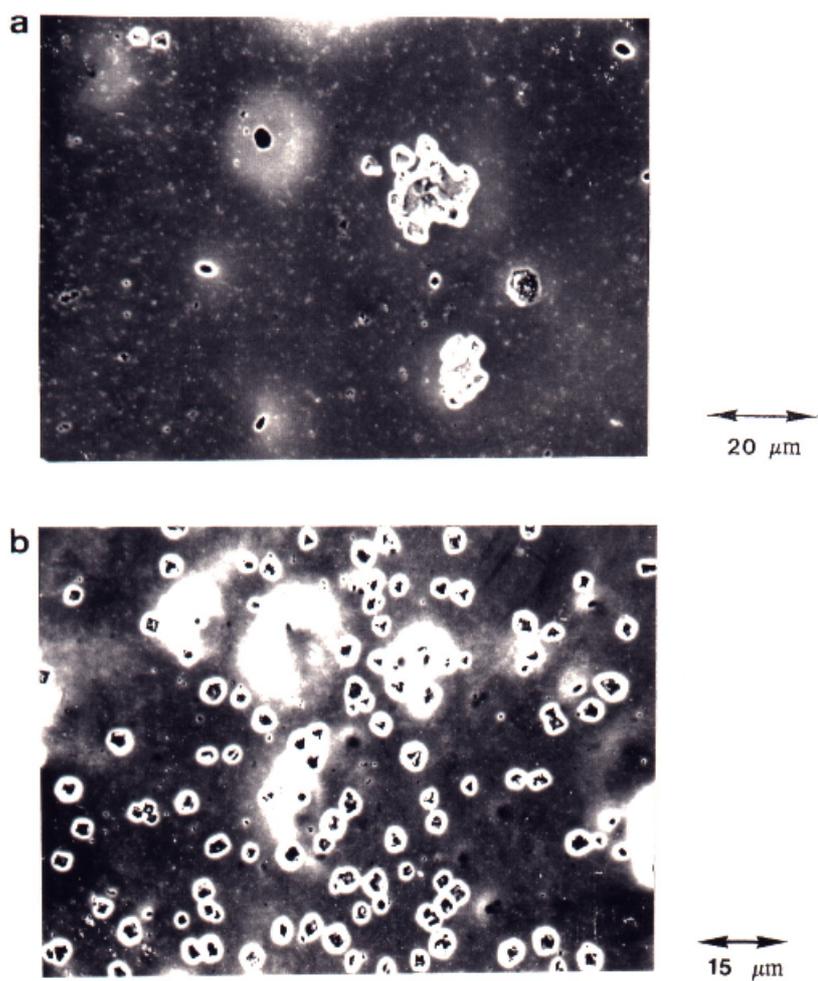


Figura 8.8 Microfotografías SEM de electrodos de cobre anodizados en la región II de potencial, en NaClO_4 1 M, en presencia de BTA 1 mM.
(a) pH 7.
(b) pH 11.

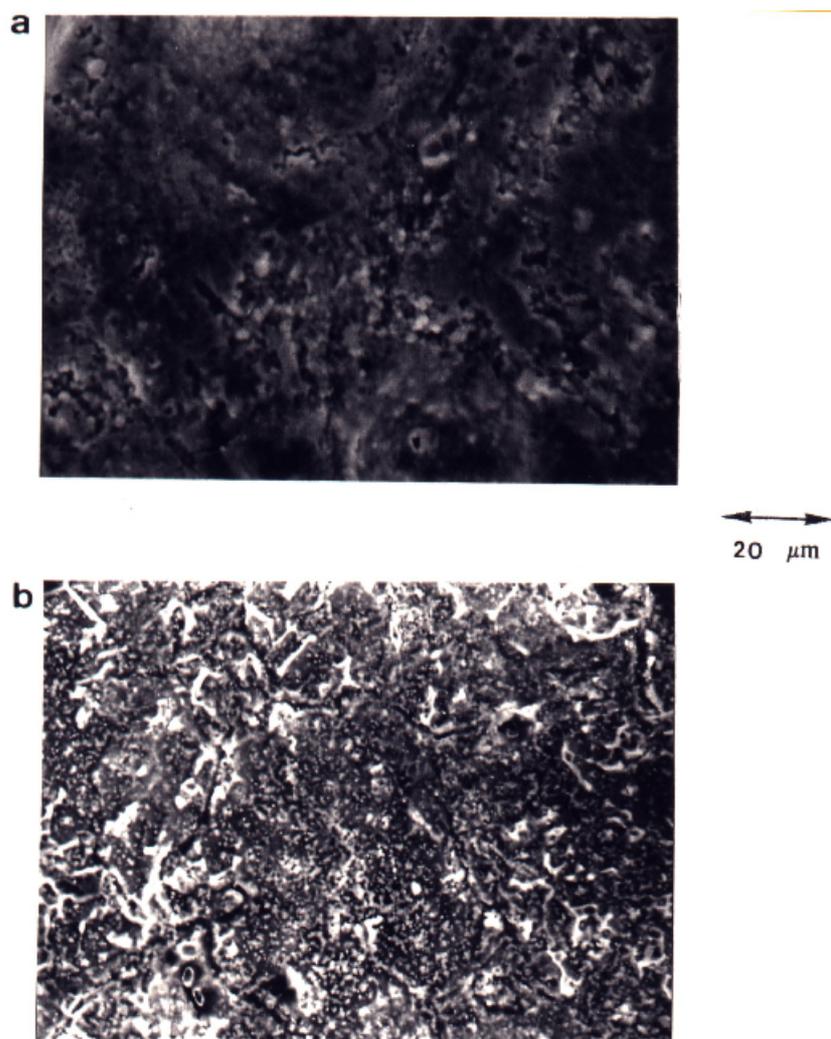
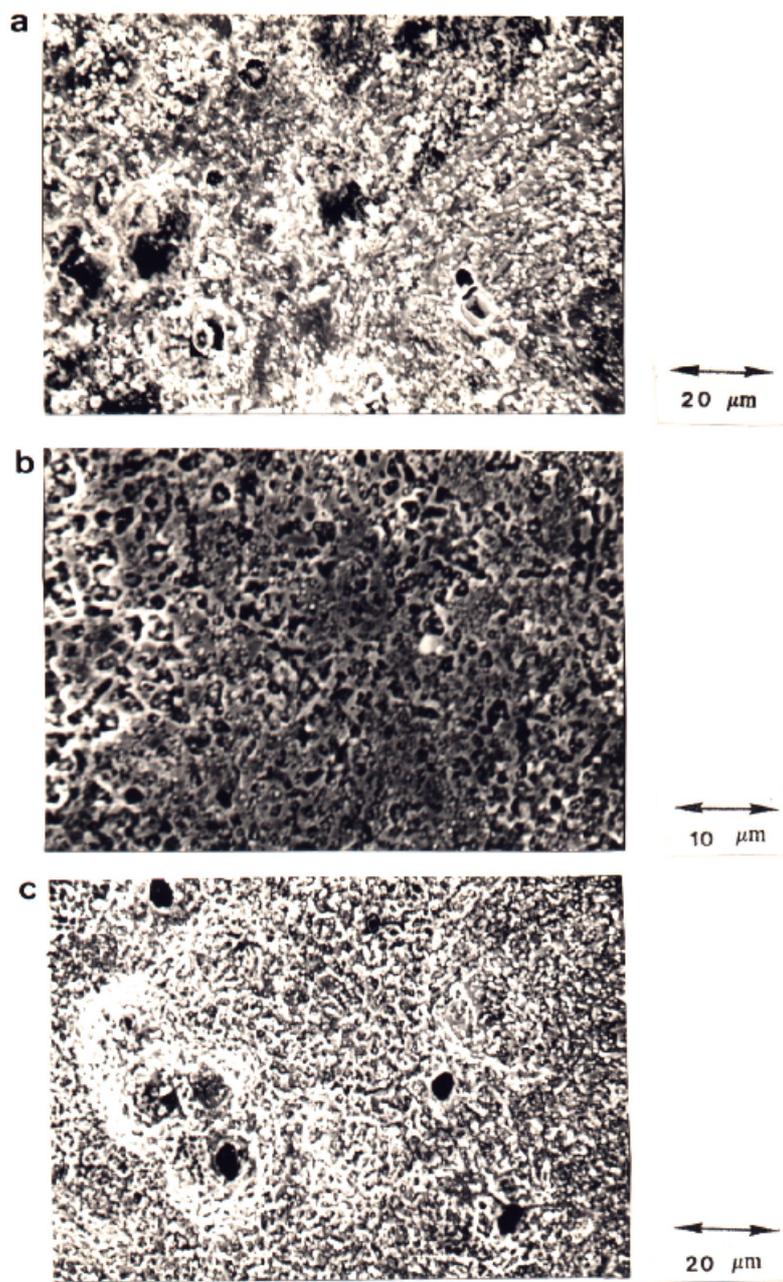


Figura 8.9 Microfotografías SEM de electrodos de cobre anodizados en la región II de potencial, en NaClO_4 1 M en presencia de KEX 1 mM.
(a) pH 6.8.
(b) pH 9.0.

Las figuras 8.7 a 8.10 recogen las microfotografías SEM de los electrodos que han sido anodizados en la región II en disoluciones de NaClO_4 1 M, pudiéndose observar siempre una cierta densidad de picaduras distribuidas al azar. La densidad de picaduras, bajo condiciones de potencial aplicado comparables, varía con la naturaleza del inhibidor, y aumenta en la secuencia $\text{KEX} < \text{TU} < \text{BTA}$, que es inversa a la secuencia de habilidad inhibidora dada anteriormente para el medio NaClO_4 en la sección 8.2.1. Estas microfotografías también revelan que se produce la deposición de una cierta cantidad de productos de corrosión alrededor de las picaduras. Los electrodos de cobre anodizados a 0.3 V en NaClO_4 1 M + TU 1 mM a pH 6 están ampliamente recubiertos de una capa pasivante con picaduras rodeadas por productos de corrosión (figura 8.7a). La capa pasivante permanece a pH = 11 aunque en este caso aparece rota y parcialmente desprendida como se comprueba a partir de las observaciones SEM (figura 8.7b).

La corrosión de los electrodos de cobre en medio NaClO_4 1 M + BTA 1 mM, tras ser anodizados en la región II, desarrolla picaduras cristalográficas además de ataque generalizado (figura 8.8). Estas picaduras se distribuyen aleatoriamente sobre la superficie del cobre y los dominios que aparecen libres de ellas están cubiertos por una capa microcristalina que exhibe la misma topografía que películas gruesas de Cu-BTA formadas sobre el cobre en otros medios [151,177]. La densidad de picaduras aumenta cuando el pH de la disolución se eleva desde 7 hasta 11. Los electrodos de cobre anodizados en NaClO_4 1 M + KEX 3 mM (pH 9) en la región II de potenciales, muestran la formación de una película porosa y no homogénea con estructuras cristalinas aisladas que contienen además un cierto número de pequeños dominios aparentemente porosos (figura 8.9).

Finalmente, los electrodos de cobre anodizados en NaClO_4 1 M + KEX 3 mM + BTA 1 mM a potenciales localizados en la región II (figura 8.10), revelan que la superficie de cobre permanece ampliamente cubierta por una película polimérica similar a la descrita para la disolución NaClO_4 1 M + KEX 1 mM (figura 8.9). Los centros de ataque probablemente estén localizados entre los contornos de los granos cristalinos que están formando la estructura aparente de la capa pasiva protectora. El aumento del pH de 6 a 11 (figura 8.10) no produce cambios notorios en la estructura aparente de la



película protectora ni en la morfología de las picaduras.

Figura 8.10 Microfotografías SEM de electrodos de cobre anodizados en la región II de potencial, en NaClO_4 1 M en presencia de mezclas de inhibidores.

- (a) KEX 3 mM + BTA 1 mM, pH 6.3.
- (b) KEX 3 mM + BTA 1 mM, pH 9.1.
- (c) KEX 3 mM + BTA 1 mM, pH 10.9.

TABLA 8.1 Potenciales de ruptura y de repasivación, y densidad de corriente aparente para los electrodos de cobre anodizados en NaCl 0.1 M a diferentes pH y 25 C, en presencia de inhibidores.

Composición	pH	E_b (V)	E_r (V)	10⁶·j_a[*] (A cm ⁻²)
1 mM TU	9.5	0.00±0.02	-0.05±0.01	97
	10.7	0.01±0.02	-0.05±0.01	76
3 mM TU	9.5	0.15±0.05	-0.02±0.02	50
	10.9	0.20±0.05	-0.05±0.02	47
1 mM BTA	9.0	-0.02±0.02	-0.05±0.01	31
	10.9	0.02±0.02	-0.05±0.01	30
3 mM BTA	6.7	0.06±0.05	-0.04±0.01	25
	9.0	0.17±0.05	-0.05±0.01	63
	10.9	0.12±0.05	0.00±0.05	52
1 mM KEX	7.6	-0.02±0.02	-0.05±0.01	51
2 mM KEX	7.6	0.08±0.02	-0.06±0.01	59
3 mM KEX	7.6	0.32±0.07	-0.06±0.01	52
	9.0	0.33±0.07	-0.06±0.01	41
	10.8	0.38±0.07	-0.06±0.01	85
3mM KEX+1mM TU	7.1	0.30±0.20	0.02±0.04	108
3mM KEX+1mM BTA	7.0	0.48±0.07	0.02±0.02	95
	9.0	0.57±0.10	0.05±0.03	101
	11.0	0.61±0.10	0.00±0.03	95

* medida a $E = E_b - 0.05$ V.

TABLA 8.2 Valores experimentales de los potenciales de ruptura y de repasivación y de la densidad de corriente aparente de pasivación para los electrodos de cobre anodizados en medio NaClO₄ 1 M, a 25 C, con y sin inhibidores.

Composición	pH	E _b (V)	E _r (V)	10 ⁶ ·j _a * (A cm ⁻²)
sólo NaClO ₄ 1 M	9.2	0.08±0.05	0.02±0.01	133
	10.9	0.10±0.05	0.01±0.01	63
TU 1 mM	6.2	0.12±0.03	0.08±0.01	41
	9.4	0.13±0.02	0.09±0.02	43
	11.0	0.07±0.02	0.07±0.02	53
BTA 1 mM	7.0	0.18±0.02	0.08±0.01	< 10
	9.1	0.22±0.02	0.05±0.01	< 10
	11.0	0.23±0.02	0.09±0.01	< 10
KEX 1 mM	7.4	0.07±0.05	0.04±0.01	72
	9.4	0.08±0.04	0.03±0.01	51
	10.9	0.11±0.04	0.05±0.01	75
KEX 3 mM	7.6	0.06±0.04	0.06±0.01	31
	9.0	0.15±0.04	0.06±0.01	34
	10.9	0.11±0.04	0.06±0.01	17
KEX 1 mM + BTA 1 mM	6.5	0.21±0.02	0.09±0.01	45
	9.1	0.22±0.02	0.09±0.01	22
	10.9	0.22±0.02	0.09±0.01	20
KEX 3 mM + BTA 1 mM	7.8	0.24±0.02	0.08±0.01	46
	9.0	0.22±0.02	0.09±0.01	51
	10.8	0.22±0.02	0.09±0.01	61
KEX 3 mM + TU 1 mM	9.0	0.12±0.02	0.08±0.01	150
	10.9	0.14±0.02	0.07±0.01	270

* medida a E = E_b - 0.05 V.

8.3 DISCUSION

8.3.1 Características generales de los inhibidores de la corrosión del cobre

La combinación de los datos electroquímicos y de las observaciones SEM nos lleva a establecer algunos hechos generales sobre el comportamiento de los inhibidores estudiados en disoluciones acuosas que contienen especies agresivas tales como iones Cl^- y ClO_4^- , en el intervalo de pH comprendido entre 6 y 11. La capacidad protectora de estas sustancias se pone de manifiesto por el desplazamiento de los valores de E_b hacia potenciales más positivos, y se puede relacionar con características superficiales como el recubrimiento superficial por películas pasivantes o la habilidad para bloquear las rupturas locales de la película pasiva del metal.

Un criterio para estimar el comportamiento de las diferentes sustancias como inhibidores de la corrosión para el cobre puede consistir en considerar los valores de E_b , E_r y j_a representados en las tablas 8.1 y 8.2, en las que queda claro que el comportamiento de estas sustancias viene muy influenciado por el medio utilizado, ya sea NaClO_4 1 M o NaCl 0.1 M.

En medio 1 M en NaClO_4 , los valores de E_b para las disoluciones que contienen BTA 1 mM, KEX 1 mM y KEX 3 mM, presentan una ligera tendencia a aumentar ligeramente con el pH de la disolución, cuando éste se encuentra en el intervalo entre 9.2 y 11, mientras que desciende ligeramente para la disolución que contiene TU 1 mM y permanece casi constante para el resto de los sistemas. Los valores de E_b están en el intervalo de 0.10 ± 0.05 V para las disoluciones que contienen TU, KEX y la mezcla TU + KEX, y en el intervalo de 0.22 ± 0.02 V para aquellas disoluciones que contienen BTA. Por otra parte, los valores de E_r indican que la capa pasivante se reconstruye a potenciales entre 0.05 ± 0.01 V y 0.09 ± 0.01 V. Esta estrecha región de potencial común a todos los inhibidores estudiados es compatible con un mecanismo de muerte de las picaduras, consistente en un cambio desde la sal a la formación de la capa pasiva en la superficie de la picaduras para $E < E_b$. Finalmente, los valores de j_a , a pesar de estar definidos arbitrariamente en $E = E_b - 0.05$ V, indican que el BTA produce la capa

pasiva más protectora. En este medio no se encuentran efectos sinérgicos por lo que el BTA parece ser la sustancia más apropiada para la protección del cobre en presencia de iones perclorato.

La otra capa pasiva formada sobre la superficie del cobre cuando se encuentra inmerso en disoluciones de BTA a pH neutro o moderadamente alcalino en ausencia de iones Cl^- , ha sido descrita como una película polimérica, coherente y continua, que se representa por la estequiometría básica Cu-BTA [142,143,146,149]. Esta capa se forma mediante la quimisorción irreversible del BTA, que se encuentra en la disolución, sobre la superficie del cobre, en el rango de pH que va desde 6 a 11.

En una disolución que contiene aniones agresivos para el cobre en medios acuosos como es la de NaCl 0.1 M, los valores de E_b aumentan suavemente con el pH desde 7 hasta 11, dependiendo del tipo de sustancia inhibidora. A pH constante y para la misma concentración de inhibidor, el KEX parece ser más eficiente para la protección del cobre que la TU y que el BTA. Además, para las mezclas de inhibidores, la adición de BTA a las disoluciones que contienen KEX permite alcanzar los valores más altos para E_b .

Por otra parte, los valores de E_r son negativos y muy próximos entre ellos dentro del margen de error, pero aumentan en aquellas disoluciones que contienen KEX + TU y KEX + BTA. En cuanto a los valores de j_a , éstos están comprendidos entre $3 \cdot 10^{-5}$ y $1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, y no se puede establecer una dependencia clara a partir de estos resultados entre los valores de j_a y la naturaleza del inhibidor. En este caso, el KEX se perfila como un inhibidor prometedor de la corrosión del cobre en presencia de iones Cl^- .

Para las disoluciones que contienen NaCl 0.1 M + BTA 1 mM, la estructura de la película pasiva Cu-BTA no provee una protección completa del sustrato de cobre, probablemente debido a la penetración de los pequeños iones Cl^- a través de la capa porosa Cu-BTA. Así, pueden observarse grandes áreas picadas en las microfotografías SEM de la superficie del cobre.

La adsorción del KEX convierte en hidrófoba la superficie del metal ya que las interacciones H₂O-Cu están ampliamente impedidas [178]. Como los iones Cl⁻ están específicamente adsorbidos sobre el cobre desde -0.80 V hacia potenciales más positivos [181], la presencia de estos iones Cl⁻ sobre la superficie de cobre colabora en la formación de la película polimérica Cu-KEX. Por tanto, la estabilización de la estructura de la película inhibidora está específicamente asociada a la adsorción de iones Cl⁻, ya que este efecto no es observable en NaClO₄ 1 M. Tanto a partir de los valores de E_b como de las microfotografías SEM resulta claro que el valor del pH juega un papel menor en la determinación de la habilidad inhibidora del KEX sobre el cobre, al menos en el intervalo de pH bajo estudio, $6 \leq \text{pH} \leq 11$.

8.3.2 Explicación del efecto sinérgico

Se han encontrado efectos sinérgicos para las mezclas KEX + BTA en medios que contienen iones Cl⁻. La explicación de este efecto sinérgico debe expresarse en términos de un aumento del grado de compactación de la película pasiva.

Estudios cinéticos previos sobre KEX [14,182] han demostrado que la capa pasiva de KEX deja pequeños huecos sobre la superficie que se convierten en centros locales de corrosión a potenciales positivos elevados. En estos casos, la presencia de BTA puede actuar como una especie de compuesto sellante para esos huecos, probablemente por participación directa en la formación de la estructura polimérica KEX-Cu-Cl⁻ implicada en la película pasiva. La ruptura de ésta permite que tenga lugar el picado del cobre a potenciales más positivos que E_b. Averiguar si este efecto sellante es el responsable de que se formen los dos dominios poliméricos o una única película copolimerizada ha de ser objeto de una investigación posterior. Sin embargo, la conclusión más importante es que la mezcla KEX + BTA se presenta como una mezcla efectiva para la inhibición de la corrosión del cobre en disoluciones que contienen iones Cl⁻, gracias al efecto sinérgico aquí presentado.

9. CONCLUSIONES

Se estudia la pasividad, inhibición y corrosión del cobre en disoluciones acuosas alcalinas conteniendo iones agresivos (cloruro y perclorato), y en presencia de los inhibidores: fosfato, benzotriazol, tiourea y etilxantato de potasio. Los estudios electroquímicos y de observación superficial realizados permiten extraer las siguientes conclusiones:

1.- El uso de señales eléctricas periódicas de potencial que sometan a los electrodos de cobre a procesos de electro-oxidación y electro-reducción consecutivos en disoluciones de ácido fosfórico, conduce a la modificación de la superficie y consecuentemente a cambios en su comportamiento electroquímico. El desarrollo de electrodos con distinta textura está generalmente acompañado por cambios en su superficie efectiva, que se analizan a través de las características electroquímicas de la deposición a subpotencial de iones Pb^{2+} sobre las superficies de cobre tratadas.

2.- Los iones fosfato exaltan la pasividad del cobre a valores de pH próximos a la neutralidad ($6.0 \leq pH \leq 8.0$) por formación anódica de un fosfato básico de cobre(II), mientras que a valores más alcalinos (pH 11.5) la capa pasiva corresponde a una película tipo dúplex, formada por óxidos de cobre(I) y de cobre(II).

3.- Los transitorios potencioestáticos de corriente correspondientes a las disoluciones que contienen iones fosfato se reproducen por empleo de un modelo que tiene en cuenta simultáneamente el crecimiento inicial de una película anódica fina y la electrodisolución del cobre a través de la capa pasiva. Esta última reacción es la responsable del engrosamiento de la parte externa de la capa pasiva.

4.- Los potenciales de picado (E_b) y de repasivación (E_p) del cobre en disoluciones acuosas alcalinas en presencia de benzotriazol se desplazan hacia valores más positivos. Este hecho pone de manifiesto el carácter inhibitor de esta sustancia. Además, su presencia elimina prácticamente la electrodisolución del cobre en la zona de pasividad. El comportamiento pasivo se produce por formación de una película polimérica, coherente y continua que responde a una estequiometría básica Cu(I)-BTA.

5.- La corrosión del cobre en disoluciones que contienen benzotriazol origina picaduras con forma cristalográfica, cuya distribución espacial sobre la superficie picada demuestra que se forman al azar e independientemente unas de otras.

6.- El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente, permite establecer que la presencia de benzotriazol en la disolución provoca un cambio en el modo de crecimiento de las picaduras, aún cuando se produzcan a través del mismo mecanismo que en ausencia de esta sustancia. Este cambio se debe a que el control cinético del proceso pasa de ser meramente difusivo en ausencia de benzotriazol a un control por activación cuando él está presente.

7.- En las disoluciones que contienen tiourea se produce un efecto inhibitor de la corrosión muy débil, que origina desplazamientos pequeños de los valores de los potenciales de ruptura (E_b) y de repasivación (E_p). Estos son mayores cuanto más próximo se mantenga el valor del pH a la neutralidad.

8.- La adsorción de tiourea sobre la superficie metálica desnuda conduce a que la capa pasiva se forme sobre moléculas adsorbidas en la interfase. En estas condiciones la película pasiva aumenta de grosor por electrodisolución de cobre a su través, es poco adherente y se desprende parcialmente al iniciarse la corrosión por picado.

9.- Las mezclas de benzotriazol y etilxantato de potasio producen efectos inhibidores sinérgicos en medio NaCl 0.1 M, para valores de pH en el intervalo $7.0 \leq \text{pH} \leq 11.0$. Este efecto se atribuye a un aumento de la compactación de la capa pasiva de tipo polimérico de cobre-etilxantato que se produce en presencia de benzotriazol y en la que intervienen los iones cloruro.

10. BIBLIOGRAFIA

- 1 U. BERTOCCI y D. TURNER, en *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A.J. Bard (editor), Vol. 2, Marcel Decker, Nueva York (1974).
- 2 M. POURBAIX, *Lecciones de Corrosión Electroquímica*, Instituto Español de Corrosión y Protección, Madrid (1987), Cap. 4.
- 3 H.D. SPECKMANN, M.M. LOHRENGEL, J.W. SCHULTZE y H.H. STREHBLOW. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985) 392.
- 4 D.W. SHOESMITH, T.E. RUMMERY, D. OWEN y W. LEE. *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 790.
- 5 V. ASHWORTH y D. FAIRHUST. *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 506.
- 6 A.M.C.L. de MEDINA, S.L. MARCHIANO y A.J. ARVIA. *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 121.
- 7 H.H. STREHBLOW y H.D. SPECKMANN. *Werkstoffe Korros.*, 35 (1984) 512.
- 8 M.R.G. de CHIALVO, J.O. ZERBINO, S.L. MARCHIANO y A.J. ARVIA. *J. Appl. Electrochem.*, 16 (1986) 517.
- 9 J. GOMEZ BECERRA, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 613.
- 10 M. WANNER, H. WIESE y K.G. WEIL. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92 (1988) 736.
- 11 M. PEREZ SANCHEZ, M. BARRERA, S. GONZALEZ, R.M. SOUTO, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1337.
- 12 D. VASQUEZ MOLL, M.R.G. de CHIALVO, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1011.

- 13 R.M. SOUTO, S. GONZALEZ, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA, enviado.
- 14 J. GOMEZ BECERRA, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *J. Appl. Electrochem.*, 17 (1987) 779.
- 15 J.E.B. RANGLES. *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 327.
- 16 A. SEVCIK. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
- 17 R.S. NICHOLSON e I. SHAIN. *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- 18 W.H. REINMUTH. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6358.
- 19 H. MATSUDA y Y. AYABE. *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 494.
- 20 J.C. MYLAND y K.B. OLDHAM. *J. Electroanal. Chem.*, 153 (1983) 43.
- 21 M. NOEL y K.I. VASU, *Cyclic Voltammetry and the frontiers of Electrochemistry*, Aspect Publications Ltd., Londres (1990), Cap. 6, 7 y 8.
- 22 T. BERZMIAND y P. DELAHAY. *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 555.
- 23 N. WHITE y F. LAWSON. *J. Electroanal. Chem.*, 25 (1970) 409.
- 24 I. LANGMUIR. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
- 25 S. SRINIVASAN y E. GILEADI. *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 321.
- 26 H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, J. KLINGER y B.E. CONWAY. *J. Electroanal. Chem.*, 75 (1977) 45.
- 27 A.N. FRUMKIN. *Z. Physik. Chim.*, 116 (1925) 466.
- 28 E. BOSCO y S.K. RANGARAJAN. *J. Electroanal. Chem.*, 129 (1981) 25.
- 29 A. BEWICK y B. THOMAS. *J. Electroanal. Chem.*, 85 (1977) 329.

- 30 A. SADKOWSKI. *J. Electroanal. Chem.*, 97 (1979) 283.
- 31 H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA y B.E. CONWAY. *J. Electroanal. Chem.*, 95 (1979) 1.
- 32 R.H. WOPSCHALL e I. SHAIN. *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1514, 1527, 1535.
- 33 F.G. WILL y C.A. KNORR. *Z. Elektrochem.*, 64 (1966) 270.
- 34 S. FLETCHER, C.S. HALLIDAY, D. GATES, M. WESCOTT, T. LWIN y G. NELSON. *J. Electroanal. Chem.*, 159 (1983) 267.
- 35 M. ELAM, E. PELED y E. GILEADI. *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 585.
- 36 M. ELAM, E. PELED y E. GILEADI. *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2058.
- 37 F.A. DIAZ y R.D. MILLER. *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 834.
- 38 A.F. DIAZ y J. BARGON, en *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim (editor), Vol. 1, Marcel Dekker, Nueva York (1986).
- 39 R.J. WALTMAN, A.F. DIAZ y J. BARGON. *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 4343.
- 40 E.M. GENIES, G. BIDAN y A.F. DIAZ. *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1984) 229, 245.
- 41 V.S. MURALIDHARAN, K. THANGAVELU y K.S. RAJAGOPALAN. *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 1611.
- 42 J.J. PODESTA, R.C. PIATLI y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 154 (1983) 269.
- 43 M.R.G. de CHIALVO, S.L. MARCHIANO y A.J. ARVIA. *J. Appl. Electrochem.*, 14 (1984) 165.
- 44 L. BROSSARD. *Corrosion NACE*, 40 (1984) 420.

- 45 F.G. COTTRELL. *Z. Physik. Chem.*, 42 (1902) 385.
- 46 H. GERISCHER y W. VIELSTICH. *Z. Physik. Chem. (N.F.)*, 3 (1955) 16.
- 47 W. VIELSTICH y P. DELAHAY. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1874.
- 48 H.R. THIRSK y J.A. HARRISON, *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, Londres y Nueva York (1972), Cap. 3.
- 49 M. FLEISCHMANN y H.R. THIRSK, en *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay (editor), Vol. 3, John Wiley, Nueva York (1963).
- 50 M. AVRAMI. *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177.
- 51 J.W. OLDFIELD. Tesis Doctoral, Universidad de Newcastle-upon-Tyne, (1967).
- 52 R.D. ARMSTRONG y J.A. HARRISON. *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 328.
- 53 R.D. ARMSTRONG, M. FLEISCHMANN y H.R. THIRSK. *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1966) 208.
- 54 F. CENTELLAS, J.A. GARRIDO, J. GIRONES, E. PEREZ y J. VIRGILI. *Anal. Quim.*, 80 (1984) 193.
- 55 B. SCHARIFKER y G. HILLS. *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- 56 G. SORMOJAI, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca (1981).
- 57 A.J. ARVIA, R.C. SALVAREZZA y J.M. VARA. *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2155.
- 58 A.C. CHIALVO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 146 (1983) 96.

- 59 A.C. CHIALVO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 171 (1984) 303.
- 60 R.M. CERBIÑO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 182 (1985) 51.
- 61 A.C. CHIALVO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 237 (1987) 237.
- 62 J.C. CANULLO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 175 (1984) 337.
- 63 R.M. CERBIÑO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 266.
- 64 E. CUSTIDIANO, A.C. CHIALVO y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 423.
- 65 C.L. PEDRIEL, M. IPOHORSKI y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 215 (1986) 317.
- 66 E. CUSTIDIANO, T. KESSLER, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta.*, 31 (1986) 1671.
- 67 W.E. TRIACA, T. KESSLER, J.C. CANULLO y A.J. ARVIA. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1165.
- 68 A.J. ARVIA, J.C. CANULLO, E. CUSTIDIANO, C.L. PEDRIEL y W.E. TRIACA. *Electrochim. Acta.*, 31 (1986) 1359.
- 69 A. VISINTIN, J.C. CANULLO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 67.
- 70 A. VISINTIN, J.C. CANULLO, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 221 (1987) 239.

- 71 C.M. FERRO, A.J. CALANDRA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 59 (1975) 239.
- 72 B.E. CONWAY, H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, F.C. HO, J. KLINGER, B. MACDOUGALL y S. GOTTFELD. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 56 (1973) 210.
- 73 S.L. MARCHIANO, L. REBOLLO NEIRA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta.*, 35 (1990) 483.
- 74 C.I. ELSNER, C.L. PEDRIEL, S.L. MARCHIANO y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta.*, 35 (1990) 215.
- 75 E.B. BUDEVSKI, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B.E. CONWAY, J.O'M. BOCKRIS, E. YEAGER, S.U.M. KHAN y R.E. WHITE (editores), Vol. 7, Plenum Press, Nueva York (1983), p. 399.
- 76 A.R. DESPIC, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B.E. CONWAY, J.O'M. BOCKRIS, E. YEAGER, S.U.M. KHAN y R.E. WHITE (editores), Vol. 7, Plenum Press, Nueva York (1983), p. 451.
- 77 R. PARSONS. *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 1.
- 78 A. HAMELIN, T. VITANOV, E. SEVASTYANOV y A. POPOV. *J. Electroanal. Chem.*, 145 (1983) 225.
- 79 J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH y L.G. SILLEN, *Stability Constants of Metal Ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances. Part III: Inorganic Ligands*, The Chemical Society, Londres (1958).
- 80 A.J. ARVIA, R.C. SALVAREZZA y W.E. TRIACA. *Electrochim. Acta.*, 34 (1989) 1057.
- 81 W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 347.

- 82 A.R. DESPIC y K.I. POPOV. *J. Appl. Electrochem.*, 1 (1971) 275.
- 83 N. IBL. *Surf. Technol.*, 10 (1980) 81.
- 84 C.L. PEDRIEL, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 279.
- 85 J. GOMEZ, L. VAZQUEZ, A.M. BARO, N GARCIA, C.L. PEDRIEL, W.E. TRIACA y A.J. ARVIA. *Nature*, 323 (1986) 612.
- 86 A.J. BARD y L.R. FAULKNER. *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Nueva York (1980).
- 87 E.V. ALBANO, H.O. MARTIN y A.J. ARVIA. *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 9341.
- 88 D. DICKERTMANN, F.D. KOPPITZ y J.W. SCHULTZE. *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 967.
- 89 J.M. SANCHEZ-MARIN y J.M. LAS HERAS, *Conocimiento de Materiales*, Editorial Donostiarra, San Sebastián (1982), Cap. 44.
- 90 F.R. MORRAL, E. JIMENO y P. MOLERA, *Metalurgia General*, Editorial Reverté, Barcelona (1985), Cap. 32.
- 91 A.G. GUY, *Fundamentos de Ciencia de Materiales*, McGraw-Hill, México (1976), Cap. 7.
- 92 E.C. POTTER, *Electrochemistry: Principles and Applications*, Cleaver-Hume Press, Londres (1961), Cap. 15.
- 93 J.C.H. SPENCE, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, Clarendon Press, Oxford (1981).
- 94 I.M. WATT, *The principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1985).

- 95 L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Verlag, Berlín (1985).
- 96 H. BETHGE y J. HEYDENREICH (editores), *Electron Microscopy in Solid State Physics*, Elsevier, Amsterdam (1987).
- 97 G. LAWES, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Analytical Chemistry by Open Learning)*, John Wiley and Sons, Londres (1987).
- 98 J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C. JOY, C. FIORI y E. LIFSIN, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, Nueva York (1981).
- 99 M.A. HAYAT (editor), *Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy*, Vol. 1-7, Van Nostrand Reinhold Co., Nueva York (1980).
- 100 A.J. MORGAN, *X-Ray Microanalysis in Electron Microscopy for Biologists*, Oxford University Press, Oxford (1985).
- 101 R. FITZGERALD, K. KEIL y K.F.J. HEINRICH. *Science*, 159 (1968) 528.
- 102 G.G. JOHNSON y W. WHITE, *X-Ray Wavelengths and KeV Tables for Nondiffractive Analysis*, American Society for Testing and Materials, Filadelfia (1979).
- 103 E. SCHMIDT y H.R. GYGAX. *J. Electroanal. Chem.*, 12 (1966) 300.
- 104 J. van MUYLDER, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager y R.E. White (editores), Vol. 4, Plenum Press, Nueva York (1981), p. 1.
- 105 H.D. SPECKMANN, M.M. LOHRENGEL, J.W. SCHULTZE y H.H. STREHBLOW. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985) 392.

- 106 M.R.G. de CHIALVO, R.C. SALVAREZZA, D. VASQUEZ MOLL y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1501.
- 107 M.M. LAZ, R.M. SOUTO, S. GONZALEZ, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 655.
- 108 M.G. FIGUEROA, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 655.
- 109 M.R.G. de CHIALVO, M.F.L. de MELE, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Corros. Sci.*, 28 (1988) 121.
- 110 R.M. SOUTO, M. PEREZ SANCHEZ, M. BARRERA, S. GONZALEZ, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1437.
- 111 M.G. FIGUEROA, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 671.
- 1112 M.G. FIGUEROA, M.F.L. de MELE, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 231.
- 113 L. BROSSARD, *Extended Abstracts of the Spring Meeting of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, Vol. 86-1, Boston (1986), p. 8.
- 114 T.P. HOAR y G.P. ROTHWELL. *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 135.
- 115 T.P. HOAR y T.W. FARTHING. *Nature*, 169 (1952) 324.
- 116 M.C. PETIT. *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 217.
- 117 B. POINTU. *Electrochim. Acta*, 14 (1969) 1207.
- 118 B. POINTU. *Electrochim. Acta*, 14 (1969) 1213.

- 119 P. PONCET, M. BRAIZAZ, B. POINTU y J. ROUSSEAU. *J. Chim. Phys.*, 75 (1978) 287.
- 120 G.H.SEDAHMED, M.Z. EL-ABD, I.A.S. MANSOUR, A.M. AHMED y A.A. WRAGG. *J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979) 1.
- 121 K. KOJIMA y C.W. TOBIAS. *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1026.
- 122 J.A. ALLEN. *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 273.
- 123 E.C. WILLIAMS y M.A. BARRET. *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 363.
- 124 M. NOVAK y A. SZUCS. *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 237.
- 125 M. NOVAK, A.K. REDDY y H. WROBLOWA. *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 733.
- 126 K. OHASHI, T. MURAKAWA y S. NAGAURA. *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 30 (1962) 165.
- 127 K. KOJIMA y C.W. TOBIAS. *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1202.
- 128 M. NOVAK y A. SZUCS. *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 229.
- 129 B. POINTU, M. BRAIZAZ, P. PONCET, J. ROUSSEAU y N. MUHLSTEIN. *J. Electroanal. Chem.*, 122 (1981) 111.
- 130 B. POINTU, M. BRAIZAZ, P. PONCET y J. ROUSSEAU. *J. Electroanal. Chem.*, 151 (1983) 65.
- 131 B. POINTU, M. BRAIZAZ, P. PONCET y J. ROUSSEAU. *J. Electroanal. Chem.*, 151 (1983) 79.
- 132 A. SZUCS y M. NOVAK. *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 247.

- 133 P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. III, Masson et Cie, Paris (1957), p. 344.
- 134 R.C. SALVAREZZA, D.V. VASQUEZ MOLL y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1421.
- 135 D.V. VASQUEZ MOLL, R.C. SALVAREZZA, H. VIDELA y A.J. ARVIA. *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 754.
- 136 W. DAVISON y J.A. HARRISON. *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 213.
- 137 R.J. NICHOLS, O.M. MAGNUSSEN, J. HOTLOS, T. TWOMEY, R.J. BEHM y D.M. KOLB. *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 21.
- 138 M.R.G. de CHIALVO, R.C. SALVAREZZA, D. VASQUEZ MOLL y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta.*, 30 (1985) 1501.
- 139 L. HORNER y E. PLIEFKE. *Werkstoffe Korros.*, 33 (1982) 98.
- 140 J.B. COTTON. *Proc. 2nd Int. Cong. Metallic Corrosion*, NACE, Nueva York (1963), p. 590.
- 141 I. DUGDALE y J.B. COTTON. *Corros. Sci.*, 3 (1963) 69.
- 142 J.B. COTTON e I.R. SCHOLES. *Brit. Corros. J.*, 2 (1967) 1.
- 143 G.W. POLING. *Corros. Sci.*, 10 (1970) 359.
- 144 F. MANSFELD, T. SMITH y E.P. PARRY. *Corrosion NACE*, 27 (1971) 289.
- 145 F. MANSFELD y T. SMITH. *Corrosion NACE*, 29 (1973) 105.
- 146 R.F. ROBERTS. *J. Electron. Spectroscopy*, 4 (1974) 273.
- 147 R. WALKER. *Corrosion NACE*, 29 (1973) 290; 31 (1975) 97.

- 148 D. CHADWICK y T. HASHEMI. *Corros. Sci.*, 18 (1978) 39.
- 149 T. NOTOYA y G.W. POLING. *Corrosion NACE*, 35 (1979) 193.
- 150 M. FLEISCHMANN, I.R. HILL, G. MENGOLI y M.M. MUSIANI. *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 1325.
- 151 T. NOTOYA y G.W. POLING. *Corrosion NACE*, 32 (1976) 216.
- 152 J.J. KESTER, T.E. FURTAK y A.J. BEVOLO. *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1716.
- 153 J. RUBIM, I.G.R. GUTZ, O. SALA y W.J. ORVILLE-THOMAS. *J. Molec. Struct.*, 100 (1983) 571.
- 154 M. FLEISCHMANN, I.R. HILL, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI y J. AKHAVAN. *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 879.
- 155 M.M. MUSIANI, G. MENGOLI, M. FLEISCHMANN y R.B. LOWRY. *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 187.
- 156 R. YOUNG, H. NISHIHARA y K. ARAMAKI. *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1011.
- 157 W. PAATSCH. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 645.
- 158 R. ALKIRE y A. CANGELLARI. *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 913.
- 159 D. THIERRY y C. LEYGRAF. *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1009.
- 160 K.J. PRALL y L.L. SHREIR. *Corros. Sci.*, 1 (1961) 181.
- 161 B.S. SHESHADRI. *J. Electroanal. Chem.*, 61 (1975) 353.
- 162 J.C. RUBIM, I.G.R. GUTZ y O. SALA. *J. Electroanal. Chem.*, 190 (1985) 55.

- 163 F. PERGOLA, M.R. MONCELLI y R. GUIDELLI. *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 295.
- 164 M.L. FORESTI, F. PERGOLA y R. GUIDELLI. *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 307.
- 165 C. CLERC y R. ALKIRE. *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 25.
- 166 M.Y. ABYANEH y M. FLEISCHMANN. *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1513.
- 167 A. SEIDELL, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Vol. 1, Van Nostrand, Nueva York (1940).
- 168 R.C. SALVAREZZA, A.J. ARVIA y A. MILCHEV. *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 289.
- 169 L.A. KUZNETSOVA, N. Ya. KOVARSKII e I.V. SEMILETOVA. *Elektrokhimiya*, 23 (1987) 1021.
- 170 M. DEGREGZ, J.L. DELPLANCKE y R. WINAND. *Proc.-Electrochem. Soc.*, (1988) 88-18, (Proc. Symp. Model. Simul. Electrolytic Solution Processes (1987) 247).
- 171 O. DUSART, A. SAHEL y J.P ROCHE. *Analysis*, 18 (1990) 45.
- 172 C. CAULLET y B. SERPAUD. *42nd. Meeting of the Inter. Soc. of Electrochem.*, Montreal (1991), Com. 7-12.
- 173 O.P AGRAWAL, I.K. BHATNAGAR y V. KUMAR. *Proc. of the 10th. Inter. Congress on Metallic Corros.*, Madr as (1987), p. 2895.
- 174 L.G. SILLEN y A.E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, Special Pub. 17, Londres (1964).

- 175 G.N. SHIVRIN, T.A. GODOVISTKAYA y A.A. KOLMANOV. *Chem. Abstr.*, 108 (1988) 102881d.
- 176 G.V. KORSHIN, A.A. PETUKHOV, A.M. KUZNETSOV y Yu.M. VYZHIMOV. *Elektrokhimiya*, 27 (1991) 275.
- 177 S. GONZALEZ, R.M. SOUTO, M. PEREZ SANCHEZ, M.M. LAZ, M. BARRERA, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Materials Science Forum*, 111-112 (1992) 103.
- 178 R. WOODS. *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 354.
- 179 M. FLEISCHMANN, G. MENGOLI, M.M. MUSIANI y C. PAGURA. *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1591.
- 180 W. XINGQING y Z. YUFU. *Proc. of the 10th. Inter. Congress on Metallic Corrosion*, Madr as (1987), p. 2799.
- 181 C.I. ELSNER, R.C. SALVAREZZA y A.J. ARVIA. *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 1735.
- 182 R.O. LEZNA, N.R. de TACCONI y A.J. ARVIA. *J. Electroanal. Chem.*, 255 (1988) 251.