

Caracterización de Películas Superficiales Sobre Aleaciones de Cobre: Influencia Sobre la Reducción de Oxígeno.

Fernando Brizuela, Silvia Ceré, Marcela Vazquez

División Corrosión. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales. (INTEMA). Juan B. Justo 4302. (B7608FDQ). Mar del Plata. Argentina. email: mvazquez@fi.mdp.edu.ar.

RESUMEN

La corrosión es un fenómeno de permanente interés e importancia tecnológica siempre vigente, por las pérdidas económicas que ocasiona, tanto directas como indirectas. Estudiando los procesos que participan de la corrosión de un material se contribuye a mantenerla bajo control. La reducción de oxígeno es la semi-reacción catódica dominante en medios acuosos aireados y su estudio reviste interés debido a la importancia de esta reacción en la tecnología de celdas de combustión y en la protección y deterioro de metales. La información relativa al mecanismo de esta reacción sobre metales corroíbles es escasa.

Este trabajo apunta a investigar la reducción de oxígeno en soluciones de buffer bórico - borato de sodio pH 7.7 aireado sobre aleaciones de cuproníqueles UNS 720 y UNS 706 y cobre puro. Se propone avanzar en la investigación de la relación entre la composición de la aleación y la cinética de la reacción de reducción sobre materiales pre-reducidos y oxidados en condiciones controladas. Se estudian las composiciones características de las películas pasivas formadas *in situ* sobre los diversos materiales bajo estudio en soluciones aireadas en condiciones de potencial controlado mediante la técnica de espectroscopía de reflectancia diferencial. Se utilizan además otras técnicas electroquímicas experimentales de aplicación *in situ* que incluyen, voltametrías y técnicas hidrodinámicas como electrodo de disco rotante para caracterizar los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno.

Palabras clave: Películas superficiales, reducción de oxígeno, aleaciones de cobre

ABSTRACT

Corrosion phenomena are of permanent interest and of technological importance due to the direct and indirect economic losses it conveys. Studying the processes that participate in the corrosion of a material contributes in keeping it under control. Oxygen reduction is the dominant cathodic reaction in aerated aqueous media. The mechanism of this reaction is interesting to study because of the importance of this reaction in the technology of fuel cells and in the protection of materials. Information on the mechanism of this reaction on corrodible metals is scarce. In this work, oxygen reduction on copper and copper-nickel alloys UNS 72000 and UNS 70600 in aerated borax-borate buffer solution of pH 7.7 is investigated. The goal is to advance in the investigation of the relationship between alloy composition and the kinetics of the reduction reaction on pre-reduced and oxidized materials under potentiostatic control. The compositions of the passive films formed *in situ* on the different materials in controlled conditions are studied using differential reflectance spectroscopy. Other *in situ* techniques that include voltammetry and electrochemical hydrodynamic techniques such as rotating disc are used to characterize the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction.

Keywords: Surface films, oxygen reduction, copper alloys

1. INTRODUCCIÓN

Las centrales térmicas ubicadas sobre el litoral marítimo argentino presentan una extensa historia de fallas por corrosión en los intercambiadores de calor refrigerados por agua de mar. En general dichos componentes están contruidos con aleaciones de cobre, cuya resistencia a la corrosión se puede atribuir principalmente a la presencia de una película superficial de óxido cuproso, que puede mejorarse por la incorporación de otros elementos desde la aleación o del medio de refrigeración. Esta aplicación es también frecuente en buques pesqueros, en torres de enfriamiento y en equipos de tratamiento de agua. La elevada concentración de iones cloruro y la frecuente contaminación del agua con iones sulfuro o con otras especies agresivas, disminuye notablemente la resistencia a la corrosión de las aleaciones de cobre [1,2].

Empleando técnicas ópticas (reflectancia diferencial y elipsometría), en trabajos anteriores del grupo [3,4] se ha demostrado que, en contacto con soluciones alcalinas, la superficie del cobre y los cuproníqueles está siempre cubierta por una película de óxido-hidróxidos, compuesta mayoritariamente por óxido cuproso, aún cuando los electrodos se sometan a un pretratamiento de reducción exhaustiva. Los grupos de Collisi [5] y Tromans [6] también han estudiado la composición de la película pasiva crecida en soluciones alcalinas por diferentes técnicas. Han demostrado también la presencia de Cu_2O y CuO/Cu(OH)_2 dependiendo del potencial de electrodo.

Como se discute en los trabajos de Heusler [7] y Finnegan [8], la corrosión de aleaciones tiene problemas adicionales como lo pueden ser la disolución selectiva de algún componente y la aparición de tensiones superficiales debido al cambio de volumen molar con la composición. Por ejemplo, el α -latón pierde Zn por descincificación (dealeado).

El objetivo del presente trabajo es estudiar la reducción de oxígeno en soluciones bórico-borato pH 7.7 aireado sobre cobre y aleaciones de cobre y níquel y relacionar los resultados con el contenido de níquel en la aleación

2. EXPERIMENTAL

Los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo en una celda convencional de tres electrodos, con orificios para entrada y salida de gases. Se utilizó una solución de ácido bórico- borato de sodio, pH 7.7 a temperatura ambiente preparada a partir de drogas p.a. y agua grado I (Millipore). La solución de trabajo fue aireada durante 15 minutos antes de cada ensayo. Se utilizó un electrodo de SCE como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra electrodo. Los electrodos de disco rotante fueron contruidos con Cu (99.999%), Cu90Ni10 (UNS 706) y Cu70Ni30 (UNS 715) provistos por Johnson and Matthey, UK. Los mismos fueron montados en un soporte cilíndrico de Grilon™, dejando un área expuesta de 0.196 cm^2 y pulidos con lija hasta granulometría 600 y luego con polvo de alúmina de granulometría $0.3 \mu\text{m}$.

Se registraron voltamperometrías luego de haber sometido los materiales a pre-reducción a -1.0 V (situación de referencia, "libre de óxidos"). El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV s^{-1} . En el caso de las curvas de polarización, luego del pulido, el electrodo de trabajo se mantuvo en contacto con la solución aireada durante 15 minutos a un potencial de -1.0 V con el propósito de pre-reducir los óxidos superficiales y brindar una superficie de partida reproducible en todos los ensayos. Las curvas fueron registradas entre -1.0 y 0 V a una velocidad de barrido de 0.01 V s^{-1} y cinco frecuencias de rotación entre 225 y 2025 rpm.

Los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo en una unidad electroquímica Solartron 1280B y con un electrodo de disco rotante Radiometer Copenhagen EDI 101.

Los ensayos de reflectancia diferencial fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-160A donde dos celdas de tres electrodos fueron montadas en el espectro-fotómetro y la luz es desviada a las celdas a través de un sistema de espejos y luego llevadas hacia el detector [9]. La muestra en el compartimento referencia se mantuvo a -0.8 V para medir los cambios relativos a la condición de pre-reducido en la película superficial.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestra la voltametría de los tres materiales; Cu, Cu90Ni10, Cu70Ni30 en solución deaireada. Antes de registrar cada una, los materiales se sometieron a un pre-tratamiento de reducción, manteniendo el potencial a -1.0 V durante 10 minutos.

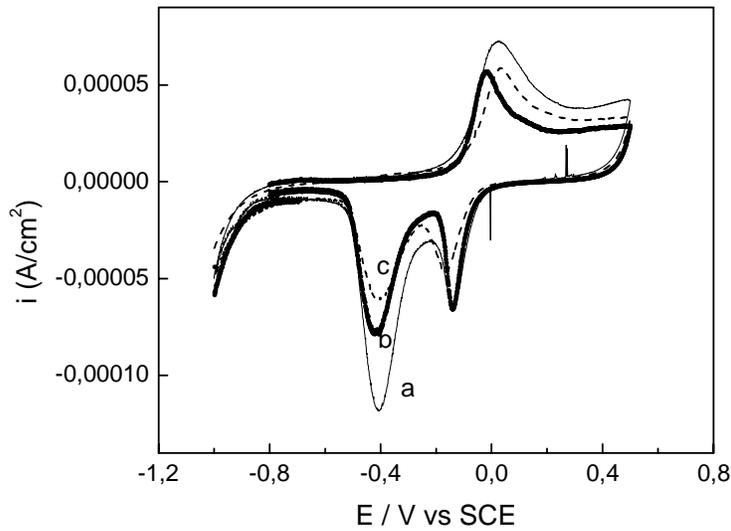


Figura 1: Voltamperograma de (a) Cu, (b) Cu90Ni10 y (c) Cu70Ni30 en solución de bórico-borato deaireada pH = 7.7. $v=0.01 \text{ V s}^{-1}$.

Tomando estos resultados como base, los materiales se sometieron a oxidación a potenciales característicos, en experiencias independientes. Para tal fin se seleccionaron por un lado el potencial más positivo de la voltametría (0.54 V), y por otro lado -0.34 V. Las películas se crecieron manteniendo el potencial fijo por espacio de 15 minutos. Los resultados obtenidos para Cu, para Cu90Ni10 y para Cu70Ni30 se observan en la Figuras 2 y 3.

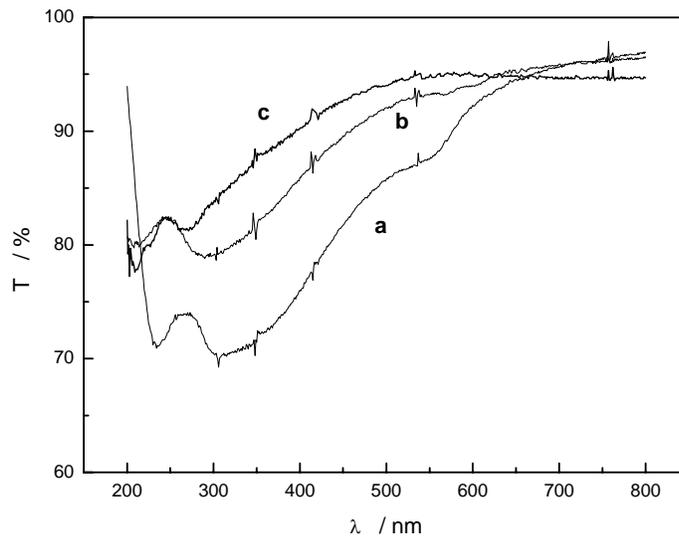


Figura 2: Espectros registrados luego de 15 minutos a 0.54 V en solución de bórico borato pH 7.7 aireada sobre (a) Cu, (b) Cu90Ni10 y (c) Cu70Ni30

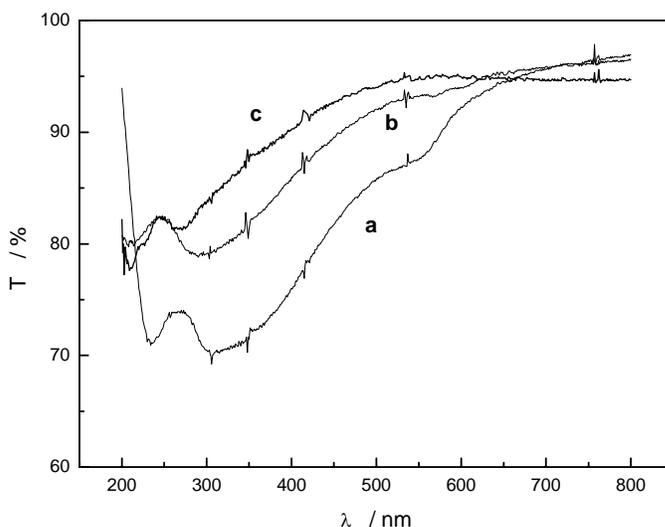


Figura 3. Espectros registrados luego de 15 minutos a -0.34 V en solución de bórico borato pH 7.7 aireada sobre (a) Cu, (b) Cu90Ni10 y (c) Cu70Ni30

Los reflectogramas mostrados hasta aquí permiten ver que la composición de la película de óxido formada sobre las aleaciones de cobre está gobernada principalmente por el cobre. Los resultados de reflectancia obtenidos para la formación de la película superficial a potenciales anódicos (0.54 V, figura 2) para cobre revelan una estructura compuesta por óxido cuproso y óxido cúprico como sugiere la disminución de la transmitancia a longitudes de onda cortas y los crecidos a -0.34 V (Figura 3) presentan características de óxido cuproso con un marcado pico de óxido cúprico remanente a longitudes de onda cortas. La diferencia observada en la transmitancia de los diferentes espectros, para iguales condiciones experimentales, podría deberse a una mayor dificultad de oxidación a medida que el contenido de níquel en la aleación se incrementa. Estos resultados están en buen acuerdo con los presentados por Sánchez y col. /9/. Estas características se repiten para la aleación Cu90Ni10. En la aleación Cu70Ni30 la forma de los espectros tienen características de Cu_2O con presencia de CuO. Es importante notar que el níquel presenta un pico de absorbancia alrededor de 210 nm y otro alrededor de 330 nm que no es posible deconvolucionar en los espectros de Cu90Ni10 y Cu70Ni30. De todos modos se puede asumir que los compuestos de Ni(II) se incorporan a la capa de óxido o que el níquel o sus compuestos pueden estabilizar o promover la formación de CuO en vez de Cu_2O . Comparando los espectros de Cu70Ni30 con los obtenidos para cobre, donde el CuO puede ser identificado, las aleaciones de cobre presentan un desplazamiento de pico hacia menores longitudes de onda, probablemente debido a la influencia de Ni(II) en el espectro. La estructura general de la película pasiva está compuesta por una capa externa de CuO/ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formada sobre una capa interna de Cu_2O . Sin embargo los espectros de reflectancia muestran diferencias cuando se compara al cobre y sus aleaciones en iguales condiciones experimentales.

Paralelamente, se midieron curvas de polarización catódicas correspondientes a la reducción de oxígeno sobre estos materiales. Se trabajó con electrodos pre-reducidos en soluciones saturadas con aire. Los extremos del intervalo de potencial están determinados por los respectivos potenciales de corrosión y por la evolución de hidrógeno. Se procedió a pre-reducir al electrodo en la solución a ensayar previo al barrido a cada velocidad. Se realizaron dos repeticiones para cada material en cada condición. Estos resultados se tomarán como referencia en estudios futuros, donde se prevé investigar la influencia de los óxidos sobre la cinética de reducción de oxígeno.

En la Figura 4 puede verse la gráfica de j vs E para Cu70Ni30 a diferentes velocidades de rotación. El número de electrones puestos en juego puede calcularse aplicando la ecuación de Levich a las corrientes límite promedio calculadas dentro del intervalo de control difusional (promedio de tres ensayos independientes para cada material). Los resultados se muestran en la Tabla I.

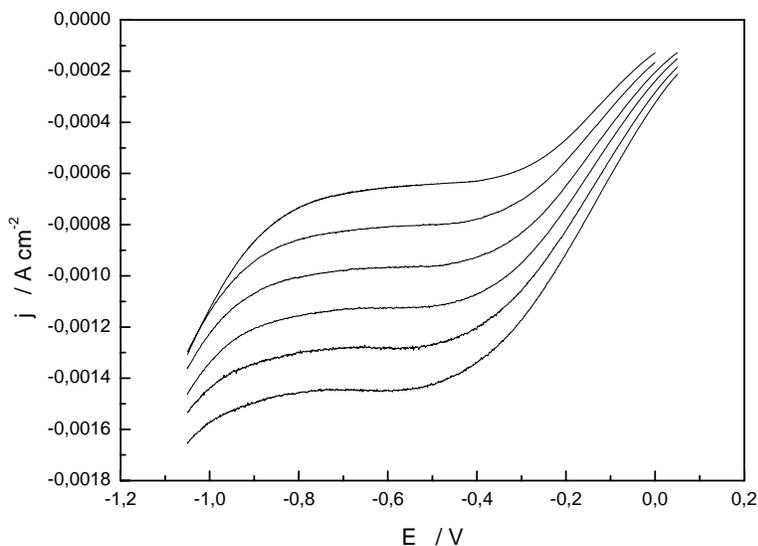


Figura 4. Curvas de reducción de oxígeno para Cu70Ni30 para frecuencias de 400, 625, 900, 1225, 1600 y 2025 rpm (de arriba hacia abajo) en solución de bórico borato pH 7.7 aireado.

Tabla I: Número de electrones intercambiados en la reacción de reducción de oxígeno calculados según la ecuación de Levich.

electrodo	n	desviación
Cu	4,1	0,3
Cu90Ni10	3,7	0,3
Cu70Ni30	4,0	0,1

El número de electrones involucrados en la reacción considerada puede obtenerse también de las gráficas de Koutecky-Levich a diferentes potenciales. La variación que resulta en el número de electrones calculado se muestra en la Figura 5.

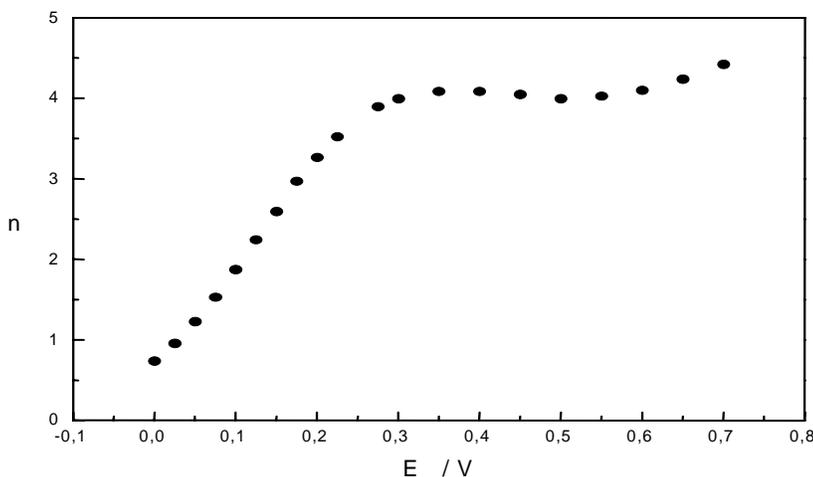


Figura 5: Variación del número de electrones con el potencial para electrodo de Cu70Ni30

La variación encontrada puede atribuirse a la variación en el grado de cubrimiento de algún óxido superficial remanente que no haya sido removido durante el tratamiento de pre-reducción.

Asimismo de la extrapolación de las gráficas de Koutecky Levich se obtiene la corriente para velocidad de rotación infinita (es decir sin aporte difusional). Estos datos se utilizan luego para el cálculo de las pendientes de Tafel. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II. Los valores de pendiente de Tafel alejados de los -0.12 V dec^{-1} esperados, están nuevamente asociados a la presencia de una película de óxido sobre la superficie del electrodo, que modifica la caída de potencial entre el metal y la solución.

Tabla II: Valores de pendientes de Tafel obtenidos a partir de la extrapolación a velocidad de rotación infinita en gráficos de Koutecky-Levich.

electrodo	pendiente de Tafel
Cu	-0,30
Cu90Ni10	-0,34
Cu70Ni30	-0,24

Los valores de n y de pendientes de Tafel obtenidos son comparables con los obtenidos en investigaciones previas [10].

4. CONCLUSIONES

Las películas superficiales formadas sobre cobre y aleaciones de cobre y níquel en medio de bórico borato pH 7.7 están gobernadas principalmente por el componente cobre, revelando una estructura compuesta principalmente por óxido cuproso y óxido cúprico. Aún a potenciales donde el óxido estable sería el óxido cúprico, se evidencia la presencia de óxido cuproso, siendo menor a medida que aumenta el contenido de níquel.

En condiciones de pre-reducción de la superficie, el número de electrones intercambiados varía con el potencial evidenciando la fuerte dependencia del estado superficial con la cinética de reacción, siendo cercanos a cuatro para potenciales muy catódicos. Las pendientes de Tafel para los materiales bajo estudio son mayores que los esperados para una cinética simple, permitiendo suponer un mecanismo complejo para la reacción de reducción de oxígeno.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha desarrollado con financiamiento de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANCyPT), proyecto 06-03966 y del Consejo Nacional de Investigación en Ciencia y Tecnología (CONICET), proyecto PIP 02570

6. REFERENCIAS

- [1]. S.R de SÁNCHEZ. **Corrosion Review**. Vol. VIII, N03-4, 283-332 (1989)
- [2]. M.V. VÁZQUEZ, S.N. SIMISON and S.R. de SÁNCHEZ. **J. Appl. Electrochem.** 24) 1153-1157, 1994.
- [3]. M.VAZQUEZ, S.R. de SÁNCHEZ, E.J. CALVO And D.SCHIFFRIn. **J. Electroanal. Chem.** 374, 189, 1994.
- [4].S. CERÉ, S.R. de SÁNCHEZ and D.J. SCHIFFRIN. **J. Electroanal. Chem.** 386 (1995) 165
- [5]. COLLISI U. and STREHBLOW H-H. **J. Electroanal. Chem**, p.284 - 385 y referencias que contiene) (1990).
- [6]. D. TRAMANS and R. SUN **J. Electrochem. Soc.** 139, p.1945, 1992.
- [7]. K.E. HEUSLER **Corros. Sci.** 39, p.1177, 1997.
- [8]. J.E.FINNEGAN, R.E HUMMEL. and E.D. Verink **Jr. Corrosion** 36 , 257, 1981.
- [9]. S.R. de SÁNCHEZ, L. BERLOUIS and D. SCHIFFRIn. **J. Electroanal. Chem.** 307, 73,1991.
- [10] S. CERÉ, M. VAZQUEZ, S. R. de SANCHEZ and D. J. SCHIFFRIN. **J. Electroanal. Chem.** 505, p. 118, 2001.