

DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA SUPERFICIE REAL DEL COBRE POR EL MÉTODO DE IMPULSOS POTENCIODINÁMICOS DE TENSIÓN TRIANGULARES

L. M. BLANCO, G. CABRERA Y M. R. TARASEVICH

*Dpto. de Corrosión del Centro Nacional de Investigaciones Científicas,
Dpto. de Química-Física de la Universidad Central.*

Recibido: 27 de octubre de 1976.

ABSTRACT. The method of potentiodynamic impulses of triangular tension are utilized with the aid of charge curves, to determine the value of the surface of Copper in an alkaline medium, and, at the same time, to study electrochemical oxidation of the same in said medium. A study is made of the influence of the state of previous preparation of the surface of copper and of the time of exposition to one type of corrosive agent on the value of the real surface of said metal. A brief analysis is made of the mechanism of electrochemical oxidation of copper in an alkaline medium, through the application of periodic impulses of triangular tension.

RESUMEN. Se utiliza el método de impulsos potenciodinámicos de tensión triangulares con ayuda de las curvas de carga, para determinar el valor de la superficie del cobre en medio alcalino y, a su vez, para estudiar la oxidación electroquímica del mismo en dicho medio. Se estudia la influencia del estado de preparación previa de la superficie del cobre y del tiempo de exposición a un tipo de agente corrosivo, sobre el valor de la superficie real de dicho metal. Se realiza un breve análisis del mecanismo de oxidación electroquímica del cobre en medio alcalino, mediante la aplicación de impulsos periódicos de tensión triangulares.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el método de impulsos potenciodinámicos de tensión ha sido ampliamente utilizado para el estudio de los fenómenos de adsorción e ionización de gases electroquímicamente activos sobre la superficie de un electrodo. Los primeros trabajos de investigación en este sentido, fueron desarrollados por Frumkin y cols., quienes por primera vez elaboraron el método de empleo de las curvas de carga.

El proceso de ionización de oxígeno e hidrógeno sobre una serie de metales y aleaciones, ha sido investigado por algunos autores mediante el método de impulsos potenciodinámicos de tensión triangulares y trapecoidales¹⁻².

Recientemente, algunos investigadores han elaborado el método electroquímico de aplicación de impulsos potenciodinámicos de tensión con ayuda de las curvas de carga para determinar el valor de la superficie real de metales puros y de estos en aleaciones³⁻⁷.

El presente trabajo muestra la aplicación de este método al electrodo de cobre, con el objetivo de determinar el valor de su superficie real cuando se somete a un proceso de polarización anódica y catódica en una solución alcalina de pH aproximadamente 12. Fue además, objetivo del trabajo determinar la influencia del estado de preparación previa de la superficie sobre el valor de la superficie real de la misma, así como también, realizar un breve estudio de su mecanismo de oxidación-reducción en dicha solución alcalina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de las experiencias se utilizó un electrodo de cobre de 99,9% de pureza. Como electrolitos se emplearon soluciones de KOH 0,1N, H₃PO₄ al 40% y una mezcla a partes iguales de CuCl₂ (1M)-NaCl(4M), todas preparadas con agua bidestilada y de reactivos químicamente puros. En todas las experiencias se hizo circular una corriente de argón para eliminar todo el oxígeno presente.

Para determinar la influencia del estado de preparación previa de la superficie del electrodo sobre su valor real, se utilizaron tres formas de preparación de la misma. La primera consistió en un pulido mecánico con papel esmeril de diferentes grados; la segunda en un pulido electrolítico con H₃PO₄ al 40% y $i = 2,5$ ma/cm² y la tercera en un ataque químico con la mezcla CuCl₂-NaCl. Una vez preparada la superficie por los diferentes métodos, se determinaron las curvas de carga correspondientes en la solución de KOH 0,1N, utilizando el método potencioestático.

Antes del trazado de cada curva se mantuvo el electrodo a un potencial catódico correspondiente al potencial de reducción del hidrógeno en dicha solución.

La investigación de la adsorción de oxígeno sobre el cobre se realizó con ayuda de las curvas de carga en el intervalo de potenciales máximo de -1,44 voltios a 0,36 voltios.

El cálculo del valor de la superficie real del cobre dado en términos de factor de rugosidad, se efectuó a partir de la cantidad de electricidad empleada en el proceso de formación del óxido cuproso correspondiente al primer máximo anódico. Esta cantidad de electricidad es proporcional al área bajo la curva que resulta del ploteo de i contra ϕ . Esto puede probarse en forma sencilla.

La cantidad de electricidad, Q , empleada en el proceso de polarización está dada por:

$$Q = \int_0^t i dt$$

donde: i = densidad de la corriente que circula a través del electrodo y t = tiempo.

En nuestro caso es $i = f(\varnothing)$, y \varnothing varía linealmente con el tiempo.

Por tanto, siendo q una constante, puede escribirse:

$$Q = q \int i d\varnothing$$

o también:

$$Q = qn$$

donde:

$$n = \int i d\varnothing$$

es el área en cm^2 bajo la curva obtenida experimentalmente en el potencióstato.

La constante q representa un factor de escala de área en el plano cartesiano y está dada por:

$$q = \Delta i \cdot \Delta t \quad \text{mcoul/cm}^2$$

donde: Δi = factor de escala de corriente en ma/cm y Δt = factor de escala de tiempo en seg/cm .

Por otra parte, la expresión para Δt es:

$$\Delta t = \frac{\Delta \varnothing}{V}$$

donde: $\Delta \varnothing$ = factor de escala del registrador en mV/cm , V velocidad de polarización en mV/seg .

Conocido el valor de Q puede determinarse el factor de rugosidad según:

$$\text{Factor de rugosidad} = \frac{Q}{g_0 S}$$

donde: $g_0 = 0,185 \text{ mcoul/cm}^2$, S = área geométrica de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al efectuar la polarización anódica del cobre en un régimen potenciodinámico, en las curvas de polarización (i contra \varnothing) se observaron dos valores máximos de

corriente correspondientes a la formación de dos óxidos como resultado de la interacción del O_2 con el cobre. (Fig. 1).

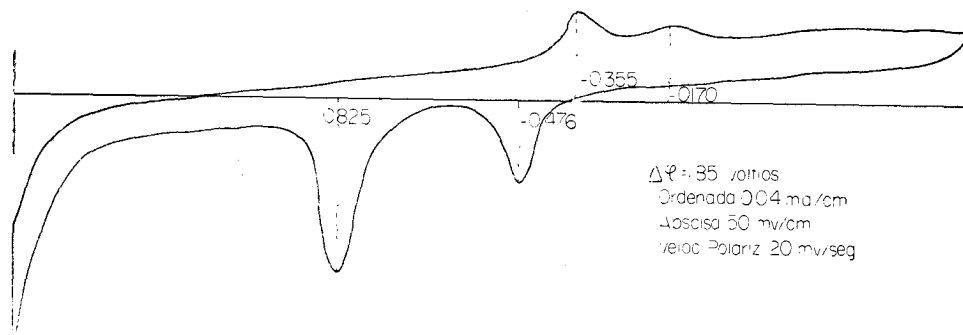
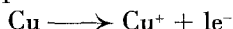


Fig. 1. Curva de carga del Cu en solución de KON 0,1N, con un barrido de potencial de 1,85 V.

El primer máximo se identifica, como es conocido, con la formación de Cu_2O producto de la reacción electroquímica:



y el segundo máximo resulta de la formación del CuO producto de la oxidación electroquímica de $Cu(I)$ a $Cu(II)$. La Tabla I muestra los valores promedios de los potenciales correspondientes a dichos óxidos, tomados con referencia al electrodo de calomel saturado, así como también, los correspondientes a los dos máximos negativos que resultan de la reducción de ambos óxidos durante la aplicación de polarización catódica.

TABLA I

Influencia del método de preparación de la superficie sobre el factor de rugosidad.

PULIDO MECÁNICO

Tipo de esmeril	Cantidad de Elect. (m coul.)	Factor de rugosidad
60	1.30	17.5
100	1.20	16.2
150	1.10	14.9
400	1.00	13.5
600	0.70	9.5

Con el objetivo de identificar el primer máximo catódico, es decir, determinar si al mismo corresponde la reducción de Cu(II) a Cu, o la de Cu(II) a Cu(I), se seleccionaron diferentes valores de amplitudes de potenciales, siguiendo el método de impulsos potenciodinámicos triangulares de tensión. Los resultados se muestran en la Tabla II; obsérvese el corrimiento de los picos hacia valores más positivos de potenciales y como a partir del valor de $\varnothing = 1,3$ desaparece el primer máximo catódico. Estos valores de amplitudes de potenciales seleccionados limitan la formación del Cu(II) durante el barrido anódico, luego, la desaparición de este máximo lo identifica como el correspondiente a la reducción de Cu(II) a Cu(I). Las curvas de carga obtenidas para cada intervalo de potenciales seleccionados, se muestran en las Figs. 1, 2 y 3.

TABLA II

Influencia del método de preparación de la superficie sobre el factor de rugosidad.

PULIDO ELECTROLÍTICO

Electrolito: H_3PO_4 (40%)

$i = 2.5 \text{ ma/cm}^2$

$t = 1 - 1.5 \text{ minuto.}$

Cantidad de Elect. (mcoul.)

Factor de rugosidad

0.45

6.1

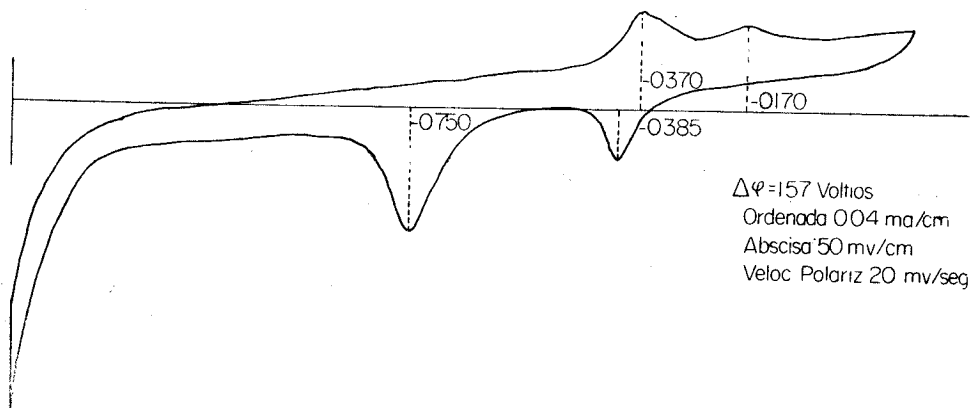


Fig. 2. Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N, con un barrido de potencial de 1,57 V.

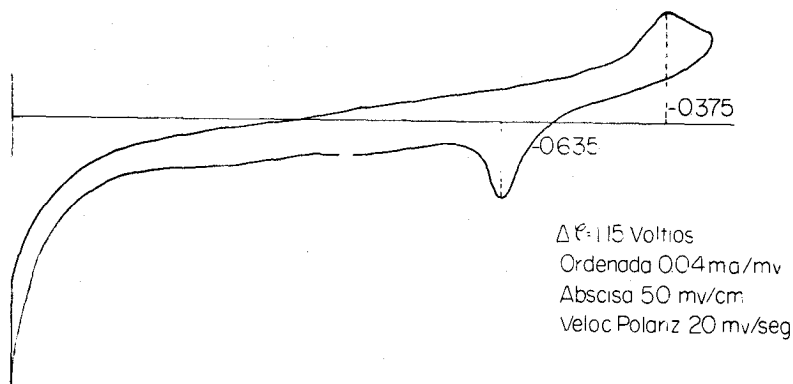


Fig. 3. Curva de carga de Cu en solución de KOH 0,1N con un barrido de potencial de 1,15 V.

Se realizaron estudios del mecanismo electroquímico del cobre en este medio, según el método de impulsos trapezoidales de tensión, pero, debido a la complejidad de los resultados obtenidos, se hace necesario realizar un mayor número de experiencias que las efectuadas hasta el momento para poder obtener conclusiones.

Para la determinación del valor de la superficie real del cobre y la influencia del estado de preparación previa de la superficie, se trazaron las curvas correspondientes a los pulidos mecánico y electroquímico, y además, se obtuvieron dichas curvas como resultado del ataque químico del Cu por la mezcla electrolítica $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}^s$.

La Tabla III muestra los resultados obtenidos para el pulido mecánico del electrodo. En ella, se reportan los valores de la cantidad de electricidad consumida en el proceso de formación de óxido y el factor de rugosidad (FR) correspondiente a ésta para los diferentes grados de esmeril utilizados. Como puede observarse, el valor del FR varía entre 17,5 y 9,5 a medida que el tipo de esmeril se cambia de 60 a 600, o sea, el FR disminuye tanto más cuanto menor sea el tamaño del grano de esmeril.

Las curvas de carga obtenidas como resultado de aplicar los tipos de esmeril 60, 150 y 600 son mostradas en las Figs. 4, 5 y 6. Obsérvese que el área encerrada bajo el primer máximo anódico disminuye al disminuir el tamaño del grano.

TABLA III

Influencia del método de preparación de la superficie sobre el factor de rugosidad.

ATAQUE QUÍMICO

Electrolito: CuCl_2 (1M) — NaCl (4M).

Tiempo de exposición	Cantidad de Elect. (meoul.)	Factor de rugosidad.
1 minuto	2.6	35.5
2 „	2.9	39.2
4 „	3.3	44.7
10 „	3.7	50.0
20 „	2.4	32.5

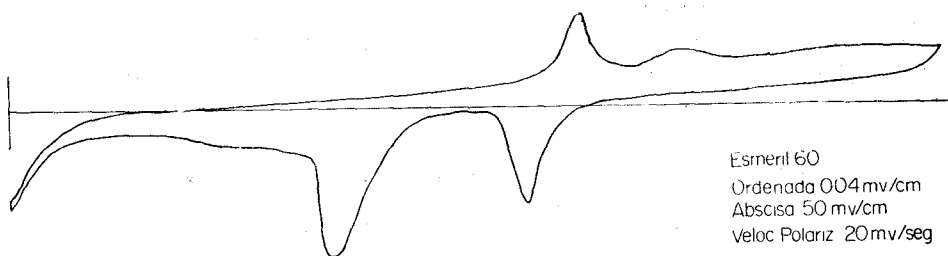


Fig. 4. Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N después de un pulido con esmeril 60.

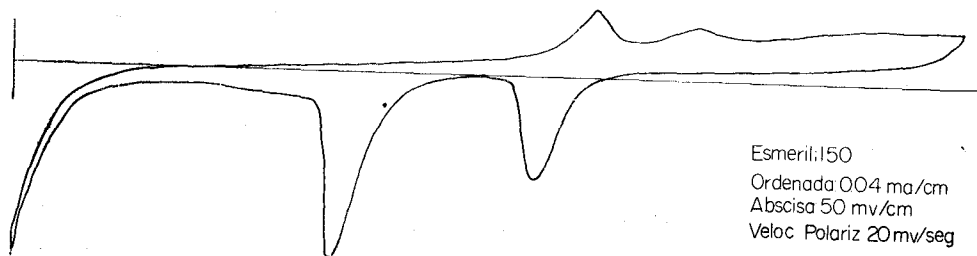


Fig. 5. Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N después de un pulido con esmeril 150.

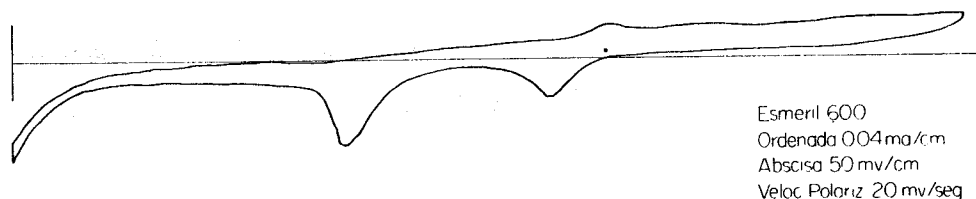


Fig. 6. Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N después de un pulido con esmeril 600.

Los resultados de la aplicación del pulido electrolítico (con H_3PO_4 al 40% $i = 2,5 \text{ mA/cm}^2$) se presentan en la Tabla IV. Se reportan, de igual manera, los valores promedios de la cantidad de electricidad consumida en el proceso anódico y del FR encontrados.

La Tabla V muestra los resultados del ataque químico de la mezcla $CuCl_2-NaCl$. Como se ve, se obtiene un aumento del FR con el tiempo de exposición al electrolito hasta un valor máximo, a partir del cual, la cantidad de electricidad consumida en la formación del óxido es menor, y, por tanto, menor es el FR. La curva que muestra el cambio del FR con el tiempo de exposición al agente químico se presenta en la Fig. 7 y las curvas de carga correspondientes en las Figs. 8, 9 y 10.

Este resultado indica que una vez creada una gran rugosidad en la superficie del Cu producto del ataque químico, la exposición del mismo al agente químico durante tiempos mayores, resulta en un pulido del electrodo. Esto pudo comprobarse visualmente.

TABLA IV

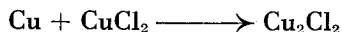
Estudio del mecanismo de oxidación-reducción en medio alcalino.

φ I,a	φ II,a	φ I,,K	φ IIK
-0.365	-0.163	-0.449	-0.812

Los potenciales están referidos al del electrodo de calomel saturado.

Nótese, además, que en comparación con los resultados obtenidos para los pulidos mecánico y electrolítico, los valores del FR, en este caso, son considerablemente

mayores, debido a un ataque mucho más agresivo por parte de la mezcla $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$. Esta agresividad química sobre el cobre se debe a la reacción:



Que tiene lugar con la formación del Cu_2Cl_2 , el cual, en presencia de halogenuros de metales alcalinos o de HCl , interacciona para formar complejos solubles, lo que trae como consecuencia que el ataque químico se acelere.⁸

TABLA V

Estudio del mecanismo de oxidación-reducción en medio alcalino.

IMPULSOS PERIÓDICOS

Potenciales (voltios)	AMPLITUD ($\Delta\phi$)							
	1.85	1.62	1.57	1.30	1.20	1.15	1.07	0.85
ϕ I,K	-0.476	-0.435	-0.385	-0.305	—	—	—	—
ϕ II,K	-0.825	-0.800	-0.750	-0.680	-0.665	-0.635	-0.590	—

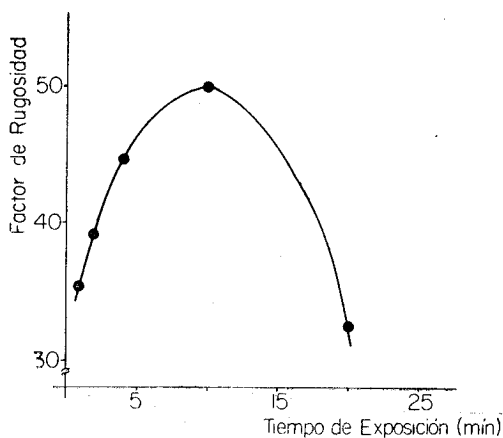


Fig. 7. Influencia del tiempo de exposición del electrodo de Cu en una solución de $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 4M sobre el factor de rugosidad.

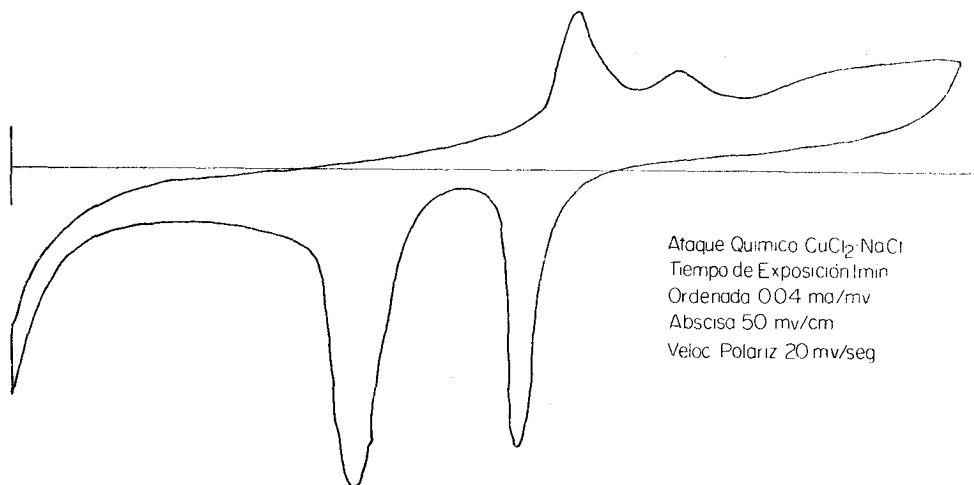


Fig. 8. Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N después del ataque químico en solución $\text{CuCl}_2\text{-NaCl}$ 4M durante 1 minuto.

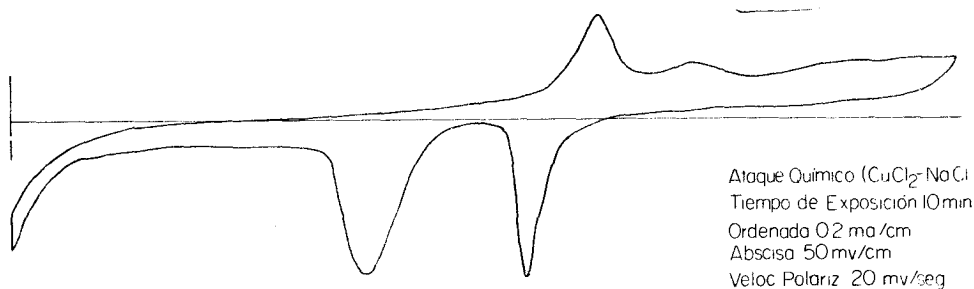


Fig. 9. Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N después del ataque químico durante 10 minutos.

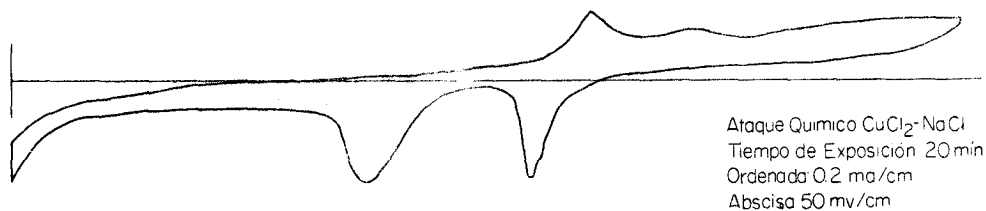


Fig. 10 Curva de carga del Cu en solución de KOH 0,1N después del ataque químico durante 20 minutos.

CONCLUSIONES

El método de impulsos potenciodinámicos triangulares de tensión con ayuda de las curvas de carga sirve para determinar el valor de la superficie real del Cu en solución alcalina.

Los valores promedios de los potenciales correspondientes a la formación de Cu(I) y Cu(II), son a $-0,365$ y $-0,163$ voltios respectivamente.

Se identifica el primer máximo catódico, como el correspondiente a la reducción de Cu(II) a (Cu(L) a un valor promedio de potencial de $-0,45$ voltios.

Por último, es necesario completar el estudio del mecanismo de oxidación-reducción del Cu en este medio aplicando el método de impulsos trapezoidales de tensión, así como también, caracterizar los productos de corrosión correspondientes a cada máximo por técnicas de microscopia electrónica y Rayos X.

REFERENCIAS

1. SHUMILOVA, N. A., ZHUTAIEVA G. V. y TARASEVICH M. R. *Electroch. Acta*, 11, 967, 1966.
2. RADIUSHKINA, K. A., BURSHEIN, R. J., TARASEVICH, M. R., KUPRINA, V. V. y CHIERNUAIEV, L. A. *Elektrojimiya*, 1968.
3. BURSHEIN, R. J., TARASEVICH, M. R., PONOMARENKO, E. A. y KUPRINA, V. V. *Elektrojimiya*, 1971 (UDK 451.135.52).
4. BURSHEIN, R. J., TARASEVICH, M. R. y KILINSKAYA, V. S. *Elektrojimiya*, 349, 1967.
5. RADIUSHKINA, K. A., BURSHEIN, R. J. TARASEVICH, M. R. y KUPRINA, V. V. *Elektrojimiya*, 234, 1969. (UDK 541.135.5-183:546).
6. VASHKIALIS, A. y KIMTENE, D. *Zashita Metallov*, 1973.
7. VASHKIALIS, A. I., PROKORCHIK, A. y YANULAITENE, K. K. *Tr. AN. Lit SSR*, 5, 3, 1973.
8. MISSEL, L. AND MURPHY, L. D. *Metal Finish.* 67, 47, 1969.