

Oxidación selectiva de algunas impurezas en Ni. influencia del método preparativo en la formación de los productos

C. LARIOT Y J. TREMMEL

Lab. Metalografía, Dpto. Estructuras Ultrafinas, CNIC

Recibido en: Agosto 1971

ABSTRACT. Well-defined experimental conditions are essential to a study of the correspondence between preferential nucleation and preferential diffusion of certain impurities in polycrystalline Ni. Composition of the atmosphere used for selective oxidation is discussed here.

The effects revealed by electrolytic and mechanical polishing as well as those caused by re-crystallization of the Ni are presented. In addition, the formation of MgO and of a silicate type (Mg, Fe) SiO₄ is discussed.

RESUMEN. Para estudiar la correspondencia entre la nucleación preferencial y la difusión preferencial de algunas impurezas en Ni policristalino se requieren condiciones experimentales bien definidas. El presente trabajo trata sobre la composición de la atmósfera usada para la oxidación selectiva.

Se discuten tanto los efectos revelados por el pulido electrolítico y mecánico como los causados por la recristalización del Ni. Además se trata de la formación del MgO y de un silicato tipo (Mg, Fe) SiO₄.

INTRODUCCION

En la última década se ha probado la eficiencia del microscopio electrónico en el examen de los primeros pasos de una reacción; particularmente en el estudio de los pasos iniciales de la oxidación que ocurre sobre la superficie de los metales a alta temperatura.⁽¹⁾ Así se puede examinar la influencia de la estructura del metal —o sea, la reactividad de su superficie— en la formación de la nueva fase. Además, el microscopio electrónico, a través del análisis cristalográfico, facilita la determinación de aquellos componentes que participan en la nueva fase. Si se efectúa una reacción selectiva —como la oxidación selectiva que ocurre en atmósfera de hidrógeno húmedo— hay posibilidad de analizar aquellos componentes del metal base cuyos óxidos no se reducen en las condiciones aplicadas.

Los tratamientos en H₂ húmedo se han empleado ampliamente en estudios termodinámicos.⁽²⁾ Swalin y Martin⁽³⁾ usaron dicho método para determinar la constante

de difusión de algunas impurezas capaces de formar óxidos estables sobre la superficie en níquel monocristalino; Allison y Samelson⁽⁴⁾ lo usaron con el mismo fin en Ni policristalino y presentaron, entre otras evidencias, fotomicrografías como prueba de la característica de difusión de esas impurezas. Provisor⁽⁵⁾ a su vez lo usó en el examen del Ni catódico, que es un metal con más de una impureza, siendo el magnesio la impureza dominante. Dicho autor elaboró un método óptico para el control de la calidad del Ni catódico, donde la característica de difusión del magnesio es decisiva en la determinación de las buenas propiedades de los cátodos para válvulas electrónicas, pues es el magnesio el encargado de reducir el BaO. Los autores^(4,5) plantean que la ubicación de los óxidos sobre la superficie tiene el mismo carácter que el que muestran sus cationes al difundirse en Níquel, es decir: una distribución y difusión homogénea (Si y Al) o inhomogénea (Mg, Zr) para los productos de la reacción y para el flujo de la difusión respectivamente.

Es todavía objeto de estudio el problema de las reacciones entre los lugares de la nucleación preferencial y la estructura real de la superficie. Algunos estudios realizados en los últimos tiempos han demostrado en ciertos casos una coincidencia entre los lugares de la nucleación y las dislocaciones.⁽⁶⁾ Sin embargo en gran número de experiencias no se ha comprobado que ocurra así.^(7,8) Si ocurre la coincidencia los productos de la oxidación selectiva podrían decorar, y así destacar la difusión preferencial, pero por otra parte se debe tener en cuenta que la nucleación y el crecimiento de los cristales están influenciados por otros muchos factores, los cuales son más críticos cuando existen más de una impureza.

Para entender mejor los procesos que ocurren durante la oxidación selectiva realizada en H₂ húmedo, los autores del presente trabajo han iniciado un estudio con el objeto de seguir la nucleación y el crecimiento de las partículas con el ME. Aquí se reportan los métodos preparativos usados debido a la gran influencia que éstos pueden tener sobre los procesos, adaptando el método al estudio de Níquel con más de una impureza.

MATERIAL Y METODO

Se examinaron chapas de Ni (aproximadamente 99.0%) de 0.15 mm de espesor. Las principales impurezas presentes que pueden formar óxidos prácticamente no reducibles en H₂ fueron reflejadas por un análisis espectrográfico:

$$\text{Mg} = 0.047\%, \quad \text{Si} = 0.034\%, \quad \text{Al} = 0.046\%$$

Otras impurezas reportadas fueron $\text{Fe} = 0.096\%$, $\text{Mn} = 0.01\%$, $\text{Cu} = 0.01\%$ (Ag , Co , Zr y otros menos de 0.001%). Para hacer estudios comparables con los de la literatura^(4,5) se hicieron los tratamientos térmicos a $900^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ en un horno tubular de cuarzo con atmósfera controlada. El horno construido al efecto, con su sistema controlador y purificado de la atmósfera puede observarse en la fig. 1a. Este sistema limitó las cantidades de los gases oxidantes presentes en el H_2 usado a los valores siguientes: O_2 y H_2O aproximadamente 10 ppm y el CO_2 aproximadamente 50 ppm. Los tratamientos se hicieron en H_2 seco —con los gases residuales señalados anteriormente— o se hicieron en H_2 húmedo dejando pasar el H_2 purificado a través de H_2O . En otros tratamientos se alternaron las atmósferas de H_2 húmedo y seco por períodos. Algunos experimentos se hicieron con concentraciones algo mayores de los gases oxidantes seleccionando las trampas a utilizar. Las muestras se introdujeron al horno por el extremo de entrada del gas mediante un alambre de Pt. El enfriamiento rápido (menos de 1 minuto) se garantizó retirando las muestras hacia ese mismo extremo frío. El gas se quemó a la salida del horno.

Se preparó la superficie por pulimentos electrolíticos o mecánicos.

El primero se realizó en un equipo ELIPOVIST de la Empresa Carl Zeiss Jena, obteniendo los mejores resultados al pulir con el electrolito HNO_3 en alcohol metí-

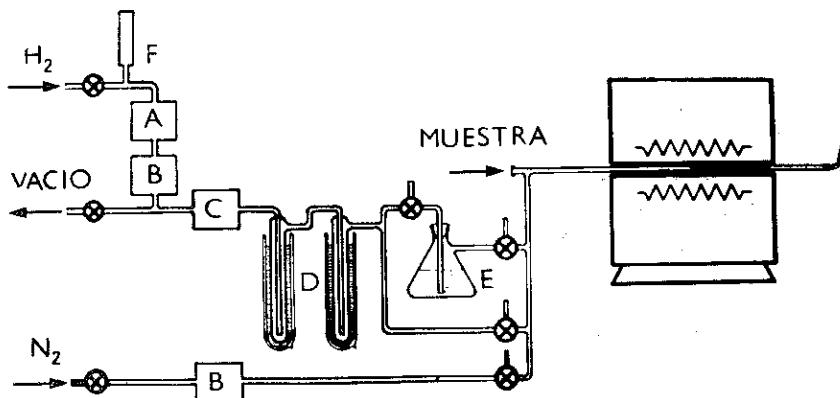


FIG. 1. a) Sistema usado para los tratamientos en H_2 y H_2 húmedo. A, B, C, D son trampas para el CO_2 (NaOH), el O_2 (Cu nativo), y el H_2O (P_2O_5 y N_2 líquido) respectivamente. E es agua.

lico, con una densidad de corriente de 3 A/cm². El mismo electrolito se usó en algunas ocasiones para eliminar las capas superficiales formadas al pulir. Posteriormente se lavaron las muestras en alcohol o en agua. Para el pulido mecánico se usaron medios convencionales.

Las muestras se analizaron primeramente por difracción electrónica en reflexión, lo que permitió determinar rápidamente la presencia de fases amorfas o cristalinas, dando también la posibilidad de estimar sus cantidades. Se prepararon además réplicas de extracción de Carbón solo, que se desprendieron dando los mejores resultados en solución de Br al 5% en metanol. Para el análisis de difracción se usó como patrón el LiF en forma de capa evaporada en vacío.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Muestras pulidas electrolíticamente

Si bien cierto es que el pulido electrolítico brinda la superficie más lisa, no es menos cierto que deja una capa sobre el metal que dificulta establecer las relaciones que existen entre la fase que se va a formar y el metal materno. Se puede intentar la disolución química de la capa, pero siempre traerá como consecuencia la aparición de un relieve producido por el ataque al metal, además de la contaminación que se puede producir. Para eliminar dicha capa lo más aconsejable es hacer una reducción en H₂ puro.

Tratamiento en H₂ seco

Los requerimientos en cuanto a la pureza del H₂ son muy severos. El límite de las presiones parciales de los gases oxidantes residuales en H₂ se estima⁽²⁾ a través de la constante de equilibrio de la reacción tipo



donde [M]_{Ni} representa la impureza metálica disuelta en Ni; m y n son los coeficientes estequiométricos, y donde < > y () caracterizan el estado sólido y gaseoso respectivamente.

La constante de equilibrio de la reacción es:

$$K = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^n \cdot \frac{1}{a_M}$$

donde a_M es la actividad del metal disuelto en Ni. Para soluciones muy diluidas se considera $a_M \approx N_M$ donde este último es la fracción molar de la impureza disuelta. por otra parte la constante K está relacionada con el cambio de la energía libre de dicha reacción por:

$$G^\circ = -RT \ln K$$

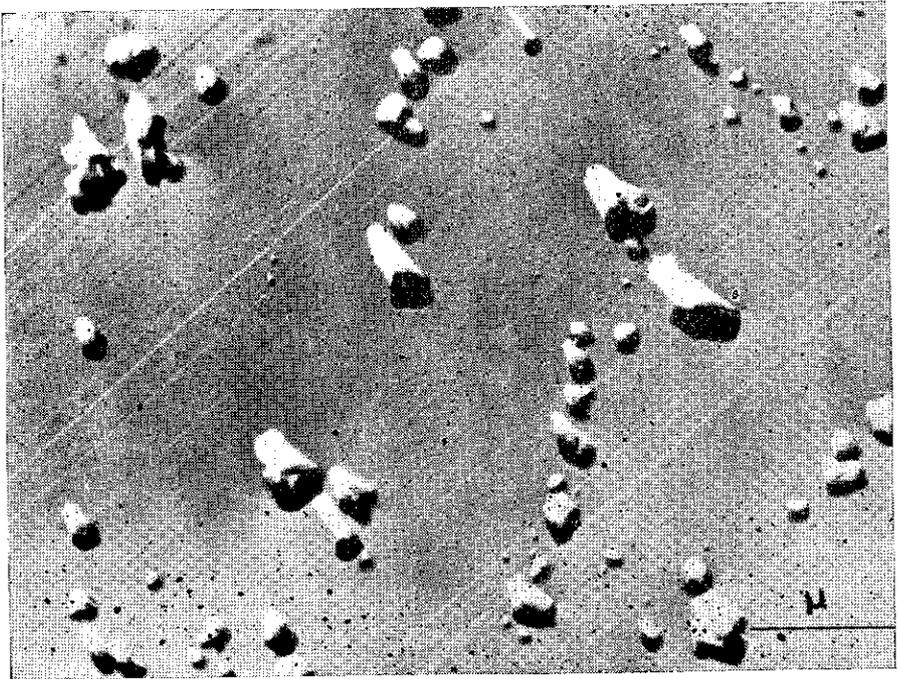
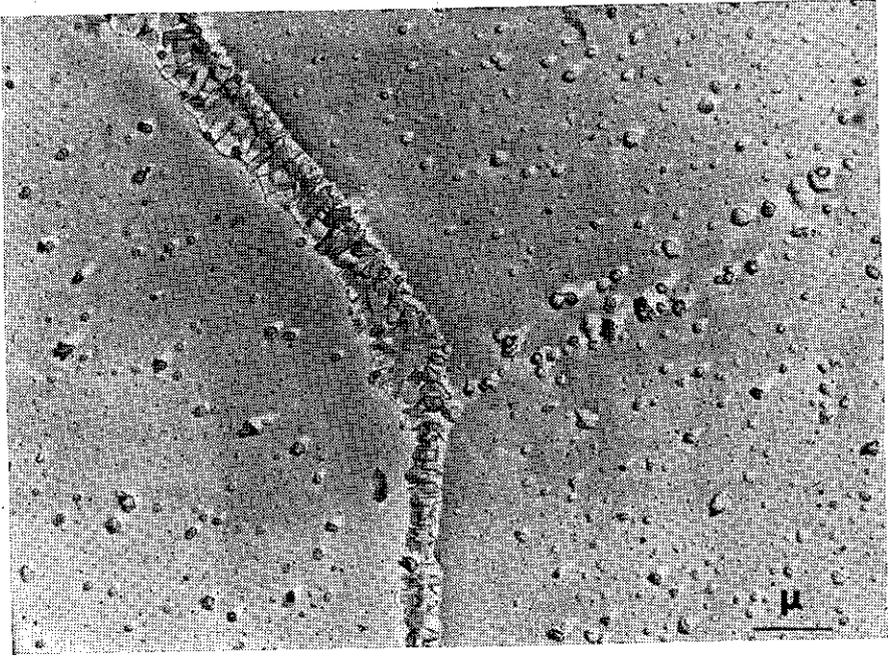
donde R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Con las ecuaciones mencionadas se calcularon las relaciones para algunos óxidos, a 900°C , tomando $a \approx N = 0,1$, que correspondió aproximadamente con las concentraciones de impurezas presentes en la muestra:

TABLA I

		$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$	p_{H_2O} para $p_{H_2} = 10^3 \text{ torr}$
Mg	MgO	6.3×10^{11}	$1.7 \times 10^{-7} \text{ torr}$
Si	SiO_2	3.3×10^5	$3.0 \times 10^{-1} \text{ torr}$
Al	Al_2O_3	1.7×10^7	$5.9 \times 10^{-4} \text{ torr}$

El requerimiento práctico para evitar la oxidación del Mg es el más severo de los tres señalados en la tabla. En los tratamientos con H_2 se obtuvieron partículas cristalinas (Fig. 2) que correspondieron con una fase monóxido. Se comprobó con agentes químicos selectivos —tratando la superficie con las partículas en NaCN— que dicha fase correspondía al MgO , lo cual indicaba que en nuestras condiciones el vapor de agua tenía un presión parcial mayor de 10^{-7} Torr. En H_2 seco —contaminado con otros gases oxidantes residuales— puede desplazarse aún más el punto de equilibrio en el sentido de la oxidación. Esto indica que para mantener el equilibrio de la reacción en el mismo punto se requieren presiones parciales del H_2O aún más pequeñas.

En la Fig. 2 se ve que la distribución de las partículas está influenciada por la orientación del Ni y que los límites entre cristales están bien decorados por estas partículas pegadas unas a otras. En la distribución de las partículas del MgO influye también



notablemente la recrystalización del Ni —fenómeno éste que ocurrió durante el tratamiento en H_2 seco—. En el H_2 más seco han crecido cristales de 100μ de tamaño o mayores. Esta recrystalización debe estar acompañada por una difusión elevada del Mg pues se observaron zonas con cantidades grandes de las partículas en lugares que correspondían con los antiguos límites (Fig. 3). El aumento de la cantidad de las partículas en la superficie se puede explicar también en base a la disminución neta que experimenta el área total de los límites después de la recrystalización.

Paralelamente a la formación del MgO (con partículas bien aisladas) se observa una reorganización de la superficie del Ni. Los escalones observables en la Fig. 2b tienen alturas comparables a las de las capas superficiales dejadas por el pulido electro-lítico y podemos pensar que fueron formadas al reducirse dichas capas.⁹ Una reorganización puede ocurrir también en ciertas condiciones de la adsorción gaseosa^{9,10}

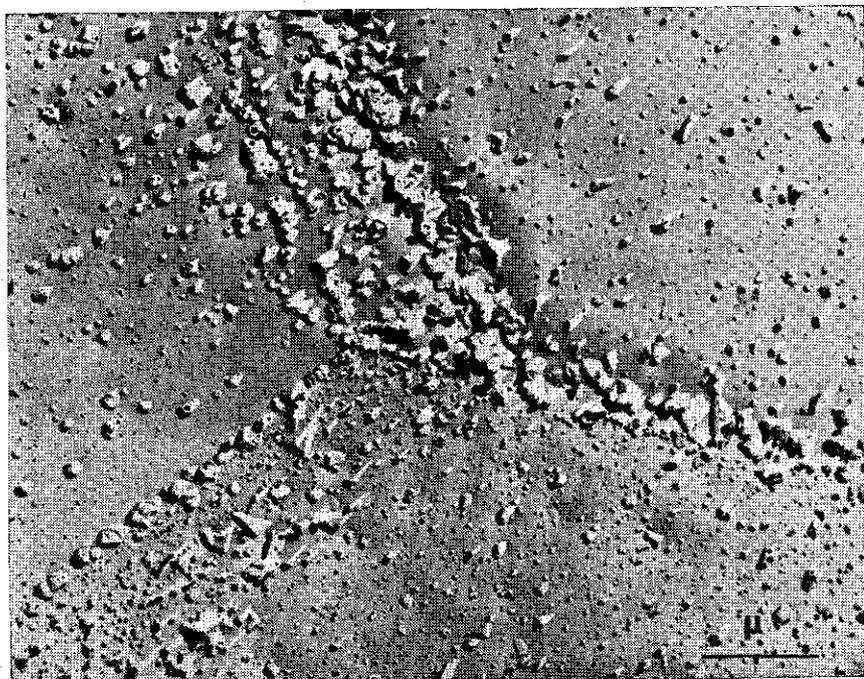


FIG. 3 Productos sobre el Ni recrystalizado durante el mismo tratamiento.

FIG. 2. a) Partículas de óxido sobre el Ni tratado en H_2 seco. b) Escalones revelados por la reorganización de la superficie.

En nuestro caso el efecto fue muy sensible a la presencia del H_2O , bien por una presión parcial elevada de vapor de agua o bien por lavar las muestras con agua durante la preparación de la superficie.

Tratamiento en H_2 húmedo

Estos se realizaron de las dos formas siguientes; o se hizo variar la presión parcial del vapor de agua variando las trampas de la extracción hasta llegar al orden del 1% de su concentración, o se condujo el flujo del hidrógeno a través del H_2O .

Al aplicar la primera de las variantes anteriores se formó e intensificó una nueva fase cristalina que aparece junto al MgO . Esa fase, que constituye también cristales individuales aislados a su aparición, se identificó como $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Los cationes de este silicato se reportan entre las impurezas más abundantes en la muestra. Una diferenciación de los óxidos se hace difícil con el ME ya que ambos productos no muestran formas características (Fig. 4). Sin embargo la separación química se hizo



FIG. 4. Distribución de las partículas después de un tratamiento con una concentración de gases oxidantes un poco mayor que la del H_2 seco usado.

posible debido a la mayor resistencia química del silicato. Este último pudo desprenderse del Ni con relativa facilidad, no ocurrió así con el MgO. Esto se puede explicar por la mayor adhesión del MgO, el cual dio patrones de difracción que revelan una orientación preferente con respecto al Ni; pudiendo ocurrir también que el MgO creciera hacia el Ni tal como lo encontró Provisor⁶ en el Ni catódico. La cantidad del silicato es mayor mientras mayor es la presión de los gases oxidantes. Contrariamente a lo que ocurre con el MgO que disminuye en este caso. Ante un exceso de gases oxidantes sólo podría formarse el silicato y en deficiencia de estos gases sólo el MgO. En el caso extremo en que sólo se forman silicatos cristalinos (el H₂ se ha hecho pasar por H₂O), la composición de la superficie influye decisivamente en la formación de los productos en las etapas iniciales de la reacción. Por ejemplo, si se trataron muestras pulidas electrolíticamente y aún tenían la capa dejada por el pulido se obtuvieron manchas circulares amorfas (Fig. 5) que deben ser un conjunto de óxidos muy complejos restos de la capa mencionada, pues no se encuentran presentes sobre muestras pulidas mecánicamente. Dichas manchas tienen una distri-

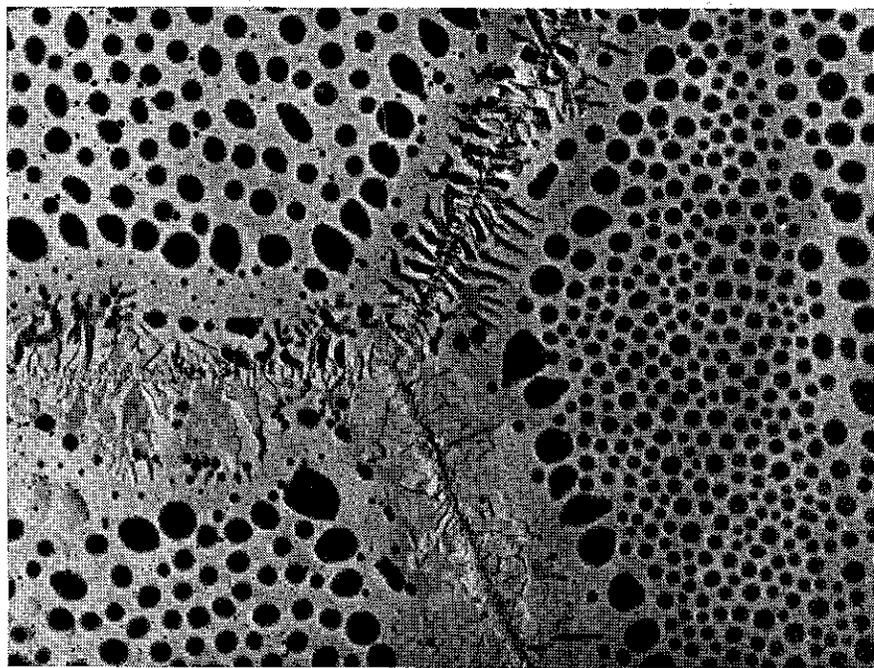


Fig. 5. Manchas circulares formadas sobre las muestras con una capa superficial.

bución y dimensión que dependen de la orientación de Ni y son muy resistentes al ataque con HCl , bordean los límites y aparecen a sus lados.

Suponiendo que la capa formada al pulir electrolíticamente está constituida solamente por NiO ésta debe reducirse en las condiciones aplicadas dejando restos despreciables si se comparan con el volumen de manchas encontrado.

La existencia de las manchas puede explicarse si suponemos que la concentración de las impurezas en la capa ha aumentado respecto a la concentración de las mismas en el Ni . Efectos similares se han observado en diferentes aleaciones causados por la sensibilidad preferencial de uno de sus componentes.^{11,12} Por otra parte la adsorción elevada del H_2O pudiera limitar la reducción del NiO disminuyendo de esta forma la velocidad de desaparición de la capa como tal.

Hemos mencionado que la disolución química de las capas superficiales introduce artefactos, por otra parte sabemos que por algún motivo no se hace posible la eliminación de la capa en los tratamientos en H_2 húmedo. Es por eso, que se hace nece-



FIG. 6. Silicato entre cristales de MgO .

sario la eliminación inicial de dichas capas en H_2 e inmediatamente pasar al tratamiento en H_2 húmedo.

Hemos visto que cuando se trabaja con H_2 seco se forman partículas aisladas de MgO y en el espacio libre entre ellas (que aunque es pequeño es suficiente para la observación con el ME) se formarán durante el tratamiento húmedo los silicatos antes mencionados. Este silicato puede encontrarse formando cristales individuales o una capa continua (Fig. 6). Sus cristales tienen dimensiones laterales en el rango de 700 Å. Se nota que el silicato cristalino se forma también debajo de las manchas amorfas citadas anteriormente.

Pulido mecánico

Se conoce que este tratamiento produce deformaciones en las zonas superficiales hasta cierta profundidad y que esas zonas pueden recrystalizarse al tratar las muestras a temperaturas elevadas. La recrystalización se verá influenciada entre otros por la atmósfera aplicada y depende además de la composición de la muestra. Ambos parámetros influyen también en la reorganización posible en la superficie. Para examinar y reconocer los efectos de la recrystalización de las zonas deformadas con respecto a la difusión y nucleación de las impurezas y de sus óxidos respectivamente, se tomaron muestras con cristales hasta de 100 μ o mayores a las cuales se les pulió mecánicamente. Tratando las muestras en H_2 seco se obtuvo una superficie similar a la que muestra la Fig. 7.

Se ve como consecuencia del desorden de la superficie que las partículas aparecen formando filas, lo cual señala a dichas rayas como lugares preferentes para la nucleación. También se ven marcados los límites entre los subgranos los cuales en su mayoría se ven limpios de partículas. Este último hecho podría explicarse con lo siguiente: Los límites entre los subgranos no son tan profundos como las rayas artificiales antes mencionadas. Estos límites no parecen corresponder a caminos preferenciales para la difusión del Mg y ante la nucleación se presentan con características similares a la de los cristales gemelos, siendo probable que se deban a planos deformados por el cizallamiento. Según la teoría en los escalones formados por las fronteras de estos planos debería existir nucleación preferente, pero en nuestro caso no fue así, lo cual se explicaría si ellos hubieran quedado al descubierto después de la primera nucleación.

En conclusión, el pulido mecánico aunque está libre de la contaminación química y nos ayuda a comprobar ciertas propiedades de la nucleación de los óxidos, no se puede recomendar para la preparación de las superficies por los efectos incontrolables ocurridos por la recrystalización en las zonas superficiales.

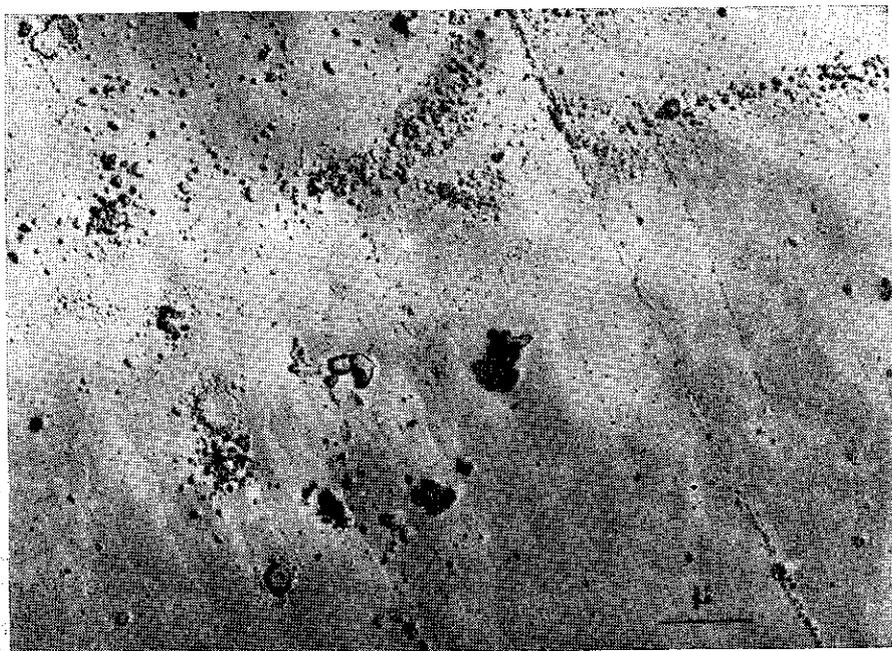


Fig. 7. Subgranos, rayas artificiales en la superficie del Ni pulido mecánicamente con los productos de la reacción H_2 seco.

REFERENCIAS

- 1) Proc. Int. Congress of Electron Microscopy. Philadelphia (1963); Tokio (1966); Grenoble (1970).
- 2) KUBASCHEWSKI O., EVANS E. L. y ALCOCK S. B. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, 1967.
- 3) SWALIN R. A. y MARTIN A. J. METALS, 8, 567, 1956. Referido en (4) y (5).
- 4) ALLISON H. W. y SAMELSON H. Diffusion of Aluminium, Magnesium, Silicon and Zirconium in Nickel J. of App. Physic. 30 1419, 1959.
- 5) PROVISOR H. Micrographycol Study of the diffusion of Magnesium in Cathode Nickel. *Le Vide*, 86, 151, 1960.
- 6) MEYER K. Reaktionen Festkörper-Gas Physikalisch-chemische Kristallographie, 285-290, Veb. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.
- 7) SANDERSON M. D. y SCULLY F. C. The Initial Stages of Oxide Film Formation on Cooper and Same Cooper Alloys. *Corrosion*, 25, 291, 1969.

- 8) GARMAN L. B. Y LAWLESS K. R. Electron diffraction and microscopy studies of the early stages of the low pressure of (001) Nickel. Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. *Structure et propriétés des Surfaces des Solides*. No. 187, 1970.
- 9) SEWELL P.B. Y COL Surface Structure of Iron Single Crystals. Fifth International Congress for Electron Microscopy. G. G-8. Academic Press, New York and London, 1962.
- 10) HONDROS E. D. Y STUART L. E. H. Interfacial Energies of Textured Silicon Iron in the presence of Oxygen. *The Philosophical Magazine*, 17, 711, 1968.
- 11) SAUER K. H. Action of Gases on Steel Surfaces. Ref. in *Chemical Abstract*, 21421 c V 69 1968.
- 12) CLARKE, J. K. A. Chemical Modification of Surface Composition in Alloys. Ref. en *Chem. Abstract*, 4756 y V 69 1968.