

Caracterización de la formación de los productos de una oxidación selectiva α través de zonas reveladas por un método de réplicas

J. TREMMEL, C. LARIOT

Dpto. Microscopía Electrónica, Metalografía, C.N.I.C

Recibido en: Noviembre 1971

ABSTRACT. Samples of Ni polycrystalline (aprox 99%) were treated in an atmosphere of H_2 contaminated with several oxidizing gases. The replicas of Pt-C prepared for ME examination displayed the particles that are formed surrounded by characteristic symmetrical zones, which in some cases extended to enclose more than one particle. The lack of Pt in these zones indicates a high rate of Pt adhesion to the substrate. It is surmised that this greater adhesion results from the formation of amorphous layers on the substrate during the process of selective oxidation. The fact that this phenomenon only appeared upon separation detachment of the replica in a Br solution of Methanol indicates that these layers must be comprised of stable oxides in that solution.

RESUMEN. Se trataron muestras de Ni policristalino (aprox. 99%) en atmósfera de H_2 contaminado con algunos gases oxidantes. Las réplicas de Pt-C hechas para su examen al M.E. muestran las partículas que se formaron rodeadas por zonas simétricas características que en algunos casos se extienden abarcando más de una partícula. La falta de Pt en esas zonas indica una elevada adhesión de Pt al sustrato. Se concluye que esta mayor adhesión se debe a la formación de capas amorfas sobre el sustrato durante el proceso de oxidación selectiva. El hecho de que este fenómeno se haya presentado solamente al desprender la réplica en solución de Br en Metanol señala que dichas capas deben estar constituidas por óxidos estables en esa solución.

INTRODUCCION

En el estudio de la oxidación selectiva de algunas impurezas en Ni se han encontrado réplicas de Pt-C que presentan zonas simétricas características alrededor de las partículas de óxido formadas. Estas zonas han sido reveladas por la falta parcial de Pt que puede haberse debido a su menor condensación en dichas zonas o a que allí el Pt se quedó adherido al sustrato. Estos efectos son normalmente indeseables y como tal tratan de evitarse en el proceso de obtención de las réplicas.¹

La separación de las capas que constituyen una réplica de Pt-C está determinada por la adhesión relativa de la interface sustrato-réplica con respecto a la que existe entre las dos capas; aunque en esta separación juegan un papel importante tanto los efectos químicos como los mecánicos que actúan simultáneamente durante el

proceso de desprendimiento de la réplica. A pesar de ser complejo este proceso, se puede lograr adecuar el grado de influencia de cada efecto en cada uno de los pasos de desprendimiento seleccionando los reactivos, el tiempo y el método a usar.

En este trabajo se discuten las causas que pueden haber originado la formación de las zonas características mencionadas a la luz de las teorías que interpretan el mecanismo de desprendimiento de las réplicas y el mecanismo de formación de las partículas de óxido sobre la superficie de un metal.

MATERIAL Y METODO

Se trataron muestras de Ni policristalino con impurezas menores del 1% a 900° C en una atmósfera de H_2 contaminada con aprox. 100 PPM de gases oxidantes (O_2 , H_2O , CO_2).

Los detalles del tratamiento han sido reportados anteriormente²

Se hicieron exámenes paralelos de las muestras: Primeramente se analizaron por difracción en reflexión, y posteriormente se analizó su superficie a través de réplicas.

Las réplicas se hicieron usando la técnica usual de evaporación del Pt-C¹ y fueron desprendidas posteriormente en soluciones de HCl, ácido acético, o Br en metanol⁴ (2.5%). En la solución de Br las réplicas se desprendieron muy tardíamente o no llegaron a hacerlo. Cuando las últimas áreas se llevaron al agua se observó un desprendimiento brusco que respetó grandes aros de la réplica; estas fueron las que permitieron visualizar al microscopio electrónico zonas características rodeando las partículas de óxido.

RESULTADOS

La Fig. 1 recoge la imagen de la superficie de la muestra después de haber sido tratada térmicamente. Sobre los cristales de Ni se observaron partículas de óxido rodeados por zonas simétricas donde había muy poco Pt. Además se observaron otras zonas mayores, con las mismas características, que abarcan más de una partícula. A pesar de haberse encontrado diferencias en la cantidad de Pt, no se hallaron diferencias en su granulación.

Las dimensiones de las partículas se encuentran en el rango de los 1000Å. Las dimensiones de las zonas no guardan relación directa con el tamaño de las partículas; se encontró que su ancho varía de 300 a 400 Å en los lugares donde rodean una sola partícula.

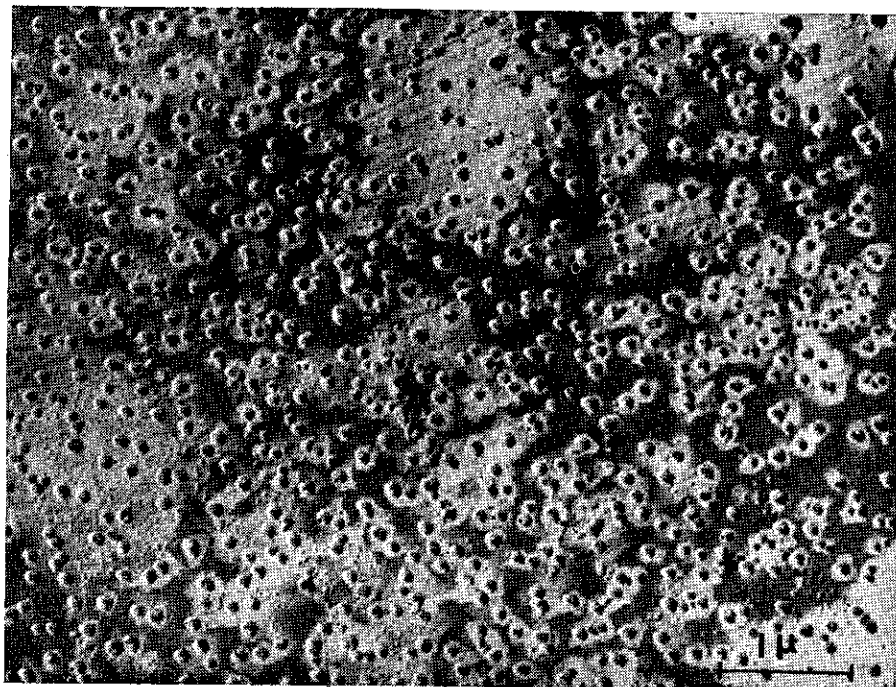


FIG. 1. Productos obtenidos por oxidación selectiva sobre Ni policristalino. La réplica de Pt-C revela zonas alrededor de las partículas.

Los diagramas de difracción electrónica obtenidos² señalan que la mayoría de las partículas están constituidas por MgO; también se evidenció la presencia de partículas constituidas por un silicato cristalino: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. El Mg presentó una orientación preferencial.

En estos diagramas no se observó participación alguna del Ni base.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

La aparición de estas zonas en las réplicas puede estar causada por un desprendimiento no completo de la capa de Pt depositada en alto vacío. Esto indicaría que la adhesión de la réplica al sustrato varía localmente. Las áreas de mayor adhesión corresponderían a aquellas que rodean las partículas de óxido formadas, pues en esas zonas es donde menor cantidad de Pt se ha observado. La simetría con que estas

zonas rodean a las partículas señalan alguna relación entre ellas. Este fenómeno se pudiera atribuir a efectos mecánicos presentes durante el desprendimiento de la réplica; si se consideran las dimensiones de los cristales de Pt y la extensión de las áreas donde el Pt se ha quedado adherido, se hace muy difícil la explicación del fenómeno por esta vía. Además, la posibilidad de que haya existido una menor tasa de condensación en las zonas se puede descartar pues por una parte la probabilidad de reevaporación del Pt es la misma para todas las zonas (la temperatura es constante en todo el sustrato), y por otra parte la granulación del Pt es también la misma, lo que indica que el espesor y la densidad del Pt son semejantes a través de toda la superficie (naturalmente tomando en cuenta el efecto de sombreo).

La explicación de este fenómeno se hace posible a la luz de las teorías que tratan sobre la formación de óxidos aislados sobre la superficie de un metal.

En la literatura se ha analizado el caso donde el crecimiento de los óxidos tiene como factor limitante la razón de adsorción del oxígeno. Bénard et al.³ plantean que alrededor de las partículas se crea un gradiente de concentración de oxígeno al difundirse este último hacia los núcleos de cristalización. En nuestro caso el crecimiento de las partículas se ve limitado tanto por el flujo de impurezas como por la adsorción del oxígeno, lo cual hace suponer que alrededor de las partículas se forman zonas con una concentración más baja de ambos componentes. La diferencia en la concentración de oxígeno se pierde inevitablemente al poner la muestra en contacto con el medio ambiente; sin embargo, es posible que en la zona cercana a las partículas se pueda mantener una baja concentración de impurezas que pudiera ser la responsable de la mayor adhesión encontrada.

Si esta teoría es aplicable a nuestro caso y (D. Roxés) pudiera explicar la formación de las zonas más amplias que ocupan gran parte de la superficie de la muestra.

Por otra parte se ha probado experimentalmente que en las primeras etapas de la oxidación de los metales a alta temperatura se forma sobre su superficie una capa amorfa durante el período de inducción, es decir, previo a la formación de los primeros núcleos de cristalización.³ La formación de esta capa es una tendencia común a los metales y aleaciones, pues se ha encontrado presente en los primeros pasos de la oxidación del Cu, Al, Si y sus aleaciones.^{4,5}

Se puede suponer que esto ocurra también en el caso de la oxidación selectiva y que las zonas reveladas — con mayor adhesión del Pt al sustrato — corresponden con áreas donde está presente una capa amorfa. La composición de esta capa, su estructura defectuosa, su capacidad para adsorber y absorber el oxígeno (el cual puede hacer posible la formación de una capa excepcionalmente fina de óxido de Pt en la interface Pt-sustrato) son factores que pueden favorecer la adhesión.⁶

La existencia de una capa amorfa se ve corroborada aun más por el hecho de no observarse participación del Ni base en ninguno de los diagramas de difracción electrónica en reflexión realizados.

Además es muy significativo que este efecto se revele solamente al disolver el sustrato en soluciones de Br en metanol las cuales se suelen usar para separar algunos óxidos de la superficie de los metales. Esta disolución del sustrato en la interfase con el Pt se produce fundamentalmente a través de las ranuras que se hacen con ese fin, la solución ataca lateralmente a esta interfase disolviendo preferencialmente al Ni base; la disolución se ve retardada o quizás impedida en las zonas cubiertas por las capas amorfas. Una vez en el agua, la tensión superficial desprende bruscamente la réplica dejando adheridos al sustrato tanto la capa amorfa como el Pt que se encuentra sobre ella.

REFERENCIAS

- 1) KAY D. H. Techniques for electron microscopy, 96-152 Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1965.
- 2) LARIOT C. y TREMMEL J. Oxidación selectiva de algunas impurezas en Ni. Influencia del método preparativo en la formación de los productos. *Revista Cenit* en prensa.
- 3) KOFSTAD P. High-temperature oxidation of metals, 29-36 John Wiley and sons, Inc., New York, London, Sydney, 1966.
- 4) SANDERSON M. D. y SCULLY J. C. Protective oxide formation on Cu-7.5AL-2Si Alloy. *Metallurgical Transaction* 1, 1273, 1970.
- 5) SANDERSON M. D. y SCULLY J. C. The initial stages of oxide film formation on copper alloys. *Corrosion*, 25, 291, 1969.
- 6) HOLLAND L. Vacuum Deposition of Thin Films, p. 98. Chapman and Hall Ltd., London, 1966.