



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Comportamiento anódico del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico

Pere-Lluís Cabot Julià



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

Rep. 23186

UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE QUIMICA

COMPORTAMIENTO ANODICO DEL ALUMINIO
EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDO PROPANODIOICO

Memoria presentada para optar
al Grado de Doctor en Ciencias
Químicas por el Licenciado
Pere-Lluís Cabot Julià

Barcelona, Diciembre de 1983



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448607

Josep Virgili Vinadé, Catedrático y Director
del Departamento de Química física de esta Universidad,

CERTIFICA que el presente trabajo, titulado
"COMPORTAMIENTO ANODICO DEL ALUMI
NIO EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE A-
CIDO PROPANODIOICO", ha sido rea-
lizado íntegramente en el Departa
mento de Química física, bajo su
dirección y la del Prof. Dr. Er-
nesto Pérez González, por el Li-
cenciado en Ciencias Químicas, D.
Pere-Lluís Cabot Julià. Constitu-
ye su memoria de Tesis Doctoral,
cuya presentación autorizo.

Barcelona, Diciembre de 1983.



Vull agrair als Directors d'aquesta Memòria, Professors Dr. Josep Virgili Vinadé i Dr. Ernesto Pérez González, el ajut constant, l'orientació i els consells rebuts durant tot el període de realització del treball. També vull deixar constància del meu reconeixement a tots els companys del Departament, que d'algun manera m'han donat el seu ànim i ajut. Així mateix desitjo agrair l'ànim i paciència de la meva muller i la col.laboració desinteressada de la meva germana Rosabel a l'hora de mecanografiar el manuscrit.

Al meu pare, Lluís;
a la meva mare, Ma Assump
ció (q.e.p.d.); a la me-
va muller, Antònia Ma, i
al meu fill, Albert.

INDICE

I) INTRODUCCION	1
I.1) Importancia del aluminio	2
I.2) Comportamiento químico y electroquímico del aluminio en disoluciones acuosas	7
I.2.1) Características metálicas	8
I.2.2) Actividad y pasividad del metal	9
I.2.2.1) Corrosión del aluminio	13
I.2.2.1.1) Disolución general	15
I.2.2.1.2) Corrosión galvánica.	17
I.2.2.1.3) Corrosión crateriforme	19
I.2.2.1.4) Corrosión intergranular	21
I.2.2.1.5) Corrosión por fatiga	21
I.2.2.2) Oxidación electroquímica del aluminio	22
I.2.2.2.1) Clasificación de las reacciones	22
I.2.2.2.2) Tipos estructurales de óxido de aluminio.	23
I.2.2.2.3) Caracterización elec- troquímica de las pelí- culas de óxido de Al	25
I.2.2.2.3.1) Películas no porosas	25
I.2.2.2.3.2) Películas porosas.	28
I.3) Revisión bibliográfica	32
I.3.1) Introducción	33
I.3.2) Corrosión del aluminio en ácidos orgánicos	33

I.3.3)	Conductividad iónica de las películas anódicas de óxido de aluminio	35
I.3.4)	Reacciones secundarias en la formación anódica de óxido de aluminio	39
I.3.5)	Caracterización de las películas porosas	48
I.3.6)	Mecanismo de formación de los poros . .	53
II)	OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO	57
III)	METODO EXPERIMENTAL	60
III.1)	Célula electroquímica	61
III.2)	Sistema auxiliar	63
III.3)	Generadores	65
III.4)	Aparatos de medida y circuitos eléctricos.	65
III.5)	Técnica experimental	68
III.5.1)	Pretratamiento del electrodo de trabajo	68
III.5.2)	Disoluciones	69
III.5.3)	Técnicas electroquímicas aplicadas	69
IV)	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	74
IV.1)	Pretratamiento potencioestático del aluminio a -2 V vs. ECS	75
IV.1.1)	Polarización catódica	76
IV.1.2)	Discusión de los resultados	85
IV.1.3)	Pretratamiento potencioestático adoptado y potenciales estacionarios. . .	95

IV.2) Técnica galvanostática	98
IV.2.1) Introducción teórica	99
IV.2.1.1) Ecuación de Butler-Volmer generalizada100
IV.2.1.2) Sobretensión de formación de óxido102
IV.2.1.3) Crecimiento galvanostático esta cionario de fases sólidas.105
IV.2.1.3.1) Especies móviles.105
IV.2.1.3.2) Teoría del transpor te iónico con control en el interior de la fase sólida106
IV.2.1.3.3) Inyección de defectos en la película como etapa determinante del proceso114
IV.2.1.3.4) Velocidad determinada simultáneamente por el transporte iónico en el seno del óxido y por la inyección de defec- tos en la interfaz.115
IV.2.1.3.5) Conducción iónica intrínseca.119
IV.2.1.3.6) Expresión de la ener gía de activación127
IV.2.1.3.7) Naturaleza amorfa de las películas de óxido128

IV.2.1.4)	Ecuación aproximada de la conducción iónica a campos altos	130
IV.2.1.5)	Disolución del óxido.	133
IV.2.1.6)	Formación de películas porosas de óxido de aluminio	136
IV.2.2)	Disoluciones de ácido propanodioico	139
IV.2.2.1)	Pretratamiento	139
IV.2.2.2)	Curvas galvanostáticas sin agitación del electrolito	140
IV.2.2.2.1)	Morfología de las curvas	140
IV.2.2.2.2)	Representaciones de Tafel	156
IV.2.2.2.3)	Pendientes galvanostáticas.	164
IV.2.2.2.4)	Variación de la pendiente galvanostática en función del tiempo de anodizado.	169
IV.2.2.3)	Curvas galvanostáticas con agitación vigorosa de la disolución	175
IV.2.3)	Disoluciones de ácido bórico y bórax a pH= 6,30	183
IV.2.3.1)	Representaciones de Tafel	183
IV.2.3.2)	Coeficiente de rugosidad superficial del electrodo de aluminio	189
IV.2.4)	Discusión de los resultados experimentales.	196
IV.2.4.1)	Campos eléctricos	196
IV.2.4.2)	Cambios en la pendiente galvanostática	229
IV.2.4.3)	Pendientes de Tafel	240

IV.3) Técnica potenciodinámica	248
IV.3.1) Método experimental	251
IV.3.2) Introducción teórica	252
IV.3.3) Disoluciones de ácido propanodioico .	259
IV.3.3.1) Concentraciones 0,05 y 0,10M	259
IV.3.3.1.1) Ciclo potenciodi- námico (I).	260
IV.3.3.1.2) Ciclos potenciodi- námicos sucesivos, con y sin etapa de reducción inter- media	276
IV.3.3.2) Concentraciones 0,50 y 1,00M	283
IV.3.4) Disoluciones de ácido bórico y bórax a pH=6,30. Coeficiente de rugosidad del electrodo	294
IV.3.5) Disoluciones de ácido sulfúrico a pH=1,00	301
IV.3.6) Disoluciones de ácido malónico a pH=7,00	306
IV.3.7) Estudio comparativo de los resultados experimentales correspondientes al <u>ci</u> <u>clo</u> (I)	319
IV.3.7.1) Región catódica del primer semiciclo	319
IV.3.7.2) Región anódica del primer semiciclo	325
IV.3.7.3) Semiciclo de retorno <u>corres</u> <u>pondiente</u> a la curva poten- ciodinámica (I)	329

IV.3.7.4)	Secuencias ciclo potenciodinámico-reducción a -2 V . . .	331
IV.3.8)	Interpretación de las curvas potenciodinámicas	332
IV.3.8.1)	Formación de óxido	332
IV.3.8.2)	Coeficiente de rugosidad del electrodo	333
IV.3.8.3)	Reducción a -2 V vs. ECS del electrodo oxidado	335
IV.3.8.4)	Potencial de intensidad nula	336
IV.3.8.5)	Disoluciones a pH ácido . .	337
IV.3.8.6)	Disoluciones a pH neutro . .	342
IV.4)	Técnica potenciostática.	346
IV.4.1)	Introducción teórica.	348
IV.4.1.1)	Ecuación cinética aproximada	348
IV.4.1.2)	Modelos físicos del crecimiento de películas anódicas pasivas.	350
IV.4.1.2.1)	Modelo de Mott y Cabrera	351
IV.4.1.2.2)	Modelo de Fehlnert y Mott.	351
IV.4.1.2.3)	Modelo de Sato y Cohen	352
IV.4.1.2.4)	Modelo de Chao, Lin y Macdonald . . .	353
IV.4.1.3)	Sobretensión de transferencia de carga	357
IV.4.1.4)	Disolución metálica.	358
IV.4.2)	Método experimental	361

IV.4.3) Resultados experimentales	362
IV.4.3.1) Región I	362
IV.4.3.2) Región II	380
IV.4.3.3) Región III.	380
IV.4.4) Discusión de los resultados.	430
IV.4.4.1) Región I	432
IV.4.4.2) Región II	452
IV.4.4.3) Región III.	470
V) MECANISMO DE LA OXIDACION ANODICA.	472
VI) CONCLUSIONES.	488
VII) BIBLIOGRAFIA	500

I) INTRODUCCION

I.1) IMPORTANCIA DEL ALUMINIO

La importancia de un útil social surge de una curiosa combinación entre la necesidad, la curiosidad por encontrar algo nuevo y el descubrimiento de sus propiedades, de cuyo conjunto resulta una gama de aplicaciones de interés práctico y económico.

Casi desde que se aisló por primera vez, el aluminio hizo gala de una serie de propiedades que con el tiempo, le han hecho ser un metal de la máxima importancia. Aunque es el metal más abundante en la corteza terrestre (un 60% más que el hierro) no se logró aislar por primera vez hasta 1825 y aún en forma impura. Fue Hans Christian Oersted después del fracaso de Davy, el protagonista del suceso, quien aisló el metal destilando el mercurio de una amalgama de potasio y cloruro de aluminio. Sin embargo fue muy difícil de purificar. Wöhler, en 1827 logró aislar también el metal calentando potasio metálico con cloruro de aluminio, aunque el aluminio resultante, no pudo integrarse nunca en forma de cuerpo macizo.

Fue en 1854 que Henri-Étienne Sainte-Clair Deville obtuvo interesantes resultados sustituyendo el potasio por el sodio en el procedimiento de Wöhler. Como consecuencia y después de solicitar la intervención de la Academia Francesa y de Napoleón III, Deville empezó a fabricar el Al por primera vez en 1856. Sin embargo, el precio de venta llegó a ser de centenares de dólares el kilogramo, lo cual lo convirtió en un metal precioso (Napoleón III presumió de una vajilla de aluminio que utilizaba en actos oficiales importantes y mandó fabricar un sonajero del mismo metal para su hijo; el monumento de George

Washington fue coronado con una plancha de aluminio sólido).

En 1859 el precio del aluminio se redujo en una pequeña cantidad como consecuencia de hacerse más barato el coste del sodio. Sin embargo, el aluminio no fue un metal barato hasta 1886, cuando Charles Martin Hall, en América, y Paul-Louis Toussaint Héroult, en Francia, independientemente (pero casualmente ambos a la edad de 22 años y utilizando el mismo método), disolvieron óxido de aluminio (alúmina) en criolita fundida (F_6AlNa_3) y a continuación electrolizaron la mezcla (completando las coincidencias, Hall y Héroult murieron en 1914). Los primeros lingotes obtenidos por Hall se conservan en la "Aluminum Company of America". La temperatura del baño de electrólisis es de $900-1000^{\circ}C$, por lo que el Al se obtiene en forma líquida (punto de fusión $660^{\circ}C$); a esta temperatura el Al es más denso que la criolita, al revés de lo que ocurre a temperatura ambiente, por lo que el metal se puede retirar tranquilamente por una piqueta.

El Al_2O_3 se obtiene generalmente a partir de la bauxita, que se calienta con disolución concentrada de NaOH. El Al_2O_3 se disuelve pero no así el Fe_2O_3 que impurifica el mineral. A continuación se hace precipitar $Al(OH)_3$ por dilución, que al desecarse se convierte en Al_2O_3 .

Aunque el Al es actualmente un metal barato (existe criolita sintética), nunca lo ha sido tanto como el acero porque la mena del Fe es más abundante que la del Al y porque la electricidad es más cara que el carbón.

El aluminio presenta dos ventajas sobre el acero: la primera es que es más pasivo y la segunda es que es más ligero (pesa la tercera parte del acero). Sin embargo, el Al puro es blando, por lo que normalmente se busca una aleación adecuada que le confiera resistencia mecánica. La primera aleación importante en este sentido se obtuvo en 1906 por el químico alemán Alfred Wilm, añadiendo al metal un poco de Cu y una pequeñísima cantidad de Mg; la aleación resultante se conoce como Duraluminio (de la compañía metalúrgica alemana "Durener", a la que dicho químico había vendido sus derechos de patente). El Duraluminio se utilizó en los zepelines alemanes de la Primera Guerra Mundial y fue después de que uno de dichos vehículos se estrellara en suelo inglés que se conoció su composición, extendiéndose su uso por todo el mundo. Posteriormente y como el Duraluminio no es tan resistente a la corrosión se recubrió con una película delgada de aluminio, dando lugar al "Alclad".

Existen actualmente muchas aleaciones de Al que se utiliza con preferencia al acero cuando la ligereza y la resistencia a la corrosión son más importante que la simple dureza y con más razón por cuanto el aluminio puede protegerse mediante un depósito de óxido electroquímico susceptible de ser coloreado. Este metal se utiliza en cohetes, aviones, coches, trenes, pantallas, techos, puertas, utensilios de cocina, embalajes, pinturas, condensadores electrolíticos, etc. En la actualidad, la producción mundial de bauxita por año es de unos 6 millones de toneladas y la de Al, de más de un millón de toneladas.

Las investigaciones técnicas realizadas para el aluminio se cuentan por miles. Sin embargo, quedan aún muchos aspectos por resolver y dada la importancia práctica del metal, queda justificado intensificar el esfuerzo en este sentido.

I.2) COMPORTAMIENTO QUIMICO Y ELECTROQUIMICO
DEL ALUMINIO EN DISOLUCIONES ACUOSAS

1.2.1) CARACTERISTICAS METALICAS

El aluminio es el elemento número 13 de la Tabla Periódica, clasificado en la serie IIIA, de configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ y peso atómico de 26'9815 g. El radio atómico del Al es de 1'43 Å (número de coordinación 12); el estado de oxidación estable es +3, presentando un radio iónico de 0'5 Å (número de coordinación 6) y un radio covalente de 1'18 Å. Se le asigna el valor de 1'5 en la escala de electronegatividades de Pauling y su primera energía de ionización es de 138 Kcal.mol⁻¹. Su calor de fusión es de 2'55 Kcal.at-g⁻¹, el de vaporización 67'9 Kcal.at-g⁻¹ y su calor específico es de 0'215 cal.g⁻¹.K⁻¹. A la presión de 1 atm, su punto de fusión es de 660°C y el de ebullición 2450°C.

Como metal cristaliza en la forma cúbica centrada en la cara, la cual presenta cuatro planos de deslizamiento perpendiculares a las cuatro diagonales del cubo. Como cabe esperar de un sistema de cristalización de estas características, el Al es un metal muy dúctil (estirado en alambres) y maleable (laminado), hasta el extremo de que se puede trabajar en frío.

Presenta propiedades que le hacen especialmente útil en el campo de la tecnología. Es un metal blando en estado puro (resistencia a la tracción de aproximadamente 9 Kg.mm⁻² y resistencia a la presión de 3'6 Kg.mm⁻²); de baja densidad (2'702 g.cm⁻³); buen conductor térmico y eléctrico; posee excelente poder reflectante; no presenta fenómenos magnéticos; es resistente a la corrosión en estado puro y los productos de la corrosión no son tóxicos.

I.2.2) ACTIVIDAD Y PASIVIDAD DEL METAL

La utilización del Al como material de construcción ligero puede presentar ciertos problemas relacionados con su reactividad química y electroquímica, los cuales los reconoceremos mediante el término general de "corrosión".

La vulnerabilidad del metal depende del medio en que se halle inmerso. Su resistencia en la atmósfera y en muchos medios acuosos es muy buena, lo cual es debido a que el O_2 del aire e incluso el H_2O sin O_2 disuelto oxidan al metal puro recién pulido. En ausencia de agresores específicos, el metal permanecerá protegido mediante una película de óxido natural.

El potencial normal del Al es muy negativo (-1.66 V), lo cual implica gran poder reductor; sin embargo se pasiva con la simple exposición al H_2O pura desoxigenada, lo cual indica que el potencial de Flade del Al es activo con respecto al del electrodo de hidrógeno. Se disuelve despreñando H_2 en muchos medios acuosos.

En lo que concierne a las disoluciones acuosas y precisamente debido a la tendencia a formar sobre su superficie una capa de óxido pasivante, es difícil obtener experimentalmente resultados de potenciales de electrodo precisos y reproducibles. De hecho en la bibliografía no se consiguen confirmar los resultados termodinámicos.

En la tabla (I.2.1) se exponen los resultados termodinámicos de los potenciales de electrodo.

Aparte de los estudios en disoluciones acuosas, existen los realizados en medios no acuosos y en sales fundidas, en cuyo caso el óxido no supone problema y las reacciones son entonces bastante reversibles. En contraste con los primeros, el medio no acuoso se halla muy poco investi-

TABLA(I.2.1).

Potenciales normales termodinámicos del electrodo de Al a 25°C, en medio acuoso. Ref.(6).

Reacción del electrodo	E_{Al} (V)
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3 e^- = Al + 4 OH^-$	-2'33
$Al(OH)_3 + 3 e^- = Al + 3 OH^-$	-2'30
$AlF_6^{3-} + 3 e^- = Al + 6 F^-$	-2'069
$AlCl_4^- + 3 e^- = Al + 3 Cl^-$	-1'802
$Al^{3+} + 3 e^- = Al$	-1'662
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 6 H^+ + 6 e^- = 2 Al + 6 H_2O$	-1'550
$Al_2O_3 \cdot H_2O + 6 H^+ + 6 e^- = 2 Al + 4 H_2O$	-1'505
$Al_2O_3 + 6 H^+ + 6 e^- = 2 Al + 3 H_2O$	-1'494
$Al(OH)_3 + 3 H^+ + 3 e^- = Al + 3 H_2O$	-1'471
$AlO_2^- + 4 H^+ + 3 e^- = Al + 2 H_2O$	-1'262

gado y con respecto a las sales fundidas, los estudios realizados son relativamente abundantes teniendo en cuenta la naturaleza y material precisados para obtener estas condiciones extremas.

En la fig (I.2.1) se representa el diagrama potencial-pH para el sistema Al/H₂O a 25°C, según Mc Donald y Butler (1), los cuales consideran tres especies iónicas de Al (Al⁺³, Al(OH)²⁺ y AlO₂⁻) y las reacciones indicadas.

El catión Al(OH)²⁺ es producto de la primera hidrólisis del Al⁺³ y es la especie que predomina cuando la [Al⁺³] < 10⁻³ M. En el caso de tener una disolución más concentrada, se considera la existencia de iones de la forma Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₃(OH)₄⁵⁺, Al₁₃(OH)₃₂⁷⁺ y en general de fórmula Al[(OH)₅Al₂]_n, en donde n aumenta al hacerse mayor la concentración de Al⁺³.

El diagrama potencial-pH se basa en datos de equilibrio y por tanto las especies implicadas están en su forma estable a 25°C; de ahí que sea la gibsita (Al₂O₃·3H₂O) la especie de óxido hidratado considerada. El ion Al⁺ se acompaña de un interrogante, pues, aunque hay indicios de su existencia, aún no se ha detectado (en todo caso sería muy reactivo).

En relación con la conducta del metal en un medio electrolítico, deberemos distinguir entre la "pasividad" y la "inhibición". En la literatura electroquímica, el término "pasivación" se refiere únicamente a la oxidación metálica, cuando mediante ésta se forma sobre el metal una película que impide una posterior disolución. En cambio, hablaremos de "inhibición" cuando nos refiramos a la reducción de la velocidad de corrosión metálica mediante pinturas, recubrimientos galvanoplásticos o bien mediante moléculas que se adsorban selectivamente. En este último caso,

E_{Al} (V vs. ENH)

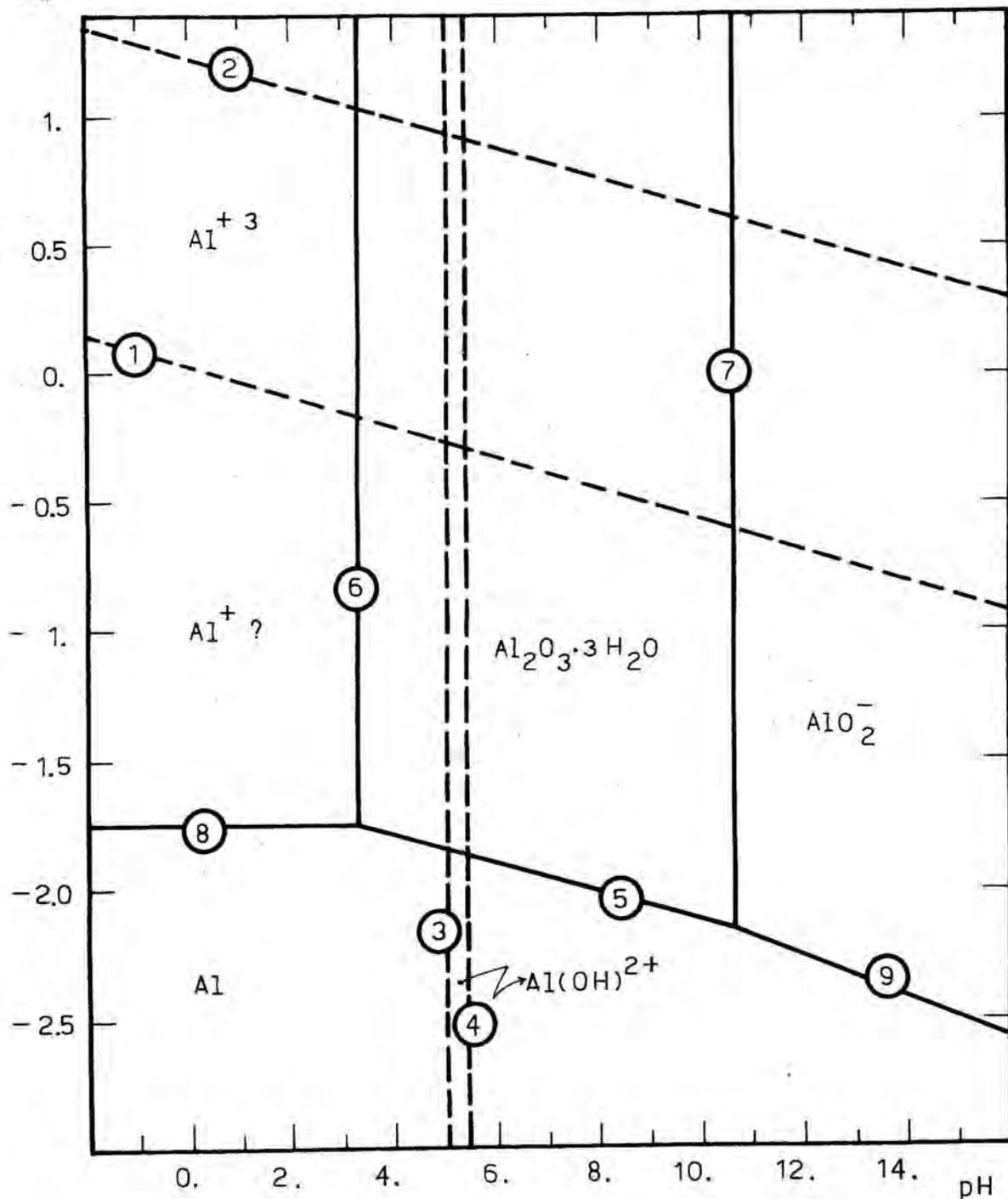


Fig.(I.21)

Diagrama potencial-pH del sistema Al/H₂O a 25°C.(1)

- | | |
|---|---|
| ① $2H^+ + 2e^- = H_2$ | ⑥ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 6H^+ = 2Al^{+3} + 6H_2O$ |
| ② $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | ⑦ $2AlO_2^- + 2H^+ + 2H_2O = Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ |
| ③ $Al(OH)^{+2} + H^+ = Al^{+3} + H_2O$ | ⑧ $Al^{+3} + 3e^- = Al$ |
| ④ $AlO_2^- + 3H^+ = Al(OH)^{+2} + H_2O$ | ⑨ $AlO_2^- + 4H^+ + 3e^- = Al + 2H_2O$ |
| ⑤ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 6H^+ + 6e^- = 2Al + 6H_2O$ | |

el proceso de inhibición tiene lugar cuando especies de la disolución se adsorben sobre la superficie metálica condicionando negativamente la cinética de la reacción en la interfase metal-disolución.

Tomashov y Chernova (2), definen el "grado de pasividad" de un metal como una relación entre la polarización anódica y catódica a cierto potencial en un medio dado. Ello permite escribir una serie en orden decreciente de grado de pasividad: Zr, Ti, Ta, Nb, Al, Cr, Be, Mo, Mg, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu. Se deduce que el Al posee un grado de pasividad alto.

En la fig.(I.2.2) se representan esquemáticamente los procesos anódicos de los metales, en el cual se hace especial énfasis en lo que concierne a la pasividad.

Corrosión y pasivación están conceptualmente ligados en el sentido de que la pasivación es una etapa de detención de la corrosión. En el Al y en la mayoría de los metales el tema más estudiado es la pasivación ó inhibición en medios agresivos, cuya investigación reporta las condiciones de protección del metal.

La pasividad del Al se debe a la presencia de una película de óxido, aunque ésta no siempre posee la capacidad de protección suficiente. Por ello, en la Industria se producen electroquímicamente sobre el Al películas de óxido gruesas que aumentan considerablemente su resistencia a la corrosión.

I.2.2.1) CORROSION DEL ALUMINIO

Se pueden distinguir cinco tipos básicos de corrosión del Al: 1) disolución general; 2) corrosión galvánica; 3) corrosión crateriforme; 4) corrosión intergranular y 5)

FIGURA (I.2.2)

Representación esquemática de los procesos anódicos de los metales. Según ref.(5).

ABDPOQ: Curva típica de un metal en agua (Fe, Ni), mostrando disolución activa (ABDP), zona pasiva (PO) y zona transpasiva (OQ). El punto P corresponde al potencial de Flade.

ABC: Disolución activa del metal (Fe en disolución alcalina).

ABDML: Disolución metálica en presencia de aniones agresivos, con la formación de la sal en la región activa (Fe con Cl^-).

ABDPRS: Zona activa (ABDP) y pasiva (PR) de un metal, con región transpasiva (RS), correspondiente a un estado de oxidación superior. Posteriormente puede existir una zona de pasivación secundaria (Cr).

A'B'D'UVW: Formación de películas poco protectoras (Cu, Zn, pulido electroquímico del Fe).

ABDPNG: Formación de películas de baja conductividad electrónica, con posible pérdida de pasividad (NG) en disoluciones de aniones agresivos (Al, Ti, Ta).

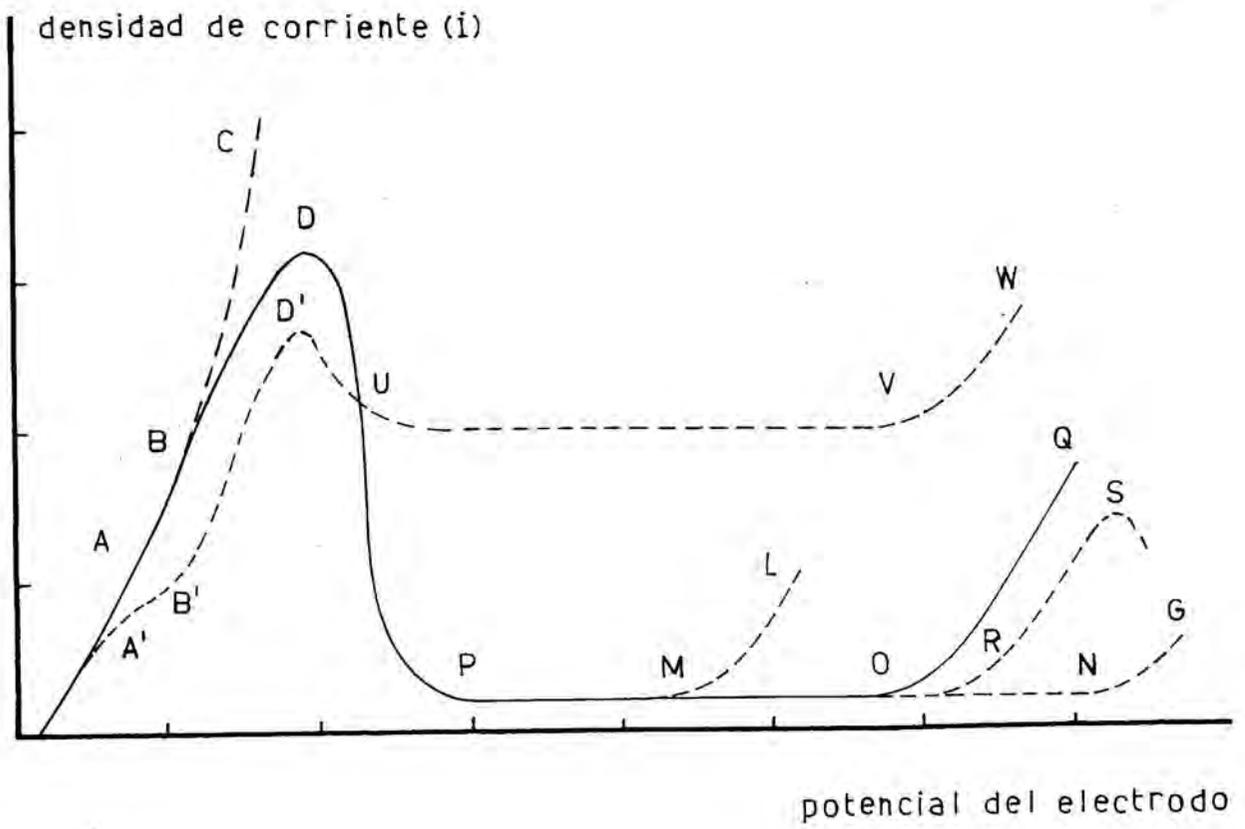


Fig.(I.2.2)

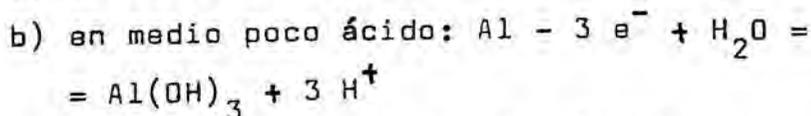
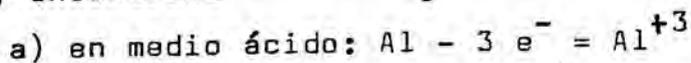
corrosión por fatiga ("stress corrosion").

I.2.2.1.1) DISOLUCION GENERAL

Es consecuencia del carácter anfótero del óxido de Al. El metal se disuelve rápidamente en bases fuertes no oxidantes, mientras que en ácidos fuertes no lo hace de forma tan activa. En medios neutros ó débilmente ácidos, la película de óxido es un buen agente pasivante. Este hecho se ilustra en la fig.(I.2.3), en donde se pone de manifiesto la dependencia del potencial de electrodo (E_{Al}) y de la velocidad de corrosión (C) en función del pH y de la concentración de ion Cl^- .

La información de la actividad metálica en función del pH del medio se complementa con la fig.(I.2.4), en la que aparecen las curvas $i = f(E)$ trazadas para un hilo de Al del 99'98 % de pureza a distintos pH (disoluciones reguladoras) y en atmósfera de N_2 . Las curvas $i = f(E)$ han sido trazadas en régimen estacionario a potencial constante. A cada potencial le corresponde una densidad de corriente estable, que es la registrada en la representación.

Se observa en la región catódica, una sobreten-sión de desprendimiento de H_2 alta (reducción de protones libres ó complejados bajo la forma de ácido débil), lo cual interpreta la disolución lenta del metal en ácidos fuertes. En la zona anódica, el proceso electródico depende del pH del medio, encontrándose las siguientes reacciones:



c) en medio suficientemente alcalino:

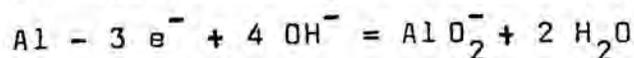


FIGURA (I.2.3)

Dependencia de la velocidad de corrosión (C) y del potencial del electrodo de Al (E_{Al}), con el pH. Según ref.(3). Los potenciales están referidos al ENH.

FIGURA (I.2.4)

Curvas intensidad-potencial estacionarias para un electrodo de Al del 99,98 % en diferentes disoluciones reguladoras y en atmósfera de N_2 . Según ref. (4). (1) HCl 1 N; (2) pH=1; (3) pH=3; (4) pH=5; (5) pH=7; (6) pH=9; (7) pH=11. Los potenciales están referidos al ENH.

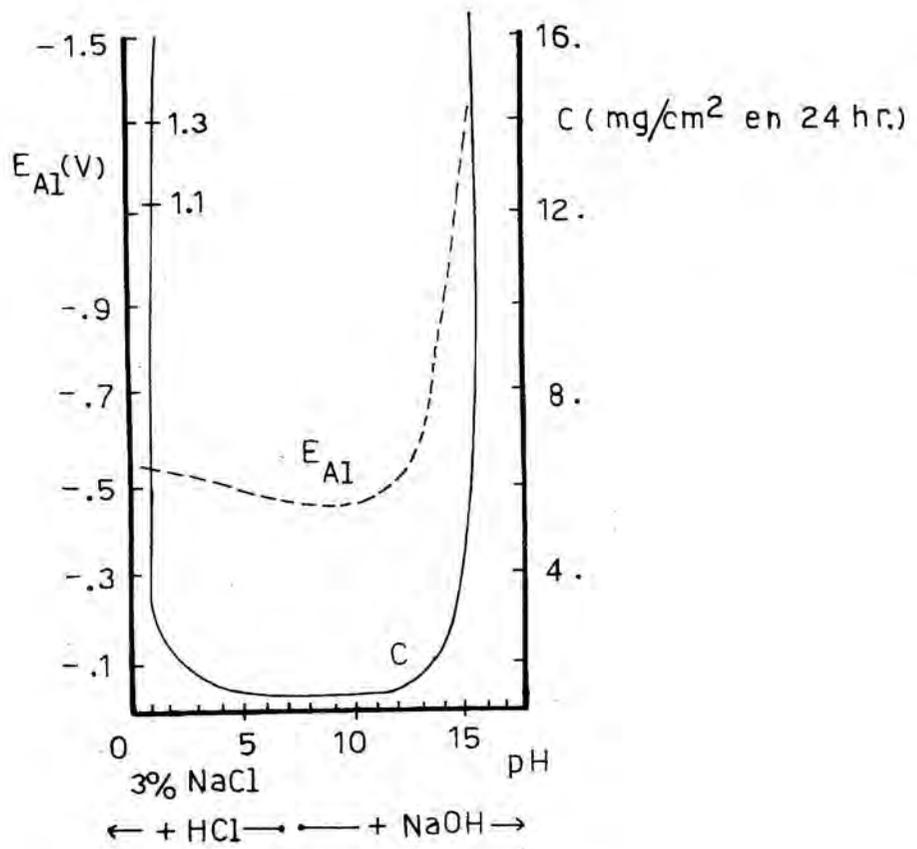


Fig. (I.2.3)

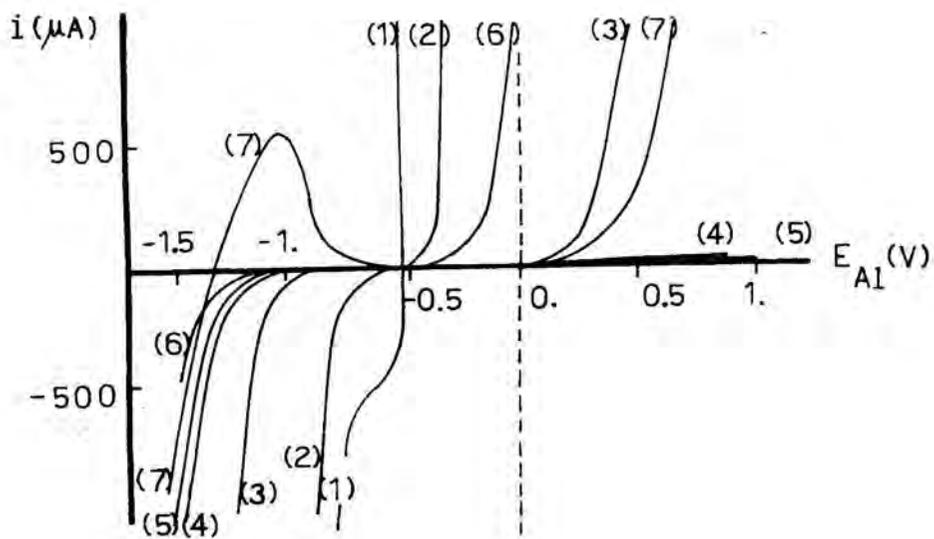


Fig. (I.2.4)

En el intervalo de pH de 3 a 10 el Al no se ataca por recubrirse de una película de óxido pasivante. Este hecho se interpreta a partir de las curvas de la figura (I.2.4), en donde se observa mucha separación entre proceso anódico y catódico neto.

El ataque del Al se ve favorecido cuando se halla en el medio alguna sustancia cuyo potencial de reducción es más alto que el del H^+ (vg.: el O_2 disuelto), o bien cuando existe en él algún agente complejante (vg.: el F^-), que desplaza la curva de oxidación del metal hacia potenciales más negativos. Tal es el caso representado en la fig.(I.2.5).

I.2.2.1.2) CORROSION GALVANICA

El Al se corroe más rápidamente en un medio agresivo cuando se halla en contacto con otro metal (excepto Cr, Mg, Zn, Cd). La velocidad de corrosión dependerá de los siguientes factores:

- a) Posición del metal en la serie electroquímica.
- b) Resistencia electrónica en el contacto metálico. A mayor resistencia le corresponde menor corriente de corrosión.
- c) Conductividad del electrolito. A mayor conductividad le corresponde menor resistencia al paso de cargas y por tanto mayor corrosión.
- d) Relación superficial ánodo-cátodo. Una superficie grande del cátodo favorece la corrosión.
- e) Polarizabilidad de los electrodos. Cuanto más polarizable es un electrodo menor es la corriente de intercambio del mismo, mientras que un electrodo poco polarizable permite mayor paso de corriente a su través sin alterar

FIGURA (I.2.5)

Curvas intensidad-potencial estacionarias para un electrodo de Al (99,98%), en disolución reguladora de pH=3. Según ref.(4). (1) atmósfera de N₂; (2) disolución saturada de O₂; (3) atmósfera de N₂ con disolución de F⁻ 4.10⁻³ M. Potenciales referidos al electrodo de hidrógeno.

FIGURA (I.2.6)

Corrosión del Al catalizada por el Pt en disolución reguladora de pH=3 y en atmósfera de N₂. Según ref.(4). Potenciales referidos al electrodo de hidrógeno.

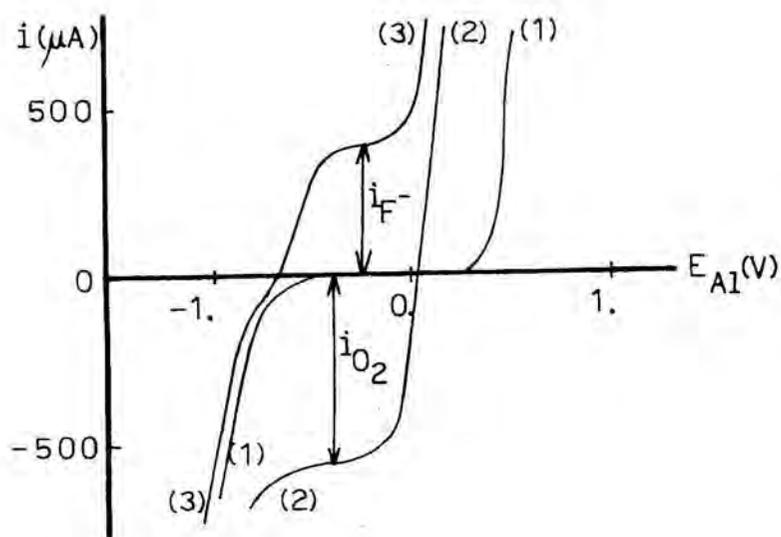


Fig.(I.2.5)

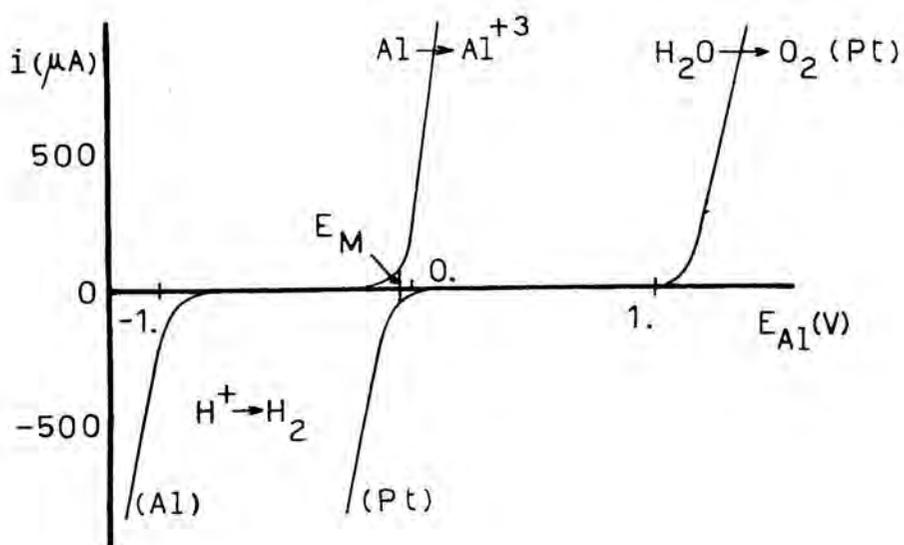


Fig.(I.2.6)

apreciablemente su potencial y por tanto induce una corrosión mayor.

Así cuando el Al se halla en contacto con Pt en medio ácido a pH menor que 3, el Al se disuelve debido a que la sobretensión de desprendimiento de H_2 es menor sobre el Pt. En consecuencia, sobre el Pt se desprende H_2 , mientras que el Al se disuelve a velocidades apreciables. En la fig. (I.2.6) se ilustra este extremo.

Un caso especial de corrosión galvánica es la deposición de residuos metálicos sobre el electrodo de Al. Así, iones de Co, Hg, Cu y Pb, de estar presentes en la disolución, se reducen sobre el Al.

I.2.2.1.3) CORROSION CRATERIFORME

Es el tipo de corrosión más frecuente en el Al. Consiste en un ataque local del metal debido a una diferencia de velocidad de disolución en puntos localizados, dando a la superficie metálica el aspecto que ofrece la figura (I.2.7).

Esta tiene lugar en medios casi neutros, limitándose en el margen de pH entre 4'5 y 9, cuando perturbaciones locales sobre el electrodo acidifican puntualmente el metal; en consecuencia, éste se disuelve localmente y la posterior formación de óxido aísla e intensifica las condiciones locales de acidez. Es frecuente que la acción de un anión agresivo (vg.: el Cl^-), perfora la película de óxido de Al; trazas de Cu^{+2} en la cantidad ínfima de 0'1 ppm ó de Fe^{+3} se reducen directamente sobre el metal, dando lugar a depósitos; esta heterogeneidad motiva la existencia de células locales que favorecen la picadura. Por ello, no es aconsejable utilizar Al en las tuberías de agua potable o en

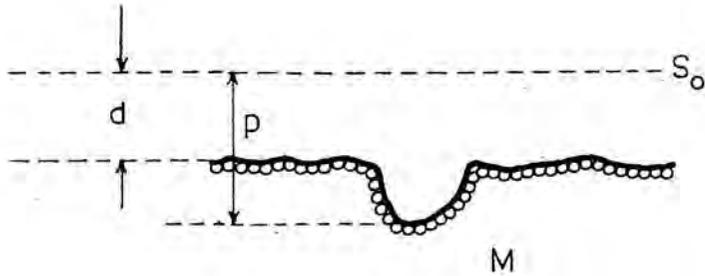


FIGURA (I.2.7)

Electrodo metálico con la presencia de picaduras superficiales. M es el metal; S_0 indica la superficie metálica original; d es la penetración media; p es la distancia del fondo de la picadura a la superficie metálica original. El factor p/d se conoce como el "factor de picadura".

las cañerías industriales, aunque en las de agua destilada se vienen utilizando con éxito (no hay en el medio iones de metales pesados).

Un caso especial de corrosión crateriforme se da cuando un metal se halla inmerso en el seno de un líquido móvil. La corrosión puede ocurrir entonces por cavitación (formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie dinámica de contacto metal-líquido), o bien por fricción (vibración).

I.2.2.1.4) CORROSION INTERGRANULAR

Tiene lugar en las aleaciones de Al de forma local en los espacios entre "granos metálicos", debido a alguna heterogeneidad de la estructura de la aleación. Es consecuencia de la anisotropía de la microestructura permitida en la obtención de la aleación.

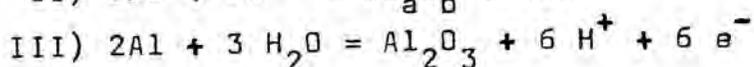
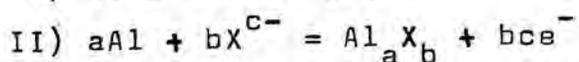
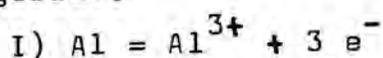
I.2.2.1.5) CORROSION POR FATIGA

Tiene lugar en aleaciones de Al sometidas a una tracción alternativa en un medio corrosivo (frío, tratamiento térmico, tensión exterior). Se habla entonces de corrosión por agrietamiento o por fatiga del metal ("stress"). En consecuencia de la agresión superficial del metal y de la tracción se producen fisuras subyacentes que se propagan hacia el interior del metal, muchas veces con resultados castróficos.

I.2.2.2) OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL ALUMINIO

I.2.2.2.1) CLASIFICACION DE LAS REACCIONES

Debido a la importancia técnica del Al, es comprensible que en la Industria se realicen grandes esfuerzos en pro de aumentar la resistencia del metal en los medios en que es de utilización frecuente. Este hecho hace que en la bibliografía del comportamiento electroquímico del Al, se dedique una parte voluminosa al estudio de la oxidación anódica. En general estas reacciones se pueden dividir en tres categorías:



En la primera categoría se incluyen las reacciones de oxidación electroquímica en sales fundidas y ciertos electrolitos orgánicos.

Las reacciones del tipo II tienen lugar en medios acuosos, en donde la corrosión metálica es consecuencia de la solubilidad de la especie Al_aX_b .

Corresponden a la categoría III las oxidaciones realizadas en medios acuosos con la finalidad de proteger el metal contra la corrosión (anodizado), o bien para utilizar la no menos importante cualidad del Al_2O_3 como condensador electrolítico.

En relación con el tema que nos ocupa, el de la oxidación anódica del Al en medios acuosos, deberemos correlacionar de algún modo la naturaleza y propiedades de la película protectora obtenida, con las cualidades fundamentales anteriormente expuestas.

I.2.2.2.2) TIPOS ESTRUCTURALES DE ÓXIDO DE ALUMINIO

Sólo existe un óxido de Al en condiciones normales de presión y temperatura, que, estequiométricamente hablando es el Al_2O_3 . Sin embargo, existen muchas variedades polimórficas e hidratadas de las que al menos se deben citar seis:

a) corindón o $\alpha-Al_2O_3$, presente en la Naturaleza.

b) $\gamma-Al_2O_3$ (aluminio activado), anhidro y con estructura mal definida.

c) gibsite: es una forma hidratada del $\alpha-Al_2O_3$, de fórmula $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ y es el principal constituyente de la bauxita (mineral de donde se extrae el Al).

d) boehmita: es otra variedad hidratada del $\alpha-Al_2O_3$, de fórmula $\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$ (o bien $AlO.OH$), la cual se puede obtener mediante la descomposición térmica de la gibsite.

e) bayerita o $\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$, la cual no se halla presente en la Naturaleza y es la forma normal del óxido producido químicamente en H_2O a temperaturas menores de $80^\circ C$ y bajo ciertas condiciones de corrosión.

f) forma diáspora o $\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$, clase escasa de óxido de Al presente en algunos casos en la bauxita.

Sin embargo, las propiedades de una película de óxido generada electroquímicamente dependen del anión del electrolito. De esta forma se obtienen óxidos amorfos y sólo en algunos casos pequeños núcleos cristalinos de $\gamma-Al_2O_3$ o bien de $\gamma'-Al_2O_3$ ($\gamma-Al_2O_3$ con defectos reticulares). En muchos casos la película se halla parcialmente hidratada y el anión queda atrapado en su interior. A veces el electrolito produce una disolución importante de la película de óxido. Tan-

to es así que, dadas las diferencias con las variedades anteriormente expuestas, la clasificación de los tipos de óxido anódico sobre Al se efectúa en base a la solubilidad del óxido en el electrolito. De esta forma, consideraremos la subdivisión en PELICULAS POROSAS y NO POROSAS.

En general, las variables que afectan al crecimiento de las películas de óxido anódico son el electrolito, su concentración, el pH, la densidad de corriente, el potencial y la temperatura.

Las películas porosas se forman en algunos electrolitos que disuelven fácilmente el óxido y constan de una estructura doble: una capa delgada adyacente al metal, compacta y adherente, sobre la que existe otra más gruesa atravesada perpendicularmente por poros (su morfología está bien establecida mediante la microscopía electrónica).

Las no porosas son películas uniformes y delgadas que yacen sobre el metal y que prácticamente no son disueltas por el electrolito.

Una forma de caracterizar la disolución de la película que se forma se basa en la conversión faradaica del metal oxidado. Teóricamente, en caso de no existir disolución de óxido, por cada gramo de Al se deben obtener 1,889 gramos de Al_2O_3 anhidro. La relación peso de óxido/gramo de Al oxidado, se conoce como relación de recubrimiento, la cual tiende a 1,889 para películas no porosas, mientras que para muchas porosas se hallan valores entre 1,35 y 1,46.

I.2.2.2.3) CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE LAS PELICULAS DE OXIDO DE ALUMINIO

I.2.2.2.3.1) PELICULAS NO POROSAS

Cuando se producen este tipo de películas a potencial constante, la variación de la intensidad de corriente respecto al tiempo sigue una relación exponencial. Este hecho se representa en la fig.(I.2.8a). En los instantes iniciales la película desarrolla su máxima velocidad de crecimiento (correspondiendo a una densidad de corriente alta), para luego ir disminuyendo de forma que para tiempos muy grandes tiende a cero. Realmente, la película crece con una efectividad de unos $14 \text{ \AA} \cdot \text{V}^{-1}$.

Las películas así obtenidas son adherentes, compactas y pasivantes y el espesor máximo alcanzable sin pérdida de propiedades viene condicionado por el potencial límite de rotura. Para películas de este tipo dicho valor se sitúa entre los 500 y los 700 V, correspondiendo un espesor de 7000 a 10000 \AA .

A densidad de corriente constante estas películas crecen linealmente con el tiempo hasta que se alcanza el potencial de rotura, punto que supone la pérdida de pasividad del metal ("breakdown") y la obtención de un dieléctrico defectuoso. El crecimiento galvanostático de las películas no porosas se representa en la fig.(I.2.8b), en donde el punto T indica el inicio de la rotura; posteriormente al mismo, la pendiente galvanostática decrece considerablemente y el potencial del electrodo presenta variaciones bruscas (rotura y producción de nuevo óxido).

Electrolitos que conducen a este tipo de películas son disoluciones acuosas de bórax, ácido bórico, tartratos,

FIGURA (I.2.8a)

Curvas potencioestáticas correspondientes al crecimiento de películas porosas y no porosas sobre el Al. La curva ABCD corresponde a la evolución porosa.

FIGURA (I.2.8b)

Curvas galvanostáticas correspondientes al crecimiento de películas porosas (XYZ) y no porosas (XT) sobre el Al.

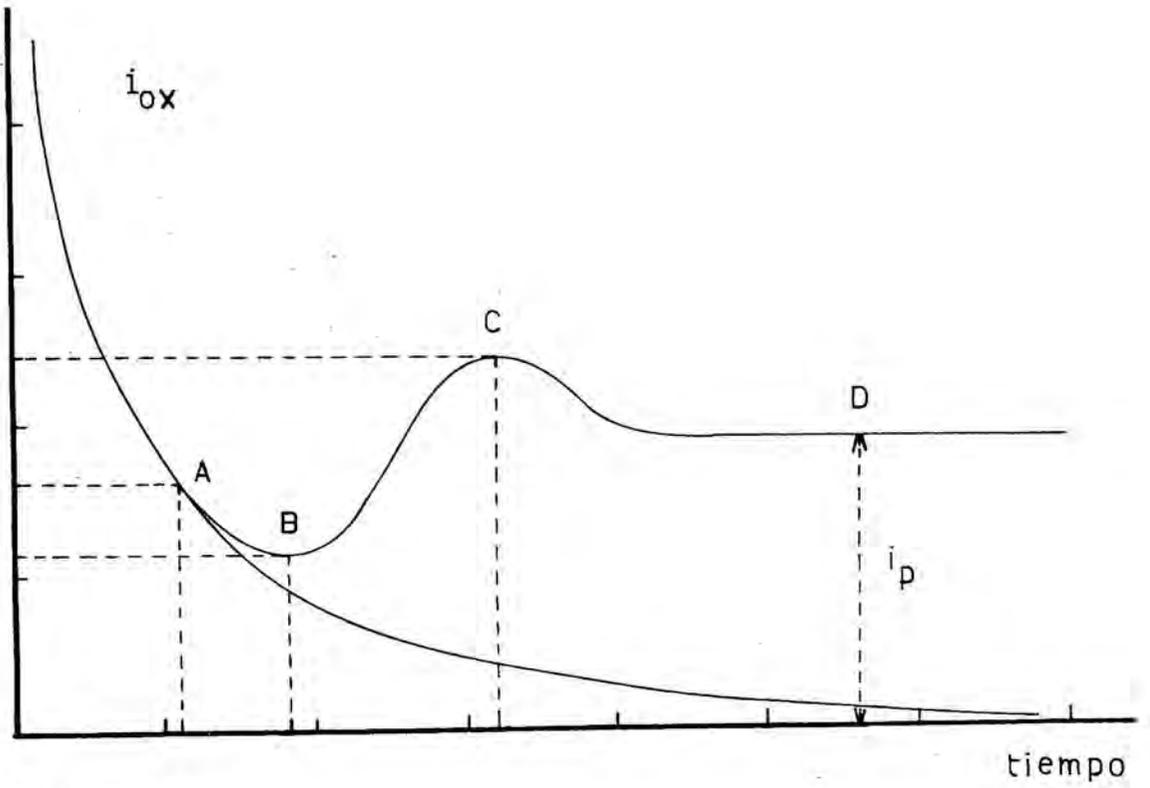


Fig.(I.2.8a)

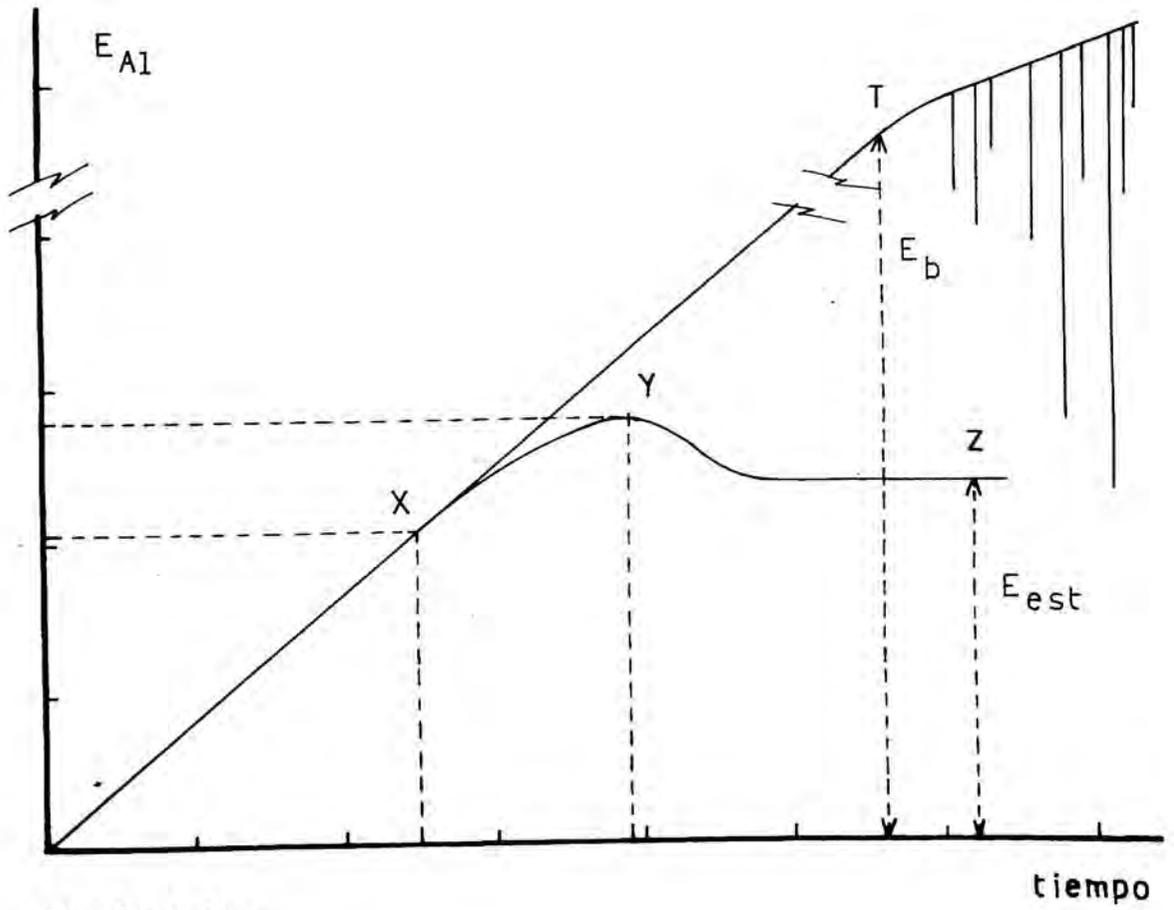


Fig.(I.2.8b)

succinatos, citratos, fosfatos y carbonatos (7).

I.2.2.2.3.2) PELICULAS POROSAS

Como se ha dicho, se obtienen en electrolitos que disuelven apreciablemente la película de óxido. Presentan una respuesta potencioestática y galvanostática claramente diferenciada del de las películas no porosas, el cual se representa en las fig.(I.2.8).

En los instantes iniciales del anodizado potencioestático, la densidad de corriente presenta un decrecimiento exponencial análogo al encontrado para las películas no porosas. Sin embargo, a partir del punto A, la curva presenta una desviación que culmina en un mínimo (punto B). Posteriormente, la densidad de corriente crece hasta un máximo (C), después del cual se alcanza una situación estacionaria (D).

La realidad es que después de examinar al microscopio electrónico una película cuya respuesta potencioestática es la expuesta, se advierten características de película porosa. La interpretación es que en el punto mínimo (B), tiene lugar una transformación estructural que permite hacer soluble el óxido en puntos localizados.

El aumento de la densidad de corriente parece ser debido a un decrecimiento local del espesor de la película de óxido que origina unos poros en donde se concentrará el paso de corriente. Ya en condiciones estacionarias, la parte interna de la película mantiene constante su espesor a base de avanzar el Al_2O_3 hacia el interior del metal y disolverse por la zona adyacente a la disolución en la profundidad del poro recién generado. El espesor total de la película porosa crece debido a que avanzando el óxido hacia

el interior del metal, sólo se disuelve apreciablemente por la parte correspondiente a los poros. El mecanismo de este proceso es poco conocido, pero se puede asegurar que la disolución hallada no es sólo química.

No hay que excluir, sin embargo, la existencia de una disolución química en la pared interna de los poros y en la superficie del óxido, de modo que, en última instancia, ésta limita el grosor total de la película de óxido. El hecho trascendente es que se puedan obtener películas mucho más gruesas que las no porosas y que las obtenidas por oxidación química (Véase la Tabla (I.2.2)).

Mediante la técnica galvanostática pueden obtenerse también películas porosas. Comparando con el caso potencioestático, la supuesta transformación estructural tiene lugar en algún momento del crecimiento de la película base de características no porosas. En la fig.(I.2.8b) se diferencian galvanostáticamente ambos tipos de películas. A partir del punto X, la pendiente galvanostática decrece paulatinamente hasta culminar con un máximo (Y). Posteriormente se llega a condiciones estacionarias, en las que el potencial es constante (Z).

Los poros así formados tienen la peculiaridad de retener tintes por adsorción u oclusión, con lo que la película se colorea. Con el fin de taponar los poros y de que no se destiña, se somete al proceso de sellado, operación que consiste en la hidratación del óxido mediante agua destilada hirviendo a la que se le han añadido sales activadoras y fijadoras (vg.: acetato de Ni y Co). La película puede sellarse también mediante sólo agua destilada o vapor de agua recalentado. Con esta operación se forman núcleos cristalinos de óxido monohidratado, que muchos autores identificaron con boehmita; sin embargo, se ha demostrado que es

TABLA(I.2.2).

Características de las películas de óxido formadas sobre el Al. Ref.(6).

Condiciones	T(°C)	Grosor de la película no porosa (μ)	Grosor total (μ)	Composición
Aire seco	20	0'0010-0'0020	0'0010-0'0020	Al ₂ O ₃ amorfo.
Aire húmedo	20	0'0004-0'0010	0'05-0'10	Boehmita e hidragilita.
Pulido químico	50-100	0'0005	0'01-0'10	Boehmita y aniones.
Pulido electroquímico	50-60	0'0050-0'0100	0'1-0'2	Al ₂ O ₃ y aniones de estruc.desc.
Oxidación química	70-100	0'0002-0'0008	1'0-5'0	Boehmita y aniones.
Oxidación anódica:				
a) películas no porosas	50-100	0'0300-0'0400	0'0-3'0	Al ₂ O ₃ crist. y amorf. y aniones.
b) películas porosas	18-25	0'0100-0'0150	5'0-30'0	Al ₂ O ₃ amorfo y aniones.
	-3-6	0'0150-0'0300	150-200	

una variedad cristalina defectuosa de la misma (denominada pseudoboehmita), de fórmula $Al_2O_3 \cdot XH_2O$ (con X entre 1,8 y 2,5). De esta forma se obtiene una película uniforme, que asegura una buena protección contra la corrosión.

Electrolitos típicos que conducen a este tipo de películas son disoluciones acuosas de ácido fosfórico, sulfúrico, oxálico y crómico (7).

El grado de inclusión del anión en las películas porosas es mayor que en las no porosas (6). Parece ser que es este hecho el que condiciona las propiedades de mayor conductividad iónica de las primeras y la importante disolución encontrada.

I.3) REVISION BIBLIOGRAFICA

I.3.1) INTRODUCCION

Gran parte de la bibliografía electroquímica del Al en medio acuoso está dedicada al estudio de la obtención y propiedades de las películas de óxido anódicas. Este hecho no debe extrañar dada la importancia tecnológica del metal, justificándose el escasísimo estudio cinético-electroquímico del mismo en función de que su gran poder reductor y la estabilidad termodinámica del óxido, impiden la obtención de datos precisos y reproducibles. Desde el punto de vista científico se ha dedicado gran esfuerzo al estudio de la cinética del crecimiento de películas de óxido sobre metales. En el caso del Al se ha observado una correlación clara entre el óxido obtenido y el electrolito investigado, de modo que es tan importante este último como el óxido en sí. En consecuencia deben citarse en esta reseña bibliográfica tanto las conclusiones obtenidas en torno a las características estructurales de las películas de óxido como el mecanismo de la oxidación anódica y la estabilidad del sistema metal-óxido en aquellos medios corrosivos de características parecidas al ácido que nos ocupa.

I.3.2) CORROSION DEL ALUMINIO EN ACIDOS ORGANICOS

El aluminio se disuelve lentamente en ácidos fuertes, dada la considerable sobretensión de hidrógeno que presenta el metal. En medios tamponados de pH entre 3 y 10, el Al se recubre de una película de óxido pasivante que impide la corrosión (8).

La corrosión del Al en ácidos orgánicos ha sido

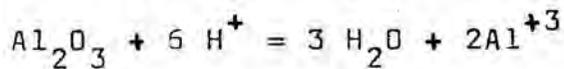
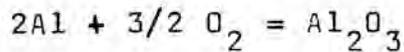
poco estudiado. Recientemente, Kuznetsova, Budnevskaya, Zhuk, Gubenko y Atanasyan (9, 10, 11), han investigado el mecanismo en disoluciones de ácido acético, fórmico y propánoico en presencia de O_2 . La disolución más concentrada de ácido fórmico fue del 85% en peso; en esta disolución y dado que encuentran que al disminuir el potencial con respecto al de circuito abierto a temperaturas inferiores a $25^{\circ}C$ no varía la velocidad de disolución metálica, el mecanismo de la corrosión es fundamentalmente químico y no electroquímico. Si se aumenta la temperatura desde 25 hasta $50^{\circ}C$, se observa algo de contribución electroquímica.

En el amplio margen de concentraciones de 0,1 al 65% en peso de ácido fórmico, al desplazar catódicamente el potencial estacionario algunos mV (menos de 100 mV), la velocidad de disolución electroquímica decrece según una expresión logarítmica. La extrapolación a tiempo cero da un valor de velocidad de disolución menor que la encontrada mediante análisis químico. De aquí se deduce que el mecanismo de disolución en condiciones de circuito abierto tiene una componente química y otra electroquímica. Un salto hacia potenciales unos 100-200 mV más negativos que el potencial de circuito abierto hasta el potencial reversible del Al ó incluso más negativos, conduce a un valor de potencial estacionario independiente del potencial aplicado. Esta zona, en la que se observa independencia de la velocidad de disolución metálica con el potencial, corresponde a un mecanismo de disolución químico.

Para concentraciones menores del 5% de $HCOOH$, el mecanismo electroquímico involucra solamente la despolarización de oxígeno, mientras que para concentraciones mayores coexisten la despolarización de oxígeno e hidrógeno. La despolarización de hidrógeno aumenta al aumentar la acidez del

medio.

Para las concentraciones del 5% (pH = 1,64) y 85% se halla que la disolución química tiene lugar sin desprendimiento de hidrógeno. Se postula el siguiente mecanismo de disolución:



Se representan las curvas % de disolución electroquímica frente a la resistividad de la disolución, hallándose similitud para todos los ácidos estudiados (fórmico, acético, propiónico).

I.3.3) CONDUCTIVIDAD IONICA DE LAS PELICULAS ANODICAS DE OXIDO DE ALUMINIO

Es una temática poco conocida. Sin embargo, se han llegado a establecer ciertos fenómenos concretos. Las consecuencias teóricas y experimentales más importantes que se deducen de la amplia bibliografía escrita al respecto son (12):

A) Durante la oxidación anódica, las películas de óxido de Al presentan muy baja conductividad electrónica, siendo la iónica la forma predominante de transporte de cargas.

B) Los iones implicados en el transporte de cargas son los cationes metálicos y las especies portadoras de oxígeno, junto con los protones y otras especies contaminantes.

C) Los números de transporte de las especies positivas y negativas son comparables, por lo que se produce óxido tanto en la interfase metal-óxido como en la óxido-

electrolito.

D) Como entidades portadoras de oxígeno y de carga negativa, el anión del electrolito puede introducirse en la película estabilizando o no la estructura de la misma.

E) La inclusión del electrolito puede inducir cambios de composición en el óxido, con lo que pueden presentarse gradientes de densidad y concentración de especies electroquímicas y una variación de la conductividad iónica de la película.

F) La dependencia entre la densidad de corriente iónica i que circula por el electrodo y el campo eléctrico E dentro de la película de óxido están relacionados muy aproximadamente según una expresión del tipo:

$$i = A \exp BE \quad (I.3.1)$$

en donde A y B son constantes dependientes de la temperatura. Esta ecuación fue propuesta por Gunterschulze y Betz en 1931 (13). El coeficiente B se conoce como coeficiente de campo o bien como pendiente de Tafel recíproca, por la similitud de la expresión $E = B^{-1} \ln(i/A)$ con una relación de Tafel.

G) En algunos casos y posiblemente obedeciendo a un grado de contaminación elevado de la película (14), se ha observado una dependencia de B con el campo eléctrico que, cuantitativamente hablando es de un pequeño tanto por ciento por década de corriente. Young (15) fue el primero en hallar la desviación con respecto a la ley de Gunterschulze y Betz. Aceptando que la distancia de activación a se puede expresar de la forma:

$$a = K_1 - K_2 E$$

en donde K_1 y K_2 son constantes, la curva experimental se puede ajustar exactamente. En este caso, la relación $i-E$ se encuentra que tiene la forma:

$$i = \alpha \exp (q(\beta E - \gamma E^2)/kT) \quad (I.3.2)$$

en donde α , β y γ son constantes positivas.

Las ecuaciones (I.3.1) y (I.3.2) describen bien el crecimiento de las películas en condiciones estacionarias. Sin embargo, no permiten interpretar los comportamientos transitorios galvanostáticos y potencioestáticos.

Dignam (16, 17, 18) propone un modelo de óxido amorfo integrado por pequeñas subestructuras a través de las que migran los iones. El dieléctrico soporte se considera polarizado. Esta teoría supone una ventaja con respecto a las del estado estacionario por cuanto permite interpretar los transitorios además de la relación experimental entre el campo eléctrico y el inverso de la pendiente de Tafel. Sin embargo, los transitorios son muy complejos y no hay aún una teoría que los explique de manera satisfactoria.

H) Todas las ecuaciones que describen la conducción iónica de una película en el límite de campos altos en condiciones estacionarias se puede expresar como (19):

$$i = AX^g \exp(-W(E_L)/kT) \quad (I.3.3)$$

$$\text{en donde } W(E_L) \approx Q_e - \mu^* E_L (1 - d_2 (\mu^* E_L / Q_e)) \quad (I.3.4)$$

$$\text{y } E_L \approx E(1 - \chi_L (K/K_L - 1)) \quad (I.3.5)$$

siendo μ^* el dipolo de activación de Dignam (depende del modelo); Q_e la energía de activación en ausencia del campo eléctrico; E y E_L el campo eléctrico medio y el local, respectivamente; K y K_L las constantes dieléctricas media y local; χ_L el coeficiente de la fluctuación; d_2 un coeficiente cuadrático adimensional; X^g el espesor de la película eleva-

do a un exponente adimensional g que depende del modelo (de la etapa determinante del proceso).

No es posible hacer una asignación experimental directa y unívoca del mecanismo propuesto en una teoría dada, debido a que las expresiones analíticas de los coeficientes no permiten la diferenciación experimental directa.

I) En ninguna investigación galvanostática se ha encontrado dependencia del campo eléctrico con el espesor de la película (7), al menos desde unas decenas de \AA hasta el potencial de rotura de la película. Este hecho se puede interpretar de dos formas; la primera es que la carga espacial de óxido es nula ó despreciable, en cuyo caso el transporte iónico vendrá controlado en una interfaz; la segunda es que en caso de existir carga espacial en el óxido, ésta estaría confinada en una zona del orden de decenas de \AA próxima a una de las interfaces, en cuyo caso el control de crecimiento de la película de óxido tendría lugar probablemente mediante el transporte iónico en el seno del óxido.

Dignam y Ryan (20), anodizando Al en pentaborato amónico utilizando etilenglicol como disolvente, hallan un decrecimiento de la pendiente galvanostática al aumentar el espesor de la película. Young (21) halla un resultado análogo para el Ta, aunque encuentra que desaparece esta dependencia al corregir el efecto de la variación de la superficie del electrodo al aumentar el espesor.

Siejka, Nadai y Amsel (22), utilizando técnicas nucleares de análisis, no encuentran contribución interfacial de la sobretensión de formación de óxido para películas anódicas sobre Ta y Al en disoluciones acuosas de citrato amónico al 5% en peso y $\text{pH} = 6$. Young (23) halla un resultado similar para el Ta anodizado en disolución acuosa de H_2SO_4 0,2N.

De estas investigaciones se deduce que dicha contribución interfacial es cero independientemente de la densidad de corriente y del pH (24). Por lo tanto, durante la formación de óxido, las interfaces presentan reacciones en equilibrio y en consecuencia, no se hallan polarizadas. Vermilyea (25) proporciona nueva evidencia en contra del control interfacial al hallar para el Ta que la cinética de la formación del Ta_2O_5 es independiente de la orientación cristalográfica del metal. Basinka, Polling y Charlesby (26), encuentran un resultado análogo para el Al.

En consecuencia y según se razonará en la introducción teórica correspondiente a la técnica galvanostática, los mecanismos posibles serán: 1) un derivado del modelo de Mott y Cabrera (27) ó bien 2) el de la generación homogénea de pares de defectos con ambos defectos móviles (19). No se ha descrito en la bibliografía ningún otro modelo que permita interpretar los hechos descritos.

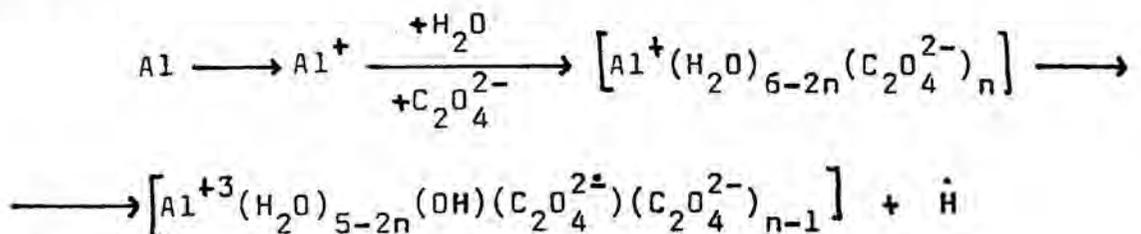
I.3.4) REACCIONES SECUNDARIAS EN LA FORMACION ANODICA DE OXIDO DE ALUMINIO

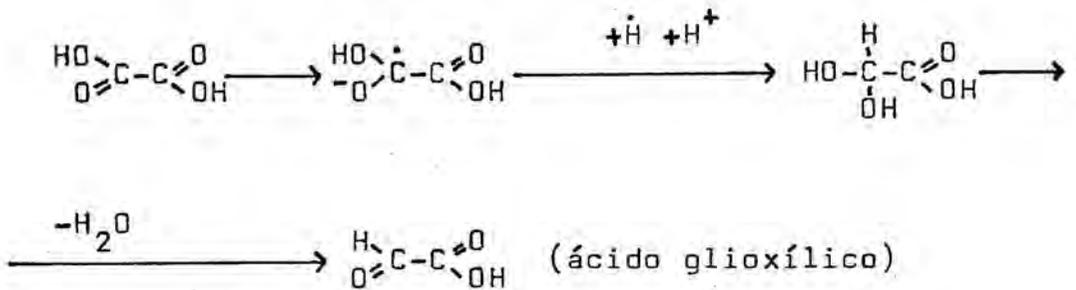
Bernard y Cook (28) anodizan galvanostáticamente Al en disolución de pentaborato amónico en etilenglicol a una concentración del 30% ; el rendimiento de formación del óxido es del 100% dentro del error experimental para potenciales menores de 150 V.

El mismo resultado hallan Santway y Alwitt (29), utilizando una concentración de pentaborato amónico del 17,2% en el mismo disolvente. Hasta 250 V, independientemente de la densidad de corriente aplicada, el rendimiento es del 100% dentro del error experimental. A partir de dicho valor de potencial, la pendiente galvanostática decrece,

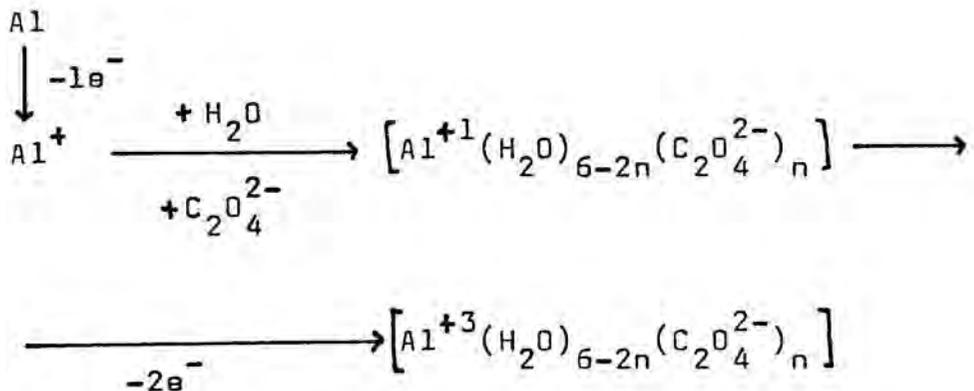
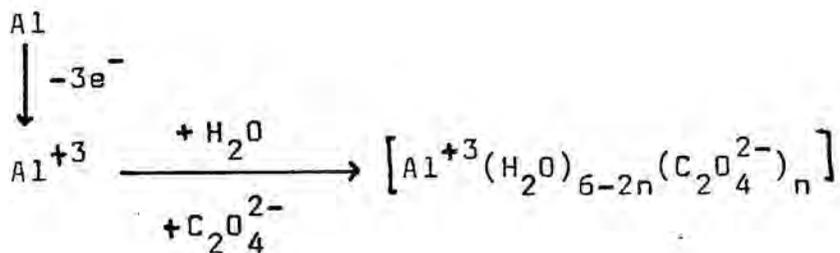
presentando descensos de potencial bruscos y rápidos; se observa en este punto la aparición de fisuras y desprendimiento gaseoso sobre el electrodo. El metal forma nuevo óxido y se disuelve en el medio, hallándose un rendimiento total de la oxidación del metal de menos del 30%; se calcula que un 9% de la corriente se emplea en el desprendimiento gaseoso, cuyo análisis revela la presencia de un 40% de CO, un 10% de CO₂ y un 50% de H₂. El cálculo demuestra que tienen lugar otras reacciones secundarias desconocidas que no revierten a la formación de gas. El CO y el CO₂ resultan de la oxidación del disolvente y la presencia del H₂ debe explicarse a través de una reacción de reducción química, por ser un gas desprendido en el ánodo.

Michiko Shimura (30) estudia las características del anodizado del Al de un 99,99% de pureza en disoluciones acuosas de ácido oxálico. En una experiencia concreta, utiliza la concentración 0,16 M, aplicando una densidad de corriente de 1 A/dm² a 25-35°C durante muchas horas. La película y el anolito presentan una coloración amarilla que, en el curso del anodizado tienden a rojo oscuro. El anolito es luminiscente frente a la irradiación a 365 nm. La coloración, la luminiscencia, la presencia de radicales en la película y de ácido glioxílico en el anolito se explican a través de la formación hipotética del C₂O₄²⁻ producido por transferencia de carga intramolecular entre iones Al de bajo estado de oxidación y el oxalato que actúa como ligando:



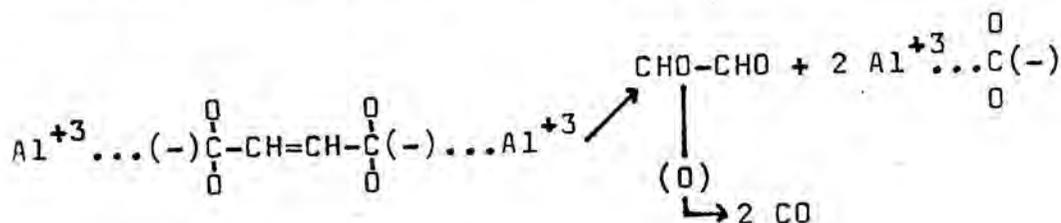


Shimura encuentra que la cantidad de Al oxidado es un 2% superior a la estimada farádicamente. Dado que no se observa corrosión del metal, se toma este hecho como prueba de la oxidación del Al a un estado de oxidación bajo, tal vez el Al^+ , el cual se oxida fácilmente mediante la indicada transferencia de carga intramolecular. Se identifica por otra parte, la molécula de $\text{Al}(\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)_n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3$ ó 4), mediante la técnica de la R.S.E., cuya especie puede provenir de la oxidación del Al en las siguientes etapas:



Solamente una pequeña cantidad del compuesto intermedio presentaría transferencia de carga intramolecular.

En una investigación posterior, M. Shimura (31) estudia el comportamiento electroquímico del Al (99,99%) en disolución acuosa de ácido maleico. Trabaja con las concentraciones 0,1, 0,2, 0,5 y 1 M, entre 15 y 45°C y a las densidades de corriente de 5 y 20 mA/cm², anodizando durante muchas horas. Después del anodizado a 5 mA/cm² hasta una carga total de 10000 C se detecta en el anolito la presencia de glioxal, debida posiblemente a la oxidación del doble enlace:



A la densidad de corriente de 20 mA/cm², la película se rompe al alcanzar los 90 V aproximadamente, presentando un desprendimiento de gas vigoroso. El análisis revela la presencia de H₂, CO y O₂. La corriente electrónica llega a ser en este caso, del 60 al 90% de la carga total de oxidación. Ello es consecuencia de la mala adherencia de la película de óxido obtenida. La presencia de H₂ se interpreta de nuevo como producto de la reacción de transferencia de carga intramolecular entre el Al⁺ y el H₂O que actúa de ligando en el acuocomplejo. La cantidad de H₂ llega a ser del orden del 45% del gas total desprendido en el caso de la concentración 1 M del ácido maleico. La composición del gas es muy diferente si se emplean disoluciones acuosas de ácido oxálico, malónico ó sulfúrico; aparte de obtenerse en cantidad mucho menor, el H₂ compone el 98% de la mezcla y el O₂ el restante 2%, no hallándose prácticamente ni CO ni CO₂ en el caso de los ácidos oxálico y malónico. Por igual

que para el ácido oxálico, se detectan también radicales en la película obtenida en maleico.

En una investigación realizada en el propio Departamento (32), se estudió el comportamiento galvanostático del Al en disoluciones acuosas de ácido malónico. Se observó un desprendimiento de gas abundante para las densidades de corriente altas, a partir del punto en que se obtenía potencial quasi-estacionario. La cantidad de gas desprendido aumentaba con la densidad de corriente.

De estas referencias se deduce que la fase de desprendimiento gaseoso es propiamente la zona de potencial quasi-estacionario, no implicándose prácticamente estas reacciones secundarias en la fase inicial de crecimiento de la película.

Shimura (72) anodizando también en disoluciones acuosas de ácidos oxálico y malónico encontraron depósitos negruzcos sobre el electrodo ("burning"), que no se disolvían en disolventes orgánicos, aunque se eliminaban con $\text{NaOH}(\text{aq})$ y $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. La concentración de radicales aumentó con la duración del anodizado. El espectro IR del depósito negruzco presentó un pico en la zona de $1630-1450 \text{ cm}^{-1}$, que se puede asociar a la especie $\cdot\text{CO}_2^-$. El fenómeno de "burning" (quemadura) parece estar relacionado con aumentos de temperatura local, como lo demostraron Mizuki, Baba y Tajima (73) con un termómetro de emisión IR (determina temperaturas locales con una resolución de $0,76 \text{ mm}^2$). Parece ser antes de la quemadura, la velocidad de crecimiento del óxido está controlada por la velocidad de difusión del ácido orgánico (74), la cual es mayor en las zonas de temperatura mayor. La velocidad de agitación influye negativamente en la aparición de "burning" (75). La inyección local de ácido oxálico motiva la aparición de quemaduras en la zona objeto de la

inyección (74). Posiblemente, los electrones, acelerados con alta energía por el campo eléctrico, excitan los ácidos orgánicos, que se convierten eventualmente en C amorfo (73). El depósito formado en la zona "quemada" sobresale por encima de la superficie del óxido, posiblemente obedeciendo a una concentración de corriente en donde el flujo de ácido oxálico es mayor. Las características macroscópicas han sido comprobadas en este Departamento, en un estudio galvanostático realizado utilizando ácido malónico (32).

Una posibilidad importante que hay que tener en cuenta es la de la disolución del óxido, que de ser una reacción secundaria durante la formación de óxido en algunos casos llega a ser el principal factor en los anodizados industriales. Podemos subdividir los procesos de disolución en dos tipos principales:

a) disolución química.

b) disolución con formación de poros asistida por el campo eléctrico.

La disolución química es uniforme y tiene lugar a una velocidad constante, dependiendo del electrolito y de la temperatura. La disolución con evolución porosa en condiciones estacionarias es igual a la velocidad de formación del óxido; la película evoluciona a porosa mediante un cambio estructural de naturaleza poco conocida. Hunter y Fowle (33) calculan que en una disolución acuosa de H_2SO_4 1,5 M a la densidad de corriente de 20 mA/cm^2 y a 21°C , la velocidad de disolución en la base del poro debe ser de 3725 A/min; la velocidad de disolución química que es capaz de producir dicha disolución en idénticas condiciones es de 0,84 A/min. Estiman que para obtener la primera velocidad de disolución químicamente, se precisa una concentración de H_2SO_4 al 50% a la temperatura de ebullición de 124°C . Con la finalidad de

estudiar si eran posibles estas condiciones en la base de los poros, Applewhite, Leach y Neufeld (34, 35), midieron el sobrecalentamiento de un alambre de Al de 0,1 mm de diámetro utilizando borato amónico como electrolito, en el que se obtienen películas no porosas. Se aplicaron densidades de corriente galvanostáticas de 20 y 80 mA/cm², creciendo el óxido hasta el potencial de 200 V; en el primer caso, el sobrecalentamiento fue de 2-3°C, mientras que en el segundo fue de 5-6°C. Por otra parte, Murphy y Michelson (36) constatan una gran dependencia entre la temperatura de la disolución y la morfología de la película, la cual no debía esperarse en el caso de que el sobrecalentamiento local fuese la única causa de la disolución con evolución porosa. Así, la formación de poros obedece a un proceso complejo en el que la disolución química no tiene peso específico; las experiencias efectuadas inducen a pensar que su origen se debe al campo eléctrico en combinación con un electrolito adecuado. En la bibliografía reciente se asume tácitamente que es así.

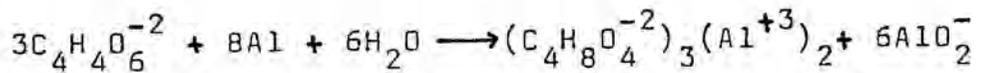
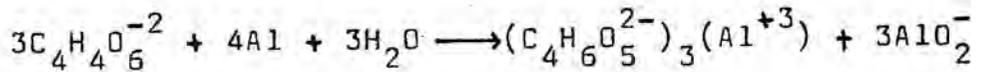
No ha sido sino hasta muy recientemente que se ha estudiado la existencia de una disolución en la fase inicial del crecimiento de la película, es decir, antes de la aparición de los poros. En muchas investigaciones se supone que puede existir disolución química, pero se considera que la disolución asistida por el campo eléctrico tiene lugar solamente a partir del cambio estructural asociado a zonas características del crecimiento potencioestático y galvanostático. Se ha supuesto (37, 38) que las discrepancias halladas se deben a la existencia de un coeficiente de rugosidad superficial del metal. Dell'Óca y Fleming (14) estudian mediante la técnica de la elipsometría la disolución previa a la evolución porosa en disoluciones de H₃PO₄ 0,6 M a 25°C,

hallando que el rendimiento de la producción del óxido es a veces menor que el 50% y que la velocidad de disolución aumenta con el campo eléctrico. Dichos investigadores no encuentran contribución electrónica en la corriente total.

Choo y Devereux (39) estudian el comportamiento potencioestático del Al en disolución acuosa de tartrato amónico al 3%, ajustando a $\text{pH} = 7$ mediante la adición de hidróxido amónico. El método desarrollado consiste en aplicar una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 hasta obtener el potencial deseado, que fue de 25, 50, 75 y 100 V en sucesivas experiencias. Después del crecimiento galvanostático se mantiene el potencial constante y se registra la variación de la densidad de corriente con el tiempo. Al cabo de varias horas de anodizado potencioestático se observa el comportamiento típico de las películas porosas, con unas densidades de corriente residuales estacionarias que oscilan entre 10 y 20 A/cm^2 . El examen de la película al microscopio electrónico muestra la presencia de poros y el análisis del medio pone de manifiesto la existencia de Al^{+3} disuelto. Concluyen en que se ha formado una película porosa, diferenciándose de las típicas (cuando se utiliza el H_2SO_4 como electrolito, por ejemplo), en que la velocidad de formación de poros y la disolución asistida por el campo eléctrico es mucho menor para el electrolito estudiado.

En una investigación posterior, Kim, Smith y Devereux (40) ratifican las anteriores conclusiones, estudiando idéntico electrolito a $\text{pH} = 6,1$ y 7. Las corrientes residuales estacionarias a 50 V son 23 y 32 A/cm^2 , respectivamente. Utilizando la misma técnica encuentran que la corriente residual tiene un componente electrónico del 17% a $\text{pH} = 6,1$ y del 1,3% a $\text{pH} = 7$, siendo la contribución restante atribuible a formación de poro (disolución de Al^{+3}). Por otra

parte se halla que a pH = 7 existe una disolución del Al en la fase inicial del anodizado potencioestático (aproximadamente unos 30 primeros minutos); la cantidad de Al disuelta es superior a lo que se debe esperar de la carga total consumida. Por ello postulan la reacción directa del metal con el tartrato:



en donde los productos de la reacción serían alcoholes en los que un enlace O-H sería reemplazado por uno Al-O. Sin embargo, no se detecta este fenómeno a pH = 6,1.

Posteriormente, Konno, Kobayashi, Takahashi y Nagayama (41) realizan una secuencia experimental en la que determinan la cantidad de Al disuelto. Anodizan Al en una disolución acuosa 0,5 M de H_3BO_3 -0,05 M de $Na_2B_4O_7$, de pH = 7,4 a 20°C y 10 A/m² hasta conseguir el potencial de 50 V (1,8 min); mantienen ahora el potencial al valor constante de 50 V registrando la caída exponencial de la densidad de corriente durante 10 min. De la carga total empleada se deduce la oxidación de 119 mg/m² de Al (que pasa a Al⁺³); la cantidad de Al⁺³ disuelta es de 1 mg/m² (análisis químico), permaneciendo el resto como óxido.

Takahashi y Nagayama (42), utilizando la misma disolución y técnica que los anteriores, hallan que la corriente residual a potencial constante aumenta al pasar de 20 a 60°C. Aunque no citan la forma de la curva potencioestática, indican que a 20°C las condiciones estacionarias se obtienen a las dos horas de anodizado, hallan Al⁺³ disuelto en

el medio y examinando la película al microscopio electrónico, detectan la existencia de poros, confirmando las suposiciones de Choo y otros.

Wood y O'Sullivan (43) plantean la corrosión crateriforme junto con la formación de poros como reacciones limitantes del grosor de la película. Utilizando disoluciones acuosas de H_2SO_4 , encuentran que a $pH = 1,1$ no tiene lugar corrosión crateriforme, mientras que a $pH = 2$ y 4 detectan tanto evolución porosa como la citada corrosión. A $pH = 6,7$ la película es esencialmente no porosa presentándose picaduras en la superficie metálica.

Tsuzuku y Nagakiyo (44) determinan la concentración y pH críticos de varios ácidos polibásicos en que las películas porosas dejan de ser uniformes presentando corrosión crateriforme. Para el H_2SO_4 , oxálico, H_3PO_4 y malónico las concentraciones críticas son $0,16$, $0,01$, $0,025$ y $0,15$ M, respectivamente. Los pH críticos para el sulfúrico, fosfórico y malónico son respectivamente, $0,85$, $3,23$ y $2,58$. Encuentran que el protón y la especie AH^- tienen efectos negativos en la formación de corrosión crateriforme, mientras que la especie A^{2-} es la causante de la misma.

I.3.5) CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS POROSAS

El primer resultado importante es que se ha establecido una perfecta correlación entre la forma cualitativa de las curvas potencioestáticas y galvanostáticas y la morfología estructural microscópica de las películas anódicas de óxido (6). Históricamente, fueron Setoh y Miyata en 1932 (45), los primeros en proponer la estructura doble de las películas porosas. Posteriormente, se ha confirmado median-

te las técnicas de la microscopía electrónica y de la adsorción gaseosa (46, 47, 48, 49, 50, 51), las cuales han permitido incluso parametrizar su geometría. El estudio ha sido completado con diversas técnicas auxiliares: La difracción electrónica y de rayos X, la cual no es útil dado el carácter amorfo y mal definido de las películas formadas (52); otros métodos empleados son la electroforesis (53), técnica de resistividades (54), espectroscopía IR (55), elipsometría (14) y el marcaje mediante isótopos radiactivos ("radiotracer method") (56).

Keller, Hunter y Robinson (57) en 1953 fueron los primeros en parametrizar potencioestáticamente la magnitud de los poros, trabajando en disolución acuosa de ácido fosfórico. El modelo propuesto o de "Alcoa" ("Aluminium coating") es bien conocido, el cual se representa en la fig.(I.3.1a).

Al microscopio electrónico se observaron células hexagonales prismáticas con un poro central cuya sección era de forma estrellada. Se proponen las siguientes ecuaciones:

$$R = H/2 + W^2/8H \quad (I.3.6)$$

$$C = 2WE + P \quad (I.3.7)$$

$$V = 78,5 P^2/C^2 \quad (I.3.8)$$

en donde R es el radio de curvatura de la base de la célula prismática, H es la altura de la ondulación, C es el tamaño de la célula (distancia entre poros consecutivos), W es el grosor por voltio de la pared que rodea al poro, E es el potencial de formación, P el diámetro del poro y V el volumen del poro. Como C aumenta con el potencial, la densidad de poros en la película decrece en el mismo sentido.

FIGURA (I.3.1a)

Modelo de Keller, Hunter y Robinson de la película de óxido porosa obtenida en disolución acuosa de H_3PO_4 a 120 V. Según ref.(57). La película presenta una composición uniforme. $P=330 \text{ \AA}$; $C=2740 \text{ \AA}$; $B=1430 \text{ \AA}$; $R=3000 \text{ \AA}$ (aprox.); $2WE=2410 \text{ \AA}$.

FIGURA (I.3.1b)

Modelo de Murphy y Michelson para las películas porosas de óxido de aluminio. Según ref.(36). En la zona III, los submicrocristales de Al_2O_3 se hallan más separados que en la II.

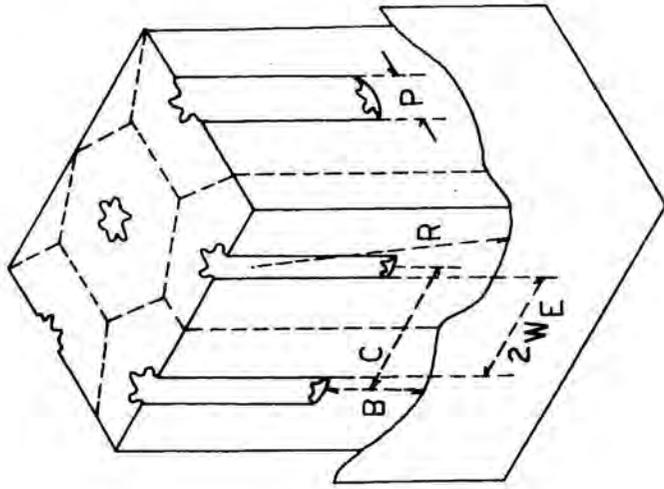


Fig.(I.3.1a)

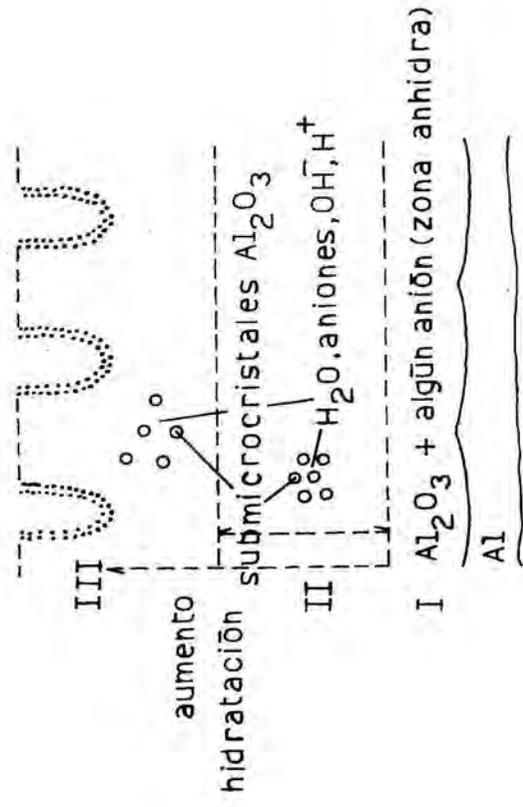


Fig.(I.3.1b)

Los estudios posteriores difieren en ciertos detalles, siendo objeto de crítica la perfección de la estructura propuesta por Keller, Hunter y Robinson, aunque sin refutar seriamente su morfología básica. Wood, O'Sullivan y Vaszko (51) observaron geometrías no uniformes de los poros. Paolini, Masaero, Sacchi y Paganelli (50) proponen una estructura en forma cónica truncada invertida. Franklin y Stirland (58) y Csokan (59) (60) (61) hallan inclinación y curvatura de los mismos, con geometría irregular (la microscopía electrónica confirma estos resultados). Por otra parte, Ginsberg y Wefers (62) no hallan la estructura hexagonal y considerando el carácter amorfo del óxido, proponen un crecimiento fibroso perpendicular al metal. Sin embargo, el hecho de no hallar en muchos casos la forma prismática de Keller, Hunter y Robinson, no compromete en absoluto la validez de su teoría si consideramos la acidez del medio en que se obtienen las películas porosas, la cual motiva la disolución química de la superficie externa del óxido, ejerciendo en todo caso, una acción limitante de su espesor total.

La mayor variante con respecto a esta teoría es la de Murphy y Michelson (36), que proponen el modelo de película triple representado en la fig.(I.3.1b).

Según estos investigadores la película estaría constituida de una zona interna adyacente al metal (I) compuesta de submicrocristales no uniformes de Al_2O_3 anhidros con la presencia de algunos aniones del electrolito. Se propone una zona intermedia de transición (II), en que los submicrocristales de Al_2O_3 anhidros se hallan rodeados de regiones submicroscópicas con H_2O , aniones, OH^- y H^+ , con enlaces de hidrógeno complejos. La cantidad de submicrocristales disminuye y la hidratación aumenta a medida que nos

alejamos del metal. Según este modelo la conducción iónica tendría lugar con preferencia en las regiones intersubmicrocristalinas. Por fin una zona externa adyacente al electrolito (III) atravesada perpendicularmente por poros, compuesta de submicrocristales de Al_2O_3 de menor tamaño y en menor cantidad, interenlazados mediante complejos enlaces de hidrógeno en cuyas regiones submicroscópicas existirían moléculas de H_2O y del anión, iones H^+ y OH^- . La ausencia de un diagrama de difracción de rayos X no supone la detracción de la teoría dado que los submicrocristales de óxido pueden ser muy pequeños (en el modelo de Keller, Hunter y Robinson se supone composición uniforme en el óxido).

Aunque se ha hallado que la conductividad iónica de las películas porosas es mayor que la de las no porosas (14), no hay ninguna investigación experimental que indique de modo concluyente cuál de los modelos citados corresponde a la realidad.

Así pues, frente a la evidencia de las características de las películas porosas hay la contrapartida del desconocimiento de su estructura molecular local. Las subunidades estructurales y los enlaces presentes en la película son difíciles de establecer, dadas las inclusiones de H_2O y de electrolito, el carácter amorfo de la película y la posibilidad de presencia de una carga espacial y de defectos. Todas estas propiedades determinan en última instancia su comportamiento macroscópico, existiendo además evidencia de que la composición de la película varía en el curso de la oxidación anódica.

La presencia de H_2O en la película anódica porosa y no porosa está bien establecida (62, 63, 64, 65, 66), así como la inclusión del anión del electrolito en que se anodiza (6). La existencia de fosfato, borato, oxalato y sul-

fato, por ejemplo, está bien documentada (67, 68, 69, 70, 62) (41). Ginsberg y Wefers (62) encontraron que cuando se trabaja en medio sulfúrico al 10% a 20°C la película retiene un 13% de SO_3 , del que un 8% forma parte estructural de la misma ("bounded form"). El restante 5% se puede eliminar mediante un lavado prolongado en H_2O , considerándose por tanto en forma libre. En general se considera que el anión atrapado en la película se halla presente como sal básica.

Recientemente, Konno y otros (41) han demostrado la eficacia del método de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X al determinar la composición de las películas anódicas obtenidas en disoluciones acuosas de bórico y borato sódico. La película consiste en dos partes: la composición media de la película externa es $\text{Al}_{1,36}(\text{OH})_{0,28}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,07}$ y la de la interna $\text{AlO}_{1,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,027}$. La concentración total media de B_2O_3 en la película es del 5,8%, en peso.

Shimura (71) utilizando la técnica de la espectroscopía UV y IR detectan enlaces $\text{C}=\text{O}$ en las películas anódicas obtenidas en disoluciones de ácidos oxálico y malónico. Se hallan las especies $\text{R}-\text{CO}_2^-$ y $\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$ y en el caso del ácido oxálico se encuentra ácido glioxílico.

I.3.6) MECANISMO DE FORMACION DE LOS POROS

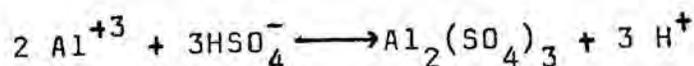
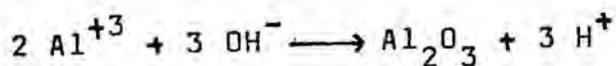
La hipótesis generalmente aceptada es la de que en un momento dado tiene lugar una transformación estructural que implica la disolución con formación de poros. Sin embargo, se desconoce la esencia de esta transformación.

Keller, Hunter y Robinson (57) propusieron la elevación de temperatura en la base de los poros por efecto Joule como causa directa. Sin embargo, Nagayama y Tamura (76) y Applewhite, Leach y Neufeld (34, 35) demuestran, jun-

to con Murphy y Michelson (36) que el efecto Joule no puede ser el único factor en juego, tal como se comentó en la sección (I.3.4).

Hoar y Mott (77), en 1959, fueron los primeros en sugerir que la disolución era motivada por el campo eléctrico. Sin embargo, posteriormente, Yahalom y el mismo Hoar (38) negaron la anterior hipótesis por no haber evidencia experimental directa. Propusieron que la disolución era provocada por los protones, los cuales penetrarían en la película en contra del campo, por lo que el fenómeno no estaría asistido por el mismo. La justificación era que al aumentar la densidad de corriente, el coeficiente B de la ecuación de conductividad iónica (la pendiente de Tafel recíproca), tendía a ser el mismo que el de las películas no porosas.

Murphy (78) propuso después de postular el modelo de capa triple junto con Michelson (36), que los protones se acumularían sobre la película según alguna de las siguientes reacciones:



Estos protones se neutralizarían mediante la migración de aniones asistida por el campo eléctrico. En condiciones normales se obtendría una película no porosa. En cambio, cuando los aniones del medio presentan gran poder de adsorción, podrían inducir una estructura superficial protonada que sería la causa de la disolución de óxido por hidrólisis.

La velocidad de disolución en condiciones estacio-

narias exige la presencia de una zona en la que el enlace Al-O es débil. Según Siejka y Ortega (56), dos modelos pueden explicar la presencia de dicha zona. El primero supone que la adsorción del anión provoca la presencia de gran cantidad de vacantes de oxígeno. La disolución favorecida por el campo eléctrico sería entonces el régimen estacionario que resulta de la competición entre el paso del catión al electrodo lito y la reacción entre el oxígeno del óxido y las vacantes. El segundo modelo considera que la acidez del medio induce la protonación del oxígeno con el resultado de grupos OH^- superficiales móviles que facilitan la disolución del catión. El grupo OH^- superficial podría reaccionar con una vacante de oxígeno, desprender el protón y migrar el ion O^{2-} hacia la interfase metal-óxido, en donde formaría óxido. Este segundo modelo es una variante del propuesto por Hoar y Mott; la diferencia entre ambos es que el último supone migración intersticial del óxido, mientras que Siejka y Ortega postulan que el ion O^{2-} migra según el movimiento de las vacantes en las regiones de "paso fácil". Dado que la adsorción del protón y la difusión dependen de la activación térmica, los dos mecanismos pueden tener lugar simultáneamente, prevaleciendo el primero a bajas temperaturas y el segundo a altas.

En una línea de investigación distinta, Dorsey(63) estudió las películas producidas en diversos electrolitos mediante la técnica de la espectroscopía de reflexión IR, postulando la existencia de trihidratos de Al en las películas no porosas, los cuales estarían sujetos a cambios estructurales en la transformación a películas porosas. La supuesta transformación estructural sería el cambio de conjuntos cíclicos de trihidratos ácidos de Al (polímero) a unidades desordenadas de dichos trihidratos.

Sin embargo, no existe una interpretación definitiva de la evolución porosa. Dada la importancia del metal que nos ocupa, ésta sigue siendo un área de investigación activa.

II) OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Según resulta del análisis bibliográfico precedente, el estudio electroquímico del aluminio se centra básicamente en tres vertientes: a) propiedades físicas de las películas anódicas; b) mecanismo de la conductividad iónica y c) reacciones secundarias durante la formación de óxido anódico.

Las propiedades útiles en el campo de la tecnología resultan del método de "prueba y error", optimizando los parámetros del anodizado en los casos favorables. Las variables optimizadas son el electrolito, su concentración, la temperatura, el pH, el tiempo, el potencial y la densidad de corriente. En la Industria, los estudios tecnológicos se traducen en la formación de películas de óxido no porosas, que se destinan a la fabricación de condensadores electrolíticos, y películas de óxido porosas, muy útiles como recubrimientos anticorrosivos del metal. En este último caso, un aspecto muy cuidado es el de la estética, ya que el Al se utiliza frecuentemente en las estructuras de exteriores.

Un resultado claro de las investigaciones realizadas es el carácter determinante del electrolito en la obtención de un tipo de película concreto. Las propiedades esenciales que debe poseer el electrolito para ser capaz de promover películas porosas son: a) conductividad específica alta; b) existencia de dos hidrógenos fácilmente ionizables en la molécula y c) ausencia de cloro ionizable (el cloruro ocasiona corrosión crateriforme). Electrolitos típicos en los que se obtienen películas porosas son el ácido sulfúrico, el fosfórico, el oxálico y el crómico. El ácido propanodioico ha sido muy poco estudiado en este sentido, aunque se ha demostrado que es promotor de las mismas.

Las citas bibliográficas del Al son numerosas. Sin embargo, la inmensa mayoría se refieren a las propiedades físicas de las películas de óxido anódicas, tales como la resistividad, la capacidad, la dureza y la coloración. Prácticamente no se encuentran referencias a la formación del óxido inicial ni a la doble capa metal-electrolito. Por otra parte, no existen interpretaciones definitivas ni del mecanismo de crecimiento de la película ni del mecanismo de la evolución porosa.

Por lo tanto, se ha planteado un estudio comparativo, exhaustivo y sistemático del comportamiento electroquímico del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico, utilizando las técnicas galvanostática, potenciodinámica y potenciostática. Se comparan los resultados con los correspondientes a disoluciones de ácido sulfúrico, de ácido bórico y bórax a pH neutro y de ácido propanodioico también a pH neutro. De acuerdo con el análisis de la bibliografía parece conveniente el estudio intensivo y extensivo en tres zonas específicas del proceso global: 1ª) fase inicial de la formación de la película de óxido; 2ª) crecimiento de la misma y 3ª) evolución porosa. Se aplican los modelos teóricos correspondientes a cada una de dichas zonas. Los resultados obtenidos permiten interpretar tanto el mecanismo del proceso de la oxidación anódica del Al como el de la evolución de las películas de óxido formadas.

III) METODO EXPERIMENTAL

El sistema práctico adoptado para la resolución experimental del objeto del presente trabajo consta de los elementos básicos en todo estudio electroquímico:

- a) Célula electroquímica.
- b) generador intensidad- potencial.
- c) modulador de corriente.
- d) integrador de corriente y potencial.
- e) registros.
- f) sistema auxiliar.

III.1) CELULA ELECTROQUIMICA

Es una célula monocompartimental vertical, diseñada en este Departamento y construida por la casa AFORA. Su estructura, representada en la fig.(III.1), permite la adaptación del electrodo de trabajo (Al), referencia (ECS) y contraelectrodo (Pt).

El cuerpo de la célula está constituido por un tubo de vidrio pyrex, de 5 cm de diámetro y 20 cm de altura, terminado en un extremo por una sección cónica que se prolonga por un tubo rectificado (A), al extremo del cual se cierra con el electrodo de trabajo. Tres soportes (B) soldados a la pared interna y situados en un plano perpendicular al eje de la célula y a 10 cm del extremo superior permiten colocar el contraelectrodo de modo que las superficies enfrentadas del electrodo de trabajo y del contraelectrodo sean paralelas y coaxiales.

La célula va dotada en toda su extensión de una doble pared que permite mantener la temperatura de la misma

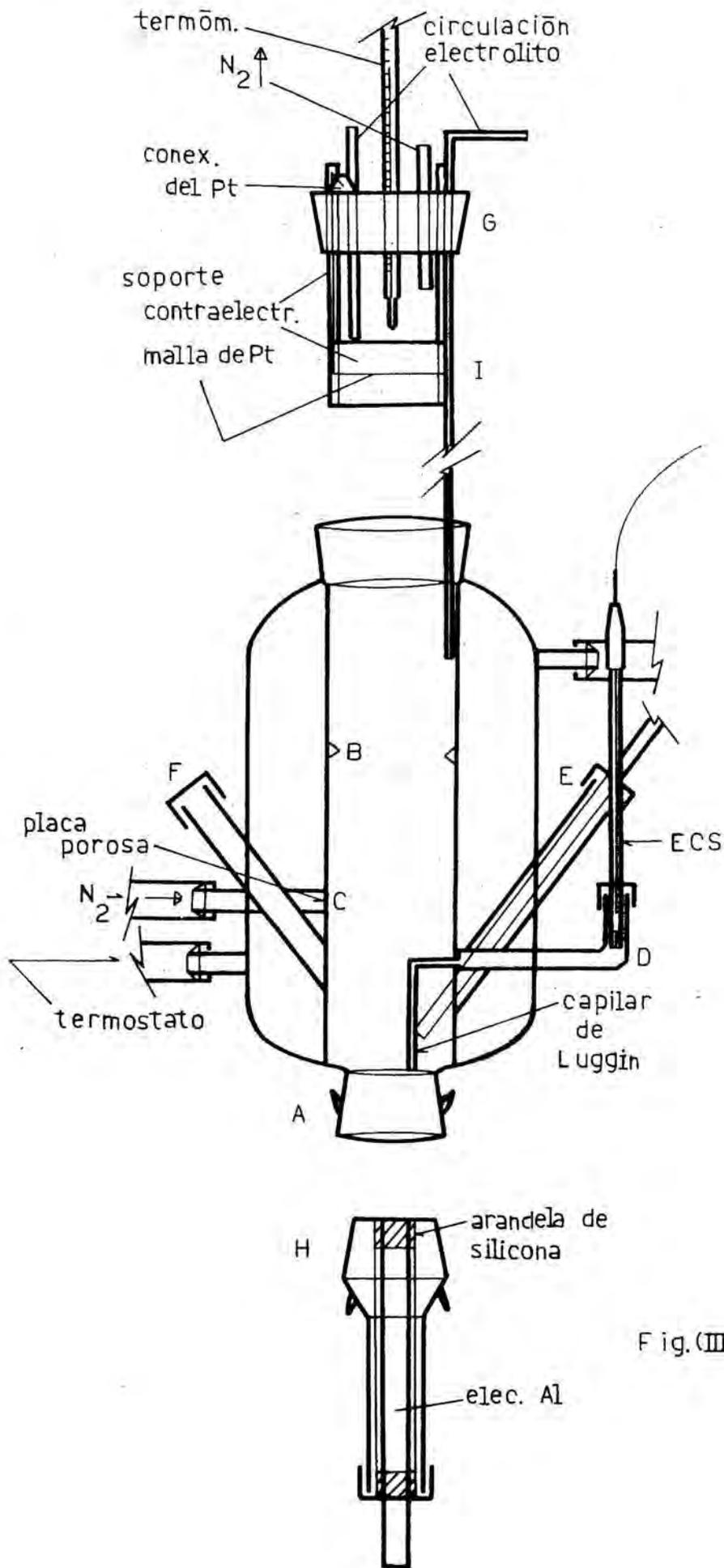


Fig.(III.1).-Cēlula

en un valor constante mediante la circulación de un fluido termostatizador.

La entrada lateral C, provista de una frita de vidrio de grado 0 permite la entrada de N_2 en la disolución.

Los tubos D, E y F, terminados por extremos roscados que van soldados al cuerpo de la célula, están destinados a alojar el electrodo de referencia (tubo D), a la entrada de la disolución (tubo E) y a la extracción de muestras (tubo F). El primero de ellos termina en un capilar de Luggin sobre el borde del electrodo de trabajo y a 0,5 mm del mismo. El segundo termina sobre el tubo rectificado A, sin obstaculizar las líneas de corriente, de forma que al circular el electrolito barre las burbujas de gas que hayan podido depositarse sobre el electrodo de trabajo.

La célula se cierra con un tapón de goma (G) en el que se han practicado los orificios destinados al paso de los tubos de salida del N_2 y de la disolución, así como de un termómetro calibrado en $1/10^\circ C$.

La geometría de la célula asegura la uniformidad del campo eléctrico entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Se utilizó un electrodo de trabajo del 99,9995% de pureza, constituido por una barra cilíndrica de 9,53 mm de diámetro y sección geométrica de $0,713 \text{ cm}^2$, adquirido en la sociedad Pierce Eurochemie B.V. El electrodo se introduce en la pieza que cierra la base de la célula (H), mediante un capuchón roscado SVL con ajuste de PTFE y fijado por la parte adyacente a la disolución mediante una arandela de silicona que cerraba herméticamente impidiendo la filtración de la disolución. El electrodo de trabajo presenta al medio justo su base, con superficie y colocación reproducibles. Dicho elemento independiente actúa a modo de tapón esmerila

do, ajustado a la célula mediante dos muelles de sujeción. La conexión eléctrica se realizó mediante pinza.

El contraelectrodo consiste en una malla de Pt de 3 cm de diámetro acoplada dentro de una estructura de teflón (I) constituida por dos piezas roscadas, la cual se halla fijada al tapón superior mediante dos varillas huecas del mismo material. La conexión del contraelectrodo se realiza con un hilo de Pt situado dentro de una de las citadas varillas, sin contactar con el medio. La situación relativa del contraelectrodo respecto al electrodo de trabajo, la regulación de superficies entre ellos y la distancia que los separa (10 cm), permiten la simetría cilíndrica de las líneas de corriente.

El electrodo de referencia es un calomelanos saturado K-401 de la casa Radiometer de forma cilíndrica (7,5 mm x 103 mm), el cual posee una placa porosa en su extremo inferior a modo de puente salino. Se sumerge en la disolución de trabajo existente en la entrada lateral que conduce al capilar de Luggin (D). El cambio frecuente de esta disolución previene la contaminación de iones Cl^- .

III.2) SISTEMA AUXILIAR

A modo de complemento necesario para la utilización práctica de la célula, se utilizaron los siguientes elementos:

- A) Termostato.
- B) Bomba peristáltica.
- C) Tren purificador de nitrógeno.

Como fluido de termostatización se ha utilizado agua, impulsada por un termostato de circulación COLORA, que mantiene la temperatura de la célula en $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Cuando fue necesario, se utilizó una unidad de frío GRANT para poder estabilizar bien la temperatura de trabajo.

Con el fin de desoxigenar la disolución, se parte de gas nitrógeno del 99,9% de pureza, el cual se hace burbujear a través de un tren purificador de nitrógeno para eliminar el residuo de oxígeno y CO_2 que lo acompaña. Dicho tren purificador consta de una columna de 75 cm de altura, llena de metavanadato amónico 0,1 M en disolución acuosa de ácido perclórico 1 M, con amalgama sólida de Zn con Hg, almacenada dentro de un tubo de PVC perforado. Se neutraliza la acidez y el CO_2 presente mediante dos pequeñas columnas de NaOH 1 M con fenolftaleína, a las que le siguen otras dos de agua destilada. Una vez que sale de este sistema, el N_2 se hace burbujear a través de la disolución de trabajo. El gas N_2 se conduce a través de un sistema de tuberías de cloruro de polivinilo, en el que dos llaves de vidrio esmerilado de triple vía permiten distribuir el mismo con las siguientes finalidades: burbujear nitrógeno a través de la disolución almacenada en la bombona y pasar N_2 a través y por encima de la disolución de trabajo contenida en la célula. En la fig.(III.2) se representa el esquema del montaje de este sistema.

Con el fin de transvasar la disolución se utilizó una bomba peristáltica y un adecuado sistema de llaves triples de vidrio esmerilado que permitía llenar y vaciar la célula, agitar el electrolito en la célula y retirar las burbujas de N_2 que pudieran quedar retenidas en el contraelectrodo. El montaje de esta parte del sistema se representa igualmente en la fig. (III.2).

III.3) GENERADORES

Las experiencias se realizaron mediante un potenciostato-galvanostato AMEL modelo 552. Su amplitud de aplicación de potenciales oscila entre -5 y $+5$ V, seleccionables con un $0,1\%$ de resolución mediante un dial de mil divisiones (digital) y un conmutador de factores multiplicativos 1, 2 y 5. Como potenciostato posee un circuito de realimentación positiva destinado a compensar la caída óhmica entre el extremo del capilar de Luggin y la superficie del electrodo de trabajo. El potencial de salida es de 200 V a plena carga trabajando en condiciones galvanostáticas y el margen de intensidades aplicable comprende toda fracción de 1 A, 10 A, 100 A, 1 mA, 10 mA, 100 mA y 1 A, seleccionable mediante el dial de mil divisiones, siendo su resolución de también el $0,1\%$. La velocidad de respuesta como potenciostato es menor que 1 s y como galvanostato, menor que 5 s a plena carga.

El potenciostato se puede modular mediante un generador de funciones AMEL modelo 566, el cual se utiliza preferentemente para superponer ondas triangulares de potencial al potencial base impuesto mediante el potenciostato. Las velocidades de barrido aplicables están comprendidas entre $0,2$ mV/seg y 1 V/seg, con valores intermedios discontinuos múltiplos de 1, 2, 5, 10, 20, 50 y 100. El incremento de potencial máximo respecto al potencial base es de 5 V, que se ajusta mediante un dial digital de mil divisiones y un conmutador de factores multiplicativos de 1 y 5.

III.4) APARATOS DE MEDIDA Y CIRCUITOS ELECTRICOS

Con la finalidad de hallar la carga requerida pa-

ra un proceso determinado se utilizó un integrador digital AMEL modelo 731. La integración de carga se realiza entre las escalas de 10 \AA y 1 \AA , a las que corresponde una capacidad máxima de 100 C y de 20000 C , respectivamente. La precisión en todas las escalas es mejor del $0,1\%$. Posee un compensador de corriente residual.

La respuesta del electrodo a la señal impuesta se sigue mediante un registrador XY/Xt Ricken-Denshi modelo F-43P. La escala de sensibilidades cubre de modo continuo los valores desde $0,5 \text{ mV}/25 \text{ cm}$ hasta $100 \text{ V}/25 \text{ cm}$ (presenta unas escalas fijas y otras variables). Funcionando como Xt, las velocidades de registro son de $10, 20, 50, 100, 300, 600 \text{ mm. h}^{-1}$ y de $20, 50, 100, 300$ y 600 mm.min^{-1} . El tiempo de recorrido de la pluma a fondo de escala es de $0,5 \text{ s}$ y el área destinada a registro de $25 \times 25 \text{ cm}^2$. La impedancia de entrada es de $1 \text{ ó } 2 \text{ M}$, dependiendo de la escala.

Para completar los datos obtenidos se hizo uso del registrador rápido XY/Xt LINSEIS DIN A3 modelo LY 1820, al que se le acopló un eje de tiempo y un dispositivo para utilizar rollos de papel con un motor de catorce velocidades, entre 10 mm.h^{-1} y 1000 mm.min^{-1} . La sensibilidad de las escalas X e Y oscila entre $0,05 \text{ mV.cm}^{-1}$ y 20 V.cm^{-1} , aceptando una señal máxima de 250 V . Presenta dieciocho escalas fijas y un ajuste variable para obtener cualquier escala intermedia. Responde con una velocidad máxima de escritura de 90 cm.s^{-1} en el eje de las X y una de 125 cm.s^{-1} en el de las Y, con una imprecisión del $0,25\%$. La superficie efectiva de registro es de $28 \times 37 \text{ cm}^2$ y el tiempo de recorrido de la pluma a fondo de escala es de $0,40 \text{ s}$ en el eje de las X y de $0,25 \text{ s}$ en el de las Y. La base de tiempos incorporada funciona con un trigger que sincroniza el inicio del proceso con el registro de la señal de respuesta del electrodo; la velocidad de barrido

de la pluma sobre el papel es en este caso de 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 y 100 mm.s^{-1} , con una imprecisión del 0,25%. La impedancia de entrada es de 7,5 $\text{M}\Omega$ en las escalas de trabajo utilizadas.

Aparte de la impedancia de entrada de los registros y aún teniendo en cuenta la resistencia propia del conjunto que integra el electrodo de referencia, se interpuso un divisor de tensión entre la célula y el registrador Xt. De esta forma se evita una polarización apreciable del ECS en las de terminaciones galvanostáticas. Dicho divisor de tensión está constituido por una resistencia de 10 $\text{M}\Omega$ (1%) y otra variable de 10 $\text{K}\Omega$. En las técnicas potencioestática y potencio dinámica, la polarización del electrodo de referencia no es apreciable debido a la alta impedancia de entrada del potencioestato.

Para el estudio de fenómenos rápidos se utilizó un osciloscopio TEKTRONIX modelo 654B, equipado con un amplificador diferencial modelo 3A9 y una base de tiempos 3B3. Las puntas de prueba del osciloscopio presentan una impedancia de entrada de 10 $\text{M}\Omega$. Lleva incorporado una pantalla memorizadora, especialmente útil para registrar señales de corta duración que se dan solamente una vez por determinación. Las escalas del amplificador diferencial cubren el rango de 10 V.div^{-1} a 50 V.div^{-1} , divididas en doce escalas fijas de una imprecisión del 0,2%. El haz electrónico barre la base de tiempos a una velocidad calibrada entre 0,5 s.div^{-1} y 1 s.div^{-1} , con una imprecisión del 3%.

Todas las conexiones fueron realizadas mediante cables blindados con una toma de tierra común. Los aparatos descritos poseen conexiones amphenol que conservan el recubrimiento coaxial de la malla del blindaje.

III.5) TECNICA EXPERIMENTAL

III.5.1) PRETRATAMIENTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Antes de realizar las determinaciones experimentales, se sometió el electrodo de trabajo a una preparación previa con el fin de presentar al medio electrolítico una superficie reproducible, plana y limpia. El pretratamiento adoptado consta de la siguiente secuencia:

a) Pulido del metal sobre papel esmeril de grados 4/0 y 8/0, utilizando etanol para desengrasar y regularizar el decapado. Cuando es necesario (por la presencia de rayas o picaduras), se pule previamente sobre papel esmeril más grueso (de 2/0 y 3/0).

b) Abrillantado sobre paño de pulir metales preciosos, mojando el electrodo en etanol.

c) Inmersión del electrodo en disolución acuosa de NaOH 1 M a 60°C con agitación vigorosa, protegiendo el área lateral del cilindro mediante un tubo de silicona ajustado. La duración del ataque químico es de un minuto.

d) Se neutraliza en ácido acético al 50% en volumen y se lava con abundante agua destilada. La superficie del metal ha perdido su brillo como consecuencia del ataque químico y posiblemente exista un residuo de óxido resultante de variaciones locales del pH.

e) Se pule sobre paño de pulir metales preciosos, utilizando etanol, hasta obtener brillo especular.

f) Se lava en etanol sobre papel de filtro y a continuación con agua bidestilada también sobre papel de filtro.

g) Se monta rápidamente el electrodo en la base de la célula.

h) Se llena la célula con disolución previamente desoxigenada. Inmediatamente después se abre el paso de N_2 a través de la disolución, agitando y termostaticando el sistema durante diez minutos.

i) Se pasa N_2 por encima de la disolución, cerrando el paso de dicho gas a través de la misma.

j) Pretratamiento potencioestático a $-2V$ vs. ECS con agitación vigorosa de la disolución. La duración de esta polarización depende del electrolito estudiado.

III.5.2) DISOLUCIONES

Se estudia el comportamiento electroquímico del Al en disoluciones acuosas de ácido propanodioico 0,05 (pH=2,10), 0,10 (pH=1,94), 0,50 (pH=1,58) y 1,00 M (pH=1,42). Estas disoluciones fueron preparadas con producto Carlo Erba RPE y agua desionizada y bidestilada recién obtenida. Con fines comparativos se estudiaron también disoluciones de ácido sulfúrico Merck p.a. de pH=1,00, de ácido bórico y bórax a pH=6,30 y 0,10 y 0,50 M de ácido propanodioico llevadas a pH=7,00 mediante la adición de NaOH.

Una vez preparada la disolución de trabajo, se almacena en un recipiente de vidrio de 5 l de capacidad. Antes de proceder a la secuencia experimental, se desoxigena mediante paso de N_2 durante 5 horas.

III.5.3) TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS

Se estudió el comportamiento electroquímico del Al a la temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C en las mencionadas disoluciones, mediante las siguientes técnicas:

a) Técnica potencioestática

Consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial constante respecto al de referencia. La información se obtiene a partir del registro de la densidad de corriente frente al tiempo (curva potencioestática).

En la figura (III.4) se representa el montaje eléctrico correspondiente a esta técnica.

b) Técnica potenciodinámica

Consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial variable con el tiempo. En la práctica tiene un interés especial la voltametría cíclica; en ella, se superpone al potencial base impuesto por el potencioestato una rampa de potencial triangular y simétrica: el potencial varía de forma lineal con el tiempo y cuando se alcanza el valor máximo, varía en sentido opuesto hasta obtener de nuevo dicho potencial base a igual velocidad de barrido.

Las conexiones realizadas son idénticas a las de la técnica potencioestática, aunque ahora la base de tiempos es en realidad el potencial del electrodo. El esquema correspondiente se representa en la fig.(III.5).

c) Técnica galvanostática

Se somete el sistema electrodo de trabajo-contraelectrodo al paso de una intensidad de corriente constante. En un circuito independiente se registra la variación del potencial del electrodo de trabajo con respecto al de referencia en función del tiempo, obteniéndose una curva poten

FIGURA (III.2)

Sistema de circulación del N_2 , del agua termostaticante y del electrolito de trabajo.

FIGURA (III.3)

Conexiones eléctricas realizadas para la técnica galvanostática.

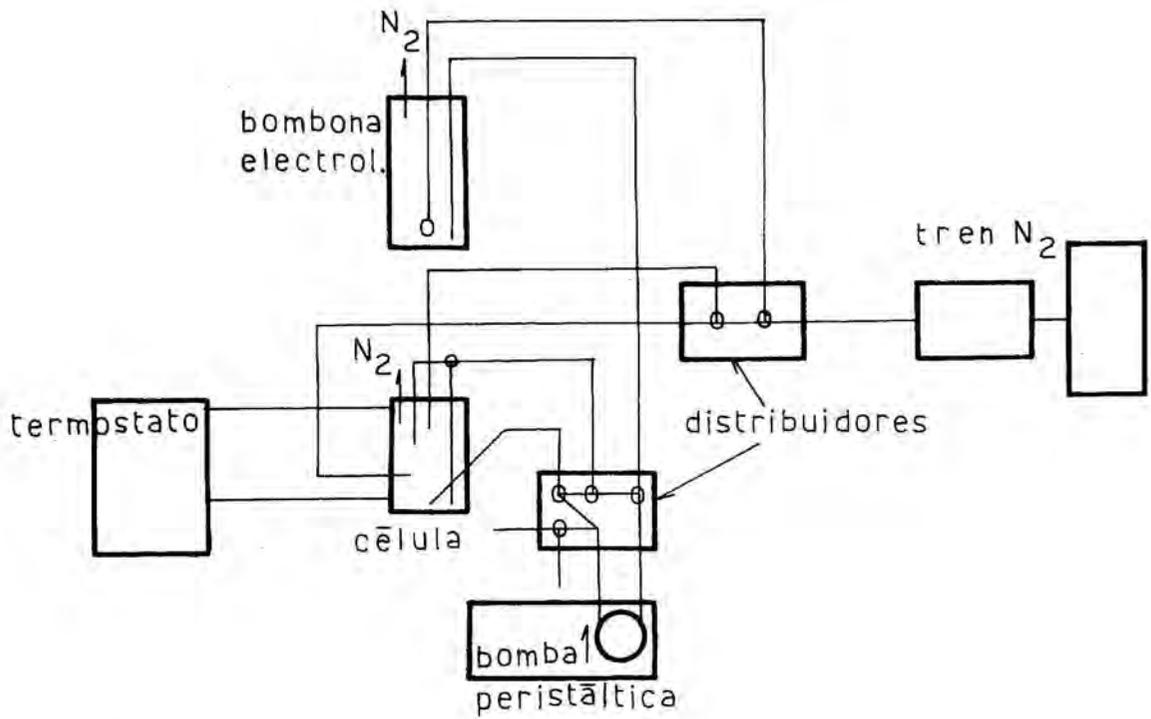


Fig.(III.2)

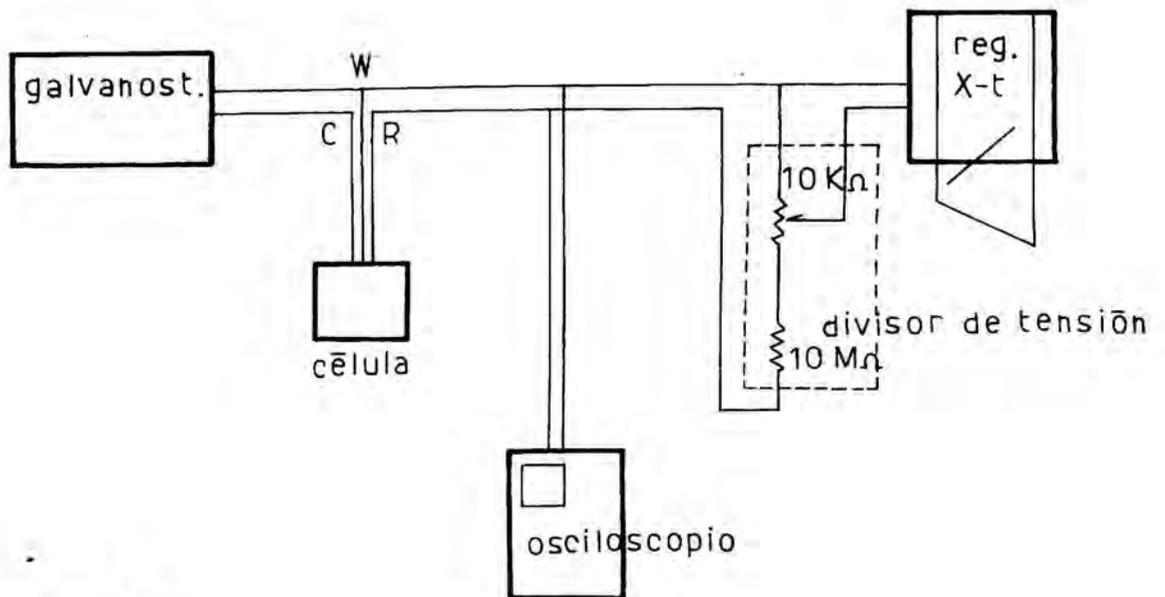


Fig.(III.3)

FIGURA (III.4)

Conexiones eléctricas realizadas para la técnica potencioestática.

FIGURA (III.5)

Conexiones eléctricas realizadas para la técnica potenciodinámica.

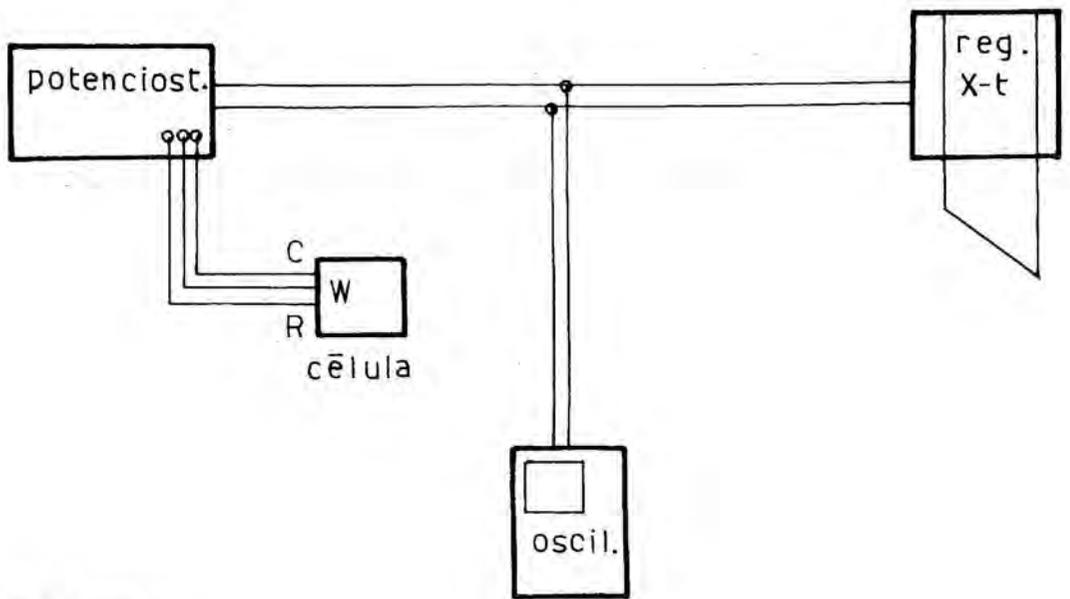


Fig.(III.4)

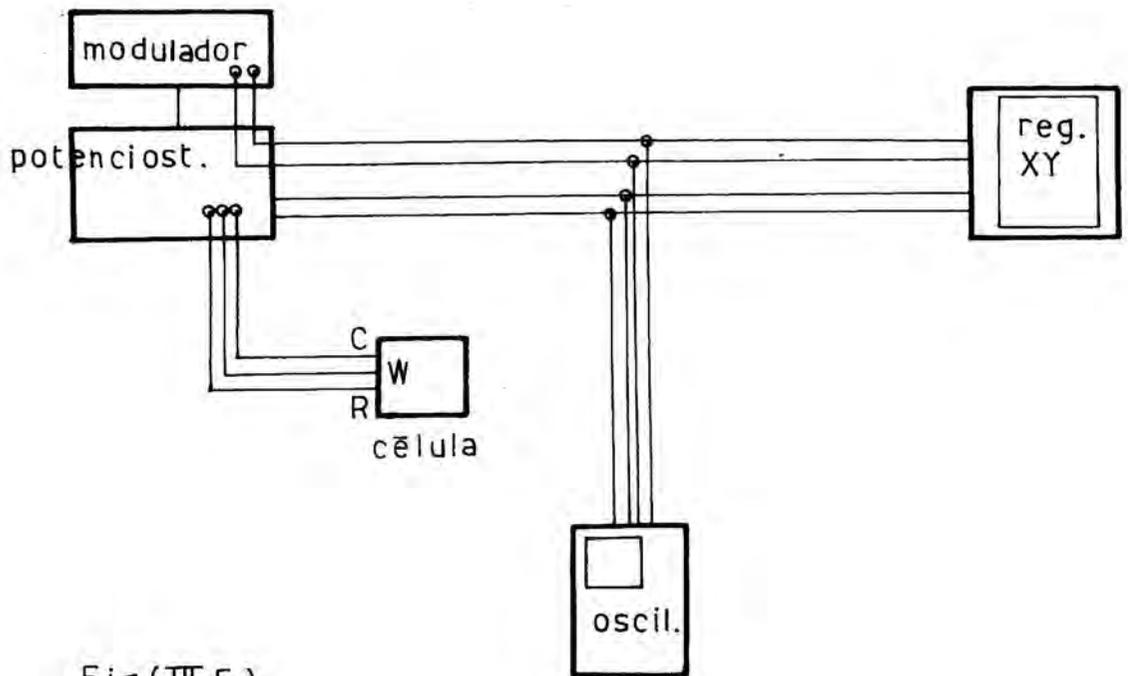


Fig.(III.5)

cial-tiempo galvanostática.

Con la finalidad de impedir una polarización apreciable del electrodo de referencia, se utilizó en esta técnica el divisor de tensión descrito anteriormente (en las otras técnicas no es necesario dado que el potencióstato posee una impedancia de entrada suficiente). Las conexiones eléctricas se representan en la fig.(III.3).

IV) RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

IV.1) PRETRATAMIENTO POTENCIOSTATICO DEL
ALUMINIO A -2 V vs. ECS

IV.1.1) POLARIZACION CATODICA

Cuando el Al puro pulido hasta brillo especular se expone al aire, se forma rápidamente una película de óxido, cuya extensión y grosor dependen de las condiciones ambientales (79, 80). A temperatura ambiente, bastan solamente unos minutos para formarse una película estable de 20 Å de espesor (94). Con objeto de eliminarla, se ha propuesto por algunos autores un pretratamiento potenciostático a -2 V vs. ECS, pero no se encuentra concordancia sobre la efectividad del método. Así, Perrault (80), considera que si el electrodo de Al de alta pureza (99,999%), tratado previamente con HCl en disolución acuosa, se reduce un tiempo suficientemente largo a este potencial -en una sola etapa o en etapas sucesivas-, la película de óxido desaparece completamente. En cambio, Rozenfeld, Per-siantseva y Zorina (79), consideran que el óxido natural no se reduce durante la polarización catódica y que su eliminación se debe al efecto secundario de la alcalinización local que se origina en consecuencia de dicha polarización.

Con el fin de determinar la utilidad de una polarización previa a -2 V vs. ECS al caso que nos ocupa, se han programado las experiencias que se detallan a continuación:

1) Después del pulido mecánico y del pretratamiento químico, se introduce el electrodo en la célula, la cual se llena con disolución de ácido propanodioico previamente desoxigenada. A continuación, se pasa N₂ a través de

la disolución con agitación de la misma durante diez minutos, mientras la célula se termostatiza a la temperatura de trabajo. Después de este proceso, se desvía el paso de N_2 para pasarlo por encima de la disolución y se polariza el metal a -2 V vs. ECS con agitación vigorosa del electrolito (con el fin de apartar del electrodo los productos de la reducción). Se observa desprendimiento de H_2 que aumenta con la concentración de ácido propanodioico. En la fig.(IV.1.1) se expone la forma de las curvas del pretratamiento a dicho potencial para las distintas concentraciones del diácido estudiadas: al aplicar el pulso, la intensidad aumenta bruscamente (B); disminuye después hasta presentar un mínimo (m) y aumenta de nuevo hasta un máximo (M). El tiempo de consecución de dicho máximo es de un minuto para las concentraciones 0,05, 0,10 y 0,50 M y de poco más de un minuto para la 1,00 M, con las intensidades que se indican en la tabla (IV.1.1).

Después del máximo, la intensidad decrece lentamente y para las concentraciones 0,05 y 0,10 M se observa una corriente prácticamente estacionaria después de 70 minutos de aplicado el pulso. Las corrientes límite en este último caso son de $-0,65$ y $-0,86$ mA, respectivamente. No se detecta variación del pH del medio después de la determinación. El aspecto del electrodo después de la polarización durante 70 minutos es distinto del inicial. En el curso de la reducción se vuelve gradualmente mate, con aspecto parecido pero no idéntico, al que se obtiene en el pretratamiento químico con NaOH.

2) La forma de las curvas es idéntica para una

FIGURA (IV.1.1)

Curvas potencioestáticas a -2 V vs. ECS con agitación vigorosa de la disolución, para un electrodo pulido hasta brillo especular según la técnica descrita y concentraciones $0,05$, $0,10$, $0,50$ y $1,00$ M de ácido propanodioico. Se comparan las curvas con las obtenidas en a) H_3BO_3 $0,50$ M y bórax a $pH=6,30$; b) ácido propanodioico $0,10$ M a $pH=7,00$; c) ácido sulfúrico a $pH=1,91$ y d) ácido propanodioico a $pH=7,00$. Todas las disoluciones se han desoxigenado.

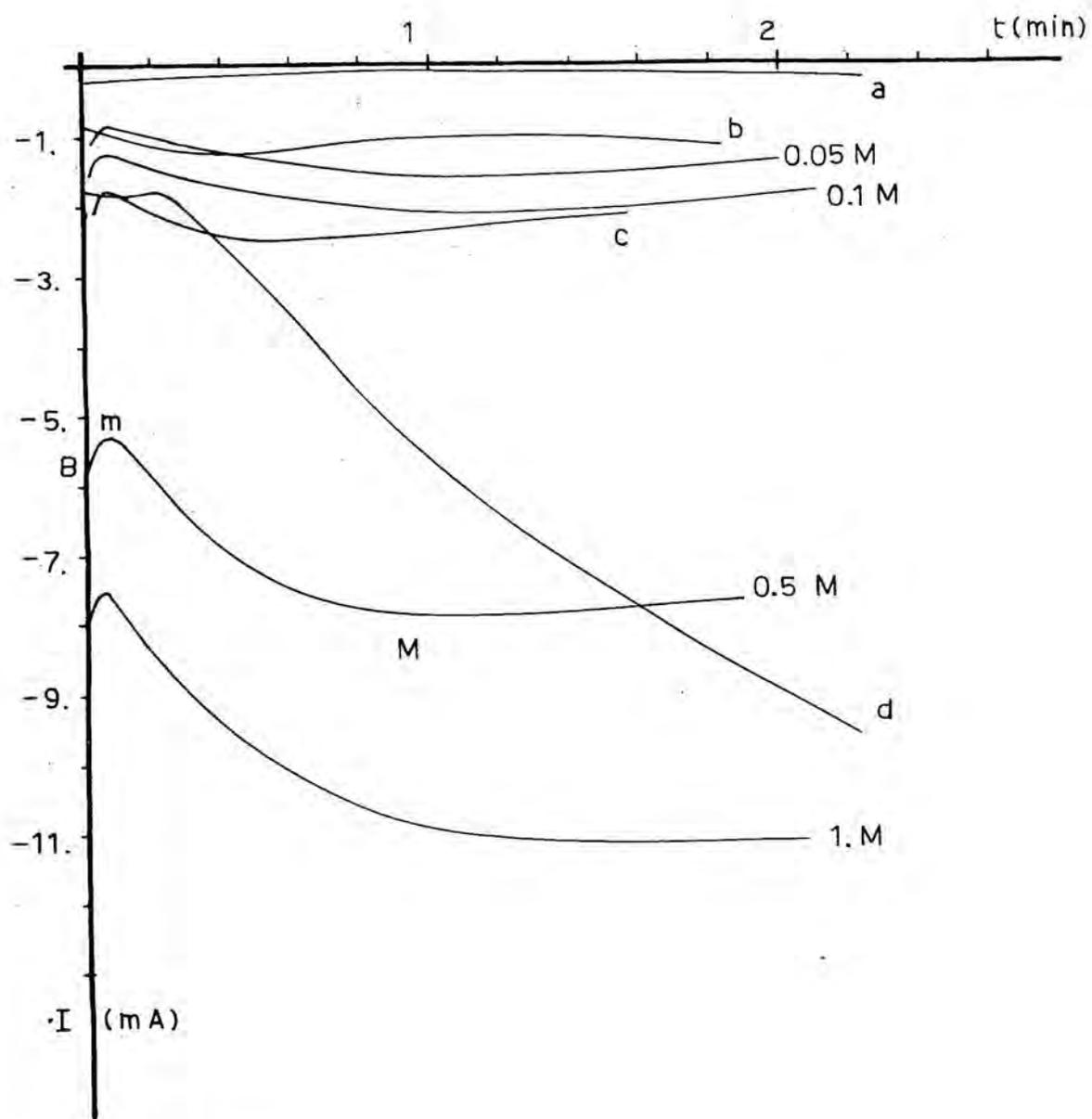


Fig.(IV.1.1)

TABLA (IV.1.1)

Intensidades catódicas después de 1 min de aplicar -2V(ECS) con agitación vigorosa de la disolución, en función de la concentración de ácido propanodioico. Cada experiencia se realiza n veces, siendo los resultados objeto de tratamiento estadístico (Student).

C(M)	n	\bar{I} (mA)	S(I)	$t_p(n-1)$	E_{acc} (mA)	E_{ap} (mA)
0'05	15	-1'56	0'0366	2'1448	0'021	0'005
0'10	15	-2'11	0'0299	2'1448	0'017	0'005
0'50	15	-7'9	0'4235	2'1448	0'23	0'05
1'00	8	-10'9	0'3854	2'3646	0'32	0'05

\bar{I} = valor medio de la intensidad.

S(I) = desviación normal.

$S^2(I)$ = dispersión muestral.

$t_p(n-1)$ = magnitud de Student, suponiendo una probabilidad fiducial del 95%.

E_{acc} = error accidental.

E_{ap} = error de la medida con el registro.

disolución de H_2SO_4 a $pH=1,91$, con máximo catódico después de 30 segundos de aplicado el pulso y con intensidad máxima de $-2,6$ mA (curva c de la fig.(IV.1.1)). Se obtiene un resultado análogo para una disolución de $pH=1,00$ del mismo ácido, con máximo catódico después de quince segundos de aplicar el potencial e intensidad máxima de $-10,6$ mA.

3) Para una disolución $0,50$ M de ácido bórico ajustada a $pH=6,30$ con bórax se obtiene una intensidad máxima estable de $-0,30$ mA después de 15 minutos de polarización catódica (curva a de la fig.(IV.1.1)).

4) Para una disolución de ácido propanodioico $0,10$ M llevada a $pH=7,00$ con Na OH se obtiene una intensidad máxima relativamente estable de $-1,10$ mA después de 3 minutos de aplicado el pulso (curva b de la fig.(IV.1.1)). Realizando la misma experiencia con una disolución $0,50$ M de ácido propanodioico llevada a $pH=7,00$ con NaOH, la intensidad máxima quasi-estacionaria se consigue después de 5 minutos, con un valor de $-11,4$ mA (curva d de la fig.(IV.1.1)).

5) Cuando se realizan estas experiencias sin agitación de la disolución, las intensidades son inferiores y los máximos aparecen algo antes.

6) Se han verificado los resultados obtenidos con agitación vigorosa de la disolución, realizando la polarización catódica inmediatamente después de introducir el electrodo en la célula (utilizando disolución previamente desoxigenada) y haciendo que la corriente de N_2 incida di

rectamente sobre la superficie del electrodo.

7) La forma de las curvas del pretratamiento es idéntica cuando se reduce el electrodo a potenciales más negativos que -2 V, a los cuales corresponde intensidades catódicas superiores. Así, para la concentración $0,05$ M de ácido propanodioico,

a) si se realiza una polarización catódica a -5 V vs. ECS durante 32 minutos, la intensidad de reducción es alta y presenta oscilaciones debidas posiblemente al desprendimiento enérgico de H_2 , con una intensidad catódica máxima de $-8,0$ mA, obtenida al cabo de 15 minutos de aplicado el pulso. No se encuentra variación del pH del medio al final del proceso.

b) si se desconecta el potencial de -5 V y 15 segundos después se aplica un potencial de $-2,2$ V durante 33 minutos sin interrumpir la agitación del medio, la intensidad máxima de reducción aparece a unos pocos segundos de aplicar el pulso, con un valor de $-1,04$ mA; este valor es inferior al encontrado empezando el pretratamiento catódico al mismo potencial.

c) si se desconecta el potencial de $-2,2$ V y 15 segundos después se aplica de nuevo el mismo potencial durante 2 minutos (sin interrumpir la agitación), la intensidad del máximo de corriente es ahora de $-0,64$ mA.

d) si se desconecta el potencial de $-2,2$ V y se deja el electrodo en reposo en la disolución -sin paso de corriente y con agitación vigorosa-, durante 5 minutos, aplicando a continuación $-2,2$ V durante 2 minutos, se encuentra una intensidad de corriente máxima de $-0,83$ mA, valor

superior al precedente.

e) si se desconecta el potencial de $-2,2$ V y se sustituye el electrolito con disolución nueva y desoxigenada de ácido propanodioico $0,05$ M, al aplicar $-2,2$ V se encuentra una corriente máxima de $-0,72$ mA.

8) Después del pretratamiento químico con NaOH durante un minuto, la superficie del electrodo es mate debida al ataque. Si se realiza en este punto el pretratamiento catódico a -2 V, la intensidad del máximo es menor que cuando se pule el electrodo sobre paño de pulir metales preciosos hasta brillo especular. Para la concentración $0,05$ M de ácido propanodioico y con este pretratamiento, el máximo de corriente aparece al cabo de 30 segundos, con una intensidad de $-1,36$ mA.

9) Después de la introducción del electrodo en una de las disoluciones de ácido propanodioico, su potencial disminuye lentamente con el tiempo hasta estabilizarse en pocos minutos. Se encuentra igual comportamiento después de la prepolarización a -2 V. En tres minutos el potencial del electrodo se estabiliza en un valor sensiblemente igual al medido antes de dicha reducción. La agitación del electrolito desvía ligeramente el potencial estacionario hacia valores menos negativos (del orden de 50 mV).

10) Se realizaron sucesivas reducciones a -2 V durante un minuto, sin demora entre las mismas, encontrándose que cada una de ellas es prácticamente repetición de la anterior y siendo una pequeña variación de intensidades de una curva a otra la única diferencia. Para la concen-

tracción 1,00 M, la intensidad al cabo de un minuto de aplicar el pulso en la segunda reducción es sólo un 3% inferior a la primera, sin apreciarse ninguna diferencia morfológica entre ambas.

IV.1.2) DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La dependencia de las intensidades de corriente catódicas a -2 V con la agitación, pone de manifiesto la existencia de un fenómeno de difusión del despolarizante. La especie reducible se supone que es el protón libre o complejoado con los aniones del medio, dado que en estas condiciones se observa desprendimiento gaseoso intenso.

La forma cualitativa de las curvas del pretratamiento a -2 V no es privativa del ácido propanodioico, ya que para el ácido sulfúrico se encuentra igual comportamiento.

Las determinaciones del apartado 10) ponen de manifiesto que sucesivas reducciones a -2 V se traducen en una disminución del valor absoluto de la intensidad de corriente catódica. Este resultado es contradictorio con la suposición de que la película de óxido natural se reduce a dicho potencial. Idénticas determinaciones a potenciales más negativos conducen a resultados parecidos.

Por otra parte, se encuentra para la disolución de H_2SO_4 a $pH=1,91$ que la carga catódica consumida después de sesenta minutos de aplicar el potencial de -2 V es de $-3,800$ C, valor próximo al de $-3,772$ C que se halla para la disolución de ácido propanodioico $0,10$ M ($pH=1,94$). Considerando que la carga necesaria para reducir 20 \AA de óxido natural para el electrodo de trabajo utilizado es de $-2,43 \cdot 10^{-3}$ C (suponiendo que éste posee una densidad de 3 g.cm^{-3} y que el electrodo presenta un coeficiente de rugosidad igual a la unidad), la carga consumida después de sesenta minutos de aplicar el pulso sería suficiente para

reducir el óxido con un rendimiento de tan sólo el 0,1%.

Los resultados experimentales se pueden interpretar apoyados en parte en los de Rozenfeld y col.(79), en los de Nisancioglu y Holtan (81) y en los de Dumontier-Goureau y Trémillon (4).

Nos centraremos en primer lugar en el estudio de las disoluciones a pH ácido.

Nisancioglu y Holtan estudian la corrosión catódica del Al al potencial de $-1,1$ V vs. ECS en disoluciones acuosas de Cl^- $0,53$ M, reguladas a $\text{pH}=4,5$. Las curvas experimentales obtenidas en presencia y en ausencia de tampón acético-acetato, a 30°C , se representan en la fig. (IV.1.2). Mientras que en la disolución no regulada (I) el electrodo presenta picaduras debido a la presencia del ion Cl^- , no se encuentra este tipo de corrosión en las disoluciones tampón acético-acetato (II y III). En este último caso, las curvas experimentales a $-1,1$ V se suponen suma de varias contribuciones: una intensidad variable correspondiente a desprendimiento de H_2 (3), otra de oxidación metálica a óxido (2) y una corriente residual de disolución del catión Al^{+3} (1). A medida que tiene lugar la formación de película de óxido (2), la corriente resultante disminuye; se supone que a partir de cierto punto, la película de óxido se hidrata, haciéndose más permeable al paso de los protones. Ello se traduce en una penetración de protones en la película, que facilita el desprendimiento de H_2 , con lo cual la corriente resultante aumenta. La hidratación de la película permitiría incluso o haría más fácil la migración de iones Al^{+3} desde el metal hasta la disolución, en contra del campo eléctrico (1).

FIGURA (IV.1.2)

Curvas de reducción a $-1,1$ V vs. ECS en disoluciones desoxigenadas. Según ref.(81). (I) NaCl $0,53$ M a pH=7; (II) disolución $0,53$ M en NaCl, $0,25$ M en ácido acético y $0,25$ M en acetato sódico, con un pH=4,5; (III) disolución $0,53$ M en NaCl, $0,025$ M en ácido acético y $0,025$ M en acetato sódico, con un pH=4,5.

FIGURA (IV.1.3)

Curvas postuladas por Nisancioglu y Holtan (81) para explicar la forma de las curvas de reducción II y III de la figura (IV.1.2). (1) corriente residual de disolución del Al^{-3} ; (2) formación de película de óxido; (3) corriente de desprendimiento de H_2 y (4) curva resultante.

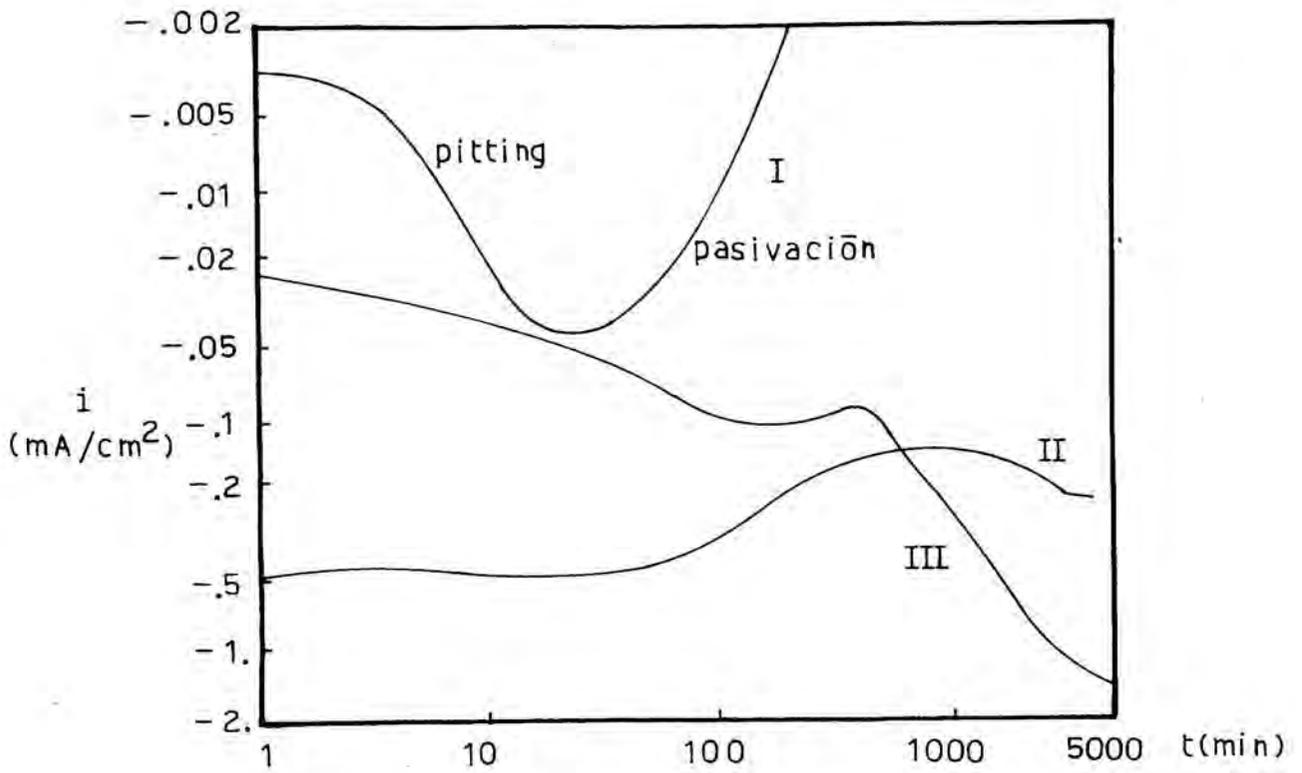


Fig.(IV.1.2)

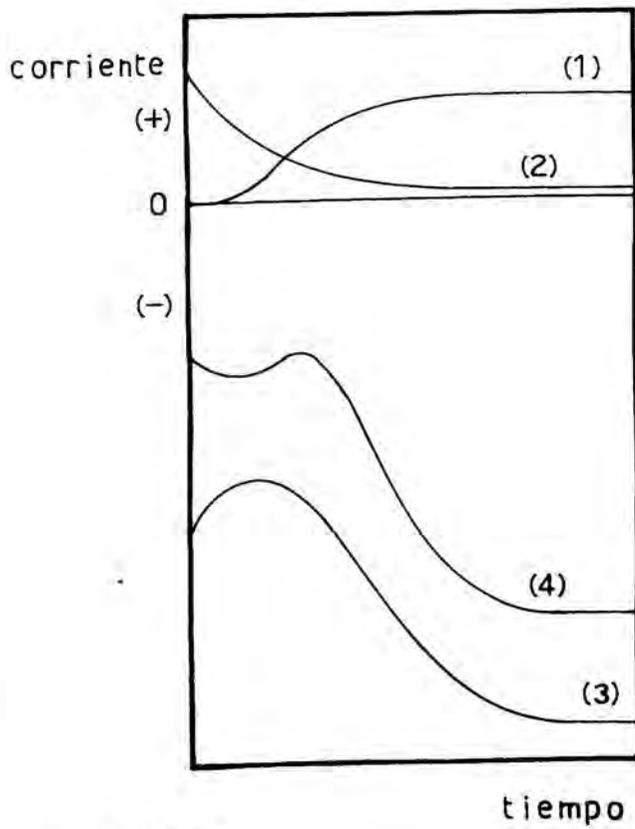


Fig.(IV.1.3)

En el presente trabajo se encuentra que la forma de las curvas de reducción es, hasta el punto de máximo catódico de intensidades, idéntica a la de desprendimiento de H_2 postulada por Nisancioglu y Holtan, de modo que la curva a -2 V hasta el punto de máximo catódico puede interpretarse suponiendo que la película de óxido natural no se reduce y que a partir del mínimo m de la fig.(IV.1.1) tiene lugar una transformación estructural que la hace más permeable al paso de protones. Favorecidos por el campo eléctrico, los protones podrían penetrar en la película poco protectora (de óxido natural), con lo cual el desprendimiento de H_2 aumentaría. Las películas de óxido de aluminio son adherentes y compactas; por lo tanto puede suponerse que cierto número de protones, antes de la descarga, disuelven localmente la película, motivando la aparición de unas fisuras que favorecen la aproximación de los mismos al metal.

La existencia del mínimo en la curva de desprendimiento de H_2 postulada por Nisancioglu y Holtan es debida a la formación de óxido de aluminio. Sin embargo, se puede suponer que a -2 V dicha contribución anódica prácticamente no tiene lugar (80). Si esta suposición es correcta, la presencia del mínimo m de la fig.(IV.1.1) puede explicarse como el resultado de un proceso de difusión de la especie reducible, ya que a -2 V esta etapa presenta una duración muy corta en comparación con la que se encuentra a $-1,1$ V.

Los resultados del apartado 7) indican que el comportamiento potencioestático catódico depende del estado superficial del electrodo. Se encuentra que al polarizar a un potencial igual o más negativo que -2 V durante el tiempo

po suficiente para sobrepasar el máximo catódico de intensidad, la superficie del electrodo queda transformada de alguna forma. El decrecimiento del valor absoluto de la intensidad catódica que se encuentra después del máximo puede atribuirse a una protección parcial de la superficie metálica.

Los resultados experimentales de Nisancioglu y Holtan (81) para disoluciones 0,53 M de NaCl, pueden explicarse suponiendo que el desprendimiento de H_2 provoca una alcalinización local del electrodo, que a su vez induce la picadura del mismo. Se supone que con la formación de la burbuja de H_2 se aísla la disolución subyacente. Si dicha burbuja no se desprende, un posterior consumo de protones provocaría una variación notable del pH local, la cual sería en definitiva la causa de la disolución alcalina de la película en la zona afectada. Igualmente, Rozenfeld y col. (79) suponen alcalinización local al reducir a $-2V$ vs. ECS en disoluciones neutras de Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- . Admiten, por tanto, la posibilidad de que el óxido natural no se reduzca a dicho potencial y de la alcalinización local como consecuencia del desprendimiento de H_2 , quedando sin demostrar la suposición de Perrault.

Por lo tanto, es factible suponer que después del máximo catódico de intensidad tiene lugar la aparición de un residuo de hidróxido de aluminio debido a una alcalinización local que a su vez es consecuencia del desprendimiento de H_2 . La aparición del precipitado puede ser debida a 1º) una pequeña componente de oxidación del Al a óxido, ya que al aumentar el pH, el potencial de la reacción $Al + 3 H_2O = Al_2O_3 + 6 H^+ + 6 e^-$ decrece según la ecuación $E = -1,792 - 0,0591 \text{ pH vs. ECS}$ (98) y 2º) que los iones Al^{+3}

disueltos por la penetración de H^+ en la película y debido a la alcalinización local, precipiten en forma de hidróxido.

En resumen, los resultados experimentales indican que la reducción de la película de óxido a -2 V vs. ECS es improbable o que por lo menos, tiene lugar con un rendimiento muy pequeño. Al aplicar el potencial al electrodo recién pretratado mecánica y químicamente, los H^+ penetran en el interior de la película residual (posiblemente de óxido natural), favorecidos por el campo eléctrico; de esta forma, el óxido se disuelve localmente. Después de cierto tiempo, los iones Al^{3+} disueltos en las proximidades del electrodo pueden precipitar en forma de hidróxido por alcalinización local. Asimismo es posible que con el aumento local del pH aparezca una pequeña componente de oxidación del Al a óxido. Al potencial de -5 V vs. ECS este último proceso no puede tener lugar; sin embargo, los resultados del apartado 7) indican que la protección parcial resulta del mecanismo de precipitación del Al^{3+} disuelto por la penetración de protones. Con la aparición del precipitado se bloquea parcialmente la superficie del electrodo, de modo que haría disminuir la intensidad de desprendimiento de H_2 al conectar de nuevo el pulso a -2 V vs. ECS.

Por ser el óxido de aluminio termodinámicamente inestable a los pH de las disoluciones de ácido propanodioico, se puede argumentar que el ácido puede disolver completamente el óxido presente sobre el Al. Sin embargo, si se mide el potencial del electrodo de trabajo después del pretratamiento, en las disoluciones de ácido propanodioico a los pH y concentraciones especificadas, se encuentra que se hace ligeramente más positivo durante los primeros minutos de permanencia en el medio, tendiendo asintóticamente

a estabilizarse. Por otra parte, no se observa desprendimiento gaseoso a corto plazo sobre el metal en estas condiciones.

Dumontier-Goureau y Trémillon (4) han obtenido las curvas intensidad-potencial para un electrodo de Al del 99,98% en medios desoxigenados. La separación entre las curvas anódica (oxidación del Al) y catódica (reducción de los protones), es una medida de la velocidad de corrosión a los potenciales estacionarios que presenta el electrodo en el medio de trabajo, con lo que cabe esperar solamente una corrosión lenta del metal en el margen de pH de 1 a 2. Aunque dichos autores no lo indican, la separación de las curvas anódica y catódica a pH=1 (la cual aumenta al aumentar el pH), es posible que sea debida a la formación intermedia de una película residual de óxido. En este caso, sería la disolución de la misma el factor determinante de la velocidad de corrosión del metal.

En las discusiones anteriores no se ha supuesto ninguna restricción a la película de óxido natural formada durante los breves segundos de exposición del metal al aire después del pretratamiento mecánico y químico. Sin embargo, es muy probable que ésta sea fácilmente disuelta por cualquiera de las disoluciones de ácido propanodioico estudiadas. Por lo tanto se puede considerar que en el momento de realizar la polarización del electrodo ha sido sustituida por la residual resultante de la interacción con el medio de trabajo. Esta consideración no cambia en ningún punto el esquema interpretativo anterior.

La curva potencioestática a -2 V debe corresponder a un desprendimiento de H₂ condicionado por el estado superficial del electrodo. En caso de existir reducción e-

fectiva del óxido presente sobre el electrodo, éste último quedaría de nuevo parcialmente protegido después de un tiempo corto de permanencia en el medio. La intensidad de desprendimiento de H_2 a -2 V debe ser una medida de la presencia de óxido o hidróxido de Al sobre el metal. De los resultados del apartado 10) para la disolución 1,00 M de ácido propanodioico puede deducirse que ya después de un minuto de polarización catódica a -2 V con agitación vigorosa de la disolución, se deposita una pequeña cantidad de hidróxido sobre el electrodo. Según idénticas consideraciones, los resultados del apartado 8) deben indicar que el metal no se halla tan libre de óxido después del pretratamiento químico con NaOH como resulta del acabado sobre paño de pulir metales preciosos hasta brillo especular.

Para las disoluciones de ácido propanodioico a pH neutro, la situación puede ser algo distinta de la correspondiente a pH ácido. En este caso, se encuentra que las intensidades a -2 V son mucho mayores que las que se obtienen para disoluciones de ácido bórico y bórax a pH=6,30, sobre todo en disolución 0,50 M a pH=7,00.

La intensidad de reducción alta pone de manifiesto la agresión a la que se halla sometido el electrodo en estas condiciones. En primer lugar se precisa un agente destructor de la película de óxido (en medio neutro el Al se pasiva), el cual no puede ser únicamente la alcalinización resultante del desprendimiento de H_2 . Dicho agente debe ser el anión dimalonato, dada su capacidad potencial de producir corrosión crateriforme en el Al (44).

Nisancioglu y Holtan (85), estudiando un electrodo de Al comercialmente puro en disoluciones acuosas de

NaCl al 3 %, obtienen curvas idénticas en la forma para potenciales iguales o más negativos que $-1,4$ V vs. ECS. Se comprueba mediante un microscopio electrónico que en estas condiciones tiene lugar un ataque general de toda la superficie del electrodo, con picaduras hemisféricas relativamente grandes. La explicación del hecho estriba en que, según los mismos autores indican, la alcalinización local impide la formación de óxido de aluminio (y además a $-1,4$ V existe una componente anódica que provoca la oxidación metálica). Por tanto, para un potencial de -2 V y disoluciones a $\text{pH} = 7,00$ debe esperarse una alcalinización local importante. Como consecuencia de dicha alcalinización, la película de óxido natural se disuelve. En disoluciones $0,10$ y $0,50$ M de ácido propanodioico a $\text{pH} = 7,00$ debe esperarse un comportamiento parecido.

Por lo tanto, se propone el siguiente mecanismo de disolución de la película de óxido de aluminio a -2 V en disoluciones de ácido propanodioico a $\text{pH} = 7,00$:

1) Como consecuencia de la alcalinización local, la película se disuelve en determinadas zonas. Sin embargo, la migración del ion Al^{3+} al electrolito tendrá lugar sólo si éste es estable en el medio ($\text{pH}=7,00$).

2) Adsorción del anión $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ en la superficie del óxido.

3) Reacción química consistente en la formación de un complejo a partir del dianión y del catión Al^{3+} del óxido, posiblemente $\text{Al}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO})_3^{3-}$.

4) Migración del complejo a la disolución con el resultado de la destrucción paulatina de la película.

La etapa determinante en el mecanismo anterior

debe ser la 3), por ser un hecho bien conocido el que la velocidad y la extensión tanto de la corrosión crateriforme como de la corrosión general, dependen considerablemente del anión del medio (95).

La diferencia en las intensidades de reducción entre las disoluciones de ácido propanodioico a $\text{pH}=7,00$ y la de ácido bórico y bórax a $\text{pH}=6,30$, puede interpretarse considerando que en esta última disolución el catión Al^{+3} no se estabiliza en el medio según una reacción de complejación equivalente a la de la etapa 3).

Después del presente estudio, queda por determinar si es posible reducir o eliminar una película de óxido más gruesa que la correspondiente a la residual objeto de la presente sección. Los resultados de dichas determinaciones se incluyen en la técnica potenciodinámica, ya que las curvas voltamétricas realizadas a una velocidad de barrido determinada dependen considerablemente del estado superficial del electrodo.

IV.1.3) PRETRATAMIENTO POTENCIOSTÁTICO ADOPTADO Y POTENCIALES ESTACIONARIOS

Aunque no se hallen indicios claros de reducción de la película de óxido residual al potencial de -2 V , considerando que dicha polarización ofrece una garantía de purificación de la superficie del electrodo y teniendo en cuenta los resultados del apartado 9), se ha optado por realizar el pretratamiento potencioestático a -2 V con agitación vigorosa de la disolución durante un minuto, antes de la oxidación anódica, galvanostática, potenciodinámica o potencioestática.

Después de dicha polarización, el potencial del

electrodo se estabiliza sensiblemente en tres minutos, con o sin agitación del electrolito. Cuando se deben realizar oxidaciones galvanostáticas y potencioestáticas sin agitación, se interrumpe ésta 15 segundos después de haber desconectado el pulso de -2 V. A continuación se deja el electrodo en reposo en el medio durante tres minutos. Los potenciales estacionarios obtenidos en este caso, se muestran en la tabla (IV.1.2).

Los potenciales tabulados, que constituirán el punto de partida de la oxidación anódica, potencioestática y galvanostática, son mucho menos activos que los hallados por Kamel y col. (82) en disoluciones acuosas de NaOH. Por otra parte, dichos potenciales pertenecen a la zona de intensidad nula de las curvas intensidad-potencial de Dumontier-Goureaux y Trémillon.

En consecuencia, y considerando conjuntamente los resultados descritos, se puede postular que los potenciales estacionarios hallados para las disoluciones de ácido propanodioico 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M, corresponden a un proceso de corrosión lenta del metal con la formación intermedia de una película de óxido residual. Esta hipótesis debe ser igualmente válida cuando se trabaja en condiciones de agitación vigorosa del electrolito, en cuyo caso los potenciales estacionarios son de $-0,647$ V y de $-0,629$ V vs. ECS para las disoluciones de ácido propanodioico 0,05 y 1,00 M, respectivamente. Esta dependencia del potencial estacionario con la agitación refuerza la hipótesis de que en estas condiciones tiene lugar un fenómeno de corrosión lenta del electrodo.

TABLA (IV.1.2)

Potenciales de electrodo respecto al ECS, en función de la concentración de ácido propanodioico.

C(M)	n	\bar{V} (mV)	S(V)	$t_p(n-1)$	E_{acc} (mV)	E_{ap} (mV)
0'05	17	-703	23'17	2'1199	12	2'5
0'10	20	-706	19'67	2'0930	10	2'5
0'50	16	-682	19'75	2'1315	11	2'5
1'00	18	-673	21'51	2'1098	11	2'5

n = número de veces que se repite la experiencia.

\bar{V} = potencial estacionario medio.

S(V) = desviación normal.

$t_p(n-1)$ = magnitud de Student (95% de probabilidad fiducial).

E_{acc} = error accidental.

E_{ap} = error de la medida.

IV.2) TECNICA GALVANOSTATICA

IV.2.1) INTRODUCCION TEORICA

La formación y crecimiento de películas sobre un electrodo metálico polarizado anódicamente es un fenómeno complejo en el que están asociados el transporte de materia y de carga a través de las tres fases (el metal, la película y el electrolito), con las propiedades superficiales específicas del electrodo policristalino. Dependiendo de los diversos factores, pueden producirse películas amorfas o cristalinas, de uno o varios estados de oxidación, con diferencias estructurales notables y que pueden presentar fisuras o dislocaciones, defectos y huecos de carga, etc..., de modo que se ha de proceder con gran cautela en la interpretación de los resultados experimentales.

Los metales válvula, entre los que se encuentra el Al, reciben esta denominación porque durante la oxidación anódica crece una película de óxido de conductividad electrónica despreciable (si el electrolito no destruye la película), mientras que al polarizar negativamente este electrodo, el óxido resulta ser buen conductor electrónico y mal conductor iónico. Posiblemente para invertir el flujo iónico se precisen campos igualmente altos, los cuales no se consiguen al ser el óxido buen conductor electrónico en este sentido. Así, pues, durante la oxidación anódica se produce óxido con exclusión de otro tipo de proceso.

En la revisión bibliográfica se llegaba a la conclusión de que la conductividad iónica en condiciones estacionarias de densidad de corriente y velocidad de creci

miento de la película, podía expresarse según una ecuación que generalizaba todas las teorías enunciadas al respecto mediante unos parámetros que dependían del modelo. Algunos resultados indirectos con respecto a la simple aplicación de las teorías, indicaban que las únicas que en principio debían aceptarse eran la de Mott y Cabrera y la de la generación de pares de defectos (Frenkel), con ambos defectos móviles y carga espacial despreciable, por lo que desarrollaremos estas teorías con cierto detalle.

Otro aspecto a considerar es el comportamiento de los electrodos de óxido cuando se les somete a un cambio brusco de potencial o de corrientes. Esta parte experimental abre el camino hacia una nueva vertiente del estudio de la cinética electroquímica, denominada cinética de los transitorios isotérmicos, la cual no es objeto de investigación de la presente Tesis. Hay que decir, sin embargo, que la interpretación de los transitorios no debe realizarse mediante las ecuaciones que describen los mencionados estados estacionarios, pues las relaciones entre la densidad de corriente y el campo eléctrico son diferentes en uno y otro caso.

IV.2.1.1) ECUACION DE BUTLER-VOLMER GENERALIZADA

El óxido de Al es termodinámicamente inestable a los pH estudiados (6). Por lo tanto, deberemos aceptar la posibilidad de que en la fase inicial de la oxidación anódica pueda formarse directamente la especie Al^{+3} , para lo cual puede existir sobretensión de transferencia de carga. Las representaciones de Tafel indicarán si el proceso

inicial está controlado por la velocidad de transferencia electrónica.

La ecuación de Butler-Volmer (91) para un proceso electroquímico en varias etapas se puede escribir:

$$i = i_0 (\exp(\vec{\alpha} F \eta / RT) - \exp(-\overleftarrow{\alpha} F \eta / RT)) \quad (\text{IV.2.1})$$

en donde i e i_0 son la densidad de corriente y la densidad de corriente de intercambio, respectivamente. F es el Faraday y η la sobretensión. $\vec{\alpha}$ y $\overleftarrow{\alpha}$ son los coeficientes de transferencia para la reacción de deselectronación y electronación, respectivamente, verificándose:

$$\vec{\alpha} = \left\{ \beta (n - \vec{n} - \overleftarrow{n}) + \vec{n} \right\} / \nu \quad (\text{IV.2.2})$$

$$\overleftarrow{\alpha} = \left\{ (1 - \beta) (n - \vec{n} - \overleftarrow{n}) + \overleftarrow{n} \right\} / \nu \quad (\text{IV.2.3})$$

$$\vec{\alpha} + \overleftarrow{\alpha} = n / \nu \quad (\text{IV.2.4})$$

siendo n el número total de electrones transferidos; \vec{n} y \overleftarrow{n} son, respectivamente, el número de electrones transferidos antes y después de la etapa determinante; β es el factor de simetría y ν el número de veces que debe repetirse la etapa determinante para que la reacción global tenga lugar una sola vez.

La ecuación (IV.2.1) es la forma más general de la ecuación de Butler-Volmer. Es aplicable a un proceso electroquímico en varias etapas en el que la etapa determinante puede ser tanto un proceso de transferencia electrónica como una etapa química.

Sin embargo, para poder aplicar la ecuación (IV.2.1) debe verificarse que la fracción de superficie del electrodo recubierta por las especies intermedias adsorbidas sea muy pequeña y que el calor de adsorción sea independiente del recubrimiento.

De la ecuación (IV.2.1) se deduce que para sobretensiones altas, la pendiente de Tafel correspondiente al proceso anódico es:

$$b = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{\beta(n - \bar{n} - \frac{f}{n}) + \bar{n}} \quad (\text{IV.2.5})$$

IV.2.1.2) SOBRETENSION DE FORMACION DE OXIDO

Para poder establecer las ecuaciones galvanostáticas es preciso establecer previamente la relación entre el campo eléctrico y la sobretensión de formación del óxido. Se define la sobretensión de formación de óxido, η_{ox} como la diferencia entre el potencial del electrodo de óxido con respecto a uno de referencia y la diferencia de potencial entre ellos cuando el electrodo de óxido está en equilibrio. Algunos metales, como el Ta y el Al, no alcanzan de por sí su potencial de equilibrio en circuito abierto, debiéndose calcular su valor a partir de los resultados termodinámicos.

Supongamos el electrodo de óxido en equilibrio termodinámico. Designaremos por ϕ_{mo}^{\ominus} la diferencia de potencial metal-óxido, por ϕ_{ox}^{\ominus} la caída de potencial en el

seno del óxido y por ϕ_{od}^e la diferencia de potencial entre el óxido y la disolución (el superíndice e indica "equilibrio"). No hay razón alguna para suponer que el campo en el seno del óxido sea cero en condiciones de equilibrio; en este caso debe cumplirse que la migración de iones debida al campo sea compensada exactamente por la corriente de difusión resultante del gradiente de concentración (este hecho está relacionado con el efecto fotovoltaico). Si se polariza anódicamente el electrodo, las diferencias de potencial anteriores se transformarán en ϕ_{mo} , ϕ_{ox} y ϕ_{od} , respectivamente y la sobretensión del electrodo será:

$$\eta = (\phi_{mo} - \phi_{mo}^e) + (\phi_{ox} - \phi_{ox}^e) + (\phi_{od} - \phi_{od}^e) \quad (IV.2.6)$$

El campo en el óxido en condiciones de equilibrio es de:

$$E_e = \phi_{ox}^e / x \quad (IV.2.7)$$

siendo x el espesor de la película. Al polarizar el electrodo, el nuevo campo será:

$$E = \phi_{ox} / x \quad (IV.2.8)$$

Por lo tanto, tiene sentido hablar de un sobrecampo \bar{E}_{ox} tal que:

$$\bar{E}_{ox} = E - E_e = (\phi_{ox} - \phi_{ox}^e) / x \quad (IV.2.9)$$

En principio se puede suponer que $\phi_{mo} - \phi_{mo}^e$ y $\phi_{od} - \phi_{od}^e$ son independientes de x y dependientes de la densidad de corriente i . Si esta suposición es correcta, se tiene:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_i = \left(\frac{\partial(\phi_{ox} - \phi_{ox}^e)}{\partial x}\right)_i \quad (\text{IV.2.10.a})$$

en donde $(\partial \eta / \partial x)_i$ es el campo eléctrico diferencial \tilde{E}_{ox} .

El sobrecampo \bar{E}_{ox} coincidirá con el campo diferencial si además el óxido presenta una composición constante (no variando las regiones de carga espacial con la distancia) y por tanto el campo eléctrico es homogéneo. En este caso se puede hablar de un sobrecampo medio coincidente con el campo eléctrico diferencial:

$$\bar{E}_{ox} = \frac{\phi_{ox} - \phi_{ox}^e}{x} = \frac{\eta - \eta_0}{x} \quad (\text{IV.2.10.b})$$

en donde $\eta_0 = (\phi_{mo} - \phi_{mo}^e) + (\phi_{od} - \phi_{od}^e)$

Para este último caso se puede obtener la sobretensión correspondiente a las interfaces si se representa η frente a x a i constante. La sobretensión a $x=0$ será $(\phi_{mo} - \phi_{mo}^e) + (\phi_{od} - \phi_{od}^e)$. Si este tipo de representaciones se realiza para varias densidades de corriente y se encuentra igualdad de valores de sobretensión a $x=0$, entonces la contribución interfacial de la sobretensión será independiente de i .

En la revisión bibliográfica se indica que las extrapolaciones a $x=0$ de las representaciones de la sobretensión de formación de óxido frente a x , no dan contribu-

ción interfacial para las películas no porosas. Por lo tanto, la etapa determinante del proceso no tiene lugar en las interfaces (pues éstas se hallan en equilibrio). Sin embargo, es posible encontrar un caso en que siendo una reacción interfacial la etapa determinante del proceso, la sobretensión de formación de óxido para $x=0$ sea igual a cero: éste sería el consistente en que la etapa determinante del proceso fuera la inyección de una vacante catiónica en la interfase óxido-electrolito (od), con el consiguiente desplazamiento de un catión de la red del óxido hacia dicha interfase. Dado que el desplazamiento del catión desde la red del óxido hacia la interfase óxido-electrolito no depende de la diferencia de potencial entre dicha interfase y el electrolito, encontraremos un valor de sobretensión cero para $x=0$. Este mecanismo, que constituye una variante del de Mott y Cabrera (27), no es pues contradictorio con los resultados experimentales.

IV.2.1.3) CRECIMIENTO GALVANOSTATICO ESTACIONARIO DE FASES SOLIDAS

IV.2.1.3.1) ESPECIES MOVILES

Con el fin de introducir las teorías que explican la conductividad iónica en fase sólida, se precisan determinar los posibles procesos físicos. Supondremos una película inicial constituida por una red cristalina perfecta. Al aplicar un campo eléctrico se producirán defectos iónicos en algunos puntos del óxido, los cuales pueden subdividirse en tres categorías:

- a) defectos catiónicos en la interfase.

b) defectos aniónicos en la interfaz.

c) pares de defectos tipo Frenkel o Schottky dentro de la película, bien por disociación de la red (Frenkel), bien en dislocaciones o en los alrededores de granos heterogéneos (Schottky).

En realidad, las películas no son cristalinas sino amorfas. Sin embargo, aunque los pares de defectos producidos no sean iguales a los considerados, tendremos una situación totalmente equivalente. Simplificaremos la descripción aceptando que los pares de defectos producidos son del tipo Frenkel, es decir que el defecto catiónico es un catión intersticial, el aniónico una vacante catiónica y los pares de defectos producidos por la disociación de la red, un catión intersticial y una vacante catiónica. De esta forma es posible generalizar para todos los procesos posibles.

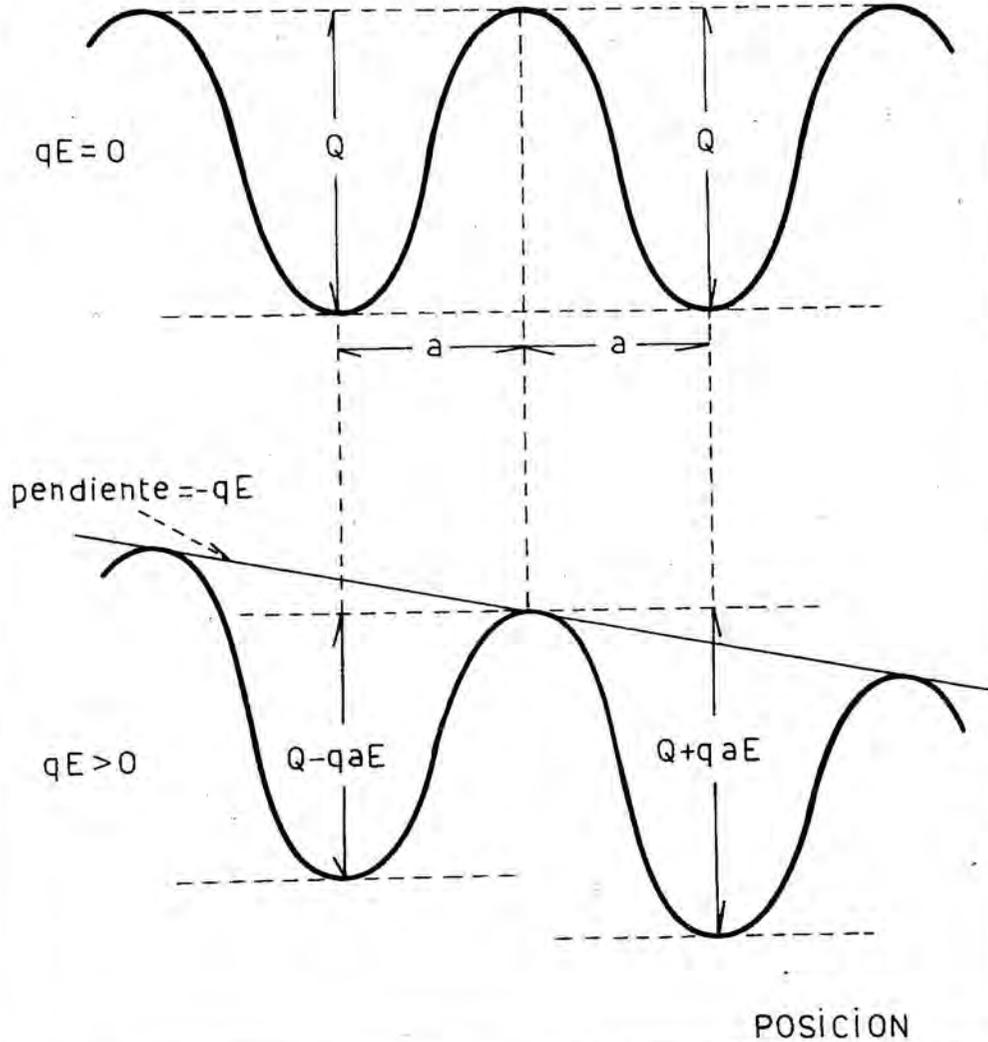
IV.2.1.3.2) TEORIA DEL TRANSPORTE IONICO CON CONTROL EN EL INTERIOR DE LA FASE SOLIDA

Consideremos un sistema compuesto por una superficie metálica plana sobre la que existe una película cuya superficie externa es paralela a la superficie metálica, a través de la cual existe una determinada diferencia de potencial. El crecimiento de la película tiene lugar por migración de los defectos cargados (cationes intersticiales), que se mueven en sentido perpendicular a la superficie del electrodo, de forma que tal como se indica en la curva superior de la fig.(IV.2.1), la especie cargada debe franquear una serie de barreras consecutivas e iguales y que, en ausencia de campo eléctrico serán simétricas, presentando

FIGURA (IV.2.1)

Representación de las curvas de energía potencial para un defecto que atraviesa barreras de activación sucesivas, correspondiendo la curva superior a un campo eléctrico igual a cero, y la inferior, a un campo eléctrico E . Se supone que al aplicar el campo, la posición relativa de los máximos y mínimos de la curva no varían.

ENERGÍA
POTENCIAL



POSICIÓN

Fig.(IV.2.1)

en conjunto forma sinusoidal. Estas barreras vienen caracterizadas por una cierta distancia entre el máximo y el mínimo, que designaremos por a y una cierta altura entre estos dos puntos, que representa la energía de activación del proceso. Dicha energía de activación la designaremos por Q .

Al aplicar un campo eléctrico, las barreras de potencial sucesivas se deforman, según se indica mediante la curva inferior de la fig.(IV.2.1), favoreciendo la migración de las partículas cargadas en el sentido del campo e impidiéndola en el sentido contrario.

Si suponemos que la distancia entre el máximo y el mínimo permanece en su valor primitivo cuando se aplica el campo, la partícula de carga q situada en el punto x habrá de superar una barrera de valor $Q + q\Psi(x) - q\Psi(x-a)$ en el sentido positivo de las x y una de valor $Q + q\Psi(x) - q\Psi(x+a)$ en el negativo, en donde $\Psi(x)$ es el potencial electrostático en el punto x . Si el campo eléctrico es homogéneo, es decir, independiente de x , entonces la energía de activación neta a superar en el sentido del campo será $Q - qaE$ (suponiendo $E_e=0$).

El flujo neto a través de la barrera de potencial será:

$$J = 2a\nu \exp(-Q/kT) \left[\begin{aligned} & n(x-a) \exp \left\{ q [\Psi(x-a) - \Psi(x)] / kT \right\} - \\ & n(x+a) \exp \left\{ q [\Psi(x+a) - \Psi(x)] / kT \right\} \end{aligned} \right] \quad (IV.2.11)$$

en donde ν es la frecuencia de oscilación de la partícula

cargada y $n(x)$ la concentración de partículas móviles por unidad de volumen en la posición x . Según el formalismo de la teoría de velocidades de reacción absolutas, $v = \tau(kT/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/k)$ y $Q = \Delta H^{\ddagger}$, en donde τ es el coeficiente de transmisión (normalmente se supone igual a la unidad) y ΔS^{\ddagger} y ΔH^{\ddagger} son la entropía y la entalpía standard de activación.

Si definimos los términos adimensionales:

a) concentración de defectos: $c = \frac{n}{N}$, en donde N es la concentración de iones en la red cristalina.

b) posición: $s = \frac{x}{a}$.

c) potencial electrostático: $p = \frac{q\psi}{kT}$.

d) campo eléctrico: $\xi = -\frac{\partial p}{\partial s} = \frac{qaE}{kT}$, con $E = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$

e) densidad de flujo: $j = \frac{J}{2avN \exp(-Q/kT)}$

la ecuación (IV.2.11) queda en la forma:

$$j = -\exp(-p_s) \left[c_{s+1} \exp(p_{s+1}) - c_{s-1} \exp(p_{s-1}) \right] \quad (\text{IV.2.12})$$

Desarrollando en serie de Taylor la diferencia entre corchetes, se obtiene:

$$j = -2 \exp(-p) \left\{ \sinh(\partial/\partial s) \right\} c \exp(p) \quad (\text{IV.2.13})$$

en donde $\sinh(\partial/\partial s)$ constituye un operador.

El término "z" del desarrollo de Taylor (serie infinita) podrá escribirse:

$$\frac{1}{z!} \frac{\partial^z}{\partial s^z} c \exp(p) = \exp(p) \frac{1}{z!} \left\{ \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial p}{\partial s} \right\}^z c \quad (\text{IV.2.14})$$

En consecuencia y dado que $\xi = -\frac{\partial p}{\partial s}$,

$$j = 2 \left\{ \sinh(\xi - \partial/\partial s) \right\} c \quad (\text{IV.2.15})$$

Para resolver esta ecuación se necesitan considerar algunas aproximaciones. En primer lugar, si $c \ll 1$, es decir si la concentración de defectos es mucho menor que la de iones en la red cristalina, $\partial j / \partial s \simeq 0$. Además supondremos que el campo eléctrico es independiente de la posición, es decir que no existe carga espacial en el óxido.

Cuando $\left\{ \xi - \partial/\partial s \right\} c = 0$, entonces $j=0$. La ecuación $\left\{ \xi - \partial/\partial s \right\} c = 0$ conduce a la solución $c=A \exp(-p)$, siendo A una constante de integración. Resolviendo para ξ y j constantes, la solución particular se obtiene haciendo c igual a una constante. La solución general de la ecuación (IV.2.15) para ξ y j constante será:

$$c = c_0 - A(1 - \exp(-p)) \quad (\text{IV.2.16})$$

habiéndose utilizado las condiciones de contorno $c=c_0$ y $p=0$ en el punto $s=0$.

De las expresiones (IV.2.15) y (IV.2.16) se obtiene:

$$j = 2(\sinh \xi)(c_0 - A) \quad (\text{IV.2.17})$$

Por otra parte, $\partial c/\partial s = A\epsilon \exp(-p)$, por lo que $c_0 - A = c - (1/\epsilon)(\partial c/\partial s)$. Por lo tanto, la ecuación (IV.2.17) podrá escribirse:

$$j = 2(\sinh \epsilon) \left(c - \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial c}{\partial s} \right) \quad (\text{IV.2.18})$$

Deshaciendo el cambio de variables, resulta:

$$J = - \frac{Dn}{kT} \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x} \frac{\sinh(qaE/kT)}{qaE/kT} \quad (\text{IV.2.19})$$

ecuación básica propuesta por Dignam (19), en la que

$$D = 4a^2 \nu \exp(-Q/kT)$$

$$\bar{\mu} = \mu^0 + kT \ln(n) + q\psi$$

De la expresión (IV.2.19) se obtienen los siguientes resultados particulares:

a) Para $E=0$, $\sinh(qaE/kT)/(qaE/kT) = 1$ y además $(\partial \bar{\mu}/\partial x) = (kT/n)(\partial n/\partial x)$. Por lo tanto, en este caso:

$$J = -D(\partial n/\partial x) \quad (\text{IV.2.20})$$

El coeficiente D es en realidad el coeficiente de difusión. Por lo tanto, la conducción es debida a un gradiente de concentración.

b) Para $(\partial \bar{\mu}/\partial x) = 0$, se obtiene $J=0$ (IV.2.21)

Este resultado indica que en ausencia de un gradiente de po

tencial electroquímico no hay conducción iónica.

c) Para campos bajos, es decir, cuando $(qaE/kT) \ll 1$, se encuentra:

$$J = - \frac{Dn}{kT} \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x} \quad (\text{IV.2.22})$$

por ser $\sinh(qaE/kT) \simeq qaE/kT$. Como $\bar{\mu} = \mu^0 + kT \ln(n) + q\Psi$, se podrá escribir:

$$\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x} = \frac{kT}{n} \frac{\partial n}{\partial x} + q \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (\text{IV.2.23})$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} J &= - \frac{Dn}{kT} \left(\frac{kT}{n} \frac{\partial n}{\partial x} + q \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = \\ &= - D \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{Dn}{kT} qE \end{aligned} \quad (\text{IV.2.24})$$

Según la relación de Einstein, la movilidad de una especie cargada en presencia de un campo eléctrico viene dada por la expresión:

$$\bar{v} = qD/kT \quad (\text{IV.2.25})$$

Por lo tanto, podremos escribir la ecuación (IV.2.24) de la forma siguiente:

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} + n\bar{v}E \quad (\text{IV.2.26})$$

La ecuación (IV.2.26) es la de transporte lineal

en la que el primer término corresponde a la ley de difusión de Fick y el segundo a la ley de Ohm.

d) Cuando $\partial n / \partial x = 0$, la ecuación (IV.2.19) se reduce a:

$$J = 4a\psi n \exp(-Q/kT) \sinh(qaE/kT) \quad (\text{IV.2.27})$$

que constituye la ecuación de Mott y Cabrera (27).

e) Para campos altos, $qaE/kT \gg 1$, por lo que la ecuación (IV.2.19) se podrá aproximar a:

$$J = 2a\psi n \exp(-Q/kT) \exp(qaE/kT) \quad (\text{IV.2.28})$$

que es la expresión de Verwey (86) para la oxidación anódica de los metales válvula.

IV.2.1.3.3) INYECCION DE DEFECTOS EN LA PELICULA COMO ETAPA DETERMINANTE DEL PROCESO

En 1948, Mott y Cabrera (27), introducen la hipótesis de que a campos altos, J viene determinado por la velocidad con que el catión metálico penetra en la película. Por extensión y según un tratamiento totalmente análogo, podemos considerar también que constituye un mecanismo de Mott y Cabrera aquel en que la etapa determinante del proceso es el tránsito de un defecto de la red cristalina por una de las dos interfaces.

Para deducir las expresiones de la sección ante-

rior, habíamos supuesto que la etapa determinante del proceso era el salto del defecto a través de una barrera de potencial en el interior del óxido. En este caso, supondremos que la barrera de potencial que determina la velocidad es la que debe franquear el defecto justo en la interfaz, es decir, el punto en que $x=0$. Las sucesivas barreras de activación que deberá superar, ya en el seno del óxido, poseen una energía de activación inferior. Esta descripción se ilustra en la fig.(IV.2.2). Dado que los defectos precisan menor energía para cruzar las barreras de potencial dentro del óxido, prácticamente no existirá carga espacial en el seno del mismo. En consecuencia, el campo eléctrico desde $x=0$ hasta el otro extremo de la película será constante. Entonces, la ecuación de conductividad iónica a campos altos de Mott y Cabrera será:

$$J = M\nu_0 \exp(-(Q_0 - qbE)/kT) \quad (\text{IV.2.29})$$

en donde M es la concentración superficial de posiciones de inyección de defectos y ν_0 la frecuencia del oscilador.

IV.2.1.3.4) VELOCIDAD DETERMINADA SIMULTANEAMENTE POR EL TRANSPORTE IONICO EN EL SENO DEL OXIDO Y POR LA INYECCION DE DEFECTOS EN LA INTERFACIE

Las ecuaciones de Mott y Cabrera y de Verwey son también casos límite de las teorías que incluyen en sus modelos la existencia de carga espacial en el óxido. Dewald (87) considera la carga espacial debida al movimiento de los defectos iónicos inyectados en la interfaz, mientras que

FIGURA (IV.2.2)

Representación de la curva de energía potencial para un defecto cruzando una interfase (energía de activación Q_0) y migrando en el seno del óxido (energía de activación Q). Las magnitudes a, b y c son las distancias de activación correspondientes.

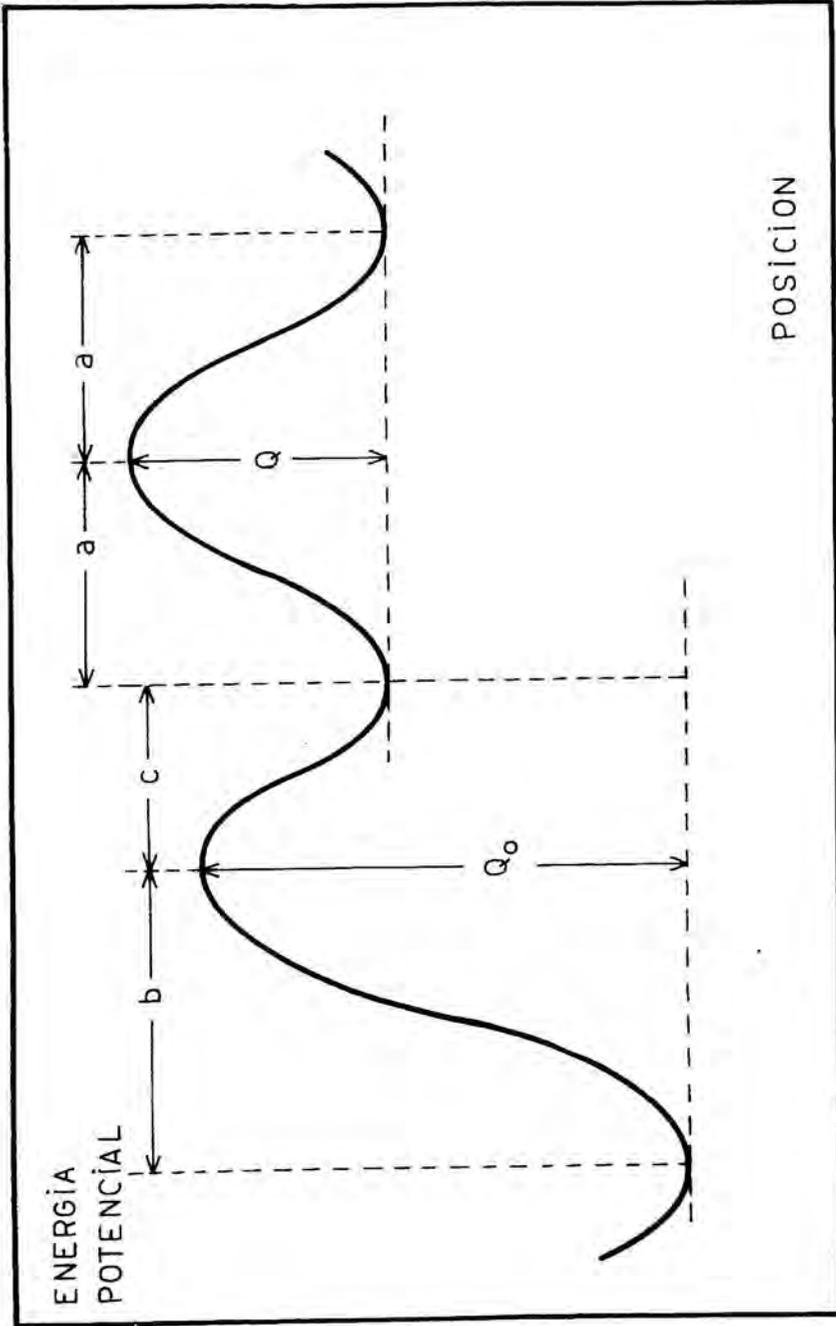


Fig.(IV.2.2)

Young (88) generaliza el modelo incluyendo además en su tratamiento la presencia de una carga espacial de fondo debida a impurezas inmóviles. Los resultados límite de la teoría de Young son:

a) Límite de velocidades de transporte altas y películas delgadas ($\ll l$): la carga espacial del óxido es despreciable y el campo eléctrico en la película es independiente de x . El resultado es la ecuación de Mott y Cabrera, con control interfacial.

b) Límite de carga espacial de fondo alta: el campo eléctrico es homogéneo (independiente de x). La concentración de defectos móviles está controlada por la densidad de carga espacial de fondo. El resultado es la ecuación de Verwey.

c) Límite de carga espacial alta debida a la pequeña velocidad de transporte de los defectos iónicos, con carga espacial de fondo despreciable: el campo eléctrico depende de x . La ecuación resultante predice la misma dependencia del campo diferencial con x , para un valor de J dado, que la del campo diferencial con J para un valor de x dado. Para los metales válvula se obtiene una variación de E en un pequeño tanto por ciento frente a un cambio de diez veces la densidad de corriente. Por lo tanto, aunque la expresión obtenida no es exactamente la exponencial típica $i = A \exp(BE)$, se necesitan determinaciones muy precisas para detectar si existe una desviación de la linealidad en las representaciones E vs. $\ln(i)$.

IV.2.1.3.5) CONDUCCION IONICA INTRINSECA

Hasta este punto se ha considerado que los defectos se originan en una de las dos interfases, incluyendo la posibilidad de la existencia de una carga espacial de fondo debido a impurezas inmóviles y una carga espacial debida al movimiento lento de los defectos. Se sabe, sin embargo, que la presencia de un campo eléctrico puede motivar la disociación del retículo cristalino, originando dos tipos de pares de defectos. Los primeros serían defectos tipo Schottky (vacantes aniónicas y catiónicas), que aparecen en las superficies libres o bien en heterogeneidades o dislocaciones. Los del tipo Frenkel serían los del segundo tipo (vacantes catiónicas y cationes intersticiales), los cuales pueden aparecer en cualquier punto del retículo.

Pensemos en la posibilidad de que la primera respuesta del electrodo de óxido al aplicar un campo, sea la producción rápida de vacantes catiónicas en una interfase y que éstas posean una velocidad de migración despreciable. El resultado será la formación de una carga espacial negativa en dicha interfase. Sin embargo, con la creación de dichas vacantes se habrían formado cationes intersticiales, bien mediante la disociación de la red (Frenkel), bien mediante la inyección de cationes intersticiales en la interfase opuesta. Si tiene lugar la última posibilidad, los cationes intersticiales migrarán a gran velocidad, ya que la energía de activación del proceso seguramente es menor que la de la creación de pares de defectos; en este caso no podrá haber situación estacionaria, a menos que las vacantes catiónicas tengan una movilidad apreciable o que la veloci

dad de inyección de cationes intersticiales sea alta. No se estudiará este caso, en que hay la complicación adicional de la carga espacial negativa en la interfase hacia la que los cationes intersticiales se mueven. Además de ser un mecanismo poco probable (90), no conduce a ninguna ecuación nueva.

Estudiaremos aquellos casos en que la disociación de la red es el primer efecto que tiene lugar al aplicar un campo al electrodo de óxido. Como antes, al menos uno de los defectos debe poseer una velocidad de transporte apreciable al producirse la disociación de la red según un mecanismo de Frenkel. Si suponemos que es el catión intersticial, no podremos obtener situación estacionaria a menos que la vacante catiónica sea móvil o bien que se inyecten cationes intersticiales en la interfase en cantidad elevada. El primer mecanismo consiste en la creación homogénea de pares de defectos con ambos defectos móviles, mientras que en el segundo se supone que el único defecto móvil es el catión intersticial.

La velocidad de formación de pares de defectos del tipo Frenkel por unidad de volumen es:

$$R_f = (N - n_-) \nu_f \left\{ \exp(-W_f(E)/kT) + \exp(-W_f(-E)/kT) \right\}$$

(IV.2.30)

en donde N y n_- son la concentración de cationes en la red y la concentración de vacantes en la misma, por unidad de volumen, respectivamente; ν_f , la frecuencia de oscilación de la entidad que se disocia; $W_f(E)$, la energía de activa-

ción de la disociación con la presencia del campo E . En la expresión (IV.2.30) los dos términos corresponden a la disociación a favor del campo y en contra del mismo. Según consideraciones análogas a las expuestas antes, se puede escribir:

$$W_f(E) = Q_f - qa_f E \quad (\text{IV.2.31})$$

en donde Q_f es la energía de activación en ausencia del campo eléctrico; q la carga del catión intersticial y a_f la distancia de activación. El sentido de la migración del catión intersticial se toma como el sentido positivo de las x , por lo que E es positivo.

Para campos suficientemente altos o en ausencia de gradientes de concentración significativos, las densidades de flujo para los defectos catiónicos y aniónicos, serán, respectivamente:

$$J_+ = 2a_+ v_+ n_+ \left\{ \exp(-W_+(E)/kT) - \exp(-W_+(-E)/kT) \right\} \quad (\text{IV.2.32})$$

$$J_- = 2a_- v_- n_- \left\{ \exp(-W_-(E)/kT) - \exp(-W_-(-E)/kT) \right\} \quad (\text{IV.2.33})$$

en donde los signos $+$ y $-$ corresponden al catión intersticial y a la vacante catiónica, respectivamente, y:

$$W_{\pm}(E) = Q_{\pm} - qa_{\pm} E \quad (\text{IV.2.34})$$

Estas expresiones pueden desarrollarse para dos casos concretos:

- a) Solamente un defecto es móvil.
- b) Ambos defectos son móviles.

El caso a) fue estudiado por Bean, Fisher y Vermilyea (89); al considerar que $J_+ \gg J_-$, se supone implícitamente que los cationes intersticiales se inyectan en la interfaz ($x=0$). Se encuentra que para películas de espesores menores de 10^4 \AA , la conducción iónica queda controlada en la interfaz y la ecuación resultante es la de Mott y Cabrera.

En el caso b), es decir, cuando $J_+ \neq 0$ y $J_- \neq 0$, además de la recombinación de defectos, tiene lugar la destrucción de pares de defectos al existir migración hacia la interfaz opuesta. Este mecanismo ha sido desarrollado matemáticamente por Dignam (90) y es el que se plantea a continuación:

Según la ecuación (IV.2.30), en el caso de que $n_- \ll N$ y considerando sólo migración a favor del campo (campos altos), podremos escribir:

$$R_f = N \nu_f \exp(-W_f/kT) \quad (\text{IV.2.35})$$

en donde ν_f es la frecuencia de oscilación asociada a la formación del par de defectos Frenkel.

Considerando positivo el sentido de desplazamiento de los cationes intersticiales, tendremos:

$$J_{\pm} = \pm n_{\pm} v_{\pm} \quad (\text{IV.2.36})$$

De las ecuaciones (IV.2.32), (IV.2.33) y (IV.2.36) podemos deducir:

$$v_{\pm} = 2a_{\pm} v_{\pm} \exp(-W_{\pm}(E)/kT) \quad (\text{IV.2.37})$$

considerando sólo migración a favor del campo.

La velocidad de recombinación de defectos por unidad de volumen será:

$$R_r = \sigma n_+ n_- (v_+ + v_-) \quad (\text{IV.2.38})$$

Imponiendo la condición de continuidad a ambos defectos, resulta:

$$\frac{\partial J_{\pm}}{\partial x} + \frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = R_f - R_r \quad (\text{IV.2.39})$$

en donde $R_f - R_r$ es la velocidad neta de producción de pares de defectos por unidad de volumen. En condiciones estacionarias:

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.2.40})$$

Según las expresiones (IV.2.36), (IV.2.38) y (IV.2.39), resulta:

$$\frac{d(n_+ v_+)}{dx} = - \frac{d(n_- v_-)}{dx} = R_f - \sigma n_+ n_- (v_+ + v_-) \quad (\text{IV.2.41})$$

Por otra parte, la variación de E con la posición viene dada por la ecuación de Poisson:

$$\frac{dE}{dx} = (4\pi q/k)(n_+ - n_-) \quad (\text{IV.2.42})$$

Consideraremos el caso de no existir inyección de defectos en las interfaces, lo cual no es posible hacer cuando $J_- = 0$. Resolveremos la ecuación (IV.2.41) con las condiciones de contorno que resultan de las hipótesis anteriores:

a) Para $x=0$, $n_+ = 0$, $n_- = n_-^{(0)}$, $J_+ = 0$, $J_- = -J$.

b) Para $x=X$, en donde X es el espesor total, $n_+ = n_+(X)$, $n_- = 0$, $J_+ = J$, $J_- = 0$.

en donde $J = J_+ - J_-$ es el flujo del ion metálico conducido por los cationes intersticiales y por las vacantes catiónicas. Las posiciones $x=0$ y $x=X$ corresponden a las interfaces.

Resolveremos el caso de carga espacial despreciable ($dE/dx=0$) y v_{\pm} independiente de la posición ($dv_{\pm}/dx=0$). Integrando la ecuación (IV.2.41), resulta:

$$n_+ v_+ + n_- v_- = n_+(X) v_+ \quad (\text{IV.2.43})$$

Combinando las ecuaciones (IV.2.43) y (IV.2.41), se obtiene:

$$\frac{dc}{ds} = 1 - 4c(C-c) \quad (\text{IV.2.44})$$

en donde c y s son, respectivamente, las variables adimensionales de concentración y posición, definidas de la siguiente forma:

$$c = \frac{1}{2} \left\{ \frac{v_+^{-1} + v_-^{-1}}{R_f} \right\}^{1/2} v_+ n_+ \quad (\text{IV.2.45})$$

$$s = \frac{1}{2} \left\{ \frac{v_+^{-1} + v_-^{-1}}{R_f} \right\}^{1/2} x = x/X_r \quad (\text{IV.2.46})$$

siendo C el valor de c para $x=X$ (o $s=S$); X_r , la distancia de recombinación característica.

La ecuación (IV.2.44) tiene significado físico para $C < 1$, y en concreto, cuando se satisface la expresión:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2(1-C^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{2c-C}{(1-C^2)^{1/2}} = \\ = s + \frac{1}{2(1-C^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{-C}{(1-C^2)^{1/2}} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.47})$$

en donde el último término es una constante de integración. Para la condición $c=C$ y $s=S$, la última ecuación puede escribirse:

$$C(1-C^2)^{-1/2} = \operatorname{tg}(S(1-C^2)^{1/2}) \quad (\text{IV.2.48})$$

El caso límite que nos interesa es el de películas delgadas ($X < 10^4 \text{ \AA}$), con carga espacial despreciable.

Para películas delgadas, $S \ll 1$; por lo tanto, la ecuación (IV.2.48) queda en la forma:

$$C \approx S(1-C^2) \approx S \quad (\text{IV.2.49})$$

Sustituyendo C y S por su valor (ecuaciones (IV. 2.45) y (IV.2.46)), y considerando $n_+ = n_+(X)$ y $x=X$:

$$n_+(X) = XR_f/v_+ \quad (\text{IV.2.50})$$

Según las condiciones de contorno a) y b) anteriores, para $x=X$ y $J=J_+$ y considerando las ecuaciones (IV. 2.36) y (IV.2.50):

$$J = n_+(X) v_+ = XR_f \quad (\text{IV.2.51})$$

Tomando la expresión de R_f según la ecuación (IV.2.35), resulta:

$$J = XN\upsilon_f \exp(-W_f(E)/kT) \quad \text{con } X \ll X_T$$

$$\text{y } W_f(E) = Q_f - qa_f E \quad (\text{IV.2.52})$$

Estas expresiones resultan de considerar despreciable la recombinación de defectos. El campo E es independiente de la posición y por tanto es igual al campo medio. La expresión (IV.2.52) predice una dependencia de E con X para una J dada; sin embargo, ésta es difícil de detectar debido a la relación exponencial. En concreto, la ecuación (IV.2.52) predice la misma dependencia de E con X para un valor de J dado, que la de E con J para un valor de X dado. Para los metales válvula, la variación de E con J es de un pequeño tanto por ciento por cada cambio de J en un factor de diez, por lo que la diferencia de la ecuación (IV.2.52) con la exponencial típica $i = A \exp(\beta E)$ es difícil de detectar.

IV.2.1.3.6) EXPRESION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION

La ecuación (IV.2.52) es igualmente válida cuando debe expresarse la energía de activación como

$$W(E) = Q - qaE(1 - d_2 \left(\frac{qaE}{Q}\right) + \dots) \quad (IV.2.53)$$

En algunos casos se encuentra la necesidad de aceptar la ecuación (IV.2.53) para la buena concordancia con los resultados experimentales (19).

La ecuación (IV.2.19) resultaba de considerar, entre otras hipótesis, que las posiciones de los mínimos y máximos de las barreras de potencial permanecían invariables al aplicar el campo eléctrico. Sea $U(x)$ la función energía potencial para $E=0$; en presencia de un campo E uniforme, la nueva función debe ser $U(x) - qxE$. Los extremos de esta función deberán cumplir que:

$$\frac{\partial}{\partial x}(U(x) - qxE) = 0 \quad (IV.2.54)$$

y no $\frac{\partial}{\partial x}(U(x)) = 0$ como teníamos antes. Si x_0 y x_m son las posiciones correspondientes al mínimo y al máximo, respectivamente, la energía de activación neta será:

$$W(E) = U(x_m) - U(x_0) - q(x_m - x_0)E \quad (IV.2.55)$$

Si suponemos

$$U(x) = \frac{Q}{2}(1 - \cos(\pi x/a)) \quad (IV.2.56)$$

la ecuación (IV.2.44) conduce al resultado:

$$\text{sen } (\pi x/a) = 2qaE/\pi Q \quad (\text{IV.2.57})$$

De esta expresión se obtiene:

$$W(E) = Q \left\{ 1 - \left(\frac{2qaE}{\pi Q} \right)^2 \right\}^{1/2} - qaE + \frac{2qaE}{\pi} \arcsen \left(\frac{2qaE}{\pi Q} \right) \quad (\text{IV.2.58})$$

en la cual se puede aproximar la raíz cuadrada a una serie de arcsen en torno al punto $2qaE/\pi Q$ para dar la expresión (IV.2.53).

Este es el primer factor contribuyente en expresar la energía de activación en función de términos de orden superior en E. Sin embargo, otras teorías conducen a un resultado análogo (19): electrostricción de la película, polarización del defecto iónico móvil, impurezas de la película, etc...

IV.2.1.3.7) NATURALEZA AMORFA DE LAS PELICULAS DE OXIDO

Tanto para las películas amorfas como para las microcristalinas existen variaciones locales de la constante dieléctrica, lo cual implica variaciones espaciales del campo eléctrico local.

En el interior de una película, con carga espacial nula (excepto en las interfaces), la distribución del campo eléctrico en una zona no homogénea debe verificar la expresión de Poisson:

$$\text{div } \vec{D} = 0 \quad (\text{IV.2.59})$$

con $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, en donde \vec{D} es el vector desplazamiento eléctrico y ϵ la constante dieléctrica. Por lo tanto, \vec{D} será constante a través de la película si ésta posee un espesor uniforme y zonas no homogéneas a pequeña escala comparadas con el espesor de la película. En películas amorfas, las zonas de baja densidad normalmente poseen menor constante dieléctrica, en las cuales el campo eléctrico medio deberá ser mayor para que \vec{D} se mantenga constante. Para un sólido cristalino perfecto, por tanto, no deberán existir fluctuaciones en E por no haber heterogeneidades en la película.

En el caso de la conducción iónica intrínseca, podrá tener lugar disociación de la red (defectos Frenkel), en aquellos puntos de densidad media baja y por tanto, mayor campo eléctrico. Si suponemos que estas últimas regiones poseen la forma de un elipsoide de revolución orientado perpendicularmente hacia los extremos de la película, el campo local E_L vendrá dado por:

$$E_L = E(1 + \chi_L (\epsilon/\epsilon_L - 1)) \quad (\text{IV.2.60})$$

en donde ϵ_L es la constante dieléctrica de la región local, χ_L un factor relacionado con la forma de dicha región microscópica y E el campo eléctrico en la región adyacente donde la constante dieléctrica es ϵ .

Supongamos ahora el caso de una interfaz con densidad de carga superficial σ_{se} . La condición de continuidad de la componente normal del vector \vec{D} exige que:

$$\epsilon E = \epsilon_s E_s + 4\pi\sigma_{se} \quad (\text{IV.2.61})$$

en donde ϵ_s y E_s son la constante dieléctrica y el campo eléctrico efectivos en la doble capa. Esta es la situación que debe tenerse en cuenta en el caso de un control interfacial para el crecimiento de una película de óxido. Si las propiedades superficiales del óxido implican $\sigma_{se} \approx 0$, entonces:

$$E_s \approx (\epsilon/\epsilon_s)E \quad (\text{IV.2.62})$$

IV.2.1.4) ECUACION APROXIMADA DE LA CONDUCCION IONICA A CAMPOS ALTOS

Se ha visto en la exposición teórica anterior que las ecuaciones de conductividad iónica correspondientes a los modelos establecidos difieren poco entre sí, encontrándose en todos los casos una dependencia exponencial entre la densidad de corriente iónica y el campo eléctrico. La ecuación de Mott y Cabrera es exactamente de la forma $i = A \exp(BE)$, mientras que la ecuación basada en la creación homogénea de pares de defectos Frenkel en el límite de películas delgadas y carga espacial despreciable, aunque no es exactamente de la forma anterior, se ha indicado ya que puede aproximarse a la misma expresión.

Así pues, con el fin de realizar el desarrollo posterior, consideraremos que la cinética de la oxidación anódica de los metales válvula sigue la relación:

$$i = A \exp(BE) \quad (\text{IV.2.63})$$

en donde A y B son constantes dependientes de la temperatura; i es la densidad de corriente iónica que conduce a la formación de óxido y E el campo eléctrico, que puede ser considerado como el campo diferencial

$$\tilde{E} = (\partial \eta / \partial x)_i \quad (\text{IV.2.64})$$

o bien como el campo medio

$$\bar{E} = (\eta - \eta_0) / x \quad (\text{IV.2.65})$$

en donde x es el espesor de la película y η la sobretensión del proceso de la oxidación metálica. El valor η_0 es una cantidad que equivale a considerar que parte de la sobretensión se debe a una contribución interfacial.

Supongamos una película de óxido de espesor x sobre una superficie metálica plana. A densidad de corriente constante, la variación del potencial asociado al crecimiento en un espesor dx será:

$$d\eta = E \, dx \quad (\text{IV.2.66})$$

La carga empleada se puede calcular según la ley de Faraday, suponiendo que la película es homogénea y constituida solamente por Al_2O_3 , que se obtiene con un 100% de rendimiento:

$$dQ = \frac{nF}{M} S \, dx \quad (\text{IV.2.67})$$

en donde nF es la carga del número de Faraday necesario

para obtener el peso fórmula M. Para el Al_2O_3 , con $n=3$, se obtienen 50,9806 g de óxido ($\frac{1}{2} Al_2O_3$). ρ es la densidad de la película y S la superficie del electrodo.

De la ecuación (IV.2.67) resulta:

$$dx = \frac{M}{nF\rho} \frac{dQ}{S} \quad (IV.2.68)$$

Sustituyendo en la ecuación (IV.2.56), se obtiene:

$$d\eta = \frac{M}{nF\rho} E \frac{dQ}{S} \quad (IV.2.69)$$

Como $dQ = I dt$, en donde I es la intensidad de corriente y t el tiempo:

$$d\eta = \frac{M}{nF\rho} E \frac{I dt}{S} = \frac{M}{nF\rho} E i dt \quad (IV.2.70)$$

en donde $i = I/S$. Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_i = \frac{M}{nF\rho} E i \quad (IV.2.71)$$

De la ecuación (IV.2.63) y tomando logaritmos, se obtiene:

$$E = \frac{1}{B} \ln(i/A) \quad (IV.2.72)$$

Por lo tanto, la ecuación (IV.2.71) queda:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_i = \frac{M}{nF\rho} i \frac{\ln(i/A)}{B} \quad (IV.2.73)$$

expresión que correlaciona la pendiente galvanostática con el valor de i , a través de las constantes A y B. Como $A \ll i$, $(\partial n / \partial t)_i$ será muy aproximadamente proporcional a i .

De la ecuación (IV.2.68) y de que $dQ = I dt$, podremos escribir la variación del espesor de la película con el tiempo:

$$dx = \frac{M}{nFg} i dt \quad (\text{IV.2.74})$$

Integrando esta expresión para i y g constante,

$$x_2 - x_1 = \frac{M}{nFg} i (t_2 - t_1) \quad (\text{IV.2.75})$$

IV.2.1.5) DISOLUCION DEL OXIDO

Plantearemos la posibilidad de la disolución de óxido en competición con la formación anódica del mismo. Para ello supondremos que la densidad de corriente de disolución de óxido se puede escribir:

$$i_d = A_d \exp(B_d E) \quad (\text{IV.2.76})$$

en donde E es el campo eléctrico que motiva tanto el crecimiento del óxido como su disolución en la interfase óxido-electrolito, suponiendo que el campo en la interfase óxido-electrolito es proporcional al campo en el seno del óxido (ecuación(IV.2.62)).

En el caso de que $B_d = 0$, $i_d = A_d$, lo cual indica que la disolución es química. Si $B_d \neq 0$, la disolución es motivada por el campo eléctrico.

Considerando la ecuación (IV.2.63), la densidad de corriente de formación neta de la película (excluyendo la precipitación de nuevo óxido en la interfase óxido-electrolito), puede escribirse:

$$i - i_d = A \exp(BE) - A_d \exp(B_d E) \quad (\text{IV.2.76.a})$$

Multiplicando y dividiendo la anterior expresión por i , resulta:

$$\begin{aligned} i - i_d &= i \left\{ 1 - \frac{A_d \exp(B_d E)}{A \exp(BE)} \right\} = \\ &= i \left\{ 1 - \frac{A_d}{A} \exp((B_d - B)E) \right\} \quad (\text{IV.2.76.b}) \end{aligned}$$

Cuando $i = i_d$, el espesor de la película de óxido se mantiene constante. En este caso:

$$i - i_d = i \left\{ 1 - \frac{A_d}{A} \exp((B_d - B)E_s) \right\} = 0 \quad (\text{IV.2.77})$$

en donde E_s es el campo eléctrico en condiciones estacionarias. Por lo tanto:

$$\frac{A_d}{A} \exp((B_d - B)E_s) = 1 \quad (\text{IV.2.78})$$

Tomando ln en la anterior expresión,

$$\ln(A_d/A) + (B_d - B)E_s = 0 \quad (\text{IV.2.79})$$

Despejando E_s , resulta:

$$(B_d - B)E_s = -\ln(A_d/A) = \ln(A/A_d) \quad (\text{IV.2.80})$$

$$E_s = \frac{\ln(A/A_d)}{B_d - B} \quad (\text{IV.2.81})$$

y utilizando la definición de campo medio:

$$E_s = \eta/X_s = \frac{\ln(A/A_d)}{B_d - B} \quad (\text{IV.2.82})$$

en donde X_s y η son el espesor y el potencial en condiciones estacionarias.

Al considerar la ecuación (IV.2.82), se obtienen diversas posibilidades:

a) $B > B_d$ y $A > A_d$. Resulta $\eta/X_s < 0$. No existirá estado estacionario y la película continuará creciendo indefinidamente según la ecuación (IV.2.76).

b) $B > B_d$ y $A < A_d$. En este caso, la ecuación (IV.2.82) representa una situación estacionaria posible físicamente. Si la película se forma en la interfase óxido-electrolito, se obtiene una película no porosa de espesor constante con el tiempo. En el caso de que el óxido o parte del mismo se produzca en la interfase metal-óxido, podremos obtener películas porosas de características estructurales descritas anteriormente (sobre Al en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, por ejemplo). En condiciones estacionarias, el espesor de la película interna será constante, mientras que el espesor total de la película seguirá aumentando a una velocidad constante determinada por i .

c) $B < B_d$ y $A > A_d$. Resulta una situación estacionaria inestable. Si E aumenta ligeramente por encima de E_s , la velocidad de disolución será mayor que la de formación de óxido. Al ser la película cada vez más delgada, se disolverá a mayor velocidad, por lo que al final el metal se disolverá activamente. En caso contrario, si E disminuye ligeramente con respecto a E_s , la película crecerá indefinidamente. Sin embargo, sólo quedará pasivado el metal si la película inicial tiene un espesor mayor que X_s .

d) $B < B_d$ y $A > A_d$. No existe estado estacionario. Se predice disolución activa del metal en todos los casos. Por tanto, el metal no se pasivará a menos que exista un mecanismo alternativo de formación de óxido (vg: disolución-precipitación).

IV.2.1.6) FORMACION DE PELICULAS POROSAS DE OXIDO DE ALUMINIO

Se pueden formar películas porosas sobre Nb, Ta, Zr y aleaciones de V y Nb en electrolitos muy agresivos y sobre Al en disoluciones acuosas de ácidos polibásicos. El último caso ha sido el más estudiado, dada la importancia técnica del Al.

La intensidad de corriente de formación de una película de óxido viene dada por la siguiente expresión:

$$I = AS \exp(BE) \quad (IV.2.83)$$

en donde S es la superficie del electrodo. Por otra parte,

si suponemos despreciable la densidad de carga superficial del óxido en la base del poro, el campo eléctrico en la interfase óxido-electrolito será proporcional al campo en el seno del óxido. En este caso, la intensidad de corriente de disolución en la base de los poros será:

$$I_d = A_d S_p \exp(B_d E) \quad (\text{IV.2.84})$$

siendo S_p la superficie total que se halla como base de los poros.

La velocidad de crecimiento de la película de óxido interna será:

$$I - I_d = AS \exp(BE) - A_d S_p \exp(B_d E) \quad (\text{IV.2.85.a})$$

Multiplicando y dividiendo la anterior expresión por I , se obtiene:

$$\begin{aligned} I - I_d &= I \left(1 - \frac{A_d S_p \exp(B_d E)}{AS \exp(BE)} \right) = \\ &= I \left(1 - \frac{A_d}{A} \theta_p \exp((B_d - B)E) \right) \quad (\text{IV.2.85.b}) \end{aligned}$$

en donde θ_p es la fracción de superficie correspondiente a los poros.

En condiciones estacionarias, la sobretensión η y el espesor de la película serán constantes y además, $I = I_d$. Por lo tanto, en este caso:

$$\frac{A_d}{A} \theta_p \exp((B_d - B)E_s) = 1 \quad (\text{IV.2.86})$$

De aquí, se deduce:

$$\ln (A_d e_p / A) - (B_d - B) E_s = 0 \quad (\text{IV.2.87})$$

en donde E_s es el campo estacionario. De la anterior expresión se deduce que:

$$E_s = \frac{\ln(A/A_d e_p)}{B_d - B} \quad (\text{IV.2.88})$$

Se puede plantear $E_s = \eta/X_b$, siendo X_b el espesor de la película no porosa interna en condiciones estacionarias. Sin embargo, al no existir una geometría lineal en las líneas de corriente y ser incierto el mecanismo del transporte iónico en el seno de la película, no se puede encontrar una interpretación precisa de E_s .

IV.2.2) DISOLUCIONES DE ACIDO PROPANODIOICO

El estudio galvanostático del electrodo de Al del 99,9995% de pureza en disoluciones acuosas de ácido propanodioico ha sido realizado en función de tres variables:

a) de la concentración del diácido. Las concentraciones estudiadas son la 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M, de pH 2,10, 1,94, 1,58 y 1,42 respectivamente.

b) de la densidad de corriente. Se han aplicado las intensidades de corriente de 0,09, 0,130, 0,180, 0,250, 0,350, 0,500, 0,700, 1,00, 1,40, 1,80, 2,50, 3,50, 5,00, 7,00, 10,0, 14,0, 20,0, 40,0, 50,0, 70,0 y 100,0 mA, con una diferencia de logaritmos decimales entre dos intensidades de corriente consecutivas de aproximadamente 0,15.

c) de la agitación de la disolución.

IV.2.2.1) PRETRATAMIENTO

El electrodo, pulido mediante tratamiento mecánico y químico hasta obtener brillo especular, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se somete a una polarización catódica a $-2V$ vs. ECS durante un minuto, realizada con agitación vigorosa de la disolución. Seguidamente se continúa agitando la disolución sin paso de corriente durante quince segundos (eliminación de burbujas de H_2 adheridas sobre el electrodo). A continuación se deja el electrodo en reposo durante tres minutos (sin paso de corriente ni agitación) y se aplica la densidad de corriente seleccionada. En las experiencias con agitación del electrolito se deja igualmente el electrodo sin paso de corriente durante tres minutos, pero sin interrumpir la agitación durante este tiempo.

IV.2.2.2) CURVAS GALVANOSTATICAS SIN AGITACION DEL ELECTROLITO

IV.2.2.2.1) MORFOLOGIA DE LAS CURVAS

En un estudio previo realizado con el mismo diácido (32) cuando el electrodo estaba constituido por Al del 99,8%, se han hallado las curvas galvanostáticas que se representan en la fig. (IV.2.3). Cada una de ellas puede subdividirse en dos regiones:

1) La primera o fase inicial (tramo AB) corresponde a la zona de crecimiento del potencial (pendiente galvanostática positiva).

2) La segunda o fase quasi-estacionaria (tramos CE, CF, CG y CH), corresponde a la zona de potencial prácticamente estacionaria.

En dicho trabajo previo se ha concluido que en la fase inicial tiene lugar el crecimiento de la película base con un rendimiento menor del 100%, siendo atribuible la diferencia a una disolución importante del óxido que se forma. La segunda fase corresponde a las condiciones prácticamente estacionarias que resultan de la evolución porosa ó de la rotura del dieléctrico. La nucleación de los poros tendría lugar en algún punto de la región de decrecimiento de la pendiente galvanostática. Se ha puesto de manifiesto en este trabajo previo, el carácter poroso de la película que se forma en disoluciones de ácido propanodioico, siendo objeto de estudio específico la zona estacionaria de potenciales correspondientes a la región que hemos denominado segunda.

En el trabajo que nos ocupa, se ha realizado una investigación extensa de la región que hemos denominado pri-

FIGURA (IV.2.3)
Curvas galvanostáticas obtenidas para un electrodo de aluminio de una pureza del 99,8% y concentración 0,50 M de ácido propanodioico. Unidades de la base de tiempos: (a) 10 min; (b) 1 min y (c) 10 s. Según ref. (32).

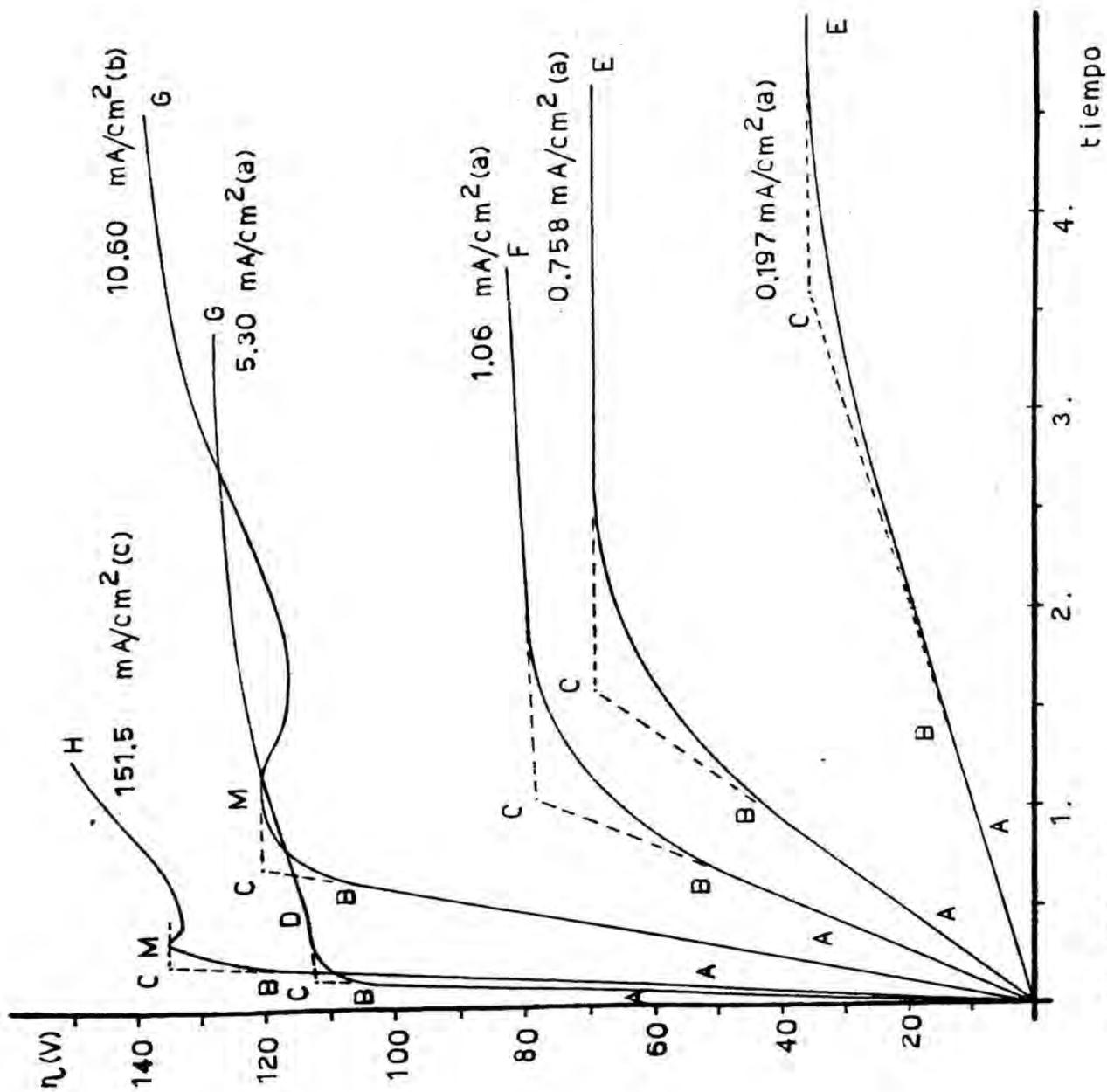


Fig.(IV.2.3)

mera o zona de crecimiento de la película base, previa a la evolución porosa, con el fin de estudiar los parámetros cinéticos correspondientes.

En las figuras (IV.2.4,5,6,7,8,9) se representan las curvas experimentales que se han obtenido. Los tipos de curvas hallados son comunes para todas las concentraciones de diácido estudiadas y coinciden formalmente con las del electrodo de Al del 99,8%. Inmediatamente después de aplicar el pulso galvanostático, el potencial aumenta bruscamente (carga de la doble capa). A partir de este punto se diferencian tres tipos de curvas, en función de la densidad de corriente:

I) El primer tipo se refiere a la curva I de la fig. (IV.2.10), en la que después de la carga de la doble capa aparece un máximo local M seguido de un mínimo N. Dicho máximo es bastante aplanado y a medida que aumenta la densidad de corriente, evoluciona para dar una meseta, desapareciendo el mínimo. Las curvas que presentan dichas mesetas planas también se incluirán en las del tipo I. Los máximos y las mesetas planas quedan comprendidos dentro de los 0,5 seg iniciales y la diferencia entre el potencial del máximo M y el del mínimo N no es mayor de 20 mV. A continuación aparecen tres tramos lineales X, Y y Z, cuya interconexión da al conjunto una forma sigmoideal. Las rectas X son las primeras pendientes galvanostáticas constantes que aparecen después del máximo local. Después de la misma, la pendiente disminuye lentamente hasta determinar otro tramo recto Y, sin presentar entre los mismos un punto de cambio neto. A partir de la recta Y, la pendiente aumenta de forma gradual hasta definir la recta Z, con igual ausencia de punto de cambio neto. Para las rectas X e Y no es posible obtener por extra-

FIGURA (IV.2.4)

Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 0,05 M de ácido propanodioico.

FIGURA (IV.2.5)

Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

FIGURA (IV.2.6)

Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la intensidad de corriente de 5,00 mA y las concentraciones de ácido propanodioico indicadas.

FIGURA (IV.2.7)

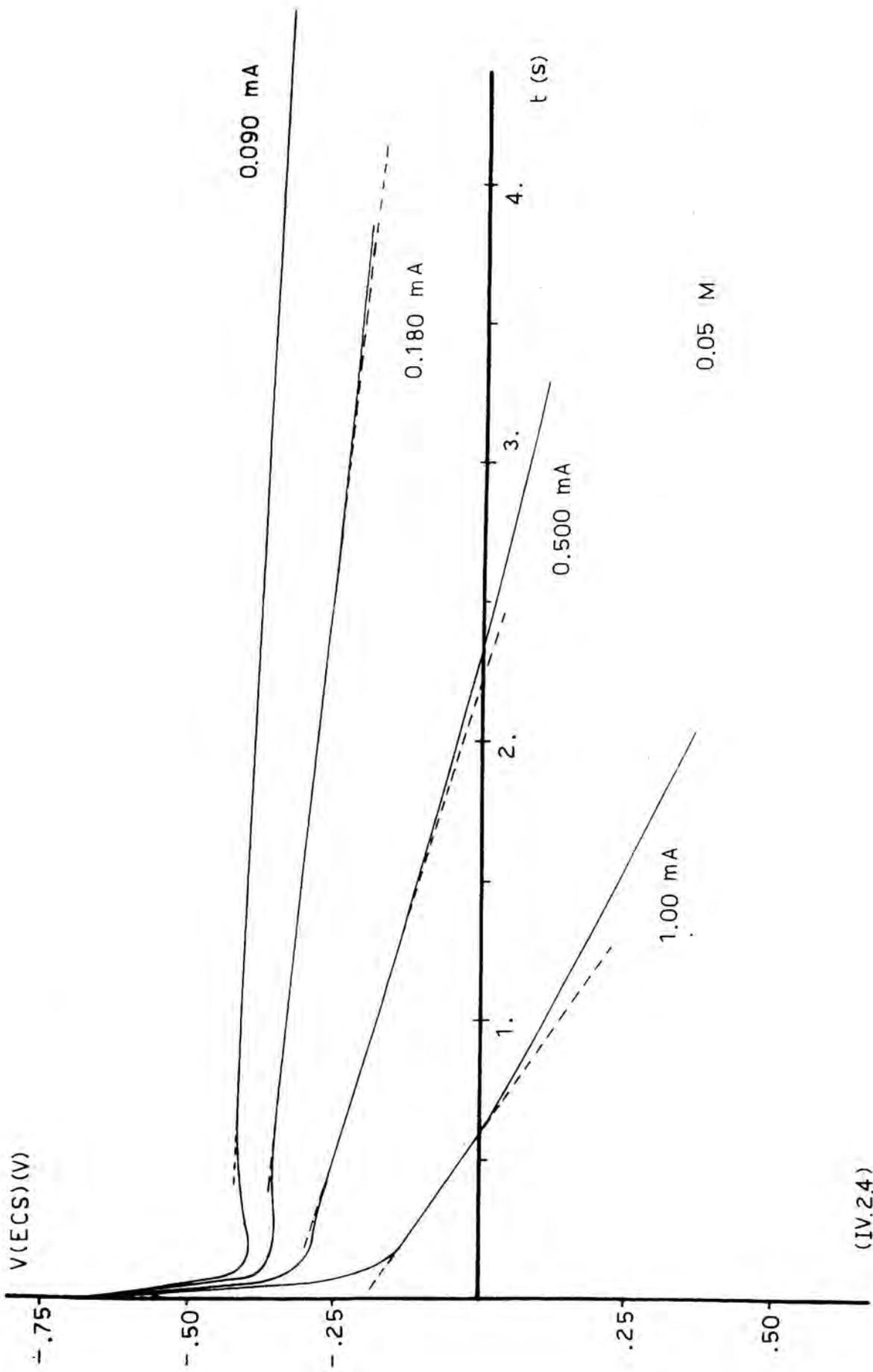
Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a una intensidad de corriente de 14,0 mA y las concentraciones de ácido propanodioico indicadas.

FIGURA (IV.2.8)

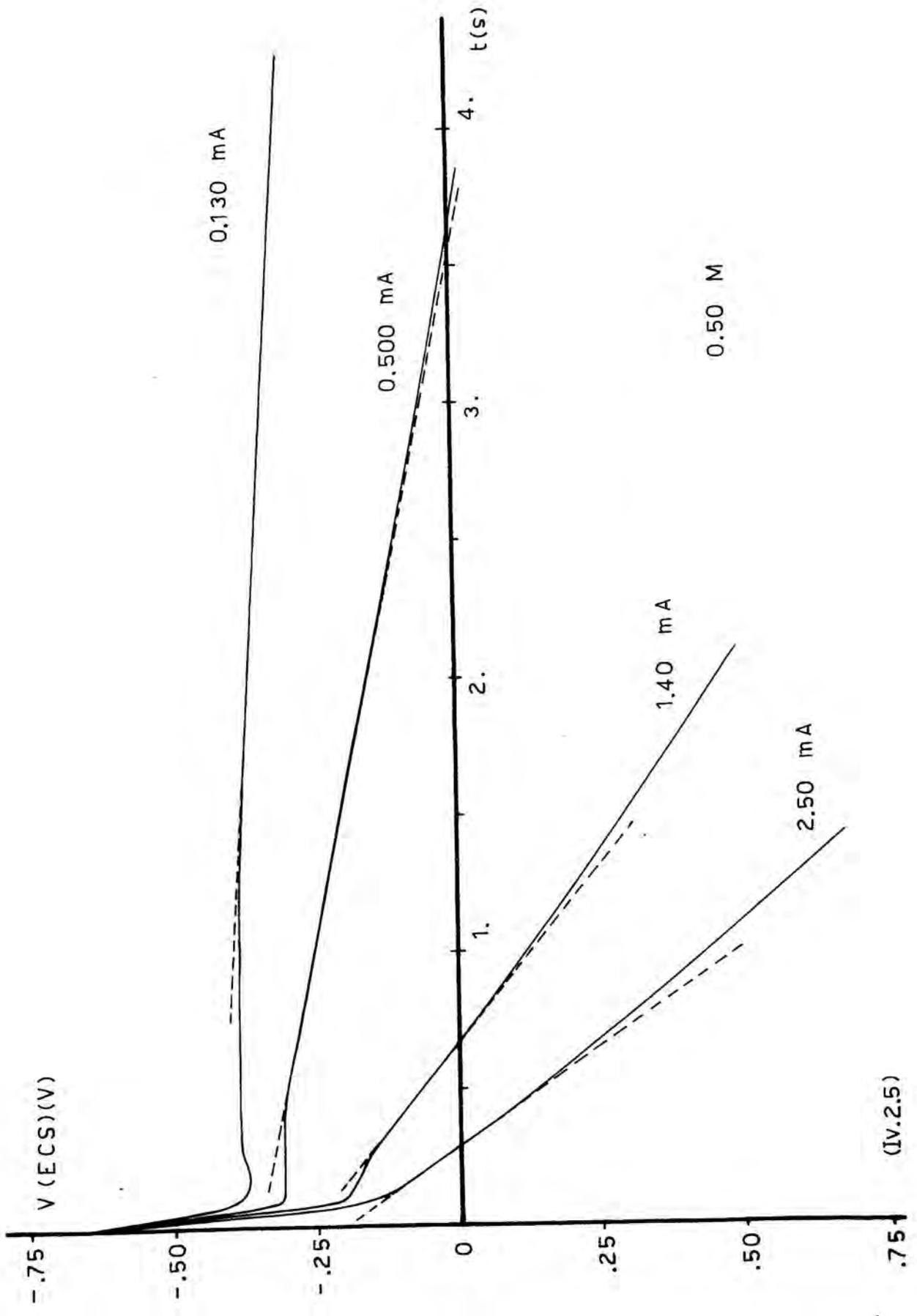
Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 0,10 M de ácido propanodioico.

FIGURA (IV.2.9)

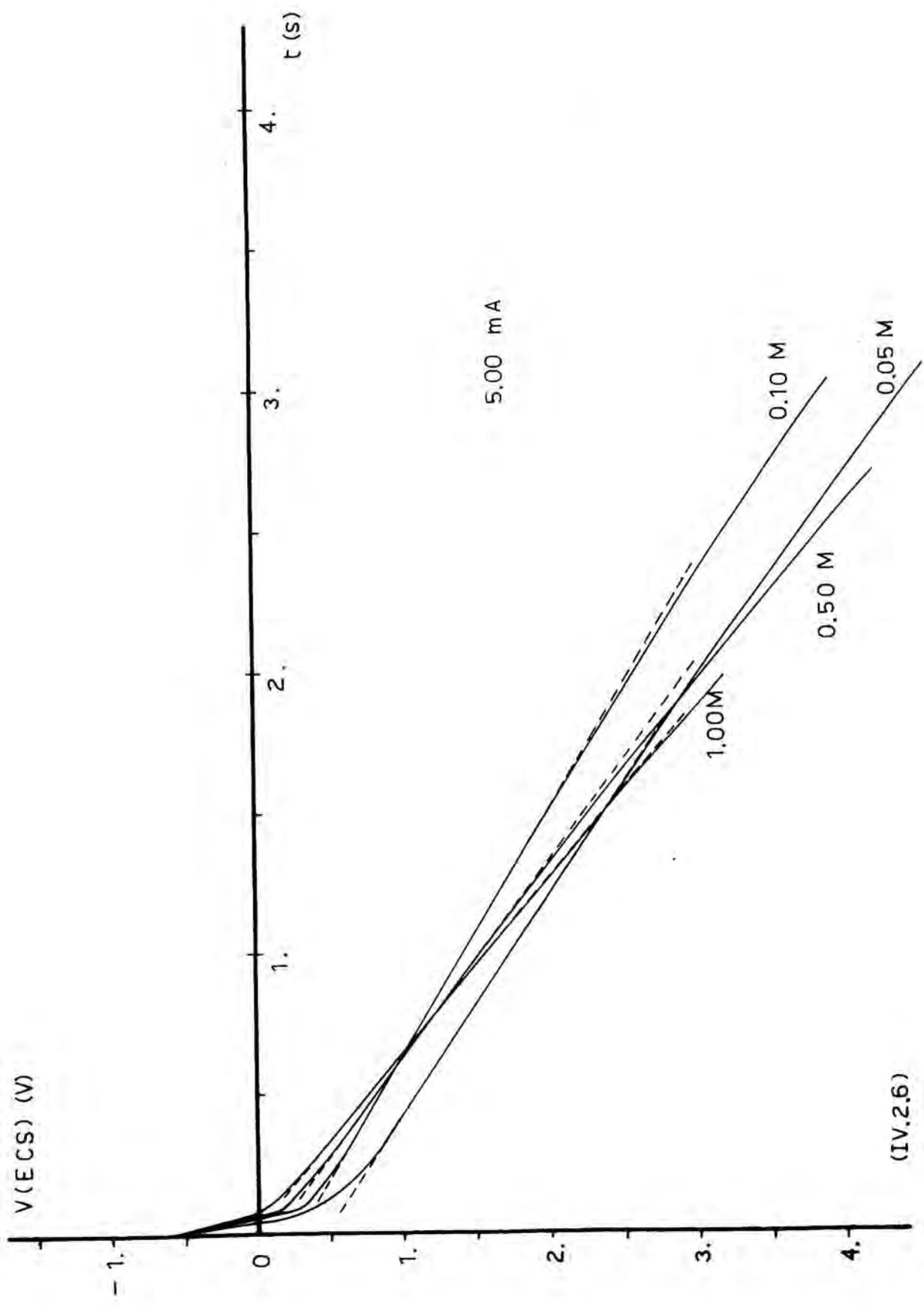
Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 1,00 M de ácido propanodioico.



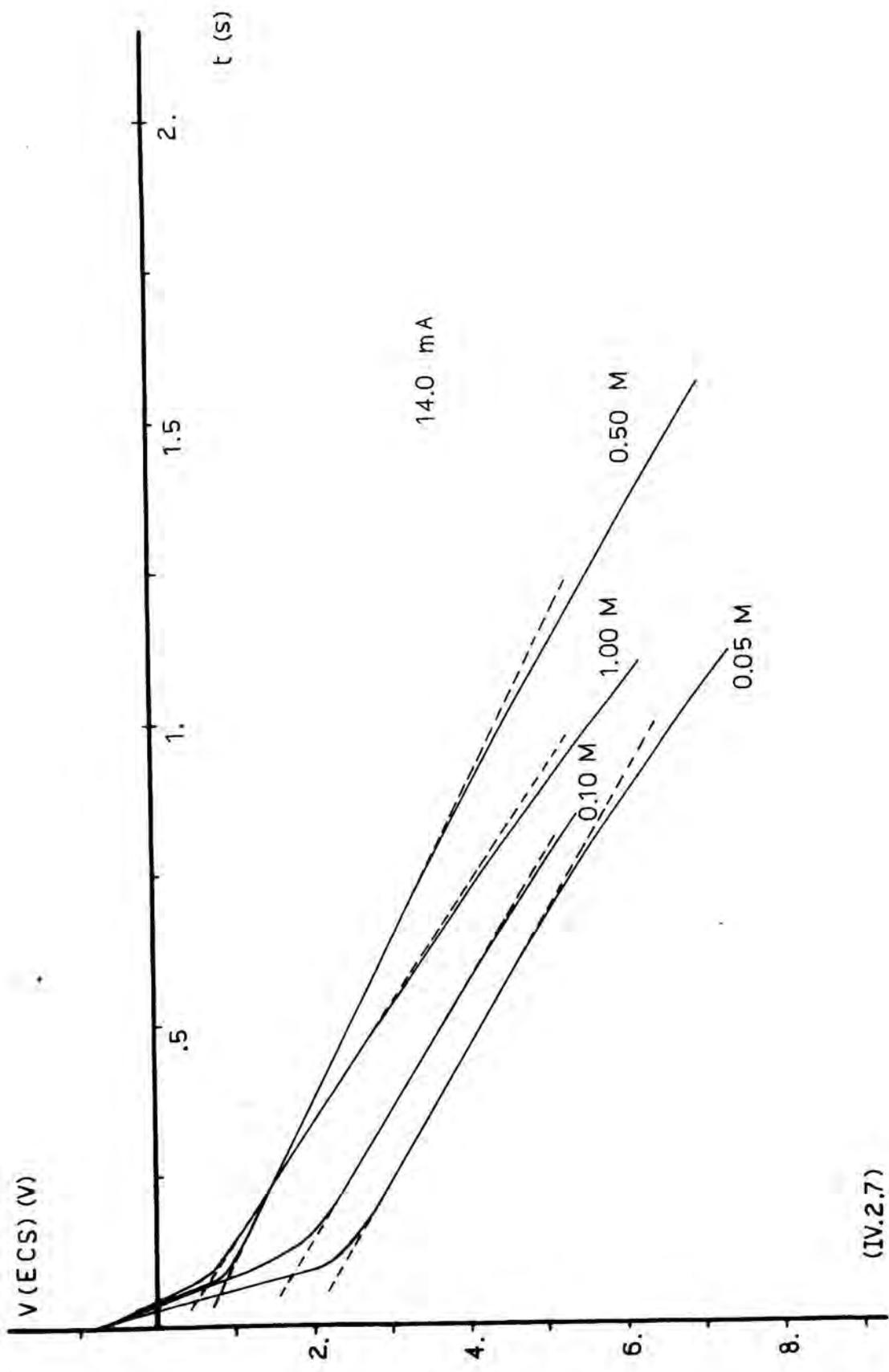
(IV.2.4)



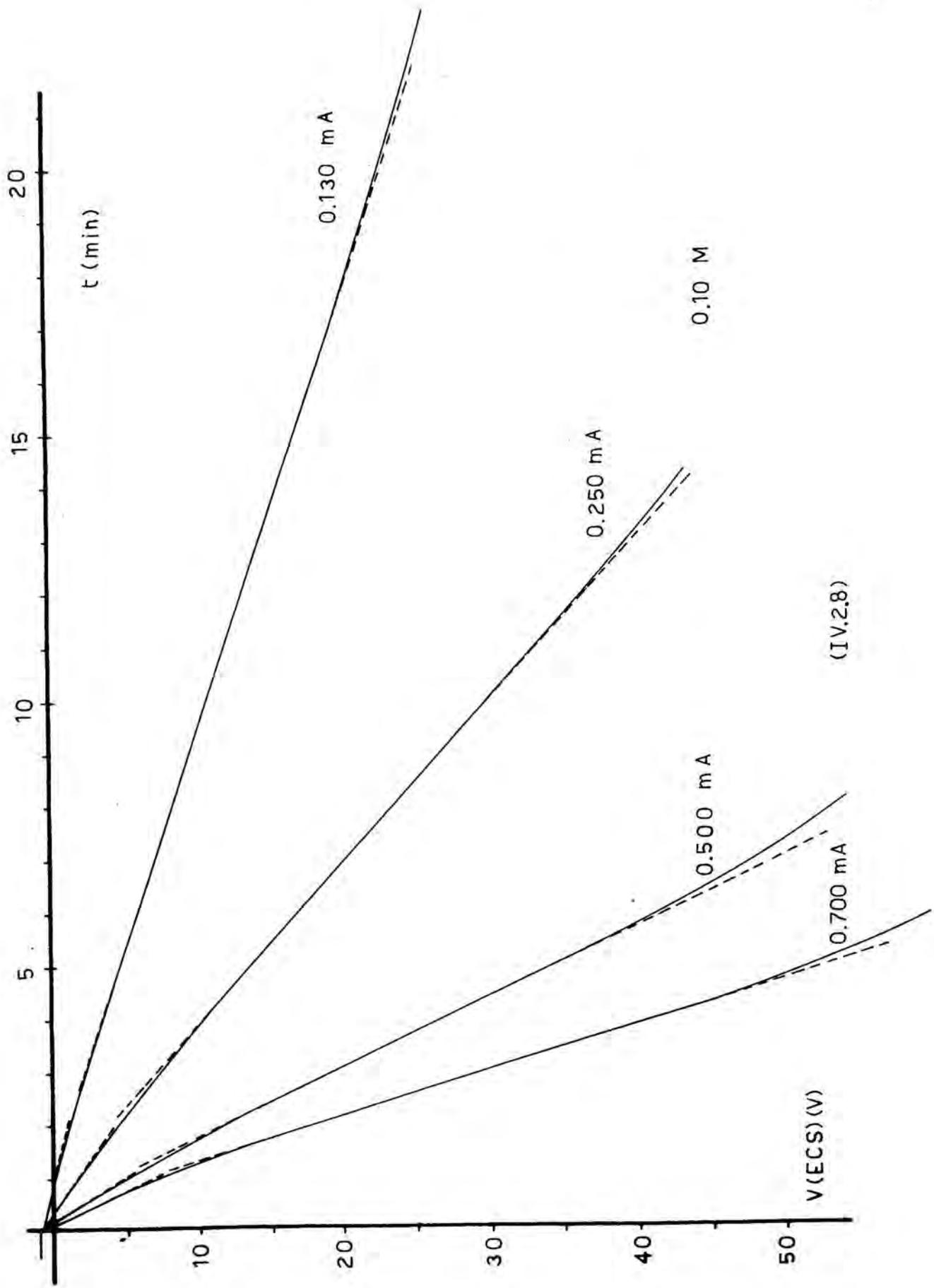
(IV.2.5)



(IV.2.6)



(IV.2.7)



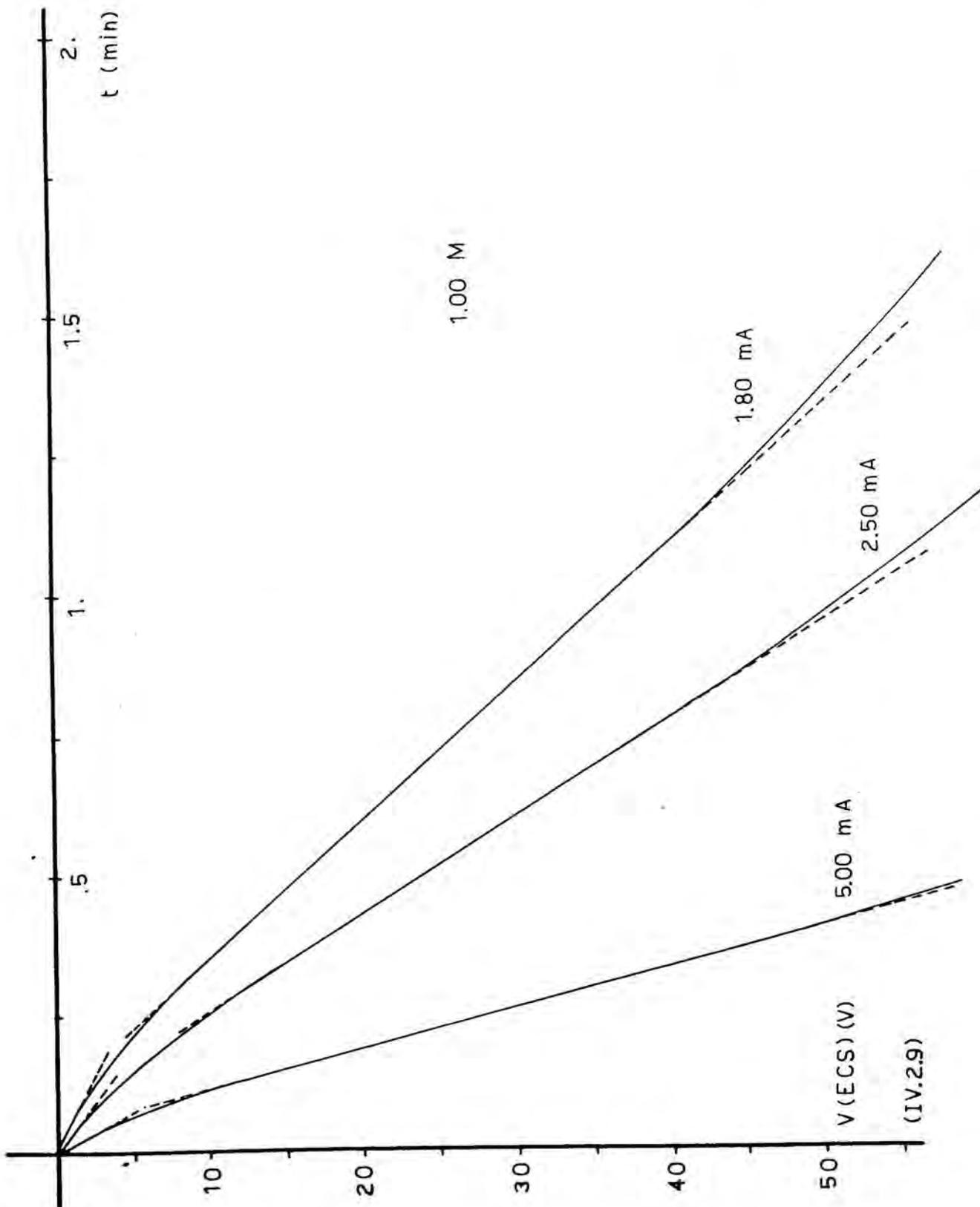


FIGURA (IV.2.10)

Tipos de curvas obtenidas en el anodizado del aluminio en disoluciones acuosas desoxigenadas de ácido propanodioico. Los tramos característicos de las curvas no están representados a escala.

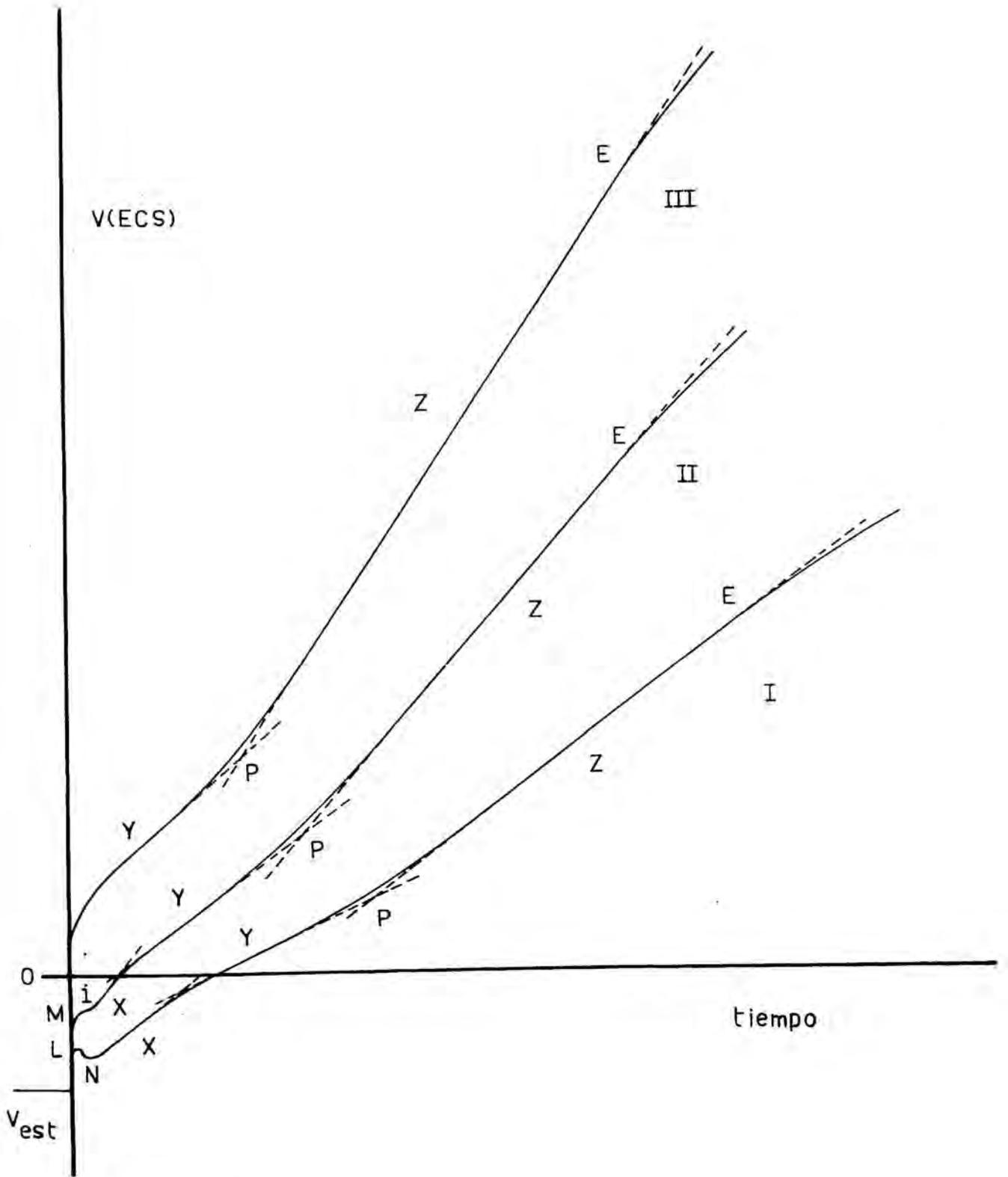


Fig.(IV.2.10)

polación el punto de intersección equivalente al P. Para las rectas Y y Z se puede definir un punto P mediante la intersección que resulta de la prolongación de las mismas. El tramo lineal Z viene seguido de un decrecimiento paulatino de la pendiente (punto E), que define el inicio de la etapa quasi-estacionaria (32). Este tipo de curvas se presenta solamente a densidades de corriente bajas.

II) A medida que aumenta la densidad de corriente con respecto a los valores anteriores, se obtiene un tipo de curvas ligeramente distintas, que denominaremos del tipo II, figura (IV.2.10). Estas corresponden al margen intermedio de las intensidades que se aplican. En ellas, después de la carga de la doble capa, aparece un hombro H, definido por un punto de inflexión i y de un primer tramo lineal X. Consideraremos también como asimilables a este tipo de curvas aquellas que no presentan un punto de inflexión i pero sí una recta inicial X, cuya duración disminuye al aumentar la densidad de corriente, llegando a ser inferior a 0,3 segundos para las densidades de corriente más altas de este intervalo. A partir del tramo recto X, las curvas son totalmente análogas a las descritas bajo la denominación del tipo I.

III) En la categoría III incluiremos aquellas curvas galvanostáticas que no presentan recta inicial X. Después de la carga de la doble capa se obtiene el tramo recto Y. La curva evoluciona posteriormente de igual forma que las del tipo I.

La morfología de las curvas depende de la intensidad de corriente, con poca variación respecto a la concentración del electrolito.

Para la concentración 0,05 M, se obtienen curvas del tipo I en el intervalo de intensidades de corriente com-

prendidas entre 0,090 y 0,350 mA inclusives. Del tipo II para el comprendido entre 0,500 y 1,00 mA, inclusives y del tipo III para intensidades de corriente superiores.

Para la concentración 0,10 M son del tipo I las curvas obtenidas con las intensidades comprendidas entre 0,090 y 0,350 mA, inclusives. Del tipo II entre 0,500 y 1,80 mA, inclusives y del tipo III para intensidades superiores.

Para las concentraciones 0,50 y 1,00 M, dan curvas del tipo I las intensidades entre 0,090 y 0,500 mA, inclusives. Del tipo II entre 0,700 y 2,50 mA, inclusives y del tipo III para intensidades superiores.

La determinación de los potenciales característicos de las curvas galvanostáticas conduce a resultados solamente aproximados, dada la dificultad en apreciar el inicio de una desviación gradual de la linealidad. Sin embargo, dichos valores muestran que estos son prácticamente independientes de la concentración de ácido propanodioico.

El tramo recto Z de las curvas I, II y III de la figura (IV.2.10), aparece a partir de los 9 V, aproximadamente, para la intensidad de corriente de 0,180 mA y a partir de los 18 V para la intensidad de corriente de 20,0 mA. A intensidades inferiores a 0,180 mA, la variación de pendiente en las proximidades del punto P es muy poco apreciable, obedeciendo posiblemente a que el punto E se halla localizado a potenciales bajos.

Los potenciales de los puntos E, a partir de los que la pendiente galvanostática se desvía de la linealidad, varían entre los 10 V para la intensidad de corriente de 0,090 mA y los 60 V para la de 28,0 mA.

El punto P se encuentra a un potencial de 3,5 V

para la intensidad de corriente de 0,180 mA. Dicho potencial aumenta con la intensidad de corriente, alcanzando un valor de 10 V para la de 20,0 mA. A intensidades superiores sigue habiendo variación inicial de la pendiente; sin embargo, la rapidez del proceso impide precisar el valor de la primera pendiente galvanostática y por tanto, el valor del punto P.

IV.2.2.2.2) REPRESENTACIONES DE TAFEL

Se han realizado las representaciones de Tafel correspondientes a tiempo cero, con el fin de determinar si la cinética del inicio de la oxidación anódica viene determinada por una sobretensión de transferencia de carga (91). Para realizar dichas representaciones se ha considerado un coeficiente de rugosidad superficial igual a la unidad. Esta suposición, aunque no es estrictamente válida, no afecta el valor de la pendiente de Tafel (el coeficiente de rugosidad quedará englobado en los términos característicos de la densidad de corriente de intercambio, modificando, por tanto, este último parámetro). En este caso, la ecuación empírica de Tafel se puede escribir:

$$\eta = m \ln(I/s) + (b-m \ln \sigma) \quad (\text{IV.2.89})$$

siendo η la sobretensión a tiempo cero; I , la intensidad de corriente aplicada; s , la sección del electrodo; σ , el coeficiente de rugosidad; m , la pendiente de Tafel y b , una constante.

Dado que el electrodo de Al no adquiere su potencial de equilibrio en el medio de trabajo, en lugar de la sobretensión se ha medido el potencial a tiempo cero, con lo que la ecuación (IV.2.89) queda en la forma:

$$V = m \ln(I/s) + K \quad (\text{IV.2.90})$$

siendo K una constante.

En función de la concentración y para las inten-

sidades de corriente que dan curvas del tipo I, se han realizado las representaciones de Tafel de tres formas diferentes:

A) El primer método consiste en representar los potenciales (vs.ECS) correspondientes a los máximos locales M de la figura (IV.2.10).

B) En el segundo se representan los potenciales (vs.ECS) de los puntos de mínimo N de la fig.(IV.2.10).

C) El tercero consiste en considerar que los potenciales de inicio del proceso son los valores que resultan de la extrapolación a tiempo cero de las primeras rectas que aparecen en la curva galvanostática.

Los resultados se muestran en las tablas (IV.2.1, 2,3,4,5,6,7,8), designándose por V_A , V_B y V_C , los potenciales respectivos que se obtienen según los tres métodos especificados.

Estos resultados experimentales se discutirán en la sección IV.2.4.3, conjuntamente con las aportaciones de las secciones siguientes.

TABLA (IV.2.1)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
Concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V _A (mV)	V _B (mV)	V _C (mV)
0'090	0'126	-2'07	-396	-413	-432
0'130	0'182	-1'70	-396	-406	-430
0'180	0'253	-1'38	-374	-380	-401
0'250	0'351	-1'05	-375	-375	-404
0'350	0'491	-0'71	-336	-336	-363

TABLA (IV.2.2)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
Concentración 0'10 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V _A (mV)	V _B (mV)	V _C (mV)
0'090	0'126	-2'07	-394	-410	-441
0'130	0'182	-1'70	-	-	-
0'180	0'253	-1'38	-360	-367	-397
0'250	0'351	-1'05	-356	-365	-394
0'350	0'491	-0'71	-356	-356	-392
0'500	0'701	-0'35	-317	-317	-358

TABLA (IV.2.3)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
Concentración 0'50 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V_A (mV)	V_B (mV)	V_C (mV)
0'130	0'182	-1'70	-370	-384	-413
0'250	0'351	-1'05	-346	-356	-394
0'350	0'491	-0'71	-317	-322	-368
0'500	0'701	-0'35	-308	-308	-353

TABLA (IV.2.4)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
Concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V_A (mV)	V_B (mV)	V_C (mV)
0'090	0'126	-2'07	-352	-365	-400
0'130	0'182	-1'70	-314	-336	-370
0'180	0'253	-1'38	-312	-327	-360
0'250	0'351	-1'05	-308	-317	-356
0'350	0'491	-0'71	-298	-303	-346
0'500	0'701	-0'35	-260	-260	-308

TABLA (IV.2.5)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
 Concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V _C (mV)
0'090	0'126	-2'07	-432
0'130	0'182	-1'70	-430
0'180	0'253	-1'38	-401
0'250	0'351	-1'05	-404
0'350	0'491	-0'71	-363
0'500	0'701	-0'35	-324
0'700	0'982	-0'02	-288
1'00	1'40	0'34	-195
1'80	2'53	0'93	48
2'50	3'51	1'26	116
3'50	4'91	1'59	336
5'00	7'01	1'95	471
7'00	9'82	2'28	822
10'0	14'0	2'64	1345
14'0	19'6	2'98	1922
20'0	28'1	3'33	2806

TABLA (IV.2.6)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
 Concentración 0'10 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V _C (mV)
0'090	0'126	-2'07	-441
0'180	0'253	-1'38	-397
0'250	0'351	-1'05	-394
0'350	0'491	-0'71	-392
0'500	0'701	-0'35	-358
0'700	0'982	-0'02	-336
1'00	1'40	0'34	-259
1'40	1'96	0'67	-163
1'80	2'53	0'93	-154
2'50	3'51	1'26	5
3'50	4'91	1'59	125
5'00	7'01	1'95	279
7'00	9'82	2'28	548
10'0	14'0	2'64	961
14'0	19'6	2'98	1379
20'0	28'1	3'33	2239

TABLA (IV.2.7)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
 Concentración 0'50 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V _C (mV)
0'130	0'182	-1'70	-413
0'250	0'351	-1'05	-394
0'350	0'491	-0'71	-368
0'500	0'701	-0'35	-353
0'700	0'982	-0'02	-327
1'00	1'40	0'34	-320
1'40	1'96	0'67	-244
1'80	2'53	0'93	-199
2'50	3'51	1'26	-204
3'50	4'91	1'59	- 48
5'00	7'01	1'95	106
7'00	9'82	2'28	226
10'0	14'0	2'64	346
14'0	19'6	2'98	596
20'0	28'1	3'33	884

TABLA (IV.2.8)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
 Concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V _C (mV)
0'090	0'126	-2'07	-400
0'130	0'182	-1'70	-370
0'180	0'253	-1'38	-360
0'250	0'351	-1'05	-356
0'350	0'491	-0'71	-346
0'500	0'701	-0'35	-308
0'700	0'982	-0'02	-255
1'00	1'40	0'34	-237
1'40	1'96	0'67	-223
1'80	2'53	0'93	-162
2'50	3'51	1'26	-130
3'50	4'91	1'59	- 34
5'00	7'01	1'95	- 10
7'00	9'82	2'28	72
10'0	14'0	2'64	144
14'0	19'6	2'98	317
20'0	28'1	3'33	558

IV.2.2.2.3) PENDIENTES GALVANOSTATICAS

En la sección correspondiente a la descripción de las curvas galvanostáticas experimentales, se ha indicado la existencia de tres tramos rectos, X, Y y Z. Para la interpretación de los mismos es preciso conocer el valor de las pendientes galvanostáticas correspondientes.

En las tablas (IV.2.9,10,11,12) se muestran los resultados del cálculo de dichas pendientes, las cuales se designan por p_x , p_y y p_z , en correspondencia con los tramos rectos experimentales.

Estos resultados se discutirán en la sección IV.

2.4.1.

TABLA (IV.2.9)

Pendientes galvanostáticas p_x , p_y y p_z , correspondientes a la concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	p_x (V/s)	p_y (V/s)	p_z (V/s)
0'090	$1'59 \cdot 10^{-2}$	-	$9'96 \cdot 10^{-3}$
0'130	$2'90 \cdot 10^{-2}$	-	$1'67 \cdot 10^{-2}$
0'180	$4'40 \cdot 10^{-2}$	$2'50 \cdot 10^{-2}$	$3'08 \cdot 10^{-2}$
0'250	$6'09 \cdot 10^{-2}$	$3'48 \cdot 10^{-2}$	$5'14 \cdot 10^{-2}$
0'350	$1'01 \cdot 10^{-1}$	$4'40 \cdot 10^{-2}$	$7'94 \cdot 10^{-2}$
0'500	$1'50 \cdot 10^{-1}$	$9'24 \cdot 10^{-2}$	$1'32 \cdot 10^{-1}$
0'700	$2'11 \cdot 10^{-1}$	$1'39 \cdot 10^{-1}$	$1'97 \cdot 10^{-1}$
1'00	$3'16 \cdot 10^{-1}$	$2'03 \cdot 10^{-1}$	$3'07 \cdot 10^{-1}$
1'40		$3'62 \cdot 10^{-1}$	-
1'80		$4'36 \cdot 10^{-1}$	-
2'50		$6'29 \cdot 10^{-1}$	$9'50 \cdot 10^{-1}$
3'50		$8'95 \cdot 10^{-1}$	1'42
5'00		1'27	2'15
7'00		2'00	3'28
10'0		2'95	4'80
14'0		4'67	7'02
20'0		6'24	9'84
28'0		-	14'29
40'0		-	21'28
50'0		-	26'10
70'0		-	38'04
100		-	57'20

TABLA (IV.2.10)

Pendientes galvanostáticas p_x , p_y y p_z , correspondientes a la concentración 0'10 M de ácido propanodioico.

I (mA)	p_x (V/s)	p_y (V/s)	p_z (V/s)
0'090	$1'98 \cdot 10^{-2}$	-	$1'14 \cdot 10^{-2}$
0'130	$2'48 \cdot 10^{-2}$	$1'58 \cdot 10^{-2}$	$2'09 \cdot 10^{-2}$
0'180	$4'01 \cdot 10^{-2}$	$2'73 \cdot 10^{-2}$	$3'33 \cdot 10^{-2}$
0'250	$5'62 \cdot 10^{-2}$	$3'84 \cdot 10^{-2}$	$5'48 \cdot 10^{-2}$
0'350	$9'30 \cdot 10^{-2}$	$6'73 \cdot 10^{-2}$	$8'68 \cdot 10^{-2}$
0'500	$1'21 \cdot 10^{-1}$	$8'91 \cdot 10^{-2}$	$1'30 \cdot 10^{-1}$
0'700	$1'50 \cdot 10^{-1}$	$1'17 \cdot 10^{-1}$	$1'99 \cdot 10^{-1}$
1'00	$2'72 \cdot 10^{-1}$	$2'01 \cdot 10^{-1}$	$3'20 \cdot 10^{-1}$
1'40	$4'06 \cdot 10^{-1}$	$3'22 \cdot 10^{-1}$	$5'44 \cdot 10^{-1}$
1'80	$5'32 \cdot 10^{-1}$	$4'22 \cdot 10^{-1}$	$7'08 \cdot 10^{-1}$
2'50		$4'79 \cdot 10^{-1}$	1'01
3'50		$9'35 \cdot 10^{-1}$	1'48
5'00		1'15	2'15
7'00		1'69	3'22
10'0		3'12	4'94
14'0		4'76	7'67
20'0		6'22	11'0

TABLA (IV.2.11)

Pendientes galvanostáticas p_x , p_y y p_z , correspondientes a la concentración 0'50 M de ácido propanodioico.

I (mA)	p_x (V/s)	p_y (V/s)	p_z (V/s)
0'090	$1'79 \cdot 10^{-2}$	-	$1'17 \cdot 10^{-2}$
0'130	$2'61 \cdot 10^{-2}$	-	$5'06 \cdot 10^{-2}$
0'180	$4'02 \cdot 10^{-2}$	-	$3'10 \cdot 10^{-2}$
0'250	$5'32 \cdot 10^{-2}$	-	$5'06 \cdot 10^{-2}$
0'350	$7'33 \cdot 10^{-2}$	$5'34 \cdot 10^{-2}$	$7'11 \cdot 10^{-2}$
0'500	$1'11 \cdot 10^{-1}$	$8'16 \cdot 10^{-2}$	$1'29 \cdot 10^{-1}$
0'700	$1'58 \cdot 10^{-1}$	$1'17 \cdot 10^{-1}$	$1'86 \cdot 10^{-1}$
1'00	$2'64 \cdot 10^{-1}$	$1'93 \cdot 10^{-1}$	$3'05 \cdot 10^{-1}$
1'40	$3'81 \cdot 10^{-1}$	$3'00 \cdot 10^{-1}$	$5'08 \cdot 10^{-1}$
1'80	$5'36 \cdot 10^{-1}$	$4'12 \cdot 10^{-1}$	$6'99 \cdot 10^{-1}$
2'50	$6'97 \cdot 10^{-1}$	$5'32 \cdot 10^{-1}$	$9'57 \cdot 10^{-1}$
3'50		$8'10 \cdot 10^{-1}$	1'51
5'00		1'43	2'28
7'00		1'78	3'38
10'0		2'65	4'93
14'0		3'76	6'85
20'0		6'16	11'70

TABLA (IV.2.12)

Pendientes galvanostáticas p_x , p_y y p_z , correspondientes a la concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	p_x (V/s)	p_y (V/s)	p_z (V/s)
0'090	$2'36 \cdot 10^{-2}$	$1'07 \cdot 10^{-2}$	$1'25 \cdot 10^{-2}$
0'130	$2'67 \cdot 10^{-2}$	$1'72 \cdot 10^{-2}$	$2'06 \cdot 10^{-2}$
0'180	$3'57 \cdot 10^{-2}$	$2'72 \cdot 10^{-2}$	$2'96 \cdot 10^{-2}$
0'250	$4'77 \cdot 10^{-2}$	$3'38 \cdot 10^{-2}$	$4'32 \cdot 10^{-2}$
0'350	$6'93 \cdot 10^{-2}$	$5'74 \cdot 10^{-2}$	$7'56 \cdot 10^{-2}$
0'500	$1'18 \cdot 10^{-1}$	$8'85 \cdot 10^{-2}$	$1'31 \cdot 10^{-1}$
0'700	$1'77 \cdot 10^{-1}$	$1'39 \cdot 10^{-1}$	$2'10 \cdot 10^{-1}$
1'00	$2'46 \cdot 10^{-1}$	$2'09 \cdot 10^{-1}$	$3'25 \cdot 10^{-1}$
1'40	$4'15 \cdot 10^{-1}$	$2'99 \cdot 10^{-1}$	$4'96 \cdot 10^{-1}$
1'80	$5'11 \cdot 10^{-1}$	$3'98 \cdot 10^{-1}$	$6'97 \cdot 10^{-1}$
2'50	$7'01 \cdot 10^{-1}$	$5'50 \cdot 10^{-1}$	$9'80 \cdot 10^{-1}$
3'50		$8'59 \cdot 10^{-1}$	1'48
5'00		1'56	2'37
7'00		2'09	3'43
10'0		2'99	4'89
14'0		5'00	7'58
20'0		6'36	11'20
28'0			16'20
40'0			23'39
50'0			31'89
70'0			46'17
100'0			65'24

IV.2.2.2.4) VARIACION DE LA PENDIENTE GALVANOSTATICA EN
FUNCION DEL TIEMPO DE ANODIZADO

Se ha encontrado en todos los casos una variación inicial de la pendiente de las curvas galvanostáticas. La morfología de las curvas permite definir un punto P que resulta de la intersección de las rectas Y y Z. A dicho punto corresponde un tiempo de anodizado determinado, que designaremos por t_p . Se encuentra que t_p es dependiente de la intensidad de corriente aplicada.

Con el fin de determinar si t_p presenta una dependencia con la densidad de corriente i del tipo:

$$i(t_p)^m = K \quad (\text{IV.2.91})$$

que nos permita decidir sobre el mecanismo del proceso, se ha calculado t_p para las intensidades de corriente y concentraciones estudiadas.

Tomando ln en la ecuación (IV.2.91), se tiene:

$$\ln t_p = -(1/m) \ln(i) + K' \quad (\text{IV.2.92})$$

y recordando que la densidad de corriente viene dada por $i=I/s$, resulta:

$$\ln t_p = -(1/m) \ln(I/s) + K'' \quad (\text{IV.2.93})$$

de modo que las representaciones de $\ln(t_p)$ vs. $\ln(I/s)$ deben conducir a líneas rectas de pendiente igual a $-(1/m)$.

Los resultados experimentales se muestran en las

tablas (IV.2.13,14,15,16). Con la finalidad de comparar es tos resultados se han pospuesto las representaciones hasta la sección IV.2.4.2.

TABLA (IV.2.13)

Valores de t_p y cargas asociadas Q_p , en función de I . Concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	$\ln i$	t_p (seg)	$\ln t_p$	Q_p (mC)
0'180	-1'38	155'5	5'05	28'0
0'250	-1'05	155'5	5'05	38'9
0'350	-0'71	79'5	4'38	27'8
0'500	-0'36	48'0	3'87	24'0
0'700	-0'02	36'8	3'60	25'7
1'00	0'34	27'8	3'32	27'7
1'40	0'68	28'5	3'35	39'9
1'80	0'93	17'4	2'86	31'3
2'50	1'25	10'9	2'39	27'3
3'50	1'59	7'2	1'97	25'3
5'00	1'95	5'4	1'69	27'0
7'00	2'28	3'65	1'29	25'5
10'0	2'64	2'35	0'85	23'5
14'0	2'98	1'63	0'49	22'7
20'0	3'33	1'23	0'20	24'5

TABLA (IV.2.14)

Valores de t_p y cargas asociadas, Q_p , en función de I. Concentración 0'10 M de ácido propanodioico.

I (mA)	ln i	t_p (seg)	ln t_p	Q_p (mC)
0'130	-1'70	243	5'49	31'6
0'180	-1'38	154	5'04	27'7
0'250	-1'05	145'5	4'98	36'4
0'350	-0'71	110	4'70	38'5
0'500	-0'36	73'5	4'30	36'7
0'700	-0'02	64'5	4'17	45'1
1'00	0'34	33'0	3'50	33'0
1'40	0'68	24'3	3'19	34'0
1'80	0'93	18'6	2'92	33'5
2'50	1'25	12'9	2'56	32'3
3'50	1'59	8'25	2'11	28'9
5'00	1'95	6'00	1'79	30'0
7'00	2'28	4'55	1'52	31'9
10'0	2'64	2'45	0'90	24'5
14'0	2'98	1'58	0'46	22'1
20'0	3'33	1'28	0'24	25'5

TABLA (IV.2.15)

Valores de t_p y cargas asociadas, Q_p , en función de I . Concentración 0'50 M de ácido propanodioico.

I (mA)	$\ln i$	t_p (seg)	$\ln t_p$	Q_p (mC)
0'350	-0'71	73'5	4'30	25'7
0'500	-0'36	68'3	4'22	34'1
0'700	-0'02	41'3	3'72	28'9
1'00	0'34	26'3	3'27	26'2
1'40	0'68	20'7	3'03	28'9
1'80	0'93	16'5	2'80	29'7
2'50	1'03	12'3	2'51	24'6
3'50	1'59	11'0	2'39	38'4
5'00	1'95	5'4	1'69	27'0
7'00	2'28	4'78	1'56	33'4
10'0	2'64	3'50	1'25	35'0
14'0	2'98	2'23	0'80	31'2
20'0	3'33	1'38	0'32	27'5

TABLA (IV.2.16)

Valores de t_p y cargas asociadas, Q_p , en función de I. Concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	$\ln i$	t_p (seg)	$\ln t_p$	Q_p (mC)
0'090	-2'07	381	5'94	34'3
0'130	-1'70	243	5'49	31'6
0'180	-1'38	110	4'70	19'7
0'250	-1'05	101	4'62	25'3
0'350	-0'71	78'4	4'36	27'4
0'500	-0'36	63'0	4'14	31'5
0'700	-0'02	35'3	3'56	24'7
1'00	0'34	32'3	3'47	32'2
1'40	0'68	16'8	2'82	23'5
1'80	0'93	14'3	2'66	25'7
2'50	1'25	10'7	2'37	26'6
3'50	1'59	8'10	2'09	28'4
5'00	1'95	4'80	1'57	24'0
7'00	2'28	3'37	1'21	23'6
10'0	2'64	2'20	0'79	22'0
14'0	2'98	1'30	0'26	18'2
20'0	3'33	1'23	0'20	24'5

IV.2.2.3) CURVAS GALVANOSTATICAS CON AGITACION VIGOROSA DE LA DISOLUCION

Se han realizado algunas de las determinaciones experimentales de la sección IV.2.2.2, ésta vez con agitación vigorosa de la disolución. La dependencia con la agitación pone de manifiesto la existencia de posibles fenómenos difusivos. Se han estudiado en este caso, las concentraciones 0,05 y 1,00 M de ácido propanodioico.

Los resultados relativos al pretratamiento y potenciales estacionarios han sido expuestos en la sección IV.1, observándose que dichos potenciales estacionarios son ligeramente más positivos que los correspondientes a las determinaciones sin agitación del electrolito.

Se obtienen los siguientes resultados experimentales:

1º) Las curvas galvanostáticas presentan características iguales a las descritas para las disoluciones no agitadas. Dichas curvas se presentan en las figuras (IV.2.11,12), comparándose con las obtenidas sin agitación. Se encuentra igualmente la existencia de una meseta inicial, con máximo local a intensidades de corriente bajas; punto de inflexión a intensidades de corriente intermedias y tres tramos rectos equivalentes, X, Y y Z.

2º) Se definen igualmente un punto P, resultado de la intersección de las rectas Y y Z.

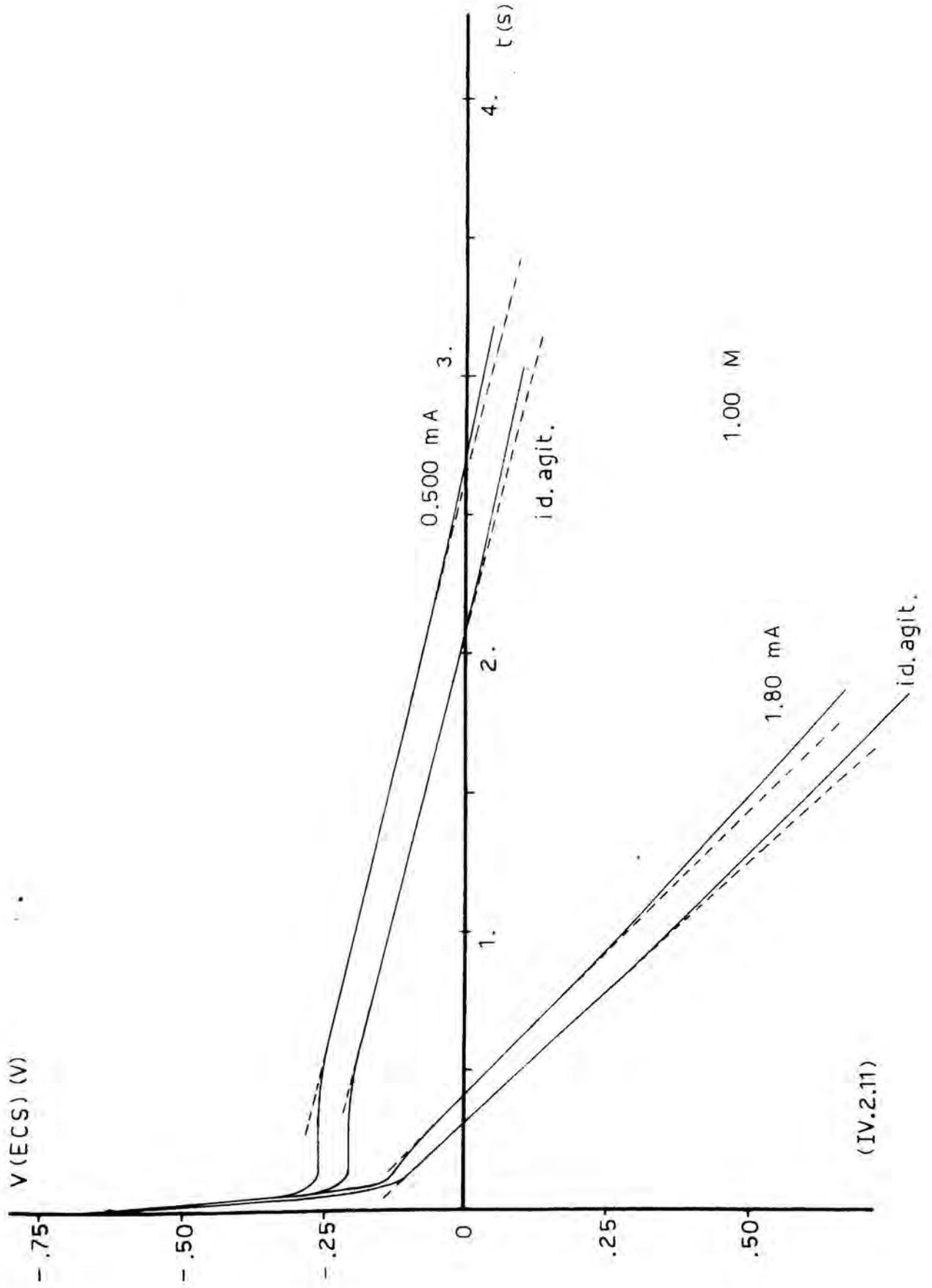
En las tablas (IV.2.17,18) se muestran los resultados de las pendientes galvanostáticas constantes para

FIGURA (IV.2.11)

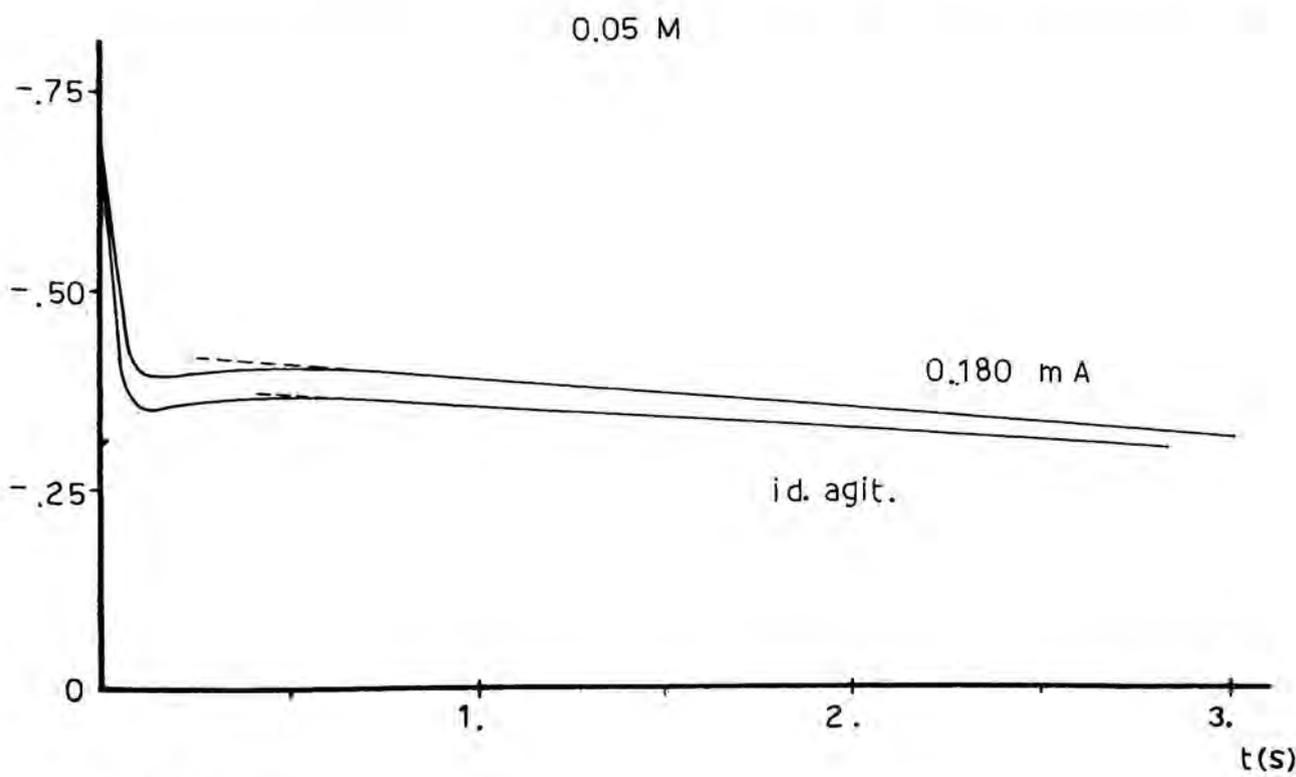
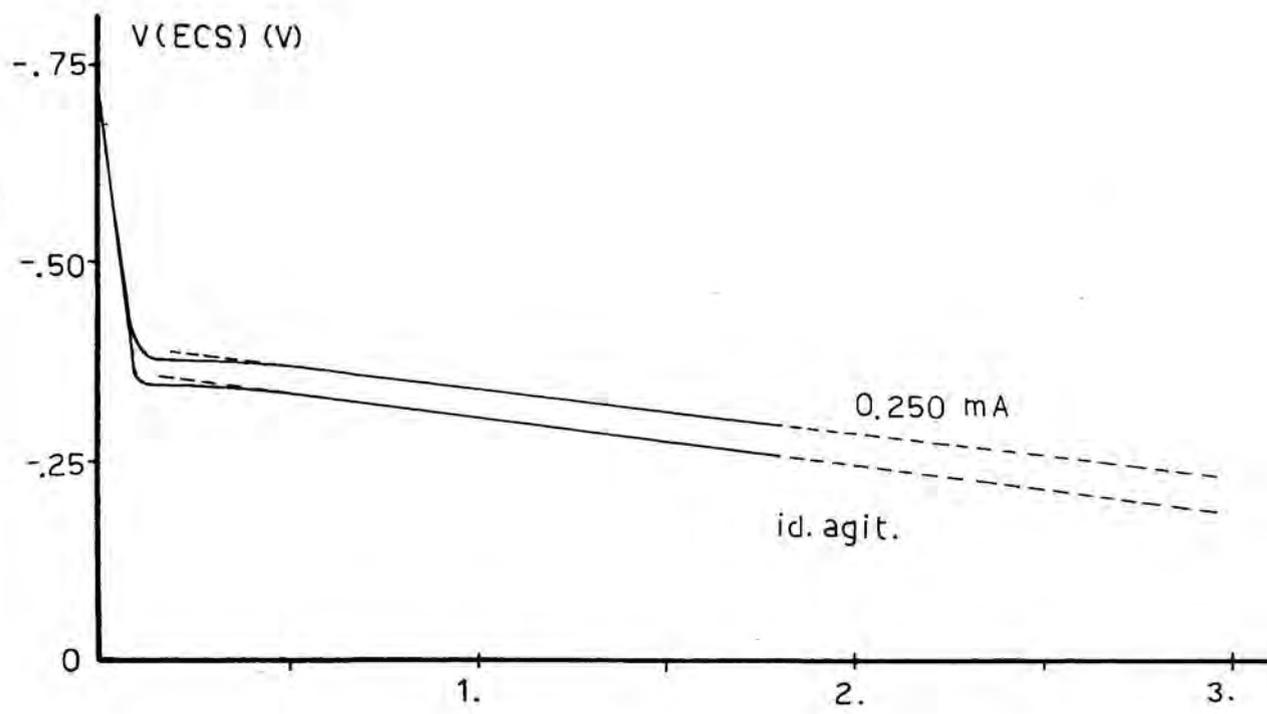
Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 1,00 M de ácido propanodioico. Influencia de la agitación.

FIGURA (IV.2.12)

Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 0,05 M de ácido propanodioico. Influencia de la agitación.



(IV.2.11)



(IV.2.12)

TABLA (IV.2.17)

Diferencia entre las pendientes galvanostáticas obtenidas con agitación vigorosa de la disolución, p'_x , p'_y y p'_z , y las halladas sin agitación, p_x , p_y y p_z . Concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	p_x (V/s)	p'_x (V/s)	p_y (V/s)	p'_y (V/s)	p_z (V/s)	p'_z (V/s)
0'180	$4'40 \cdot 10^{-2}$	$2'98 \cdot 10^{-2}$	$2'50 \cdot 10^{-2}$	$2'07 \cdot 10^{-2}$	$3'08 \cdot 10^{-2}$	$3'20 \cdot 10^{-2}$
0'250	$6'09 \cdot 10^{-2}$	$6'39 \cdot 10^{-2}$	$3'48 \cdot 10^{-2}$	-	$5'14 \cdot 10^{-2}$	$5'40 \cdot 10^{-2}$
0'500			$9'24 \cdot 10^{-2}$	$7'20 \cdot 10^{-2}$	$1'32 \cdot 10^{-1}$	$1'14 \cdot 10^{-1}$
1'00			$2'03 \cdot 10^{-1}$	$1'73 \cdot 10^{-1}$	$3'07 \cdot 10^{-1}$	$2'80 \cdot 10^{-1}$
1'80			$4'36 \cdot 10^{-1}$	$3'99 \cdot 10^{-1}$	-	$6'74 \cdot 10^{-1}$
3'50			$8'95 \cdot 10^{-1}$	$8'33 \cdot 10^{-1}$	$1'42$	$1'32$
7'00			$2'00$	$2'00$	$3'28$	$3'21$

TABLA (IV.2.18)

Diferencia entre las pendientes galvanostáticas obtenidas con agitación vigorosa de la disolución p'_x , p'_y y p'_z , y las halladas sin agitación, p_x , p_y y p_z . Concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	p_x (V/s)	p'_x (V/s)	p_y (V/s)	p'_y (V/s)	p_z (V/s)	p'_z (V/s)
0'130	$2'67 \cdot 10^{-2}$	$2'65 \cdot 10^{-2}$	$1'72 \cdot 10^{-2}$	$1'85 \cdot 10^{-2}$	$2'06 \cdot 10^{-2}$	$2'33 \cdot 10^{-2}$
0'250	$4'77 \cdot 10^{-2}$	$5'32 \cdot 10^{-2}$	$3'38 \cdot 10^{-2}$	$3'73 \cdot 10^{-2}$	$4'32 \cdot 10^{-2}$	$5'19 \cdot 10^{-2}$
0'500	$1'18 \cdot 10^{-1}$	$1'22 \cdot 10^{-1}$	$8'85 \cdot 10^{-2}$	$8'60 \cdot 10^{-2}$	$1'31 \cdot 10^{-1}$	$1'34 \cdot 10^{-1}$
1'00	$2'46 \cdot 10^{-1}$	$2'41 \cdot 10^{-1}$	$2'09 \cdot 10^{-1}$	$1'73 \cdot 10^{-1}$	$3'25 \cdot 10^{-1}$	$3'00 \cdot 10^{-1}$
1'80	$5'11 \cdot 10^{-1}$	$5'39 \cdot 10^{-1}$	$3'98 \cdot 10^{-1}$	$4'48 \cdot 10^{-1}$	$6'97 \cdot 10^{-1}$	$7'23 \cdot 10^{-1}$

disoluciones agitadas, en comparación con las obtenidas sin agitación del electrolito. Los resultados correspondientes a las disoluciones agitadas se indican mediante el superíndice prima "´".

Con la finalidad de determinar cómo vienen afectados los tiempos t_p , se realizarán igualmente las representaciones $\ln(t_p)$ vs. $\ln(I/s)$. Los resultados experimentales correspondientes se muestran en las tablas (IV.2.19,20), poniéndose dichas representaciones hasta la sección IV.2.4.2.

TABLA (IV.2.19)

Valores de t_p y cargas asociadas Q_p , en función de I , con agitación vigorosa de la disolución. Concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	$\ln i$	t_p (seg)	$\ln t_p$	Q_p (mC)
0'500	-0'36	69'0	4'23	34'5
1'00	0'34	36'8	3'60	36'7
1'80	0'93	19'5	2'97	35'1
3'50	1'59	9'75	2'28	34'2
7'00	2'28	4'25	1'45	29'7

TABLA (IV.2.20)

Valores de t_p y cargas asociadas Q_p , en función de I , con agitación vigorosa de la disolución. Concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	$\ln i$	t_p (seg)	$\ln t_p$	Q_p (mC)
0'130	-1'70	264	5'58	34'3
0'250	-1'05	113	4'72	28'1
0'500	-0'36	59'3	4'08	29'6
1'00	0'34	32'3	3'47	32'2
1'80	0'93	13'2	2'58	23'7

IV.2.3) DISOLUCIONES DE ACIDO BORICO Y BORAX A pH=6,30

IV.2.3.1) REPRESENTACIONES DE TAFEL

Con el fin de comparar los resultados correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico con los relativos a electrolitos que conducen a la formación de películas no porosas, se ha investigado el crecimiento de la película de óxido en disoluciones de ácido bórico y bórax a un pH en que el óxido es termodinámicamente estable.

Para ello, se ha estudiado una disolución acuosa de ácido bórico 0,50 M llevada a pH=6,30 con bórax. El pretratamiento del electrodo de trabajo es idéntico al expuesto para el ácido propanodioico, excepto en la duración de la polarización catódica a -2 V vs.ECS, que en este caso es de quince minutos (es decir, hasta el máximo catódico de intensidad). Se deja igualmente el electrodo en reposo durante tres minutos (sin paso de corriente ni agitación del electrolito). A continuación se aplica la densidad de corriente seleccionada y se registra la primera etapa del crecimiento galvanostático, es decir, hasta obtener un primer tramo recto. La extrapolación a tiempo cero de dicho primer tramo recto permitirá efectuar las representaciones de Tafel.

Las curvas experimentales obtenidas se representan en las figuras (IV.2.13,14), encontrándose que a intensidades de corriente bajas el aspecto general de las mismas es idéntico al descrito por Dignam y Ryan (20) en una investigación con borato en etilenglicol (anhidro).

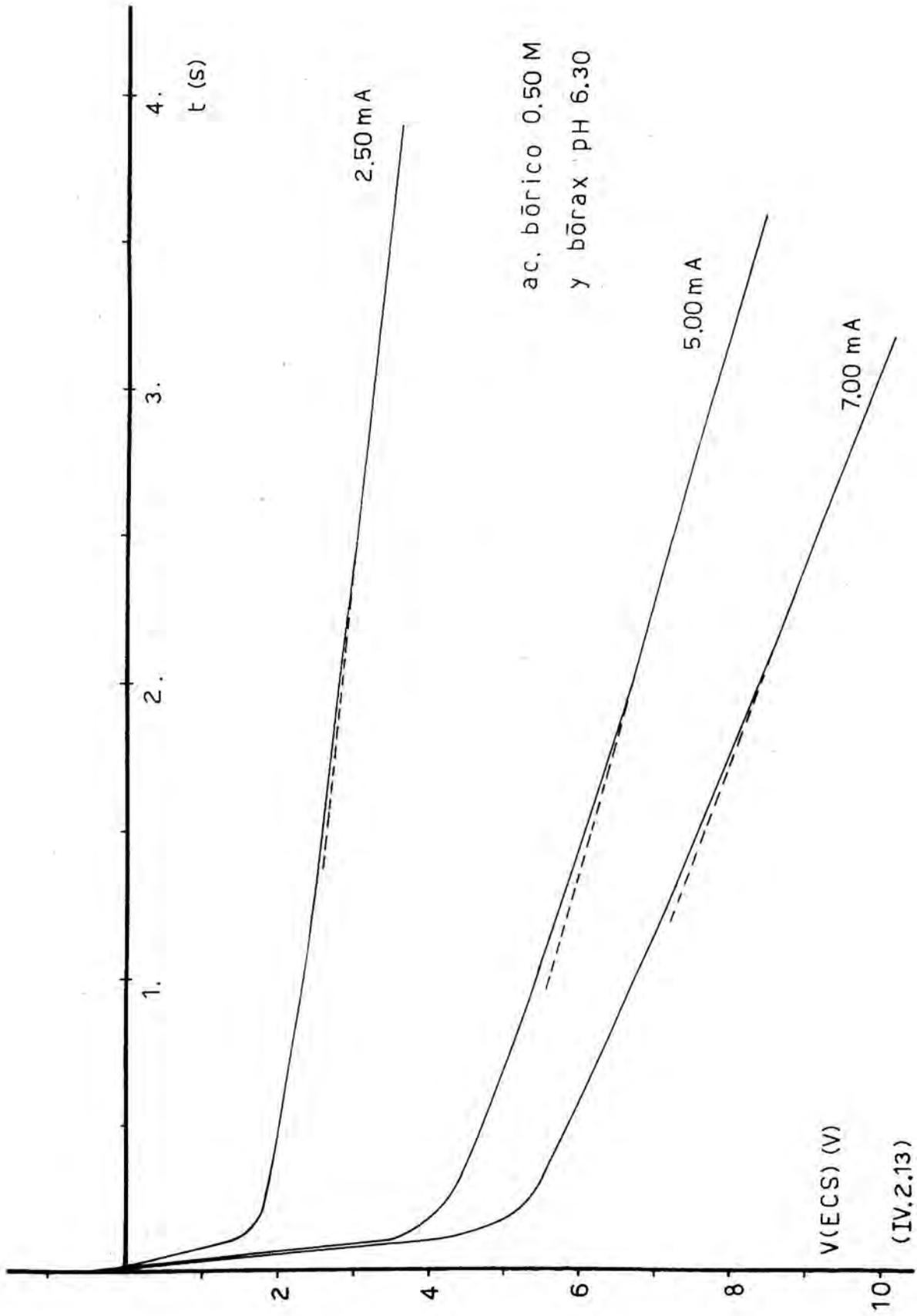
Los valores que resultan de la extrapolación a

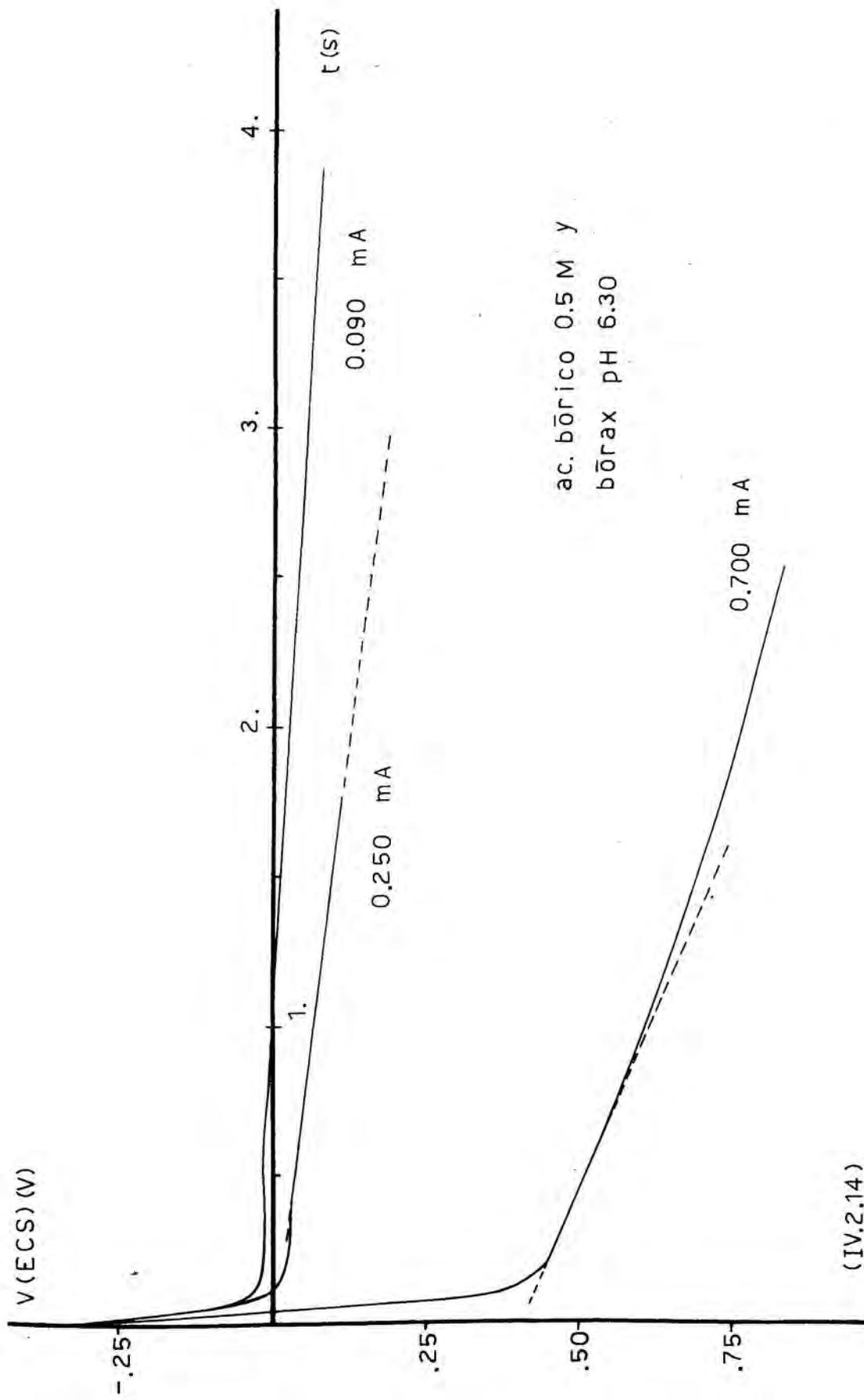
FIGURA (IV.2.13)

Curvas galvanostáticas correspondientes a la disolución 0,50 M de H_3BO_3 y bórax a pH = 6,30.

FIGURA (IV.2.14)

Curvas galvanostáticas experimentales correspondientes a la disolución 0,50 M de H_3BO_3 y bórax a pH = 6,30 y densidades de corriente bajas.





(IV.2.14)

tiempo cero de los primeros tramos rectos galvanostáticos, se muestran en la tabla (IV.2.21). La representación se realiza conjuntamente con las correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico en la sección IV.2.4.3.

TABLA (IV.2.21)

Potenciales de las representaciones de Tafel, respecto al ECS.
Disolución de ácido bórico 0'5 M llevada a pH 6'30 con bórax.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	V (mV)
0'090	0'126	-2'07	- 29
0'130	0'182	-1'70	- 19
0'180	0'253	-1'38	2
0'250	0'351	-1'05	44
0'350	0'491	-0'71	91
0'500	0'701	-0'35	279
0'700	0'982	-0'02	413
1'00	1'40	0'34	717
1'40	1'96	0'67	1224
1'80	2'53	0'93	1523
2'50	3'51	1'26	2037
3'50	4'91	1'59	3056
5'00	7'01	1'95	4478
7'00	9'82	2'28	5593
10'0	14'0	2'64	8433

IV.2.3.2) COEFICIENTE DE RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL ELECTRODO DE ALUMINIO

Para evaluar los parámetros cinéticos del proceso electroquímico que se estudia, es necesario conocer exactamente el valor de la superficie real del electrodo. Aunque la pendiente de Tafel no viene afectada por la misma, otros parámetros como la densidad de corriente de intercambio requieren su conocimiento exacto. Igualmente, los valores de los campos eléctricos en el seno de la película formada serán imprecisos en la medida en que la superficie real del electrodo difiera de su sección. En el presente apartado se desarrolla un método de medida de la rugosidad superficial del electrodo.

Los métodos normales de preparación de superficies planas conducen a un cierto grado de rugosidad, que puede cuantificarse mediante la relación entre la superficie real y la sección ($=s_r/s$), que se conoce como coeficiente de rugosidad σ . Dicho coeficiente es una medida de la eficacia del método empleado en la obtención de una superficie plana y representa un límite que no puede mejorarse por más que se pule el metal de la misma forma. Lewis y Plumb (96), determinan la superficie real de un electrodo de Al en función de la técnica de pulido, utilizando un método radioquímico. Trabajan con un electrodo plano con la finalidad de conocer la sección y por tanto el coeficiente de rugosidad. Los resultados se muestran en la tabla (IV.2.22).

Dado que el método de pulido empleado en el pre-

TABLA (IV.2.22)

Coefficiente de rugosidad superficial del electrodo en función del método de pulido.

<u>Preparación superficial</u>	<u>Coefficiente de rugosidad</u>
Plancha de Al 1100-H18	
Muela pulidora	3'1
Muela abrillantadora	1'07
Pasta de MgO	1'37
MgO y 30 V (potenciostático)	1'35
MgO y 60 V	1'13
MgO y 90 V	1'04
MgO y 120 V	1'00
MgO y 150 V	0'98
MgO y pulido electroquímico	1'26
Al 99'998 %	
MgO	1'28
MgO y pulido electroquímico	1'17

sente trabajo no se ajusta a ninguno de los estudiados por Lewis y Plumb, se considera necesario evaluar el coeficiente de rugosidad propio.

De la tabla (IV.2.22) se deduce que al aumentar el grosor de la película de óxido, el coeficiente de rugosidad del metal disminuye. Por lo tanto, cabe esperar que en el curso del anodizado galvanostático tenga lugar un cambio en la superficie real del electrodo, el cual implicará una variación en la densidad de corriente. Sin embargo, es posible calcular dicho coeficiente teniendo en cuenta el intervalo de potenciales en el que se han trazado las pendientes galvanostáticas.

El método que se propone es utilizar los resultados de la bibliografía para películas no porosas gruesas y compararlos con los que se obtienen utilizando igual electrolito mediante el electrodo pulido según nuestra técnica, en la zona de potenciales en que se trazan las pendientes galvanostáticas. Para ello utilizaremos una disolución acuosa saturada de H_3BO_3 y bórax a $pH = 6,30$ (la solubilidad del ácido bórico en agua a $20^\circ C$ es de $6,35$ g en 100 cm^3). El pretratamiento del electrodo de trabajo es idéntico al realizado cuando se trabaja con ácido propanoico excepto en la duración de la polarización catódica a -2 V vs.ECS, que en este caso es de quince minutos (hasta máximo de corriente catódica). Los resultados dados por Dunn (92) para la ecuación de conductividad iónica $i = A \exp(BE)$ y una disolución de ácido bórico al 30% en etilenglicol (1,2 - etanodiol), son:

$$B = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$$

$$A = \exp(-37,79) \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

los cuales son valores confirmados en la bibliografía (28). La disolución de ácido bórico al 30% en etilenglicol permite obtener óxido con un 100% de rendimiento, dentro del error experimental (29).

Por otra parte, Konno y colaboradores (41) hallan que la cantidad de Al disuelto en el anodizado en disolución acuosa de H_3BO_3 0,5 M y bórax 0,05 M (pH=7,4), es menor del 1% y que solamente la parte exterior de la película de óxido se halla débilmente hidratada.

A partir de estos datos puede suponerse que:

1) Las películas de óxido obtenidas en disoluciones acuosas de ácido bórico y bórax a pH en los que el óxido es estable, son básicamente iguales a las de borato en etilenglicol.

2) Los parámetros A y B de la ecuación de conductividad iónica son iguales en ambos casos.

Se han estudiado las intensidades de corriente de 0,180, 0,350, 0,500 y 1,40 mA, repitiendo cada experiencia tres o cuatro veces.

Se han obtenido los siguientes resultados:

a) Variaciones iniciales de la pendiente galvanostática en el intervalo de potenciales inferior a 10-15 V, aunque mucho menos acusadas que para las disoluciones

de ácido propanodioico.

b) Tramos rectos en la zona de potenciales en que se han encontrado las pendientes galvanostáticas constantes Z con el ácido propanodioico. Se ha registrado tramo recto desde los 10-15 V vs.ECS hasta el punto en que se finaliza la experiencia, o sea más de 70 V. Ello permite suponer que el coeficiente de rugosidad superficial del electrodo se mantiene constante en dicho intervalo.

Para hallar el coeficiente de rugosidad del electrodo en la zona de potenciales correspondiente al tramo Z , se realizan los cálculos siguientes.

Según la ecuación (IV.2.71):

$$dV/dt = (M/nF\delta) E_i$$

Por otra parte;

$$E = (\ln i - \ln A)/B \quad (\text{IV.2.72})$$

De las rectas experimentales obtenidas con la disolución de ácido bórico y bórax a pH=6,30, se halla dV/dt . Adoptando el valor de $\delta=3,17 \text{ g.cm}^{-3}$ para la densidad de la película (28), se calcula el producto E_i experimental, que denominaremos $(E_i)_{\text{exp}}$.

Se debe satisfacer la siguiente igualdad:

$$(E_i)_{\text{exp}} = i (\ln i - \ln A) / B \quad (\text{IV.2.94})$$

con $A = \exp(-37,79) \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $B = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$.

Del cálculo iterativo de

$$i(\ln i - \ln A)/B - (Ei)_{\text{exp}} = 0 \quad (\text{IV.2.95})$$

se obtiene la densidad de corriente real, i . Por lo tanto, la superficie real del electrodo será $s_r = I/i$ y el coeficiente de rugosidad, $\sigma = s_r/s$, en donde s es la sección del electrodo de trabajo. Los resultados se muestran en la tabla (IV.2.23).

Se obtiene un valor promedio de $s_r = 0,910 \text{ cm}^2$ y $\sigma = 1,27$. Dado que las pendientes galvanostáticas Z se calculan para el intervalo entre 30 y 60 V, los resultados son coherentes con los obtenidos por Lewis y Plumb.

Utilizando el método iterativo anterior, se ha calculado el coeficiente de rugosidad del electrodo utilizado por Konno y colaboradores (41), de una pureza del 99,99%, cuyo pretratamiento consiste en un pulido electroquímico. Al aplicar la intensidad de corriente de 1 mA a un electrodo de 1 cm^2 de sección, se alcanza el potencial de 50 V en 1,8 minutos. El resultado es un coeficiente de rugosidad de 1,09, siendo coherente con los de Lewis y Plumb.

TABLA (IV.2.23)

Cálculo del coeficiente de rugosidad superficial del electrodo en la etapa Z de las curvas galvanostáticas.

I (mA)	$dV/dt(V/s)$	$(Ei)_{exp}$	$i_r (mA/cm^2)$	$S_r (cm^2)$	$\sigma = S_r / S_g$	E (MV/cm)
0'180	$9'23 \cdot 10^{-2}$	$1'677 \cdot 10^6$	0'199	0'903	1'27	8'41
0'350	$1'72 \cdot 10^{-1}$	$3'106 \cdot 10^6$	0'363	0'964	1'35	8'55
0'500	$2'60 \cdot 10^{-1}$	$4'700 \cdot 10^6$	0'543	0'920	1'29	8'65
1'40	$8'28 \cdot 10^{-1}$	$1'492 \cdot 10^7$	1'67	0'836	1'17	8'91

Promedio de los resultados 1'27

IV.2.4) DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las curvas galvanostáticas obtenidas para la oxidación anódica del aluminio en ácido propanodioico presentan las siguientes características generales:

a) para intensidades de corriente comprendidas entre 0,090 y 0,500 mA, una meseta inicial, con un máximo local que, al aumentar la intensidad de corriente dentro del intervalo indicado, evoluciona para dar un punto de in flexión.

b) un tramo intermedio de forma sigmoidal con pen diente positiva.

c) un tramo final en el que se encuentra un de-
crecimiento de la pendiente hasta alcanzar una zona quasi-
estacionaria.

En la presente sección se discutirán los procesos posibles durante la oxidación anódica del Al en disolución acuosa de ácido propanodioico, teniendo en cuenta los resultados experimentales y apoyados en parte en la bibliografía del anodizado del aluminio y en las propiedades químicas del metal y del óxido.

IV.2.4.1) CAMPOS ELECTRICOS

La interpretación del tramo sigmoidal de las cur-

vas galvanostáticas requiere el análisis de las etapas X, Y y Z descritas anteriormente. A partir de las pendientes que se muestran en las tablas (IV.2.9, 10, 11 y 12) se han calculado los campos eléctricos correspondientes a dichas etapas. La magnitud de los mismos indicará si la oxidación anódica se verifica con la creación de una fase pasivante o bien se obtienen directamente especies solubles.

El campo eléctrico en el seno de la película formada sobre el electrodo de aluminio pueden calcularse substituyendo en la expresión

$$E = \frac{n F \rho}{M} \frac{dV}{dt} \frac{1}{i} \quad (\text{IV.2.71})$$

los valores de las magnitudes que figuran en ella por los datos experimentales correspondientes. Para ello se considera, de acuerdo con la bibliografía (14, 41) que la densidad de la película de óxido es de 3 g.cm^{-3} , que el electrodo presenta un coeficiente de rugosidad igual a la unidad y que el único producto de la oxidación anódica es óxido de Al. Las hipótesis relativas a la rugosidad del electrodo y al rendimiento en la obtención del Al_2O_3 son cuestionables y por tanto, se discutirán más adelante, cuando se disponga de elementos de juicio complementarios.

En las tablas (IV.2.24, 25, 26 y 27) se recogen los valores calculados para las rectas X, Y y Z (con unos campos E_X , E_Y y E_Z , respectivamente), en el caso de disoluciones no agitadas.

Con la finalidad de observar la dependencia de dichos campos con la agitación, se realizan las tablas

TABLA (IV.2.24)

Campos eléctricos E_x , E_y y E_z , correspondientes a la concentración 0'05 M de ácido propanodioico, suponiendo un coeficiente de rugosidad del electrodo igual a la unidad.

I (mA)	i (mA/cm ²)	E_x (MV/cm)	E_y (MV/cm)	E_z (MV/cm)
0'090	0'126	2'15	-	1'35
0'130	0'182	2'71	-	1'56
0'180	0'253	2'97	1'68	2'07
0'250	0'351	2'96	1'69	2'49
0'350	0'491	3'49	1'52	2'75
0'500	0'701	3'63	2'24	3'21
0'700	0'982	3'66	2'41	3'42
1'00	1'40	3'84	2'47	3'73
1'40	1'96		3'14	-
1'80	2'53		2'94	-
2'50	3'51		3'06	4'62
3'50	4'91		3'10	4'93
5'00	7'01		3'08	5'22
7'00	9'82		3'47	5'69
10'0	14'0		3'59	5'83
14'0	19'6		4'05	6'09
20'0	28'1		3'79	5'98
28'0	39'3			6'20
40'0	56'1			6'46
50'0	70'1			6'34
70'0	98'2			6'60
100'0	140'3			6'95

TABLA (IV.2.25)

Campos eléctricos E_x , E_y y E_z , correspondientes a la concentración 0'10 M de ácido propanodioico, suponiendo un coeficiente de rugosidad del electrodo igual a la unidad.

I (mA)	i (mA/cm ²)	E_x (MV/cm)	E_y (MV/cm)	E_z (MV/cm)
0'090	0'126	2'66	-	1'54
0'130	0'182	2'32	1'48	1'96
0'180	0'253	2'71	1'84	2'24
0'250	0'351	2'74	1'86	2'66
0'350	0'491	3'23	2'34	3'01
0'500	0'701	2'94	2'17	3'16
0'700	0'982	2'59	2'03	3'45
1'00	1'40	3'30	2'44	3'88
1'40	1'96	3'53	2'79	4'72
1'80	2'53	3'59	2'85	4'78
2'50	3'51		2'32	4'91
3'50	4'91		3'25	5'14
5'00	7'01		2'78	5'22
7'00	9'82		2'92	5'59
10'0	14'0		3'37	6'00
14'0	19'6		4'13	6'65
20'0	28'1		3'78	6'68

TABLA (IV.2.26)

Campos eléctricos E_x , E_y y E_z , correspondientes a la concentración 0'50 M de ácido propanodioico, suponiendo un coeficiente de rugosidad del electrodo igual a la unidad.

I (mA)	i (mA/cm ²)	E_x (MV/cm)	E_y (MV/cm)	E_z (MV/cm)
0'090	0'126	2'41	-	1'59
0'130	0'182	2'44	-	1'83
0'180	0'253	2'71	-	2'09
0'250	0'351	2'58	-	2'46
0'350	0'491	2'55	1'85	2'47
0'500	0'701	2'69	2'45	3'13
0'700	0'982	2'73	2'03	3'23
1'00	1'40	3'21	2'34	3'70
1'40	1'96	3'30	2'60	4'41
1'80	2'53	3'62	2'78	4'72
2'50	3'51	3'39	2'58	4'65
3'50	4'91		2'81	5'24
5'00	7'01		3'47	5'54
7'00	9'82		3'08	5'86
10'0	14'0		3'22	5'99
14'0	19'6		3'26	5'94
20'0	28'1		3'74	7'11

TABLA (IV.2.27)

Campos eléctricos E_x , E_y y E_z , correspondientes a la concentración 1'00 M de ácido propanodioico, suponiendo un coeficiente de rugosidad del electrodo igual a la unidad.

I (mA)	i (mA/cm ²)	E_x (MV/cm)	E_y (MV/cm)	E_z (MV/cm)
0'090	0'126	-	1'45	1'63
0'130	0'182	2'50	1'61	1'93
0'180	0'253	2'41	1'84	1'99
0'250	0'351	2'32	1'65	2'10
0'350	0'491	2'40	1'99	2'62
0'500	0'701	2'86	2'15	3'18
0'700	0'982	3'08	2'40	3'64
1'00	1'40	2'99	2'54	3'95
1'40	1'96	3'60	2'59	4'30
1'80	2'53	3'44	2'69	4'70
2'50	3'51	3'41	2'67	4'76
3'50	4'91		2'98	5'14
5'00	7'01		3'79	5'76
7'00	9'82		3'61	5'95
10'0	14'0		2'62	5'94
14'0	19'6		4'33	6'57
20'0	28'1		3'86	6'80
28'0	39'3			7'03
40'0	56'1			7'10
50'0	70'1			7'75
70'0	98'2			8'01
100'0	140'3			7'92

(IV.2.28 y 29), en donde se comparan los campos eléctricos obtenidos en condiciones de agitación vigorosa de la disolución, con los calculados en ausencia de convección mecánica. Los resultados tabulados corresponden a las concentraciones 0,05 M y 1,00 M de ácido propanodioico, indicándose con el superíndice prima los campos calculados para las disoluciones agitadas.

Los valores de E que se obtienen para cada uno de los tramos X, Y y Z son mayores de 10^6 V.cm⁻¹. Este orden de magnitud del campo eléctrico sugiere que en estas zonas tiene lugar la formación de una película pasivante, compacta y adherente (6,7,18,19).

Si en la ecuación (IV.2.71) se sustituye i por I/σs, siendo I la intensidad de corriente suministrada por el galvanostato, resulta:

$$E = \frac{nF\beta}{M} \frac{dV}{dt} \frac{\sigma s}{I} \quad (\text{IV.2.96})$$

La ecuación (IV.2.96) muestra que E depende del coeficiente de rugosidad (σ). Los valores de E que figuran en las tablas (IV.2.24, 25, 26 y 27), se han calculado suponiendo σ=1. Dado que I es constante en cada determinación galvanostática y que σ ha de ser necesariamente mayor que la unidad (en caso de que sea distinta de 1), los campos eléctricos reales deberán ser mayores que los calculados (aunque del mismo orden de magnitud). Por lo tanto se puede asegurar que en las etapas X, Y y Z se forma una película de óxido de aluminio pasivante, compacta y adherente.

TABLA (IV.2.28)

Diferencia entre los campos eléctricos obtenidos con agitación vigorosa de la disolución, E'_x , E'_y y E'_z , y los hallados sin agitación, E_x , E_y y E_z , considerando un coeficiente de rugosidad del electrodo igual a la unidad. Concentración 0'05 M de ácido propanodioico.

I (mA)	E'_x (MV/cm)	E'_y (MV/cm)	E'_z (MV/cm)	E_x (MV/cm)	E_y (MV/cm)	E_z (MV/cm)	E'_x (MV/cm)	E'_y (MV/cm)	E'_z (MV/cm)
0'180	2'97	2'02	1'68	1'40	2'07	2'16			
0'250	2'96	3'10	1'69	-	2'49	2'62			
0'500			2'24	1'75	3'21	2'76			
1'00			2'47	2'11	3'73	3'41			
1'80			2'94	2'69	-	4'54			
3'50			3'10	2'90	4'93	4'59			
7'00			3'47	3'47	5'69	5'57			

TABLA (IV.2.29)

Diferencia entre los campos eléctricos obtenidos con agitación vigorosa de la disolución, E'_x , E'_y y E'_z , y los hallados sin agitación, E_x , E_y y E_z , considerando un coeficiente de rugosidad superficial del electrodo igual a la unidad. Concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	E_x (MV/cm)	E'_x (MV/cm)	E_y (MV/cm)	E'_y (MV/cm)	E_z (MV/cm)	E'_z (MV/cm)
0'130	2'50	2'48	1'61	1'73	1'93	2'18
0'250	2'32	2'58	1'65	1'81	2'10	2'53
0'500	2'86	2'97	2'15	2'09	3'18	3'26
1'00	2'99	2'92	2'54	2'10	3'95	3'64
1'80	3'44	3'63	2'69	3'03	4'70	4'87

Es presumible que durante el anodizado, en el que la película se hace paulatinamente más gruesa, el coeficiente de rugosidad superficial del electrodo varíe. Esta suposición halla gran soporte en los resultados de las investigaciones de Lewis y Plumb (96). Ello implica una variación de la densidad de corriente en el curso de la oxidación galvanostática. Sin embargo, los tramos rectos encontrados deben corresponder a crecimiento de película en condiciones de igualdad de rugosidad superficial. Esta afirmación se apoya en que los tramos rectos X e Y son de corta duración y el tramo más largo, Z, se determina para una región en que la variación de la rugosidad del electrodo es poco probable a juzgar por los resultados obtenidos con las disoluciones de ácido bórico y bórax a pH neutro.

El coeficiente de rugosidad calculado para la zona Z resultó ser $\sigma = 1,27$. A partir de este valor, se han recalculado los campos eléctricos correspondientes, E_z , suponiendo un rendimiento del 100% en la producción de óxido. Los valores obtenidos se muestran en las tablas (IV. 2.30, 31, 32 y 33). Estrictamente, i es la densidad de corriente total aplicada mediante el galvanostato.

De los valores tabulados de E frente a $\ln(i)$ se obtienen las gráficas de las figuras (IV.2.15 y 16), en la que se compara la relación E vs. $\ln(i)$ obtenidos en el presente trabajo con la relación E vs. $\ln(i)$ correspondiente a una disolución de borato amónico al 30% (en peso) en etilenglicol (medio anhidro), indicada por I. Para este último electrolito se forma óxido con un 100% de rendimiento. En dichas figuras (IV.2.15 y 16) se incluye también la re-

TABLA (IV.2.30)

Pendientes galvanostáticas p_z y campos eléctricos correspondientes, E_z , para la concentración 0'05 M de ácido propano-dioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	p_z (V/s)	E_z (MV/cm)
0'090	0'099	-2'31	$9'96 \cdot 10^{-3}$	1'72
0'130	0'143	-1'95	$1'67 \cdot 10^{-2}$	1'98
0'180	0'198	-1'62	$3'08 \cdot 10^{-2}$	2'63
0'250	0'275	-1'29	$5'14 \cdot 10^{-2}$	3'16
0'350	0'385	-0'96	$7'94 \cdot 10^{-2}$	3'49
0'500	0'550	-0'60	$1'32 \cdot 10^{-1}$	4'08
0'700	0'769	-0'26	$1'97 \cdot 10^{-1}$	4'34
1'00	1'10	0'09	$3'07 \cdot 10^{-1}$	4'74
2'50	2'75	1'01	$9'50 \cdot 10^{-1}$	5'87
3'50	3'85	1'35	1'42	6'26
5'00	5'50	1'70	2'15	6'63
7'00	7'69	2'04	3'28	7'23
10'0	11'0	2'40	4'80	7'40
14'0	15'4	2'73	7'02	7'73
20'0	22'0	3'09	9'84	7'60
28'0	30'8	3'43	14'29	7'87
40'0	44'0	3'78	21'28	8'20
50'0	55'0	4'01	26'10	8'05
70'0	76'9	4'34	38'04	8'38
100'0	110'0	4'70	57'20	8'83

TABLA (IV.2.31)

Pendientes galvanostáticas p_z y campos eléctricos correspondientes, E_z , para la concentración 0'10 M de ácido propanoico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	p_z (V/s)	E_z (MV/cm)
0'090	0'099	-2'31	$1'14 \cdot 10^{-2}$	1'96
0'130	0'143	-1'95	$2'09 \cdot 10^{-2}$	2'49
0'180	0'198	-1'62	$3'33 \cdot 10^{-2}$	2'85
0'250	0'275	-1'29	$5'48 \cdot 10^{-2}$	3'38
0'350	0'385	-0'96	$8'68 \cdot 10^{-2}$	3'82
0'500	0'550	-0'60	$1'30 \cdot 10^{-1}$	4'01
0'700	0'769	-0'26	$1'99 \cdot 10^{-1}$	4'38
1'00	1'10	0'09	$3'20 \cdot 10^{-1}$	4'93
1'40	1'54	0'43	$5'44 \cdot 10^{-1}$	5'99
1'80	1'98	0'68	$7'08 \cdot 10^{-1}$	6'07
2'50	2'75	1'01	1'01	6'24
3'50	3'85	1'35	1'48	6'53
5'00	5'50	1'70	2'15	6'63
7'00	7'69	2'04	3'22	7'10
10'0	11'0	2'40	4'94	7'62
14'0	15'4	2'73	7'67	8'45
20'0	22'0	3'09	11'00	8'48

TABLA (IV.2.32)

Pendientes galvanostáticas p_z y campos eléctricos correspondientes, E_z , para la concentración 0'50 M de ácido propanoico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	$\ln i$	p_z (V/s)	E_z (MV/cm)
0'090	0'099	-2'31	$1'17 \cdot 10^{-2}$	2'02
0'130	0'143	-1'95	$1'95 \cdot 10^{-2}$	2'32
0'180	0'198	-1'62	$3'10 \cdot 10^{-2}$	2'65
0'250	0'275	-1'29	$5'06 \cdot 10^{-2}$	3'12
0'350	0'385	-0'96	$7'11 \cdot 10^{-2}$	3'14
0'500	0'550	-0'60	$1'29 \cdot 10^{-1}$	3'98
0'700	0'769	-0'26	$1'86 \cdot 10^{-1}$	4'10
1'00	1'10	0'09	$3'05 \cdot 10^{-1}$	4'70
1'40	1'54	0'43	$5'08 \cdot 10^{-1}$	5'60
1'80	1'98	0'68	$6'99 \cdot 10^{-1}$	5'99
2'50	2'75	1'01	$9'57 \cdot 10^{-1}$	5'91
3'50	3'85	1'35	1'51	6'66
5'00	5'50	1'70	2'28	7'04
7'00	7'69	2'04	3'38	7'44
10'0	11'0	2'40	4'93	7'61
14'0	15'4	2'73	6'85	7'54
20'0	22'0	3'09	11'70	9'03

TABLA (IV.2.33)

Pendientes galvanostáticas p_z y campos eléctricos E_z correspondientes, para la concentración 1'00 M de ácido propanodioico.

I (mA)	i (mA/cm ²)	ln i	p_z (V/s)	E_z (MV/cm)
0'090	0'099	-2'31	$1'21 \cdot 10^{-2}$	2'07
0'130	0'143	-1'95	$2'06 \cdot 10^{-2}$	2'45
0'180	0'198	-1'62	$2'96 \cdot 10^{-2}$	2'53
0'250	0'275	-1'29	$4'32 \cdot 10^{-2}$	2'67
0'350	0'385	-0'96	$7'56 \cdot 10^{-2}$	3'33
0'500	0'550	-0'60	$1'31 \cdot 10^{-1}$	4'04
0'700	0'769	-0'26	$2'10 \cdot 10^{-1}$	4'62
1'00	1'10	0'09	$3'25 \cdot 10^{-1}$	5'02
1'40	1'54	0'43	$4'96 \cdot 10^{-1}$	5'46
1'80	1'98	0'68	$6'97 \cdot 10^{-1}$	5'97
2'50	2'75	1'01	$9'80 \cdot 10^{-1}$	6'05
3'50	3'85	1'35	1'48	6'53
5'00	5'50	1'70	2'37	7'32
7'00	7'69	2'04	3'43	7'56
10'0	11'0	2'40	4'89	7'54
14'0	15'4	2'73	7'58	8'34
20'0	22'0	3'09	11'20	8'64
28'0	30'8	3'43	16'20	8'93
40'0	44'0	3'78	23'39	9'02
50'0	55'0	4'01	31'89	9'84
70'0	76'9	4'34	46'17	10'20
100'0	110'0	4'70	65'24	10'06

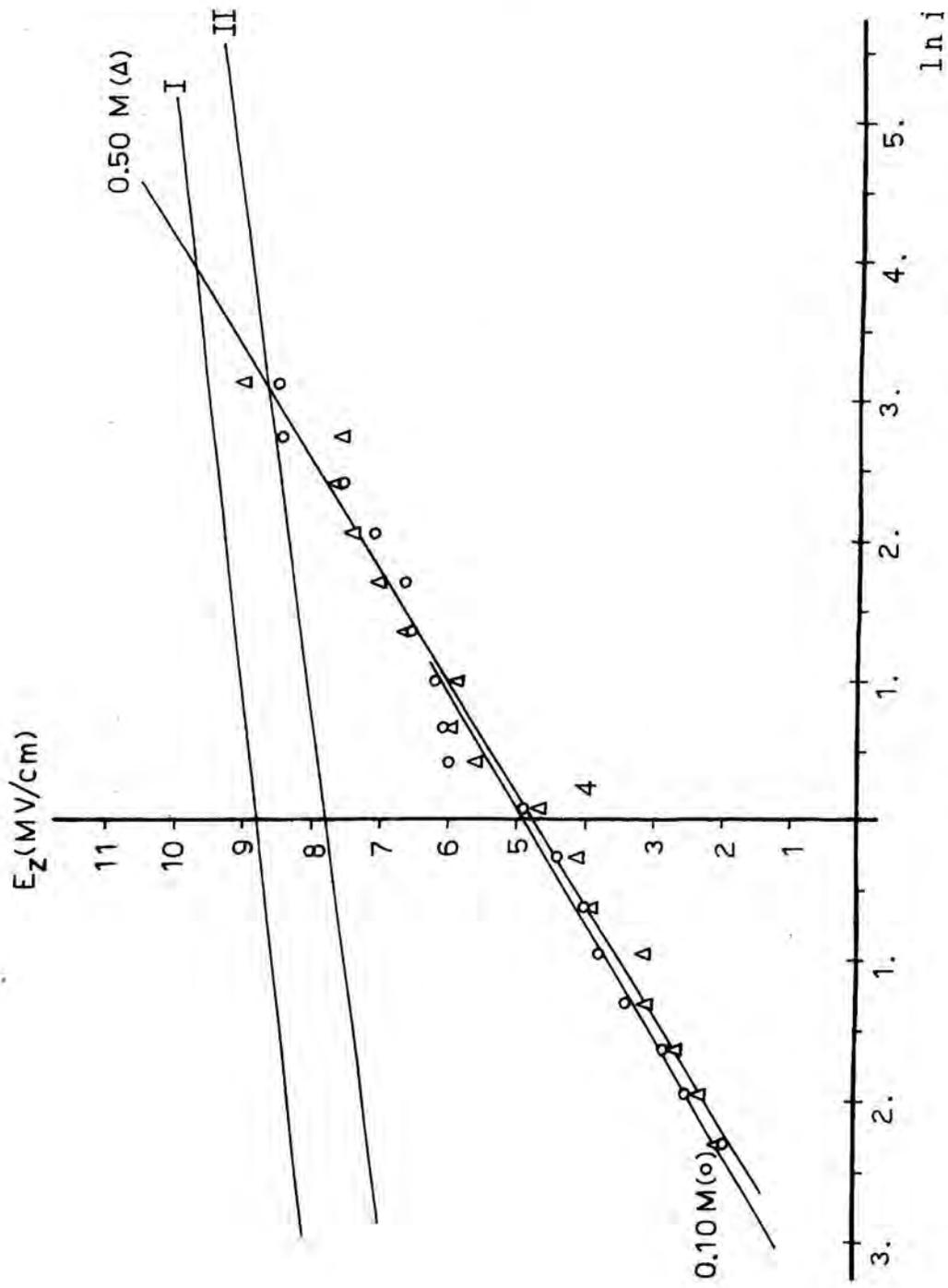
FIGURA (IV.2.15)

Representación E_z vs. $\ln(i)$ para la etapa Z de la figura (IV.2.10), siendo E_z el campo eléctrico calculado suponiendo un 100% de rendimiento en la formación de óxido e i la densidad de corriente aplicada ($\sigma=1,27$). Concentraciones 0,10 y 0,50 M de ácido propanodioico.

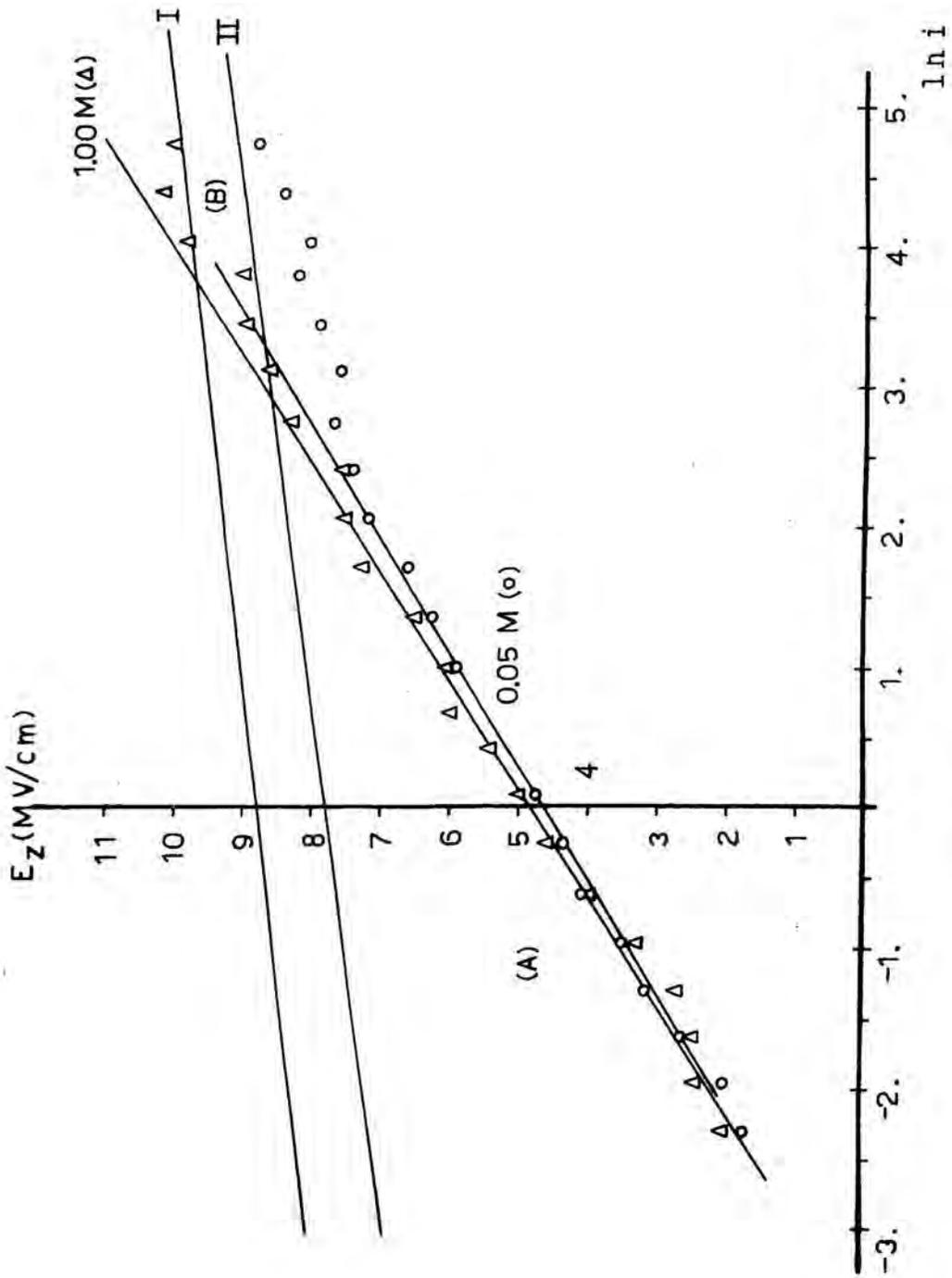
FIGURA (IV.2.16)

Representación análoga a la de la figura anterior, para las concentraciones 0,05 y 1,00 M de ácido propanodioico.

Las representaciones I y II de las figuras (IV.2.15 y 16) corresponden a la oxidación anódica del aluminio en disolución de pentaborato amónico en etilenglicol y en disolución acuosa de tartrato amónico, respectivamente.



(IV.2.15)



(IV.2.16)

presentación E vs. $\ln(i)$ para una disolución acuosa de tartrato amónico al 3% (II), habiéndose corregido i en este último caso para un rendimiento del 80% en la formación de óxido (14).

Las representaciones correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico de las figuras (IV.2.15 y 16), presentan un comportamiento característico muy parecido al que se obtiene en disoluciones acuosas de ácido fosfórico (14). Para densidades de corriente comprendidas en el intervalo de 0,099 a 15,4 mA.cm⁻², la curva experimental es linealizable. En esta zona (A), se encuentra una notable diferencia entre las pendientes asociadas a la formación de películas no porosas (caso de las obtenidas en disolución de borato en etilenglicol (I) y de tartrato amónico en medio acuoso (II)) y las que se forman en disoluciones acuosas de ácido propanodioico, que, como ya se ha indicado, presentan las características de las porosas. Por encima de 22,0 mA.cm⁻², para las disoluciones de ácido propanodioico, las representaciones de E vs. $\ln(i)$ tienden a coincidir con las de las películas no porosas (B).

Una característica importante que se encuentra en la figura (IV.2.16) es que, para las películas anódicas en ácido propanodioico, la pendiente de la representación E vs. $\ln(i)$ presenta una disminución a densidades de corriente altas, dando lugar a otro tramo linealizable por encima de 22,0 mA.cm⁻² (tramo B). Para las películas no porosas, siempre que se han efectuado medidas muy precisas (7, 14, 18, 19), se ha detectado una desviación gradual de la linealidad en las representaciones de E frente a $\ln(i)$. Sin embargo, entre ambos tipos de películas existe la gran di

ferencia de que mientras que para las películas porosas la curvatura es convexa (figura (IV.2.16)), para las no porosas es cóncava. Por otra parte, en el primer caso la curvatura es evidente, mientras que en el segundo se necesitan determinaciones muy precisas para ponerla de manifiesto.

A partir de las representaciones de la figuras (IV.2.15 y 16) se determinan los parámetros de la expresión exponencial $i = A \exp(BE)$ (considerándose, como se ha indicado previamente, un 100% de rendimiento en la formación de óxido de aluminio y habiendo corregido i por el factor de rugosidad de 1,27). Los resultados se muestran en la tabla (IV.2.34), en donde se acompañan los datos correspondientes a las curvas I y II de las figuras (IV.2.15 y 16).

Según los resultados de la tabla (IV.2.34), los parámetros A y B de la ecuación de conductividad iónica a campos altos para la región (A) de las figuras (IV.2.15 y 16) son independientes de la concentración de ácido propanodioico dentro del error experimental. Los valores de B para la región (A) contrastan con los obtenidos para la región (B). En el caso de la disolución 1,00 M de ácido propanodioico, $B = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm.V}^{-1}$ ($A = 5,60 \cdot 10^{-13} \text{ mA.cm}^{-2}$) y en el de la 0,05 M, $B = 1,78 \cdot 10^{-6} \text{ cm.V}^{-1}$. Estos últimos valores ratifican la concordancia de las representaciones de E frente a $\ln(i)$ a densidades de corriente altas, para películas porosas y no porosas.

La diferencia de pendientes entre las regiones (A) y (B) puede atribuirse a que el mecanismo de la conducción iónica tiene lugar con etapas determinantes distintas (obedeciendo posiblemente a un cambio estructural). Los resultados de Siejka y Ortega (56) parecen indicar que el cre

TABLA (IV.2.34)

Parámetros de la expresión $i = A \exp(BE)$ para la etapa Z de las disoluciones de ácido propanodioico, asumiendo $\alpha = 1.27$ y un 100% de rendimiento en la formación de óxido anódico.

I) disolución acuosa de tartrato(14). II) disolución de pentaborato amónico en etilenglicol (30% en peso) (92).

C(M)	A(mA/cm ²)	B(cm/V)	r
0.05	$2.31 \cdot 10^{-2}$	$8.15 \cdot 10^{-7}$	0.998
0.10	$1.76 \cdot 10^{-2}$	$8.28 \cdot 10^{-7}$	0.994
0.50	$2.32 \cdot 10^{-2}$	$7.91 \cdot 10^{-7}$	0.991
1.00	$2.41 \cdot 10^{-2}$	$7.69 \cdot 10^{-7}$	0.993
I	$1.24 \cdot 10^{-12}$	$3.53 \cdot 10^{-6}$	
II	$3.83 \cdot 10^{-17}$	$4.30 \cdot 10^{-6}$	

cimiento de películas porosas tiene lugar únicamente por la migración del ión O^{2-} (el ión Al^{3+} migra directamente a la disolución), no siendo éste el caso de las no porosas, en el cual la migración del ión Al^{3+} podría ser la etapa determinante. Por lo tanto, se puede calcular la distancia de activación del ión O^{2-} para la región (A) y la del ión Al^{3+} para la (B) según la ecuación (IV.2.27) (para campos altos). De ésta resulta una distancia de activación media $a=1,03 \text{ \AA}$ para el ión O^{2-} en el óxido producido en las disoluciones de ácido propanodioico a densidades de corriente correspondientes a la región (A) de las figuras (IV.2.15 y 16). Para la región (B) y concentración 1,00 M de ácido propanodioico, la distancia de activación del ión Al^{3+} resulta ser de 2,78 \AA y la correspondiente a la concentración 0,05 M, de 1,52 \AA . Las diferencias entre las representaciones E vs. $\ln(i)$ para las disoluciones 0,05 y 1,00 M en la región (B) posiblemente resultan de diferencias en la incorporación del electrolito en el óxido, lo cual motivaría cambios estructurales (18).

Sin embargo, en un trabajo previo realizado en este mismo Dpto. se llegó a la conclusión de que en disoluciones de ácido propanodioico y en la zona lineal Z de la fig.(IV.2.10), debe existir una disolución importante de la película que se forma. Este es un resultado análogo al obtenido por Dell'Oca y Fleming para el ácido fosfórico (a densidades de corriente mayores de 25 mA/cm^2 la disolución de la película es poco importante, pero en cambio, a densidades de corriente inferiores a este valor, la película presenta una disolución notable). La existencia de tal disolución im-

plica una modificación en la representación E vs. ln(i) de la región (A) de las figuras (IV.2.15 y 16). Para corregir su efecto se plantea el siguiente desarrollo, para el cual es conveniente definir las siguientes magnitudes:

i = densidad de corriente aplicada (galvanostato).

i_{ox} = densidad de corriente de formación de óxido.

i_d = densidad de corriente de disolución de la película que se forma.

estando relacionada la densidad de corriente i_{ox} con la pendiente galvanostática, por la ecuación (IV.2.71):

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \frac{M}{n F \xi} E i_{ox} = \\ &= \frac{M}{n F \xi} \frac{\ln i_{ox} - \ln A_{ox}}{B_{ox}} i_{ox} \end{aligned}$$

En las curvas experimentales obtenidas con el ácido propanodioico, los valores de las pendientes galvanostáticas de las etapas X, Y y Z implicaban campos eléctricos mayores que 10^6 V/cm. Entonces se había supuesto $\sigma = 1,27$ y un rendimiento del 100% en la producción de óxido. Dado que la pendiente galvanostática (variación de la sobretensión del electrodo con el tiempo) es indicativa de la cantidad de óxido resultante que se forma sobre el electrodo, se podría calcular i_{ox} si se conociera A_{ox} y B_{ox} de la ecuación de conductividad iónica $i_{ox} = A_{ox} \exp B_{ox} E$.

En un principio parecía factible suponer que se podían tomar los valores de A_{ox} y B_{ox} que resultan de las películas no porosas. Sin embargo, los resultados experimentales de Dell'Oca y Fleming (14) para el ácido fosfórico indican que los parámetros A y B dependen del electrolito en donde se genera la película, encontrando en este caso, que:

$$A_{ox} = 9,24 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$B_{ox} = 8,23 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$$

para el ácido fosfórico 0,6 M a 25°C.

En primera aproximación se puede suponer que para el ácido propanodioico son válidos estos mismos resultados. Considerando solamente la etapa Z, a partir de los datos dV/dt podremos obtener el producto $(E \cdot i_{ox})_{exp}$:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{M}{n F \delta} (E \cdot i_{ox})_{exp} \quad (\text{IV.2.97})$$

en donde i_{ox} y E son una incógnita. Dado que se debe satisfacer la igualdad

$$(E \cdot i_{ox})_{exp} = \frac{\ln i_{ox} - \ln A_{ox}}{B_{ox}} i_{ox} \quad (\text{IV.2.98})$$

resolveremos la ecuación para i_{ox} iterando la ecuación

$$\frac{\ln i_{ox} - \ln A_{ox}}{B_{ox}} i_{ox} - (E \cdot i_{ox})_{exp} = 0 \quad (\text{IV.2.99})$$

En las tablas (IV.2.35, 36, 37 y 38), se muestran los valores de $(E \cdot i_{ox})_{exp}$ y los que se obtienen para i_{ox} e $i_d (=i - i_{ox})$ (Dell'Oca y Fleming no hallan contribución electrónica para el H_3PO_4), cuando el coeficiente de rugosidad superficial del electrodo es igual a 1,27.

De estos resultados se obtienen las regresiones E vs. $\ln(i_d)$ de las fig. (IV.2.17 y 18), siendo E el campo eléctrico calculado como $(E \cdot i_{ox})_{exp} / i_{ox}$. En la tabla (IV.2.39) se muestran los valores de los parámetros de la expresión $i_d = A_d \exp(B_d E)$.

La consecuencia fundamental que resulta del precedente tratamiento es que la densidad de corriente de disolución aumenta al aumentar la densidad de corriente y que existe una regresión lineal E vs. $\ln(i_d)$, para la región (A) de las figuras (IV.2.15 y 16), correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico. Por lo tanto, de poder asegurarse que A_{ox} y B_{ox} para el ácido propanodioico coinciden con los valores correspondientes para el ácido fosfórico, la disolución de óxido se hallaría favorecida por el campo eléctrico.

Sin embargo, esta interpretación queda limitada por el hecho de que, aunque $B_d < B_{ox}$, se obtiene $A_d < A_{ox}$. Según los razonamientos efectuados en la introducción teórica, este resultado no puede conducir a una situación estacionaria, por lo que deberemos aceptar alguna de las dos posibilidades siguientes:

a) existe algún cambio estructural después de la etapa Z de la figura (IV.2.10), que provoca una variación en A_d .

TABLA (IV.2.35)

Densidades de corriente de formación y disolución de óxido en la etapa Z, para la concentración 0'05 M de ácido propanodioico, asumiendo un coeficiente de rugosidad de 1'27 (disoluciones no agitadas).

I (mA)	$dv/dt(V/s)$	$i(mA/cm^2)$	$(Ei_{ox})_{exp}$	E(MV/cm)	i_{ox}	i_d	$\ln i_d$
0'090	$9'96 \cdot 10^{-3}$	0'099	$1'697 \cdot 10^5$	2'45	0'069	0'030	-3'51
0'130	$1'67 \cdot 10^{-2}$	0'143	$2'845 \cdot 10^5$	2'88	0'099	0'044	-3'12
0'180	$3'08 \cdot 10^{-2}$	0'198	$5'246 \cdot 10^5$	3'41	0'154	0'044	-3'12
0'250	$5'14 \cdot 10^{-2}$	0'275	$8'755 \cdot 10^5$	3'88	0'226	0'049	-3'02
0'350	$7'94 \cdot 10^{-2}$	0'385	$1'352 \cdot 10^6$	4'29	0'315	0'070	-2'66
0'500	$1'32 \cdot 10^{-1}$	0'550	$2'248 \cdot 10^6$	4'77	0'471	0'079	-2'54
0'700	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'769	$3'356 \cdot 10^6$	5'17	0'650	0'119	-2'13
1'00	$3'07 \cdot 10^{-1}$	1'10	$5'229 \cdot 10^6$	5'61	0'93	0'17	-1'80
2'50	$9'50 \cdot 10^{-1}$	2'75	$1'618 \cdot 10^7$	6'75	2'40	0'35	-1'05
3'50	1'42	3'85	$2'419 \cdot 10^7$	7'17	3'38	0'47	-0'75

TABLA (IV.2.36)

Densidades de corriente de formación y disolución de óxido en la etapa Z, para la concentración 0'10 M de ácido propanoico, asumiendo un coeficiente de rugosidad de 1'27 (disoluciones no agitadas).

I (mA)	dV/dt(V/s)	i (mA/cm ²)	(Ei _{ox}) _{exp}	E(MV/cm)	i _{ox}	i _d	ln i _d
0'090	1'14.10 ⁻²	0'099	1'942.10 ⁵	2'56	0'076	0'023	-3'77
0'130	2'09.10 ⁻²	0'143	3'560.10 ⁵	3'07	0'116	0'027	-3'61
0'180	3'33.10 ⁻²	0'198	5'672.10 ⁵	3'48	0'163	0'035	-3'35
0'250	5'48.10 ⁻²	0'275	9'334.10 ⁵	3'94	0'237	0'038	-3'27
0'350	8'68.10 ⁻²	0'385	1'478.10 ⁶	4'37	0'338	0'047	-3'06
0'500	1'30.10 ⁻¹	0'550	2'214.10 ⁶	4'76	0'465	0'085	-2'47
0'700	1'99.10 ⁻¹	0'769	3'390.10 ⁶	5'18	0'655	0'114	-2'17
1'00	3'20.10 ⁻¹	1'10	5'451.10 ⁶	5'65	0'97	0'13	-2'01
2'50	1'01	2'75	1'720.10 ⁷	6'81	2'52	0'22	-1'50
3'50	1'48	3'85	2'521.10 ⁷	7'21	3'50	0'35	-1'05

TABLA (IV.2.37)

Densidades de corriente de formación y disolución de óxido en la etapa Z, para la concentración 0'50 M de ácido propanoico, asumiendo un coeficiente de rugosidad de 1'27 (disoluciones no agitadas).

I (mA)	$dV/dt(V/s)$	i (mA/cm ²)	$(\epsilon i_{ox})_{exp}$	E (MV/cm)	i_{ox}	i_d	$\ln i_d$
0'090	$1'17 \cdot 10^{-2}$	0'099	$1'993 \cdot 10^5$	2'58	0'077	0'022	-3'82
0'130	$1'95 \cdot 10^{-2}$	0'143	$3'321 \cdot 10^5$	3'01	0'110	0'033	-3'41
0'180	$3'10 \cdot 10^{-2}$	0'198	$5'280 \cdot 10^5$	3'42	0'154	0'044	-3'12
0'250	$5'06 \cdot 10^{-2}$	0'275	$8'619 \cdot 10^5$	3'87	0'223	0'052	-2'96
0'350	$7'11 \cdot 10^{-2}$	0'385	$1'211 \cdot 10^6$	4'18	0'290	0'095	-2'35
0'500	$1'29 \cdot 10^{-1}$	0'550	$2'197 \cdot 10^6$	4'75	0'462	0'088	-2'43
0'700	$1'86 \cdot 10^{-1}$	0'769	$3'168 \cdot 10^6$	5'11	0'620	0'149	-1'90
1'00	$3'05 \cdot 10^{-1}$	1'10	$5'195 \cdot 10^6$	5'60	0'93	0'17	-1'77
2'50	$9'57 \cdot 10^{-1}$	2'75	$1'630 \cdot 10^7$	6'76	2'41	0'34	-1'09
5'00	2'28	5'50	$3'884 \cdot 10^7$	7'66	5'07	0'43	-0'86

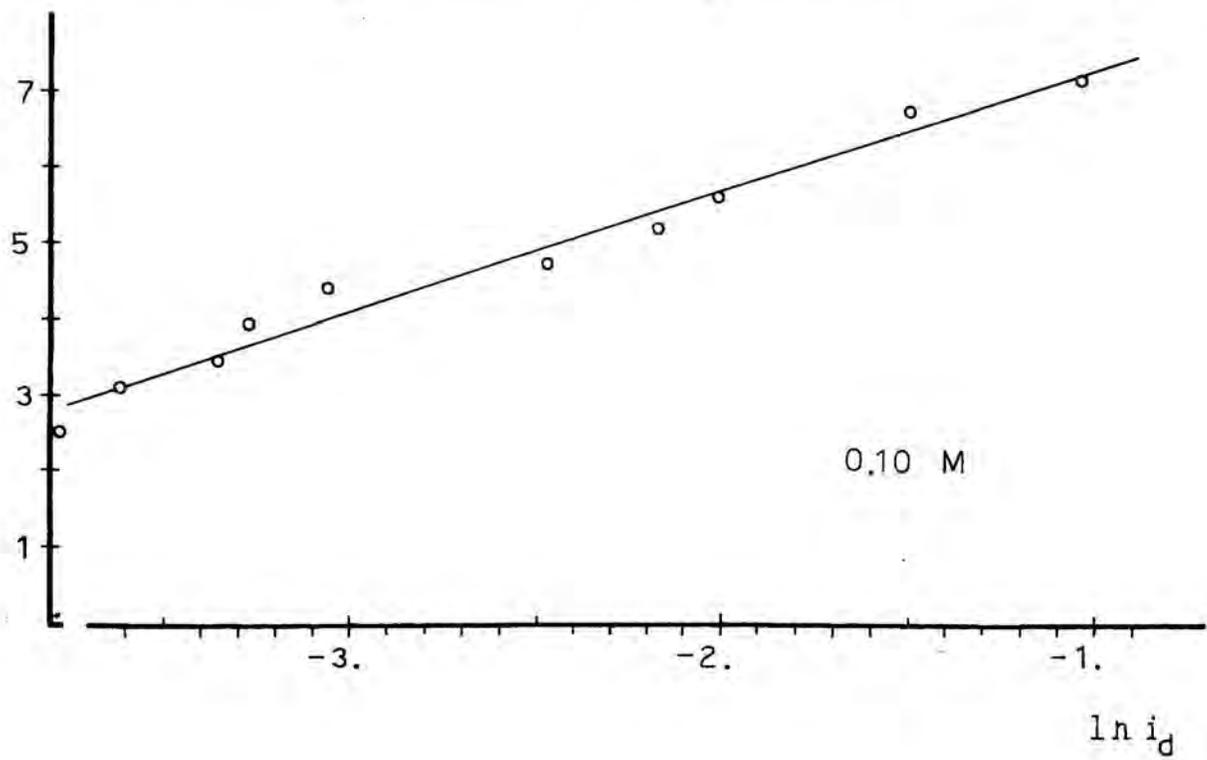
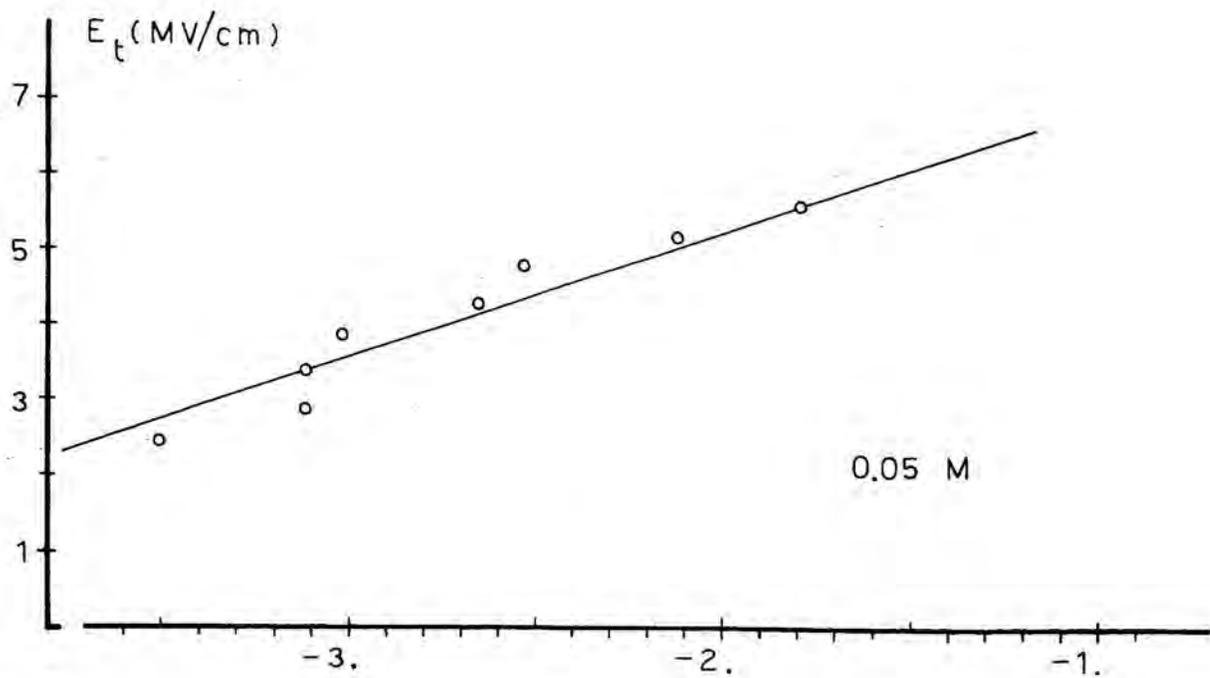
TABLA (IV.2.38)

Densidades de corriente de formación y disolución de óxido en la etapa Z, para la concentración 1'00 M de ácido propanodioico, asumiendo un coeficiente de rugosidad de 1'27 (disoluciones no agitadas).

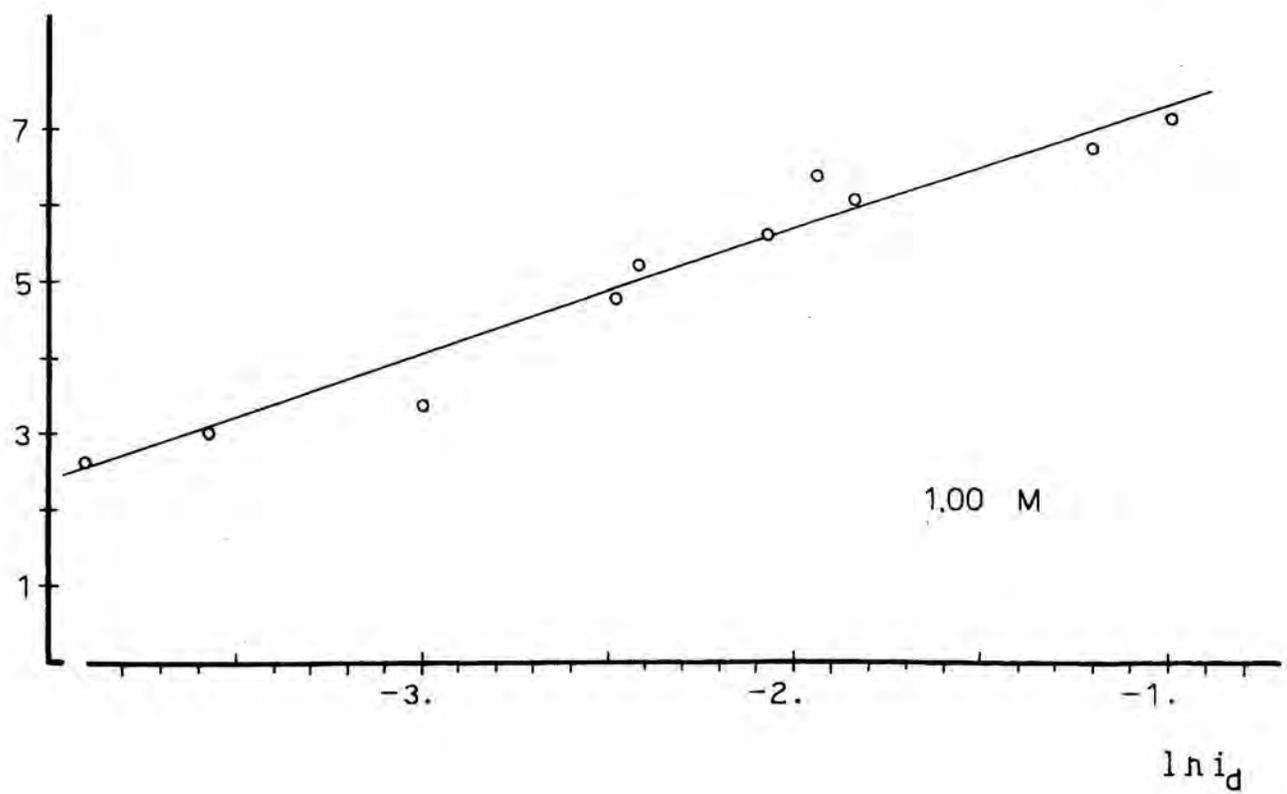
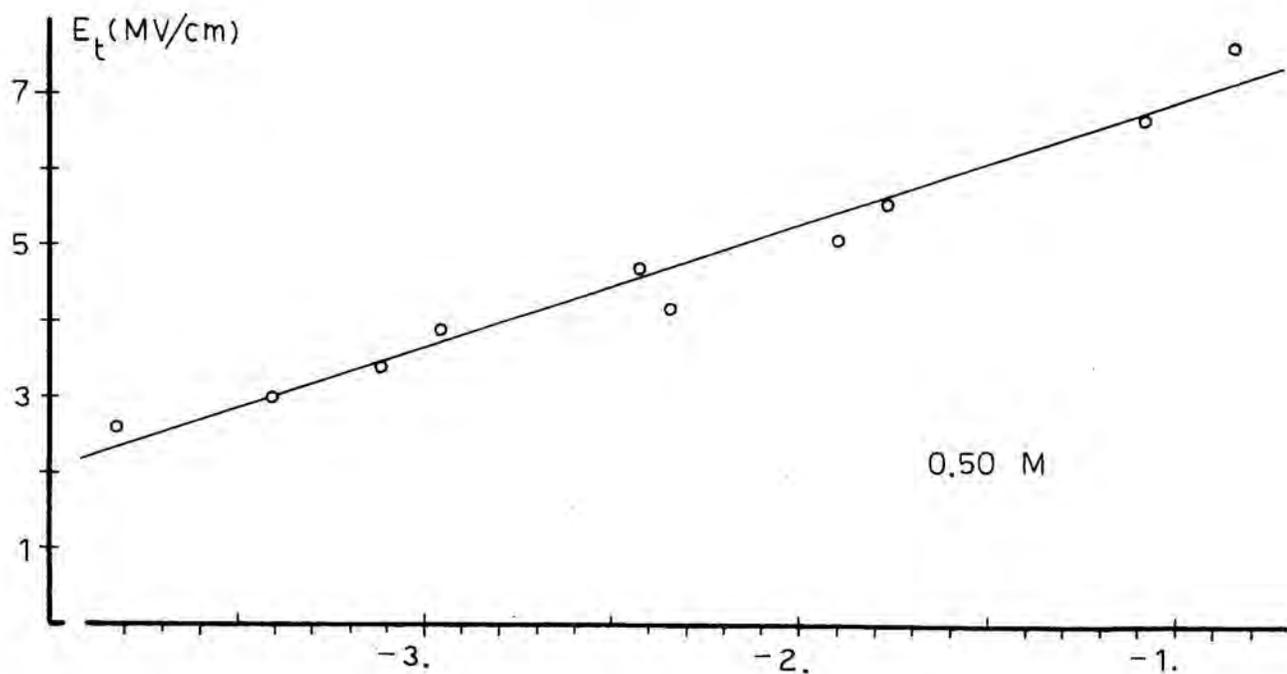
I (mA)	dV/dt (V/s)	i (mA/cm ²)	(Ei _{ox}) ^{exp}	E (MV/cm)	i _{ox}	i _d	ln i _d
0'090	1'21.10 ⁻²	0'099	2'052.10 ⁵	2'60	0'079	0'020	-3'90
0'130	2'06.10 ⁻²	0'143	3'504.10 ⁵	3'06	0'115	0'028	-3'57
0'180	2'96.10 ⁻²	0'198	5'042.10 ⁵	3'38	0'149	0'050	-2'99
0'500	1'31.10 ⁻¹	0'550	2'231.10 ⁶	4'77	0'468	0'084	-2'48
0'700	2'10.10 ⁻¹	0'769	3'577.10 ⁶	5'23	0'684	0'089	-2'42
1'00	3'25.10 ⁻¹	1'10	5'536.10 ⁶	5'66	0'98	0'13	-2'07
1'40	4'96.10 ⁻¹	1'54	8'448.10 ⁶	6'09	1'39	0'16	-1'84
1'80	6'97.10 ⁻¹	1'98	1'187.10 ⁷	6'43	1'85	0'14	-1'94
2'50	9'80.10 ⁻¹	2'75	1'669.10 ⁷	6'78	2'46	0'30	-1'21
3'50	1'48	3'85	2'521.10 ⁷	7'21	3'50	0'37	-1'00

FIGURAS (IV.2.17 y 18)

Representaciones E_t vs. $\ln(i_d)$ realizadas suponiendo que los parámetros de la ecuación de conductividad iónica correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico coinciden con los de la ecuación de crecimiento del óxido en disoluciones de ácido fosfórico.



(IV.2.17)



(IV.2.18)

TABLA (IV.2.39)

Parámetros de la ecuación $i_d = A_d \exp B_d E$, en función de la concentración de ácido propanodioico.

C(M)	A_d (mA/cm ²)	B_d (cm/V)	r
0'05	$5'82 \cdot 10^{-3}$	$5'98 \cdot 10^{-7}$	0'98
0'10	$4'09 \cdot 10^{-3}$	$6'11 \cdot 10^{-7}$	0'99
0'50	$5'34 \cdot 10^{-3}$	$6'10 \cdot 10^{-7}$	0'98
1'00	$4'68 \cdot 10^{-3}$	$5'90 \cdot 10^{-7}$	0'98

b) los coeficientes A_{ox} y B_{ox} considerados no rigen cuando el electrolito es el ácido propanodioico.

IV.2.4.2) CAMBIOS EN LA PENDIENTE GALVANOSTATICA

En la sección IV.2.2.2.4 se han relacionado los tiempos t_p (correspondientes a los puntos P de la figura (IV.2.10)), con las intensidades de corriente aplicadas. Para determinar los parámetros de la ecuación (IV.2.91), se realizan las representaciones de $\ln(t_p)$ frente a $\ln(I/s)$ de las figuras (IV.2.19 y 20), obteniéndose los valores de m que se muestran en la tabla (IV.2.40). Este tipo de representación se ha llevado a cabo para las disoluciones en reposo (sin convección) y para las disoluciones agitadas vigorosamente.

Según la tabla (IV.2.40), los valores de m correspondientes a las disoluciones no agitadas son muy próximos a la unidad. Los pares de valores ($\ln(t_p)$, $\ln(I/s)$) correspondientes a las disoluciones agitadas, forman parte de la regresión lineal encontrada para los puntos pertenecientes a las no agitadas. Este resultado implica que el producto $(I/s)t_p$ es igual a una constante y, por consiguiente, la carga necesaria para determinar el punto P, que se ha designado por Q_p , es independiente de la densidad de corriente aplicada.

En la tabla (IV.2.41) se muestran los valores de Q_p correspondientes a cada intensidad de corriente y para cada concentración, en el caso de disoluciones no agitadas. Dado que los valores de Q_p son constantes, se ha realizado un estudio estadístico de los mismos para cada concentración. Los resultados, cuyo error accidental se calcula para un 95% de probabilidad fiducial, se exponen en la misma tabla (IV.2.41), encontrándose igualdad de Q_p para to-

FIGURA (IV.2.19)

Representaciones $\ln(t_p)$ vs. $\ln(i)$ correspondientes a la tabla (IV.2.40), para la disolución 1,00 M de ácido propanodioico, con agitación y sin agitación del electrolito.

FIGURA (IV.2.20)

Representaciones $\ln(t_p)$ vs. $\ln(i)$ correspondientes a la tabla (IV.2.40), para las disoluciones 0,05, 0,10 y 0,50 M de ácido propanodioico, sin agitación del electrolito.

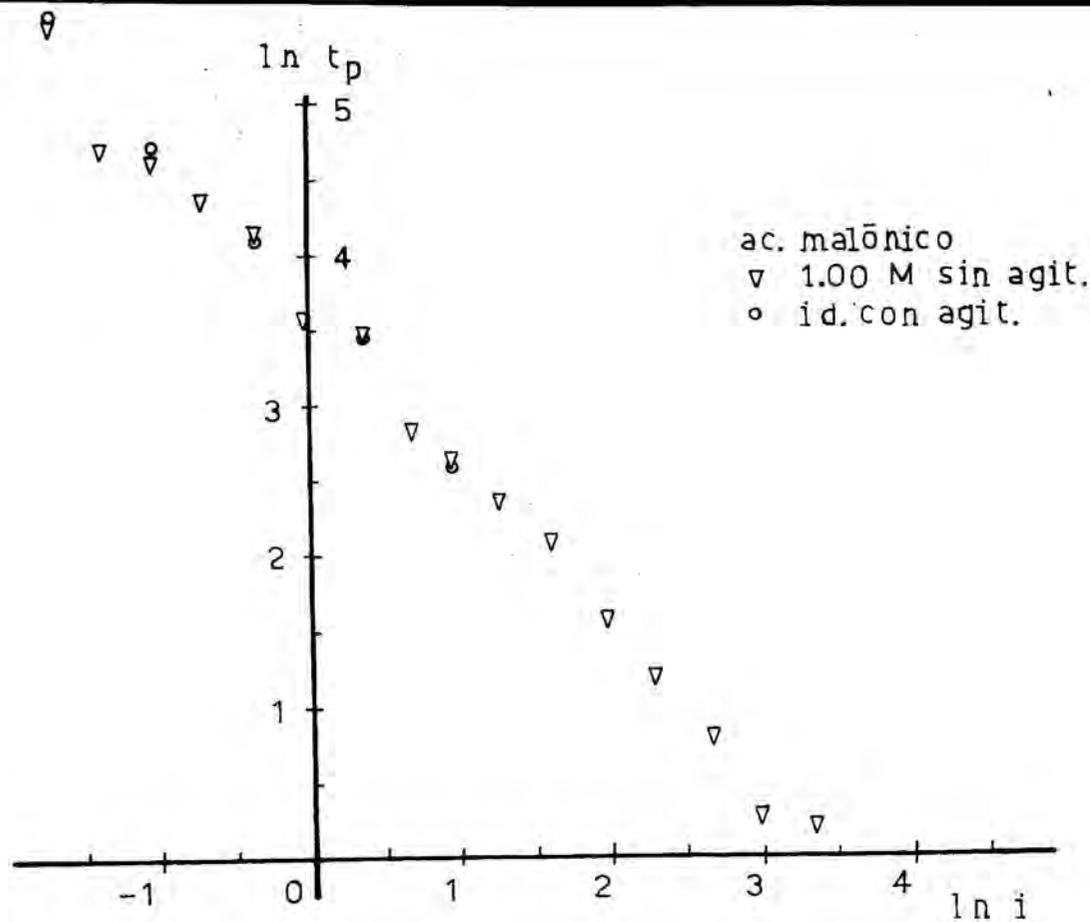


Fig.(IV.2.19)

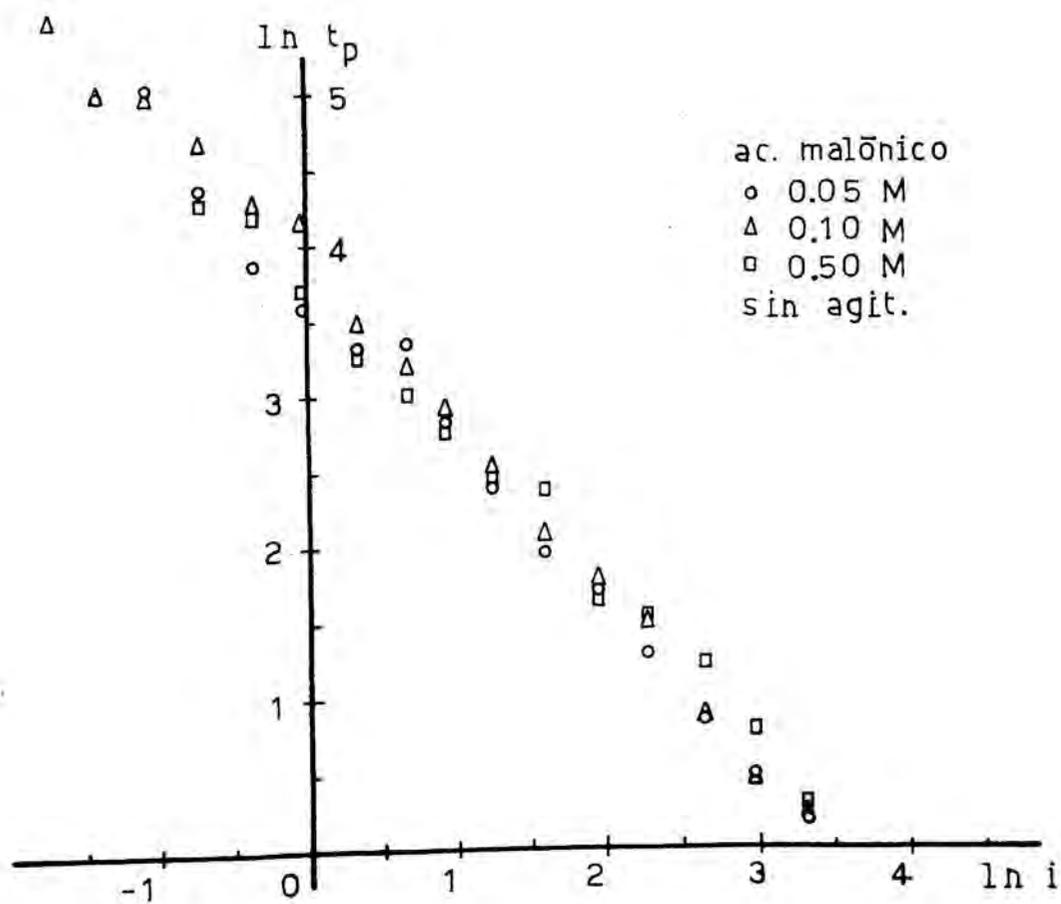


Fig.(IV.2.20)

TABLA (IV.2.40)

Coefficientes de la expresión $it_p^m = K$ (i = densidad de corriente, asumiendo un coeficiente de rugosidad igual a la unidad).

C(M)	K'	p	r	m
0'05	3'708	-1'056	-0'996	0'95
0'10	3'845	-1'070	-0'997	0'93
0'50	3'698	-0'973	-0'995	1'03
1'00	3'617	-1'053	-0'997	0'95

TABLA (IV.2.41)

Cargas totales correspondientes al punto P; $Q_p = It$, siendo I la intensidad de corriente aplicada. Tratamiento estadístico.

C(M)	n	\bar{Q}_p (mC)	s	$t_{0,05}(n-1)$	E_{ac} (mC)
0'05	15	28	5'129	2'145	3
0'10	16	32	5'724	2'131	3
0'50	13	30'0	4'135	2'179	2'5
1'00	17	26'1	4'430	2'120	2'3

das las concentraciones, dentro del error experimental. Este resultado es consecuente con la agrupación de puntos encontrada en la representación de $\ln(t_p)$ vs. $\ln(I/s)$. Se concluye, por tanto, que se precisa el paso de una determinada cantidad de corriente para dar lugar a la etapa Z.

A partir de los datos de las tablas (IV.2.24, 25, 26 y 27) se realizan las representaciones E_x vs. $\ln(I/s)$ y E_y vs. $\ln(I/s)$ de las figuras (IV.2.21 y 22), siendo I y s, como antes, la intensidad de corriente aplicada y la sección del electrodo, respectivamente. Los parámetros de la ecuación de conductividad iónica correspondientes, A_x y B_x (para la etapa X) y A_y y B_y (para la etapa Y), se muestran en la tabla (IV.2.42), conjuntamente con A_z y B_z (corregidos estos últimos para un coeficiente de rugosidad de 1,27). Como se desconoce el coeficiente de rugosidad para las etapas X e Y, el resultado que se obtiene de las regresiones anteriores es, en realidad, $\sigma_x A_x$ y $\sigma_x B_x$, y $\sigma_y A_y$ y $\sigma_y B_y$, habiéndose tabulado en esta forma.

Los resultados de la tabla (IV.2.42) permiten calcular σ_x y σ_y para que los parámetros A y B de todas las etapas sean iguales, en cuyo caso no existiría transformación estructural entre las etapas X e Y, e Y y Z. Los resultados se muestran en la tabla (IV.2.43), indicándose entre paréntesis el parámetro mediante el que se ha realizado el cálculo.

Se encuentra que los valores de σ_x y σ_y calculados a partir de A y B difieren notablemente entre sí, y por tanto, las etapas X, Y y Z no corresponden a la misma regresión E vs. $\ln(i)$.

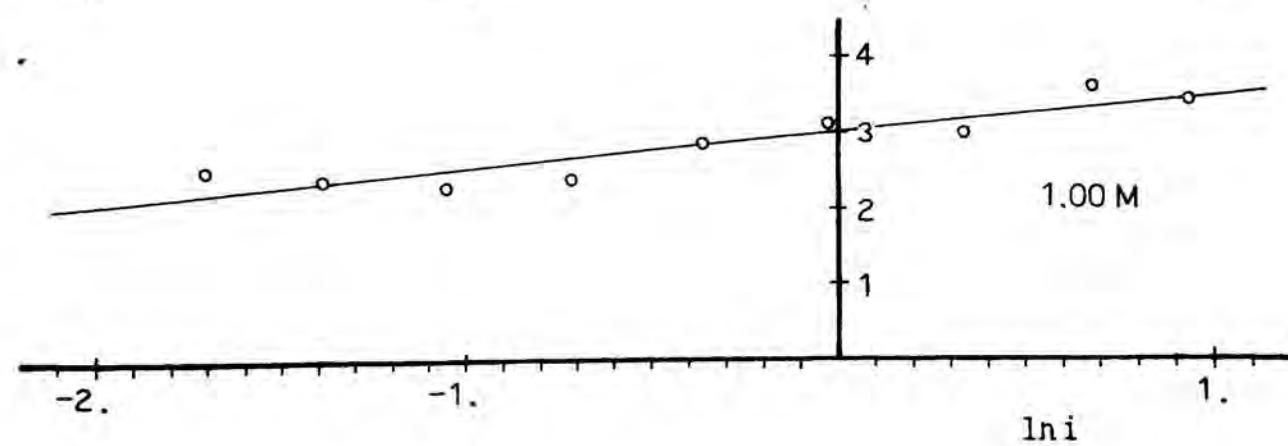
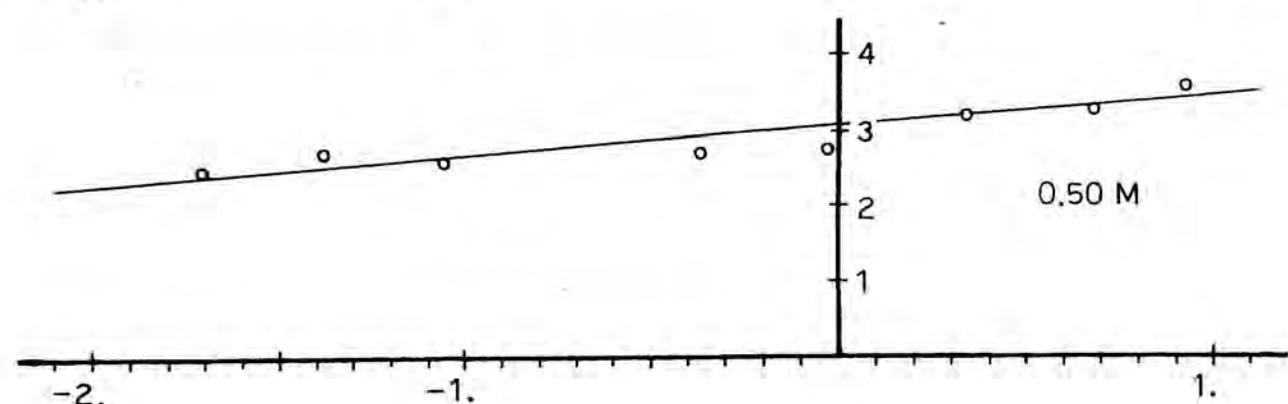
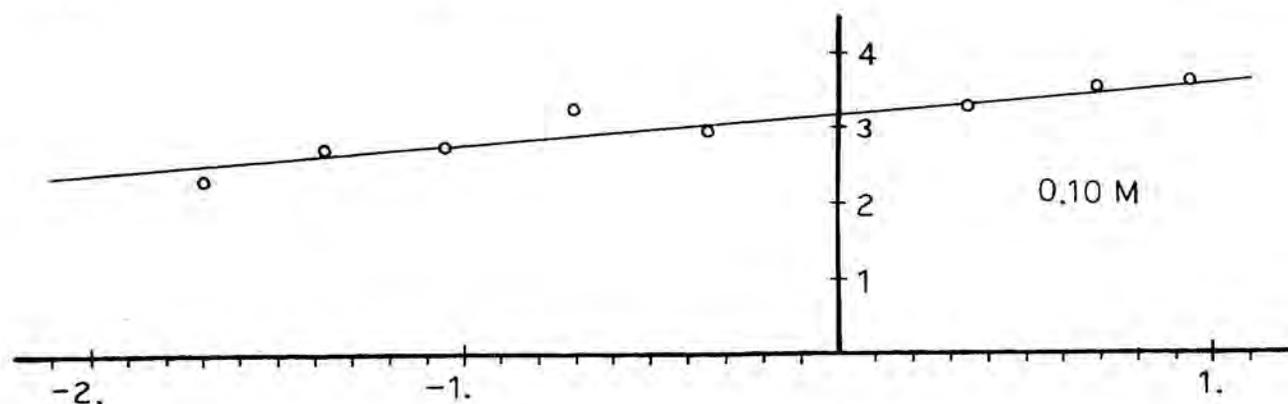
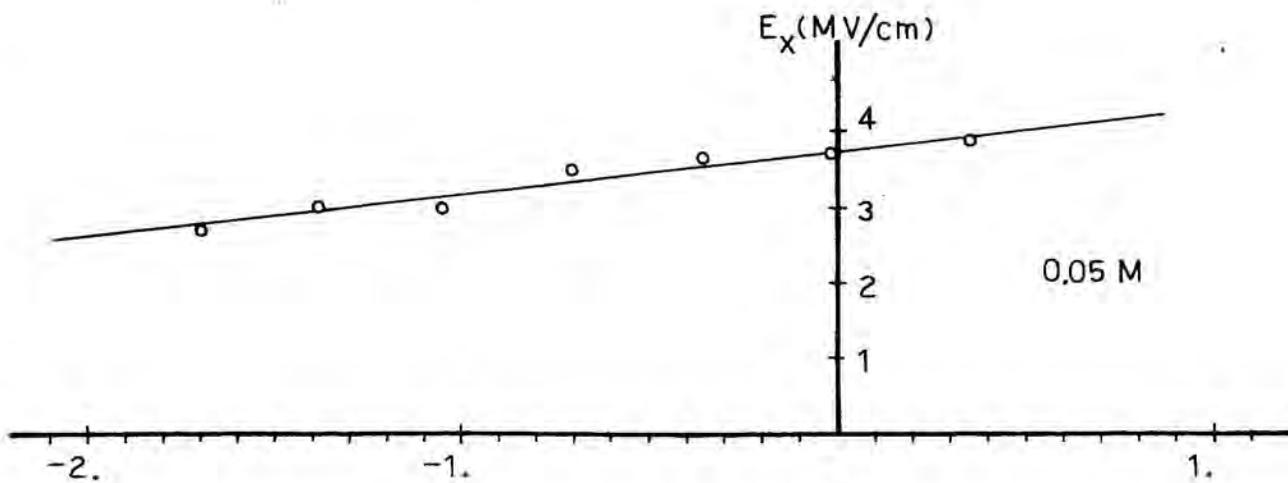
Si se calculan los valores del cociente σ_x/σ_y a

FIGURA (IV.2.21)

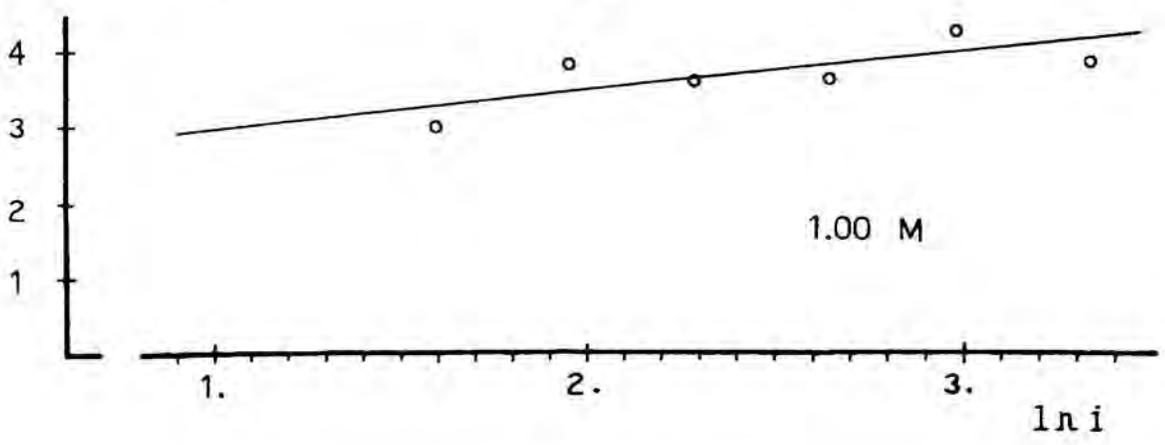
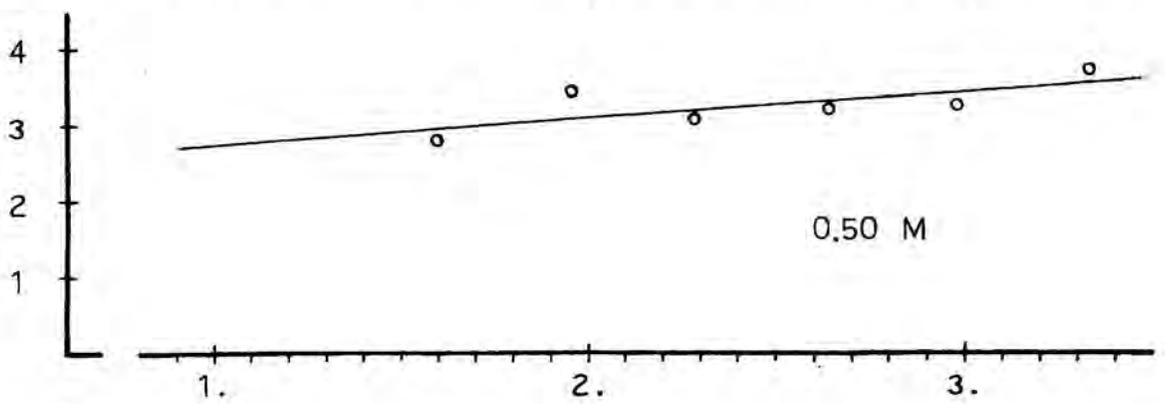
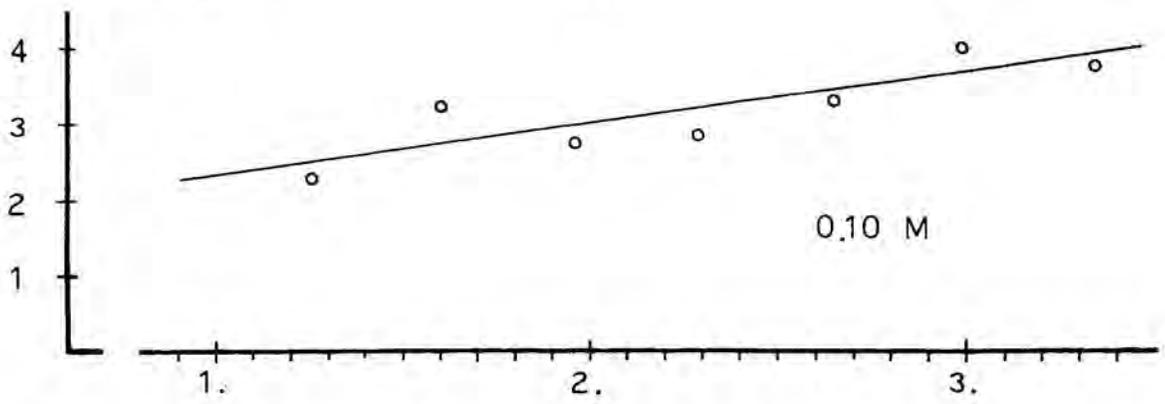
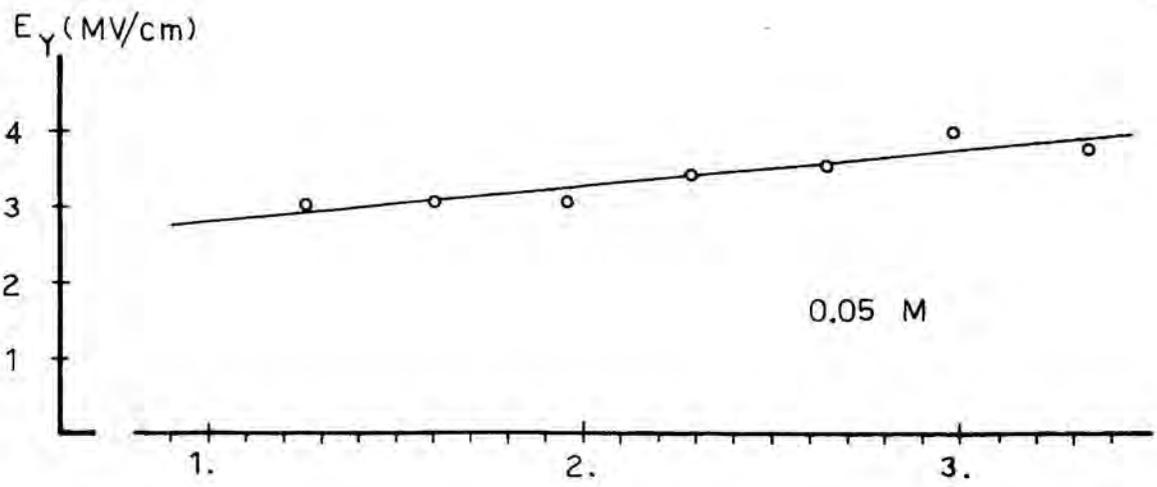
Representación E_x vs. $\ln(i)$, siendo E_x el campo eléctrico calculado para la etapa X de la figura (IV.2.10), suponiendo un 100% de rendimiento en la formación de óxido y un coeficiente de rugosidad igual a la unidad. Concentraciones de ácido propanodioico indicadas.

FIGURA (IV.2.22)

Representaciones E_y vs. $\ln(i)$, siendo E_y el campo eléctrico calculado para la etapa Y de la figura (IV.2.10), realizándose las mismas consideraciones que para la figura anterior.



(IV.2.21)



(IV.2.22)

TABLA (IV.2.42)

Parámetros de la ecuación de conductividad iónica para las etapas X, Y y Z, siendo σ_x y σ_y los coeficientes de rugosidad correspondientes a las etapas X e Y.

C(M)	σ_x^A	σ_x^B	σ_y^A	σ_y^B	A _Z	B _Z
0'05	1'12.10 ⁻³	1'83.10 ⁻⁶	6'72.10 ⁻³	2'11.10 ⁻⁶	2'31.10 ⁻²	8'15.10 ⁻⁷
0'10	5'38.10 ⁻⁴	2'34.10 ⁻⁶	9'38.10 ⁻²	1'45.10 ⁻⁶	1'76.10 ⁻²	8'28.10 ⁻⁷
0'50	3'48.10 ⁻⁴	2'63.10 ⁻⁶	9'09.10 ⁻²	2'90.10 ⁻⁶	2'32.10 ⁻²	7'91.10 ⁻⁷
1'00	1'54.10 ⁻³	2'15.10 ⁻⁶	6'92.10 ⁻³	2'01.10 ⁻⁶	2'45.10 ⁻²	7'69.10 ⁻⁷

TABLA (IV.2.43)

Coefficientes de rugosidad calculados a partir de los parámetros A y B de la ecuación de conductividad iónica.

C(M)	$\sigma_x(A)$	$\sigma_y(A)$	$\sigma_x(B)$	$\sigma_y(B)$
0,05	0,05	0,29	2,25	2,59
0,10	0,03	--	2,83	1,75
0,50	0,02	0,04	3,32	3,67
1,00	0,06	0,28	2,80	2,61

TABLA (IV.2.44)

Relación de coeficientes de rugosidad para las etapas X e Y, calculados a partir de los resultados de la tabla (IV.2.43).

C(M)	$\sigma_y(A)/\sigma_x(A)$	$\sigma_y(B)/\sigma_x(B)$
0,05	5,80	1,15
0,10	--	0,62
0,50	2,00	1,10
1,00	4,67	0,93

partir de la tabla (IV.2.43), se encuentra que no existe una relación regular entre ellos (tabla (IV.2.44)). En consecuencia, las etapas X e Y no corresponden a la misma regresión E vs. $\ln(i)$.

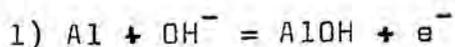
Por lo tanto, se puede postular que entre las etapas X e Y, e Y y Z tiene lugar un cambio estructural de la película. La carga requerida para la transformación Y-Z a intensidades de corriente inferiores a 20 mA es de 30 mC. Suponiendo una densidad de 3 g.cm^{-3} y un 100% de rendimiento en la formación de óxido, el espesor obtenido con dicha carga será de $250/\bar{\sigma}$ A, siendo $\bar{\sigma}$ el coeficiente de rugosidad correspondiente. La posibilidad de que el rendimiento sea inferior al 100% implica que el espesor calculado sea un valor máximo.

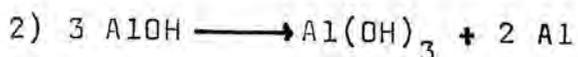
IV.2.4.3) PENDIENTES DE TAFEL

La casi totalidad de los trabajos que aparecen en la bibliografía prescinden del análisis de la fase de nucleación del óxido sobre el metal puro. Contribuyen a este hecho, la eliminación difícil de la película de óxido natural y la reactividad del metal puro, que a un pH entre 3 y 9 se pasiva espontáneamente. Solamente en algunos casos, como en medios muy ácidos ($\text{pH} < 1$) o muy alcalinos ($\text{pH} > 10$), en los que el óxido se disuelve completamente, se han aventurado hipótesis cinéticas (82,93). En medios muy agresivos (Cl^- , NO_3^- , etc...) se ha planteado la necesidad de una reducción a -2 V vs. ECS para encontrar disolución activa del metal, región de la curva potenciodinámica que no se hubiera podido apreciar en caso de haber prescindido de dicha reducción y de que el anión del medio no hubiese sido tan agresivo (el Cl^- disuelve la película y ataca directamente al metal, provocando la disolución del mismo).

Hagyard y Earl (93), utilizando una técnica de raspado para producir superficie metálica pura en contacto con la disolución, encuentran una pendiente de Tafel de $0,078 \text{ V}$ (con una imprecisión de $0,025 \text{ V}$), para disoluciones $1,0 \text{ M}$ de KCl y $0,00033 \text{ M}$ de AlCl_3 ($\text{pH}=3,2$).

Kamel, Awad y Kassab (82), encuentran una pendiente de Tafel de $0,010 \text{ V}$ para el intervalo de densidades de corriente de $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $3,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en disoluciones $0,1$, $0,2$ y $0,5 \text{ M}$ de NaOH a 30°C , postulando el siguiente mecanismo:





siendo la segunda etapa la determinante de la velocidad del proceso. Kamel, Awad y Kassab encuentran una desviación acusada de la pendiente de Tafel, para densidades de corriente superiores a $3,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, que atribuyen a que la etapa 3) empieza a ser lenta comparada con la 2).

En el presente trabajo se han realizado las representaciones de Tafel para las disoluciones de ácido propanodioico y para la disolución de ácido bórico y bórax a $\text{pH}=6,30$. A partir de las tablas (IV.2.1,2,3,4,5,6,7,8 y 21) se han realizado las representaciones de las figuras (IV.2.23,24 y 25).

En la figura (IV.2.23), que resulta de los datos correspondientes a la extrapolación a tiempo cero de las primeras rectas galvanostáticas, para las disoluciones de ácido propanodioico, se encuentran dos regiones de interés: la primera consiste en una zona de pendiente suave, situada a densidades de corriente bajas (R); a partir de un cierto valor de la densidad de corriente existe una segunda región (S), en que las pendientes de las representaciones V_c vs. $\ln(I/s)$ crecen bruscamente y tanto más conforme la disolución es más diluida. Para la disolución de ácido bórico y bórax a $\text{pH}=6,30$ se encuentra el mismo comportamiento, aunque según la representación (IV.2.25) no existe una región equivalente a la (R) con pendiente de Tafel definida.

En las figuras (IV.2.24 y 25) se representan las pendientes de Tafel para la zona correspondiente a densida-

FIGURA (IV.2.23)

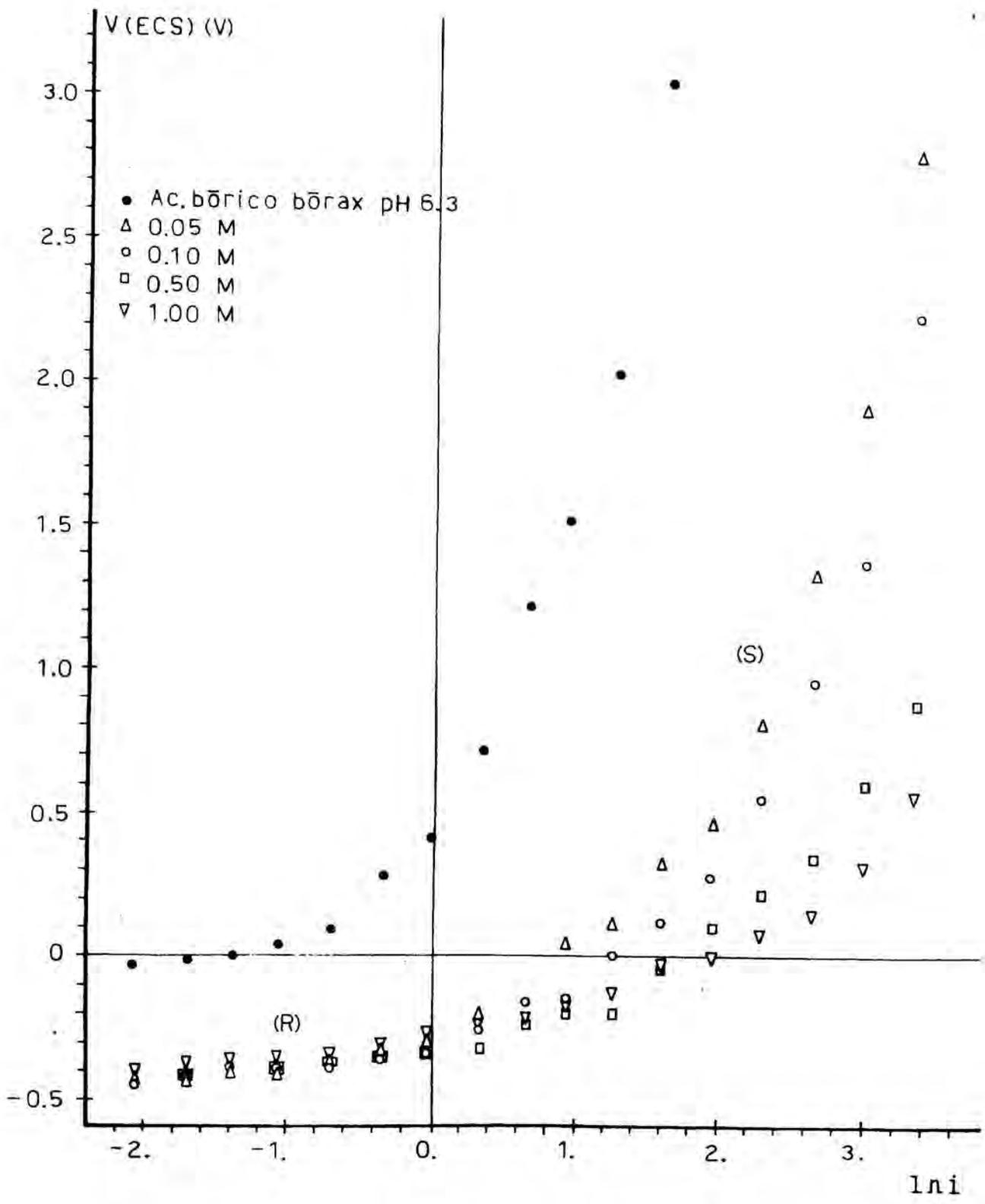
Representaciones de Tafel siguiendo el método C, para las disoluciones 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M de ácido propanodioico y ácido bórico 0,50 M y bórax a pH = 6,30.

FIGURA (IV.2.24)

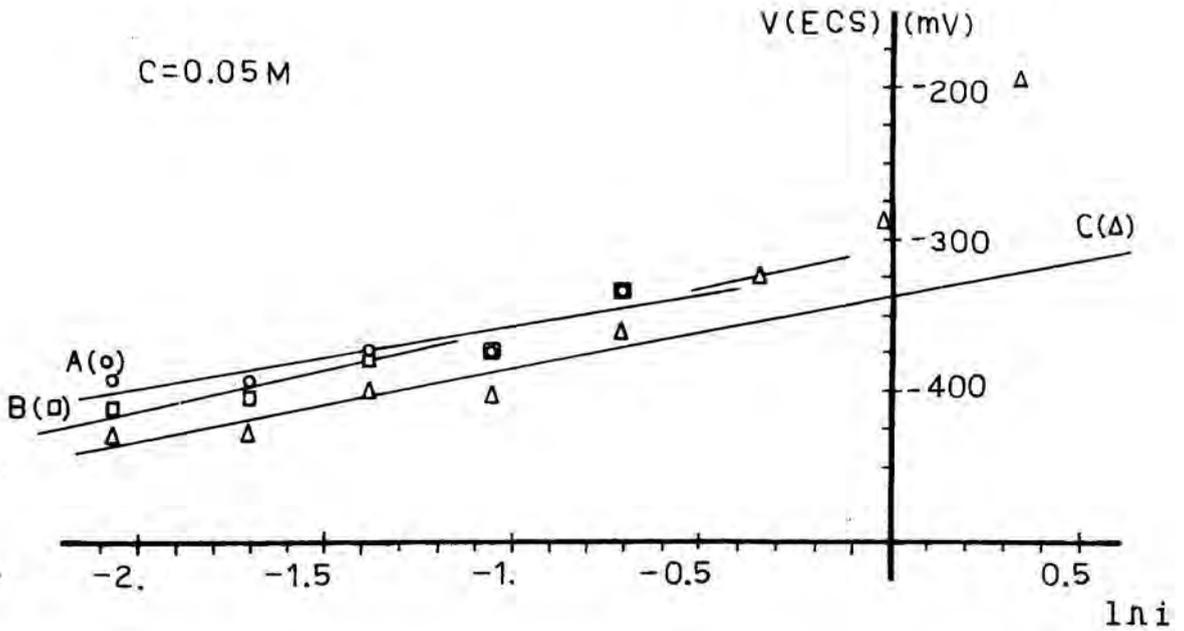
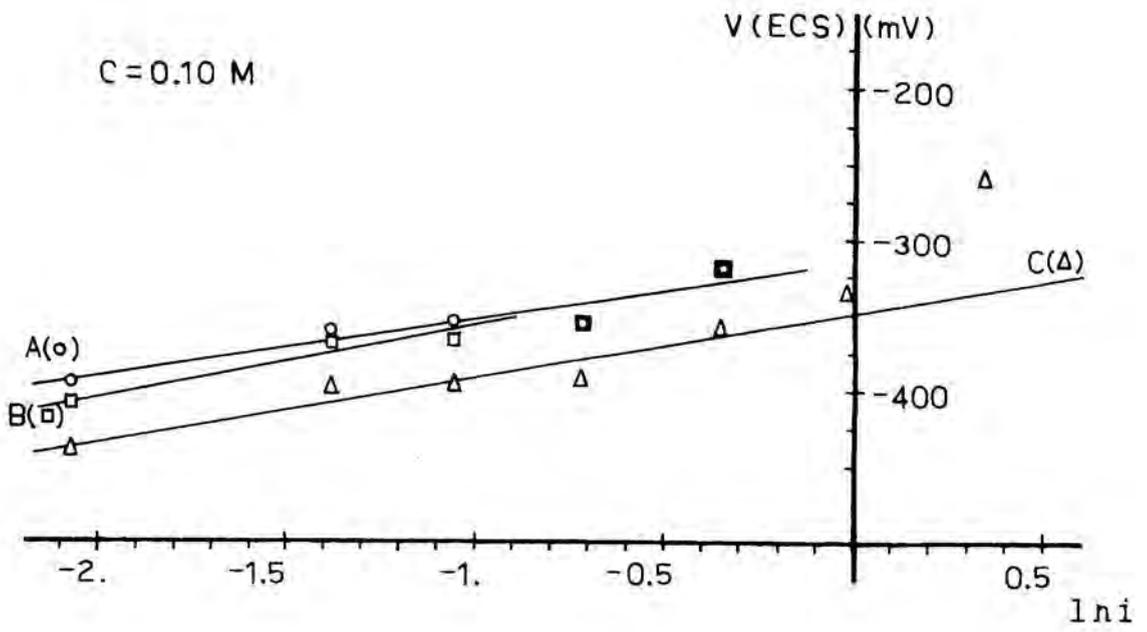
Representaciones de Tafel correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico 0,05 y 0,10 M, siguiendo los métodos A, B y C, para densidades de corriente bajas.

FIGURA (IV.2.25)

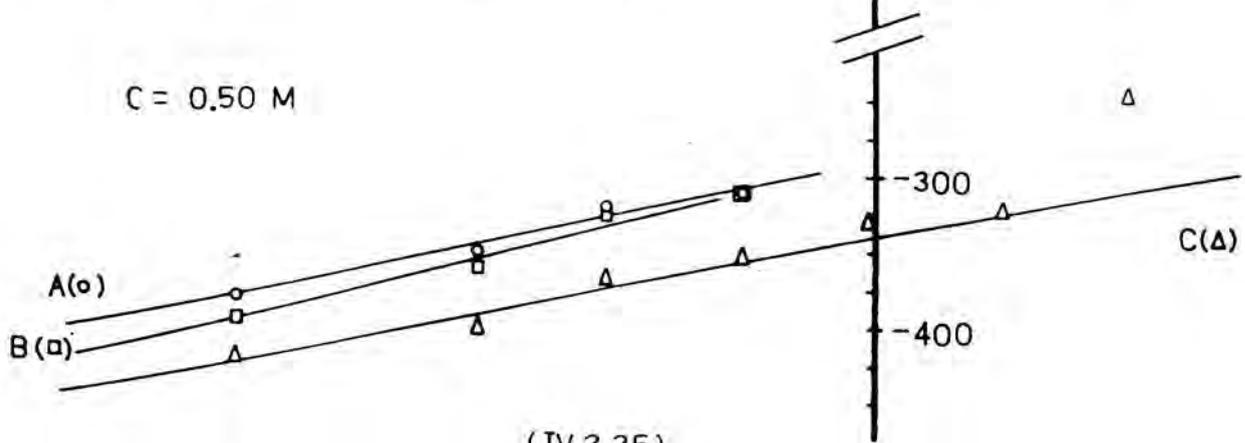
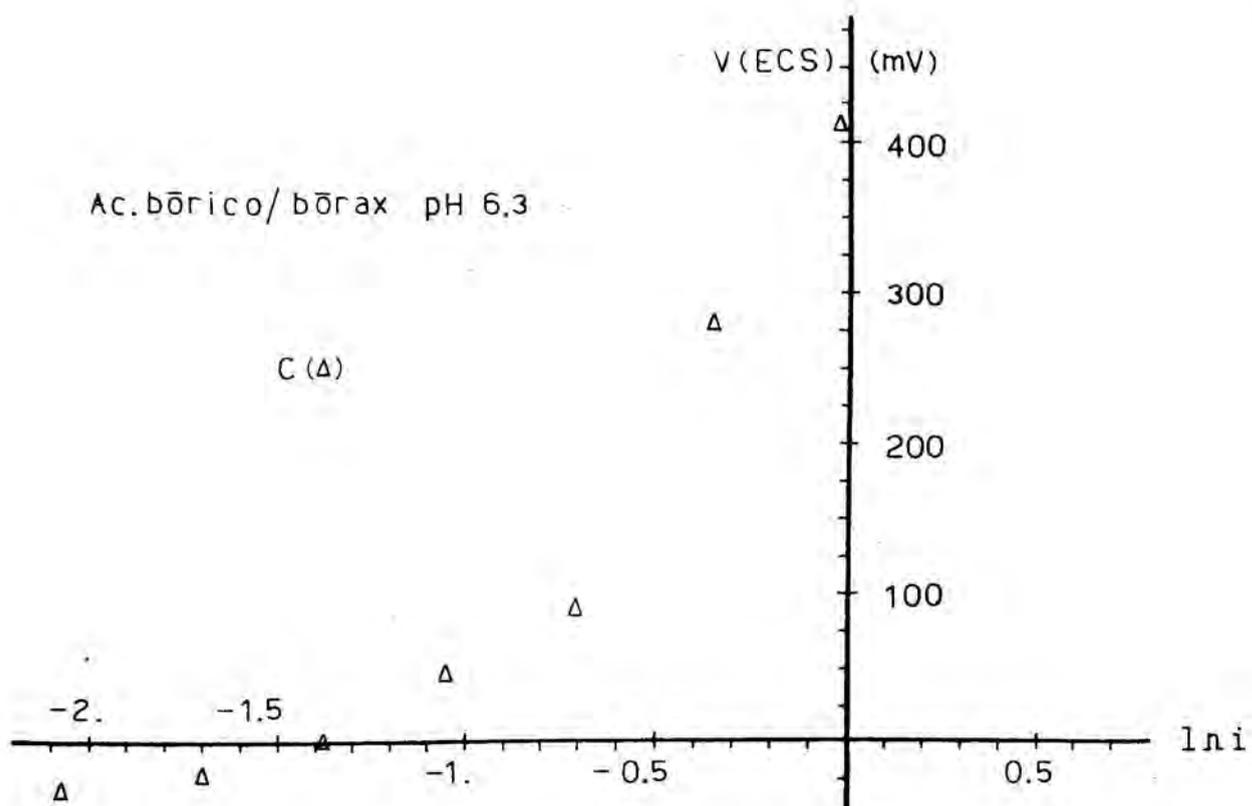
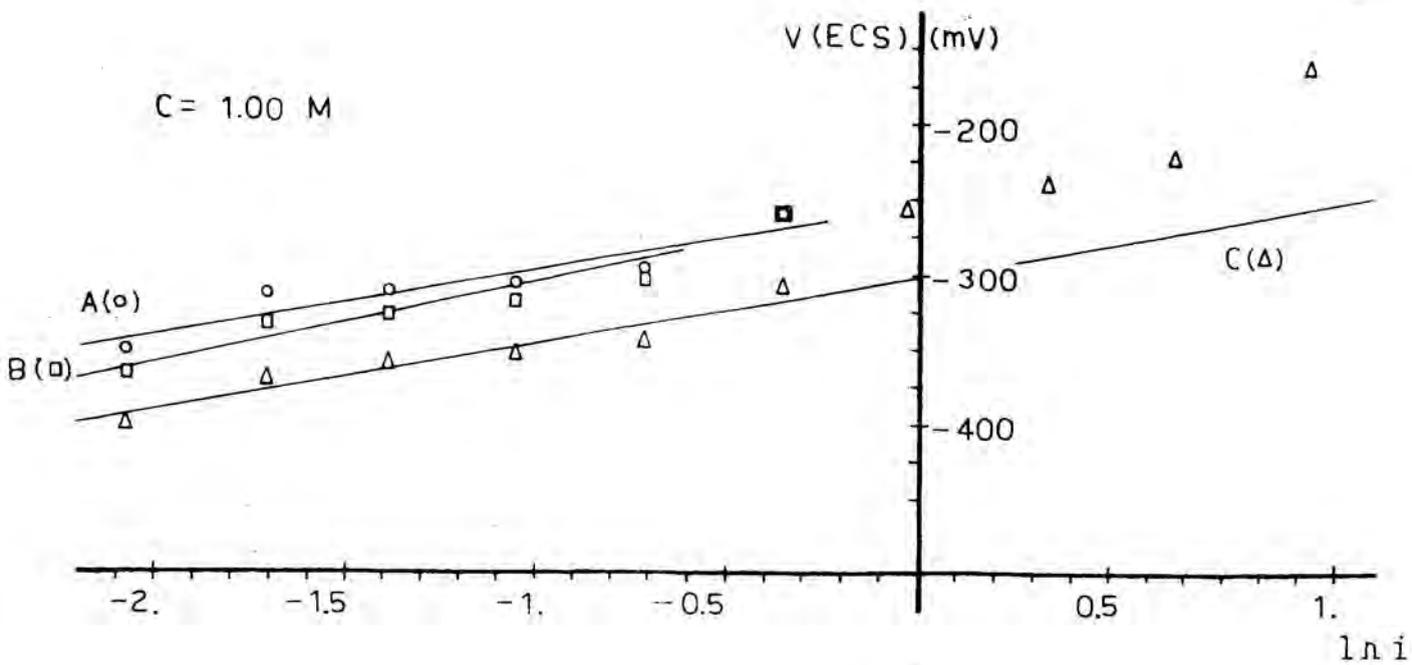
Representaciones de Tafel correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico 0,50 y 1,00 M y a la disolución de ácido bórico 0,50 M y bórax a pH = 6,30, siguiendo los métodos A, B y C.



(IV.2.23)



(IV.2.24)



(IV.2.25)

des de corriente bajas y según los métodos A, B y C expuestos en la sección IV.2.2.2.2. De dichas representaciones se obtienen las pendientes de Tafel que resultan de los tres métodos, cuyos resultados se muestran en la tabla (IV.2.45). Se encuentra sensible coincidencia entre las pendientes calculadas según los métodos A y C.

TABLA (IV.2.45)

Pendientes de Tafel de las representaciones $V(ECS) = m \ln i - b$, para las curvas del tipo I, en función de la concentración de ácido propanodioico.

C (M)	m_A (mV)	m_B (mV)	m_C (mV)
0'05	42	55	48
0'10	39	48	43
0'50	48	59	46
1'00	43	54	45

A = potencial del máximo local.

B = potencial del mínimo local.

C = potencial a tiempo cero.