

## Tesis de Posgrado

# Estudio de películas de óxidos de hierro crecidas y depositadas en diversos ambientes

Olmedo, Ana María T.

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Olmedo, Ana María T.. (1990). Estudio de películas de óxidos de hierro crecidas y depositadas en diversos ambientes. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2320\\_Olmedo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2320_Olmedo.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Olmedo, Ana María T.. "Estudio de películas de óxidos de hierro crecidas y depositadas en diversos ambientes". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2320\\_Olmedo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2320_Olmedo.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**Tema de Tesis**

**ESTUDIO DE PELICULAS DE OXIDOS DE HIERRO  
CRECIDAS Y DEPOSITADAS EN DIVERSOS AMBIENTES**

**Autor**

**Ana María T. Olmedo**

**Director de Tesis**

**Dr. Alberto J.G. Maroto**

**Lugar de trabajo:**

**Comisión Nacional de Energía Atómica**

**Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas**

**1990**

2320  
ef. 2

**Quiero expresar mi agradecimiento a:**

**.....Al Dr. A.J.G. Maroto, Director de este trabajo de Tesis, por el apoyo brindado en la realización de la misma.**

**.....Al Dr. M.A. Blesa por su apoyo y sus fructíferos comentarios durante la escritura de la misma.**

**.....Al Prof. Ing. E. Galloni por su ayuda en la parte de difracción de electrones y que, lamentablemente, no llegó a ver el final de la misma.**

**.....A la Lic. M. Villegas por el valioso aporte realizado en varias etapas de este trabajo.**

**.....A los Dres. C. Oviedo de Gonzalez y E.A. García por el apoyo brindado.**

**.....Al Lic. S. Hild y Sr. D. Geraci, por la asistencia técnica realizada en las mediciones por XPS.**

**.....A Mme A. Hugot-Le Goff, por las mediciones de espectroscopía Raman realizadas en la Universidad Pierre et Marie Curie, Paris, Francia.**

**.....Al Dr. V. Kowalewski, que aceptó ser mi consejero de estudios.**

**.....Numerosas personas más, del Departamento de Química de Reactores y del Departamento de Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, son destinatarios de mi agradecimiento, que de una u otra forma colaboraron en la realización de este trabajo.**

**.....Finalmente al Dr. D.J. Schiffrin, por haberme iniciado en mi formación e investigación de algunos aspectos de los óxidos de hierro.**

***A Roberto, Andrea y Mariana***

***A mis padres, que ya no están***

## INDICE

### CAPITULO 1 : INTRODUCCION

1.1	Algunas relaciones estructurales entre óxidos, oxohidróxidos e hidróxidos de hierro.....	2
1.2	Formación de magnetita en medio acuoso a alta temperatura.....	6
	Referencias.....	9

### CAPITULO 2 : ANALISIS DE CAPAS DELGADAS DE OXIDOS..... 10

### CAPITULO 3 : ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS POR RAYOS X (XPS)

3.1	Introducción.....	14
3.2	Emisión y desexcitación de electrones internos.....	15
3.3	Fundamentos de la espectroscopia fotoelectrónica	
3.3.1	Cálculo de las energías de ligadura en los espectros XPS.....	18
3.3.2	Corrimientos químicos.....	21
3.3.3	Modelo simple para interpretar los corrimientos en los espectros XPS.....	21
3.3.4	Energía de ligadura.....	24
3.3.5	Diferentes estados finales	
a)	líneas satélites.....	26
b)	desdoblamiento por intercambio (caso del hierro).....	27
3.3.6	Sección eficaz relativa.....	32
3.4	Espectros 2p de óxidos y oxohidróxidos estándar de hierro	
3.4.1	Revisión bibliográfica y comentarios.....	34
3.5	Análisis de espectros XPS de algunos óxidos de hierro	
	Influencia del bombardeo iónico.....	47
3.6	Parte experimental.....	49
3.6.1	Problemas de carga superficial en muestras aislantes o de baja conductividad eléctrica..	51
3.6.2	Resultados y discusión	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita).....		53
α-FeOOH (goetita).....		61

3.6.3 Conclusiones.....	63
Referencias.....	64
<b>CAPITULO 4 : DIFRACCION DE ELECTRONES DE ALTA ENERGIA</b>	
4.1 Características generales.....	66
4.2 Cámara de difracción. Principios básicos.....	67
4.3 Estudio de capas delgadas de óxidos crecidos sobre superficies de hierro puro	
4.3.1 Parte experimental.....	73
4.3.2 Resultados y discusión.....	74
4.3.3 Conclusiones.....	81
Referencias.....	82
<b>CAPITULO 5 : OXIDACION DE HIERRO A ALTA TEMPERATURA EN OXIGENO O AIRE</b>	
5.1 Introducción.....	84
5.2 Breve reseña de la literatura.....	85
5.3 Morfologías posibles en el proceso de oxidación en medio gaseoso.....	89
5.4 Hierro oxidado en aire a 800 °C	
5.4.1 Parte experimental.....	91
5.4.2 Resultados	
5.4.2.1 Morfología.....	91
5.4.2.2 Análisis por difracción de electrones.....	96
5.4.2.3 Análisis por XPS.....	98
5.4.3 Conclusiones.....	105
Referencias.....	105
<b>CAPITULO 6 : COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE OXIDOS DE HIERRO CRECIDOS EN MEDIO ACUOSO A ALTA TEMPERATURA</b>	
6.1 Introducción.....	107
6.2 Breve reseña de la literatura.....	108
6.3 Conclusiones del estado actual del conocimiento.....	117
Referencias.....	118
<b>CAPITULO 7 : OXIDACION HIDROTERMICA DE HIERRO PURO</b>	
7.1 Parte experimental.....	121
7.2. Resultados	
7.2.1 Morfología.....	123
7.2.2 Análisis por XPS, difracción de electrones rasantes y espectroscopia Raman de las películas	

<i>Película crecida durante 170 hs.....</i>	137
<i>Película crecida durante 410 hs.....</i>	139
<i>Película crecida durante 770 y 1250 hs.....</i>	146
7.3. <i>Discusión y Conclusiones.....</i>	155
<i>Referencias.....</i>	157

## **CAPITULO 8 : OXIDACION HIDROTERMICA DE ALEACIONES DE HIERRO**

8.1 <i>Introducción.....</i>	158
8.2 <i>Película formada por contacto con aire a temperatura ambiente en acero inoxidable tipo 18/8 ó 18/10</i>	
8.2.1 <i>Introducción.....</i>	159
8.2.2 <i>Parte experimental</i>	
<i>Análisis por XPS.....</i>	161
8.2.3 <i>Discusión.....</i>	166
8.2.4 <i>Conclusiones.....</i>	169
8.3 <i>Oxidos crecidos hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 y Aleación Incoloy 800</i>	
8.3.1 <i>Parte experimental.....</i>	170
8.3.2 <i>Resultados y Discusión</i>	
<i>Morfología.....</i>	170
a) <i>ACERO 18/10</i>	
<i>Película crecida durante 360 hs</i>	
i) <i>Análisis por XPS.....</i>	181
ii) <i>Análisis por difracción de electrones.....</i>	185
<i>Película crecida durante 770 hs</i>	
i) <i>Análisis por XPS.....</i>	189
<i>Análisis por difracción de electrones de películas crecidas durante 190, 410, 1250 y 1970 hs.....</i>	193
<i>Análisis por espectroscopia Raman de películas crecidas durante 770 y 1250 hs.....</i>	195
b) <i>ALEACION INCOLOY 800</i>	
<i>Película crecida durante 770 y 1250 hs</i>	
i) <i>Análisis por XPS.....</i>	198
ii) <i>Análisis por difracción de electrones.....</i>	202
8.3.3 <i>Conclusiones.....</i>	203
<i>Referencias.....</i>	205

**APENDICE I**

<i>Cálculo de concentraciones por XPS.....</i>	<i>208</i>
<i>Factores de sensibilidad.....</i>	<i>210</i>
<i>Referencias.....</i>	<i>212</i>

**APENDICE II**

<i>Deconvolución de los espectros XPS.....</i>	<i>213</i>
<i>Referencias.....</i>	<i>215</i>

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCION**

El hierro es el segundo metal en abundancia en la Tierra después del aluminio y el cuarto en la corteza terrestre. Muchos minerales contienen óxidos de hierro como componente mayoritario y otros contienen hierro como impureza. Los óxidos de hierro, especialmente magnetita y hematita, son las fuentes principales del hierro industrial.

Los óxidos de hierro tienen importancia en una gran variedad de campos técnicos; la presencia de estados de valencia mixta es perjudicial en algunas aplicaciones mientras que es esencial en otras. Por ejemplo, en la industria electrónica se emplean extensivamente las propiedades magnéticas de los óxidos de hierro, pero las pérdidas dieléctricas asociadas con las valencias mixtas del Fe representa un problema a ser minimizado en los procedimientos de fabricación.

La corrosión (u oxidación en medio acuoso) del hierro y del acero involucra la formación de óxidos de hierro con valencia mixta. Los problemas asociados a la corrosión de aceros, relacionados con las características de capas protectoras de óxidos representan problemas de gran importancia económica aún no resueltos totalmente. La formación y caracterización de películas de óxidos sobre las placas y barras de acero durante el laminado en caliente es otro problema importante, en este caso relacionado con la manufactura del mismo.

La propia existencia de un metal o aleación está determinada por la película de óxido que crece sobre su superficie. Las películas de reacción de óxidos y/u oxohidróxidos formadas por el contacto del hierro y aleaciones ferrosas con ciertos medios, juegan un rol muy importante en los procesos de pasividad, corrosión bajo tensión, corrosión localizada, catálisis, etc., pues separan la superficie metálica del medio en el cual se encuentra inmersa. La imagen de una barrera mecánica está, sin embargo, muy lejos de la realidad y la comprensión de los fenómenos de crecimiento, difusión y transferencia de carga requiere un conocimiento detallado de la composición, estructura y morfología de las películas en cuestión. Las características citadas dependen a su vez de un gran número de variables, tales como: el medio en el cual crecen (líquido o gaseoso), temperatura, pH, condiciones redox del medio, estado inicial de la superficie, etc. Además, las películas sufren cambios con el

transcurso del tiempo (envejecimiento), que pueden ser tanto de composición, como estructurales y morfológicos. Los cambios en la composición del metal base, incluyendo pequeños cambios por agregado de microaleantes, se reflejan también en cambios notables en todas las características de estas películas.

La conducción eléctrica de óxidos de hierro, a través de estados de valencia mixta, posibilita su aplicación en celdas electroquímicas, para intermediación de reacciones catalíticas cuando se emplean como catalizadores heterogéneos.

El carácter de valencia mixta de óxidos de hierro tiene consecuencias técnicas importantes y por consiguiente su rol en la transferencia de carga debe ser comprendida tan profundamente como sea posible. Hay cinco estados de oxidación posibles del Fe: II - VI, todos ellos involucran momentos atómicos de los óxidos. Los estados de valencia mixta de interés particular están asociados con la cupla III-II, y en menor medida con la cupla IV-III, en sitios cristalográficos equivalentes.

Los datos de la literatura sobre composición y estructura de las películas crecidas sobre hierro y sus aleaciones no son concordantes en muchos casos, debido a que no se tuvieron en cuenta la importancia de diversos factores tales como preparación de las superficies, tratamiento térmico del material previo a la oxidación, etc. Esto muestra la importancia de realizar un estudio sistemático de las mismas, manteniendo algunos parámetros fijos, para conocer su estabilidad y su habilidad de sufrir modificaciones en determinados ambientes.

### 1.1 ALGUNAS RELACIONES ESTRUCTURALES ENTRE ÓXIDOS, OXOHIDRÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE HIERRO

En forma simplificada se puede decir que un rasgo común del grupo de óxidos, oxohidróxidos e hidróxidos de hierro, es que los mismos están formados por diferentes apilamientos compactos de capas de iones óxido o hidróxido con una distribución diferente de los iones de Fe en los intersticios tetraédricos u octaédricos.

Se han realizado numerosas investigaciones acerca de las interrelaciones estructurales en los óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos de Fe a fin de dilucidar la naturaleza de las transformaciones mutuas. Muchas de estas transformaciones son ejemplos del fenómeno llamado "topotaxis", que implica la transformación de una fase sólida cristalina en otra, por una redistribución de átomos, que respeta cierto tipo bien definido de relaciones entre elementos estructurales de ambas

fases. Un esquema simplificado de las interrelaciones existentes de la gran variedad de fases que presenta el sistema óxido-hidróxido de Fe se encuentra en el trabajo de Bernal y col (1). Un resumen de algunos de los productos de reacción del Fe con agua u oxígeno fueron informados por Bloom(2), Tabla I.

El término oxohidróxido que se usa para compuestos tales como  $\alpha$ -FeOOH sirve para hacer una clara distinción entre los mismos y los hidróxidos verdaderos como el hidróxido ferroso (Fe(OH)<sub>2</sub>). En el hidróxido ferroso los iones hidróxidos poseen una simetría cilíndrica y están ligadas "no fuertemente" a los iones Fe<sup>+2</sup> en una estructura de capas del tipo CdI<sub>2</sub>. Los oxohidróxidos, sin embargo, tienen distribuciones atómicas más "rígidamente ligadas" debido a la presencia de puentes oxo e hidróxidos (1).

La estructura de la goetita está basada en una distribución de oxígenos en una estructura hexagonal compacta, que por deshidratación se transforma en la estructura hexagonal de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(3). Este comportamiento distingue los oxohidróxidos de la forma  $\alpha$ , de otra forma químicamente idéntica,  $\gamma$ -FeOOH (lepidocrocita). Esta última está basada en una estructura de tipo espinela. La secuencia de la transición pseudomórfica que se produce en la deshidratación de la lepidocrocita fue descrita por Bernal y col.(4).

La estructura de los óxidos con estructura de espinela está representada en su celda cristalográfica por  $8 X Y_2 O_4$  (ó  $X_8 Y_{16} O_{32}$ ) en la cual la valencia de los iones metálicos X e Y pueden ser:

- i)  $X^{II} Y^{III}$  (espinelas llamadas 2-3)
- ii)  $X^{IV} Y^{II}$  (espinelas llamadas 4-2)
- iii)  $X^{IV} Y^I$  (espinelas llamadas 4-1)

Los iones óxido forman empaquetamiento cúbico compacto; los átomos X se ubican en 8 sitios tetraédricos equivalentes, y los átomos Y en 16 sitios octaédricos. La estructura espinela inversa sigue una distribución diferente representada por  $Y (X Y) O_4$  en la cual la mitad de los átomos Y están coordinados tetraédricamente, mientras que el resto de los Y junto con los X están distribuidos al azar entre las 16 posiciones octaédricas. En algunas espinelas, una fracción  $\lambda$  de cationes Y se ubica en sitios tetraédricos ( $0 < \lambda < 1/2$ ).

Los óxidos  $\alpha$ -M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y también los hidróxidos y oxohidróxidos M(OH)<sub>3</sub> y MOOH existen en la forma  $\alpha$  y  $\gamma$ . Tanto la estructura corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como la de la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son formas isoestructurales ( $\alpha$ ) mientras que la forma  $\gamma$  tiene una estructura espinela cúbica deficiente en

composición (nombre mineral)	color	tipo de estructura	carácter magnético	resistividad eléctrica	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	observaciones
Fe(OH) <sub>2</sub>	blanco	Mg(OH) <sub>2</sub>	paramagnético	aislante <sup>(1)</sup>	3,40	se descompone alrededor de los 100°C en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>
Fe <sub>0,9500</sub> a Fe <sub>0,8330</sub> (muscovita)	negro	NaCl	paramagnético	semiconductor	5,40 a 5,73	funde a 1371-1424 °C. Por debajo de 570 °C se descompone en Fe y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita)	negro	espinela	ferromagnética	conductor	5,20	funde a 1597 °C
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemita)	marrón	espinela (con vacancias)	ferromagnética	semiconductor a aislante	4,88	se transforma a α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por arriba de los 250 °C
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	rojo ladrillo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (corindón)	paramagnética	aislante	5,25	se descompone en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 1457 °C y 1 atm.
α-FeOOH (goetita)	amarilla	α-FeOOH (goetita)	paramagnética	aislante <sup>(1)</sup>	4,20	se deshidrata a α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alrededor de 200 °C <sup>(3)</sup>
β-FeOOH (akaganeita)	marrón claro	no determinado completamente	--	--		se deshidrata a α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alrededor de 230 °C <sup>(3)</sup>
γ-FeOOH (lepidocrocita)	naranja	γ-FeOOH	paramagnética	aislante <sup>(1)</sup>	3,97	se deshidrata a γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alrededor de 200 °C <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> el color indica que son aislantes

<sup>(2)</sup> en contacto con trazas de oxígeno, Fe(OH)<sub>2</sub> es inestable a temperatura ambiente y transforma a α-FeOOH, γ-FeOOH ó Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

<sup>(3)</sup> la presencia de agua produce la conversión de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a menor temperatura

Tabla I (ref.2)

iones metálicos. Por ejemplo en la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) sólo hay 21 1/3 Fe<sup>+3</sup> por celda unitaria de 32 O<sup>2-</sup> y están distribuidos al azar entre los 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos disponibles. La magnetita representada por Fe<sup>+3</sup>(Fe<sup>+2</sup> Fe<sup>+3</sup>)O<sub>4</sub>, tiene 1/3 de los cationes que son Fe<sup>+2</sup> y hay un intercambio continuo de los electrones entre los iones Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> en las 16 posiciones enlazadas. Esto explica la alta conductividad electrónica de la magnetita. Se ha encontrado que una oxidación controlada de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lleva a la obtención de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual calentada en vacío a 250 °C puede nuevamente transformarse en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La wustita tiene idealmente una estructura tipo NaCl (red de aniones cúbica centrada en las caras) con 4 Fe<sup>+2</sup> y 4 O<sup>2-</sup> por celda unitaria. Las desviaciones de la estequiometría conduce a que no todos los sitios octaédricos sean llenados en la red metálica deficiente. P. ej. a 570 °C, Fe<sub>0,930</sub> contiene vacancias catiónicas y iones Fe<sup>+3</sup> que compensan. A más bajas temperaturas se produce



por consiguiente la relación entre estas estructuras interconvertibles se originan a partir de una red aniónica cúbica de 32 O<sup>2-</sup> en la celda. Con los iones Fe<sup>+2</sup> en los sitios octaédricos se formaría FeO estequiométrica. El reemplazo de un número de iones Fe<sup>+2</sup> con 2/3 de un número de iones Fe<sup>+3</sup> permite mantener la neutralidad eléctrica y conduce a la wustita no estequiométrica Fe<sub>1-x</sub>O. El continuo reemplazo de esta forma de modo de dejar 24 átomos de Fe en la celda cúbica produce Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y un mayor intercambio a un promedio de 21 1/3 Fe<sup>+3</sup> lleva a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



En la oxidación real, la red aniónica cúbica se hace más grande por la adición de nuevas capas de empaquetamiento compacto de O<sup>2-</sup> hacia las cuales deben migrar los átomos de Fe para dar origen a estructuras estables.

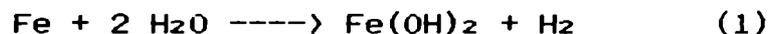
La estructura espinela es capaz de permitir un alto grado de no estequiometría sin mayores cambios estructurales. Esto fue demostrado por Thewlis <sup>(5)</sup> ya en 1931, el cual informó que un material, posteriormente identificado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenía un diagrama de rayos X similar al de la magnetita. Similarmente Hagg <sup>(6)</sup> informó que se podía obtener un intervalo de fases espinelas homogéneas con composición entre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por oxidación incompleta de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a temperaturas elevadas. La baja densidad obtenida para estos óxidos llevó a la conclusión que las vacancias eran responsables de esta variación en la estequiometría. El concepto de vacancias dentro de la estructura espinela permaneció por un tiempo hasta que en 1951, Gorter <sup>(7)</sup> mostró que la transformación completa de una estructura espinela

totalmente oxidada  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  involucra la pérdida de agua. Ya anteriormente otros investigadores, como Verwey (8), habían establecido que la presencia de agua era necesaria para la estabilización de la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Más recientemente, Swaddle y Oltman (9), informaron la necesidad de la presencia de agua en la formación de maghemita así como la interconversión de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en medios hidrotérmicos.

Bloom y Goldenberg (10) también estudiaron la estructura de la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y llegaron a la conclusión que sólo la presencia de vacancias explica las bajas densidades. Ellos sugirieron que este óxido es una modificación de la estructura de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la cual los protones sustituyen algo de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y que la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es el resultado final de tal sustitución cuando todos los iones  $\text{Fe}^{+2}$  han desaparecido. Postularon también que la concentración de protones aumentaba con la distancia a la superficie metálica.

## 1.2 FORMACION DE MAGNETITA EN MEDIO ACUOSO A ALTA TEMPERATURA

Como se verá en el capítulo 5, en la literatura se sugieren numerosos pasos intermedios para la formación de magnetita sobre hierro o acero por oxidación en medio acuoso a alta temperatura



este hidróxido ferroso es muy soluble con respecto a otros óxidos de Fe,



$$K_{ps} = (\text{Fe}^{+2}) (\text{OH}^-)^2 \quad (3)$$

los valores que encuentran diferentes autores (11,12) para el  $K_{ps}$  varían entre  $10^{-14}$  y  $10^{-16}$ . El hidróxido ferroso transforma en magnetita de acuerdo a la reacción de Schikorr (13)



Esta reacción se hace muy rápida cuando la temperatura aumenta (12-15), siendo casi instantánea alrededor de los 215 °C (16), y está catalizada por trazas de impurezas a temperaturas bajas.

La solubilidad de la magnetita y de otros óxidos tipo espinela es importante para la formación de las películas de óxidos en todas las clases de aceros y hierro expuestos en

agua a alta temperatura. Bohnsack (17) ha analizado las publicaciones de Schikorr y de numerosos otros autores que estudiaron las reacciones de Fe, hidróxidos y óxidos de Fe. Algunas transformaciones de varios óxidos e hidróxidos en otros fueron explicadas mediante consideraciones estereoquímicas.

Como se ha visto, la magnetita tiene una estructura de espinela inversa, en la cual la mitad de los iones  $\text{Fe}^{+3}$  llenan los intersticios tetraédricos, y la otra mitad de los  $\text{Fe}^{+3}$  más los iones  $\text{Fe}^{+2}$ , llenan los intersticios octaédricos. Esto no nos dice nada acerca de las diferencias químicas relevantes entre las uniones Fe - O (18). Las distancias de unión, no obstante muestran que tales diferencias existen. Las teorías modernas de la estructura electrónica de la magnetita predicen un núcleo común para el  $\text{Fe}^{+3}$  octaédricamente coordinado, con un electrón 3d ambulante ya sea por medio de un salto rápido (según una teoría) o por delocalización en la banda de conducción (según otra teoría). Los resultados de Fleet (19) mostraron que en la magnetita la distancia de unión entre un sitio tetraédrico y el próximo oxígeno es de 1,89 Å, mientras que entre un sitio octaédrico y el próximo oxígeno es de 2,06 Å.

Sólo se consideran protectores a la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ambos son adherentes y buenos conductores electrónicos. En cambio la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que se forma en agua y vapor conteniendo oxígeno, no es adherente, es menos protector y es aislante. El FeO no es protector.

Los óxidos de alta temperatura, también se pueden formar como resultado del envejecimiento, oxidación, conversión o precipitación de los óxidos formados a temperaturas menores (20), siendo estas reacciones complejas.

Las relaciones estructurales entre óxidos y oxohidróxidos de hierro bien conocidos se resumen en la Fig.1 tomada de la referencia (21).

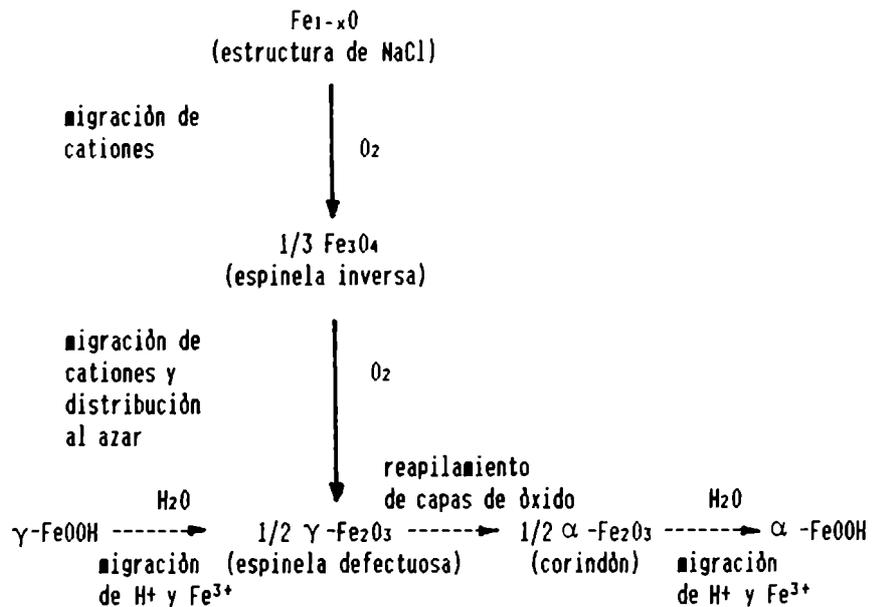


Figura 1

Inclusive la naturaleza del óxido que se forma sobre acero a temperatura ambiente depende de la cantidad de oxígeno disponible no sólo al comienzo sino durante todo el periodo de exposición al medio, según ha sido mostrado por Strauss y Bloom (22). Ellos encontraron que en agua saturada con oxígeno inicialmente y sin agregado posterior del mismo, a temperatura ambiente, se formaba al principio  $\gamma-FeOOH$  poco adherente que comenzaba a convertirse en  $Fe_3O_4$  al cabo de 24 hs y se convertía completamente en 4 semanas. También encontraron que si se formaba  $\gamma-FeOOH$  + espinela a temperatura ambiente sobre la muestra de acero, y ésta se exponía en agua a 316 °C, se producía entonces un óxido tipo espinela. En cambio si a temperatura ambiente se había formado una película que consistía enteramente de  $\gamma-FeOOH$  ó  $\gamma-FeOOH$  +  $\alpha-FeOOH$ , la exposición subsiguiente en agua a 316 °C daba origen a  $\alpha-Fe_2O_3$ .

Como se verá en los capítulos siguientes, la composición y estructura de las películas de óxido generadas sobre metales y aleaciones dependen de numerosas variables, no sólo del material base sino también del medio en el cual se forman, tales como: temperatura, pH, concentración de oxígeno e hidrógeno disueltos (23-25). La caracterización de estas películas no sólo es importante desde el punto de vista académico sino también desde el punto de vista tecnológico, ya que se sabe que óxidos con la misma composición química nominal tienen distinto comportamiento frente a un medio descontaminante debido a las variaciones de su estructura física.

## Referencias

- 1.- J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay, Clay Minerals Bull 4 (1959) 15.
- 2.- M.C. Bloom, S. Smith, Proc. NACE 25<sup>th</sup> Conf., Houston, Texas, 1969, p. 276.
- 3.- M. H. Francombe, H.R. Rooksby, Clay Minerals Bull. 4 (1959) 1.
- 4.- J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay, Nature 180 (1957) 645.
- 5.- J. Thewlis, Phil. Magazine 12 (1931) 1089.
- 6.- G. Hagg, Z. Phys. Chem. 329 (1935) 35.
- 7.- M.E. Gorter, J. Phys. Rad. Paris. 12 (1951) 199.
- 8.- E.J.W. Verwey, Z. Kristallogr. 91 (1935) 6.
- 9.- T.W. Swaddle, P.O. Oltman, Can. J. Chem 58 (1980) 1763.
- 10.- M.C. Bloom, L. Goldenberg, Corros. Science 5 (1965) 62.
- 11.- T.V. Arden, J. Chem. Soc. 882 (1950).
- 12.- D.L. Lenssing, I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2476.
- 13.- G. Schikorr, Z. Electrochem. 35 (1929) 65.
- 14.- U.K. Evans, J.N. Waknklyn, Nature 162 (1948) 27.
- 15.- F.J. Shipko, D.L. Douglas, J. Phys. Chem. 60 (1956) 1542.
- 16.- W.E. Berry, "Corrosion in Nuclear Applications", J.Wiley & Sons, 1971.
- 17.- G. Bohnsack, Mitt. VGB 51, No 1 (1971) 61.
- 18.- G. Bohnsack, Proc. of the American Power Conf. 1981, Illinois Inst. of Technology, vol.43, p.1138.
- 19.- M. Fleet, Acta Cryst. B 37 (1981) 917.
- 20.- M.A. Blesa, E. Matijevic, Advances in Colloid and Interface Science 29 (1989) 173.
- 21.- M.A. Blesa, A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto, Materials Science Forum 29 (1988) 31.
- 22.- M.B. Strauss, M.C. Bloom, J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 73.
- 23.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, R. Fernandez Prini, A.J.G. Maroto, Proc. of the VII Interamerican Conf. on Materials Technology, Mexico (1981) 27.
- 24.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, E.A. Garcia, Proc. Ier Congreso Franco-Argentino de Ciencia de los Materiales, M.del Plata, oct.1986, 153.
- 25.- A.J.G. Maroto, A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, M. Mijalchik, A.E. Regazzoni, G. Rigotti, Proc. of Coordinated Research Programme Meeting of Fuel Element Cladding Interaction with Water Coolant in Power Reactors, org. IAEA, Bombay, India, nov. 1986, 26.

## CAPITULO 2

### ANALISIS DE CAPAS DELGADAS DE OXIDOS

La superficie de un sólido, o sea las capas atómicas de un sólido en contacto con el medio que lo rodea juega un papel importante en un amplio dominio de la tecnología moderna. Numerosas propiedades físicas y químicas de los materiales están gobernadas por propiedades específicas de la capa superficial. Tales propiedades, específicamente relacionadas con la superficie, afectan numerosas reacciones químicas de los sólidos que comienzan en la superficie y se propagan hacia adentro del material. Esto se manifiesta y se observa en fenómenos de adsorción, corrosión, pasivación, lubricación, fricción, adhesión, desgaste, recubrimientos, catálisis, etc.

En dichas capas superficiales, el potencial periódico cristalino está fuertemente perturbado, y las propiedades pueden diferir mucho de las del seno del sólido. Si bien las técnicas modernas de análisis de superficies han demostrado que dicha perturbación desaparecen prácticamente unas pocas capas atómicas por debajo de la superficial, en el caso de materiales metálicos, la perturbación hace que la interacción con el medio circundante sea mucho más fuerte y salvo en casos especiales (por ejemplo en ultra alto vacío, o en el caso de metales más nobles) la superficie del metal tiene una composición química diferente a la del metal base, el caso más común es por supuesto que en dicha superficie exista una capa de óxido formado por reacción del metal con oxígeno o con agua.

El análisis de películas con espesores promedio menores de 1  $\mu\text{m}$  requiere de una clase especial de métodos físicos de investigación, ya que son demasiado delgadas como para poder ser analizadas con los métodos convencionales de dilucidación de estructura como la difracción de rayos X o el análisis por microsonda electrónica, que requieren espesores apreciables de muestra. Aún en casos en que se pueda emplear tales métodos "de volumen", debe tenerse en cuenta también que la caracterización de las películas superficiales exige obtener información en profundidad. Este aspecto queda claramente ejemplificado cuando se analiza el mecanismo de protección que brinda la capa de óxido a un acero inoxidable al Cr-Ni. La resistencia a la corrosión de un acero de este tipo se basa en la existencia de una concentración considerable de cromo en la superficie y en la formación de una capa delgada y estable de óxido de cromo (como se verá en

el capítulo 8). La distribución de átomos de Fe, Cr y O a través de la capa protectora se esquematiza en la Figura 1.

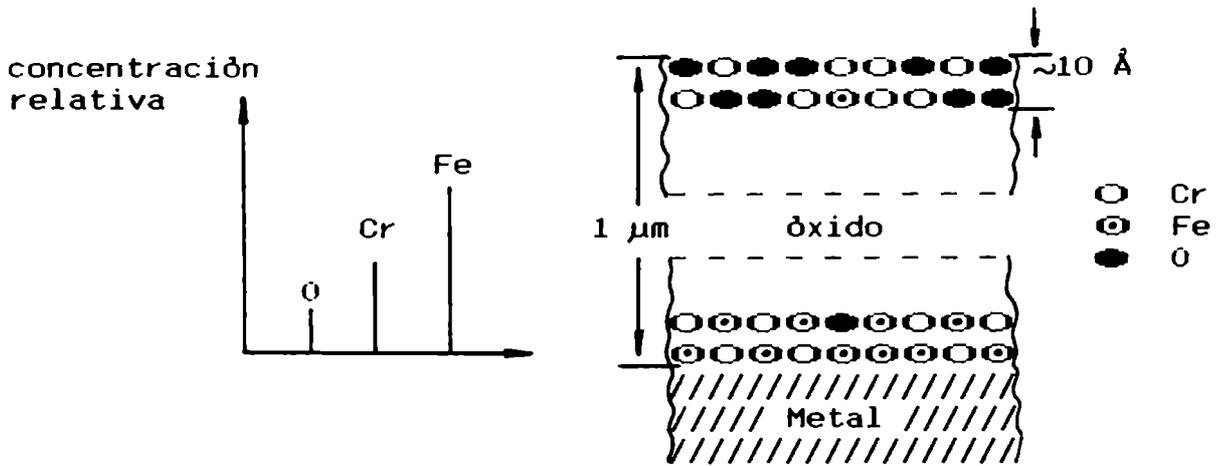


Figura 1: Investigación de una capa pasiva de un acero inoxidable por un método físico volumétrico. Profundidad de análisis  $\cong 1 \mu\text{m}$ .

El análisis de esta capa delgada por un método físico volumétrico mostrado en la Fig.1 indica que éstos tienen una profundidad de información de un mínimo de  $1 \mu\text{m}$  aproximadamente, y éstos no pueden diferenciar en principio, si el Cr o el Fe o ambos metales están presentes en la superficie en la misma concentración. Tampoco se puede obtener un perfil de concentración a través del espesor de la película.

Si el mismo sistema se estudia por un método de análisis de superficies, entonces se pueden hacer algunas diferenciaciones, Figura 2:

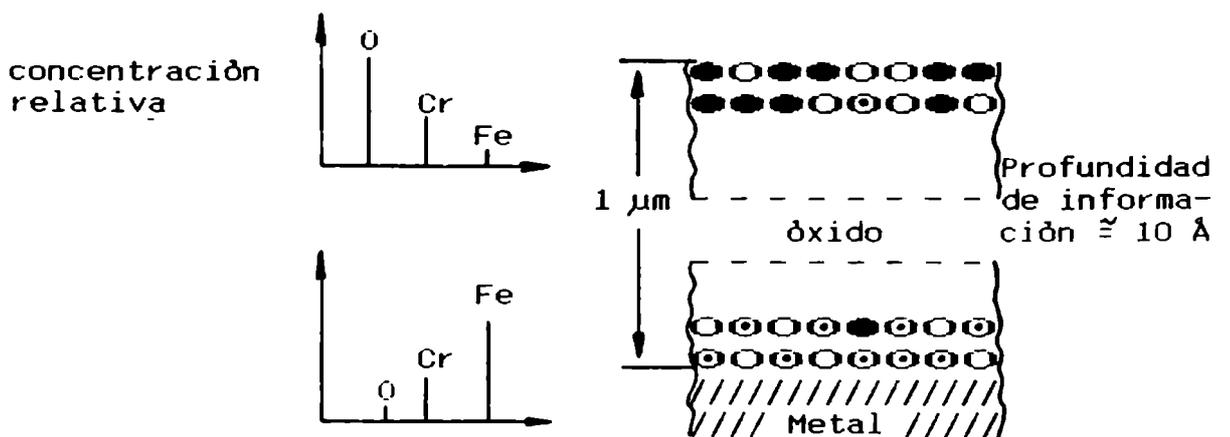


Figura 2: investigación de una capa pasiva de un acero inoxidable por un método de análisis de superficies.

Debido a la profundidad de análisis extremadamente pequeña de algunas técnicas, de unas pocas capas atómicas (5 a 30 Å), sólo se va a obtener información de esos espesores. Si de alguna forma se pueden ir eliminando sucesivas capas de esas películas (p.ej. por bombardeo iónico) se podrá ir analizando la concentración de cada una de esas capas y así obtener un perfil de concentración.

La caracterización de la capa protectora de óxido requeriría entonces la determinación de la composición y estructura de las fases que la constituyen, en función de la profundidad, así como de la morfología de dichas fases .

Ninguna técnica por sí sola, puede satisfacer todos estos requerimientos y en general debe recurrirse a varias técnicas complementarias. Cada técnica tiene sus ventajas y desventajas, la elección de una dada técnica de análisis depende principalmente del problema a ser resuelto, pero también de la disponibilidad inmediata de la misma. Generalmente un análisis y caracterización completa de películas delgadas requiere de diversas técnicas que se complementen entre sí y que difieren de las técnicas para analizar muestras con un cierto volumen. Asimismo, un factor a tener en cuenta, para un análisis cuantitativo confiable es la calibración con muestras estándar estables y confiables. La espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS) es una herramienta valiosa debido a su habilidad para distinguir entre los óxidos y oxohidróxidos metálicos. Estos últimos son especies químicas que se encuentran a menudo en las capas externas de las películas crecidas en medios acuosos a temperatura ambiente y a alta temperatura. Los perfiles de concentración de los oxohidróxidos e hidróxidos en profundidad dan información valiosa sobre la importancia de los procesos de transporte en solución en el crecimiento de la película.

Uno de los mayores problemas en la aplicación de XPS en el estudio de las películas de óxidos (p.ej. en ciencia de los materiales y de la corrosión) lo representa no las capas pasivas con espesores menores de 5 nm (50 Å) aproximadamente, ni las capas gruesas de algunos  $\mu\text{m}$  (las cuales pueden ser separadas mecánicamente para un análisis superficial) sino las películas de espesores intermedios (decenas de nm). Estos espesores son tales, que es necesario analizarlas por medio de bombardeo o erosión iónica. Este procedimiento introduce "artefactos" : carga superficial, remoción selectiva de especies y, fundamentalmente reducción inducida por el bombardeo iónico. Esto último es particularmente importante en los óxidos de Fe, como se verá en un capítulo posterior. No obstante, algunos óxidos son muy resistentes a tal proceso, p.ej.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La mejor solución posible es examinar la estabilidad de cada óxido posible de presentarse en una superficie, frente al bombardeo iónico.

Otra técnica usada extensivamente antes del advenimiento de la espectroscopia XPS, y se está volviendo a usar en los últimos años, es la difracción de electrones. Esta técnica no provee información de unas pocas capas atómicas como la anterior, sino la información de muchas capas simultáneamente. Además en general no es posible, dentro del mismo equipo de difracción, eliminar capas por bombardeo iónico e ir analizando la película en profundidad. A pesar de ello, la difracción de electrones posee la ventaja de ser más sensible a cambios estructurales, y distingue mejor entre las estructuras de tipo  $\alpha$  - (corindón) y  $\gamma$  - (espinelas) que pueden presentarse en los óxidos de hierro. No obstante, mediante esta técnica no se pueden identificar fases amorfas, las que se hallan presentes a menudo en películas delgadas crecidas en medios acuosos.

Es de utilidad en algunos casos, la microscopia electrónica de barrido (MEB). Esta técnica permite la caracterización de formas y morfologías de la superficie en estudio, permitiendo identificar la presencia, forma y tamaño de cristales de óxidos o partículas depositados sobre una superficie o formando parte de la misma. Si el microscopio tiene adicionado un dispositivo analizador dispersivo de energías de rayos X (EDAX, Energy Dispersive Analysis of X Rays) se puede realizar un análisis cualitativo rápido de los elementos (con excepción de los elementos de bajo número atómico,  $Z < 10$ ) presentes en un volumen pequeño (no menor de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^3$  con un espesor de alrededor de  $1 \mu\text{m}$ ), cuya superficie y morfología se puede observar simultáneamente.

En los próximos capítulos de este trabajo se analizarán con cierto detalle algunos aspectos de las técnicas de difracción de electrones y espectroscopia fotoelectrónica que son de utilidad en la caracterización de películas de óxidos de hierro.

## CAPITULO 3

### ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS POR RAYOS X (XPS)

#### 3.1 INTRODUCCION

La técnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) también recibe, entre otras, la denominación de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), debida al Prof. K. Siegbahn <sup>(1)</sup>, uno de sus precursores. Esta técnica se basa en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada por rayos X. Normalmente se usan los rayos X blandos de la línea  $K\alpha_{1,2}$  del Mg (1253,6 eV) o de Al (1486,6 eV).

Utilizando espectrómetros de alta resolución se obtuvieron espectros de fotoelectrones producidos por rayos X donde se destacaban picos muy netos por encima de un fondo continuo. Estos picos eran producidos por electrones que no habían sufrido absorción de energía, y sus energías eran, por consiguiente, las que les transfería el fotón luego de gastar parte de la suya en arrancarlos del átomo. Conociendo la energía de los fotones de rayos X incidentes y midiendo la energía de los electrones eyectados por efecto fotoelectrónico es posible calcular la energía de ligadura de esos electrones en las diferentes capas atómicas. La determinación de esas energías puede hacerse con la precisión de unas décimas de eV, permitiendo el análisis composicional de las especies presentes en las superficies analizadas. Como método de análisis puede ser aplicado a todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno. Especialmente se obtienen excelentes picos de elementos livianos como el C, O y N. El análisis de elementos livianos está vedado para otras técnicas tales como fluorescencia de rayos X en las que el rendimiento decae rápidamente para átomos de número atómico bajo.

Es una técnica de análisis superficial ya que los electrones que dan origen a los picos provienen de las primeras capas superficiales. La penetración de los rayos X en la muestra es de algunos micrometros y produce la excitación de átomos ubicados en todo el recorrido. Los electrones emitidos por los átomos interiores pierden energía en colisiones inelásticas; los que logran emerger, contribuyen al fondo del espectro. Sólo los electrones originados en unas pocas capas atómicas superficiales, cuyo recorrido hacia el exterior es menor que el camino libre medio de dispersión inelástica, consiguen llegar al exterior con su energía inicial y contribuyen a la señal característica. La profundidad de análisis media se estima en alrededor de 2-3 nm

y con diseños experimentales adecuados puede hacerse aún menor.

### 3.2 EMISION Y DESEXCITACION DE ELECTRONES INTERNOS

Cuando un haz de electrones de alta energía ( $10^3$ - $10^5$  eV) o una radiación electromagnética de alta energía (rayos X) inciden sobre la superficie de un sólido, se produce no sólo la emisión de electrones de la banda de valencia, sino que además se excitan otros de las capas internas. Los procesos de excitación de las dos primeras capas internas están esquematizados en la Fig.1. Si la energía de radiación incidente es mayor que la de enlace del electrón, puede tener lugar el proceso de emisión fotoelectrónica, y el electrón es extraído de la capa K al vacío. Conociendo la energía del haz incidente y analizando la de los fotoelectrones extraídos se pueden obtener las energías de ligadura de las diferentes bandas. También puede ocurrir que el electrón sea sólo excitado: a la banda de conducción si es un aislante, o al nivel de Fermi si es un metal. En este caso la energía de excitación es absorbida por el átomo. Variando la energía del haz incidente, se puede obtener el espectro de absorción característico de un sólido y por los picos de absorción determinar las energías de enlace electrónicas.

El análisis energético de los fotoelectrones emitidos se denomina espectroscopía fotoelectrónica y el análisis de los picos de absorción se llama espectroscopía de absorción de rayos X. En general, los espectros fotoelectrónicos dan picos con mejor resolución ( $\pm 1$  eV) que los espectros de absorción. La energía cinética de los fotoelectrones puede ser definida ( $< 1$  eV) como el intervalo equivalente al ancho de la banda ocupada por el electrón. En los procesos de absorción la resolución depende del ancho de las bandas, tanto de la inicial como de la final.

El átomo excitado puede relajarse por dos caminos:

a) un electrón de un nivel de energía más alto ocupa el nivel vacío de la capa interior y cede su energía a un segundo electrón, el cual es emitido dejando al átomo doblemente ionizado. Es el proceso Auger.

b) se produce emisión de radiación electromagnética que se denomina rayos X de fluorescencia.

Ambos procesos de relajación se muestran en la Fig.2.

En la transición Auger, el hueco electrónico (de la capa K) se llena con un electrón de otra banda ( $L_1$ ) y la energía sobrante se cede a otro de la misma capa (subcapa  $L_{111}$ ) el cual es emitido. El análisis energético de los electrones emitidos dará información de las diferencias de energía entre las bandas electrónicas que participan en el

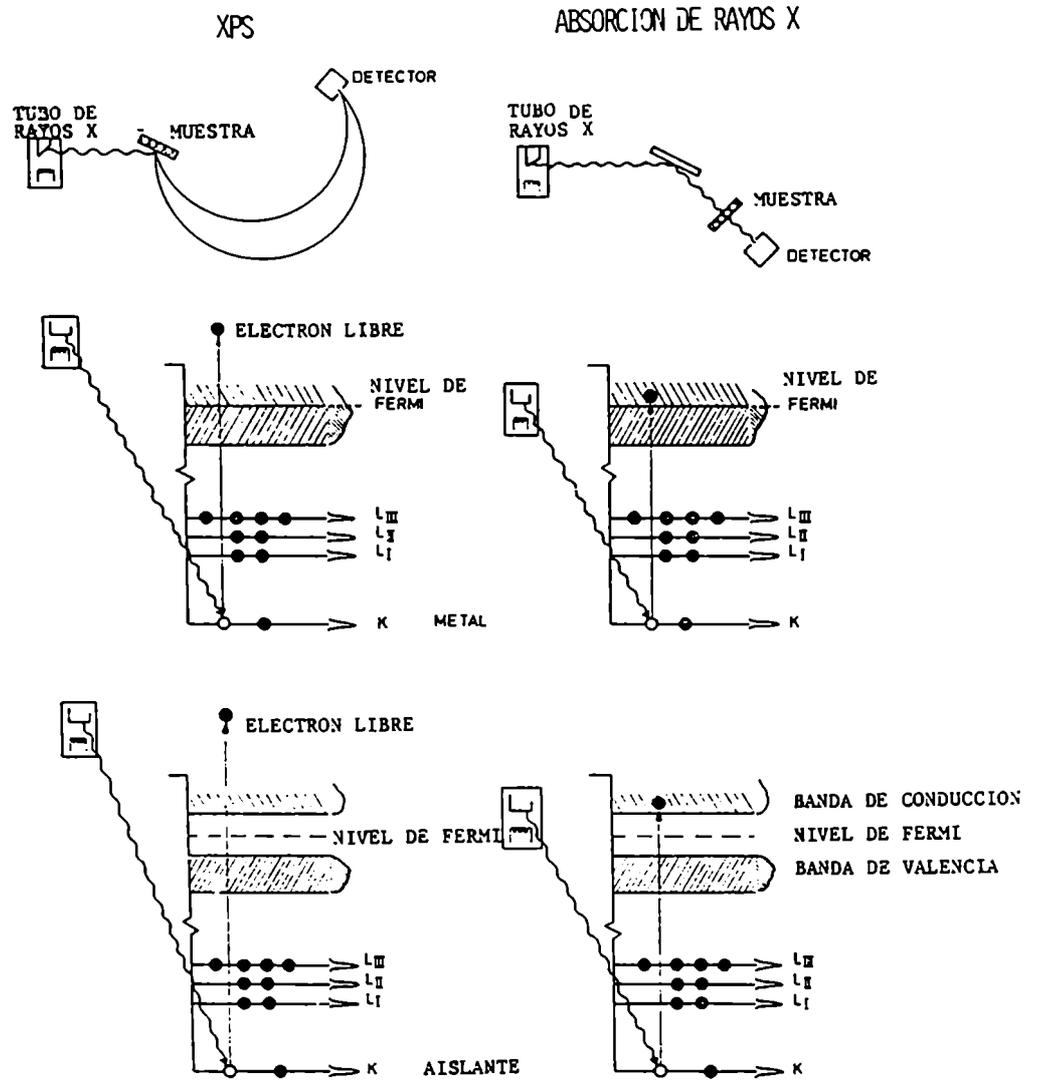


Figura 1: Disposición experimental y procesos atómicos involucrados en la técnica XPS y absorción de rayos X.

proceso Auger (KL<sub>I</sub>L<sub>III</sub>) que son características de cada elemento.

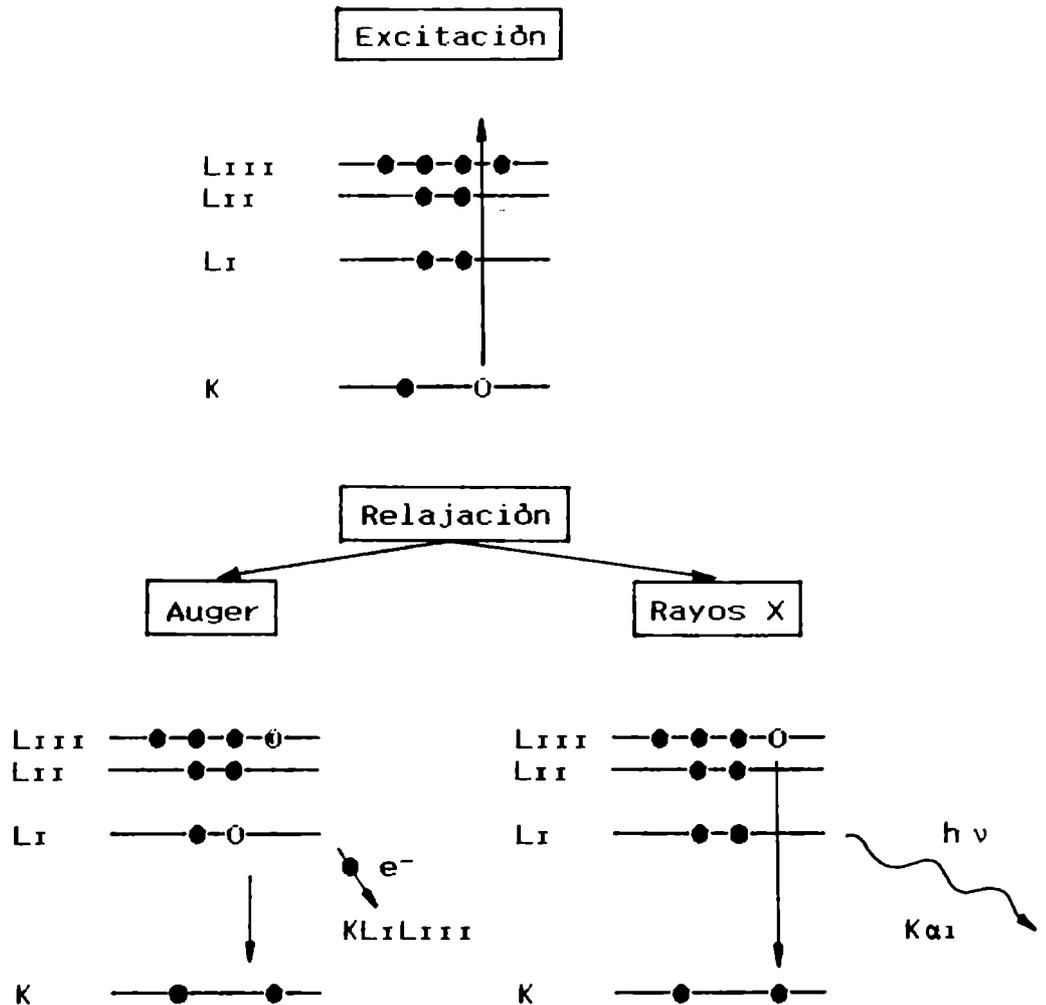


Figura 2: Dos modos alternativos de relajación atómica que que sigue a la creación de una vacancia de una capa interna

Estos dos procesos de relajación son los únicos posibles por lo cual la suma de las probabilidades de producción de electrones Auger de la capa K y de fluorescencia de rayos X característicos de dicha capa K es la unidad. La probabilidad relativa de que se produzca uno u otro proceso depende del número atómico. Dado que el espectrómetro recibe y analiza todos los electrones emitidos por la muestra el espectro XPS estará formado por picos de fotoelectrones y picos de electrones Auger.

La técnica XPS consiste en determinar las energías de ligadura de los electrones, midiendo las energías cinéticas de los electrones expulsados por la molécula al ser excitada por

un haz de rayos X. Para ello se utiliza un espectrómetro de electrones que consta de varias partes: i) un generador de rayos X excitar a la muestra, ii) un analizador, que separa los electrones expulsados de la muestra según sus energías, iii) un detector que realiza el recuento y iv) una unidad de almacenamiento y procesamiento de datos. El conjunto experimental se esquematiza en la Fig.3.

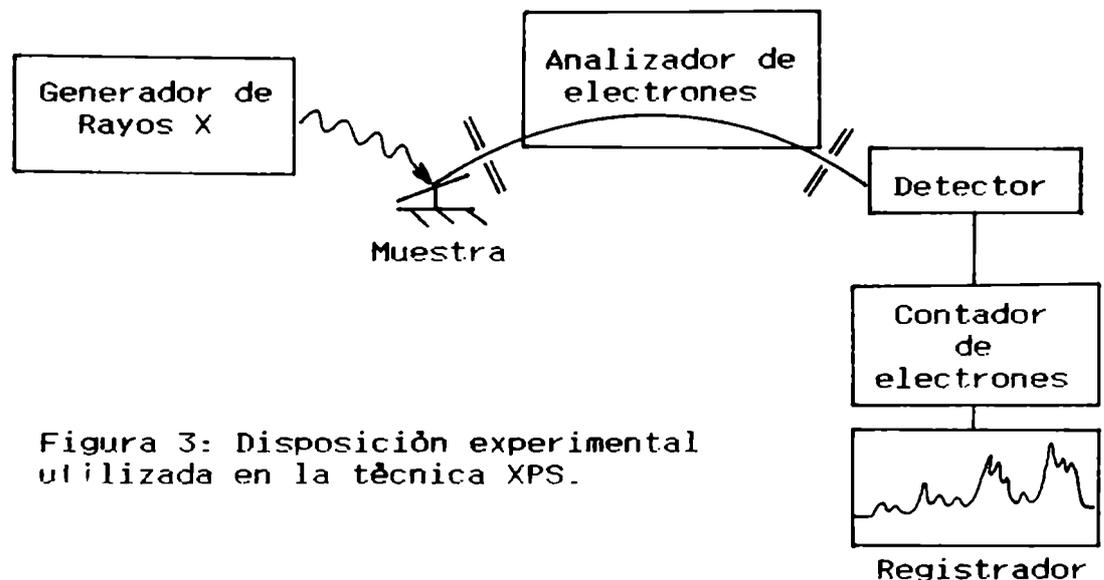


Figura 3: Disposición experimental utilizada en la técnica XPS.

### 3.3 FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA

#### 3.3.1 Cálculo de las energías de ligadura en los espectros XPS

Las energías de ligadura se miden determinando la energía cinética ( $E_{cin}$ ) de los fotoelectrones emitidos por la muestra después de haber sido irradiada con los rayos X. La conservación de la energía en el proceso fotoeléctrico de un átomo libre requiere que la energía cinética  $E'_{cin}$  del fotoelectrón esté dada por:

$$E'_{cin} = E_x - E_l - E_r \quad (1)$$

$E_x = h\nu$ , energía de los fotones X

$E_l$ : energía de ligadura (o unión) de un electrón

$E_r$ : energía de retroceso

Aplicando la ley de conservación de momento para el caso en que el retroceso sea en la dirección del fotón incidente, se obtiene el límite superior de la energía de retroceso:

$$E_r = E_x \frac{m}{M} \left( \frac{E'_{cin}}{E_x} + \frac{(2 E'_{cin})^{1/2}}{mc^2} + \frac{E_x}{2mc^2} \right) \quad (2)$$

M = masa del átomo que retrocede  
 m = masa del electrón

Se encuentra que en la mayoría de los casos, para las radiaciones X comúnmente empleadas, esta energía de retroceso no supera 1 eV. Mediante una elección apropiada de la radiación X incidente, esta energía se hace despreciable en las mediciones, por lo que no se va a tomar en cuenta de aquí en adelante.

Es importante considerar en la ec.(1) aspectos de la disposición experimental para medir las energías de unión  $E_1$ . Esto se observa en la Fig.4.

En general, existe un campo eléctrico pequeño en el espacio entre la muestra y la ranura de entrada al espectrómetro aún cuando ambos estén conectados a tierra. En efecto, al llevar a tierra el espécimen y el espectrómetro se igualan ambos niveles de Fermi; cualquier diferencia entre la función de trabajo del material de la muestra y del espectrómetro da una diferencia del macropotencial (potencial de contacto) y un campo eléctrico en el espacio entre la muestra y la cámara del espectrómetro. Por lo tanto,  $E_{cin}$ , la energía cinética del fotoelectrón que entra en la cámara del espectrómetro es levemente diferente de  $E'_{cin}$ , la energía cinética del electrón cuando sale de la muestra. Esta última es la que aparece en la ecuación (1), pero la magnitud medida es  $E_{cin}$ . Si se elige el nivel de Fermi como nivel de referencia para medir las energías de ligadura de los electrones, o sea si tomamos el cero de energía de unión en el nivel de Fermi, la conservación de energía permite reescribir (1) como:

$$E_1 = E_x - E_{cin} - \phi_{esp} \quad (3)$$

donde  $\phi_{esp}$  es la función de trabajo del material del espectrómetro

Debe notarse que en (3) el término  $\phi_{esp}$  no depende del material de la muestra, y mientras que no varíe en el tiempo, una sola y la misma corrección de la función de trabajo debería valer para todas las mediciones. La convención de energía de ligadura cero en el nivel de Fermi, se usa no sólo en la espectroscopia de electrones, sino también en la espectroscopia de rayos X.

En la Fig.4, el material de la muestra es metálica. El mismo resultado se obtiene <sup>(1)</sup> con las muestras no metálicas, siempre y cuando estén presentes un número suficiente de portadores que permitan que el nivel de Fermi pueda alcanzar un estado de equilibrio termodinámico.

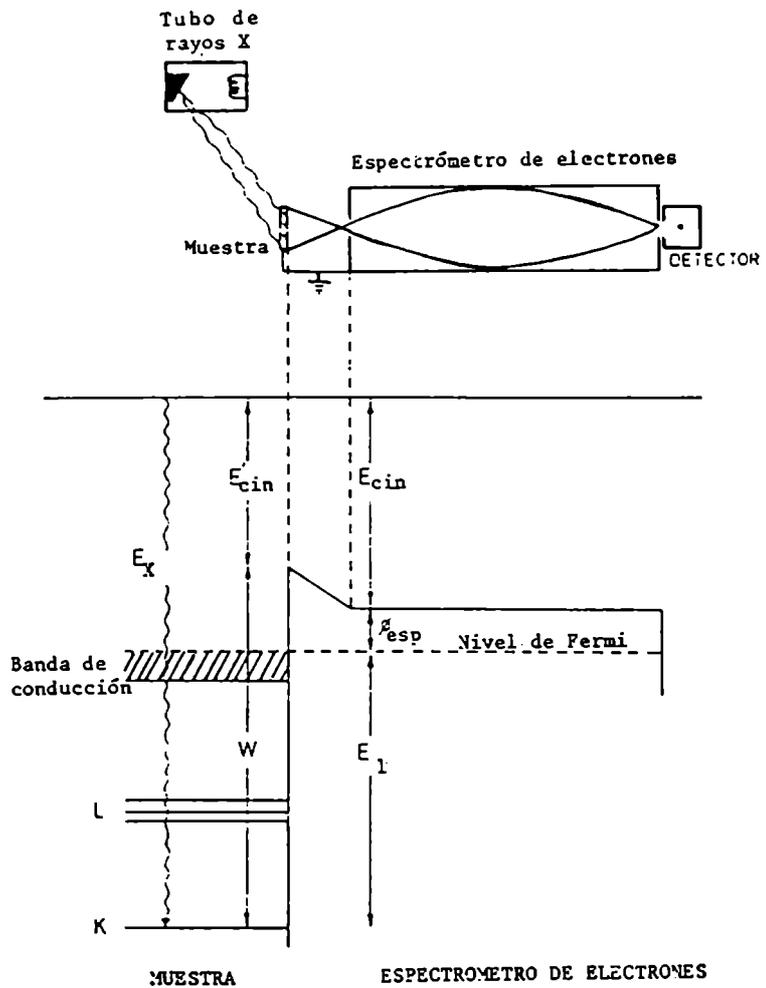


Figura 4: Principios del cálculo de las energías de ligadura a partir de los espectros electrónicos. Se supone que la muestra es metálica y en contacto eléctrico con el espectrómetro.

### 3.3.2 *Corrimientos químicos*

La técnica XPS permite conocer el estado de combinación química de los átomos, ya que cuando un átomo se combina con otro y cambia su estado de valencia u oxidación, la redistribución de la carga promedio producida en la banda de valencia se manifiesta en una modificación de las energías de enlace de los electrones interiores del átomo. Como la posición de los picos puede determinarse con gran precisión, los corrimientos en energía de unión debidos al estado químico del átomo emisor son fácilmente medibles. Es por ello que cuando se citan las energías de ligadura de un elemento dentro de décimas de eV (lo cual es posible con esta técnica), se debe especificar el compuesto químico con el cual se efectuaron las mediciones. Para la interpretación de corrimientos químicos se han efectuado cálculos sofisticados que están basados en modelos teóricos o semi-teóricos. Afortunadamente la aplicación de modelos simples y cierta comprensión química básica es generalmente suficiente para una interpretación cualitativa de los corrimientos químicos. En particular, el concepto de electronegatividad <sup>(2)</sup> se puede usar para interpretar cualitativamente los corrimientos químicos obtenidos experimentalmente: por ejemplo, los procesos de oxidación corresponden a una disminución parcial de la densidad electrónica de valencia del átomo oxidado, por consiguiente el apantallamiento de los electrones restantes (incluyendo los electrones internos) disminuye conduciendo a un aumento de la energía electrónica de unión ( $E_i$ ) al aumentar el estado de oxidación.

### 3.3.3 *Modelo simple para interpretar los corrimientos en los espectros XPS*

Los corrimientos químicos en las energías de unión de los electrones internos se pueden explicar en términos de un modelo iónico <sup>(1)</sup> por la redistribución de la carga eléctrica producida en los orbitales cuando se forma una unión química. Este modelo puede resumirse como sigue:

Los orbitales de los electrones de valencia definen una capa de carga de valencia esférica, y los electrones internos (p.ej. 1s) residen dentro de esta capa cargada. Si se agrega o se saca carga de la capa de valencia, como es el caso cuando un átomo se liga a otro formando una molécula o cristal, el potencial eléctrico dentro de la capa de valencia cambia. Si p.ej., se extraen  $q$  cargas de la capa de valencia y se las lleva al infinito la energía potencial de los electrones internos disminuyen en una cantidad:

$$E = (1/r)q \quad (4)$$

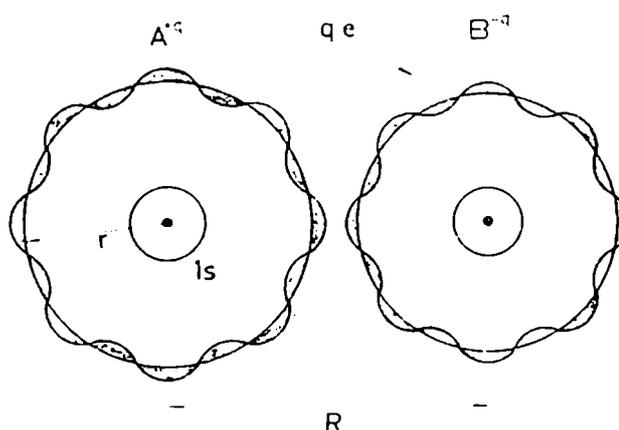
(en unid. atómicas  $m=e=h=4\pi\epsilon_0=1$ )  
 $r$  = radio de la capa de valencia

La energía de ligadura de un electrón interno (o sea la energía requerida para transferirlo al infinito) se ve incrementada en el mismo valor. Para calcular el corrimiento de acuerdo a la ec.(4) se debe encontrar el valor del radio de la capa de valencia. Se han calculado y tabulado radios iónicos para muchos elementos, pero éstos representan distancias en las cuales los iones entran en contacto; o sea distancias a las cuales las funciones de onda de los átomos vecinos comienzan a solaparse y las fuerzas repulsivas se hacen excesivamente grandes. Como valor realista en este modelo se puede elegir el valor medio del radio de los orbitales de valencia de acuerdo a las funciones de onda de los electrones atómicos. Este valor es del orden de 0,1 nm <sup>(1)</sup> (0.1 nm = 2 u.a) y el correspondiente corrimiento de energía de unión para los electrones internos por unidad de carga extraída de la capa de valencia es de  $\Delta V \sim 14$  eV. Los corrimientos observados son menores que estos valores, y por consiguiente corresponderían a una transferencia de carga en la capa de valencia que es menor que la unidad. Este modelo se podría describir como modelo del "ión libre".

Se puede mejorar este modelo, considerando el hecho que los electrones de valencia no son transferidos hacia o desde el infinito cuando se produce una unión química. En una unión iónica entre dos átomos A y B, los electrones se transfieren de la capa de valencia A a la capa de valencia B, Fig. 5, si la distancia internuclear entre los dos átomos es R, el corrimiento de energía del electrón interno resulta ser:

$$E = \{ (1/r) - (1/R) \} q \quad (5)$$

y de signo opuesto para cada uno de los átomos.



Molécula diatómica con unión iónica. Un número (q) de electrones se transfiere de la capa de valencia del átomo A a la capa de valencia del átomo B.

Figura 5

Quando los iones  $A^{+q}$  y  $B^{-q}$  se disponen en una red para formar un cristal, se debe tener en cuenta la interacción coulombiana del electrón interno en un átomo con todos los iones de la red. Esto es esencialmente el mismo caso que cuando se calcula la energía de red para los cristales iónicos, por lo que la ecuación se debe modificar con la constante de Madelung  $\alpha$  :

$$E = (1/r) - (\alpha/R) q \quad (6)$$

En una estructura general,  $\alpha$  debería ser la contribución de la cte de Madelung para el caso particular del átomo que se estudia. Las constantes de Madelung han sido calculadas para muchas estructuras cristalinas diferentes y su valor está alrededor de 1,7 para cristales diatómicos. En estas estructuras esta distancia es de alrededor de 5 u.a. Por lo tanto en forma bastante grosera, el corrimiento que se espera por grado de ionización, calculado a partir de la ec.(6) es de  $\Delta E \sim 5$  eV, que aunque es menor al calculado anteriormente aún es de magnitud considerable.

Un tercer término, que se puede agregar a la ec.(6) es debido a la relajación electrónica ( y nuclear ) en el sólido. Esta contribución al corrimiento de energía se puede expresar en términos de la constante dieléctrica.

Quando más electrones son extraídos de la banda de valencia, o sea para estados de oxidación mayores, se producirá una contracción de esta banda ( $r$  disminuirá). O sea que de acuerdo a la ec. (6) el corrimiento por grado de oxidación debería aumentar a medida que el estado de oxidación aumenta..

Este modelo predice el mismo corrimiento para todos los electrones internos (electrones del carozo), siempre y cuando los electrones de valencia no penetren en los orbitales atómicos internos. Pero si esto se produce, es esperable encontrar diferentes corrimientos para los diferentes electrones internos.

Hay muy pocos cristales que tienen uniones casi puramente iónica; los compuestos químicos barren un espectro continuo entre los límites covalente y iónico. En estos casos intermedios, se podría seguir usando el modelo iónico simple, estimando previamente el grado de carácter iónico de las uniones, por ejemplo a partir de las diferencias de electronegatividades. Para una unión completamente covalente, también hay una redistribución de carga que debe considerarse: la transferencia de electrones a los orbitales de unión (bonding orbitals) puede visualizarse como la transferencia de carga de la capa de valencia a alguna otra capa groseramente esférica, centrada en el átomo de interés. El radio de esta capa va a ser mayor que el radio  $r$  de la capa de valencia ya que los electrones que se mueven en orbitales moleculares van

a tener, en promedio, una distancia mayor al núcleo "padre" que cuando se mueven en los orbitales atómicos de la capa de valencia. Si este radio mayor es R, el corrimiento "covalente" está dado por la ec. (5), ver Fig.6.

La contribución de ión libre al corrimiento químico, que en las ecuaciones anteriores fue escrita como q/r se puede calcular mediante modelos de la mecánica cuántica con el método de campo autoconsistente, desarrollado por uno de los investigadores del grupo de Siegbahn (1), el cual fue ya usado para el cálculo de las energías de unión. La contribución de la energía cristalina, o sea el término negativo de la ecuación (6), se puede obtener de cálculos de las constantes de Madelung.

En el modelo iónico el corrimiento en la energía de unión de los electrones internos tiene dos componentes principales:

- i) el corrimiento de ión libre
- ii) el corrimiento por campo cristalino

El término correspondiente a (i) está definido como el corrimiento en la energía de unión entre un átomo neutro y libre, y el correspondiente a un ión libre con cierta carga. El corrimiento debido al campo cristalino es el efecto producido en la energía de unión por los átomos o iones vecinos.

Para mayores detalles en la metodología de cálculo, así como los valores para algunos compuestos se puede consultar el trabajo de Siegbahn y col (1). Este trabajo se va a limitar de aquí en adelante, a ciertos problemas relacionados específicamente con el análisis XPS de los espectros correspondientes al hierro.

#### 3.3.4 Energía de ligadura

La ecuación de balance de energía de un átomo o molécula libre sobre los cuales incide un fotón con energía  $h\nu$  es:

$$h\nu + E^i = E_{cin} + E^f(\kappa) \quad (6)$$

$E^i$  = energía inicial total del átomo o molécula

$E_{cin}$  = energía cinética del fotoelectrón

$E^f(\kappa)$  = energía final total del átomo o molécula después de desprender uno de sus electrones del nivel K

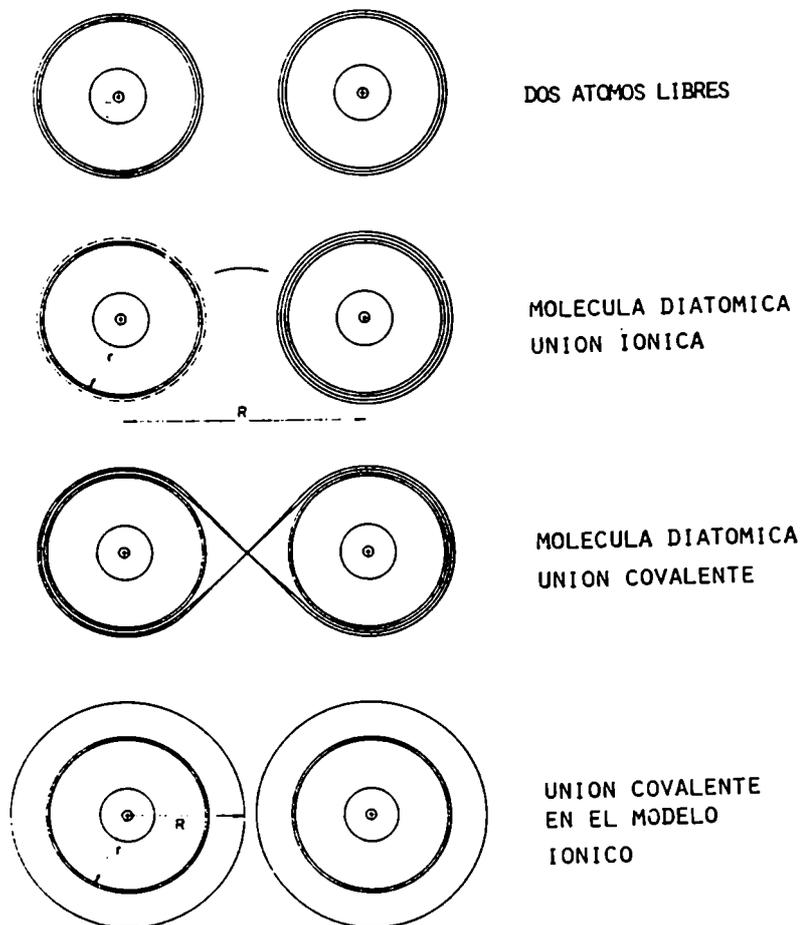


Figura 6: Modelo iónico para uniones iónicas y covalentes.  $r$  es el radio medio de la capa de valencia.  $R$  representa la distancia promedio a la cual se transfiere la carga cuando se establece una unión química. Para unión iónica es la distancia internuclear. Una unión covalente puede ser representada por una expansión radial de la capa de valencia de radio  $R$ .

Como la energía de ligadura  $E_1$  de un electrón se define como la energía (positiva) necesaria para enviarlo al infinito con  $E_{cin} = 0$  (nivel de vacío) se tiene:

$$E_1(K) = E^f(K) - E^i \quad (7)$$

$$h \nu = E_{cin} + E_b(K) \quad (8)$$

$$\overset{\circ}{E}_{cin} = h \nu - E_1(K) \quad (9)$$

### 3.3.5 Diferentes estados finales

La existencia de más de un estado final implicaría que más de un valor de  $E_{cin}$  de los fotoelectrones emergentes será posible y por consiguiente se observará más de un pico en el espectro.

#### a) Lineas satélites

No todos los procesos fotoelectrónicos son simples y conducen a la formación de iones en estado fundamental. Más aún hay una probabilidad finita de que el ión quede en estado excitado unos pocos eV por encima del estado fundamental. En este proceso, la  $E_{cin}$  del fotoelectrón emitido se ve reducida en la diferencia entre el valor de energía correspondiente al estado fundamental y al estado excitado. El ión en estado excitado se puede relajar produciendo la transición de otro electrón (secundario) al continuo (shake-off) o a otro orbital no completo (shake-up).

Las transiciones del tipo shake-off aparecen como un espectro continuo y desaparecen en el fondo del espectro XPS. Las transiciones del tipo shake-up se manifiestan como líneas bien resueltas en el mismo. Estas transiciones producen así corrimientos de los picos principales o aparición de picos satélites hacia el lado de  $E_{cin}$  menores ( $E_1$  mayores). Los picos satélites de shake-up pueden ser útiles pues proveen información química del compuesto en muchos casos.

Un segundo tipo de líneas satélites se originan por los plasmones. Los movimientos colectivos del "gas electrónico" en un metal se manifiesta en la forma de vibraciones armónicas con cierta "frecuencia de plasma"  $\nu_p$ . El fotoelectrón puede interactuar con ellos a medida que abandona la muestra, perdiendo un múltiplo de energía ( $h\nu_p$ ) asociado a la oscilación del plasma. Nuevamente, el pico correspondiente a estos fotoelectrones aparecen del lado de mayor  $E_1$ .

Se puede producir otro tipo de línea satélite del lado de mayor  $E_{cin}$  (menor  $E_1$ ) debido a las líneas  $K \alpha_{3,4}$  de la radiación X incidente. La emisión X usada para irradiación

contiene, no sólo la línea característica principal  $K\alpha$ , sino también componentes de mayor energía. Para cada pico fotoelectrónico que resulta de los fotones de  $K\alpha$ , hay una familia de picos menores en la zona del espectro con  $E_i$  menores, con intensidad y espaciado característico del material del ánodo de rayos X. La ubicación de estas satélites pueden coincidir con la de los picos principales de otros elementos y así producir contribuciones a las intensidades medidas (3). Un método para impedir su aparición es colocar un monocromador en la fuente de rayos X.

En la tabla siguiente se tabulan las energías de las líneas satélites y sus intensidades para el Al y Mg. Se observa que las satélites más importantes son las  $K\alpha_{3,4}$ .

	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta$
Mg desplazamiento (eV)	0	8,4	10,2	17,5	20,0	48,5
altura relativa	100	8,0	4,1	0,55	0,45	0,5
Al desplazamiento (eV)	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
altura relativa	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,55

Tabla I: Energía e intensidades de líneas satélites de rayos X

*b) Desdoblamiento por intercambio (multiplet splitting)*

Caso del Fe

En los metales de transición como el Fe, donde los orbitales d no están completos hay electrones no apareados dando estados con spin no nulo.

El Fe ( $Z=26$ ) tiene la siguiente configuración electrónica:

K	L		M			N			
1s n=1 l=0	2s n=2 l=0	2p n=2 l=1	3s n=3 l=0	3p n=3 l=1	3d n=3 l=2	4s n=4 l=2	4p n=4 l=1	4d n=4 l=2	4f n=4 l=3
2	2	6	2	6	6	2			

Como el número máximo de electrones en una subcapa es  $2(2l+1)$ , la subcapa 3d permitiría ubicar hasta 10 electrones. La configuración fundamental del  $Fe^0$  se escribe como  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^6 4s^2$   $\Rightarrow$   $(Ar) 3d^6 4s^2$ , que en forma abreviada y según notación espectroscópica es  $3d^6 4s^2$  y se denomina  $^5D$  (4). Para el  $Fe^{+3}$  la configuración fundamental es

$d^5$ . Slater (<sup>5</sup>) ha tabulado los términos posibles de esta configuración y de todos ellos el que corresponde al estado de menor energía es el  ${}^6S$ .

Cuando se produce una vacancia por fotoionización de las capas internas, quedan en ellas electrones no apareados dando entonces un momento angular resultante no nulo. El momento angular resultante de esta capa interna, ahora parcialmente llena, se acopla con el momento angular de los varios estados posibles del átomo previo a la fotoionización. La forma en que se produce este acoplamiento da lugar a varios estados finales posibles. Es lo que se denomina desdoblamiento por intercambio.

Si el fotoelectrón desprendido pertenece a un orbital  $s$ , el acoplamiento del reciente electrón no apareado puede crear un ión con dos configuraciones posibles y por consiguiente con dos energías. Esto se refleja que una línea fotoelectrónica se desdobra asimétricamente en dos componentes.

La Fig.7 esquematiza el desdoblamiento de intercambio producido en el  $Fe^{3+}$  por fotoionización: en la capa  $3d$  hay cinco electrones no apareados; luego de la fotoionización en la capa  $3s$  hay dos estados finales posibles,  ${}^7S$  y  ${}^5S$ . Si el electrón que quedó en la capa  $s$  tiene su spin paralelo a los electrones  $d$ , se tiene el estado final  ${}^7S$ , si quedó con spin antiparalelo el estado final es  ${}^5S$ . La energía del estado  ${}^7S$  es levemente inferior que la del estado  ${}^5S$  puesto que la interacción de intercambio entre electrones con spines paralelos reduce la repulsión coulombiana electrón-electrón. La separación entre los picos  ${}^7S$  y  ${}^5S$  es igual a la diferencia de energía entre ambos estados finales.

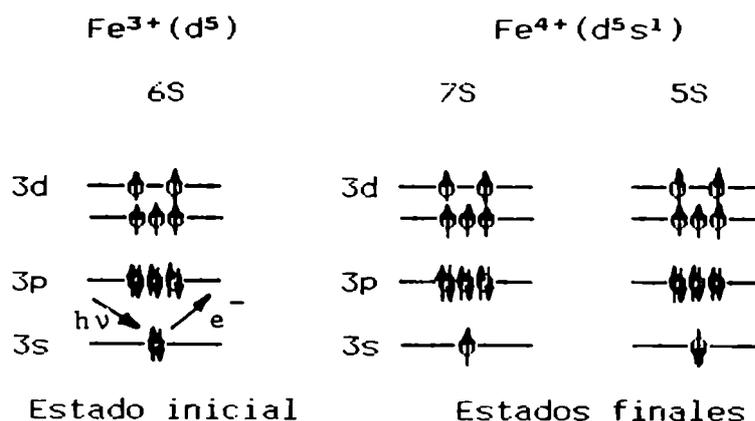


Figura 7

Si en los cálculos mecanico-cuánticos sólo se incluye la interacción spin-órbita para una vacancia  $2p$ , se obtiene

sólo dos estados de energía posibles correspondientes al doblete  $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ . Cuando la ionización se produce en un nivel p, el resultado es mucho más complejo, ya que el agujero p se puede acoplar de muchas más formas dando entonces más de dos estados finales posibles. En los casos más favorables da como resultado un leve aumento en la separación del doblete debido al spin que se evidencia en la separación del doblete  $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$  y en la generación de una asimetría menos notable en la forma de las líneas de dichas componentes. A menudo tales efectos en el doblete p se oscurecen debido a las líneas de shake-up.

El mecanismo de interacción electrostática por intercambio que es tan útil para la interpretación del desdoblamiento producido por vacancias s es bastante inadecuado para vacancias p. El agujero p se puede acoplar de varias formas (o sea con varios términos) con el del ión original (ión padre) dando más de dos términos (o estados) finales con el mismo orbital y momento angular de spin, que el que se obtendría por el acoplamiento del agujero p con sólo el término correspondiente al estado fundamental. Es entonces necesario considerar los términos finales, ya que los estados van a ser combinaciones lineales de los términos finales que tienen el mismo orbital y momento angular.

Gupta y Sen (6,7) calcularon la estructura que se obtendría para la fotoionización de un nivel p de un ión  $Fe^{+3}$  libre, considerando la interacción electrostática de spin-órbita y usando la aproximación de un ión libre de Hartree-Fock. El modelo se considera apropiado para sólidos altamente iónicos. La remoción de un electrón de la capa p del ión  $Fe^{+3}$  (configuración  $d^5$ ), deja al ión  $Fe^{+4}$  en la configuración  $p^5d^5$  más las capas cerradas. De este trabajo surge que: la inclusión de sólo la interacción spin-órbita para la vacancia 2p da origen a un desdoblamiento de dos energías, y que el efecto de la interacción electrostática entre los electrones es comparable a la interacción spin-órbita.

El Hamiltoniano perturbado del ión después de que un electrón p fue extraído se puede escribir como:

$$H = H_0 + \sum_d 1/r_{pd} \quad (10)$$

siendo  $H_0$  el hamiltoniano no perturbado de la configuración fundamental  $d^5$ , y el segundo término es la interacción electrostática entre el electrón y todos los electrones d. La interacción spin-órbita se escribe como:

$$\sum_i \gamma_i ( \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i ) \quad (11)$$

el índice i se suma sobre todos los electrones en las celdas incompletas, y

$$\gamma_i = (1/2) \alpha^2 \langle 2f_1(r)/r^3 \rangle_i \quad (12)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina ( $= 1/137$ ) y  $Z_{\text{ef}}$  es la carga efectiva vista por el electrón cuando está a una distancia radial  $r$  del núcleo.

$$Z_{\text{ef}}(r) = Z - \int_0^r \sum_{j \neq i} u'^2_{n_j l_j}(r') dr' \quad (13)$$

donde  $u'_{n_j l_j}$  es la parte radial de la función de onda del electrón  $j$ .

Para la fotoionización  $3p$ , la interacción electrostática entre los electrones es más importante. No obstante los efectos predichos carecen de importancia práctica, porque las energías involucradas son menores y los desdoblamientos no son observables por la resolución limitada de la técnica XPS.

Las tablas siguientes fueron obtenidas mediante cálculos por Gupta y Sen :

Configuración $3p^5 3d^5$ Fe $^{4+}$		Configuración $2p^5 3d^5$ Fe $^{4+}$	
Energía(eV)	Intensidad	Energía(eV)	Intensidad
9,594	0,277	- 1,013	0,164
- 5,725	0,005	- 2,782	$2 \cdot 10^{-6}$
-11,314	0,135	- 7,197	0,253
-15,514	0,583	-10,228	0,583

Tabla II : Autovalores y probabilidades de transición normalizadas de los multipletes por vacancias  $p$  considerando sólo la interacción electrostática entre los electrones  $p$  y  $d$ .

Configuración $3p^5 3d^5$ Fe $^{4+}$		Configuración $2p^5 3d^5$ Fe $^{4+}$	
Energía(eV)	Intensidad	Energía(eV)	Intensidad
9,867	0,130	2,810	0,149
9,473	0,092	0,633	0,107
9,209	0,055	0,342	0,003
- 5,495	0,002	- 1,945	0,034
- 5,646	0,002	- 2,153	0,032
-11,056	0,064	- 4,854	0,019
-11,380	0,046	- 5,351	0,018
-11,642	0,027	-10,521	0,061
-14,923	0,138	-11,298	0,126
-15,417	0,193	-12,693	0,188
-15,997	0,250	-14,269	0,250

Tabla III : Autovalores relativos y probabilidades de transición normalizadas de multipletes por vacancias  $p$  considerando la interacción electrostática y la interacción spin-órbita.

Como se esperaba, que el efecto del desdoblamiento por campo cristalino de los niveles d para iones de alto spin de configuración  $d^5$  no fuera importante en entornos octaédricos y tetraédricos, no fue considerado por Gupta y Sen. Esta falta de influencia fue corroborada por los cálculos realizados por ellos para el ión isoelectrónico  $Mn^{2+}$ .

La Figura 8 es una representación de la Tabla III.

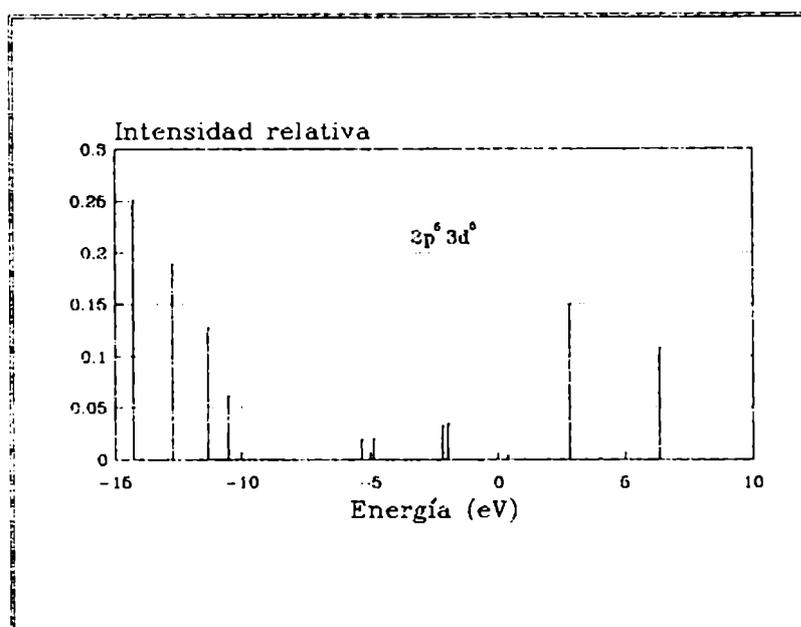


Figura 8 : multipletes de las vacancias 2p del  $Fe^{4+}$ . El cero de energía es arbitrario y la intensidad total está normalizada a 1.

Se observa de la Tabla III y de la Fig.8 que además de los dos picos principales correspondientes al Fe  $2p_{1/2}$  - Fe  $2p_{3/2}$ , uno compuesto de cuatro y el otro de dos multipletes, hay dos picos adicionales débiles con una intensidad total de aproximadamente 10%.

El cálculo de la estructura múltiple de vacancias p provee así información acerca del ancho e intensidad de los picos observados en los espectros fotoelectrónicos.

La teoría del desdoblamiento múltiple, muestra además, que el desdoblamiento es mayor cuando ambas capas no llenas tienen el mismo número cuántico principal, cuando hay un gran número de electrones de valencia no apareados y cuando los ligandos alrededor del átomo de interés no tiene orbitales disponibles para el solapamiento, que pudieran conducir a una delocalización electrónica metálica (metal electron delocalization) a través de una unión  $\pi$  (p.ej. oxígeno).

En el sistema Fe-O de interés, se presentan dos de estas condiciones que maximizan el desdoblamiento por intercambio. Estas son:

i) A través de mediciones magnéticas, se ha encontrado que los óxidos e hidróxidos de Fe, tanto con iones  $Fe^{+2}$  como  $Fe^{+3}$ , existen con configuraciones de alto spin. En particular, varios de los óxidos de hierro contienen Fe con un número de oxidación formal 3, dando el máximo número de cinco electrones 3d no apareados.

ii) el ligando estudiado en estos compuestos es el oxígeno

Una conclusión importante del trabajo de Gupta y Sen es que los espectros fotoelectrónicos de los niveles internos son más adecuados para el análisis químico, que los correspondientes a los electrones externos, pues los espectros correspondientes a éstos últimos contienen efectos de mayor correlación por formar parte de un sólido y por el efecto de muchos cuerpos.

### 3.3.6 Sección eficaz relativa

En el proceso de fotoionización, un electrón que pertenece a un estado ligado es transferido al continuo. La energía de unión se puede considerar como una energía de ionización del átomo para cada capa particular involucrada. Ya que hay una variedad de iones posibles para cada átomo, habrá correspondientemente una variedad de las  $E_{\text{cin}}$  de los fotoelectrones emitidos. O dicho de otra manera, habrá una probabilidad o sección eficaz para cada proceso. La variedad de los procesos de ionización para el Fe se muestra en la Fig.9. El nivel de Fermi corresponde a energía de unión cero (por definición) y la profundidad por debajo del nivel de Fermi de la Fig. indica la energía relativa del ión después de la emisión del fotoelectrón, el valor de  $E_1$ . La longitud de las líneas indica la probabilidad relativa de las cada proceso de ionización. Los niveles p, d y f se desdoblan en  $p_{1/2}$  y  $p_{3/2}$ ;  $d_{3/2}$  y  $d_{5/2}$ ; y  $f_{5/2}$  y  $f_{7/2}$ ; la relación para los niveles p es de 1:2, para los niveles d es de 2:3 y para los niveles f es de 3:4. Se observa que para el Fe la sección eficaz relativa de mayor magnitud corresponde al nivel 2p, y el desdoblamiento de este nivel es el más importante.

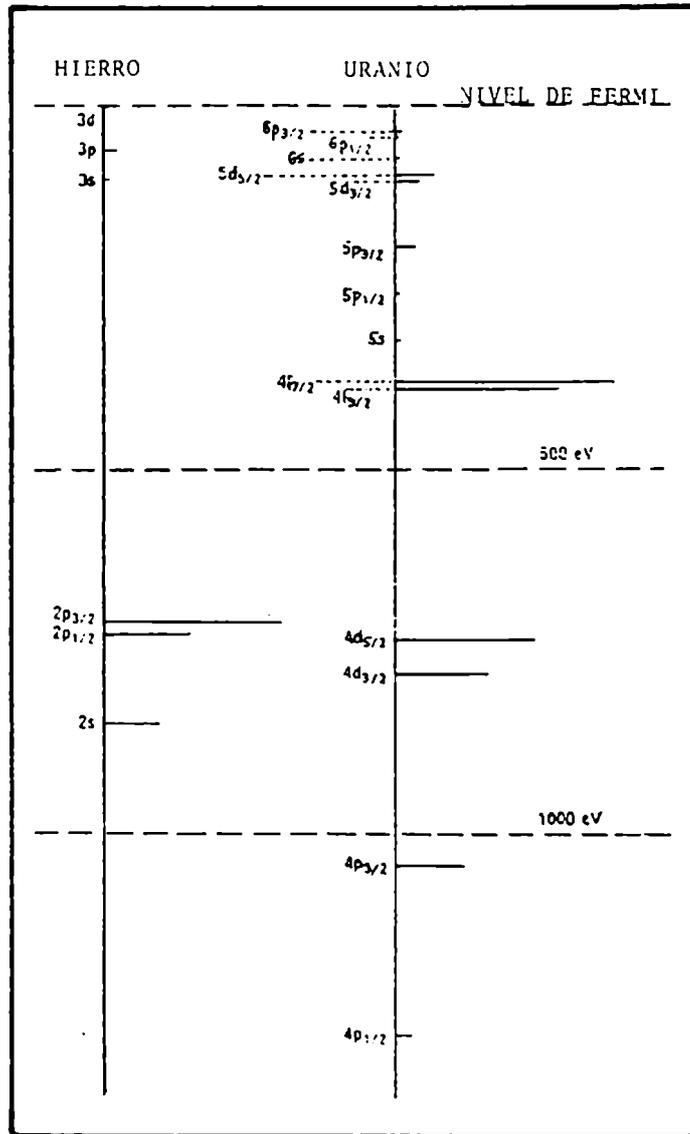


Figura 9: Secciones eficaces relativas de ionización para hierro y uranio. La longitud de las líneas es proporcional a las secciones eficaces de ionización y las distancias por debajo del nivel de Fermi son proporcionales a la energía de ionización.

### 3.4 ESPECTROS 2P DE ÓXIDOS Y OXOHIDRÓXIDOS ESTANDAR DE FE

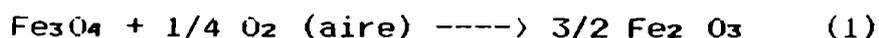
#### 3.4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y COMENTARIOS

En un párrafo anterior se ha visto que los niveles internos 2p eran los más útiles para hacer un análisis químico. La Fig. 10 muestra espectros de alta resolución de diversos óxidos y oxohidróxidos de hierro de muestras patrones expuestas al aire obtenidos por Wandelt y Col<sup>(8)</sup> con radiación Al K $\alpha$  monocromatizada. Se observa que no hay grandes diferencias entre ellos, excepto por la estructura de doble pico del O 1s correspondiente a la  $\alpha$ -FeOOH y en la zona de más baja intensidad extendida hacia el lado de E<sub>1</sub> menores en el espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> del Fe<sub>1-x</sub>O (flechas). En la Fig. 11 se reproducen los espectros de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>1-x</sub>O (curvas a trazos) de la Fig. 10, junto con los espectros (líneas llenas) de estos tres óxidos obtenidos para muestras monocristalinas clivadas en atmósfera inerte. En los casos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>1-x</sub>O, los espectros de las muestras clivadas en atmósfera inerte presentan apreciables diferencias con respecto a los de la Fig. 10.

- i) el máximo del espectro lleno de Fe<sub>1-x</sub>O está corrido hacia E<sub>1</sub> menores en casi 2 eV y se hace visible un pico extra alrededor de 716 eV.
- ii) el espectro de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> clivada sin exponer al aire, muestra un hombro en aproximadamente 2 eV hacia las E<sub>1</sub> menores respecto del máximo, y también algo de intensidad extra alrededor de 716 eV.

En cambio no hay diferencias entre los dos espectros correspondientes a la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La igualdad de estos últimos dos espectros, conjuntamente con la similitud mostrada por todas las muestras expuestas al aire, sugiere que en todos estos casos existe una capa superficial de óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Como XPS analiza sólo las capas superficiales, el espectro obtenido es característico del óxido férrico formado por contacto con el aire, y no de la composición de volumen. La energía de Gibbs de la reacción (1)



es  $\Delta G = -95,9 \text{ kJ/mol}$  (9).

Este valor refleja la susceptibilidad termodinámica de la magnetita a la oxidación por contacto con el aire. Por causas cinéticas la reacción no ocurre en el volumen a temperatura ambiente, pero la espectroscopia XPS demuestra

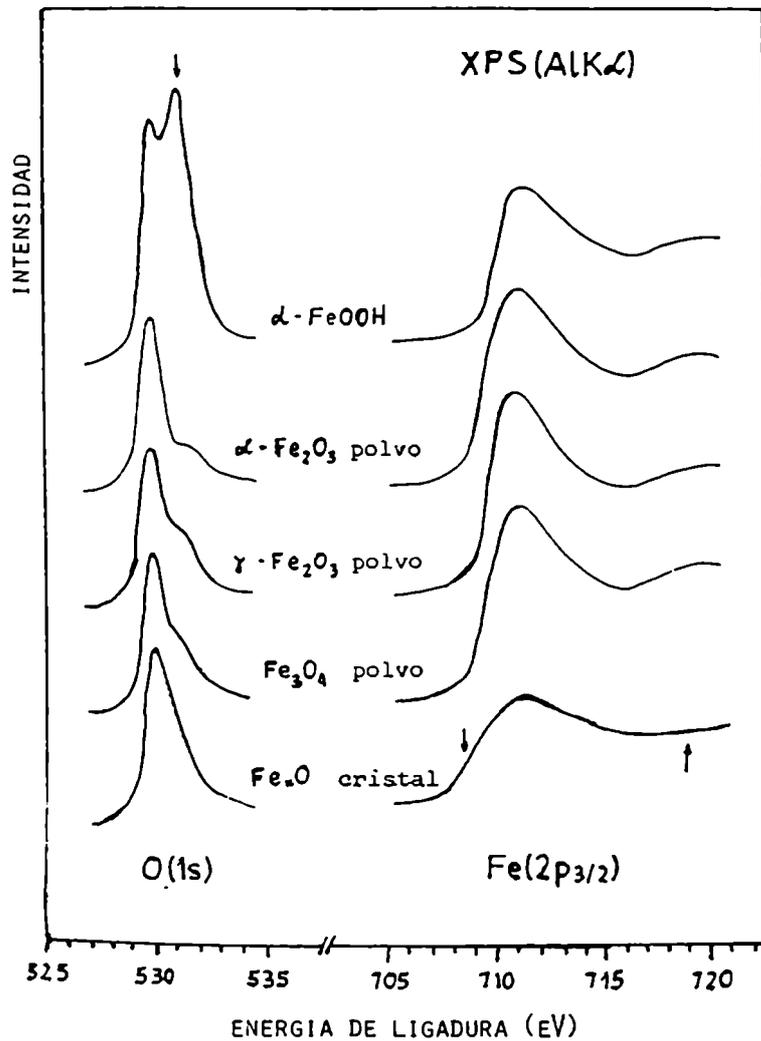


Figura 10: Espectros de alta resolución obtenidos con radiación Al K monocromatizada correspondientes a varios óxidos de hierro expuestos al aire y que no han recibido ningún pretratamiento antes de la medición (8).

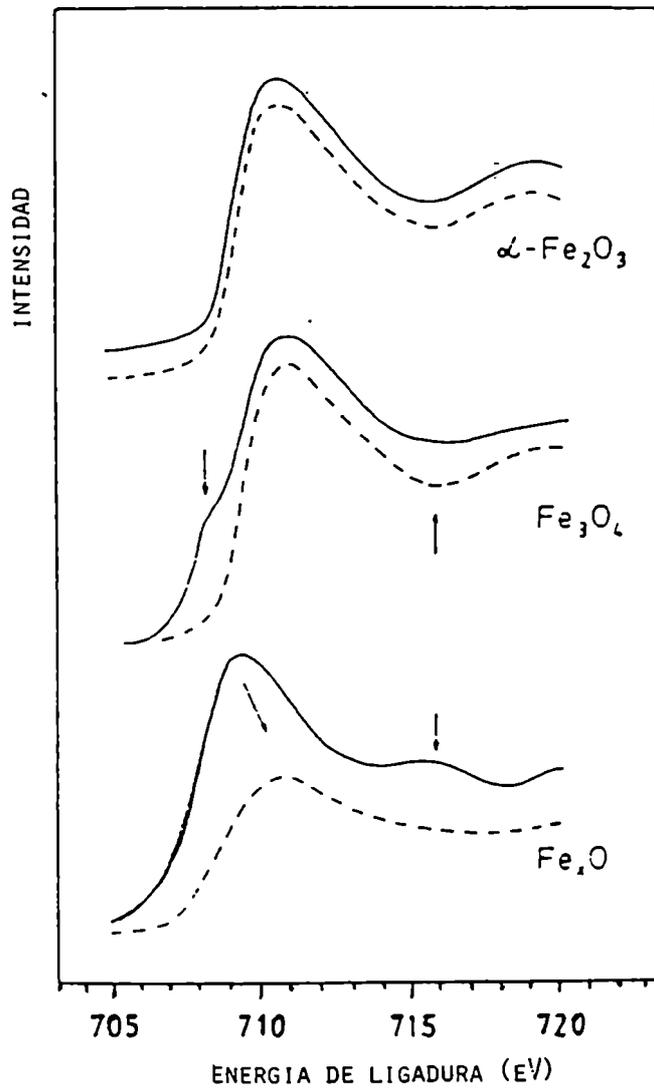


Figura 11: Comparación de los espectros XPS correspondientes al pico Fe 2p<sub>3/2</sub> de óxidos de hierro expuestos al aire (curvas a trazos) con respecto a los mismos óxidos que no han tenido contacto con aire (■).

claramente que la oxidación superficial se produce por lo menos hasta una profundidad tal que está dentro de la detección de la técnica (2-3 nm)

La comparación entre los espectros de las muestras expuestas al aire con aquellos obtenidos con las muestras clivadas en atmósfera inerte y sin exponer al aire demuestra la importancia crucial en la preparación de la superficie para obtener espectros estándar genuinos. Se verá en un párrafo posterior que el bombardeo iónico para remover esta capa superficial no es adecuado, debido a los efectos de reducción parcial de  $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$  inducidos por el haz.

La preparación de óxidos superficiales específicos por oxidación "in situ" del metal puro, también es cuestionable, debido a la presencia de la superficie y a que el gradiente de concentración de  $O_2$  en la misma puede llevar a diferentes productos a través de la misma y aún a nuevas especies (8,10).

La Tabla IV resume los valores reportados por Wandelt y col (8,11) para espectros estándar genuinos de óxido de Fe. Estos valores fueron obtenidos a partir de un gran número de experiencias con superficies pretratadas en diferentes formas (clivadas in situ, levemente bombardeadas, reexpuestas al aire, etc.).

Muestra	Fe 2 p <sub>3/2</sub>			O 1s
	E <sub>1</sub> (eV)	$\Delta_{1/2}$ (eV)	satélite E <sub>1</sub> (eV)	E <sub>1</sub> (eV)
Fe (metal)	707,0	2,0	---	
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	711,2	4,5	719,7	530,3
Fe <sub>x</sub> O	709,7	4,5	715,7	530,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	711,2/709,5	4,5	---	530,3
$\alpha$ -FeOOH	711,2	4,5	719,7	530,3 531,5(OH)

Tabla IV : E<sub>1</sub>(Au 4f<sub>7/2</sub>) = 83,95 eV

Los espectros obtenidos por estos autores hicieron evidentes las siguientes características:

- Tanto en el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en el  $\alpha$ -FeOOH) el pico 2p<sub>3/2</sub> del Fe<sup>+3</sup> está corrido en 4,2 eV hacia las E<sub>1</sub> mayores respecto al Fe<sup>0</sup>. El  $\Delta_{1/2} \sim 4,5$  eV.
- El pico 2p<sub>3/2</sub> del Fe<sup>+2</sup> del Fe<sub>1-x</sub>O está a 2,7 eV hacia valores de E<sub>1</sub> mayores respecto del Fe<sup>0</sup>. El  $\Delta_{1/2} \sim 4,5$  eV.

- c.) Los iones  $Fe^{+2}$  exhiben un pico satélite que está corrido en aproximadamente 6 eV respecto al pico principal hacia valores de  $E_1$  mayores, mientras que en la emisión  $2p_{3/2}$  de los iones  $Fe^{+3}$  aparece un pico satélite que está aproximadamente a 8,5 eV hacia el lado de  $E_1$  mayores
- d.) El espectro  $Fe_3O_4$  resultó una superposición de espectros pesados de  $Fe_{1-x}O$  y  $Fe_2O_3$ . La sustracción al espectro de  $Fe_3O_4$  de  $2/3$  del espectro de  $\alpha-Fe_2O_3$  colocó un pico en 709,5 eV correspondiente a la contribución de  $Fe^{+2}$  de la magnetita. La ausencia aparente de una estructura satélite en el espectro de  $Fe_3O_4$  resultó de la superposición de las satélites correspondientes al  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  en 715,7 y 719,7 eV respectivamente.
- e.) El pico correspondiente al 0 1s apareció siempre a un valor constante de energía 530,3 eV, a pesar de que estos óxidos y oxohidróxidos tienen estructuras y propiedades diferentes. Este valor cercano a 530 eV también se ha informado para muchos otros óxidos de metales de transición y no resulta útil para diferenciarlos. Sólo el  $\alpha-FeOOH$  mostró una estructura de doble pico atribuible a la emisión  $O^{2-}$  del óxido en 530,3 eV y al O-H en 531,5 eV.

Estos autores también encontraron que los espectros correspondientes a  $\alpha-Fe_2O_3$  y  $\gamma-Fe_2O_3$  son demasiado similares para poder ser distinguibles. Ellos enfatizan el hecho de que los resultados informados sólo se pueden obtener mediante una preparación adecuada de las muestras (tal como el clivaje de un monocristal dentro del vacío del espectrómetro).

Asami y col.<sup>(12)</sup>, en cambio, obtuvieron la contribución correspondiente al  $Fe^{+2}$  mediante sustracción de los espectros  $Fe\ 2p_{3/2}$  de diversas muestras conteniendo estados  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  y  $Fe^0$ . En todos los casos obtuvieron que la  $E_1$  del  $Fe^{+2}$  era de 708,5 eV. El  $\Delta_{1/2}$  parecía depender del grado de cristalinidad de la muestra, siendo aprox. 2,2 eV para un óxido cristalino (en volumen) y de aproximadamente 2,9 eV para el correspondiente a una película delgada y amorfa. En este trabajo la  $E_1$  para la línea  $4f_{7/2}$  del Au era de 83,8 eV ( $\Delta_{1/2}=1,3$  eV) y la línea Auger de  $Cu\ L_{3M_{4,5}M_{4,5}} = 919,0$  eV.

Asami y col.<sup>(13)</sup> también informaron espectros  $Fe\ 2p$  de alta resolución, cuyos valores se resumen en la Tabla V.

Muestra	E <sub>i</sub> (eV)		
	Fe		O 1s
	2 p <sub>3/2</sub>	2 p <sub>1/2</sub>	
Fe (metal)	706,82	719,92	----
α -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710,97	724,30	529,98
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	710,95	723,98	530,17
α -FeOOH	711,44	724,97	530,3
			531,4
γ -FeOOH	711,60	725,27	530,2
			531,4
Fe <sup>+2</sup>	709,0	----	----

Tabla V :E<sub>i</sub>(Au 4f<sub>7/2</sub>) = 84,07 eV  
E<sub>i</sub>(Au 4f<sub>7/2</sub>) = 84,07 eV  
E<sub>icu Auger</sub> = 918,65 eV

Mc Intyre y Zetaruk <sup>(14)</sup>, también obtuvieron espectros de alta resolución, pero emplearon una metodología diferente a la de Wandelt y col <sup>(9,12)</sup> y Asami y col <sup>(13)</sup> para obtener la E<sub>i</sub> correspondiente a la de Fe<sup>+2</sup>. Esta fue la siguiente:

Experimentalmente encontraron que los espectros Fe 2p y Fe 3p de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ferrita de níquel) eran similares. La ferrita de Ni tiene estructura cristalográfica igual a la magnetita, pero contiene sólo iones Fe<sup>+3</sup>. Ambas tienen estructura espinela inversa y constantes de red similares a<sub>0</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) = 8,396 Å y a<sub>0</sub>(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 8,339 Å. Esta suposición implica despreciar el acoplamiento electrónico existente en la magnetita entre iones Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> en huecos octaédricos. Supusieron entonces, que las E<sub>i</sub> del Fe<sup>+3</sup> no eran afectadas por el intercambio de iones Ni<sup>+2</sup> en la red por los de Fe<sup>+2</sup>. Este hecho fue corroborado más aún, pues encontraron también que las E<sub>i</sub> para el Fe<sup>+3</sup> y las formas de los picos para la CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eran idénticas (la ferrita de Co también tiene estructura espinela inversa). La Fig. 12, obtenida del trabajo de Mc Intyre y Zetaruk <sup>(14)</sup> muestra las líneas espectrales Fe 2p<sub>3/2</sub> para la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estequiométrica (Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>=0,52) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parcialmente oxidada (Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>=0,15). En base a los argumentos expuestos y por medio de un programa de ajuste de picos, en la cual se permitía que el Fe<sup>+3</sup> de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sea representado por el espectro equivalente de la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ver Fig. 12) obtuvieron la contribución del ión Fe<sup>+2</sup> al espectro de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El ión Fe<sup>+3</sup> está representado por dos picos, siendo la E<sub>i</sub> del más intenso 710,6 eV. El mejor ajuste que lograron, indicó que la contribución del ión Fe<sup>+2</sup> estaba representado por un pico angosto y simétrico ( Δ 1/2=1,8 eV)

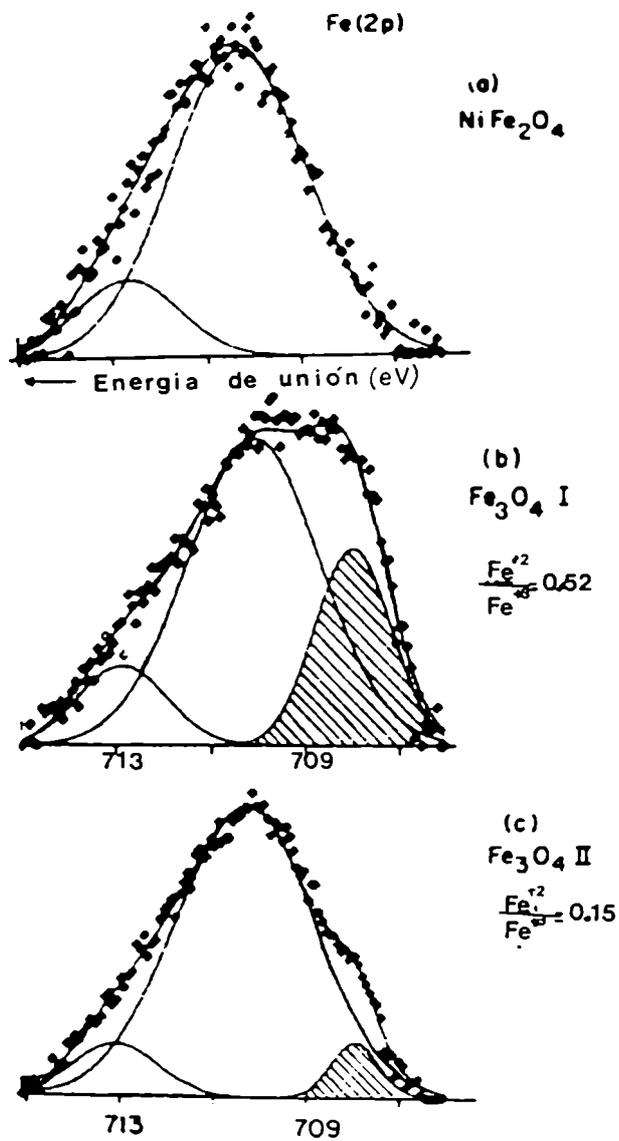


Figura 12: Ajuste de la línea Fe 2p<sub>3/2</sub> para: (a) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pura, (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parcialmente oxidada, según Mc Intyre y col.<sup>(14)</sup> La parte sombreada corresponde a la contribución del Fe<sup>+2</sup>.

centrado en 708,3 eV. La relación  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  de intensidades dió un valor de 0,32 que es menor que el valor "correcto" de 0,5 obtenido usando el pico 3p. Ellos atribuyeron las discrepancias a la presencia de componentes adicionales débiles de  $Fe^{+2}$  del lado de  $E_1$  mayores. Tales componentes serían incluidas como parte de la contribución férrica usando este método de análisis.

Estos autores destacaron el hecho que las  $E_1$  obtenidas para el  $Fe^{+2}$  de la  $Fe_3O_4$  son sustancialmente menores que las obtenidas para el ión  $Fe^{+2}$  del  $Fe_{1-x}O$ . Además la forma de la línea del  $Fe^{+2}$  es considerablemente menos compleja y menos ancha que la encontrada para el  $Fe_{1-x}O$ . Esto es posiblemente atribuible a que el desdoblamiento por intercambio del  $Fe^{+2}$  en la estructura de  $Fe_{1-x}O$  y  $Fe_3O_4$  son distintas. La Tabla VI resume los valores obtenidos por estos autores para muestras estándar.

Muestra	$E_1$ (eV)	
	Fe 2p <sub>3/2</sub>	O 1s
Fe ( metal)	706,9±0,1	-----
$Fe_{1-x}O$	709,5±0,2	530,0±0,2
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	711,0±0,15	529,8±0,1
$\gamma$ - $Fe_2O_3$	711,0±0,15	530,0±0,1
$Fe_3O_4$ ↙ $Fe^{+2}$ ↘ $Fe^{+3}$	708,3±0,15	530,2±0,2
	710,6±0,2	530,2±0,2
$NiFe_2O_4$	710,6±0,2	530,1±0,2
$CoFe_2O_4$	711,9±0,2	530,3±0,2
$\alpha$ - $FeOOH$	711,6±0,1 <sup>(1)</sup>	532,4±0,2(OH)

Tabla VI : todos los valores de  $E_1$  se obtuvieron a partir del promedio pesado de la deconvolución <sup>(1)</sup> obtenido a partir del máximo del espectro  $E_1(C\ 1s) = 285,0\ eV$ ,  $E_1(Au\ 4f_{7/2}) = 84,0\ eV$

Estos investigadores también compararon los espectros de alta resolución de  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  y  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  con los calculados por Gupta y Sen para el  $Fe^{+3}$  libre por el efecto de desdoblamiento múltiple. La Fig.13 muestra los espectros correspondientes al Fe 2p<sub>3/2</sub> luego de restar fondo. El ancho del pico a altura mitad ( $\Delta_{1/2}$ ) de los mismos es de aproximadamente 3 eV, con una gran asimetría de los picos hacia el lado de mayor  $E_1$ . Estos investigadores encontraron que la estructura de estos espectros ajustaba bien por una serie de componentes: dos picos angostos de intensidad aproximadamente igual, con  $\Delta_{1/2} = 1,4\ eV$ , separados por 1,2 eV, el resto de la envolvente se ajustaba por una serie de

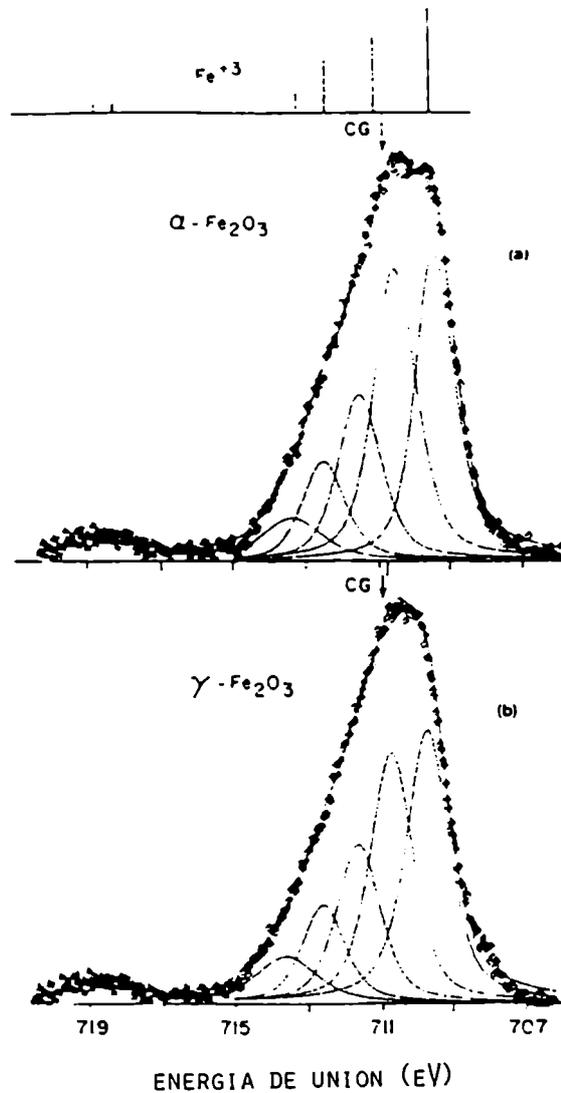


Figura 13: Ajuste de líneas espectrales de (a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y (b)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  según Mc Intyre y col.<sup>(14)</sup>. El desdoblamiento por intercambio calculado por Gupta y Sen<sup>(6)</sup> se muestra en las líneas graficadas en la parte superior. C.G. es el centro de gravedad del pico.

picos de intensidad decreciente con ancho y forma similares. Cualquier otra combinación de menor número de picos y mayor ancho no reproducía la estructura de la envolvente. En la Fig. 13 se incluye, para comparación, la distribución de energía-intensidad del desdoblamiento por intercambio calculado por Gupta y Sen. La línea satélite débil, situada a aproximadamente 8 eV hacia el lado de mayor  $E_1$  respecto de la componente principal, se predice en la teoría como una componente del desdoblamiento múltiple del  $Fe\ 2p_{1/2}$ .

Como se observa de la Fig. 13, las componentes de la envolvente del  $Fe\ 2p_{3/2}$  corresponden bastante bien con la distribución de cuatro líneas predichas del modelo. El corrimiento de las dos componentes más intensas para el  $\alpha-Fe_2O_3$  es de 1,2 eV comparado con 1,6 eV del calculado para el  $Fe^{+3}$ . El análisis para el  $\gamma-Fe_2O_3$  conduce a una distribución casi idéntica a la del  $\alpha-Fe_2O_3$ , pero el corrimiento de las dos componentes principales se ve reducida en 0,2 eV, resultando así en un angostamiento del máximo. El valor medio de la energía de unión  $E_1$  (promedio pesado de todas las componentes) resultó el mismo para ambos óxidos.

Los espectros medidos  $Fe\ 3p$  de ambos óxidos resultaron idénticos, tanto en la distribución de intensidades como en la  $E_1$  del pico principal. En este caso el modelo de Gupta y Sen no explica la forma de esta línea, debido posiblemente a que los efectos electrónicos de correlación en estos niveles serían más importantes y afectarían fuertemente la distribución de intensidades observadas en los espectros.

Es difícil asignar a un compuesto de un metal de transición una carga iónica particular, debido al efecto de covalencia. Por ello, la estructura múltiple observada en los espectros fotoelectrónicos podrían corresponder a algo intermedio entre el estado iónico formal y valores menores de carga. También habría que tener en cuenta otros factores, tal como la influencia del retículo sólido, que podría cambiar en forma significativa la estructura múltiple.

Para predecir y calcular las llamadas satélites tipo "shake up" habría que extender los cálculos de manera de incluir otras configuraciones iónicas además de la fundamental utilizada en el trabajo de Gupta y Sen.

El número de estados formados en el proceso de fotoionización puede llegar a ser tan grande que un tratamiento generalizado de la estructura múltiple de la fotovacancia se hace no sólo computacionalmente prohibitivo, si no también muy alejado de la realidad física y química del fenómeno.

Todos los factores anteriores, sumados a la variedad de estructuras posibles de los óxidos e hidróxidos de hierro, de estado de oxidación variable, hacen que los espectros XPS

de las capas de óxidos de Fe crecidos sobre superficies metálicas, sean complejos, y el proceso de interpretación de los espectros dista de ser trivial.

En un trabajo más reciente Mathieu y col.<sup>(16)</sup>, empleando un monocristal de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinaron que la energía de ligadura del Fe<sup>+3</sup> era de 710,7 ± 0,3 eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>), y obtuvieron E<sub>1</sub> para el Fe<sup>+2</sup> en una muestra preparada oxidando una probeta de Fe puro en aire seco a 800 °C durante una hora y bombardeada después en el espectrómetro con un haz de Kr<sup>+</sup>. Para ello debieron usar un procedimiento de deconvolución del espectro obtenido, luego de restar fondo, en componentes pertenecientes a Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup>. El valor obtenido para el Fe<sup>+2</sup> fue E<sub>1</sub>(2p<sub>3/2</sub>) = 709,4 ± 0,2 eV, para el Fe<sup>0</sup> obtuvieron E<sub>1</sub>(2p<sub>3/2</sub>) = 707,0 ± 0,2 eV, con calibración referida a E<sub>1</sub>(Au 4f<sub>7/2</sub>) = 84,0 eV, E<sub>1</sub>(Cu 2p<sub>3/2</sub>) = 932,7 eV y E<sub>1</sub>(C 1s) = 284,8 ± 0,1 eV; se obtuvieron además los valores Δ<sub>1/2</sub>(Fe<sup>+3</sup>) = 4-4,5 eV y Δ<sub>1/2</sub>(Fe<sup>+2</sup>) = 3-3,5 eV.

Posiblemente, la diferencia de los valores obtenidos por Wandelt y col.<sup>(8,11)</sup>, Mathieu y col.<sup>(16)</sup> y otros autores para el valor de Fe<sup>+2</sup>, respecto del informado por Mc Intyre y Zetaruk<sup>(14)</sup> sea debido a la diferente metodología en la separación de las componentes de Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup>, así como el Δ<sub>1/2</sub> diferente empleado por cada uno.

Un rasgo importante y común, encontrado por diferentes autores, es la invariancia de la E<sub>1</sub> del 0 1s para los diferentes óxidos. La pequeña diferencia (0,1-0,2 eV) queda enmascarada, muchas veces dentro del error de medición.

Harvey y Linton<sup>(17)</sup> compararon distintos óxidos férricos hidratados, previamente caracterizados por rayos X, usando los espectros Fe 2p y deconvolucionando el pico del 0 1s. Las muestras que emplearon eran de α-FeOOH (goetita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O (limonita), óxido férrico hidratado fresco (OFH fresco) y óxido hidratado envejecido (OFH envejecido). Los valores informados por ellos son los siguientes:

Muestra	E <sub>1</sub> (eV)		
	Fe 2 p <sub>3/2</sub>	Fe 2 p <sub>1/2</sub>	0 1s
goetita	711,0 ± 0,1	724,6 ± 0,1	530,3 ± 0,1
OFH envejecido	710,9 ± 0,2	724,5 ± 0,3	530,3 ± 0,2
limonita	711,2 ± 0,1	724,8 ± 0,2	531,1 ± 0,1
OFH fresco	711,6 ± 0,3	725,2 ± 0,3	530,9 ± 0,2

Tabla VII : E<sub>1</sub>(Au 4 f<sub>7/2</sub>) = 83,8 eV, E<sub>1</sub>(C 1s) = 284,6 eV

Mediante la deconvolución del pico del O 1s en 3 componentes :i) O<sup>2-</sup> del óxido, ii) oxihidrilo O-H, iii) agua físicamente adsorbida (H<sub>2</sub>O), obtuvieron los siguientes valores:

Muestra	E <sub>1</sub> (eV)		
	O <sup>2-</sup>	O-H	H <sub>2</sub> O (fis.ad)
goetita	529,6 ± 0,1	530,9 ± 0,1	-----
OFH envejecido	529,6 ± 0,1	530,9 ± 0,1	532,3 ± 0,1
limonita	529,8 ± 0,1	531,0 ± 0,1	532,2 ± 0,1
OFH fresco	529,8 ± 0,1	532,3 ± 0,1	532,3 ± 0,1

Tabla VIII(a)

Muestra	intensidades espectrales		n para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O <sup>a</sup>
	O-H/O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O/O <sup>2-</sup>	
goetita	1,06 ± 0,13	-----	1,04
OFH envejecido	1,10 ± 0,20	0,37 ± 0,05	1,43
limonita	1,00 ± 0,10	0,96 ± 0,20	1,96
OFH fresco	1,17 ± 0,11	1,13 ± 0,12	2,24

Tabla VIII(b): <sup>a</sup>agua (física + químicamente adsorbida)

Nótese de la Tabla el aumento del agua total cuando se pasa de la goetita al OFH fresco, pese que la relación O-H/O<sup>2-</sup> para todas las muestras están cercanas al valor de 1, que es lo esperable para una muestra de goetita. Esto implicaría que se podría representar razonablemente bien a todos los materiales como FeOOH. x H<sub>2</sub>O ( 0 < x < 1,2).

La Tabla IX compara los valores obtenidos por diferentes autores para la α-FeOOH, en la cual se han corregido algunos valores debido a las diferencias de calibración. Se utilizó la calibración de Harvey <sup>(17)</sup> referida a E<sub>1</sub>(Au 4 f<sub>7/2</sub>) = 83,8 eV, E<sub>1</sub>(C 1s) = 284,6 eV.

E <sub>1</sub> (Fe 2 p <sub>3/2</sub> ) eV		E <sub>1</sub> (O 1s) eV				ref
informa- do	corregido por carga	O <sup>2-</sup>		O-H		
		informado	corregido	informado	corregido	
711,0 <sup>a</sup>	710,8	530,4 <sup>a</sup>	529,9	531,8 <sup>a</sup>	531,6	15
711,9 <sup>b,c</sup>	711,5	530,3 <sup>c</sup>	529,9	531,4 <sup>c</sup>	531,0	14
711,6 <sup>c</sup>	711,2					14
711,2 <sup>d</sup>	711,05	530,1 <sup>d</sup>	529,95	531,1 <sup>d</sup>	530,95	12
	711,0		529,6		530,9	17

Tabla IX : todos los valores que figuran corresponden a los máximos observados de los picos

<sup>a</sup> referido a E<sub>1</sub>(Au 4 f<sub>7/2</sub>) = 84,0 eV

<sup>b</sup> centro de gravedad obtenido mediante deconvolución, con fondo restado

<sup>c</sup> referido a E<sub>1</sub>(C 1s) = 285,0 eV

<sup>d</sup> referido a E<sub>1</sub>(Au 4 f<sub>7/2</sub>) = 83,95 eV

Otro resultado importante de Harvey y col., es la comparación realizada con datos obtenidos por XPS y por análisis de termogravimetría (ATG) del mismo compuesto. La Tabla X presenta los resultados:

Muestra	OH <sup>-</sup> /O <sup>2-</sup>		n para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . n H <sub>2</sub> O	
	XPS	ATG	XPS	ATG
OFH fresco	1,17	■	2,24	3,20
OFH envejecido	1,10	1,08	1,43	1,57

Tabla X : ■ no pudo ser determinado por no haber un corte neto en la curva termogravimétrica.

El valor bajo de n obtenido por XPS para el OFH fresco, sugiere que parte de agua físicamente adsorbida, fue extraída debido al ultraaltovacío de la cámara del espectrómetro que se usa en XPS.

La importancia de estos resultados es que pese a la deshidratación parcial producida en el OFH fresco, a través del agua físicamente adsorbida, la composición química de la superficie de OFH fresco pareció sobrevivir bastante durante la transferencia del medio acuoso al medio con ultraalto vacío de la cámara, mientras que para el OFH envejecido los resultados por ambas técnicas son similares.

### 3.5 ANÁLISIS DE ESPECTROS XPS DE ALGUNOS ÓXIDOS DE HIERRO

En principio, las diferencias entre los espectros de los diversos óxidos e hidróxidos, indican que debería ser posible caracterizar en una muestra cualquiera los siguientes aspectos: a) la relación  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ , b) la relación  $O^{2-}: OH^-: H_2O$  y que la técnica es potencialmente muy útil para la caracterización de capas de óxidos crecidas o depositadas sobre metales. Sin embargo, previo a dicho análisis es importante mencionar ciertos datos de interés inherentes a esta técnica, especialmente si se tiene en cuenta que uno de los objetivos es la elucidación de los perfiles de composición en función de la profundidad.

#### Influencia del bombardeo

Los perfiles de composición vs profundidad se obtienen mediante una secuencia de bombardeo iónico y análisis superficial.

El método más empleado es el bombardeo de la superficie con un haz de los iones de alguno de los gases inertes, tal como el  $Ar^+$  a temperatura ambiente. El proceso de erosión por bombardeo iónico, es el resultado de la interacción de los iones de Ar con los átomos de la muestra, produciéndose la liberación de los átomos superficiales.

Usualmente todas las muestras presentan contaminación superficial, aún teniendo sumo cuidado durante el manipuleo. Esta se manifiesta, fundamentalmente por la presencia de C y O. La capa de la película contaminante dificulta el análisis de la "superficie verdadera", por lo cual muchas veces se efectúa una limpieza de la muestra con bombardeo iónico, luego de haberla introducido en la cámara de vacío del espectrómetro. Asimismo es inevitable, aún en vacíos de  $10^{-9}$  torr, la contaminación con C y O proveniente de los sistemas de las bombas, durante el transcurso de la experiencias.

Está bien establecido que la velocidad de remoción de distintos materiales <sup>(18)</sup> depende tanto del instrumento (ángulo de incidencia del haz iónico, energía y corriente del haz, orientación cristalina, etc), como de efectos químicos (composición del haz iónico, naturaleza del material estudiado). La estimación cuantitativa del material removido requiere idealmente de una calibración contra estándares del mismo material. Así es posible, estudiar el espesor de una película midiendo el tiempo de bombardeo empleado. En un aparato de análisis superficial, los efectos geométricos se pueden mantener constantes al analizar diversas muestras, pero la geometría puede difererir bastante con la de otros laboratorios; con lo cual las escalas de conversión tiempo-espesor no son las mismas.

Algunos investigadores estudiaron las velocidades de remoción de algunos materiales (14,18,19) y mostraron la variedad de las mismas. La Tabla XI obtenida del trabajo de Tapping y col. (18) ilustra los valores para algunos óxidos de interés en este trabajo

óxido	espesor esperado (nm)	velocidad de barrido (nm min <sup>-1</sup> μAcm <sup>-2</sup> )	espesor determinado por NMA (nm)	densidad del óxido (g/cm <sup>3</sup> )
Acero 304 electropulido	2,0 ± 0,2	0,157	2,5 ± 0,2	---
Acero 304 oxidado <sup>a</sup>	50,0 ± 0,3	0,134	51,6 ± 3	---
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104,3 ± 3	0,101	105,3 ± 3	5,21
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20,0 ± 2	0,142	---	5,18

Tabla XI: NMA: microanálisis nuclear

<sup>a</sup> este óxido consiste de muchas capas principalmente de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el tercio exterior, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el próximo tercio y una mezcla de óxidos de Fe, Ni y Cr en la parte más interna. El espesor esperado es el estimado teniendo en cuenta la cinética de oxidación.

Debido a la diferente velocidad de remoción de los óxidos, cuando se presentan óxidos mixtos, se puede anticipar que habrá una remoción preferencial. Esto es particularmente importante para óxidos cuya naturaleza es desconocida. En general, se ha encontrado que las técnicas como XPS (así como NMA) que hacen promedio sobre áreas relativamente grandes (~1 mm<sup>2</sup>) proveen una sobreestimación del espesor del film, o incluyen partículas ajenas al óxido (18).

En la Tabla XII se dan valores de la velocidad de remoción para otros compuestos (20).

blanco	velocidad de remoción Å/min (±20%)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100
Si	90
SiO <sub>2</sub>	85
Pt	220
Cr	140
Al	95
Au	410

Tabla XII : velocidad de remoción de algunos materiales obtenidas con haz de Ar<sup>+</sup>, 2 keV, I = 100 μA/cm<sup>2</sup>.

Los efectos de rugosidad superficial han sido discutidos tanto teóricamente como experimentalmente <sup>(21)</sup>, encontrándose que la rugosidad superficial puede producir una disminución de la señal XPS tan grande como el 50%. Si bien la rugosidad superficial, así como el tamaño de grano no tiene influencia en la determinación de concentraciones relativas de elementos en una misma muestra <sup>(22)</sup>, pueden llegar a ser importantes cuando se comparan mediciones que provienen de superficies con diferentes rugosidades; p.ej. cuando se comparan perfiles de espesor y de concentración de diferentes muestras.

El bombardeo iónico, además de inducir efectos de remoción preferencial, enterrar átomos superficiales, implantar iones, puede también inducir efectos de reducción.

En la parte siguiente se presenta un estudio experimental en algunos óxidos de hierro.

### 3.6 PARTE EXPERIMENTAL

Se usaron muestras pulverulentas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(a)</sup>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(b)</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <sup>(c)</sup> y  $\alpha$ -FeOOH <sup>(d)</sup> y pastillas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y  $\alpha$ -FeOOH fabricadas con el mismo polvo. Los polvos tenían el siguiente origen: <sup>(a)</sup> sintetizada en nuestro laboratorio, <sup>(b)</sup> Bayer-Bay-Ferrox pro-análisis, <sup>(c)</sup> Bayer-Leverkusen pro-análisis, <sup>(d)</sup> sintetizada en nuestro laboratorio. Las pastillas se confeccionaron mediante compactado a temperatura ambiente a una presión de aproximadamente 2,5 - 3 ton/cm<sup>2</sup>. La composición de las muestras fue confirmada por difracción de rayos X.

También se estudió una capa de hematita obtenida mediante oxidación de una lámina de hierro puro en aire a 800°C durante 30 min.. La superficie de esta muestra fue caracterizada previamente mediante MEB y difracción de electrones rasantes, como se describe en el capítulo 5.

Para realizar el análisis XPS de los polvos, éstos se dispersaron sobre pintura de plata que se colocaba sobre el portamuestras del espectrómetro. Los datos experimentales obtenidos con las muestras de polvos presentaron una gran dispersión, pese a que el tiempo de registro del espectro para el mismo intervalo de energía fue aproximadamente el doble que el empleado para las pastillas, y que el utilizado rutinariamente para el análisis XPS.

El método de dispersión sobre pintura de plata no resultó conveniente para el análisis de estequiometría de las mismas, ya que hay un solapamiento en los picos correspondientes al O 1s y C 1s provenientes del disolvente de la pintura de plata (acetato de amilo).

Los espectros XPS fueron obtenidos con un espectrómetro ESCA 3 Mark II de Vacuum Generator. La presión residual de base de la cámara es de aproximadamente  $10^{-9}$  torr. La radiación X empleada fue generalmente del Mg y en algunos casos del Al. El espectrómetro fue calibrado considerando la línea  $4f_{7/2}$  del Au en  $E_1 = 83,9$  eV respecto al nivel de Fermi. Los fotones de rayos X y los electrones liberados forman un ángulo fijo de  $90^\circ$  en el equipo utilizado. Las muestras se posicionaron formando un ángulo de  $30^\circ$  con respecto al detector de electrones y  $60^\circ$  respecto de la horizontal.

Durante la erosión con  $Ar^+$  (calidad especial A 48T de la Oxigena) la presión en la cámara es de alrededor de  $10^{-6}$  torr. El Ar se purifica mediante una trampa de  $N_2$  líquido y en algunas experiencias se pudo adicionar un purificador de Ti. Esto aseguraba la reducción del oxígeno y agua del gas hasta 0,1 ppm.

La erosión superficial de las muestras se realizó mediante un haz cónico de  $Ar^+$  de 5-8 keV, con una intensidad de 10  $\mu A$ . El área erosionada de las muestras resultaba de forma elíptica debido a la orientación espacial de las mismas respecto del haz. La superficie erosionada promedio resultó de aproximadamente  $0,6$   $cm^2$  y en algunos casos fue un poco menor. Si bien la velocidad de remoción depende de una serie de variables (como se ha visto) se puede usar el valor promedio estimativo, para una corriente de 10  $\mu A$ , de 2 nm/min, con el fin de convertir la escala de tiempo en espesores promedio removidos.

El cálculo de las concentraciones relativas de los distintos elementos, se realizó de acuerdo a lo desarrollado en el Apéndice I.

La separación en  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  del espectro Fe  $2p_{3/2}$  y de las componentes del O 1s se realizó mediante un programa de cálculo que optimiza la deconvolución (23) (Apéndice II). Para efectuar la deconvolución de la envolvente de los espectros se utilizaron los valores de literatura (8,12,14,16,17) para la energía de unión ( $E_1$ ) y  $\Delta_{1/2}$  de cada componente del pico Fe  $2p_{3/2}$  y O 1s. En las primeras pruebas se fijó la  $E_1$  de las componentes (en  $\pm 0,2$  eV) dejando libre la intensidad relativa de cada componente. Una vez obtenidos estos valores, se varió el  $\Delta_{1/2}$  de las componentes y en un pequeño intervalo los valores de  $E_1$  de cada una de ellas hasta lograr el mejor ajuste.

Las áreas de los picos se determinaron mediante un programa de computadora de la biblioteca del equipo, luego de descontar fondo. Esto último lo realiza el mismo programa por trazado de una recta desde las  $E_{c1n}$  altas hacia las más bajas. Debido a la gran asimetría de los picos Fe  $2p_{3/2}$  (efecto del desdoblamiento múltiple) y por la presencia no resuelta de las líneas satélites de "shake-up", resulta difícil establecer los límites entre los cuales integrar el área. Es recomendable incluir las líneas satélites <sup>(8)</sup> ya que éstas restan intensidad al pico principal estimándose que la fracción perdida por este efecto es de aproximadamente 10-20% de la intensidad total.

Un examen cuidadoso del pico O 1s permite la identificación de algunas formas de oxígeno químicamente diferentes:

- i) la componente de  $E_1$  menor es originada por el oxígeno del óxido, unido solamente al hierro (por ejemplo, uniones del tipo Fe-O-Fe) y se denota como  $O^{2-}$  u O-M.
- ii) la componente con  $E_1$  intermedia, corresponde al grupo hidróxido (se denota por O-H) y se origina por uniones del tipo M-OH. Esta componente coincide para distintos hidróxidos y oxohidróxidos de Mo, Cr, Ni, Fe <sup>(5,23)</sup>. Se solapa con el grupo O-H del metanol/etanol <sup>(24)</sup> y está situada en aproximadamente 1-1,4 eV hacia el lado de  $E_1$  mayores respecto del  $O^{2-}$ . Algunos investigadores <sup>(8,11)</sup> han asignado esta componente del O 1s a defectos superficiales o iones de  $O^{2-}$  superficiales no estequiométricos.
- iii) la tercer componente corresponde al agua físicamente adsorbida (se denota por  $H_2O$ ) y su posición también coincide con oxígeno de la acetona <sup>(24)</sup>. Está situada aproximadamente 0,8 - 1,2 eV hacia el lado de  $E_1$  mayores respecto del O-H.

La corrección por efectos de carga superficial se realizó mediante el desplazamiento del pico del C 1s respecto del valor 284,8-285,0 eV, valor correspondiente a la contaminación por hidrocarburos debido a la atmósfera residual del espectrometro.

### 3.6.1 Problemas de carga superficial en muestras aislantes o de baja conductividad eléctrica.

El problema de carga superficial en las muestras de baja conductividad eléctrica o de aislantes se produce debido a que los fotoelectrones que abandonan la muestra no son reemplazados completamente por los electrones del

portamuestras, o de la ventana que separa el tubo de rayos X de la cámara donde está la muestra, o de otro camino de baja resistencia disponible. El balance de ambos flujos de electrones, va a determinar la cantidad de carga superficial. Esta carga se traduce en un aumento aparente de la energía de unión  $E_i$ . Por ello hay que tener cuidado en la evaluación de los corrimientos químicos.

Muchos autores han usado las líneas del carbono (1,17,25) que resultan de adsorción de hidrocarburos debido a la atmósfera residual en el espectrómetro, suponiendo que esta capa de contaminación muy delgada está en equilibrio eléctrico con la superficie de la muestra aislante. Otros investigadores han usado la línea del carbono proveniente de una cinta adhesiva donde dispersan el polvo a estudiar. En este caso se supone que el polvo está en equilibrio eléctrico con la cinta. Otros (26) han señalado que en ambos métodos la línea del C 1s se debe a sustancias no totalmente conocidas, con composición probablemente variable y no se puede asegurar que haya realmente un equilibrio eléctrico. Allen y col. (27) emplearon un depósito de oro sobre polvos aislantes, suponiendo que el mismo está en equilibrio con los compuestos que investigaban. Sin embargo, este método tampoco está libre de ambigüedades, ya que la presencia de capas superficiales sobre superficies semiconductoras, puede alterar los niveles o bandas, y en presencia de radiación X se pueden crear fotovoltajes interfaciales cuando un metal está en contacto con un aislador o un semiconductor.

El problema de carga superficial se presenta en muestras de polvos de óxidos hidratados y oxohidróxidos (14,15,17). En las muestras de goetita estudiadas en este trabajo, tanto en el polvo disperso sobre la pintura de plata como en la pastilla, se presentaron efectos de carga superficial de magnitud variable con el tiempo de bombardeo.

En las películas delgadas de óxidos crecidos sobre metales, en general se encuentra que, la conductividad (a veces parcialmente inducida debido a la irradiación X) es suficiente para establecer un potencial superficial estacionario. Este potencial y el corrimiento producido por éste dependen de varios factores: brecha entre bandas, espesor de la muestra, intensidad del flujo de fotoelectrones, etc. Estos efectos de carga superficial deben ser tenidos en cuenta en la evaluación de corrimientos químicos, sobre todo cuando se trata de corrimientos pequeños. En general, para las películas delgadas crecidas sobre hierro y acero inoxidable a temperatura ambiente, estos efectos son pequeños en comparación con la magnitud de los corrimientos químicos observados. Con espectrómetros de alta resolución y radiación X monocromatizada, lo mejor es trabajar con las líneas satélites que suelen ser diferentes para distintos óxidos, para así independizarse de los efectos de carga superficial.

### 3.6.2 RESULTADOS Y DISCUSION

Los materiales estudiados tenían una alta susceptibilidad a quimisorber agua u oxígeno provenientes de la atmósfera durante el manipuleo y antes de su inserción en el espectrómetro. La quimisorción disociativa del agua se manifiesta por el ensanchamiento del pico del 0 1s hacia el lado de las  $E_i$  mayores.

#### Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (MAGNETITA)

Además de la susceptibilidad de la oxidación en aire de la magnetita ya mencionada anteriormente, los datos termodinámicos mostraron que las especies  $Fe^{+3}$  son estables aún en vacío de aproximadamente  $10^{-10}$  torr (12) a temperatura ambiente.

Para eliminar la capa superficial parcialmente oxidada, se realizó una erosión superficial con el haz de  $Ar^+$  (5 keV, 10  $\mu A$ ) durante 60 seg. en la pastilla de  $Fe_3O_4$  antes del análisis.

Las Figs. 14 y 15 muestran el espectro Fe 2p y 0 1s correspondientes a la pastilla de magnetita luego de bombardeos iónicos de 1 min. y 25 min. respectivamente. Para  $t_b = 25$  min, el pico Fe 2p es bastante chato y se ha desplazado aproximadamente 0,6 eV hacia las  $E_i$  menores. Un bombardeo prolongado hace aumentar la intensidad de la zona de bajas  $E_i$  del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> debido a un aumento en la concentración de  $Fe^{+2}$ .

Para tiempos de bombardeo (o erosión) crecientes el espectro del 0 1s muestra una disminución de la intensidad del hombro de la zona de  $E_i$  mayores.

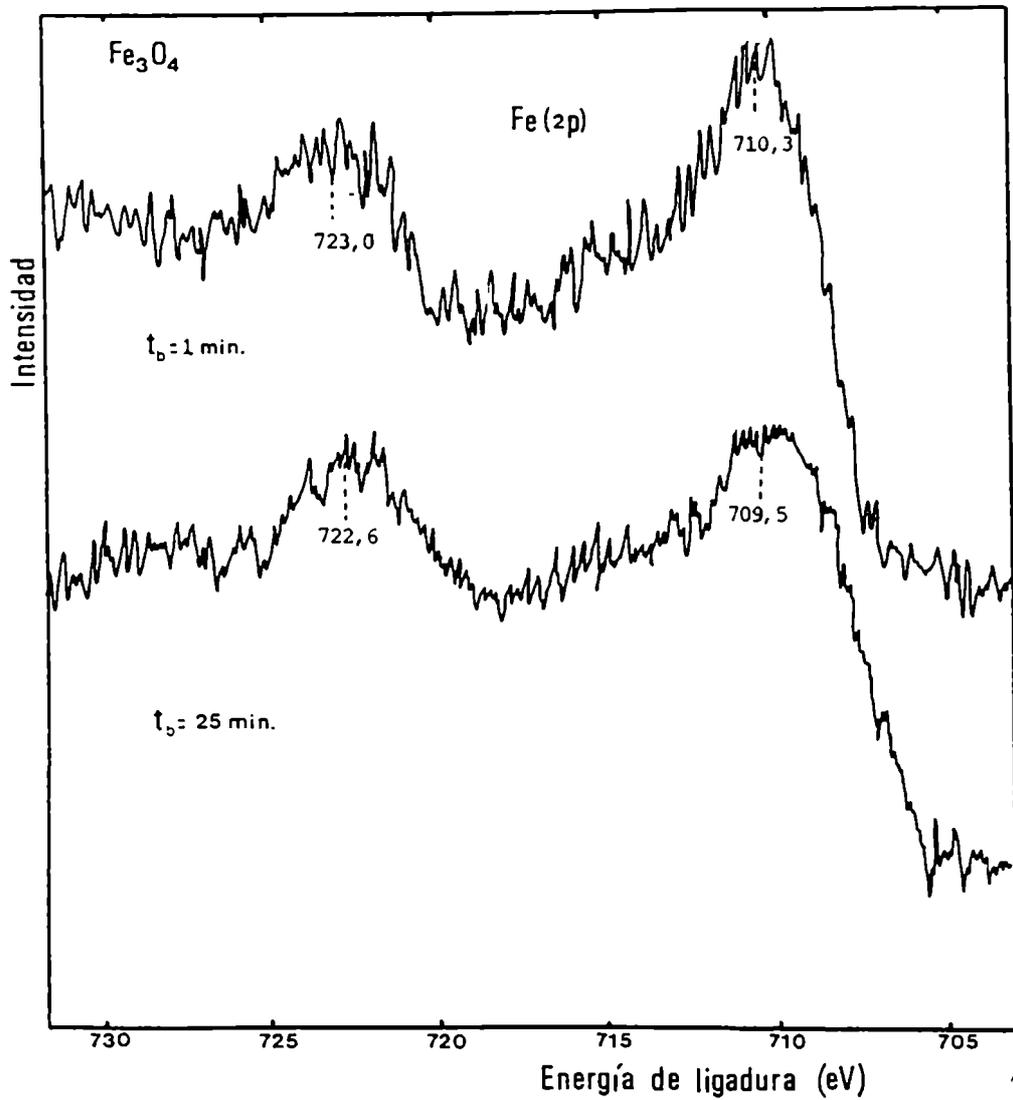


Figura 14: espectro Fe 2p correspondiente a la pastilla de magnetita

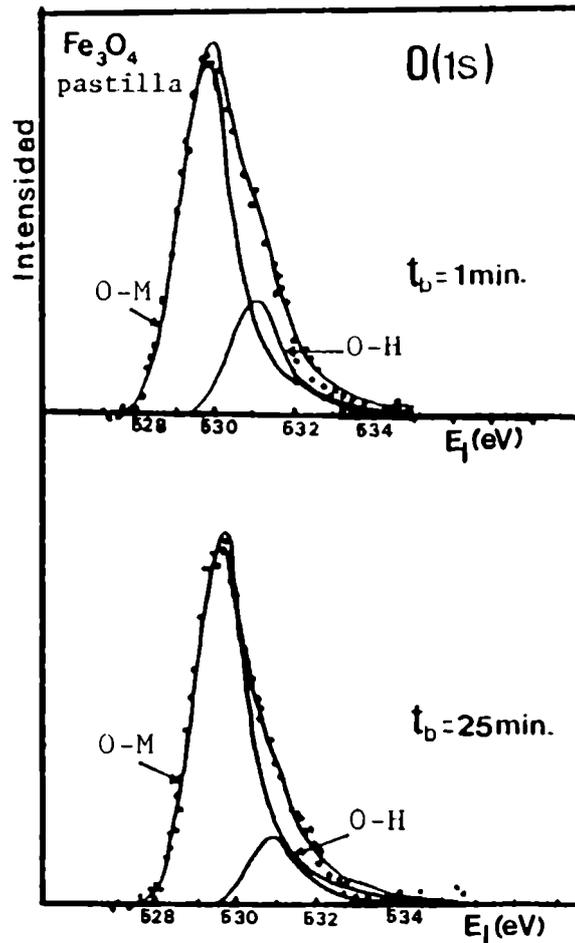


Figura 15: espectro O 1s correspondiente a la pastilla de magnetita

La Tabla XIII muestra las concentraciones relativas de Fe y O obtenidas para distintos tiempos de erosión iónica t<sub>b</sub>. La diferencia con el 100% at. corresponde a la contribución del carbono proveniente de la contaminación.

t <sub>b</sub> (min)	(Fe)	(O)	
		(O-M)	(O-H)
1	27,9	38,4	12,6
3	32,0	35,8	12,3
5	33,0	37,2	10,6
15	36,5	38,1	8,0
25	37,1	37,4	7,8

Tabla XIII: ( ) concentración en %at. La contribución de H<sub>2</sub>O físicamente adsorbida ha sido despreciable.

La contribución apreciable de O-H para t<sub>b</sub> = 1 min. es atribuible a diversos factores tales como porosidad en la

pastilla con la consiguiente absorción de agua, impurificación en la cámara del espectrómetro debido a la inyección del gas de Ar. Cuando se realizaron estas mediciones no se disponía del purificador de titanio, además de la trampa de N<sub>2</sub>. La presencia de O-H conduce a suponer la formación de un hidróxido u oxohidróxido.

Usando la Tabla XIII y suponiendo que luego de t<sub>b</sub> = 1 min. se ha formado en la superficie una cierta cantidad x de Fe(OH)<sub>3</sub> (p.ej.), se puede calcular la estequiometría del otro óxido de Fe coexistente, o sea magnetita. Se tendría:



y se obtiene para : t<sub>b</sub> = 1 min. x = 0,15

$$y = 1,62$$

Stumm y Morgan (28) sugirieron que la mayor parte de material que se reporta como Fe(OH)<sub>3</sub> amorfo, es en realidad FeOOH con poca cristalinidad. Si se hacen los mismos cálculos anteriores con este último compuesto, el valor que se obtiene para y es obviamente diferente. o sea que la estequiometría que se calcule va a depender de que óxido u oxohidróxido se suponga en el cálculo. Haciendo el cálculo para t<sub>b</sub> = 25 min, se encuentra que y = 1,12 ó 1,01 dependiendo que se haya formado uno u otro compuesto. La variación obtenida para y, deja en claro que entre t<sub>b</sub> = 1 min y 25 min. se produce un efecto de reducción inducido por el bombardeo iónico. Este hecho se manifiesta no sólo en forma cuantitativa, sino también por el cambio de forma y corrimiento en el pico Fe 2p<sub>3/2</sub>.

La relación O/Fe para el óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es de 1,5; para la magnetita no oxidada (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) es de 1,33 y para la wustita (Fe<sub>1-x</sub>O) es levemente mayor que 1.0. La disminución de la relación O/Fe con t<sub>b</sub> indicarla, conjuntamente con el ensanchamiento y corrimiento del pico, una reducción del óxido. Nótese que la relaciones O/Fe de los óxidos férricos y magnetita, son muy cercanas y que además, la superficie de magnetita es susceptible de oxidarse parcialmente por el aire. Por lo cual, el cálculo de estas concentraciones no sirve para distinguir una fase de otra, sobre todo teniendo en cuenta que los cálculos de concentraciones pueden estar usualmente afectados por errores del 10-20%

La Fig. 16 muestra el mejor ajuste obtenido para la deconvolución del espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> para t<sub>b</sub> = 1 min. empleando los parámetros estimados del trabajo de Mathieu y col(16). La separación entre la componente Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+2</sup> empleada fue de 1,4 eV aproximadamente y Δ<sub>1/2</sub>(Fe<sup>+2</sup>) = 3 - 3,5 eV y Δ<sub>1/2</sub>(Fe<sup>+3</sup>) = 4 eV. En este caso la relación de áreas (o

relación de concentraciones) ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ) resulta ser 1,7 , suponiendo el mismo factor de sensibilidad para ambos iones. Dejando  $E_1$  fija para ambos iones y disminuyendo  $\Delta_{1/2}(\text{Fe}^{+2})$ , la relación ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ) aumenta aún más. Análogamente,

para  $t_b = 3$  min, se encuentra ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ) = 1,85 , y

para  $t_b = 25$  min, la misma relación alcanza el valor de 2,1

Para  $t_b = 15$  y 25 min hay una contribución muy pequeña de  $\text{Fe}^0$ , Fig. 16, siendo para  $t_b = 25$  min, ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+3}$ ) = 0,3, ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+3}+\text{Fe}^{+2}$ ) = 0,1. Si se usa para la deconvolución los parámetros de Mc Intyre y col.<sup>(14)</sup> se encuentra que la contribución de  $\text{Fe}^{+2}$  es prácticamente despreciable para  $t_b = 1$  min. En cambio para  $t_b = 25$  min., Fig. 17, la componente  $\text{Fe}^{+2}$  tiene un área bastante mayor que para  $t_b = 1$  min, siendo entonces la relación ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ) = 0,6. En este caso la contribución de  $\text{Fe}^0$  es pequeña, pero mayor que antes, ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{+3}$ ) = 0,15 y ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+3}$ ) = 0,28.

Las diferencias encontradas en las deconvoluciones usando los valores informados y estimados de ambos trabajos, es debida posiblemente no sólo a la diferencia en las posiciones relativas para el  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , sino también al  $\Delta_{1/2}(\text{Fe}^{+2})$  ya que el  $\Delta_{1/2}(\text{Fe}^{+2})$  informado por Mc Intyre para la magnetita es casi la mitad del valor empleado por Mathieu y col. No obstante las diferencias mencionadas, sigue manifestándose claramente la mayor concentración de  $\text{Fe}^{+2}$ , así como la aparición de  $\text{Fe}^0$  después de un tiempo de erosión relativamente prolongado.

Es obvio que para lograr un mejor ajuste de la  $E_1$  y  $\Delta_{1/2}$  para el  $\text{Fe}^{+2}$ , se debería clivar un monocristal de magnetita dentro del espectrómetro, en atmósfera inerte para luego obtener con la deconvolución el  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . No obstante Asami y col.<sup>(12,13)</sup> han informado que el  $\Delta_{1/2}$  correspondiente al  $\text{Fe}^{+2}$  depende del grado de cristalinidad del óxido.

Los espectros obtenidos con el polvo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , además de presentar una gran dispersión en las mediciones, eran muy similares a los obtenidos con el polvo de  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goetita). La única diferencia observada fue que la muestra de goetita presentó los efectos de carga mencionada de hasta 2 - 3 eV (ver párrafo posterior) . Resultados y efectos similares se obtuvieron con las muestras de polvo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Las Figuras 18 y 19 muestran los espectros obtenidos con el polvo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con el que se fabricó la pastilla, pero dispersado sobre pintura de plata en el portamuestras del espectrómetro.

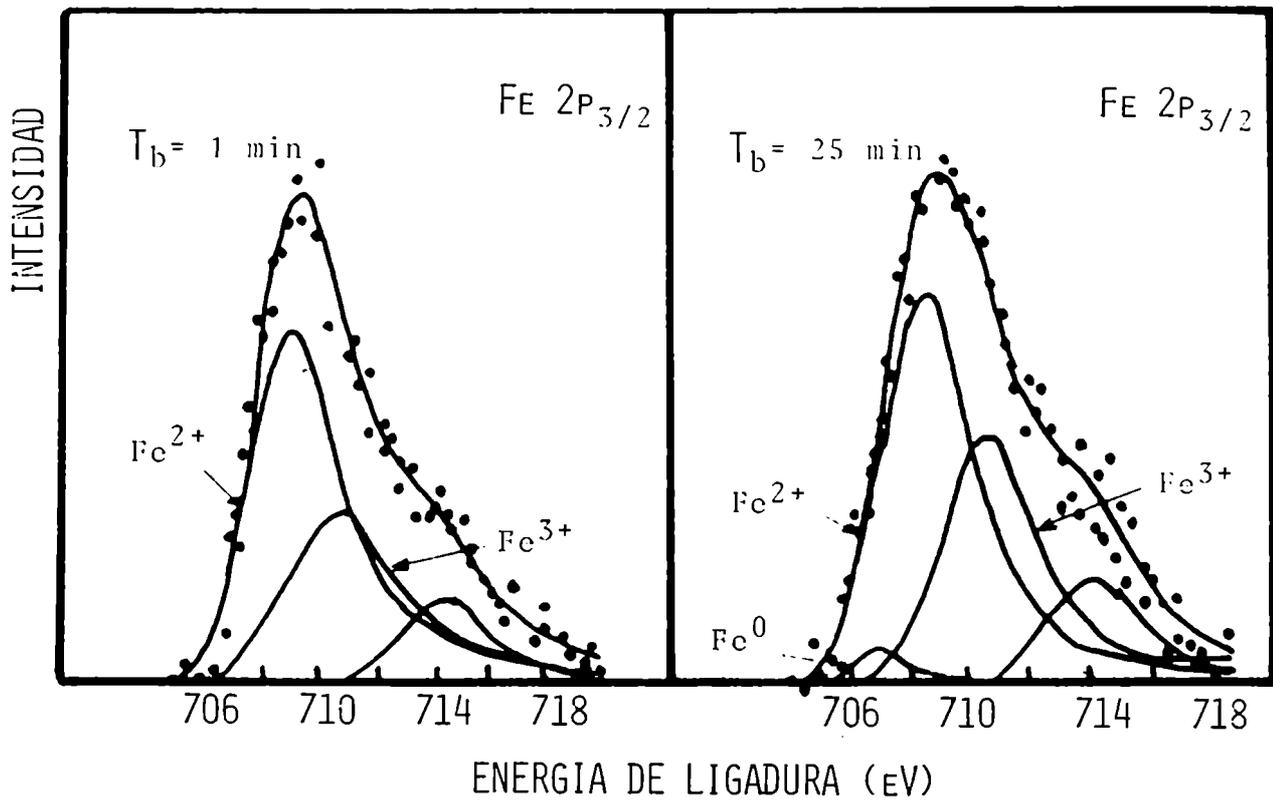


Figura 16: Deconvolución del espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> correspondiente a la pastilla de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizando los parámetros obtenidos de la referencia (16).

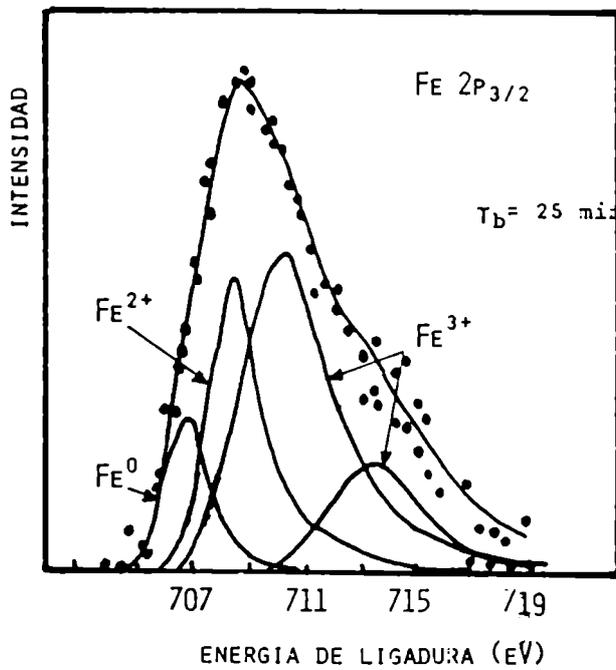


Figura 17: Deconvolución del mismo espectro de la Figura 16, para t<sub>b</sub> = 5 min. utilizando los parámetros informados en la referencia (14).

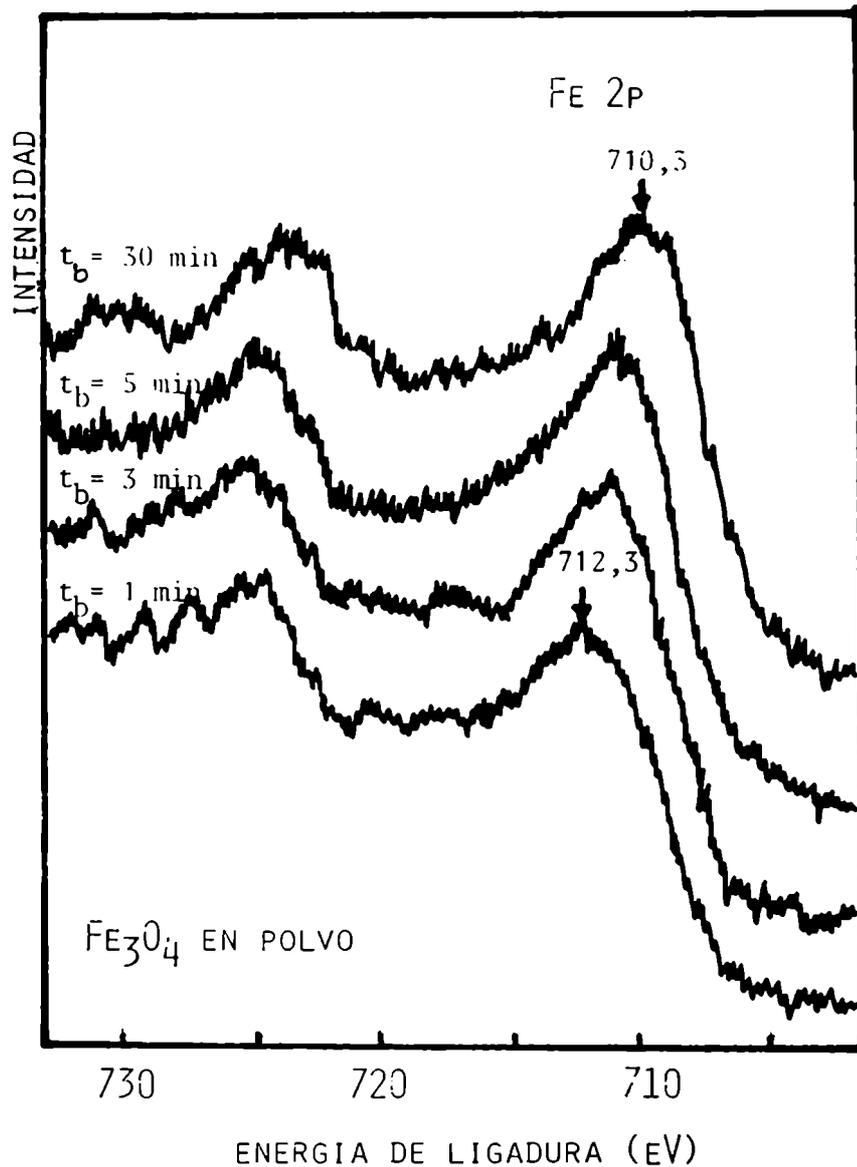


Figura 18: espectro Fe 2p correspondiente al polvo de magnetita

El espectro obtenido para el O 1s es muy ancho,  $\Delta_{1/2} \sim 3,6$  eV, aún para  $t_b = 5$  min, bastante chato y corrido hacia las  $E_i$  mayores. Para  $t_b = 30$  min el pico se ha estrechado, pero aún es notoria la presencia de la componente O-H. Debe notarse, que a este pico contribuyen tanto la señal proveniente del óxido, como la del disolvente de la pintura de plata. La componente O-H de este espectro resultó de intensidad similar al  $\text{O}^{2-}$ .

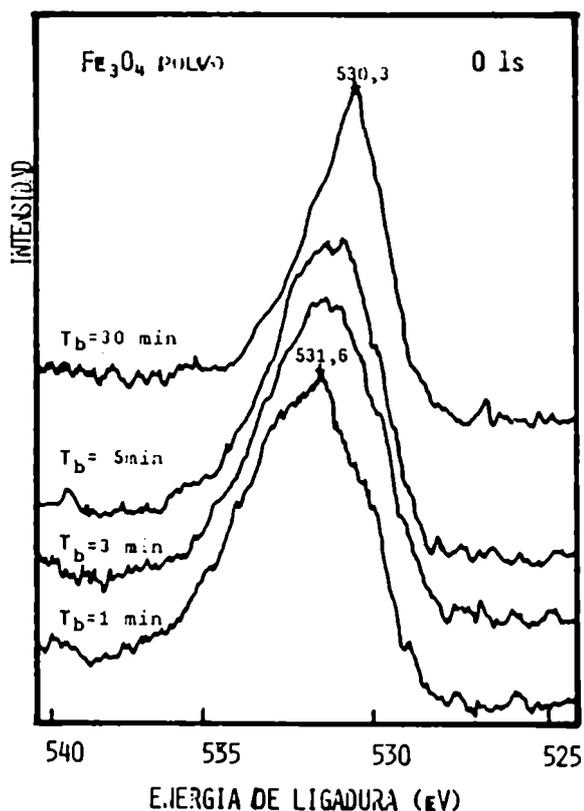


Figura 19: espectro 0 ls correspondiente al polvo de magnetita

El espectro correspondiente al Fe 2p, muestra la presencia de oxohidróxidos u óxido férrico hidratado para los t<sub>b</sub> menores. A medida que t<sub>b</sub> aumenta, los picos se corren hacia E<sub>1</sub> menores debido a efectos de reducción y deshidratación inducidos por el bombardeo iónico.

La comparación de los espectros obtenidos para el polvo y la pastilla de magnetita, muestra la importancia de la historia y preparación de estas muestras para realizar un análisis XPS.

Allen y col.<sup>(15)</sup> también informaron efectos similares. Calentaron el polvo de magnetita dentro del espectrómetro por encima de 600°C, y recién a esa temperatura la intensidad del máximo del Fe 2p<sub>3/2</sub> comenzaba a disminuir y la envolvente del pico comenzaba a ensancharse apreciablemente hacia el lado de E<sub>1</sub> menores, correspondiente a la posición del Fe<sup>+2</sup>. Aún a esas temperaturas elevadas, el espectro del 0 ls contenía una cantidad apreciable de O-H (30-40%).

Brundle y col.<sup>(11)</sup> encontraron que un bombardeo suave a un polvo de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podría reproducir la forma aproximada del espectro de un monocristal de magnetita insertado bajo Ar y

clivado dentro del espectrómetro. No obstante el hombro en la zona de  $E_1$  menores, correspondientes al  $Fe^{+2}$ , no pudo ser notado.

#### $\alpha$ -FeOOH (GOETITA)

Tanto la pastilla como la muestra de polvo dispersado presentaron efectos de carga superficial de hasta 2-3 eV.

Las Figs. 20 y 21 muestran los espectros XPS del Fe 2p y O 1s luego de un bombardeo iónico de 1 min y 25 min corregidos por carga superficial. Se observa un corrimiento de aproximadamente 1 eV entre  $t_b = 1$  min y 25 min así como un ensanchamiento del pico del Fe (bien notorio en el Fe 2p<sub>1/2</sub> hacia el lado de  $E_1$  menores). En cambio el pico del O 1s se hace más fino al aumentar  $t_b$ . Estos efectos son similares a los observados en las muestras de  $Fe_3O_4$ , aunque el efecto en el pico del O 1s es, en este caso, más pronunciado.

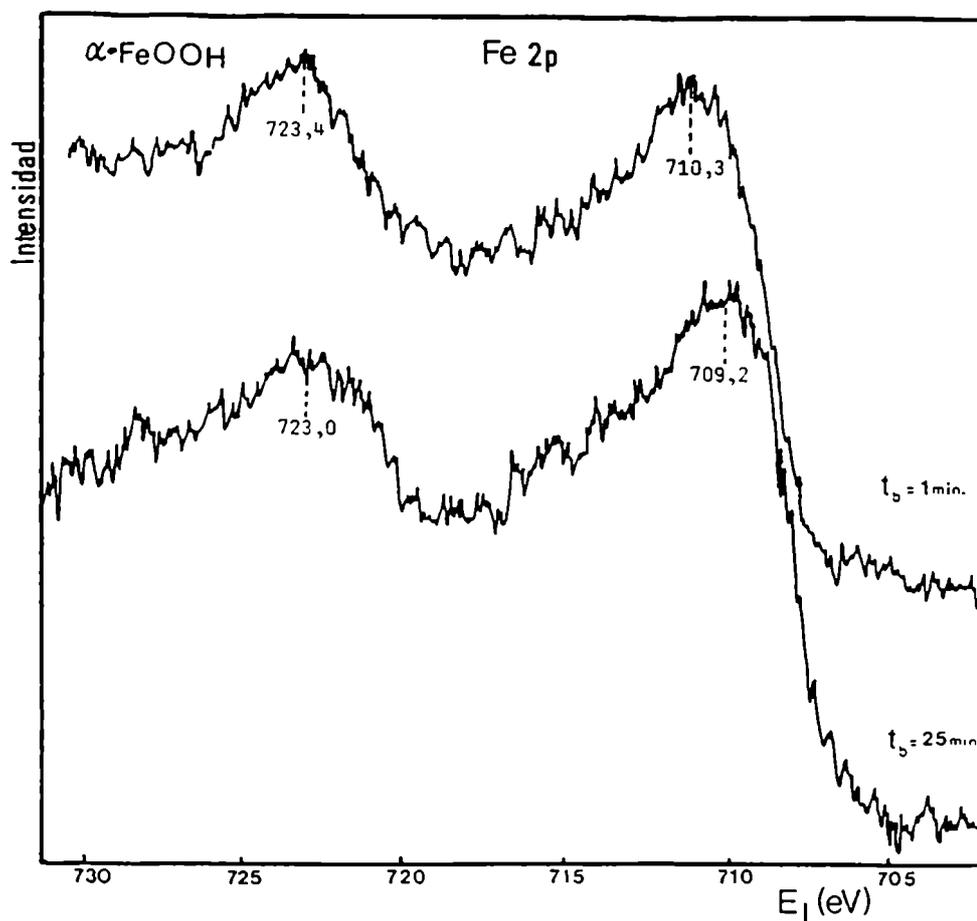


Figura 20: espectro Fe 2p correspondiente a la pastilla de goetita

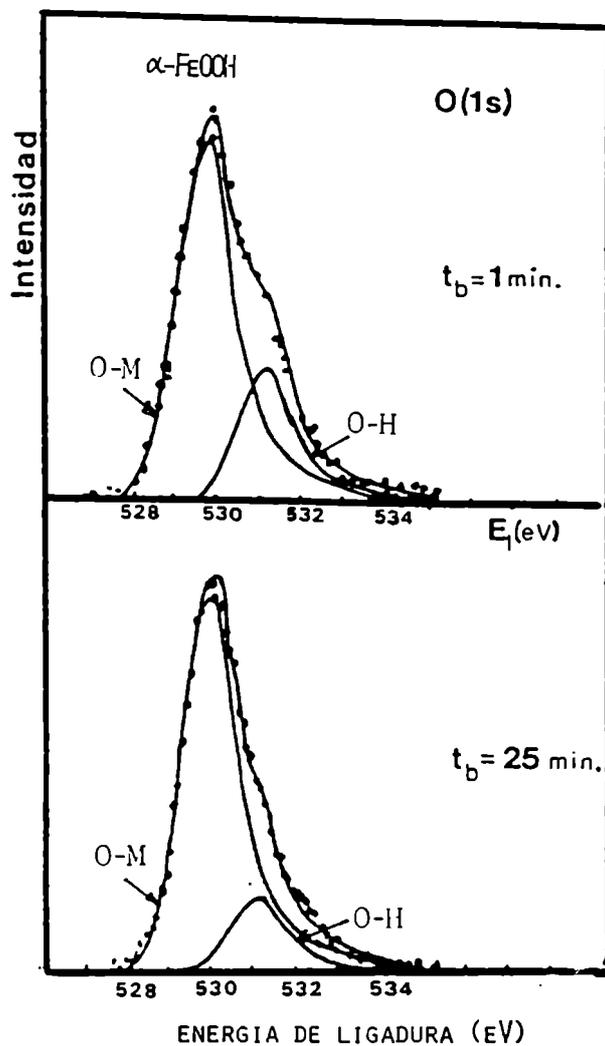


Figura 21: deconvolución del espectro O 1s correspondiente a la pastilla de goetita

La relación O-M/O-H para la muestra del polvo de goetita fue de aproximadamente 1:1 en la superficie y disminuyó a 6:1 después de 15 min de bombardeo iónico. Para este  $t_b$  la forma y  $\Delta 1/2$  del pico es similar al obtenido para la muestra de magnetita. Tampoco se observaron más efectos de carga superficial a partir de este  $t_b$ . Generalmente el bombardeo iónico de un aislante produce, entre otras modificaciones, un aumento de la conductividad. Los cambios en las propiedades electrónicas se debe a modificaciones químicas

del material producidas por reimplantación y/o erosión preferencial.

Brundle y col.<sup>(11)</sup> estudiaron espectros de alta resolución de una muestra de polvo de goetita, resolviendo los dos picos del O<sup>2-</sup> y del O-H, con una relación de 1:1. Después de 50 seg. de bombardeo (1 keV, velocidad de remoción de unos pocos Å por min.), la relación cambió a 5:1

La Tabla XIV muestra la variación de la concentración relativa de Fe y O obtenidos en el presente estudio para la pastilla de goetita. La diferencia con el 100% at. corresponde a la contribución del C proveniente de la contaminación.

t <sub>b</sub> (min)	(Fe)	(O)		(O-H)/(O-M)
		(O-M)	(O-H)	
1	33,6	38,6	13,9	0,36
3	34,0	38,6	14,9	0,38
5	35,7	45,6	8,7	0,19
15	34,5	48,9	7,5	0,15
25	32,0	47,0	9,0	0,19

Tabla XIV : ( ) % at.

Nótese que a medida que aumenta el t<sub>b</sub> la relación (O-H)/(O-M) va disminuyendo apreciablemente hasta llegar, dentro del error experimental, a un valor aproximadamente constante. O sea se produce un efecto de deshidratación inducido por un bombardeo iónico.

El valor de (O-H)/(O-M) relativamente bajo de la pastilla para t<sub>b</sub> = 1 min, se debe posiblemente no sólo a efectos de deshidratación por el bombardeo iónico sino también al compactado, pues se observó un oscurecimiento del color de la superficie de la pastilla con respecto al polvo sin compactar. No obstante el diagrama de difracción de rayos X de la pastilla, indicó las líneas correspondientes a la goetita.

### 3.6.3 CONCLUSIONES

El bombardeo iónico produce efectos de deshidratación y de reducción (Fe<sup>+3</sup> ---> Fe<sup>+2</sup>) en los óxidos y oxohidróxidos de hierro, e incluso Fe<sup>0</sup> después de un tiempo de bombardeo relativamente prolongado.

La erosión superficial, a fin de eliminar la contaminación superficial, se debe hacer con precaución y sólo en ciertos casos pues la posibilidad de deducir información sobre el estado de oxidación se hace poco factible, debido a la posible descomposición o reducción del compuesto u óxido

estudiado. Toda posible información sobre el estado de oxidación de la superficie debe ser obtenida, si fuera necesario, usando tiempos de conteos mayores, antes de remover cualquier contaminación superficial. Si no se hubiera sabido que una de las muestras analizadas consistía de magnetita compactada; la aparición de  $\text{Fe}^0$  habría llevado a suponer que esta muestra consistía (p.ej.) de una lámina de hierro sobre la cual había crecido óxido, y luego de un  $t_b$  (relativamente prolongado) se había alcanzado el metal sustrato en algunas partes de la muestra.

Si bien el uso del bombardeo iónico permite obtener información de diferentes capas de la película de óxido, puede conducir también a conclusiones erróneas. Gran parte de las películas de oxidación, especialmente las que crecen en medio acuoso, contienen especies inestables particularmente en la parte externa (tal como los hidróxidos, oxohidróxidos, etc.) que son susceptibles de descomposición en diversas condiciones del bombardeo iónico.

Las intensidades de los picos fotoelectrónicos integradas se emplean para medir la concentración total de los elementos. La contribución relativa del área para cada pico de la especie oxidada o metálica deben separarse mediante un programa de deconvolución, y normalmente estas contribuciones están afectadas de un coeficiente de sensibilidad diferente (ver Apéndice) . Como el análisis del perfil de concentración de una especie química en función de la profundidad puede revelar gradientes que a veces llevan a explicar mecanismos de crecimiento de la misma, hay que tener precaución en este análisis debido a los efectos inducidos por el bombardeo, o bien complementar con otra técnica.

### Referencias

- 1.- K. Siegbahn y col. " ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy" Nova Act. Reg. Soc. Scien. Sec IV, vol. 20, Upsala, Almquist and Wiksell, Sweden, 1967.
- 2.- L. Pauling, " The Nature of Chemical Bond", N.York, Cornell Press, 1960.
- 3.- M.F. Koenig, J.T. Grant, J. Electron Spectroscopy 33 (1984) 9.
- 4.- D.H. Martin, "Magnetism in Solids", London Iliffe Ltd, 1967.
- 5.- J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Mc Graw Hill, N.York, 1960.
- 6.- R.P. Gupta, S.K. Sen, Phys. Rev. B, 10 (1974) 71.
- 7.- R.P. Gupta, S.K. Sen, Phys. Rev. B, 12 (1975) 15.
- 8.- K. Wandelt, Surface Science Reports 2 (1982) 2.
- 9.- L.S. Darken, R.W. Gurry, "Physical Chemistry of Metals", Mc Graw Hill, 1953.
- 10.- G.Allen, P. Tucker, R.K. Wild, Phil.Mag. B 46 (1982) 411.

- 11.- C.R. Brundle, T.J. Chuang, K. Wandelt, Surface Science 68 (1977) 459.
- 12.- K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corros.Science 16 (1976) 35.
- 13.- K. Asami, K. Hashimoto, Corros. Science 17 (1977) 559.
- 14.-N.S. Mc Intyre, D.G. Zetaruk, Analyt.Chem.49 (1977) 1521.
- 15.- G.Allen, H.T.Curtis, P. Tucker, J. Chem. Soc.(Dalton) 14 (1974) 1525.
- 16.- H.J. Mathieu, D. Landelt, Corros.Science 26 (1986) 547.
- 17.- D. Harvey, R. Linton, Analyt. Chem. 53 (1981) 1684.
- 18.- R.L. Tapping, R.D. Davidson, T.E. Yackman, Surface and Interface Analysis, 7 (1985) 105.
- 19.- N.S. Mc Intyre,F.W. Stanchell, J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 788.
- 20.- C.O. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davies, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Corp., 1979.
- 21.- L.S. Bernardez, J. Ferrón, R. Buitrago, Surface Science 139 (1984) 541.
- 22.- C. Oviedo de Gonzalez, Tesis Doctoral, Univer.de Córdoba, 1983.
- 23.- N.S. Mc Intyre, M.G.Cook, Anal. Chem. 47 (1975) 2208.
- 24.- I. Olefjord, B. Brox, U. Jelveston, J Electrochem. Soc. 132 (1985) 2854.
- 25.- T. Robert, M. Bartel, G. Offergeld, Surface Science 33 (1972) 123.
- 26.- D.J. Huatovich, J. Hindis, M.L. Paleman, R.C. Paganini, J. Appl. Phys. 42 (1971) 4883.
- 27.- G. Allen, M.T. Curtis, A. Hooper, P. Tucker, J.Chem. Soc. (Dalton) (1973) 1675.
- 28.- W. Stumm, J. Morgan en "Aquatic Chemistry", Wiley Inters. N.York, 1970.

## CAPITULO 4

### DIFRACCION DE ELECTRONES DE ALTA ENERGIA

#### 4.1 CARACTERISTICAS GENERALES

La naturaleza ondulatoria asociada a particulas puede ser explotada para las técnicas de difracción. Un electrón acelerado por un potencial eléctrico V, tiene asociado una longitud de onda

$$\lambda = (150/V)^{1/2} \quad (V) = \text{potencial de aceleración en Volt}$$

$$(\lambda) = \text{en } \text{Å}$$

El tratamiento de la dispersión de electrones por una red cristalina es similar al de rayos X. El factor atómico de dispersión tiene la siguiente expresión:

$$f(s) = \frac{8 \pi^2 m e^2 (Z - f_x(s))}{h^2 s^2} \quad \text{con } s = 4 \pi (\sin \theta / \lambda)$$

donde m : masa del electrón, e : carga del electrón, h : constante de Planck , Z : número atómico del átomo dispersor,  $f_x(s)$  : factor de dispersión del átomo para rayos X. Los valores de  $f_x(s)$  han sido tabulados por algunos investigadores (1).

Los rayos X son dispersados por la densidad electrónica que rodea a los átomos. Dado que los rayos X carecen de carga y tienen alta energía, pueden penetrar profundamente en el interior del cristal resultando ser poco sensibles al estudio de estructuras superficiales. La densidad de átomos superficiales ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) es mucho menor que la densidad de átomos en el interior del cristal ( $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), por eso una vez que el haz incidente ha penetrado 10 planos atómicos aproximadamente es difícil deducir la información referente a los átomos superficiales a través del haz dispersado.

Debido a su carga eléctrica y su masa pequeña, los electrones son fácilmente absorbidos por la materia; un haz de 50 keV puede penetrar sólo unas 100 capas atómicas antes de que la energía quede completamente disipada en dispersión inelástica. Sin embargo, la eficiencia de la dispersión elástica es unas  $10^7$  veces mayor que la de los rayos X. Estas dos propiedades de los haces de electrones: su pequeño poder de penetración y su elevada eficiencia de dispersión hacen de

la difracción de electrones una técnica adecuada para estudiar las películas delgadas, óxidos superficiales y defectos reticulares en superficies cristalinas (2-4).

#### 4.2 CAMARA DE DIFRACCION. PRINCIPIOS BASICOS

Un esquema básico simple del equipo de difracción de electrones es el mostrado en la Figura 1:

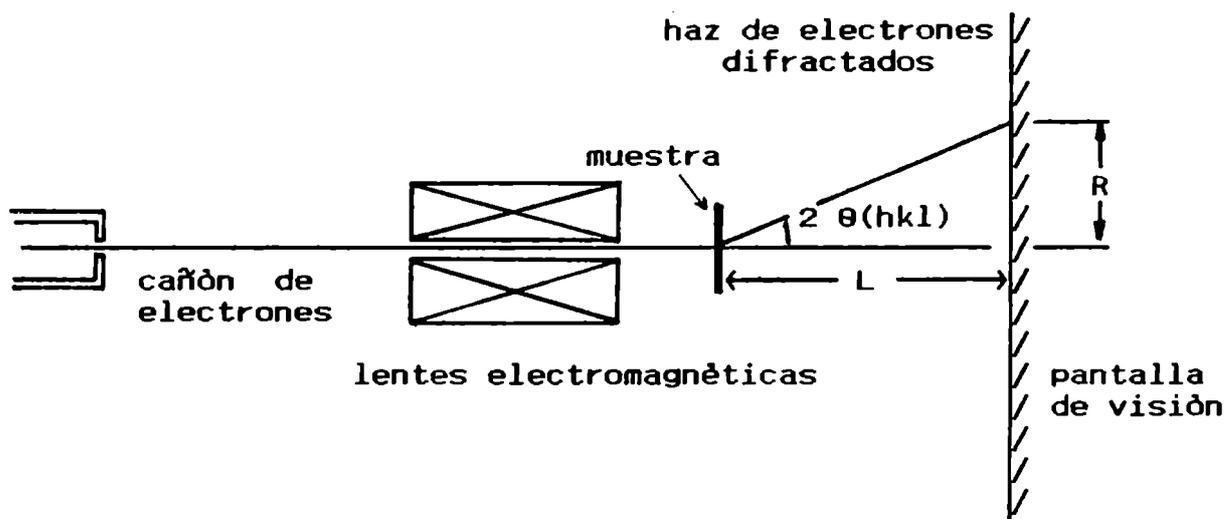


Figura 1

Las cámaras son parte del sistema de vacío dentro del cual está contenido la muestra y la placa de registro.

El sistema consiste de un cañón de electrones, una lente electromagnética para enfocar el haz de electrones sobre la pantalla fluorescente o sobre la placa fotográfica. Después de incidir sobre la muestra del haz difractado viaja directamente hacia la pantalla, sin sufrir ninguna otra desviación.

Si R es el desplazamiento radial desde el centro de la pantalla del haz no desviado, entonces

$$R = L \tan 2\theta \quad (1)$$

Debido a los pequeños valores de  $\lambda$  asociadas, los ángulos de Bragg son pequeños y los espectros de difracción

están confinados en un intervalo de ángulos muy estrechos alrededor del haz primario. Se puede reemplazar:

$$\text{tang } 2\theta \sim 2 \text{ sen}\theta \quad (2)$$

y combinando con la ecuación de Bragg

$$2 d \text{ sen } \theta = \lambda \quad (3)$$

se obtiene

$$R d = \lambda L \quad (4)$$

$d$  = distancia entre planos atómicos

la ec.(4) es la que se usa normalmente para calcular  $d$ . Cuando se requieren mediciones muy precisas (p.ej. una parte en  $10^4$ ) la expresión que se debe usar es entonces:

$$R d = \lambda L ( 1 + 3R^2/8L^2 ) \quad (5)$$

midiendo  $R$ ,  $L$  y  $\lambda$  en la ec.(4) se pueden obtener los espaciados interplanares atómicos  $d$  de la muestra.

En la práctica los valores de  $\lambda$  y  $L$  no se miden separadamente sino se determina el producto  $\lambda L$ , constante para una disposición experimental, y se obtiene por medio de la difracción en una muestra policristalina de calibración cuyo espaciado se conoce en forma precisa a través de mediciones de rayos X. Para una muestra desconocida, sólo se deben determinar los distintos  $R$  y así obtener los diferentes  $d$ .

Cuando se comparan los resultados con los datos tabulados, usualmente obtenidos a partir de rayos X, hay que tener en cuenta que el factor de estructura para la difracción de electrones es diferente. Esto significa que líneas que aparecen en el diagrama de rayos X pueden no aparecer en el diagrama de difracción de electrones o viceversa, y las intensidades pueden estar alteradas.

En los estudios de difracción la muestra cristalina es usualmente muy delgada, y las condiciones de reflexión que son muy rigurosas para rayos X, pueden no cumplirse para la difracción de electrones, conduciendo a la aparición de reflexiones no informadas en las tablas publicadas para rayos X.

Como resultado, en la mayoría de los casos, un diagrama de difracción convencional puede ser utilizado sólo para determinar la periodicidad del cristal a partir de las posiciones del haz difractado

La geometría usada en difracción de electrones por reflexión es algo más complicada que la de transmisión, para la cual el diagrama corresponde aproximadamente a planos de la red recíproca <sup>(5)</sup>.

Con el fin de obtener información estructural o de simetría se necesitan parámetros adicionales. Por ejemplo, en difracción de electrones de alta energía por transmisión (usualmente hecho en un microscopio electrónico de transmisión) es usual variar el ángulo de incidencia del haz. Si el cristal se orienta en un eje de zona, se puede obtener una variación de la intensidad de uno o más haces difractados en función del ángulo del haz incidente y del eje de zona, y así obtener información para la determinación de la estructura. Estas técnicas no han sido muy desarrolladas para RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) o bien, han sido sólo utilizadas para estudios de oxidación "in situ" (dentro del difractómetro).

En los últimos años ha habido un aumento de interés en la técnica por reflexión en diversas ramas de la ciencia de superficies, y se ha visto que esta técnica es capaz de proveer no sólo información cualitativa, sino también cuantitativa si se usa la teoría de difracción dinámica para analizar los datos de las intensidades obtenidas por RHEED <sup>(6,7)</sup>. En el pasado esto era difícil, ya que la teoría estándar de RHEED (teoría de Bethe) sólo explicaba la difracción por una red tridimensional periódica en volumen y era ineficiente computacionalmente cuando se usaba para calcular intensidades por reflexión en una superficie. Ichimiya <sup>(8,9)</sup> publicó cálculos basados en una teoría similar.

Estas nuevas teorías de RHEED permitirán que los datos de intensidades puedan ser utilizados para análisis cuantitativo de estructuras de superficies.

Muchos microscopios electrónicos de transmisión comerciales están contruidos para permitir la visión aumentada de la especie y luego disminuyendo el campo de visión seleccionar una porción de la muestra para examinarla por difracción de electrones.

Para obtener una resolución suficiente, debido a los pequeños ángulos de Bragg involucrados, la distancia muestra/película debe ser suficiente para asegurar una buena resolución, siendo usual una distancia de 30-50 cm. El poder de resolución  $d/\Delta d$  (o sea la habilidad de resolver puntos o anillos separados por una distancia pequeña) resulta ser igual a:

$$\text{poder de resolución} = (L \lambda / \Delta R d) \quad (6)$$

Por consiguiente, los anillos de difracción más nítidos y consecuentemente los menores valores de  $\Delta R$  se

obtienen para cristales no deformados o tensionados, y el ancho del punto de difracción o anillo está determinado entonces por factores instrumentales tales como el tamaño efectivo de la fuente de electrones, la estabilidad de las lentes y del potencial acelerador del cañón electrónico.

Los tiempos de exposición para obtener un diagrama de difracción de electrones son de unos pocos segundos, ya que la mayor parte de los electrones que inciden sobre la placa fotográfica activan la emulsión.

La técnica por transmisión tiene como ventaja la calidad de los diagramas, que permite detectar más fácilmente las reflexiones débiles. Los anillos o puntos son más definidos, la dispersión del fondo es menor y además provee información de toda la película. La mayor desventaja es la necesidad de separar la película de óxido del material base mediante procedimientos agresivos (p.ej. ataque con Br<sub>2</sub>-metanol) con la posible modificación de la composición <sup>(10)</sup> o incluso de estructura, debido a la liberación de tensiones internas de las películas al ser separadas del material base.

La técnica por reflexión permite estudiar los óxidos en las mismas condiciones de formación, mediante un sistema de calentamiento adaptado al equipo de difracción de electrones; no hay que separar la película del material base. Como desventaja, es muy difícil detectar reflexiones débiles que quedan enmascaradas por las más fuertes de la película o del sustrato, y en numerosos casos los anillos más internos (R pequeños) quedan ocultos debido a la sombra de la muestra <sup>(3)</sup>.

En la técnica de difracción por reflexión rasante usada en este trabajo, el haz de electrones incide en un pequeño ángulo (unos pocos grados) respecto de la superficie, de tal modo que la penetración del haz es de algunas capas atómicas si la superficie es plana. En este caso los cálculos realizados por Maksym y Beeby <sup>(11)</sup> convergen para profundidades de 10-20 Å. En cambio si el haz incide sobre una superficie rugosa (como la producida por un ataque químico) los electrones pueden penetrar por las protuberancias superficiales. Usualmente los diagramas que se obtienen por reflexión, son debido a transmisión a través de las puntas de las asperezas superficiales.

Los diagramas por reflexión también pueden presentar efectos de refracción apreciable si la superficie es plana o lisa. El haz incidente penetra en la superficie en ángulos rasantes variables. Cada imagen de difracción resulta construida por una serie de haces difractados que han sufrido desplazamientos pequeños, levemente diferentes. El efecto total es uno de puntos elongados hacia el borde de sombra (si es un monocristal). Este efecto se esquematiza en la Fig.2 (a): en una superficie "atómicamente plana" el haz de electrones sufre una refracción cuando entra y sale del

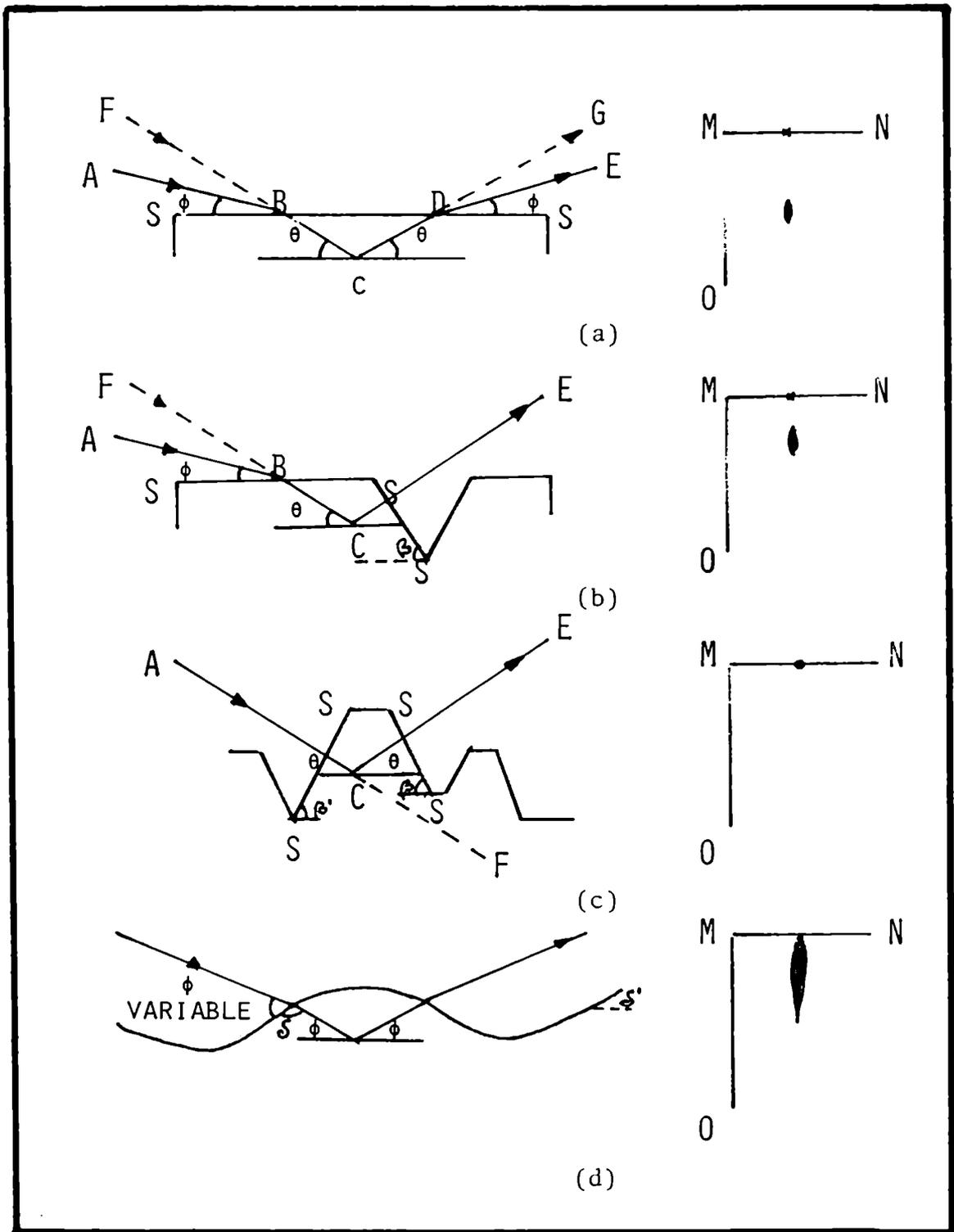


Figura 2: Modelo idealizado del camino de un haz de electrones que incide sobre diferentes superficies. A la derecha de la figura se ilustra el punto o mancha de difracción producida por cada una de ellas. La línea de referencia MN corresponde a la posición en ausencia de refracción. La dirección MO representa el desplazamiento por refracción hacia el borde de sombra.

- (a) superficie " atómicamente plana"
- (b) superficie plana levemente atacada
- (c) superficie fuertemente atacada
- (d) superficie levemente ondulada característica de un electropulido.

cristal a través del plano superficial  $SS'$ , en el camino ABCDE. El desplazamiento angular sufrido es  $2(\theta - \phi)$  respecto de la dirección del haz de electrones en ausencia de refracción (camino FBCDG). Esta refracción es debida al potencial interno: para cristales metálicos el potencial interno que da origen a este efecto de refracción es de aproximadamente 10-15 Volts. Si en cambio se forman pequeñas hendiduras en la superficie atómicamente plana, el camino del haz de electrones puede ser el ABCDE, Fig.2 (b). Cuando la faceta  $S'S''$  forma un ángulo  $\beta > 10^\circ$  con el plano  $SS'$ , la desviación CDE que sufre el haz pasante a través de la superficie  $S'S''$  es despreciable. En estas condiciones el desplazamiento angular del haz de la dirección que tendría en ausencia de refracción (FBCDE) es  $\theta - \phi$ . Si el ángulo  $\beta$  varía entre  $0^\circ$  y  $10^\circ$ , el haz sufre un desplazamiento por refracción, variable entre  $2(\theta - \phi)$  y  $(\theta - \phi)$ . En general una superficie atacada puede estar compuesta por estructuras del tipo de la Fig.2 (c). El haz electrónico sufre cambios aparentes de dirección al pasar las facetas  $SS'$  ó  $S'S''$  si los ángulos  $\beta$  y  $\beta'$  son  $> 10^\circ$ . No se observan efectos de refracción si no hay facetas  $S'S''$  paralelas a la superficie, y en este caso el haz difractado produce pequeñas manchas de difracción circulares en las posiciones calculadas a través de la relación de Bragg  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (en el caso de tratarse de monocristales o de policristales de tamaño de grano grande). El haz difractado tiene una desviación  $2\theta$  respecto de la dirección inicial ACF, Fig.2 (c). El concepto corriente de una superficie electropulida o "atómicamente lisa" está ilustrado en la Fig.2 (d). La naturaleza ondulada de esta superficie da lugar a un intervalo de ángulos de incidencia  $\theta$ , que con la estructura mosaico de un cristal produce manchas de difracción elongadas como lo ilustra la Fig.2 (d). El desplazamiento de máxima intensidad de la mancha respecto de la posición normal de Bragg es función del ángulo medio de la pendiente de la superficie ( $\psi$ ), del potencial interno del cristal y del voltaje acelerador del haz (12).

*En resumen*, si la muestra es un monocristal (o policristal con tamaño de grano grande respecto del tamaño del haz de electrones) se obtendrá un diagrama de puntos, elongados en ciertos casos por los efectos de refracción vistos. Este diagrama de puntos es una imagen aumentada de un plano de la red recíproca. Si la muestra está formada por un grupo de cristalitos o un policristal, el diagrama será el resultado de tantas redes recíprocas como cristales difractantes. Todas las redes tendrán un origen común y sus orientaciones relativas y las dimensiones de los puntos de la red estarán determinadas por las orientaciones y tamaños de los cristalitos. La combinación de las redes recíprocas de un gran número de cristalitos orientados al azar conduce a un conjunto de superficies esféricas en el espacio recíproco, teniendo todos los radios posibles  $1/d$ . Así el diagrama de difracción va a estar constituido por un conjunto de anillos (o semianillos) concéntricos y los electrones no dispersados producirán una

mancha en el centro común de la pantalla. Este diagrama no se verá afectado al cambiar la dirección del haz de electrones. Si el número de cristalitos no es muy grande se obtendrá, en cambio, un diagrama de anillos punteados.

Como el grado de desplazamiento por refracción disminuye a medida que la distancia entre el haz difractado y el borde de sombra aumenta, los semianillos de difracción producidos por una superficie policristalina "lisa" toman una forma levemente en U.

#### 4.3 ESTUDIO DE CAPAS DELGADAS DE ÓXIDO CRECIDAS SOBRE SUPERFICIES DE HIERRO PURO

##### 4.3.1 PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon láminas de hierro policristalino de pureza espectroscópica (99,99%) con dimensiones de aproximadamente 30 x 5 x 0,07 mm. Fueron cortadas de una hoja de material laminado, posteriormente recocidas durante 2 hs en Ar purificado a 900°C. Este recocido, así como el enfriamiento lento hasta temperatura ambiente condujo a un tamaño de grano (30-50  $\mu\text{m}$ ) tal que se obtuvieron diagramas de difracción de puntos de la superficie electropulida, característicos de  $\text{Fe } \alpha$  con  $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$ .

Previo a cada ensayo, las muestras fueron electropulidas en una solución de butylcellosolve y ácido perclórico (90:10) y lavadas energicamente con metanol. No se empleó agua destilada en el lavado final pues se encontró que las superficies así tratadas producían un halo difuso en lugar de un diagrama de difracción de puntos, sugiriendo la rápida formación de una capa amorfa de productos de corrosión. Luego de este tratamiento la muestra era transferida rápidamente al equipo de difracción para minimizar el crecimiento de la película delgada de óxido (10-20  $\text{\AA}$ ) que se forma por contacto con el aire, y que se manifiesta en la aparición de puntos de difracción cercanos a los correspondientes a los del metal base (13,14).

Para comparar y comprobar los alcances de la técnica de difracción de electrones por reflexión en la caracterización de los diferentes óxidos de hierro, se crecieron películas de óxido sobre láminas de hierro puro empleando dos técnicas electroquímicas convencionales descritas en la referencia (3).

Estos crecimientos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, que contenía solución de NaOH 3M y como electrodo de referencia Hg/HgO/NaOH 1M. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Las

soluciones eran deaereadas previamente con  $N_2-4N$ , manteniéndose una sobrepresión de este gas durante todo el experimento. Antes de cada crecimiento electroquímico, se realizaba en la misma celda, una reducción a potencial catódico con el fin de eliminar el óxido primario que se forma luego del pulido electroquímico y posterior contacto con el aire ambiente. Las dos técnicas de crecimiento electroquímico fueron las siguientes:

- i) la probeta de hierro fue pasivada, empleando la técnica del escalón de potencial, a 300 mV anódicos respecto del electrodo de referencia y manteniendo la probeta a este potencial durante dos horas aproximadamente.
- ii) la probeta de hierro fue pasivada mediante ciclados de potencial, desde el potencial correspondiente a la evolución de hidrógeno hasta 200 mV anódicos respecto del electrodo de referencia.

El equipo de difracción empleado fue un difractor de electrones convencional AEI - Mod E-D.2 , con posibilidad de aceleración de los electrones con 50, 75 y 100 kV.

La constante de la cámara fue calculada usando el diagrama de difracción de una capa de oro depositada sobre una grilla. la identificación se realizó comparando los espaciados reticulares obtenidos a través de la medición de los R, con aquellos dados por las tarjetas ASTM de índices de difracción para rayos X. Las componentes amorfas no son identificables por este método, y ellas a menudo manifiestan su presencia por la producción de halos anchos.

#### 4.3.2 RESULTADOS Y DISCUSION

La Fig.3 muestra el diagrama de difracción de electrones correspondiente a la superficie de la lámina de hierro electropulida. Se observan los puntos de difracción elongados por los efectos ya discutidos.

La Fig.4 corresponde al diagrama de difracción obtenido para la muestra pasivada cíclicamente. La Tabla I lista los espaciados medidos:



Figura 3: diagrama de difracción de electrones rasantes correspondiente a la superficie de la lámina de hierro puro electropulida.



Figura 4: diagrama de difracción de electrones rasantes de la película crecida sobre hierro puro pasivado cíclicamente.

d (Å)	Int.rel.
2,53	f
2,23	f
1,69	d
1,48	f+
1,23	d
1,10	d
0,95	d
0,87	d
0,84	d

Tabla I: f (fuerte)  
d (débil)

Los valores hallados son consistentes con un óxido férrico hidratado  $Fe_2O_3 \cdot 1,2 H_2O$  (ASTM cd 22.1117). El diagrama sugiere que la película está compuesta de microcristalitos orientados al azar. En este medio de crecimiento, altamente alcalino, el hierro que se disuelve puede redepositarse como óxido hidratado.

Cuando esta película se oxidó en aire a  $600^\circ C$ , se encontró que la capa en contacto con el medio estaba compuesta de hematita, según el análisis de difracción de electrones. Los espaciados medidos se listan en la Tabla II.

d (Å)	Int.rel
3,60	d
2,68	f
2,52	f
2,20	m
1,84	m
1,69	m
1,48	m
1,45	m
1,37	m
1,27	d
1,22	d
1,13	d
0,95	d
0,87	d
0,84	d

Tabla II: f: fuerte  
m: media  
d: débil

El diagrama de difracción obtenido para la lámina de hierro pasivada por la técnica del escalón se muestra en la Fig. 5. La Tabla III lista los espaciados medidos.

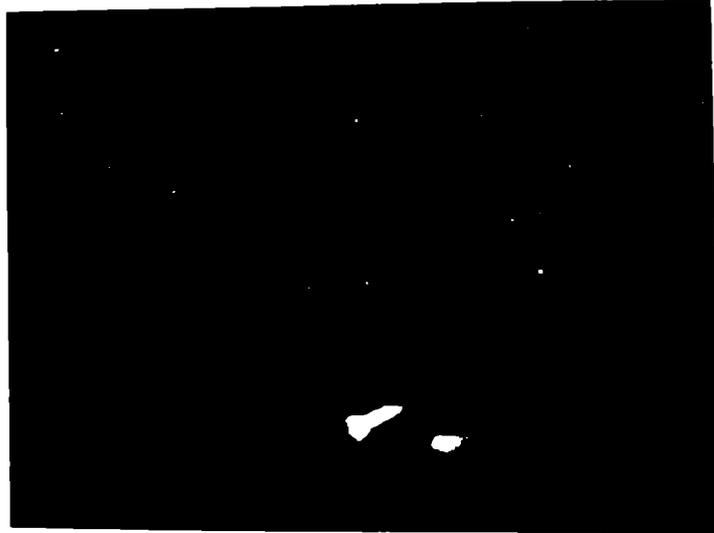


Figura 5: diagrama de difracción de electrones rasantes para la película crecida sobre hierro puro por la técnica del escalón de potencial.

d(Å)	Int.rel.
2,52	d
2,02	f+
1,41	m
1,14	f
0,88	d
0,74	d
0,66	md
0,63	md
0,60	md
0,58	md

Tabla III: f: fuerte  
 m: media  
 d: débil  
 md: muy débil

El diagrama de difracción sugiere que la película está formada por microcristalitos orientados al azar. El semianillo más interno, que es débil y está enmascarado por la sombra de la muestra corresponde a un valor de 2,52-2,54 Å; este valor puede corresponder al óxido férrico hidratado mencionado, a  $Fe_3O_4$  ó a  $\gamma-Fe_2O_3$ . Los dos semianillos más intensos corresponden a un valor muy cercano al  $Fe \alpha$  (ASTM cd 6-0696). Cuando se rotaba la muestra dentro de la cámara de difracción, los anillos aparecían más débiles y en algunas posiciones aparecían los puntos de difracción correspondientes al metal sustrato. Este diagrama fue más difícil de obtener que el del óxido crecido cíclicamente, por lo cual la muestra

tuvo que permanecer durante mayor tiempo bajo la incidencia del haz de electrones. El espesor de la película crecida mediante el escalón de potencial era menor que el de la crecida cíclicamente, ya que la carga involucrada en su crecimiento era menor. esto fue medido en un trabajo anterior mediante técnicas electroquímicas (3).

Sewell y col.(12-14) mostraron mediante difracción de electrones y métodos electroquímicos que la capa crecida sobre hierro en aire a temperatura ambiente, consiste de una estructura cúbica cuya composición se acerca a la  $Fe_3O_4$  ó  $\gamma-Fe_2O_3$  y varía en forma continua desde la superficie hacia la interfaz óxido/metal. El espesor promedio del óxido crecido en aire a temperatura ambiente depende del tiempo de exposición de la superficie, siendo el crecimiento mayor en los primeros minutos del contacto y permaneciendo luego casi constante. El valor del espesor dado por algunos autores difiere entre sí, debido a la diferente técnica de análisis empleada

La presencia de agua en películas pasivas ha sido informada por numerosos autores empleando otras técnicas de identificación. Revie y col.(16) mediante espectroscopia Auger mostraron que la película pasiva crecida anódicamente sobre Fe consistía de un óxido férrico hidratado con estructura tipo gel y correspondía a  $Fe_2O_3 \cdot 1 H_2O$ . Ellos emplearon un aparato especial que les permitía transferir la muestra pasivada a la cámara del espectrómetro sin exponerla al aire.. Calentando la película en vacío, observaron que se producía la deshidratación de la misma. Usando espectroscopia Mossbauer, O'Grady y col.(17) informaron resultados similares. En un trabajo posterior, el mismo autor (18) encontró que los parámetros medidos eran los esperados para una estructura "amorfa" de óxido férrico y que los parámetros correspondientes a la película secada se correlacionaban sólo con aquellos de una estructura  $\gamma-Fe_2O_3$ . Sato y col.(19-21) también propusieron un modelo en el cual la capa pasiva sobre Fe consistía de una capa interna anhidra de  $\gamma-Fe_2O_3$  en contacto con el metal y una capa externa hidratada en contacto con la solución. El grado de hidratación dependía del pH de la solución disminuyendo con una menor concentración de  $OH^-$ .

A partir de análisis termodinámicos (22) se propuso que la película pasiva de Fe estaba formada por dos capas: la capa interna en contacto con el metal de  $Fe_3O_4$  y la externa de  $Fe_2O_3$ . Resultados previos obtenidos por difracción de electrones (23) estaban de acuerdo con esta visión. Cohen y col.(23-26) mostraron que el diagrama de difracción de electrones que obtenían era característico de  $\gamma-Fe_2O_3$  ó  $Fe_3O_4$ , y a partir de resultados obtenidos por reducción catódica propusieron que el film consistía de una película interna de  $Fe_3O_4$  y una externa de  $\gamma-Fe_2O_3$ . Foley y col.(26) también estudiaron extensivamente la película de óxido crecida electroquímicamente sobre láminas de hierro empleando

difracción de electrones por transmisión e informaron la presencia de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Más recientemente Cohen y col.<sup>(27)</sup>, combinando técnicas de difracción de electrones por reflexión y análisis de emisión de rayos X, informaron que la película anódica formada sobre hierro era esencialmente anhídrido de composición Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La caracterización de las películas pasivas crecidas sobre hierro ha sido objeto de un número extenso de trabajos y no es un tema cerrado. Numerosos investigadores en este campo se han acercado al problema empleando diferentes técnicas, condiciones experimentales, medios de crecimiento, etc. Esto se ve agravado por el hecho de tener que trabajar con películas de espesores menores de 100 Å, donde la posibilidad de la deshidratación de las mismas debido al vacío de los espectrómetros o difractómetros, o la degradación producida por el haz electrónico pueden ser importantes. Sin embargo, algunos trabajos mostraron que el calentamiento debido al haz de electrones es menor de 20°C <sup>(29)</sup>. Cohen y col.<sup>(27)</sup> concluyeron que las películas de óxido férrico hidratado no se deshidratan por vacío o por el bombardeo electrónico durante las mediciones.

Las críticas mayores a la caracterización "ex situ" mediante técnicas espectroscópicas, difracción de electrones, etc, es debido a que las películas no se estudian "in situ" y que los cambios estructurales mayores se producen por la transferencia desde la celda de crecimiento al equipo de análisis, y se suprime de esta forma el potencial eléctrico aplicado y queda además sólo una pequeña cantidad de agua en comparación con la circundante en la celda de crecimiento.

En los últimos quince años cada vez tiene mayor aceptación la opinión de que la magnetita no es el óxido protector en presencia de medio acuoso <sup>(30)</sup>, por lo menos a temperatura ambiente. Experimentos realizados hace aproximadamente 8 años indicaron que la película pasiva formada sobre hierro en medio acuoso a temperatura ambiente está formada por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfaz óxido/metal y por  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidratado en la interfaz óxido/solución. La estabilidad del  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que contiene vacancias de Fe y exceso de protones, es muy similar a la lepidocrocita  $\gamma$ -FeOOH <sup>(30)</sup>.

Bloom y Goldenberg <sup>(31)</sup> informaron que las películas pasivas crecidas sobre Fe contenían fases de tipo espinela con composición variable desde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfaz metal/óxido a una capa que no contenía iones Fe<sup>2+</sup>, en la interfaz óxido/solución posiblemente correspondiente a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Asimismo informaron que la estructura de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser generada sólo cuando se incorporan protones a la misma, por lo cual la capa que se formaría sería una modificación de la estructura espinela de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conteniendo sólo iones Fe<sup>3+</sup>

difracción de electrones por transmisión e informaron la presencia de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Más recientemente Cohen y col.<sup>(27)</sup>, combinando técnicas de difracción de electrones por reflexión y análisis de emisión de rayos X, informaron que la película anódica formada sobre hierro era esencialmente anhidra de composición Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La caracterización de las películas pasivas crecidas sobre hierro ha sido objeto de un número extenso de trabajos y no es un tema cerrado. Numerosos investigadores en este campo se han acercado al problema empleando diferentes técnicas, condiciones experimentales, medios de crecimiento, etc. Esto se ve agravado por el hecho de tener que trabajar con películas de espesores menores de 100 Å, donde la posibilidad de la deshidratación de las mismas debido al vacío de los espectrómetros o difractómetros, o la degradación producida por el haz electrónico pueden ser importantes. Sin embargo, algunos trabajos mostraron que el calentamiento debido al haz de electrones es menor de 20°C <sup>(29)</sup>. Cohen y col.<sup>(27)</sup> concluyeron que las películas de óxido férrico hidratado no se deshidratan por vacío o por el bombardeo electrónico durante las mediciones.

Las críticas mayores a la caracterización "ex situ" mediante técnicas espectroscópicas, difracción de electrones, etc, es debido a que las películas no se estudian "in situ" y que los cambios estructurales mayores se producen por la transferencia desde la celda de crecimiento al equipo de análisis, y se suprime de esta forma el potencial eléctrico aplicado y queda además sólo una pequeña cantidad de agua en comparación con la circundante en la celda de crecimiento.

En los últimos quince años cada vez tiene mayor aceptación la opinión de que la magnetita no es el óxido protector en presencia de medio acuoso <sup>(30)</sup>, por lo menos a temperatura ambiente. Experimentos realizados hace aproximadamente 8 años indicaron que la película pasiva formada sobre hierro en medio acuoso a temperatura ambiente está formada por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfaz óxido/metal y por  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hidratado en la interfaz óxido/solución. La estabilidad del  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que contiene vacancias de Fe y exceso de protones, es muy similar a la lepidocrocita  $\gamma$ -FeOOH <sup>(30)</sup>.

Bloom y Goldenberg <sup>(31)</sup> informaron que las películas pasivas crecidas sobre Fe contenían fases de tipo espinela con composición variable desde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfaz metal/óxido a una capa que no contenía iones Fe<sup>2+</sup>, en la interfaz óxido/solución posiblemente correspondiente a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Asimismo informaron que la estructura de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser generada sólo cuando se incorporan protones a la misma, por lo cual la capa que se formaría sería una modificación de la estructura espinela de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conteniendo sólo iones Fe<sup>3+</sup>

pero manteniendo la neutralidad de carga mediante incorporación de protones y vacancias en la red.

Mediciones de difracción más recientes de Fe pasivado químicamente en ácido nítrico <sup>(32)</sup>, realizadas en un microscopio electrónico de alto voltaje (650 keV) con una celda especial, mostraron la presencia de anillos de difracción indicando que el film pasivo era "cristalino" con un tamaño de dominio de ~ 50 Å, cuando la muestra estaba inmersa en una atmósfera de 100 torr N<sub>2</sub> parcialmente saturada con agua. Cuando la muestra fue examinada posteriormente en vacío, bajo el efecto del haz de electrones, se presentaron puntos de difracción en el diagrama de anillos. Esto les sugirió que los pequeños cristalitas originales orientados al azar coalescen en cristales de mayor tamaño con una orientación preferencial. Este trabajo también mostró que para todos los potenciales en el rango de pasividad, la película formada poseía una estructura de tipo espinela, y que no era posible distinguir por difracción de electrones entre  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.3.3 CONCLUSIONES

La técnica por difracción de electrones rasantes empleada en este estudio permitió distinguir rápidamente algunas diferencias entre las películas formadas sobre hierro puro a temperatura ambiente en diferentes medios, sin que las mismas fueran separadas del material base.

En el presente estudio no se detectó la capa más interna de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido posiblemente a las siguientes razones: i) los electrones en estas experiencias sólo penetran unas pocas capas atómicas debido a los pequeños ángulos de incidencia, ii) una de las líneas más internas, tanto de la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> correspondiente a  $d = 2,96$  Å es ocultada por la sombra de la muestra, iii) varias líneas intensas de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son coincidentes con las del óxido férrico hidratado; no se puede descartar un efecto de superposición.

No es posible distinguir entre  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante estas mediciones. El parámetro de red de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (8,396 Å) es muy cercano al de la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,35 Å) y ambas son estructuras espinelas. El error de medición en el diámetro de los anillos internos fue de hasta  $\Delta d \sim 0,05$  Å. Una distinción exitosa entre ambos óxidos, pero para otro tipo de muestras, fue realizada por David y col.<sup>(28)</sup> mediante difracción de rayos X muy precisas de las constantes de red y a través de la aparición de reflexiones débiles extra presentes en la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mediciones más recientes por rayos X de polvos de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tamaño de partícula diferente <sup>(29)</sup> mostraron que las intensidades de las reflexiones extra

disminuían para partículas más pequeñas y desaparecían cuando el diámetro de las mismas era  $< 200 \text{ \AA}$ . La película pasiva sobre Fe es muy delgada ( $< 50 \text{ \AA}$ ) y por consiguiente las reflexiones extras del seno de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no se detectan en el diagrama de difracción de electrones. Esto lleva a concluir que los diagramas de difracción de electrones proveerán información que la estructura es una espinela, pero no dará una distinción definitiva entre  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tampoco es posible distinguir especies amorfas. Estas se manifiestan como halos anchos en los diagramas de difracción.

### Referencias

- 1.- Taylor "X Ray Metallography", J.Wiley & Sons Inc-N.York (1961)
- 2.- P.J. Estrup, E.G. Mc Rae, Surface Science 25 (1971) 1.
- 3.- A.M. Olmedo, Practical Metallography 17 (1980) 78.
- 4.- H.W. Wermer, R.P.H. Garten, Rep. Prog. Phys. 47 (1984) 221.
- 5.- M.D. Shannon, J.A. Eades, M.E. Meichle, Ultramicroscopy 16 (1985) 175.
- 6.- P.A. Maksym, J.L. Beeby, Surface Science 110 (1981) 421.
- 7.- P.A. Maksym, Surface Science 149 (1985) 157.
- 8.- A. Ichimiya, Japan J. Appl. Phys. 22 (1983) 176.
- 9.- A. Ichimiya, Y. Takauchi, Surface Science 128 (1983) 343.
- 10.- C. Leygraf, S. Ekelund, G. Schon, Scand. J. of Metallurgy 2 (1973) 313.
- 11.- P.A. Maksym, J.L. Beeby, Appl. Surf. Science 11/12 (1982) 663.
- 12.- P.B. Sewell, C.D. Stockbridge, M. Cohen, Can. J. Chem. 37 (1959) 1813.
- 13.- P.B. Sewell, C.D. Stockbridge, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 933.
- 14.- M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 191C.
- 15.- K.W. Weil, Z. Electrochem. 59 (1955) 711.
- 16.- R.W. Revie, B.G. Baker, J.O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1460.
- 17.- W.E. O'Grady, J.O'M. Bockris, Surface Science 38 (1973) 249.
- 18.- W.E. O'Grady, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 552.
- 19.- N. Sato, K. Kuda, Electrochimica Acta 16 (1971) 447.
- 20.- N. Sato, K. Kuda, T. Noda, Electrochimica Acta 16 (1971) 1909.
- 21.- N. Sato, K. Kuda, T. Noda, Electrochimica Acta 19 (1974) 471
- 22.- K.J. Vetter "Electrochemical Kinetics", Academic Press, inc. N. York (1967).
- 23.- N. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 781.
- 24.- P.B. Sewell, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 670.
- 25.- P.B. Sewell, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 508.
- 26.- C.L. Foley, J. Kruger, C.J. Bechtold, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 994.

- 27.- M. Cohen, D. Mitchell, K. Hashimoto, J.Electrochem.Soc. 126 (1979) 442.
- 28.- I. David, A.J.E. Welch, Trans.Faraday Doc. 52 (1956) 1642
- 29.- K.Haneda, A.H. Morrish, Solid State Commun. 22 (1977) 779
- 30.- M. Pourbaix, A. Pourbaix, X.Z. Yang, EPRI Rp NP-2177-3 Final Rp. dec. 1981.
- 31.- M.C. Bloom, L. Goldenberg, Corros.Science 5 (1965) 623.
- 32.- K. Kuroda, B.D. Cahan, Gh.Nazzi, E. Yeager, T.E. Mitchell J.Electrochem.Soc. 129 (1982) 2163.

## CAPITULO 5

### OXIDACION DE HIERRO A ALTA TEMPERATURA EN OXIGENO O AIRE

#### 5.1 INTRODUCCION

Cuando un metal se calienta en aire u oxígeno, y a menos que los productos de reacción sean volátiles, se forma una capa delgada entre el metal y el gas. Las propiedades físicas y mecánicas de esta capa influyen fuertemente sobre la continuación del fenómeno.

En forma esquemática el paso siguiente consistirá en la ionización del oxígeno y la difusión de los iones óxido a través de la película hacia el metal. También se ionizan los átomos del metal, formando cationes que se moverán en dirección opuesta. Los procesos de difusión estarán condicionados por la presencia de sitios vacantes y canales naturales en el óxido, tales como bordes de grano y dislocaciones en la red metálica, y por defectos similares y porosidades en la película de óxido que crece. Por medio de este proceso de transferencia, la superficie del metal "retrocede" de su posición original, mientras que la capa de óxido aumenta su espesor y se extiende hacia afuera del límite de la superficie original, debido en parte a la menor densidad, porosidad del óxido y a la captura de oxígeno (aumento de masa).

En el caso del hierro, la difusión hacia la periferia es más importante ya que los iones metálicos, menos voluminosos que los iones óxido pueden desplazarse más fácilmente a través de la red cristalina (teoría de Wagner). Sin embargo, para que la difusión de los iones metálicos se produzca a través de la película de óxido, es preciso que éste pueda experimentar cambios de composición. El hierro es un ejemplo clásico: cuando se oxida en aire forma más de un óxido, y las películas de oxidación del mismo no poseen composición uniforme a través de su espesor. El óxido más rico en metal se dispone en la interfaz metal/óxido y el más rico en oxígeno en la interfaz óxido/gas. Este comportamiento es parecido al de las películas pasivas crecidas a temperatura ambiente, discutidas en un párrafo anterior. Se establece un gradiente del potencial químico de oxígeno desde el valor correspondiente al del medio ambiente en la interfaz externa hasta el valor asociado con el equilibrio metal/óxido en la interfaz interna. Este gradiente de potencial químico es la fuerza impulsora del transporte de masa a través de la película.

## 5.2 BREVE RESEÑA DE LA LITERATURA

La reacción de Fe con oxígeno en medio gaseoso fue extensamente estudiada, estableciéndose los principales rasgos del proceso de oxidación (1-9).

Los primeros trabajos sobre caracterización de óxidos formados sobre Fe puro fueron realizados por Nelson (1) utilizando difracción de electrones. Los resultados sugirieron que el film que se forma a temperatura ambiente consistía de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pero después de 2 hs a 200°C se podía detectar  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la parte externa.

Winterbottom (10), usando métodos ópticos, informó que la película consistía de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ó  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando su espesor era menor de 100-250 Å, pero por arriba de este valor también se encontraba  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Posteriormente Vernon (11), por medio de una técnica de "stripping", llegó a la conclusión, para óxidos crecidos a 225°C, que la película consistía de una capa de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que cubría a otra de composición semejante a la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pero a 180°C el film era de estructura cúbica. Davies (12) en cambio informó que el único óxido presente por debajo de los 250°C era  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero por arriba de esa temperatura también se encontraba Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Trabajos posteriores (13) sugirieron que el Fe empleado por Davies contenía algo que impedía la formación de magnetita. Los trabajos de Cohen y col. (14-16) mostraron que monocristales de Fe oxidados a 200°C daban un óxido con estructura duplex de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pero sin límite de fase discreto. Mediante diferentes métodos (difracción de electrones, gravimétricos y electroquímicos) encontraron que tanto la composición del óxido como su espesor dependía fuertemente de la orientación del sustrato. Para los planos de bajo índice cercanos a (001), (011) y (111) las películas de óxido contenían una gran proporción de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que el porcentaje era menor para planos con mayor índice. El crecimiento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también dependía de la orientación del sustrato. Los estudios de difracción de electrones de películas delgadas formadas sobre superficies (112) y (001) sugirieron la presencia de fallas de apilamiento en los planos de empaquetamiento compacto del oxígeno. El modelo propuesto se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

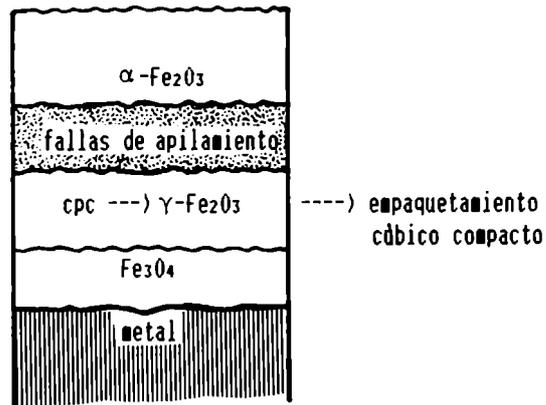


Figura 1 : modelo propuesto para la película de óxido crecida sobre hierro entre 200 - 350 °C

El óxido intermedio que separa las capas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tenía un espesor de 50 Å aproximadamente y consiste de una distribución de oxígeno con empaquetamiento cúbico compacto, semejante a la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La composición química de la película de óxido y el espesor dependía de la preparación de la superficie y de la presencia de impurezas.

Resultados posteriores de Sewell y Cohen (17,18) revelaron que la estructura y composición de la película era más compleja de lo que se creía previamente.

Boggs y col.<sup>(3)</sup> estudiaron el efecto de la presión de oxígeno en la oxidación del Fe, en el intervalo 220-450°C y 100-0,01 torr. Encontraron que inicialmente se forman núcleos de magnetita que crecen rápidamente hasta que la superficie se cubre con una película continua. Seguidamente se nuclea hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Cuando la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ha crecido de manera de formar una capa continua, la velocidad de oxidación se reduce sustancialmente, ya que la hematita es más protectora que la magnetita. Para las presiones de oxígeno bajas (0,1 torr) la velocidad de nucleación era muy baja formándose películas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  relativamente gruesas. En cambio, para presiones de oxígeno altas (100 torr) la velocidad de nucleación y crecimiento de la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  era alta y la superficie se cubría rápidamente con una capa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conduciendo a una velocidad de oxidación pequeña. Ellos interpretaron la cinética de oxidación como un proceso con ley parabólica de dos etapas, en la que la constante de velocidad para el crecimiento de magnetita es mucho mayor que la correspondiente a la del crecimiento de la hematita. Cuando se reduce la presión de oxígeno, se retarda el proceso de formación de hematita y por

debajo de  $10^{-5}$  torr el crecimiento de la hematita se suprime completamente y sólo se forma magnetita.

Smialowska y Jurek (19) propusieron, como resultado de mediciones elipsométricas, que la película formada sobre hierro en aire entre 100 y 200°C, estaría formada por  $Fe_3O_4$ . En cambio cuando se oxida entre 250 y 350°C estaría formada por varias capas, una interna de magnetita y otras externa de hematita, la cual era no homogénea y compuesta a su vez de varias capas con diferentes índices de refracción y coeficientes de absorción. El espesor de estas capas de hematita dependían de la temperatura y del tiempo de oxidación. La cinética de oxidación entre 100 y 200°C, ajustaba con una ley de tipo logarítmico, mientras que la película formada entre 250 y 350°C seguía una ley parabólica.

En un trabajo más reciente, Howe y col.(20) encontraron que a 400°C, 0,1 torr de  $O_2$  y luego de 115 min. de oxidación la película consistía de  $\alpha-Fe_2O_3$  al ser analizada por difracción de electrones rasantes; mientras que al usar una técnica de difracción de rayos X rasantes, encontraron la presencia simultánea de magnetita y hematita. Luego de 1400 minutos de oxidación determinaron la relación (hematita/magnetita) = 5. Para 1380 minutos de oxidación, a  $5 \cdot 10^{-4}$  torr de  $O_2$ , el hierro se cubría de una delgada capa de óxido, con partículas de óxido discretas, que habían nucleado preferencialmente sobre bordes de grano y precipitados de la matriz. La difracción de electrones y de rayos X mostraron que este óxido era magnetita que crecía epitaxialmente en la mayor parte de los granos.

Allen y col.(21) estudiaron el proceso inicial de oxidación de hierro de alta pureza dosificando  $O_2$  puro, a varias presiones parciales y para diferentes intervalos de tiempo. El proceso fue realizado en un espectrómetro de XPS, a 327°C y empleando esta técnica para el análisis, encontraron que:

- i) la formación de  $\alpha-Fe_2O_3$  era fácil aún a presiones de oxígeno relativamente bajas.
- ii) era posible que se formara  $\gamma-Fe_2O_3$  por oxidación muy cuidadosa de la  $Fe_3O_4$ .
- iii) se formaban fases del tipo  $Fe_3O_4$  no estequiométrica.
- iv) el Fe es altamente móvil en la red  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  en los niveles de oxidación intermedios y los iones de Fe en los sitios octaédricos de la  $Fe_3O_4$  exhiben un intercambio rápido de electrones de intervalencia del tipo  $Fe^{+2}+Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+3}+Fe^{+2}$ .

No obstante, la naturaleza dinámica del experimento dificultaba la obtención de fases puras.

Varias investigaciones de Fe en aire(22) han demostrado que sobre el mismo se forma una película que

contiene más de un óxido, y cuya composición depende de la temperatura. Se puede resumir la composición de la película de la siguiente forma:

Cuando la temperatura es mayor de 570°C,  $Fe_{1-x}O$  (wustita) en contacto con el metal,  $Fe_3O_4$  (magnetita) en la capa intermedia y  $\alpha-Fe_2O_3$  (hematita) en contacto con el aire. Por debajo de 570°C, la  $Fe_{1-x}O$  es inestable y puede descomponerse en  $Fe_3O_4$  y Fe. Las condiciones precisas a las cuales estos óxidos crecen, y el espesor de los mismos están gobernados por la presión parcial de oxígeno y la temperatura.

Dye y col.<sup>(22)</sup>, usando difracción de electrones, identificaron la presencia de  $Fe_3O_4$  después del "stripping" del óxido formado en aire a temperatura ambiente sobre hierro y acero. También encontraron islas de  $\gamma-Fe_2O_3$ .

En un trabajo reciente Ohtsuka y col.<sup>(23)</sup>, empleando elipsometría y espectroscopia Raman, encontraron que la composición de las delgadas películas (150 Å aprox.) formadas térmicamente en aire sobre Fe están compuestas:

- i) en aire seco, primariamente por magnetita y trazas de  $\alpha-Fe_2O_3$ .
- ii) la presencia de vapor de agua acelera la formación de  $\alpha-Fe_2O_3$  en la interfaz con el aire, conduciendo a una estructura duplex.

No obstante, el espesor de  $\alpha-Fe_2O_3$  no excede los 20 Å aproximadamente después de 24 hs de oxidación en aire húmedo, mientras que en aire seco este espesor es 5 Å. No encontraron  $\gamma-Fe_2O_3$  según fue sugerido en los trabajos de Nelson<sup>(1)</sup>, Sewell y col.<sup>(16-18)</sup>, posiblemente debido a que la capa de  $\gamma-Fe_2O_3$  es muy delgada y este óxido es un dispersor Raman muy débil.

En resumen, la oxidación de hierro en oxígeno o aire es un proceso complejo debido a la formación de capas, cuyo espesor cambia con la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

Los datos experimentales proporcionados por los diversos autores no coinciden totalmente, debido parcialmente a variaciones en la pureza del hierro empleado, así como por las diferentes técnicas de análisis utilizadas. A temperaturas menores de 200°C, las investigaciones muestran que la película consiste de  $Fe_3O_4$  en contacto con el metal, sobre la cual nuclea una capa delgada de  $\gamma-Fe_2O_3$ . El vapor de agua probablemente acelera la formación de hematita, por lo menos a temperaturas entre 100 y 150°C. A temperaturas mayores de 200°C estas películas consisten de una estructura duplex de magnetita y hematita. Cuando la temperatura supera los 570°C, también se forma una capa de  $Fe_{1-x}O$  en contacto con el metal, entre éste y la capa de magnetita.

### 5.3 MORFOLOGIAS POSIBLES EN EL PROCESO DE OXIDACION EN MEDIO GASEOSO

Durante el proceso de oxidación no siempre se produce una capa delgada y uniforme de óxido a través de la cual los iones de oxígeno y de metal difunden durante el crecimiento de la misma. La presencia de bordes de grano, subgrano, dislocaciones, inclusiones y tensiones locales, influyen en la reactividad química de una superficie metálica, produciendo una variación de punto a punto. Como consecuencia, se ha observado que los núcleos de óxido son capaces de un crecimiento anormal, dando lugar a la formación de "whiskers", hojuelas y plateletas que crecen hasta una altura de algunos miles de Å, siendo su espesor mucho menor. Esto se ha observado, en algunos casos, para el crecimiento de óxidos de Fe a alta temperatura.

Gulbransen y Copan (24), durante estudios de oxidación de Fe a 400°C en 0,9 atm O<sub>2</sub> + 0,1 atm H<sub>2</sub>O, encontraron que los whiskers se podían observar sólo durante las primeras horas de la reacción, y después de 14 hs de oxidación éstos no estaban más. Encontraron hojuelas en todos los estadios. Los whiskers tenían un diámetro de 100-150 Å aprox. y luego de 2 hs de oxidación la longitud era de 10<sup>4</sup> Å aprox y la densidad de 3.10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup>. Las hojuelas, en cambio, tenían un espesor de 100 Å aproximadamente para los distintos tiempos de crecimiento, pero el ancho aumentaba de 100-1500 Å después de 2 hs a 2500-6000 Å después de 23 hs de oxidación y la longitud crecía de 10<sup>4</sup> Å a 7.10<sup>4</sup> Å en ese lapso de tiempo. Después de 2 hs. la densidad de hojuelas llegaba a 10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> aproxim. Estos resultados sugirieron que la formación de hojuelas se producía donde se habían formado los whiskers. La base de la hojuelas cubrían sólo aproximadamente el 0,06% del área total.

En trabajos posteriores encontraron que la presencia de vapor de agua afectaba críticamente la forma y tamaño de esos cristales. A 450°C sólo se formaban whiskers de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que la presencia de vapor de agua favorecía el crecimiento de hojuelas.

La Figura 2 representa en forma esquemática los tres tipos principales de crecimiento de óxido cuando el hierro se oxida a alta temperatura (26).

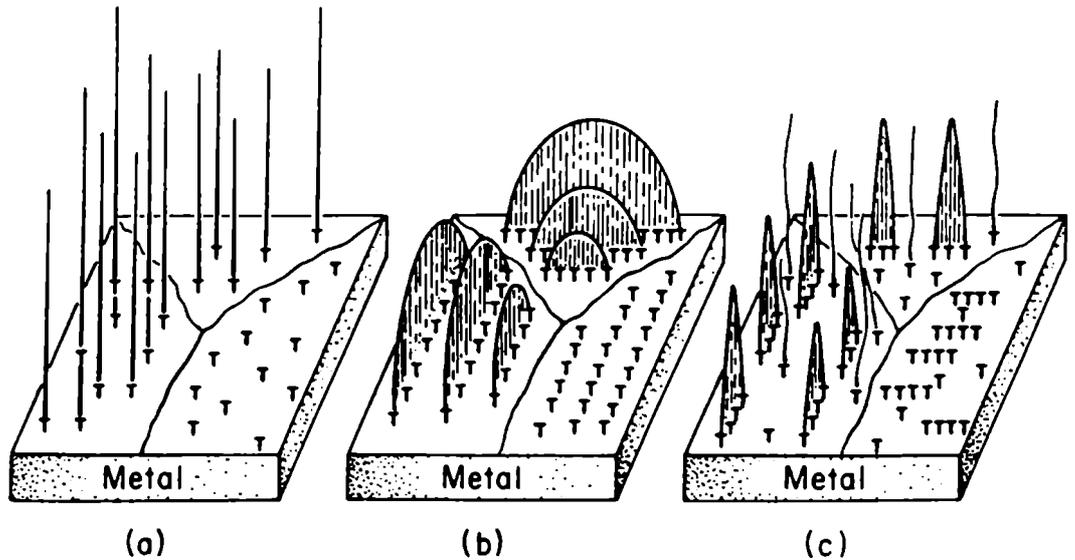


Figura 2

La Fig. 2(a) muestra los whiskers delgados de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formados cuando el Fe puro recocido se oxida en atmósfera de  $\text{O}_2$ . La Fig. 2(c) muestra hojuelas (o plateletas delgadas) que se forman cuando el Fe puro recocido se oxida en  $\text{O}_2$  húmedo y la Fig. 2(b) muestra las plateletas delgadas y redondeadas, en forma de abanicos, cuando el Fe puro se oxida en  $\text{O}_2$  seco.

Este tipo de crecimiento localizado de óxido, también se ha observado en acero inoxidable 18-8 (AISI 304)<sup>(26)</sup>.

Grauer<sup>(27)</sup> también observó que el crecimiento de núcleos de óxido puede estar acompañado por la aparición de whiskers y plateletas bajo ciertas condiciones. Demostró que en la oxidación de Fe en aire a  $200^\circ\text{C}$  se forman inicialmente núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  los que se desarrollan hasta formar una capa porosa. Sobre ésta, se nuclea y extiende  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Después de 30 días se forman whiskers de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que llegan hasta una longitud de  $1\ \mu\text{m}$ . A temperatura más alta se observó la formación de whiskers que posteriormente se desarrollan como plateletas.

El mecanismo de la formación y crecimiento de whiskers y otras formas de cristales ha sido materia de numerosas conjeturas<sup>(22)</sup>. Algunos investigadores han sugerido que la estructura misma del metal determina el crecimiento localizado, pero mayormente se cree que los whiskers tienen su origen y sitio de nucleación en la base de la película de óxido. En lo que si hay concordancia, es que cuando un metal forma más de un óxido estable durante la oxidación, los whiskers consisten del óxido con mayor contenido de oxígeno siendo en el caso del hierro de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Estos resultados sugirieron entonces, que los whiskers no están en contacto con el metal y que el crecimiento de los mismos está asociado,

probablemente, con tensiones en la película del óxido base. El óxido contenido en los whiskers y hojuelas representan la menor parte de la masa y de la superficie total del óxido. Aunque tal crecimiento cristalino aumenta bastante el área superficial, no hay evidencia de que tales cristales tengan un efecto marcado en el comportamiento de la reacción. La velocidad total de la reacción, parecería estar gobernada por el crecimiento de la película base, siendo entonces, el crecimiento de los whiskers un resultado probable de efectos secundarios y cambios en la película de óxido.

A temperaturas mayores que las experiencias realizadas por Gulbransen y col., raramente se observó el crecimiento de whiskers, hojuelas y plateletas; y en general la superficie externa de hematita se presenta ondulada similar a la mostrada en la Fig. 3. No obstante, Taniguchi y col.<sup>(28)</sup> observaron un crecimiento llamativo de cristales de hematita en forma de agujas similares a las mostradas en la Figs. 4 y 8. Esas agujas crecieron durante la reoxidación de pastillas metalizadas con hierro y oxidadas entre 700 y 900 °C en atmósfera consistente en una mezcla de gases N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Observaron que el crecimiento de esos cristales comenzaba después de que una cascarilla de óxido cubría la superficie de la probeta casi completamente. Atribuyeron que el crecimiento hacia afuera de esas agujas podría actuar como un proceso de liberación de tensiones.

#### 5.4 HIERRO OXIDADO EN AIRE A 800°C

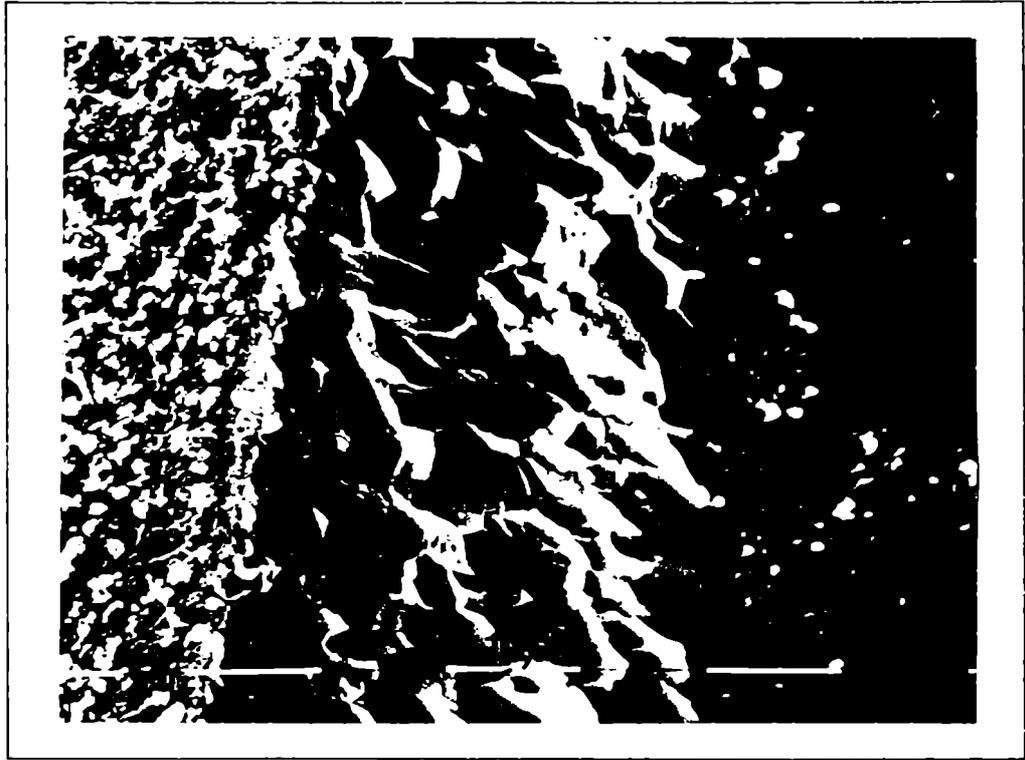
##### 5.4.1 PARTE EXPERIMENTAL

Se oxidaron láminas de hierro puro en aire a 800°C durante 30-35 min. aproximadamente. La película formada era de gran espesor (30-50 µm en promedio); Gulbransen y col.<sup>(24)</sup>, ya habían señalado que la oxidación de Fe puro en aire a más de 700°C conduce a películas de hematita de algunos cientos de Å. Se separó fácilmente la película del metal base, flexionando las láminas, Fig.3. Previo a la oxidación, las láminas fueron electropulidas, según fue descrito en un capítulo anterior. Luego de la oxidación estas láminas se analizaron por difracción de electrones rasantes y por espectroscopia de fotoelectrones (XPS).

##### 5.4.2 RESULTADOS

###### 5.4.2.1 Morfología

Las Figs. 3-8, obtenidas con microscopia electrónica de barrido (MEB) muestran el aspecto de la cascarilla formada. Nótese la porosidad de la parte externa de la película, así como los diferentes tamaños y densidad de agujas o láminas de hematita.



**Figura 3:** película de óxido crecida en aire,  
a 800 °C, sobre hierro puro  
A : superficie externa de la película  
B : superficie de fractura de la película  
C : metal sustrato con restos de óxido



Figura 4: magnificación de una zona de la parte externa de la cascarilla de óxido, donde se observan las agujas y la superficie ondulada de hematita.



Figura 5: magnificación de otra zona de la parte externa de la cascarilla de óxido.

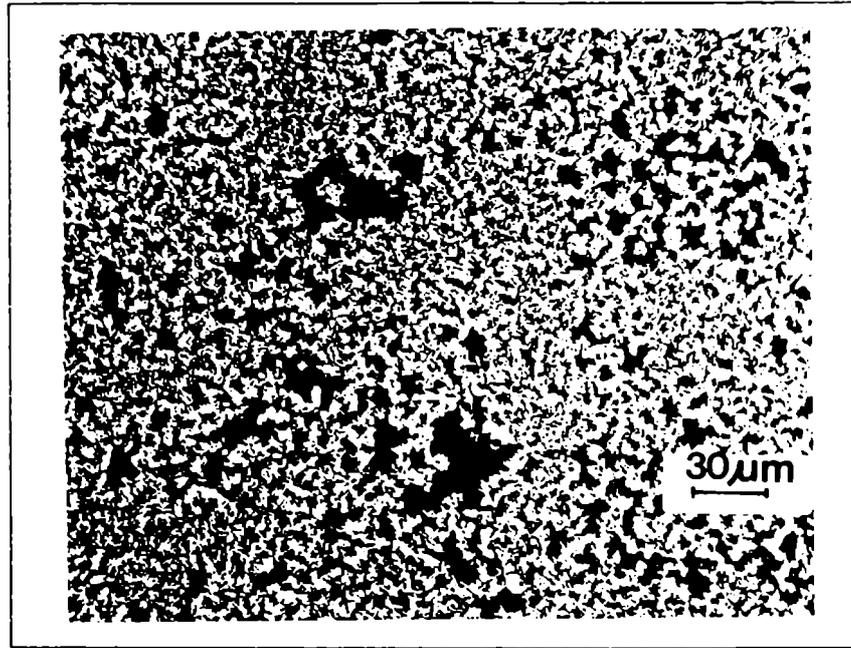


Figura 6: aspecto de otra región de la parte externa de la cascarilla de óxido.

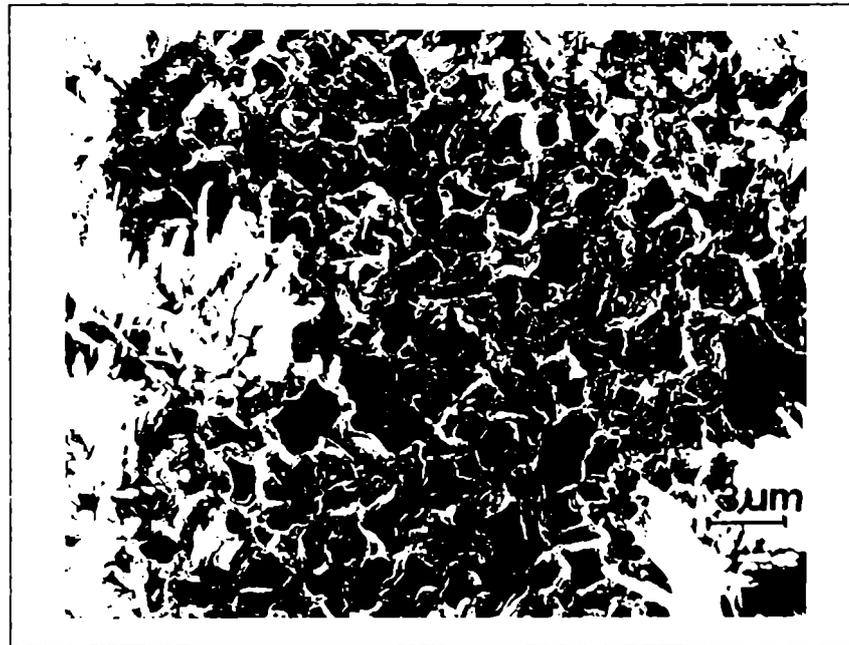


Figura 7: ampliación de una zona de la Figura 6.



Figura 8: vista con mayor aumento de las agujas de hematita de la Figura 7.

#### 5.4.2.2 Análisis por difracción de electrones

El diagrama de difracción de electrones que se muestra en la Fig. 9, pertenece a la cara de la cascarilla en contacto con el aire.



Figura 9: diagrama de difracción de electrones de la cara externa de la cascarilla crecida a 800 °C

Nótese el diagrama de anillos, debido a que pese a haberse usado la técnica por reflexión, lo que se produjo en realidad fue una transmisión a través de las asperezas de la superficie y agujas del óxido mostradas en las Fotografías anteriores, observándose puntos de difracción superpuestos a los anillos.

La Tabla I lista los valores de medidos, los cuales están en perfecto acuerdo con los valores de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ASTM cd 13-534).

d (Å)	Int. rel.
3,62	m
2,69	f
2,52	f
2,20	m
1,84	m
1,69	m
1,48	f
1,45	f
1,37	m
1,27	m
1,22	m
1,13	d
0,95	d
0,87	d
0,84	d
0,83	d

Tabla I: f: fuerte  
m: media  
d: débil

El diagrama correspondiente a la cara en contacto con el metal, Fig. 10, no es tan claro como el anterior. No obstante se pudieron medir algunos anillos, cuyos valores correspondientes se listan en la Tabla II.

d (Å)	Int. rel.
2,46	m
2,17	f
1,87	d
1,23	d

Tabla II :f: fuerte  
m: media  
d: débil

Estos valores son consistentes con los de la wustita (ASTM cd 6-0615), que tiene la línea más intensa para  $d = 2,15 \text{ \AA}$ , siguiéndole en intensidad la correspondiente a  $d = 2,49 \text{ \AA}$ .

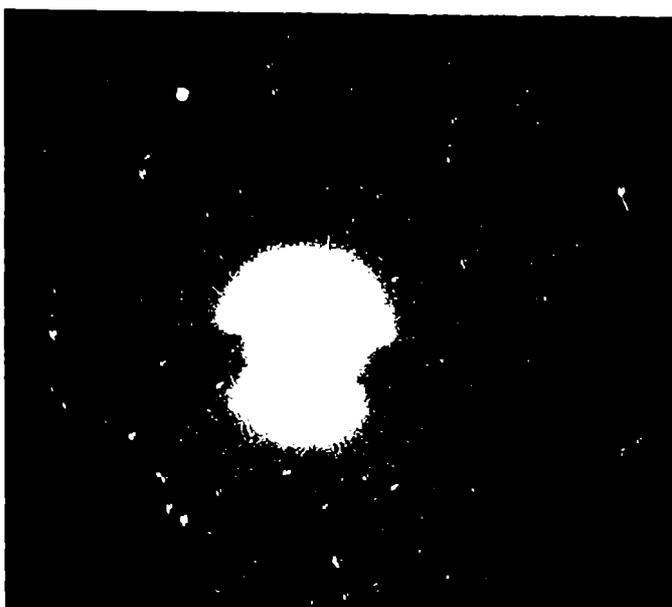


Figura 10: diagrama de difracción de electrones de la cara interna de la cascarilla crecida a 800 °C.

#### 5.4.2.3 Análisis por XPS

La Fig. 11 muestra los espectros XPS del Fe 2p de una lámina de hierro electropulida con óxido formado a 800°C y sin óxido.

Previo a la obtención del espectro de la lámina sin óxido, se realizó un bombardeo iónico de algunos minutos con el fin de eliminar la capa de óxido que se forma sobre el Fe por contacto con el aire. Los valores obtenidos para el doblete 2p fueron  $E_1(\text{Fe } 2p_{3/2}) = 706,8 \text{ eV}$  y  $E_1(\text{Fe } 2p_{1/2}) = 719,9 \text{ eV}$ . En la misma figura se graficaron los espectros de la capa externa de la película de óxido formada sobre la lámina oxidada a 800°C durante 30 min aproximadamente, luego de  $t_b = 0,5 \text{ min}$  y 10 min. Se realizó un bombardeo suave de 30 seg (aproximadamente 10 Å promedio) para eliminar los contaminantes superficiales.

A efectos de comparación, se muestra en la Fig. 12 los espectros Fe 2p y O 1s del óxido formado por el contacto con el aire durante aproximadamente 15-20 minutos, a temperatura ambiente, de una lámina similar de hierro. Antes de entrar en contacto con aire, la probeta fue limpiada previamente, dentro del espectrómetro, mediante bombardeo iónico durante 15 min. En el espectro Fe 2p se observa tanto la señal del óxido como la del metal base. La presencia correspondiente al  $\text{Fe}^0$  indica la presencia de una película delgada, con un espesor menor que la profundidad de escape

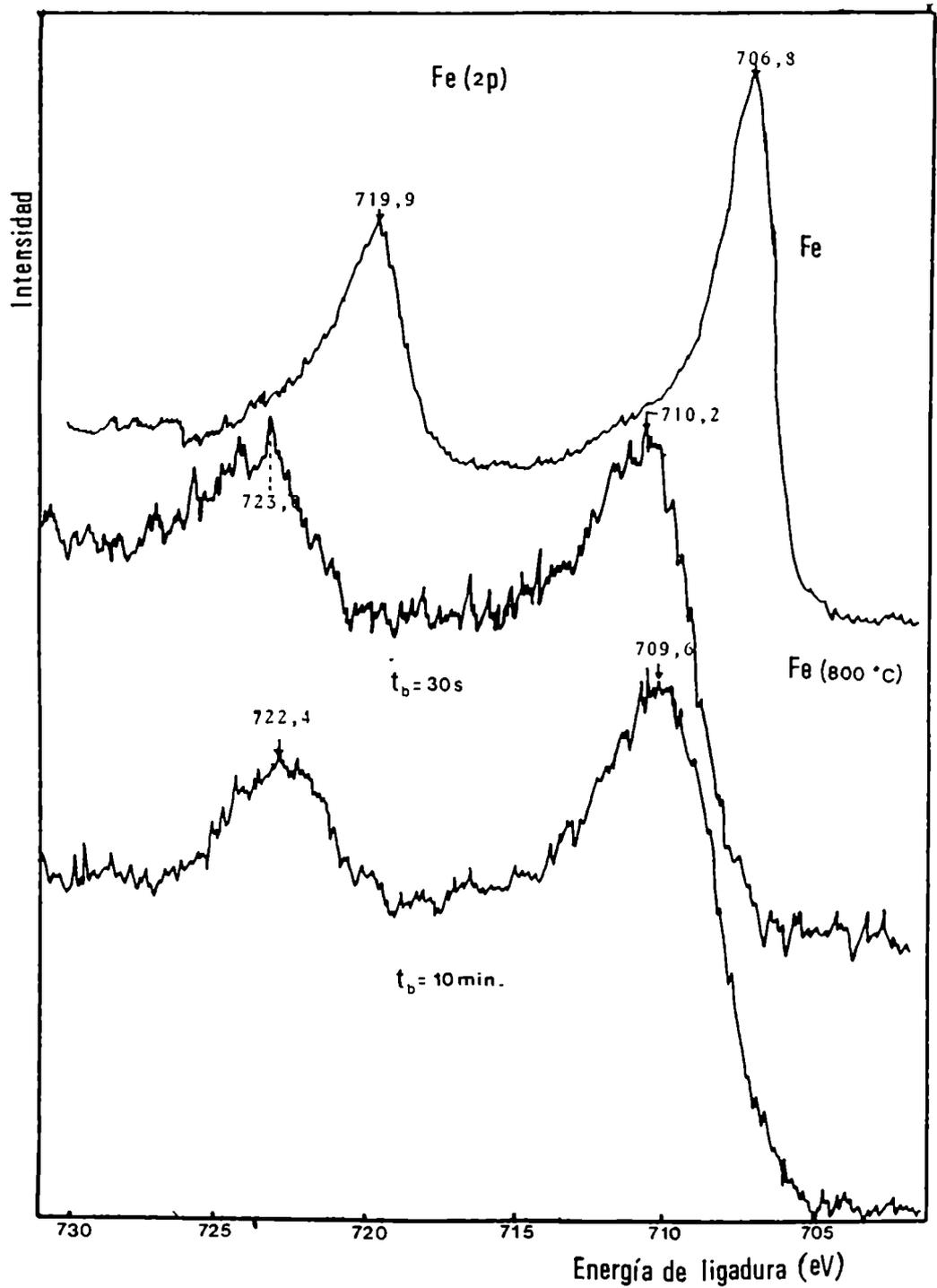


Figura 11: Espectros Fe 2p de la cascarilla de óxido crecida por oxidación en aire , a 800 °C, de una lámina de hierro puro. El espectro superior corresponde a la lámina lámina de hierro sin óxido.

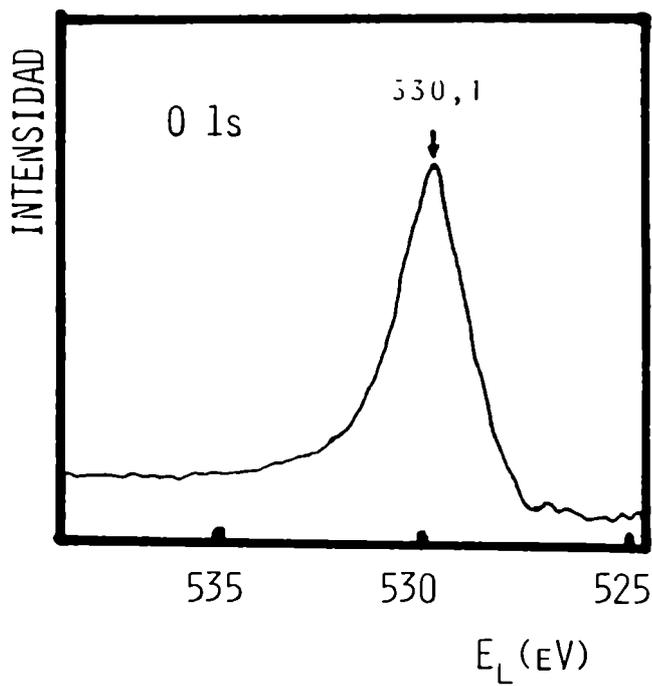
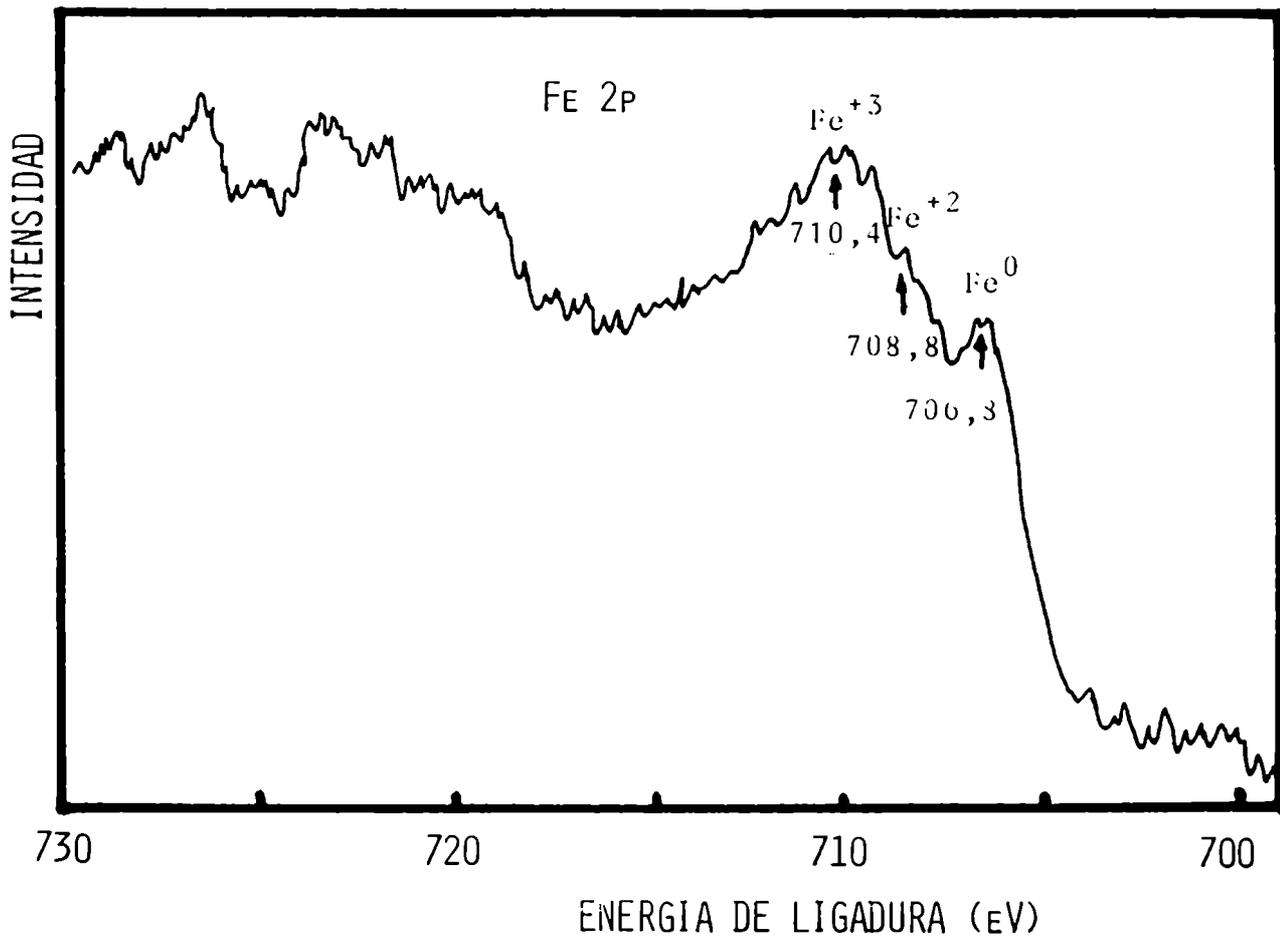


Figura 12: Espectros Fe 2p y O 1s del óxido formado sobre una superficie de hierro puro en contacto con aire a temperatura ambiente.

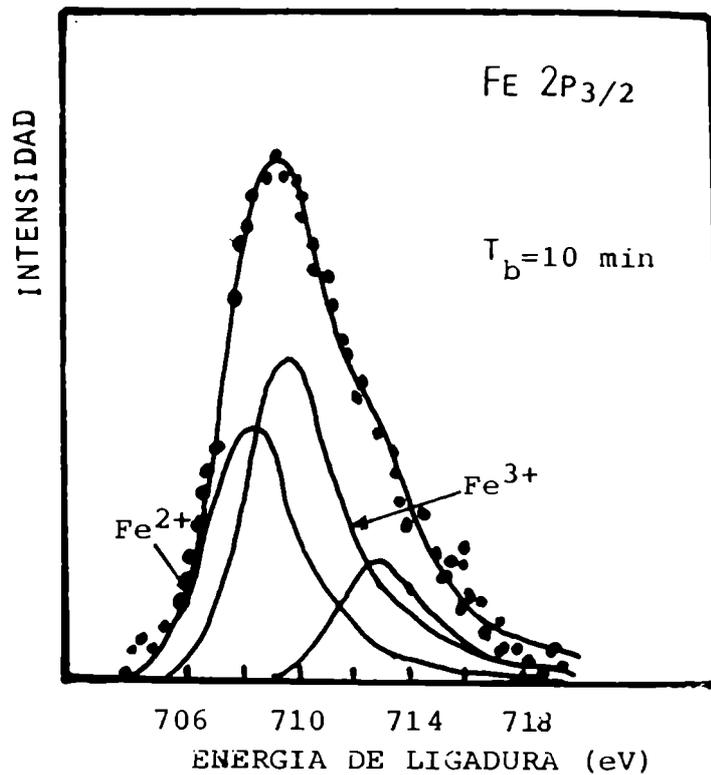
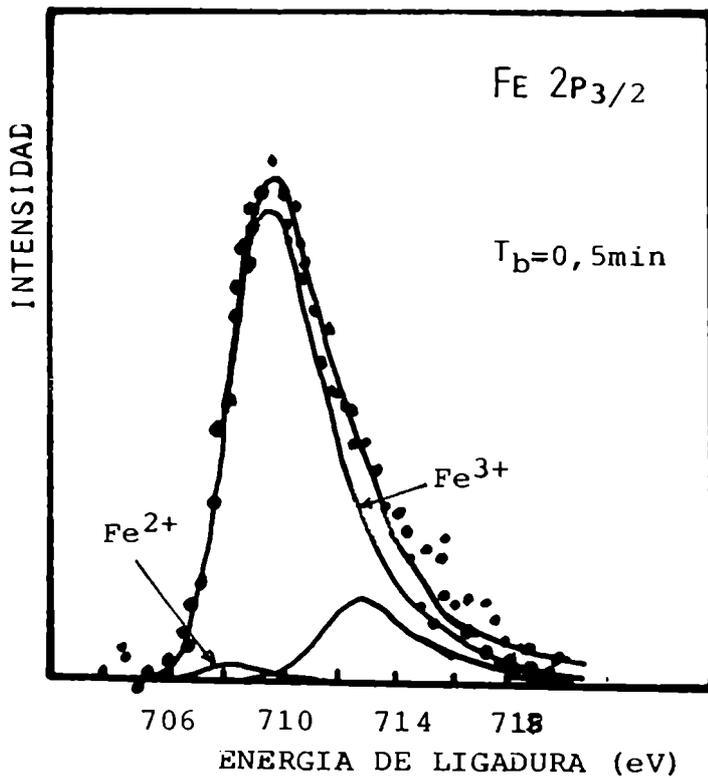


Figura 13: Deconvolución del espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> de la Figura 11, según los parámetros informados por Mathieu y col. (ver capítulo 3).

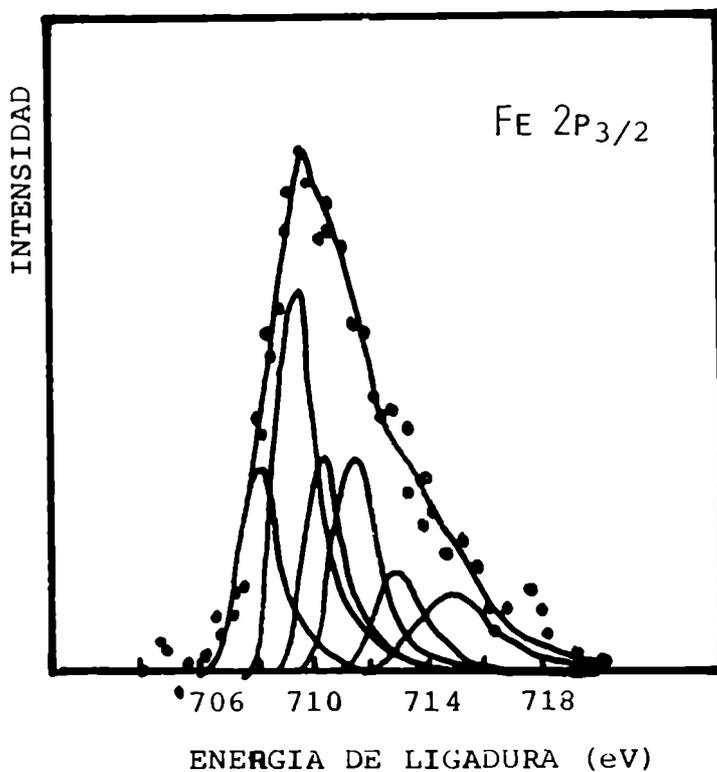


Figura 14: Deconvolución del espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> de la Figura 11 para  $t_b=30\text{s}$  según parámetros informados por Mc Intyre y col. (ver capítulo 3).

media de los fotoelectrones (20 Å aproximadamente). También se observa la señal correspondiente al Fe<sup>+2</sup> en aproximadamente 708,8 eV proveniente de la capa de magnetita, situada en la interfaz óxido/metal. La señal correspondiente al Fe<sup>+3</sup>, se observa en aproximadamente 710,4 eV; la cual proviene tanto del Fe<sup>+3</sup> de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como de la capa de γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la interfaz óxido/aire.

La Tabla III lista las concentraciones relativas de Fe y O para diferentes t<sub>b</sub>. La diferencia con el 100% at. corresponde a la contribución del C proveniente de la contaminación.

t <sub>b</sub> (seg)	(O)	(Fe)
30	42,6	23,8
90	47,8	33,9
150	47,8	37,5
300	48,0	38,6
450	46,2	41,9
600	48,3	41,6

Tabla III : ( ) % at.

Se observó un desplazamiento del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> de aproximadamente 0,5-0,7 eV hacia el lado de las E<sub>1</sub> menores, así como ensanchamiento del mismo, entre t<sub>b</sub>= 0,5 y 10 min.

Mediante el mismo análisis empleado para la magnetita (en el capítulo 3), se realizó la deconvolución de los espectros con los parámetros de Mathieu y col.. El mejor ajuste, para t<sub>b</sub>= 30 seg, se muestra en la Fig. 13 . El máximo para Fe<sup>+3</sup> se obtuvo para E<sub>1</sub>(2p<sub>3/2</sub>)= 710,3 ± 0,2 eV y para Fe<sup>+2</sup> en E<sub>1</sub>(2p<sub>3/2</sub>)= 708,8 ± 0,2 eV con un Δ<sub>1/2</sub>(Fe 2p<sub>3/2</sub>)= 3,5-4 eV. La relación de áreas Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> resultó ser ~ 0,04. Para t<sub>b</sub> = 10 min, el mejor ajuste también se muestra en la Fig. 13. En este último caso la relación de áreas Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> es de 0,75. O sea se produjo un aumento muy grande de la concentración de Fe<sup>+2</sup>, debido a efectos de reducción por el bombardeo, y no a que se esté analizando una capa cercana a la interfaz óxido-metal(wustita) pues para t<sub>b</sub> = 10 min el espesor promedio removido es de 300-400 Å aproximadamente.

Siguiendo los lineamientos del trabajo de Mc Intyre y Zetaruk para el desdoblamiento por intercambio del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se encontró para t<sub>b</sub> = 30 seg, luego de varias pruebas modificando levemente la posición en energías de las componentes y el Δ<sub>1/2</sub> de las mismas, que el mejor ajuste es el mostrado en la Fig. 14 . La diferencia hallada con respecto al trabajo de Mc Intyre se debe posiblemente a:

- i) diferentes tipos de muestras.
- ii) presencia (de pequeñas cantidades) de Fe<sup>+2</sup> producidas por el bombardeo iónico de 30 seg.
- iii) la contribución en la intensidad del lado de E<sub>1</sub>

mayores (714-715 eV) puede deberse a que el equipo utilizado no posee monocromador, y/o a la contribución de la línea satélite del  $\text{Fe}^{+2}$  que se encuentra alrededor de estos valores de energía.

Debe notarse que el  $\Delta_{1/2}$  de los espectros  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  medidos en muestras estándar por diversos autores (incluso para monocristales clivados dentro del espectrómetro) difieren bastante, desde 3 eV hasta 4,5 eV aproximadamente (ver capítulo 3).

El  $\Delta_{1/2}$  obtenido en este caso, para  $t_b = 30$  seg., es mayor que 4 eV, si bien es difícil darlo con precisión debido a la gran asimetría existente hacia las  $E_f$  mayores, por efecto del desdoblamiento por intercambio.

El espectro correspondiente al O 1s, para  $t_b = 0,5$  y 10 min. se muestran en la Fig.15. En ambos casos la componente principal (O-M) está situada en  $E_f = 529,8$  eV. Hay contribuciones pequeñas de las componentes O-H y  $\text{H}_2\text{O}$ , atribuibles a la quimisorción disociativa del agua durante el manipuleo previo a la inserción en el espectrómetro. Recuérdese que la morfología superficial de esta película muestra una gran porosidad.

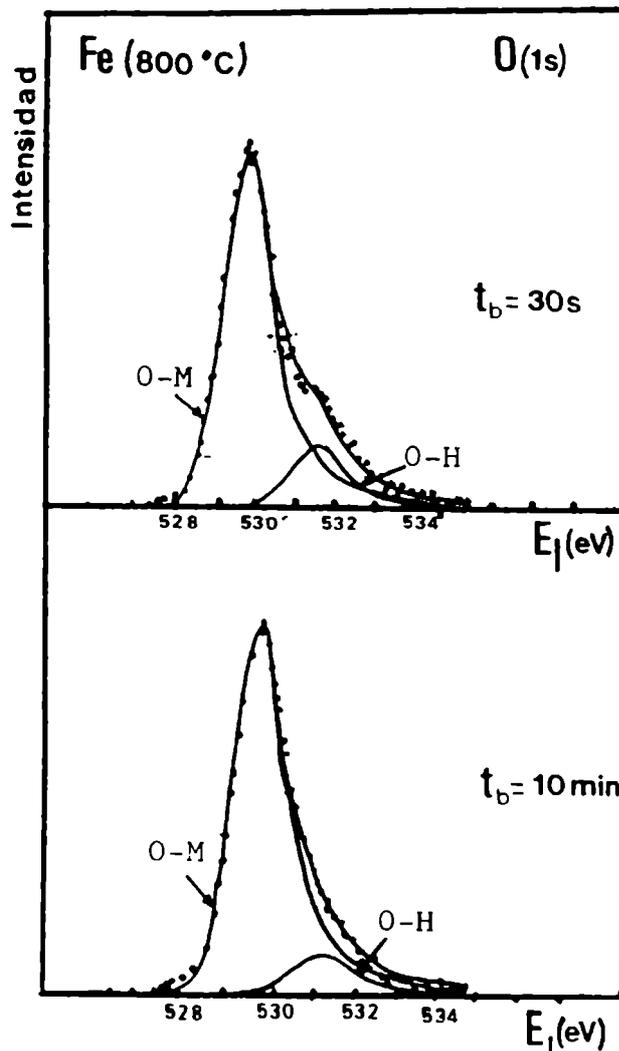


Figura 15:  
Deconvolución del espectro del O 1s.

En la Fig. 16 se ha supuesto que la componente O-M correspondiente al óxido ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es aproximadamente 0,4 eV menor que la componente O-M correspondiente a un posible oxohidróxido formado (FeOOH) (ver capítulo 3). Mediante el mismo análisis realizado para las pastillas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y  $\alpha$ -FeOOH del capítulo 3 y empleando los valores de la Tabla III, se obtuvo la Tabla IV:

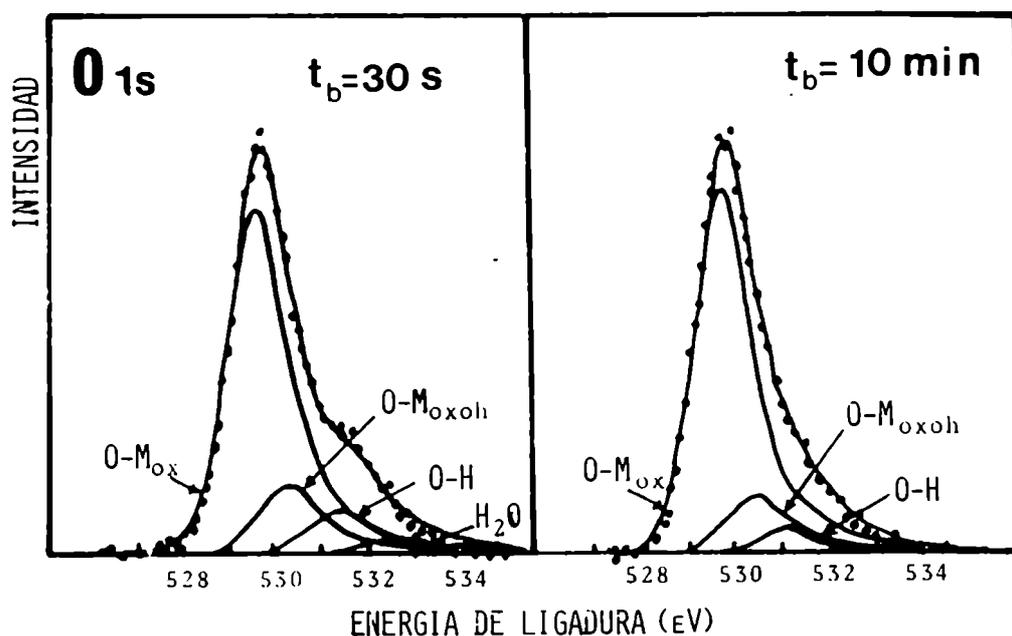


Figura 16: deconvolución del espectro de la Fig.15 con variante en la energía de (O-M)<sub>ox</sub>

t <sub>b</sub> (min)	(O) <sub>t</sub>	(Fe) <sub>t</sub>	(O-H)	(O-M) <sub>oxh</sub>	(O-M) <sub>ox</sub>	(Fe) <sub>ox</sub>	(OM) <sub>ox</sub> /(Fe) <sub>ox</sub>
0,5	42,6	23,8	4,4	4,4	33,8	19,4	1,74
1,5	47,8	33,9	4,5	4,5	38,8	29,5	1,32
10	48,3	41,6	3,4	3,4	41,5	38,2	1,09

Tabla IV : ( ) % atómico

Nuevamente se observan los efectos de reducción  $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$  inducidos por el bombardeo iónico mostrados en el capítulo 3.

#### 5.4.3 CONCLUSIONES

La película que se forma por oxidación de hierro en aire a 800°C es una cascarilla frágil, poco adherente y está compuesta por distintos óxidos de hierro cuya composición varía desde  $Fe_{1-x}O$  en la cara en contacto con el metal hasta  $\alpha-Fe_2O_3$  en la cara en contacto con aire. La morfología de esta última es compleja y variable presentando un aspecto ondulado, poroso y diferente densidad de agujas de hematita.

La capa de  $Fe_3O_4$  y  $\gamma-Fe_2O_3$  entre la wustita y la hematita, no pudieron ser identificadas con las técnicas disponibles empleadas: la difracción de electrones rasantes provee información de sólo unas decenas de Angstroms y la erosión iónica induce reducción parcial de  $Fe^{+3}$  a  $Fe^{+2}$ , por lo cual después de unos minutos de bombardeo no se puede distinguir que proporción de  $Fe^{+2}$  es debido a este efecto, o por presencia real de  $Fe_3O_4$  en la cascarilla.

Nuevamente se pone de manifiesto la importancia en el complemento de diversas técnicas de análisis para los estudios de superficies mostrando que la información requerida, en general, no puede ser provista por sólo una técnica. Particularmente ha sido importante, el empleo de la microscopía electrónica de barrido para diferenciar las morfologías de hematita presentadas en distintas partes de la superficie de la cascarilla de óxido. Estas observaciones de cambios de morfología resultan importantes en los estudios de transformaciones de fase en estado sólido.

También es útil señalar que tanto la espectroscopía de fotoelectrones y la difracción de electrones rasantes empleadas proveen una información promedio de una zona de la superficie, sin distinguir entre las agujas de hematita y el resto de la misma.

#### Referencias

- 1.- H.R. Nelson, J. Chem. Phys. 5 (1937) 252.
- 2.- E.J. Castle, K.M. Buob, H. Cohen J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 829.
- 3.- W.E. Boggs, R.H. Kachik, C.E. Pallesier; J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 539; 114 (1967) 32  
W.E. Boggs, R.H. Kachik, J. Electrochem. Soc. 116 (1969)
- 4.- D.Caplan, M. Cohen, Corros. Sci 6 (1966) 321.
- 5.- N. Ramasubramaman, P.B. Sewell, M. Cohen, J. Electrotech. Soc. 115(1968) 12.

- 6.- M.J. Graham, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 143.
- 7.- L. Jansson, N.G. Vannerberg Oxid. Met. 3(1971)4
- 8.- R.H. Hussey, M. Cohen, Corros. Sci. 11 (1971) 699, 700.
- 9.- R.H. Hussey, G.I. Sproule, D. Caplan, M.J. Graham, Oxid. Met. 11(1977)65.
- 10.- A.B. Winterboton, J. Iron and Steel Inst. vol. 165 (1950)p.9.
- 11.- W.H.J. Vernon, T.J. Nurse, C.J.B. Clews, E.A. Calman Proc.Roy.Soc. A216 (1953)3775.
- 12.- P.Davies: U.R. Evans., J.N. Agar, Proc. Roy. Soc. A 225 (1954)443.
- 13.- U.R. Evans, The Corrosion and Oxidation of Metals, 1st. Suppl. Volume, Arnold (1968)p.23.
- 14.- H.G.Oswin, M. Cohen, J. Electrochem.Soc. Vol. 105 (1959).
- 15.- K.H. Buob, A.F. Beck, M. Cohen, J. Electrochem. Soc.vol. 105 (1958).
- 16.- P.B. Sewell. C.D. Stockbridge, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) p.928.
- 17.- P.B. Sewell, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 501.
- 18.- P.B. Sewell, M. Cohen, J. Electrochem.Soc., 111 (1964) 508.
- 19.- Z. Sklarska- Smialowska, J. Jurek, Corros. 32 (1976) 294.
- 20.- C.I. Howe, B.Mc.Enaney, V.D. Scott. Corros. Sci.25 (1985) 195.
- 21.- G.C. Allen, P.M. Tucker, R.K. Wild, Phil. Magazine B, 46 (1982) 411.
- 22.- P. Kofstad en "High Temperature Oxidation of Metals", J.Wiley, N.York, 1966.
- 23.- T. Ohtsuka, K. Kubo, N. Soto, Corros., 42 (1986) 476.
- 24.- E.A. Gulbransen, T.P. Copan, Discussion Faraday Soc. 28 (1959) 229.
- 25.- R.L. Tallman, E.A. Gulbransen, J.Electrochem.Soc 114 (1967), 115 (1968) 770, 117 (1970) 250.
- 26.- E.A. Gulbransen, NACE-5-Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlment of Iron Base Alloys, June 1973, Firminy, France.
- 27.- C. Grauer, Corros. Science 6 (1966) 301.
- 28.- S. Taniguchi, M. Ohmi, S.Nakaoka, Trans. JIM, 20 (1979) 751.

## CAPITULO 6

### COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE OXIDOS DE HIERRO CRECIDOS EN MEDIOS ACUOSOS A ALTA TEMPERATURA.

#### 6 ! INTRODUCCION

Para el hierro y sus aleaciones la oxidación en medio acuoso (o corrosión) a alta temperatura es la conversión del metal a una o varias de sus formas oxidadas, formando películas adherentes, flojas, material disuelto y partículas coloidales.

Los procesos de corrosión son en su mayor parte de carácter electroquímico. Una reacción electroquímica es una reacción química en la cual se produce una ganancia o pérdida de electrones. La reacción con pérdida de electrones es una oxidación (reacción anódica), la reacción con ganancia de electrones se llama reducción (reacción catódica). Desde un punto de vista electroquímico, la característica principal del proceso de corrosión es que la disolución del metal se produce sin una separación física neta, aún a nivel microscópico, de áreas anódicas y catódicas.

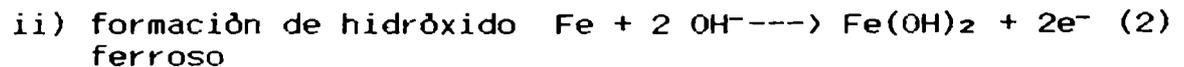
La fuerza impulsora de estas reacciones es la diferencia de energía libre de los materiales de partida (hierro, oxígeno y/o agua) y aquella de los productos resultantes (óxidos y especies iónicas, tales como  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{OH}^-$ , etc.). Para que el proceso se produzca debe estar acompañado por una disminución en la energía libre del sistema. Esta diferencia normalmente se expresa como un potencial eléctrico. Sin embargo este cambio de energía libre sólo indica la dirección del proceso, pero no predice a que velocidad se produce, o como puede minimizarse esa velocidad.

El proceso total es muy complejo pues involucra el transporte de electrones, de iones, de especies reactantes a través de fases sólidas y líquidas y a través de interfases, así como movimiento de vacancias e intersticiales. Estos transportes están influenciados por la temperatura, diversas características del material base, así como por propiedades de las películas que se forman. También las características del medio acuoso (tales como pH, oxígeno e hidrógeno disueltos, velocidad de flujo, etc.) constituyen un factor importante en el crecimiento y estructura de las películas formadas.

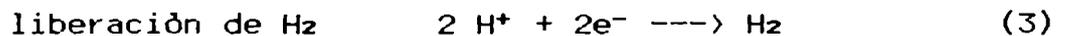
El hierro tiene tendencia a reaccionar con el agua y formar películas de óxido y/o oxohidróxidos que los protegen

de un mayor ataque. Estas películas, de algún modo van a impedir el flujo tanto de iones como de electrones, constituyendo la razón por la cual producen un efecto "pasivante".

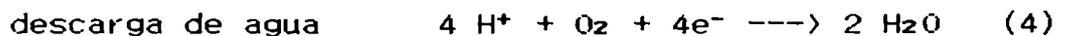
En los procesos anódicos el metal pasa al estado iónico. Esto puede producirse ya sea por la disolución del metal o por la formación directa de una película. En particular para el sistema Fe/H<sub>2</sub>O las reacciones anódicas posibles pueden ser, entre otras:



Los electrones producidos por la reacción anódica deben ser neutralizados por la reacción catódica. En agua pura deaerada, la única reacción catódica posible es la descarga de iones hidrógeno;



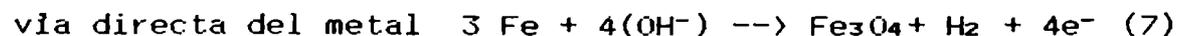
en cambio si hay aire presente, la reacción catódica puede producirse por:



u otras reducciones moleculares.

## 6.2 BREVE REVISIÓN DE LA LITERATURA

Años atrás se postuló que la formación de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), en agua degasada, a alta temperatura podría producirse a través de las siguientes reacciones:



Con el transcurso del tiempo alguna de estas reacciones fueron desechadas por diferentes investigaciones<sup>(1)</sup>.

Se ha encontrado que por arriba de los 50°C, la magnetita es el producto de corrosión predominante sobre Fe puro en agua libre de oxígeno. En cambio, en agua saturada con oxígeno, no se logra la saturación de la solución con Fe(OH)<sub>2</sub> debido a la rápida oxidación del ión ferroso y a la generación de γ-FeOOH insoluble<sup>(1)</sup>. Strauss y Bloom<sup>(2)</sup> encontraron

que  $\gamma\text{-FeOOH}$  y  $\text{Fe(OH)}_2$  son los productos de oxidación del acero dulce en agua con oxígeno a temperatura ambiente. Alrededor de los  $100^\circ\text{C}$ , el  $\text{Fe(OH)}_2$  se transforma en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (reacción de Schikorr), mientras que el  $\gamma\text{-FeOOH}$  se deshidrata alrededor de los  $200^\circ\text{C}$  para formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2).

Hoar y Evans (3) realizaron una contribución importante al estudio de la oxidación en medio acuoso notando que, los conceptos del movimiento iónico a través de las películas de óxidos introducidos por Wagner y Hauffe (4) para la oxidación a alta temperatura, podrían ser utilizados para explicar el comportamiento de las películas crecidas sobre metales en medios acuosos. La teoría de Hoar y Evans postula la difusión de los cationes hacia afuera a través del film. Estos cationes reaccionan en la interfaz metal/solución, o bajo ciertas condiciones migran dentro de la solución en donde luego reaccionan. Según Vermilyea (5) cuando se forma una película de productos de reacción termodinámicamente estable, el proceso de corrosión disminuye y la pasividad es el resultado de tal proceso de formación de la película. La reacción en este caso es impedida por la migración lenta de los iones en la película sólida. Si no hubiera factores que la destruyeran, la corrosión disminuiría indefinidamente. Sin embargo esta película puede ser, en muchos casos, atacada por el medio ambiente y eventualmente llegar a una velocidad de corrosión estacionaria. Bajo estas condiciones y en ausencia de efectos galvánicos, de borde, hendiduras, etc, la velocidad de corrosión de ese metal estaría determinada por la velocidad de disolución de esa película de reacción. No obstante se sabe menos de la disolución de óxidos y de otras películas de reacción que de disolución de metales. Algunos investigadores han sugerido que la disolución de estas películas, gran parte de las cuales son semiconductoras, podría estar controlada por la velocidad de llegada de electrones o agujeros a la superficie, siendo entonces fuertemente dependiente de la estructura electrónica de la misma.

Douglas y Zyses (6) estudiaron la formación de la película de óxido crecido sobre Fe a alta temperatura, en agua degasada, mediante una técnica de radiotrazadores en experiencias de tipo Kirkendall. Ellos concluyeron que el crecimiento de magnetita se producía en la parte externa del film, pues los marcadores quedaron enterrados en el proceso. Consecuentemente, postularon que el mecanismo de crecimiento es un proceso controlado por difusión; los iones  $\text{Fe}^{+2}$  que se forman en la interfaz metal/óxido difunden a través del óxido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por migración en los sitios vacantes de la red, y cuando llegan a la interfaz óxido/agua, se combinan con los  $\text{OH}^-$  (o moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  absorbidas) para formar hidróxido ferroso. Este último se descompone en magnetita, agua e hidrógeno. Para mantener la neutralidad eléctrica los electrones deben migrar con los iones ferrosos, produciéndose una corriente en sentido inverso de vacancias en la red. Los electrones neutralizan los protones en la interfaz óxido/agua

dando origen a la formación de átomos de hidrógeno, los cuales se combinan para formar moléculas.

Potter y Mann (7) sugirieron que los marcadores de las experiencias de Douglas y Zyses podrían estar enterrados por debajo de la capa externa de magnetita y no por debajo de la película total que se forma a alta temperatura.

Posteriormente al trabajo de Douglas y Zyses se realizaron numerosos estudios de las películas que crecen a temperaturas típicas de trabajo de los sistemas agua-vapor, con el fin de conocer sus propiedades, composición y establecer bajo que circunstancias pierden su carácter protector para dar origen a un picado rápido. No obstante, las investigaciones referidas a la morfología de las mismas se complicaron debido a que diferentes investigadores, trabajando a la misma temperatura, pH, etc, obtuvieron películas protectoras de magnetita con morfologías marcadamente diferentes. En general se habían observado dos tipos de crecimiento de estas películas, bajo condiciones aparentemente similares.

Potter y Mann (7,8) fueron los primeros en mostrar que la oxidación de acero dulce, en medio alcalino a  $T = 300^{\circ}\text{C}$ , conduce a la formación de una doble capa de magnetita. Una capa adyacente al metal "capa interna", que era regular, compacta (porosidad de 8-15 %) y de espesor aproximadamente constante. Esta capa crecía hacia adentro del metal, manteniendo la parte externa en la superficie original del mismo y conservando los detalles del metal base consumido tal como la estructura de granos (pseudomorfismo). Contrariamente, la capa externa consistía de una masa porosa de cristales tetraédricos u octaédricos pobremente adherida, de espesor no uniforme y que no crecía en forma regular a medida que se incrementaba el tiempo de oxidación. Esta capa, aparentemente, no era protectora. Estas películas recibieron el nombre de "capas de Potter y Mann".

Para explicar sus observaciones, dichos autores sugirieron el siguiente mecanismo (7,8):

i) los iones de  $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$  migran hacia el metal por difusión a través del óxido y allí se forma magnetita, simultáneamente parte de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  migran en dirección opuesta hacia la interfaz óxido/agua.

ii) en esta última los iones  $\text{Fe}^{+2}$  se disuelven formando hidróxido ferroso, el cual se descompone y precipita como magnetita dando origen a la capa externa.

Las experiencias realizadas por Potter y Mann se refieren a tiempos de oxidación prolongados, con concentraciones de NaOH hasta 40% en peso, dando como resultado capas gruesas de 5-20  $\mu\text{m}$  de espesor. Las probetas

eran oxidadas en recipientes de presión o autoclaves "condicionadas" (o sea con una película de óxido crecida sobre sus paredes internas).

La morfología de doble capa (o capa duplex) fue confirmada por Field y col.<sup>(9)</sup> quienes encontraron evidencia de una porosidad suficiente como para permitir que la solución penetrara a través de la película y por reacción subsiguiente en la interfaz metal-óxido originara una capa interna de microcristalitos.

Bloom y col.<sup>(10,11)</sup> mediante experiencias en condiciones similares, pero empleando cápsulas de acero dentro de las cuales se colocaba la solución, encontraron una sola capa. La capa así obtenida, denominada posteriormente como capa de Bloom, también era protectora pero bien diferente de la de Potter y Mann. El crecimiento de esta capa era irregular, tanto en la interfaz óxido/metal como en la interfaz óxido/solución. La observación por microscopía reveló una capa de cristales tetraédricos similares a los de la capa externa de Potter y Mann. Con el transcurso del tiempo de crecimiento, Bloom encontró que la capa cristalina parecía romperse, dando origen a picaduras hemisféricas, en las cuales crecía una capa interna por debajo de la capa de Bloom original.

Castle y Mann <sup>(12)</sup> encontraron experimentalmente que las películas de una sola capa se formaban cuando el área superficial de la muestra que se corroía era grande con relación al volumen del recipiente contenedor, y se formaba una doble capa cuando las paredes del recipiente contenedor actuaban como sumidero del hierro soluble.

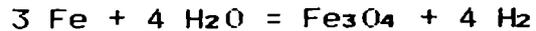
La diferencia entre ambos tipos de películas fue estudiada a posteriori por varios investigadores <sup>(12-14)</sup>. Estos estudios llegaron a las conclusiones siguientes:

i) la doble capa de Potter y Mann se forma cuando el hidrógeno difunde fundamentalmente a través de la capa de óxido hacia el medio acuoso. Bajo estas condiciones el hidrógeno producido por la reacción de corrosión permanece en el sistema.

ii) la capa simple informada por Bloom se forma en condiciones en las cuales el hidrógeno producido en la reacción de corrosión difunde a través del metal y no a través del óxido (ensayos en cápsulas).

Mann <sup>(15)</sup> realizó una revisión de una gran variedad de condiciones en las cuales las películas formadas sobre hierro y aceros ferríticos en medios acuosos a alta temperatura, tienen la estructura característica de la doble capa .

La formación de magnetita a alta temperatura se puede representar en forma global por la reacción:

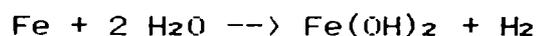


pero el mecanismo de tal formación es complejo. Por ejemplo, si se usa LiOH como agente alcalinizante, el Li<sup>+</sup> se puede incorporar en la película de óxido y alterar el comportamiento a la corrosión del acero (16).

Es de aceptación bastante general, que las películas que se forman sobre aceros al carbono y aceros ferríticos en agua a alta temperatura tienen una cierta porosidad que permite la difusión de oxígeno o especies portadoras de oxígeno hacia la interfaz metal/óxido y una difusión simultánea de los iones metálicos hacia la interfaz óxido/solución. Los mecanismos de difusión en la capa interna aún no están totalmente esclarecidos, si bien hay bastante consenso que la difusión a través del óxido se produce a través de rutas de cortocircuito, tales como microporos, bordes de grano, dislocaciones, etc. Esto es sin duda válido para la mayor parte de las especies que difunden consideradas en los distintos mecanismos. Sin embargo, en el caso de los protones podría producirse difusión a través de la red sin ningún impedimento físico.

Hay varios mecanismos que tratan de explicar el transporte de iones solubles a través de los poros de la capa interna. Castle y Mann (12), y Castle y Masterson (17) propusieron que el proceso está controlado por la difusión de iones Fe<sup>2+</sup> a través de la fase líquida contenida en los poros. Aproximadamente la mitad del hierro oxidado se incorpora a la magnetita formada en la interfaz óxido/metal (capa interna) y el resto es transportado en solución hacia la parte externa donde puede precipitar, o entrar en solución y luego precipitar en otra parte del sistema. Sin embargo este modelo falla en explicar por qué el hierro disuelto de los poros sólo precipita en la parte exterior y no dentro de los mismos (bloqueo de poros).

Para resolver este problema, Bignold y col. (18) sugirieron que el gradiente de iones de Fe en los poros llenados por el medio acuoso, es debido a un gradiente de oxígeno producido por la formación de una magnetita de estequiometría variable, deficiente de oxígeno hacia la interfaz metal/óxido. Esta magnetita está en equilibrio con el Fe presente en la solución dentro de los poros. Este modelo evita la suposición usual que el transporte de Fe en solución y la formación de cristales de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se produce mediante especies metaestables como el Fe(OH)<sub>2</sub>, de acuerdo a la reacción de Schikorr





Varios autores están de acuerdo en que hay poca evidencia de la formación de  $\text{Fe(OH)}_2$  a alta temperatura y de que el rango de estabilidad del mismo es muy pequeño. Linnenbom <sup>(9)</sup> informó que esta reacción comienza a temperatura mayor de 60°C en agua libre de oxígeno. Algunos autores <sup>(20)</sup> encuentran que la reacción se produce tan rápidamente a 215°C que no se puede detectar  $\text{Fe(OH)}_2$  en las experiencias de descomposición. En cambio otros <sup>(20)</sup> encontraron hierro en los estudios de descomposición de  $\text{Fe(OH)}_2$  en el intervalo de temperatura 82 - 252 °C de acuerdo a la reacción:



Berge y col. <sup>(21,22)</sup> en cambio propusieron que la estequiometría variable de la capa interna de magnetita introducía un gradiente de difusión de las especies de Fe disueltas en la solución que llena los poros de esta capa. La razón de la estequiometría variable era atribuida a la liberación de H en la interfaz metal/óxido en el fondo de los microporos durante la reacción de oxidación del metal según:



y a una reducción parcial posterior de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Otro resultado significativo de Berge y col. fue la observación de un drástico incremento en el espesor y porosidad de la capa de óxido formada sobre acero al carbono en medio alcalino a alta temperatura, cuando se incrementaba el contenido de hidrógeno disuelto en el medio. Esto fue explicado por el aumento de la solubilidad de la magnetita debido al mayor contenido de hidrógeno, lo cual aumenta el transporte de iones ferrosos dentro de los poros del óxido. Estas observaciones están soportadas por el trabajo de Sweeton y Baes <sup>(23)</sup> en el que se informaba que la solubilidad de la magnetita es proporcional a la raíz cúbica de la concentración de hidrógeno (por lo menos hasta un cierto rango de hidrógeno disuelto). Berge y col. también mostraron experimentalmente que cuando el hidrógeno difunde a través del metal, o sea que no hay gradiente de concentración de hidrógeno a través de la capa de óxido, el film de corrosión es delgado y compacto ya que la magnetita precipita en los poros de la película de acuerdo a la reacción de Schikorr. En consecuencia, el espesor de la capa de óxido no aumenta significativamente aún para períodos de exposición relativamente largos. En cambio, cuando el  $\text{H}_2$  formado por la reacción de corrosión difunde a través de los poros de la capa interna hacia la solución creando un gradiente de concentración de hidrógeno, se va a producir un gradiente de especies solubles de Fe en equilibrio con las paredes de los poros en acuerdo con los resultados reportados por Sweeton y Baes. En este caso la capa es porosa y aumenta rápidamente de

espesor sin bloqueo de los poros. En este último caso se forma la estructura de doble capa.

Effertz (24) postuló un modelo que involucra procesos de difusión en estado sólido que resuelve el problema de bloqueo de poros. En este modelo el  $O^{2-}$  difunde hacia la interfaz óxido/metal a través de bordes de grano o/y caminos de cortocircuito (dislocaciones, vacancias, etc) de la capa interna; y a su vez el  $Fe^{2+}$  difunde hacia afuera en rutas similares. De acuerdo a este modelo todo el hidrógeno se generaba en la interfaz óxido/agua mediante los electrones que difunden desde el metal a través de la capa de óxido.

Tomlinson (25) propuso posteriormente un modelo basado en el mecanismo de Effertz pero tiene en cuenta del hecho experimental informado por varios autores de que el 90% del hidrógeno es generado en la interfaz metal/óxido. Este modelo se esquematiza en la Figura 1.

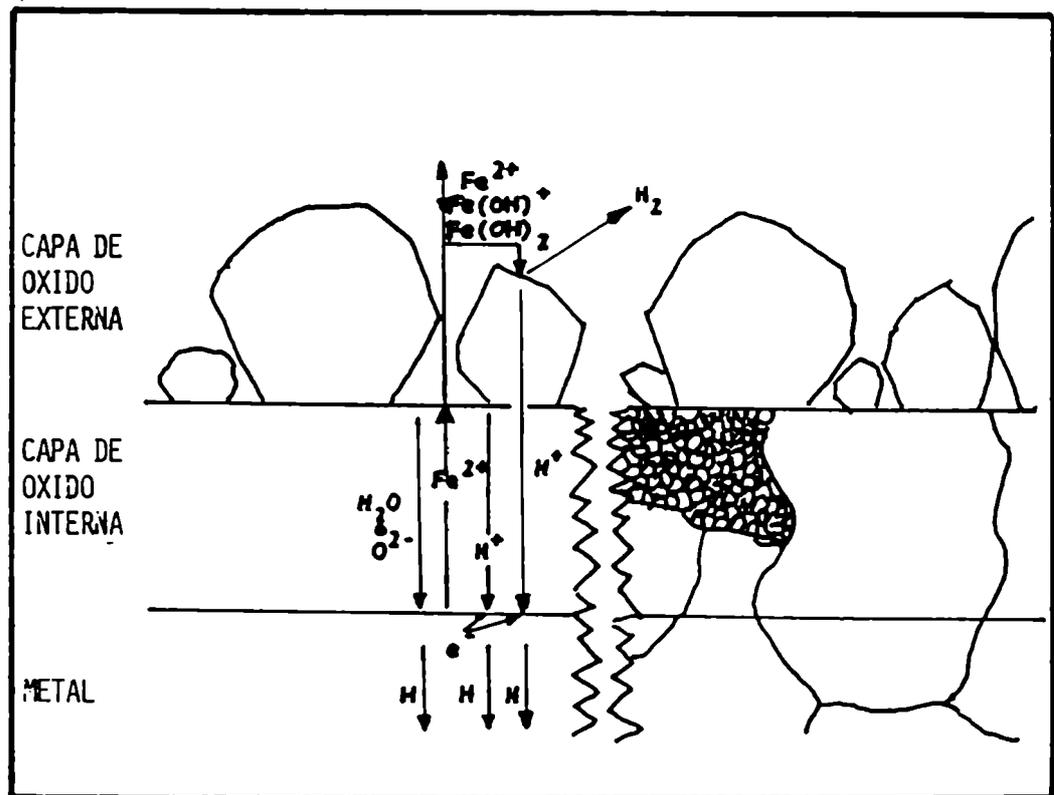
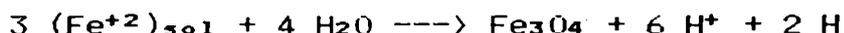


Figura 1: Modelo de Tomlinson (ref.25) para la corrosión de acero a alta temperatura ( $pH < 11$ ). Las especies difundentes se muestran del lado izquierdo y la estructura de granos se muestra del lado derecho.

La capa interna está compuesta por magnetita producida en la interfaz metal/óxido por la reacción directa del metal con las especies portadoras de oxígeno ( $O^{2-}$  y/o  $H_2O$ ) las que difunden a través de los bordes de grano o microporos de la capa interna. Los iones ferrosos  $Fe^{+2}$ , producidos por la reacción de corrosión en la interfaz metal/óxido difunden hacia afuera por los mismos caminos y entran en la solución en la interfaz interna óxido/agua. En la interfaz externa óxido/agua los iones ferrosos de la solución se depositan como resultado de las reacciones con las moléculas de agua y forman la capa externa según:



Este modelo supone que la mitad de los iones ferrosos producidos por la reacción de corrosión difunden hacia la interfaz interna óxido/agua y ahí entran en solución. Los iones ferrosos que escapan de la deposición en la interfaz externa óxido/agua son liberados como productos de corrosión solubles.

El mecanismo de Tomlinson es válido para períodos cortos de tiempo (menos de 5000 hs) y para  $pH < 11$ , pues está referido a la situación en la cual la capa externa consiste de partículas discretas separadas por una cierta distancia (situación válida en sistemas con circulación para estos períodos de tiempo). Para tiempos mayores, los cristales pueden formar una capa externa coherente, con porosidad limitada. Bajo estas condiciones, la difusión a través de la capa externa puede ser el factor controlante del proceso.

Shoesmith y col.<sup>(26)</sup> trabajando con muestras de Fe puro, en un autoclave de titanio encamisada con teflon y con sobrepresión de hidrógeno, obtuvieron distintos tipos de película en condiciones de ensayo similares. El primer tipo de película consistía en una capa adherente de magnetita con algunos pocos cristales individuales y aislados de  $Fe_3O_4$  dispersos sobre la capa anterior. El segundo tipo de película estaba constituida por una masa de cristales de magnetita similar a la obtenida por Potter y Mann. También encontraron películas intermedias entre ellas. Ellos atribuyeron la diferencia entre las películas a variaciones en la velocidad de disolución del hierro durante las primeras etapas de la corrosión, lo cual producía, o no, saturación de Fe en la solución

Los estudios realizados en medios acuosos a alta temperatura en aceros aleados (austeníticos y ferríticos) muestran que la situación es algo más complicada debido a la presencia del Cr, Ni y otros aleantes. No obstante se ha observado que estos aceros también forman una estructura de dos capas<sup>(15,27-33)</sup> a pesar de la baja velocidad de corrosión de estas aleaciones

Castle y Clayton <sup>(34)</sup> estudiaron las películas de óxido crecidas sobre Acero 18-8 en el rango de 40-200 °C. Encontraron que para T = 40, 80, 120 y 160 °C, la película crecía hasta un espesor límite y que luego era virtualmente independiente del tiempo, siguiendo una ley del tipo logarítmico. El cambio de composición con el tiempo de crecimiento era insignificante. En cambio para T = 200°C, el rasgo significativo era la presencia de una capa externa rica en Fe, la cual dependía del tiempo de oxidación. También se producía incorporación de Ni en la misma, lo que no había sucedido para temperaturas menores, y las capas más externas tenían un mayor grado de hidratación. En todos los casos la interfaz óxido/metal era rica en Cr.

Tachikawa y col.<sup>(35)</sup> estudiaron la reacción de corrosión en muestras (activadas neutronicamente y sin activar) de acero AISI 304, en agua deaerada a 280°C, en autoclave sin circulación, para tiempos de exposición entre 132 y 1750 hs. Los resultados que obtuvieron los llevaron a concluir que:

- i) la capa externa resulta fundamentalmente de la deposición de especies insolubles del medio y la capa interna incorpora elementos durante el crecimiento. Parte de la capa externa se suelta durante su engrosamiento a medida que aumenta el tiempo de exposición al medio.
- ii) el crecimiento de la capa interna parecería ser muy pequeño, llegando a un espesor promedio de 900 Å aproximadamente.
- iii) la velocidad de crecimiento de la película es proporcional a  $t^{1/2}$  en los tiempos de exposición estudiados.

Lister <sup>(36)</sup> informó que la capa más interna está enriquecida en Cr y la capa más externa contiene un óxido del tipo de la magnetita con algo de Ni. Trabajos realizados en nuestro laboratorio <sup>(28,29,31,32)</sup> han mostrado que la película de óxido que crece en medio acuoso alcalinizado, a alta T, con sobrepresión de hidrógeno, o con el agregado de hidracina para eliminar el contenido de oxígeno <sup>(30)</sup> conduce a una película de doble capa (o estructura duplex).

Los experimentos realizados en diversos laboratorios, sugieren que las películas que crecen sobre acero inoxidable, en condiciones anaeróbicas o con sobrepresión de hidrógeno, son espinelas del tipo de la  $Fe_3O_4$ , donde el Cr y/o Ni pueden sustituir al Fe. Los cristales de la capa externa de la estructura de doble capa, se formarían aparentemente como resultado de la reprecipitación sobre la superficie externa de los iones de hierro que han pasado a la solución.

Por medios indirectos Lister <sup>(33)</sup>, Ensling <sup>(38)</sup> y otros encontraron que el crecimiento de las películas crecidas en medio hidrotérmico a alta temperatura sigue una ley

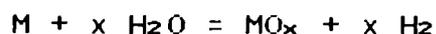
asintótica del tipo logarítmico o parabólico. En varios casos ambas leyes podrían describir igualmente bien el crecimiento de estas películas, ya que las mediciones muy precisas son difíciles de realizar debido a las bajas velocidades de oxidación involucradas.

Un factor importante en la formación de óxidos en medios acuosos a alta T sobre hierro y aceros, es la solubilidad de la magnetita y de otros óxidos tipo espinela debido a los fenómenos de disolución-reprecipitación involucrados. Las condiciones teóricas de formación y estabilidad de la magnetita, se ilustran generalmente en los diagramas de equilibrio potencial/pH (diagramas de Pourbaix). Se han publicado numerosos de estos diagramas de Fe/H<sub>2</sub>O a alta temperatura, aunque no todos coinciden, debido a que en los cálculos se han empleado datos termodinámicos o especies diferentes para el equilibrio. Una compilación reciente fue realizada por Pourbaix y col.<sup>(39)</sup> para distintas temperaturas. Estos diagramas muestran que la estabilidad de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> depende no sólo de la temperatura, del potencial, y del pH sino también de la concentración de Fe disuelto en el medio. Algunos de estos diagramas muestran un intervalo de estabilidad de la  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a alta temperatura.

En los últimos quince años, se ha hecho de aceptación generalizada que la magnetita no es la especie protectora en presencia de medio acuoso (por lo menos a temperatura ambiente), sino que el film estaría formado por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfaz metal/óxido y de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que contiene vacancias de Fe y exceso de protones en la interfaz óxido/solución. Como se ha visto en capítulos anteriores la maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es muy difícil de diferenciar de la magnetita debido a que las líneas de difracción son casi idénticas. Cabe destacar que según Swaddle<sup>(40)</sup> y otros autores, la estructura de la " $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" se estabiliza con H<sup>+</sup>, y que dicho compuesto debe considerarse mejor como HFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.3 CONCLUSIONES DEL ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

La oxidación hidrotérmica (o corrosión) de superficies de hierro o acero sumergidas, en un medio esencialmente sin O<sub>2</sub>, produce la formación de óxidos superficiales debido a las reacciones de sus elementos constituyentes con el agua, así como la liberación parcial de iones al medio acuoso. Si bien los mecanismos de reacción son muy complejos, la reacción global se puede representar por:



(donde M = Fe, Cr, Ni...)

Según varios investigadores los cristales de la capa externa de la estructura de doble capa se forman aparentemente como resultado de la reprecipitación de óxido originado por los iones ferrosos que han entrado al medio.

Algunos investigadores sustentan la visión que la capa externa está en equilibrio con los elementos presentes en el medio acuoso a través de reacciones de intercambio iónico. Esta capa se construye por " coagulación " de óxidos de tamaño pequeño y como es porosa tiene un gran área superficial expuesta, que ayuda a estas reacciones de intercambio.

Los mecanismos de difusión en la película no están aún totalmente esclarecidos, si bien parecería producirse a través de los poros de la misma debido a un gradiente de ión ferroso.

El proceso es complejo ya que intervienen variables correspondientes a la aleación (composición, tratamientos térmicos, estado superficial previo a la oxidación, etc.) y los del medio circundante (temperatura, impurezas, pH, contenido de oxígeno e hidrógeno disueltos, etc). Numerosos trabajos de la literatura muestran un esfuerzo continuo con el fin de aumentar y mejorar el conocimiento de los mecanismos involucrados en el crecimiento de películas de óxidos en agua a alta temperatura.

Una contribución a este conocimiento es la caracterización de las películas generadas sobre hierro puro, acero inoxidable del tipo 18/10 y Aleación Incoloy 800, dejando fijas algunas variables tales como temperatura, contenido de hidrógeno disuelto en el medio acuoso y agente alcalinizante, que es lo que se tratará en los capítulos siguientes. La elección de un medio acuoso alcalino, esencialmente sin  $O_2$  disuelto en el mismo, es de interés tecnológico pues se emplea en circuitos refrigerantes de centrales de potencia tanto convencionales como nucleares.

### Referencias

- 1.- C.F. Cheng, Corrosion 20 (1964) 341t.
- 2.- M.B. Strauss, M.C. Bloom, J. Electrochem. Soc.107(1960) 73.
- 3.- T.P. Hoar, U.R. Evans, J.Electrochem.Soc.99 (1952) 212.
- 4.- O. Kubachewski, B.E.Hopkins en "Oxidation of Metals and Alloys", 2nd Ed. Academic Press, N. York (1962).
- 5.- D.A. Vermilyea, 1<sup>st</sup> Int.Corrosion Congress,London, 1961
- 6.- D.L. Douglas, F.C.Zyses, Corrosion 13 (1957) 361t y 13 (1957) 433t.
- 7.- E.C. Potter, G.M.W. Mann, 1<sup>st</sup> Int. Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 1961, p.417.
- 8.- E.C.Potter, G.M.W. Mann, Br. Corrosion J. 1 (1965) 26.
- 9.- E. Field, R.C. Stanley, A.M. Adams, P.R. Holmes, 2<sup>nd</sup>

- Int. Congress on Metallic Corrosion N.Y, 1963, publ. NACE (1966) p. 829.
- 10.- M.C. Bloom, G.N. Newport, N.A. Fraser, J. Electrochem. Soc. 111 (1963) 327t.
  - 11.- M.C. Bloom, G.N. Newport, W.A. Fraser, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1343
  - 12.- J.E. Castle, G.M.W. Mann, Corros. Sci. 6 (1966) 253.
  - 13.- T.F. Marsh, J. Electrochem Soc. 113 (1966) 313.
  - 14.- H.A. Friggens, P.R. Holmes, Corros. Sci. 8 (1968) 871.
  - 15.- G.M.W. Mann, Int. Congress in "High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions", NACE-4 (1976) p.34.
  - 16.- R.L. Jones, E.W. Steinkuller, Corros. 27 (1971) 353.
  - 17.- J.E. Castle, H.G. Masterson, Corros. Sci. 6 (1966) 93.
  - 18.- G.J. Bignold, R. Garnsey, G.M.W. Mann, Corros. Sci. 12 (1972) 325.
  - 19.- V.J. Linnebom, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 322.
  - 20.- Electric Power Research Institute, Rep. NP-522, Final Rep., march 1979.
  - 21.- Ph. Berge, C. Ribon, P. Saint-Paul, Corrosion 74, Trab. 50
  - 22.- Ph. Berge, C. Ribon, P. Saint-Paul, Corros. 32 (1976) 223
  - 23.- F. Sweeton, C.F. Baes, J. Chem Thermodyn. 2 (1970) 479.
  - 24.- P.H. Effertz, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congress on Metallic Corrosion, Tokyo 1972, p. 920.
  - 25.- L. Tomlinson, Corrosion 37 (1981) 591.
  - 26.- D.W. Shoesmith, D. Rummery, Woon-Lee, D.G. Owen, Power Industry Research 1 (1981) 43.
  - 27.- D.H. Lister, Nucl. Sci. Eng 58 (1975) 239.
  - 28.- A.M. Olmedo, M. Villegas, R. Crovetto, H. Corti, Actas de la IX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, San Carlos De Bariloche 1980, publ. 1982, p. 347.
  - 29.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, R. Fernandez Pri- ni, A.J.G. Maroto, Proc. VII Inter - American Conf. on Materials Technology, Mexico, 1981, p. 27.
  - 30.- E. Jauhiainen, E. Mini, H. Hanninen, Scand. Journal of Metallurgy 13 (1984) 166.
  - 31.- A.J.G. Maroto, A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, M. Mijalchik, G. Rigotti, Proc. Coordinated Programm Meeting of Fuel Element Cladding Interaction with Water Coolant in Power Reactors, org. IAEA, Bombay, India, nov. 1986, p. 26.
  - 32.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, E.A. Garcia, Proc 1<sup>er</sup> Simposio Franco - Argentino de Ciencia de los Materiales, Mar del Plata, oct. 1986, p. 714.
  - 33.- R.L. Tapping, R.D. Davidson, E. Mc Alpine, D.H. Lister, Corrosion 26 (1986) 563.
  - 34.- J.E. Castle, C.R. Clayton en "Passivity of Metals", ed. The Electrochemical Soc., 1978, p. 714.
  - 35.- E. Tachikawa, M. Hashi, C. Sagawa, C. Yanezawa, N. Nakashima, Nuclear Technology, 65 (1984) 138.
  - 36.- D.H. Lister, Nuclear Science and Engineering, 50 (1976) 409.
  - 37.- A.M. Olmedo, M. Villegas, S. Hild, Proc. de las Jorna-

- das Metalúrgicas de La Sociedad Argentina de Metales,  
La Plata, mayo de 1988, p. 138.
- 38.- J. Ensling, J. Fleisch, R. Grimm, J. Gruber, P. Gutlich  
Corros. Science 18 (1978) 797.
- 39.- M. Pourbaix, A. Pourbaix, X.Z. Yang, Electric Power Re-  
search Institute Rp, EPRI-NP-2177 (1981).
- 40.- T.W. Swaddle, P.O. Oltman, Can.J. Chem. 58 (1980) 1763.

## **CAPITULO 7**

### **OXIDACION HIDROTERMICA DE HIERRO PURO**

#### **7.1 PARTE EXPERIMENTAL**

Se usaron láminas de hierro de pureza espectroscópica; las mismas fueron sumergidas en agua bidestilada, alcalinizada con NaOH ( $\text{pH}_{25^{\circ}\text{C}} = 10,5$ ) a  $220 \pm 10^{\circ}\text{C}$  durante diferentes intervalos de tiempo (170, 410, 770, y 1250 hs). Los experimentos se realizaron en autoclave sin circulación, con sobrepresión de hidrógeno lo que aseguraba condiciones reductoras (aproximadamente 10 ppm de hidrógeno disuelto). El pH medido inmediatamente al finalizar cada experimento indicó que no hubo variación significativa del mismo durante el ensayo .

Las autoclaves estaban construidas en cuerpo y tapa de acero inoxidable AISI 316, sin camisa, de dos litros de capacidad. El cierre se logra mediante doce bulones de acero tipo 1040 con tratamiento térmico y una junta de amianto encapsulada de acero inoxidable delgada y descartable. Tienen cuatro conexiones con el exterior en la tapa y posibilidad de circulación lateralmente. Un esquema de las mismas se puede apreciar en la Fig.1 . Las salidas de la tapa se utilizan para colocar un manómetro, una termocupla interna y permitir la entrada y salida del  $\text{H}_2$  y del gas presurizador ( $\text{N}_2$ ). En la misma Figura se indica el gradiente longitudinal de temperaturas. La diferencia entre la temperatura de ensayo y la de los extremos es de 15-20 grados a 8-10 cm de los mismos. La presión máxima de diseño es de 16,5 MPa. Antes de entrar en operación las autoclaves fueron probadas hidráulicamente en frío a 27 MPa. durante 2 hs.

Para suspender las muestras se usó un soporte que podía aceptar hasta 20 muestras de 10x30 mm sujetadas con ganchitos de Zry-4. Las muestras quedaban totalmente sumergidas en la solución antes de iniciar el ensayo. Las autoclaves fueron lavadas y acondicionadas antes del uso para asegurar que no existía contaminación debida a las mismas durante el ensayo. Una vez colocada las muestras se cerraba , se presurizaba el autoclave y se inyectaba la cantidad fijada de hidrógeno a través de una válvula lateral. Como se trabajó en condiciones reductoras las soluciones se degasaron inicialmente con nitrógeno. Finalmente el autoclave se presurizaba con nitrógeno a unas 3 MPa. para detectar pérdidas en las juntas. La presión y la temperatura se controlaban periódicamente durante el ensayo. La velocidad de calentamiento y enfriamiento eran de alrededor de  $50^{\circ}\text{C/h}$ .

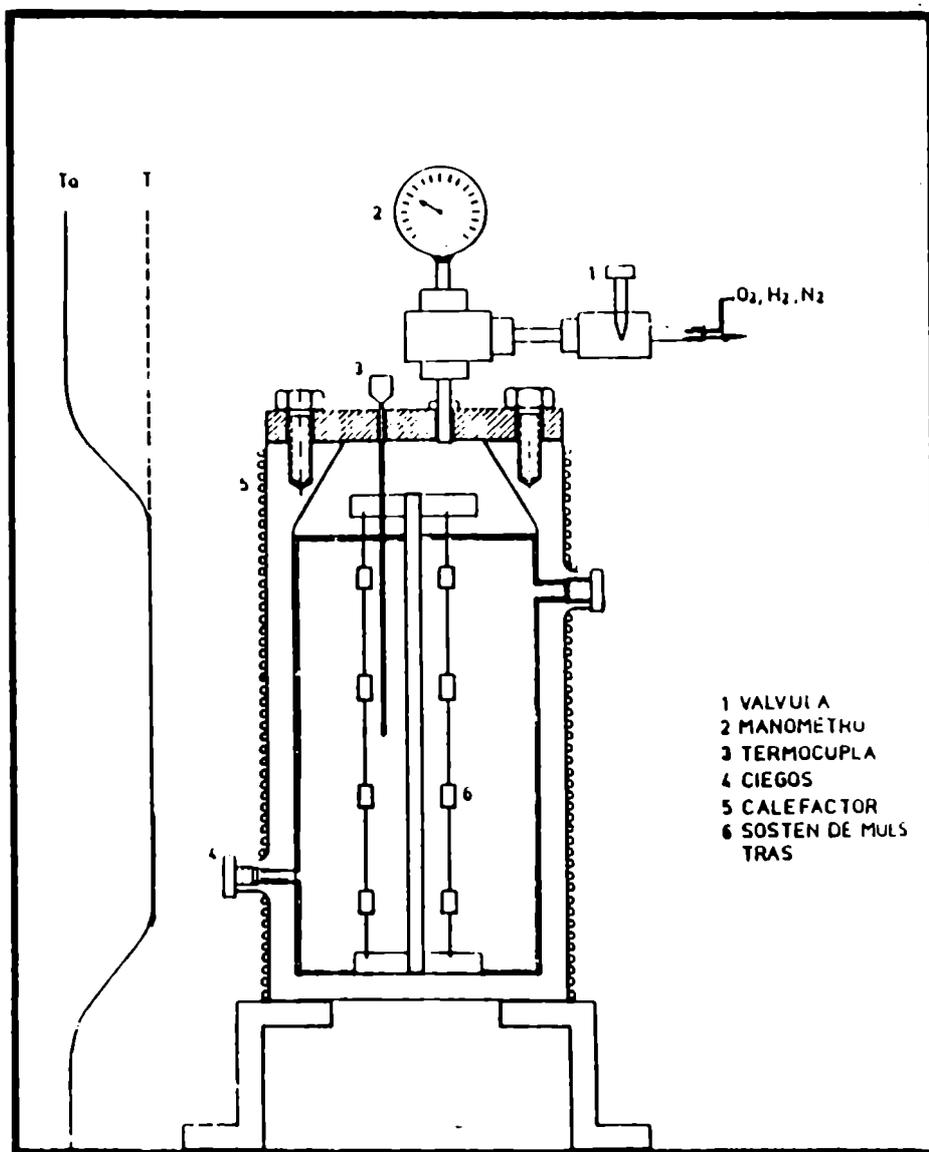


Figura 1: Esquema del autoclave empleado para realizar las experiencias de oxidación hidrotérmica.

Las láminas fueron electropulidas antes de cada ensayo, como se ha descrito en el capítulo 4. El análisis de la película de óxido se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), XPS, difracción de electrones rasantes y espectroscopia Raman, empleando dos o más técnicas cuando fue posible. Las muestras oxidadas se almacenaban en un desecador hasta el momento de colocarlas en el portamuestras del equipo de análisis.

## 7.2 RESULTADOS

### 7.2.1 MORFOLOGIA

El examen visual de las películas crecidas durante 410, 770 y 1250 hs mostró un color gris-oscuro y entre grisáceo y castaño oscuro en otras regiones. En cambio, las películas crecidas durante 170 hs presentaron en general óxidos muy adherentes de color gris oscuro-azulado brillante.

Las Figs. 2 a 6 muestran la morfología de la película crecida durante 170 hs. El análisis por MEB de todas las láminas examinadas mostró la existencia de una película tipo gel, así como la formación de cristales incipientes en algunas partes dentro de la capa, Figs. 5 y 6.

Las Figs. 7 a 11 ilustran la morfología de la película crecida durante 410 hs. Esta consiste de estructuras con forma de "pétalos" o "plateletas curvas" como formando flores o estructuras anidadas, las que se presentan frecuentemente en los oxihidróxidos de Fe del tipo  $\alpha$  ó  $\delta$ -FeOOH<sup>(1)</sup>. Mediante MEB se observó que el aspecto superficial de esta película es más porosa que la crecida durante 770 hs.

Las Figs 12 a 20 ilustran la morfología superficial de la película de óxido crecida durante 770 hs. Las partículas de óxido han desarrollado cristales de forma regular cubo-octaédrica (característica del hábito de crecimiento de la magnetita) y exhiben frecuentemente una orientación definida por los granos del metal sustrato. Los bordes de grano del metal subyacente se pueden observar aún claramente, Figs. 12 y 16. En partes de la superficie se observan cristales de esa morfología pero con tamaños bien diferentes, Figs 13 y 17. En otras regiones de las láminas, principalmente cercanas a los orificios desde donde se suspendían las mismas al soporte se observaron zonas recubiertas con un óxido cuya morfología era muy diferente de la anterior, Figs. 18-20, y por debajo de

éste los cristales cubo-octaédricos de diferentes tamaños, Fig. 19. La anisotropía de oxidación se marcó muy claramente en esta película.

Las Figs 21 a 25 muestran la morfología superficial presentada para 1250 hs de crecimiento. Se observó que toda la superficie de las láminas estaba recubierta con estructuras con formas de flores y pétalos como se ejemplifica en las de mayor magnificación, Figs 23-25.

Para todos los tiempos de crecimiento la observación por MEB sólo muestra, en general, la morfología superficial de la película. Esto no descarta la posibilidad que en contacto con el metal base esté presente una capa delgada, cuyas características morfológicas no se pudieron distinguir; aún a mayores magnificaciones que las mostradas en las fotografías anteriores.

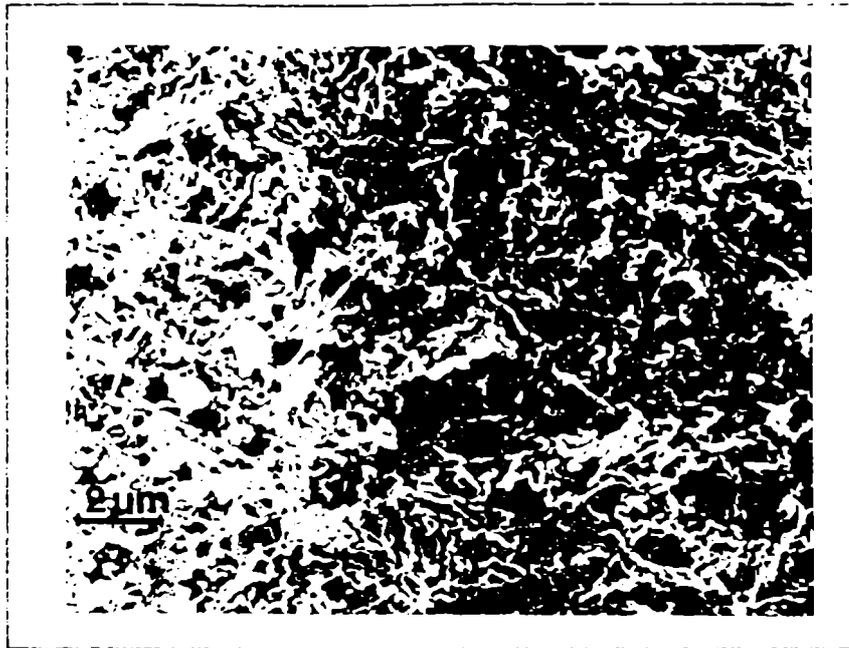


Figura 2: morfología del óxido crecido hidrotérmicamente sobre hierro puro durante 170 hs.

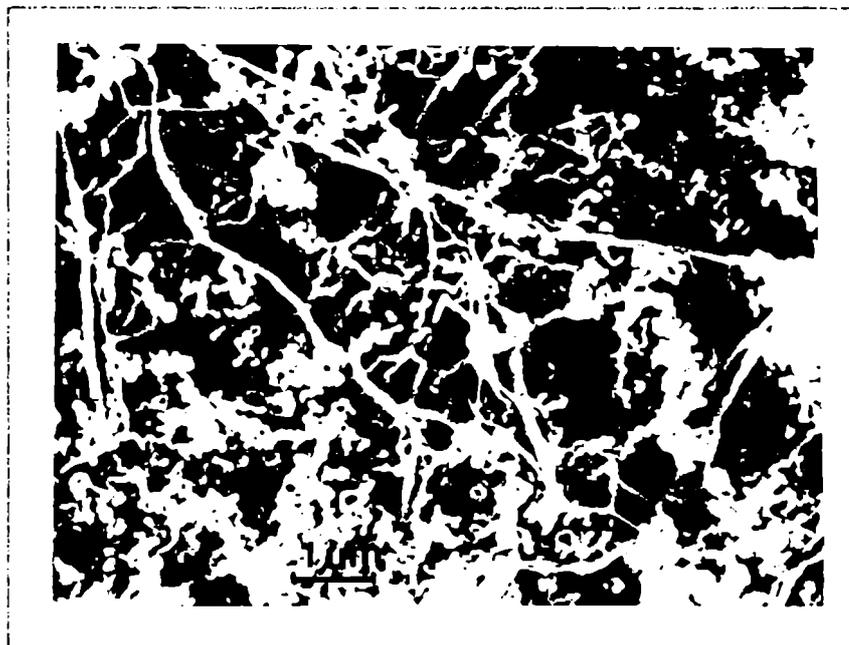


Figura 3: otra región del mismo óxido con mayor aumento.

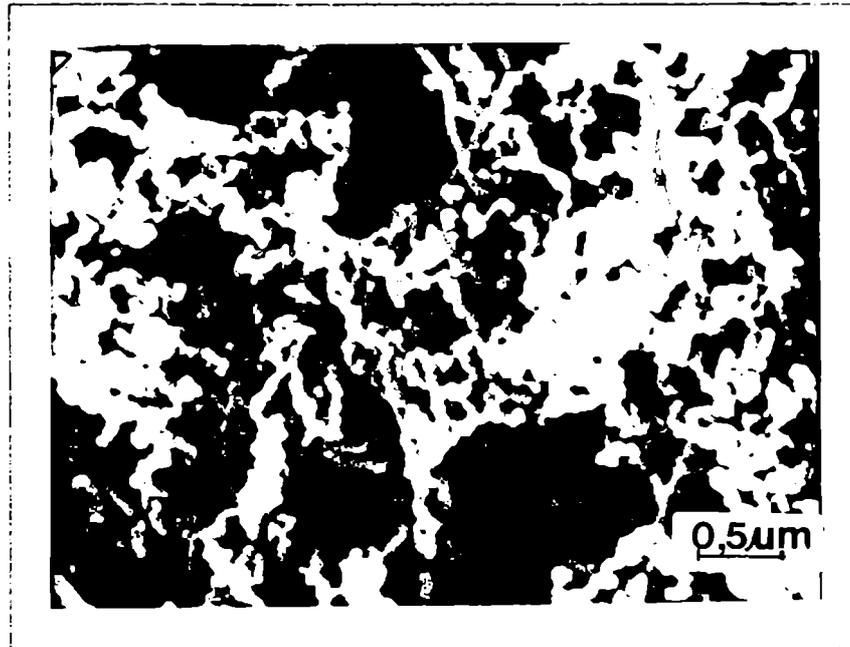


Figura 4: ampliación de una zona de la Figura 2.

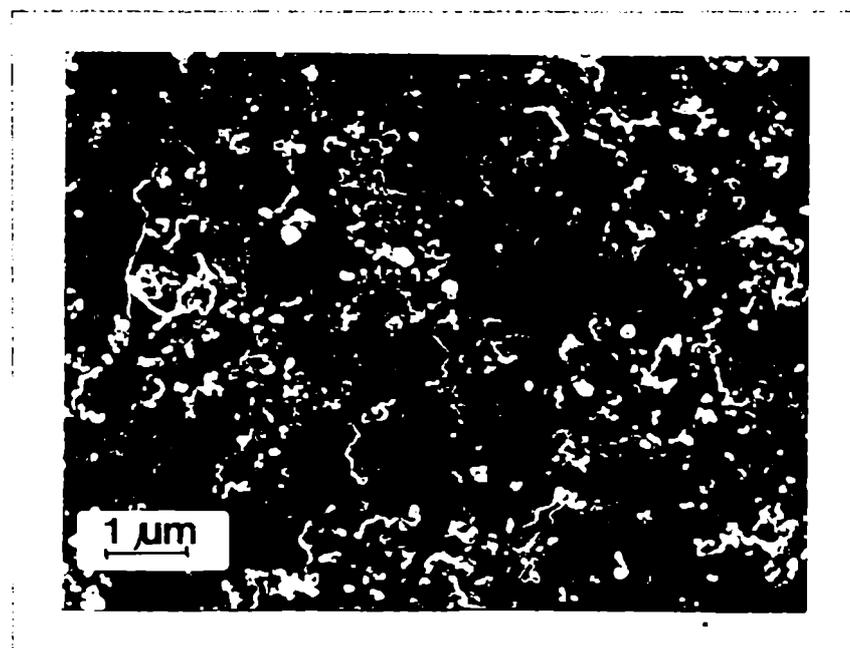
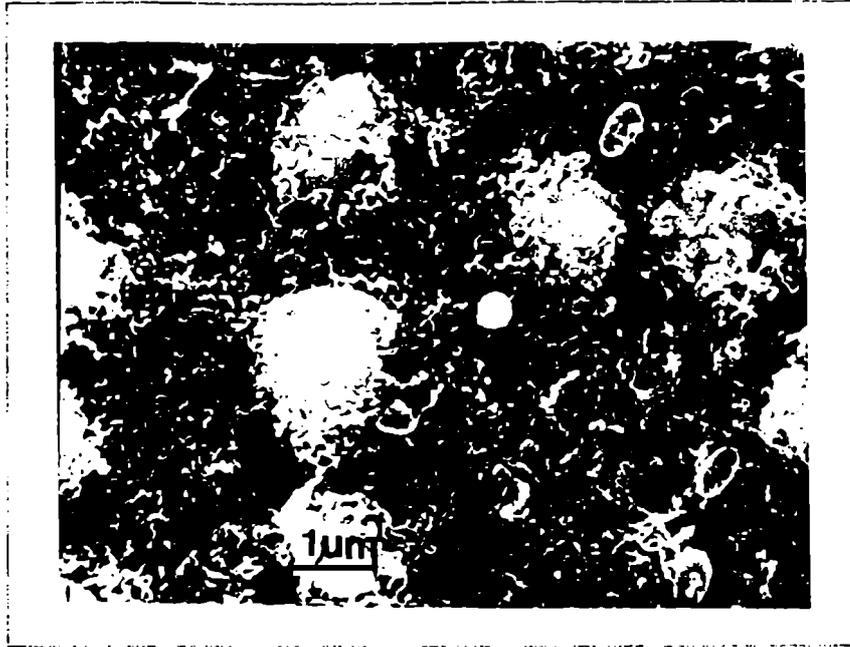
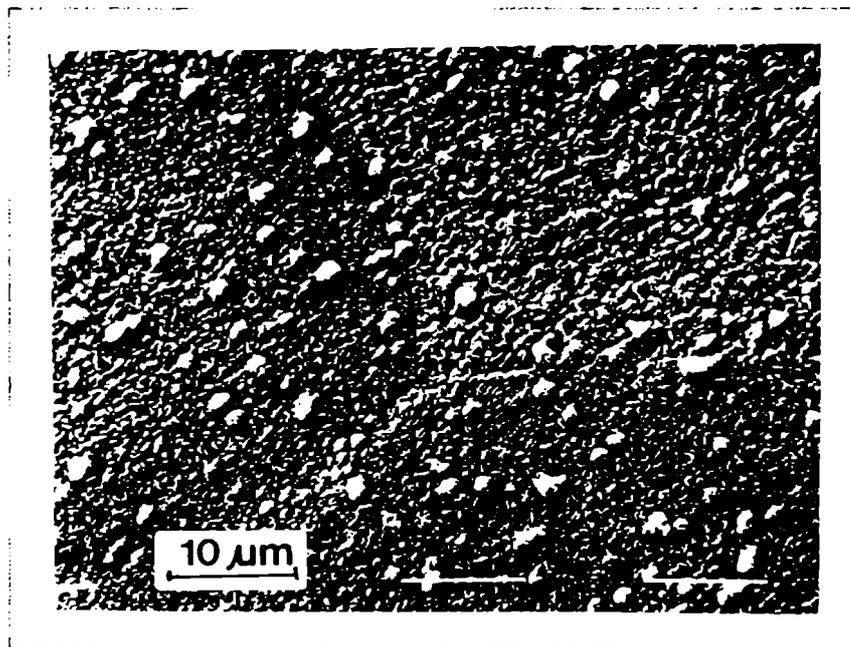


Figura 5: formación de cristales en la película de óxido crecida hidrotérmicamente sobre hierro durante 170 hs.



**Figura 6:** otra región de la misma película donde se observa con mayor claridad la formación de cristales.



**Figura 7:** morfología de la película de óxido crecida hidrotérmicamente durante 410 hs. Se observan en algunas regiones los bordes de grano.

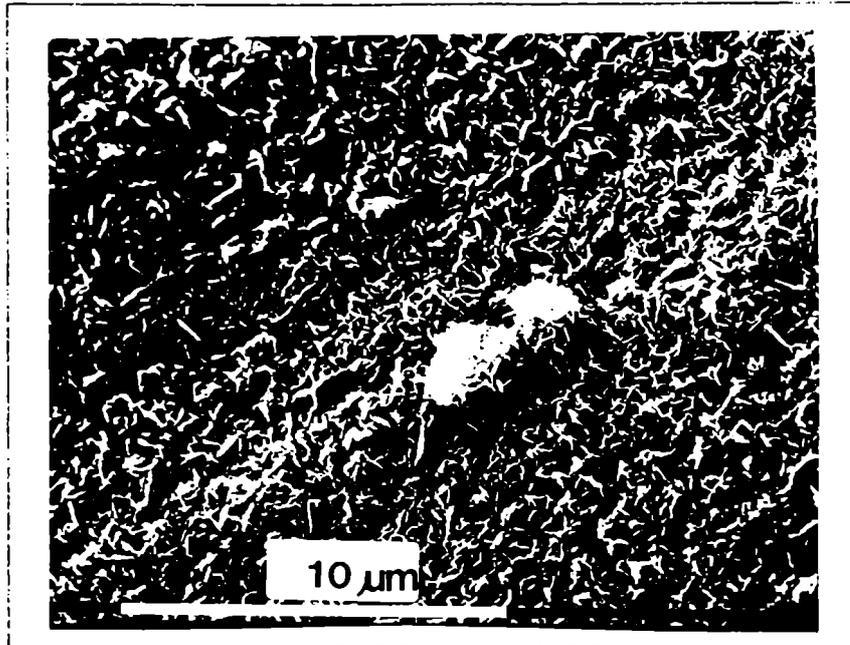


Figura 8: otra zona de la película crecida hidrotérmicamente sobre hierro durante 410 hs.

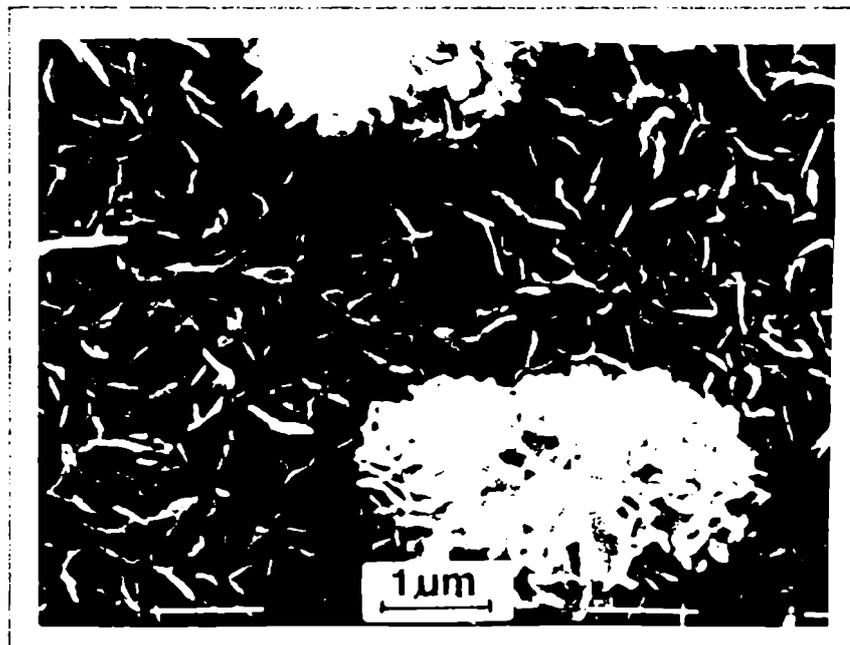


Figura 9: magnificación de una zona de la Figura 7.



Figura 10: detalle de una región de la Figura 7.

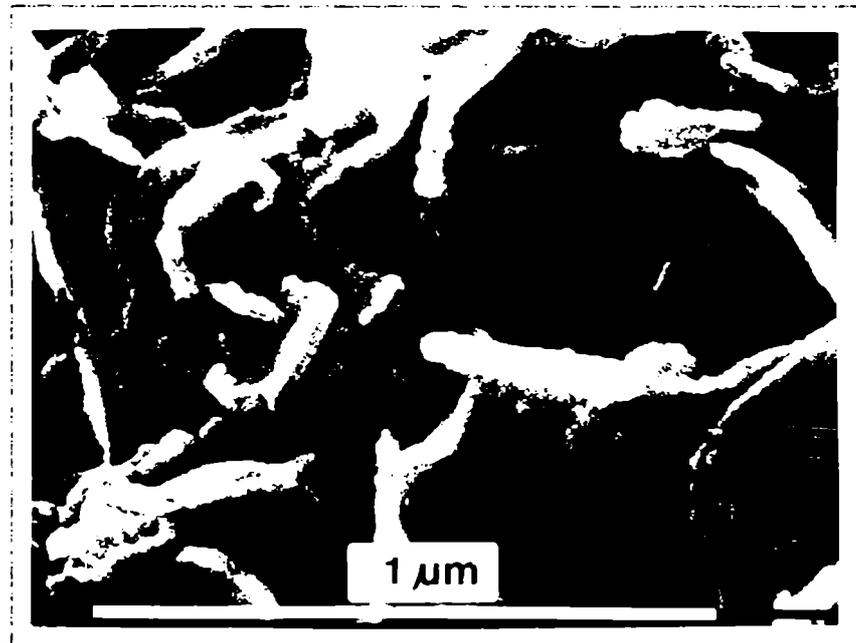


Figura 11: detalle de los "pétalos" de las estructuras de la Figura 7.

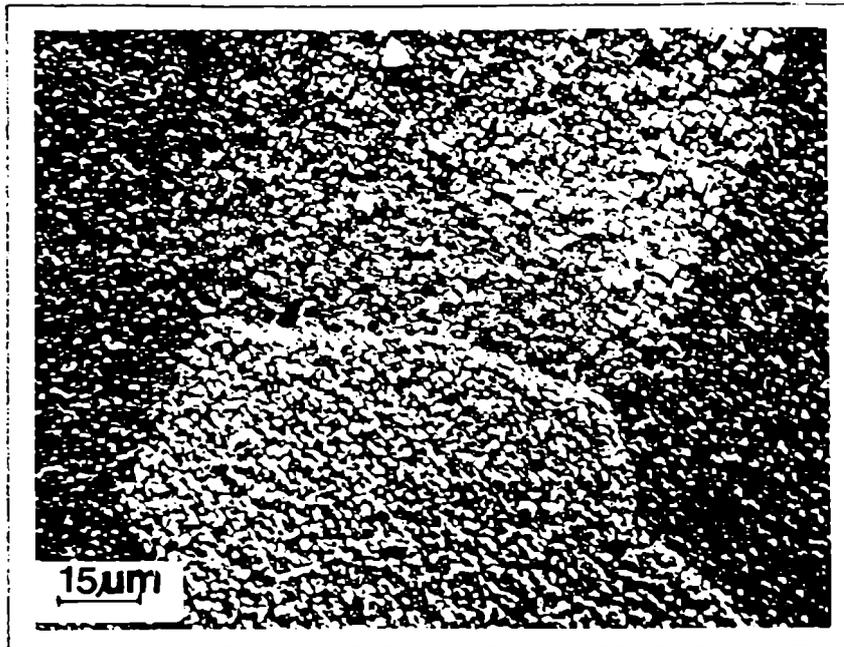


Figura 12: morfología de la película de óxido crecida hidrotérmicamente en hierro puro durante 770 hs. Se observan con claridad los bordes de grano.

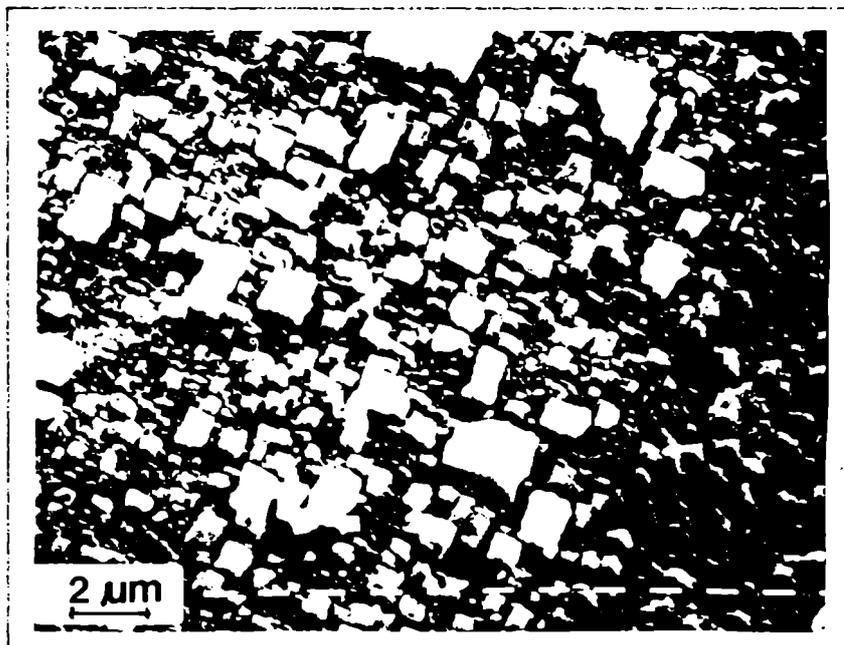


Figura 13: zona cercana al borde de grano, vista con mayor aumento.



Figura 14: parte de la zona anterior vista con mayor aumento.

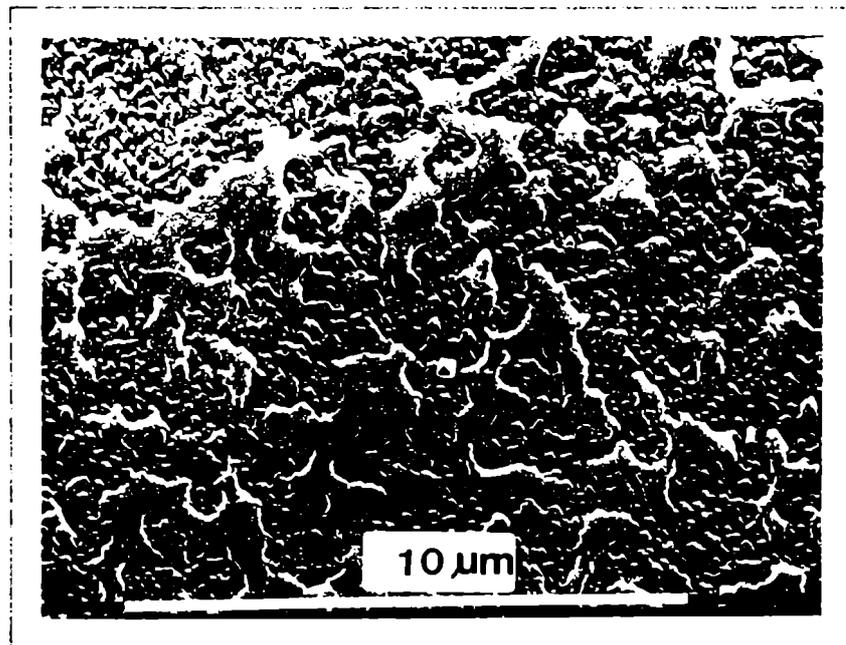


Figura 15: otra región de la película de la Figura 12.

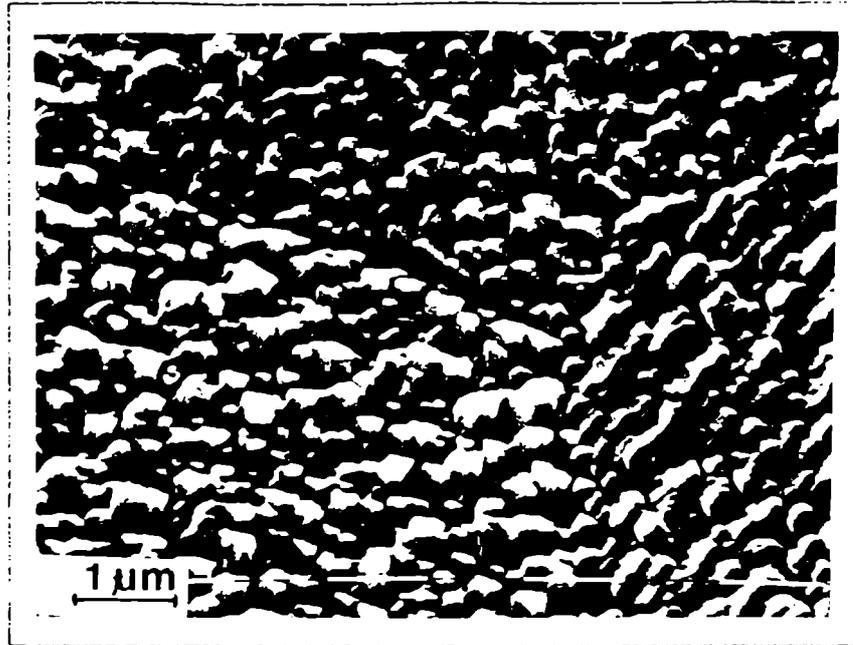
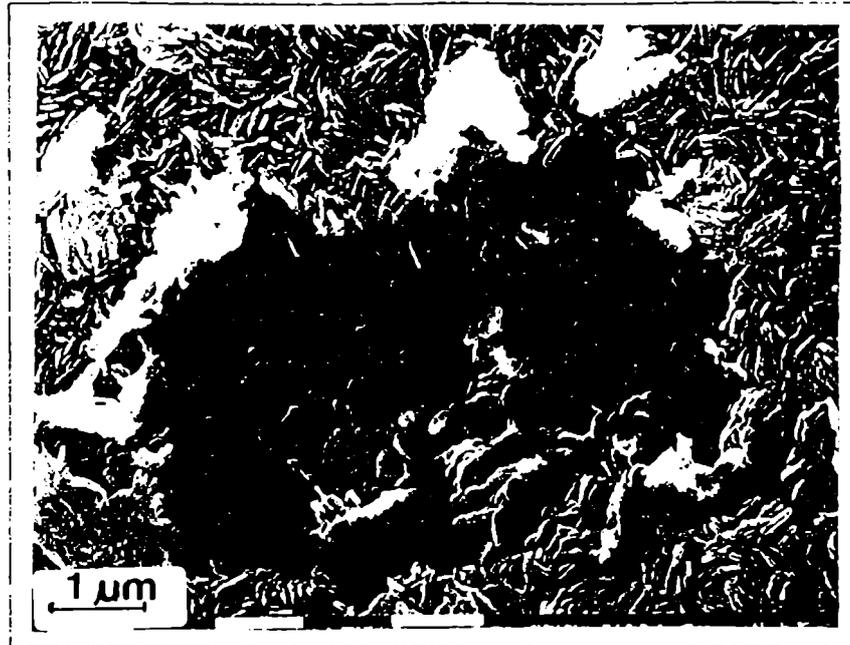


Figura 16: una región de la película donde puede observarse la diferente orientación de los cristales de óxido para cada grano.



Figura 17: otra zona de la película crecida hidrotérmicamente en hierro puro durante 770 hs



**Figura 18:** región de la película, cercana al orificio de suspensión de la probeta, donde se observa una capa de óxido con morfología diferente.



**Figura 19:** zona anterior vista con mayor magnificación.

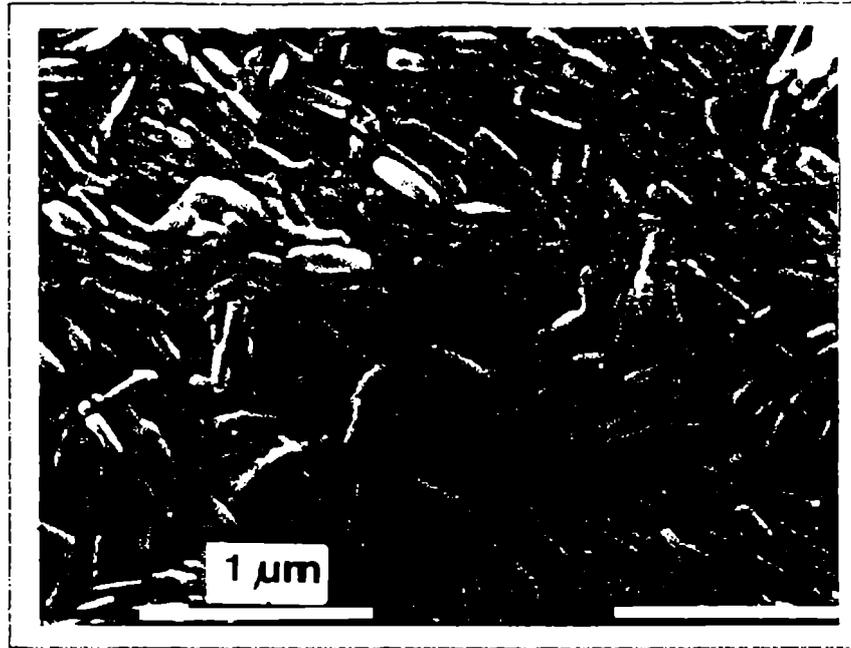


Figura 20: zona de la Figura 18 vista con mayor aumento.

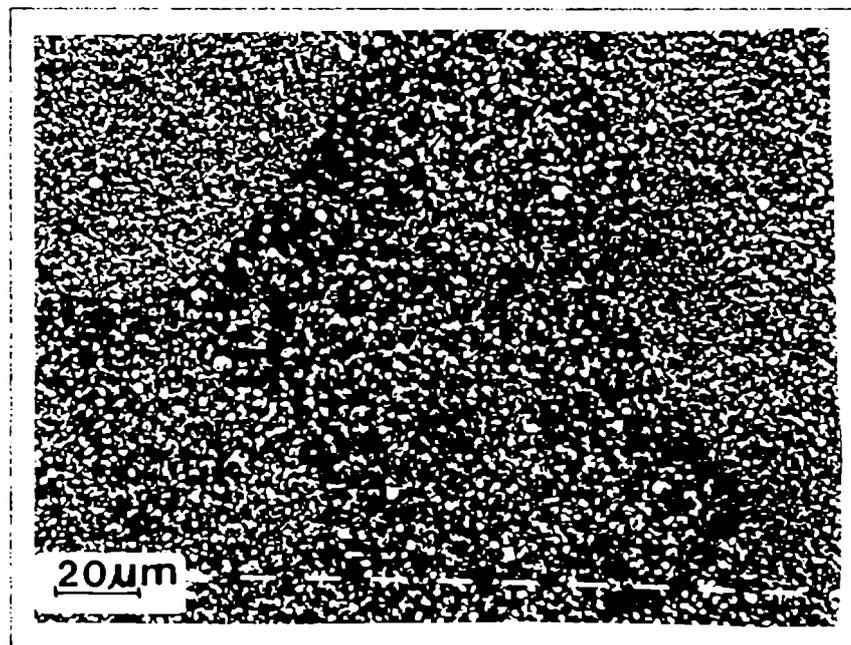
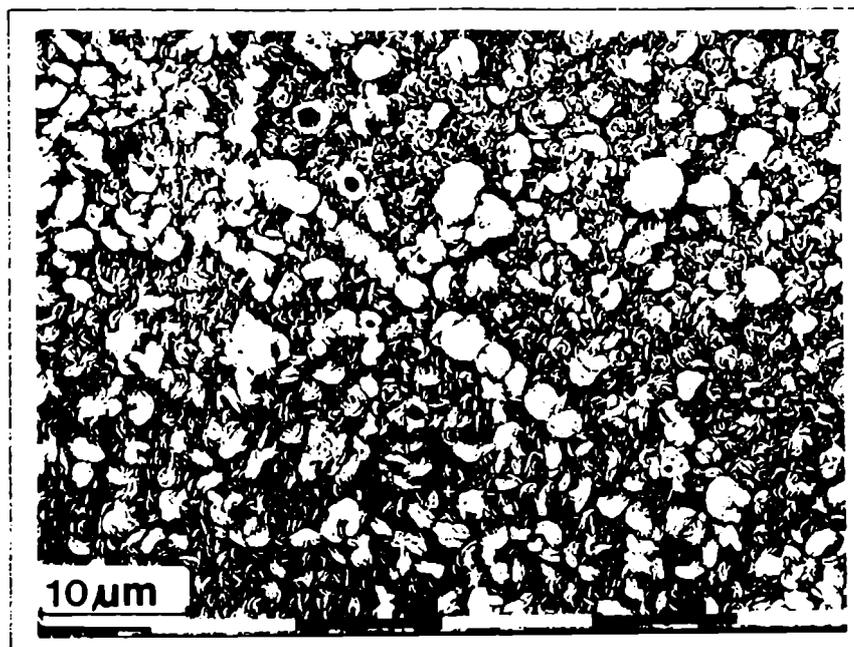


Figura 21: aspecto de la película de óxido crecida hidrotérmicamente sobre hierro puro durante 1250 hs.



**Figura 22: morfología de la película mostrada en la figura anterior, con mayor aumento.**



**Figura 23: detalle de las estructuras alineadas de la Figura 22. En la parte derecha de la fotografía se ve con mayor aumento el recuadro.**



Figura 24: detalle de las estructuras alineadas de la Figura 22. En la parte derecha de la foto se observa con mayor aumento la zona que esta dentro del recuadro.



Figura 25: detalle de las estructuras alineadas parecidas a "flores" mostradas anteriormente.

### 7.2.2 ANALISIS POR XPS, DIFRACCION DE ELECTRONES RASANTES Y ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LAS PELICULAS

#### PELICULA CRECIDA DURANTE 170 HS

El análisis XPS del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> correspondiente a la superficie mostró la presencia de Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+2</sup>, el máximo del pico se sitúa en aproximadamente 710,9 eV. El pico del O 1s era ancho, con las componentes O-M y O-H de aproximadamente la misma intensidad, y una componente de H<sub>2</sub>O físicamente adsorbida de intensidad mucho menor.

Para t<sub>b</sub> = 60 seg, el pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se ensanchó y se corrió en aproximadamente 0,8 eV hacia el lado de E<sub>i</sub> menores; asimismo, se insinuó la señal correspondiente al Fe<sup>0</sup>. Para este t<sub>b</sub>, la componente O-M tiene mayor intensidad que la O-H.

Para t<sub>b</sub> = 180 seg., el pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se ensanchó aún más y se corrió levemente hacia el lado de E<sub>i</sub> menores debido a una mayor concentración de Fe<sup>0</sup>. Para este t<sub>b</sub> y para tiempos de erosión mayores, la componente O-H tiene una intensidad mucho menor que la O-M.

Para t<sub>b</sub> = 15 min, la componente correspondiente a Fe<sup>0</sup> tiene una intensidad mayor que la señal del óxido, mientras que para t<sub>b</sub> = 25 min la señal del Fe<sup>ox</sup> es ya muy débil .

Un análisis más detallado de los espectros XPS se realizó para las películas crecidas durante 410 y 770 hs.

La Fig. 26 muestra uno de los diagramas de difracción de electrones obtenidos para 100 keV, en donde se pueden observar muy bien los anillos así como la sombra de la muestra y el punto central.

La Tabla I lista los espaciados medidos por difracción de electrones rasantes para varias muestras del óxido crecido 170 hs, que eran coincidentes dentro del error experimental. Estos espaciados indican la presencia de magnetita (y/o  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y de hematita. No es descartable la presencia de óxido férrico hidratado, ya que algunas líneas son coincidentes con las de la hematita y magnetita, dentro del error experimental. Por ejemplo una de las más intensas de 2,52 - 2,55 Å.



Figura 26 : diagrama de difracción de electrones de la película crecida durante 170 hs, 100 keV.

d (Å)	Int.rel.
3,76	m
2,72	f
2,52	f
2,25	f
1,88	f
1,71	f
1,64	m
1,52	f
1,46	m
1,33	m
1,23	d
1,18	d
1,14	m
1,09	d
1,01	d
0,98	d
0,92	d
0,85	d

Tabla I : f: fuerte  
 m: media  
 d: débil

El análisis por espectroscopia Raman permitió analizar diferentes zonas de una muestra mediante la observación a través del microscopio óptico del equipo que permitió distinguir diferentes coloraciones de la misma (2). Cabe mencionar que antes de ser analizada por Raman, la muestra estuvo en contacto con aire a temperatura ambiente, durante un tiempo relativamente prolongado.

La Fig. 27 muestra los espectros Raman obtenidos para tres zonas con coloraciones diferentes: i) gris azulado claro, ii) gris oscuro, iii) naranja. En la zona gris azulado claro las señales más importantes son debidas a la  $Fe_3O_4$ , en las zonas naranja predominan las señales correspondientes a la  $\alpha-Fe_2O_3$ , disminuyendo la intensidad proveniente de esta última en la de color gris oscuro.

Las distintas técnicas empleadas sugieren la presencia de un óxido férrico hidratado u oxohidróxido, así como la presencia de magnetita (y/o  $\gamma-Fe_2O_3$ ). La parte hidratada se encuentra en la zona externa y la  $Fe_3O_4$  hacia la interfaz óxido-metal. Esta interfaz es muy difícil de visualizar por la morfología revelada mediante MEB. Asimismo, debido a esta morfología, la existencia de óxidos hidratados en la interfaz óxido-metal no sería descartable. Los análisis por XPS mostraron una componente O-H aún para  $t_b$  relativamente prolongados.

#### PELICULA CRECIDA DURANTE 410 HS

La Fig. 28 muestra el espectro XPS del Fe 2p correspondiente al óxido formado durante 410 hs, para  $t_b = 60$  y 180 segs. No se detectó, entre ambos  $t_b$ , un corrimiento apreciable; el máximo del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> se sitúa alrededor de 711,1-711,2 eV. El  $\Delta_{1/2}$  para ambos  $t_b$  es de aproximadamente 3,4-3,5 eV.

Para  $t_b = 5$  min el pico se corrió en aproximadamente 1 eV y también se ensanchó. Este corrimiento aumentó sólo levemente para mayores  $t_b$ . El ensanchamiento es debido posiblemente no sólo a efectos de reducción de  $Fe^{+3}$  inducidos por el bombardeo iónico, sino además a la posible presencia de  $Fe_3O_4$  en la parte más interna de la película. También se observó señal correspondiente al  $Fe^0$ .

Para tiempos de erosión mayores que 5 min., se observa que el pico Fe 2p está formado por la superposición de las componentes correspondientes al óxido y al metal. A pesar de que ambas componentes se pueden resolver con cierta precisión usando el programa de deconvolución, es un proceso

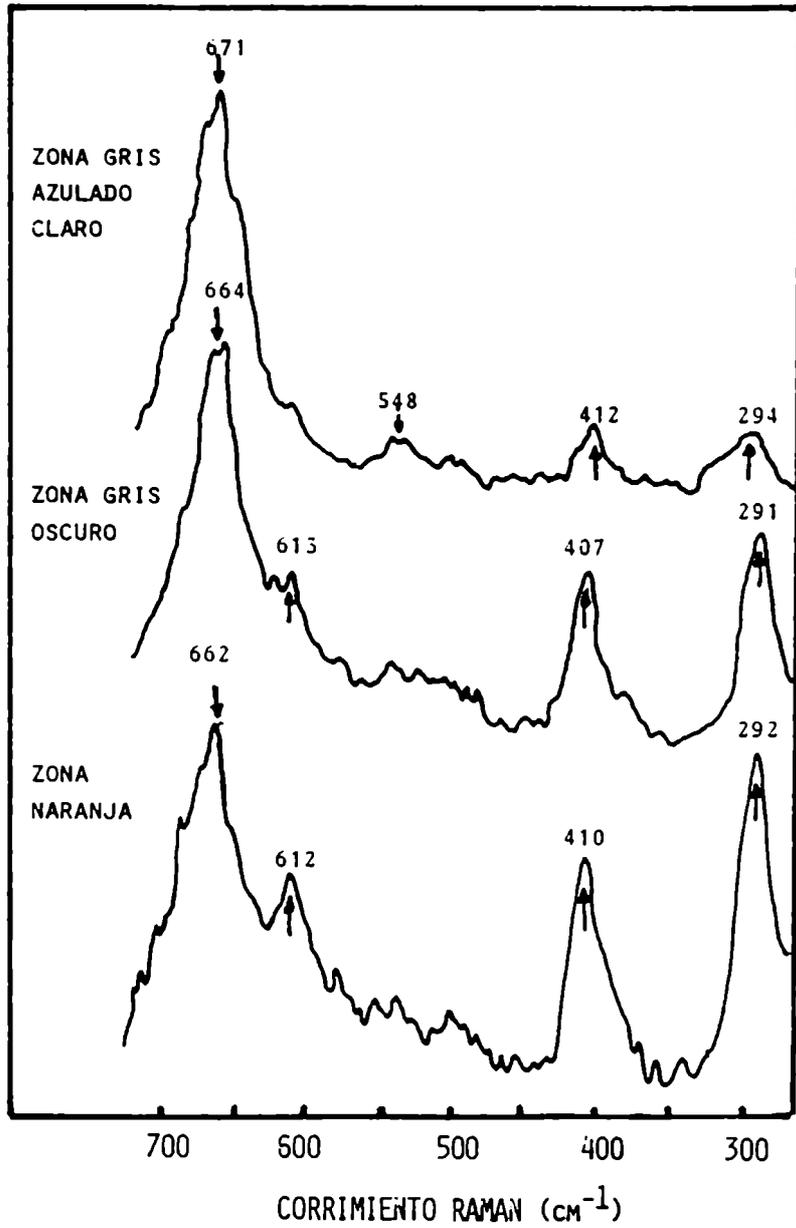


Figura 27: Espectros Raman de la película crecida hidrotermicamente sobre hierro puro durante 170 hs.

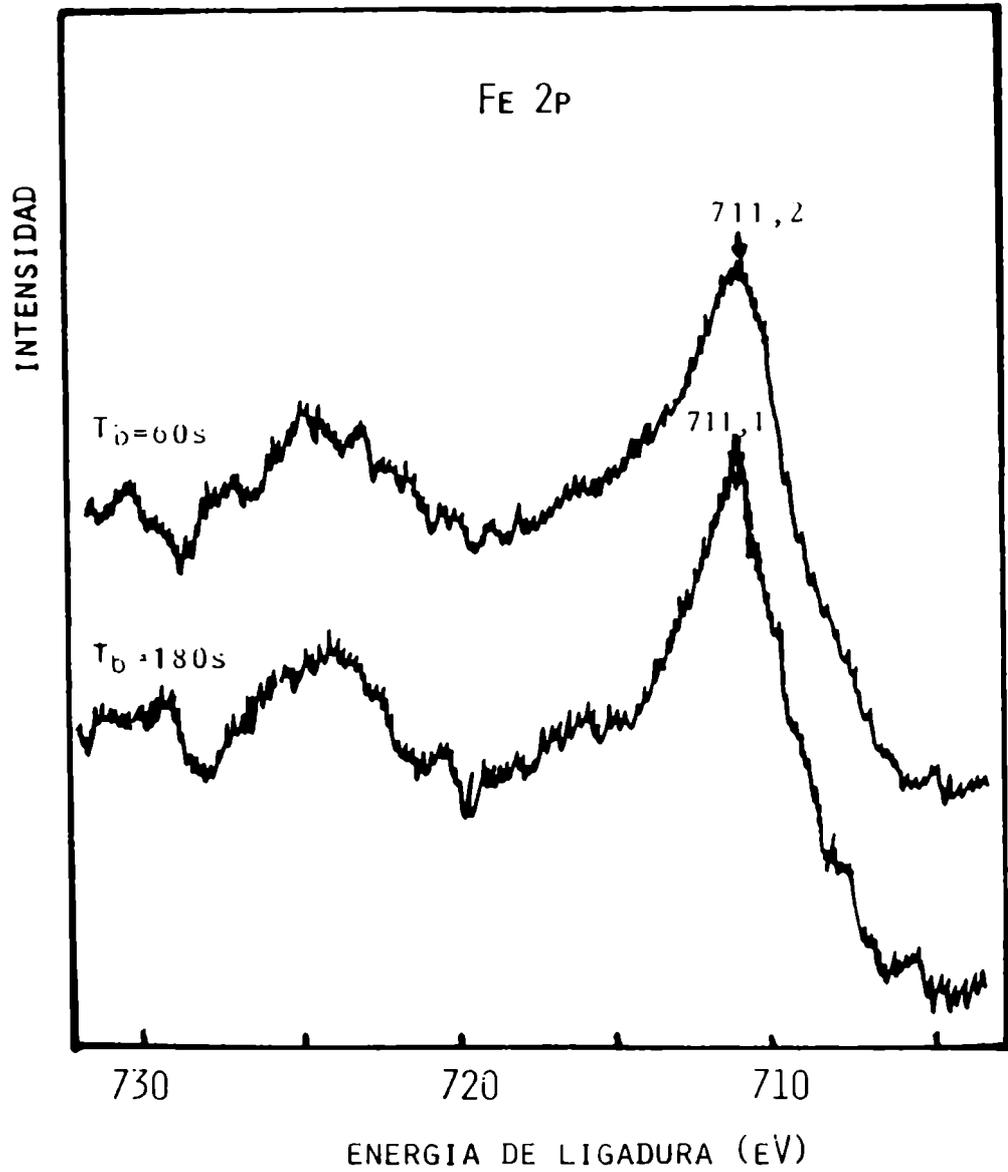


Figura 28: Espectros Fe 2p de la película crecida hidrotérmicamente sobre hierro puro durante 410 hs.

que consume bastante tiempo de computación (ver p.ej. Figs. 2-4 del capítulo 8).

Para  $t_b = 35$  min las señales correspondientes a  $Fe^0$  y  $Fe^{ox}$  tienen aproximadamente la misma intensidad y ya para  $t_b = 60$  min la señal es debida casi sólo a  $Fe^0$ , con señales débiles de óxido.

La Fig. 29 muestra el espectro del O 1s para  $t_b = 180$  seg resuelto en las tres componentes mencionadas anteriormente. Cuando se compara con el mismo espectro de la película crecida durante 770 hs, se observa que la componente de mayor intensidad corresponde al  $H_2O$  físicamente adsorbida, aún para tiempos de erosión de 20 min..

El espectro del O 1s era ancho aún después de 60 min. de bombardeo y a pesar de los efectos de deshidratación inducidos por el mismo. La contribución relativa de cada una de las componentes se grafica en la Fig. 30. Nótese que hay una contribución importante tanto del O-H como del  $H_2O$  físicamente adsorbida a través del espesor de la película. Este hecho está de acuerdo con la estructura porosa observada mediante MEB de esta superficie.

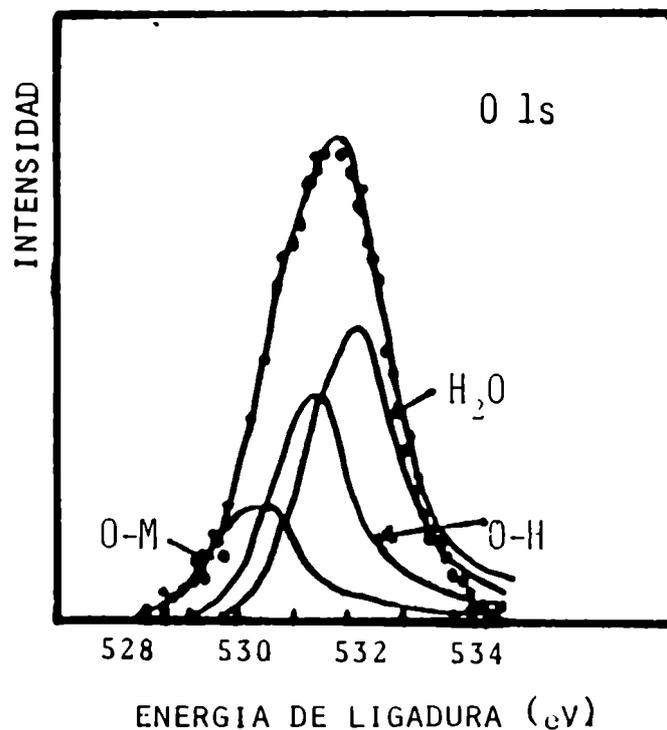


Figura 29: Deconvolución del O 1s para  $t_b = 180$  seg.

## VARIACION DE LAS COMPONENTES DEL O 1s CON EL ESPESOR DEL OXIDO

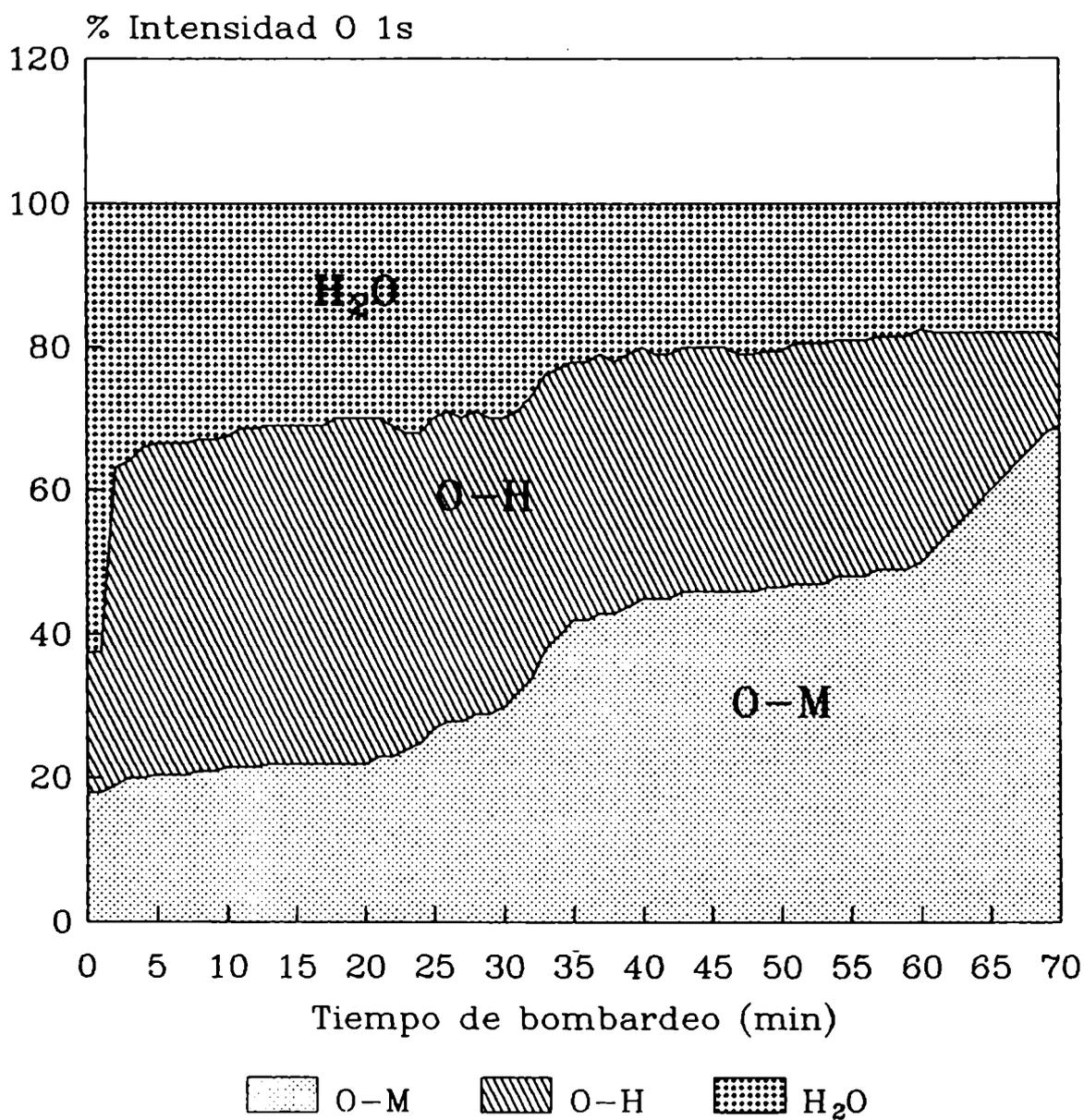


Figura 30: variacion relativa de las componentes del O 1s para la pelicula de oxido crecida sobre hierro 410 hs.

Los estudios de Harvey y col.<sup>(3)</sup> con oxohidróxidos y óxidos hidratados de Fe, mostraron un ensanchamiento así como un corrimiento del pico 0 1s hacia E<sub>1</sub> mayores cuanto mayor era el contenido de agua adsorbida. Esto es lo que se ha encontrado para el espectro del 0 1s correspondiente a esta película.

El espectro correspondiente al Fe 2p, conjuntamente con la alta contribución de O-H y H<sub>2</sub>O físicamente adsorbida, y la morfología observada sugieren la presencia de una capa de oxohidróxido y/u óxido férrico hidratado con agua adsorbida en su estructura porosa, al menos en la interfaz óxido/solución y hasta una cierta profundidad.

Cuando se avanza hacia la interfaz óxido/metal, la presencia de Fe<sup>+2</sup> se debe posiblemente no sólo a efectos de reducción inducidos por el haz iónico, sino también a la presencia de magnetita.

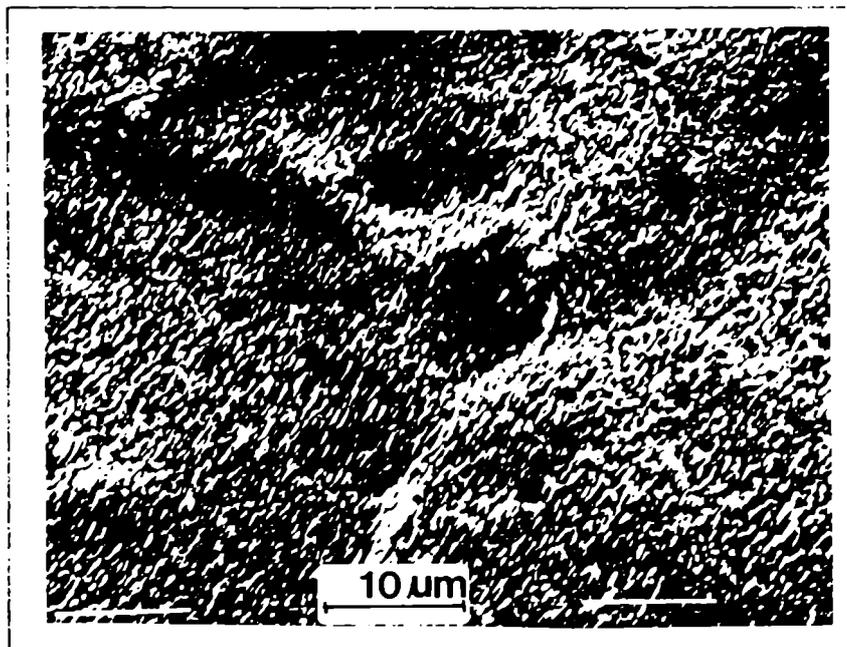
Como se ha mencionado en el capítulo 3, el barrido con iones produce rugosidad superficial y erosión preferencial de unos granos respecto de otros dependiendo de la orientación de los mismos. La Fig. 31 muestra un ejemplo del aumento de relieve producido por los distintos granos luego de una erosión iónica de 60 min. efectuada sobre el óxido crecido durante 410 hs. La Fig. 32 muestra con mayor magnificación la superficie anterior, observándose claramente los efectos de la direccionalidad del barrido.

La Fig. 33 muestra el diagrama de difracción de electrones rasantes (75 keV) obtenido para esta película. La sombra de la muestra no permitió registrar los semianillos más internos aún cuando se rotara e inclinara el portamuestras dentro del equipo de difracción.

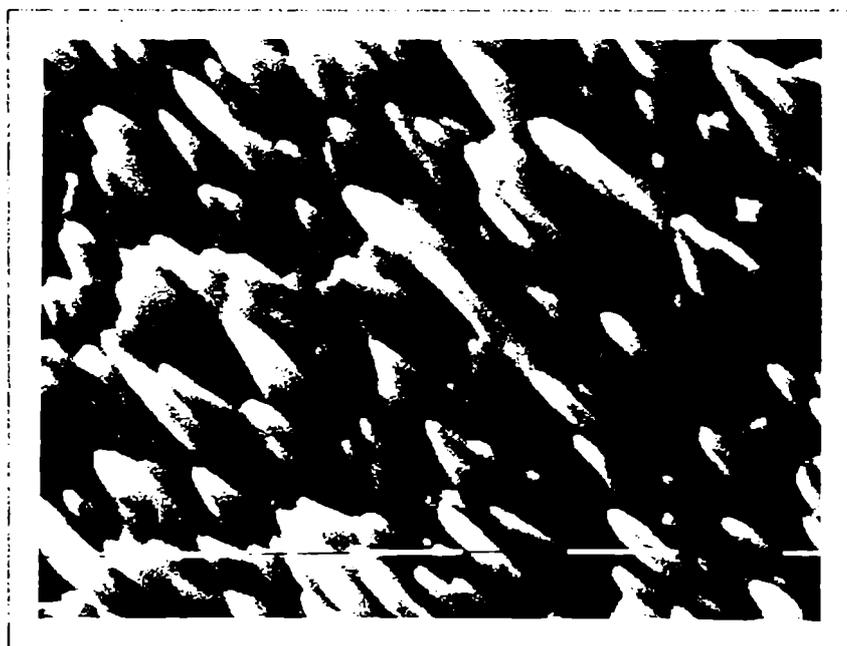
Los espaciados medidos se indican en la Tabla II.

d(Å)	Int.rel.
2,21	m.
1,90	d
1,55	f
1,53	f
1,32	m
1,19	md
1,02	d
0,89	d

Tabla II: f = fuerte  
 m = media  
 d = débil  
 md= muy débil



**Figura 31: aspecto de la superficie de la película de óxido crecido hidrotérmicamente 410 hs en hierro puro, luego de un bombardeo iónico de 60 minutos.**



**Figura 32: zona de la figura anterior con mayor aumento.**



Figura 33 : diagrama de difracción de electrones de la película crecida durante 410 hs, 75 keV.

Estos espaciados son consistentes con la presencia de un óxido férrico u óxido férrico hidratado. No obstante, como se ha discutido en el capítulo 4, la determinación no es muy precisa debido a que los anillos son relativamente anchos, los diámetros son pequeños y los diferentes óxidos y oxohidróxidos de Fe tienen  $d$  que difieren muy poco entre sí para el error de medición involucrado en estos diagramas. En el diagrama de difracción obtenido para 100 keV, se pudieron observar (aunque muy débiles) anillos correspondientes a  $d = 2,58$  y  $2,69$  Å. Estas líneas están presentes tanto en la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en el óxido férrico hidratado. Debe recordarse que la difracción de electrones de alta energía por reflexión revela la estructura de las capas atómicas más externas de la película. Si bien la profundidad de información es un poco mayor que la capa superficial obtenida por XPS (sin bombardeo) está dentro del mismo orden de magnitud.

Los resultados hallados por las diferentes técnicas empleadas concuerdan con la presencia de una capa de óxido férrico hidratado en la interfaz óxido/solución.

#### *PELICULA CRECIDA DURANTE 770 Y 1250 HS*

El análisis XPS correspondiente al Fe 2p de la superficie de esta película mostró un pico muy ancho, bastante

indefinido, localizándose el máximo del Fe  $2p_{3/2}$  alrededor de 711,4/711,6 eV. El espectro correspondiente al 0 ls también era ancho,  $\Delta_{1/2} > 4$  eV, siendo la componente O-H de intensidad similar a la O-M, mientras que la correspondiente al agua físicamente adsorbida era de aproximadamente el 70% de las anteriores. Nótese que el pico Fe  $2p_{3/2}$  para 770 hs, Fig. 34, es más ancho y con otra forma que el pico correspondiente a 410 hs para los mismos  $t_b$ , Fig. 28. En el capítulo 3 se mostró que el pico Fe  $2p_{3/2}$  de muestras patrones de magnetita, es más ancho que el de  $\alpha$  ó  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4), debido a la contribución del Fe<sup>+2</sup> que se sitúa a menor E<sub>1</sub>.

La Fig. 34 muestra el espectro Fe 2p para  $t_b = 60$  y 180 segs. Para  $t_b = 60$  seg. se observa un hombro del lado de menor E<sub>1</sub>, respecto del máximo del Fe  $2p_{3/2}$ , perteneciente a la señal del Fe<sup>+2</sup>. Esta forma del espectro desaparece para  $t_b$  mayores. Entre  $t_b = 60$  y 180 segs. se produjo un corrimiento del pico de aproximadamente 0,6 - 0,8 eV, posiblemente resultado de una mayor proporción de Fe<sup>+2</sup> en la película, como consecuencia de la eliminación de una capa que contiene una mayor proporción de especies férricas. El ancho a altura mitad ( $\Delta_{1/2}$ ) del pico Fe  $2p_{3/2}$  es de aproximadamente 4,5-4,6 eV para ambos  $t_b$ . Un corrimiento mayor de 4 eV del pico correspondiente al Fe<sup>ox</sup> con relación al del Fe<sup>0</sup>, que con el bombardeo iónico se reduce a aproximadamente 3,4 eV sugiere que la película está formada por una capa de óxido férrico y/u oxohidróxido en la parte más externa en contacto con el medio acuoso y una capa de magnetita por debajo de la anterior. La morfología observada por MEB confirmó la presencia de magnetita.

Para  $t_b > 5$  min se produce un ensanchamiento y corrimiento del pico Fe 2p parcialmente debido a efectos de reducción inducidos por el bombardeo iónico. Resulta difícil por lo tanto medir cambios en la estequiometría de la magnetita con la profundidad.

Para  $t_b = 70$  min la señal correspondiente a Fe<sup>0</sup> y Fe<sup>ox</sup> tienen aproximadamente la misma intensidad. Para  $t_b = 110$  min, predomina decididamente el pico correspondiente a Fe<sup>0</sup>, si bien se observaban aún señales débiles de Fe<sup>ox</sup>.

La Fig. 35 muestra un ejemplo de la deconvolución correspondiente al Fe  $2p_{3/2}$  para  $t_b = 3$  min. En esta deconvolución se emplearon los parámetros estimados del trabajo de Mc Intyre (4). Para  $t_b = 30$  min. se observó ya una contribución de Fe<sup>0</sup>.

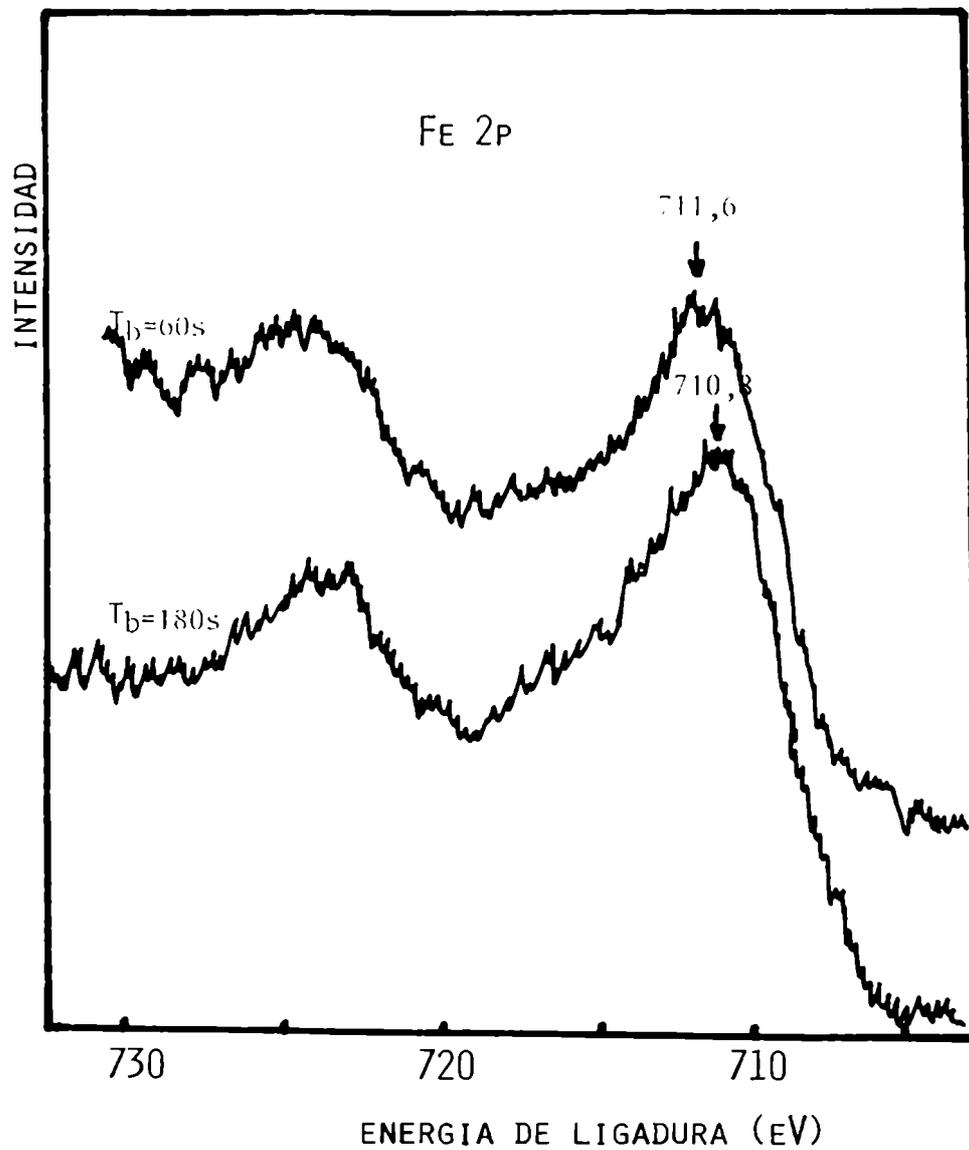


Figura 34: Espectros Fe 2p de la película crecida hidrotérmicamente sobre hierro puro durante 770 hs.

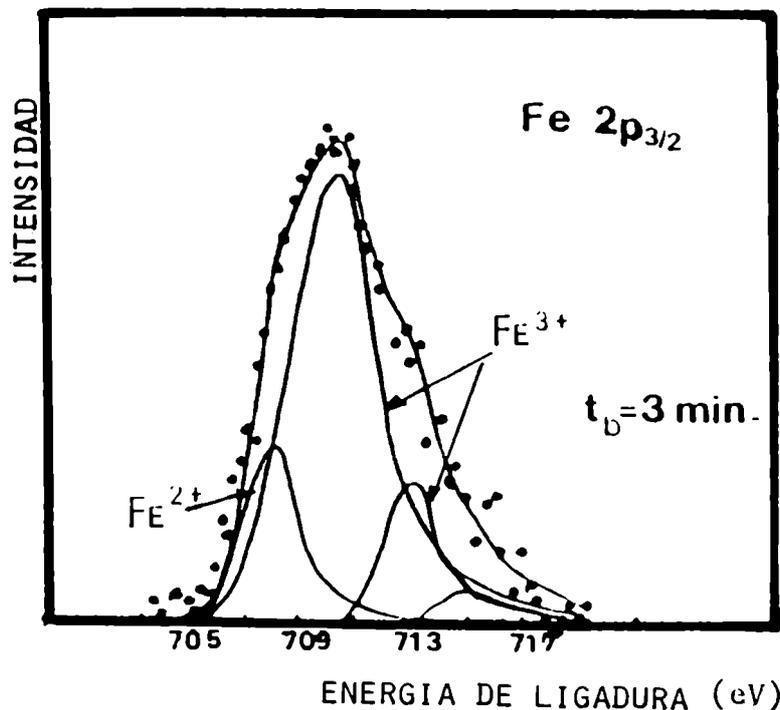


Figura 35: Deconvolución del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> para t<sub>b</sub> = 3 min.

La deconvolución del pico 0 1s mostrò que para t<sub>b</sub> = 0,5-1 min. la intensidad de la componente O-H se reducía a la mitad de la componente O-M, y la correspondiente al H<sub>2</sub>O adsorbida era de aproximadamente del 10%. La Fig. 36 corresponde a la deconvolución del pico 0 1s para t<sub>b</sub> = 180 seg y en la Fig. 37 se representa la composición relativa de cada una de las componentes del pico 0 1s para diferentes tiempos de bombardeo.

El espectro obtenido para esta película, mediante espectroscopia Raman, se muestra en la Fig. 38. Se observa una banda muy intensa en 670 cm<sup>-1</sup> y una débil en 550 cm<sup>-1</sup>. Estos valores corresponden a la presencia de magnetita<sup>(2,5-7)</sup>.

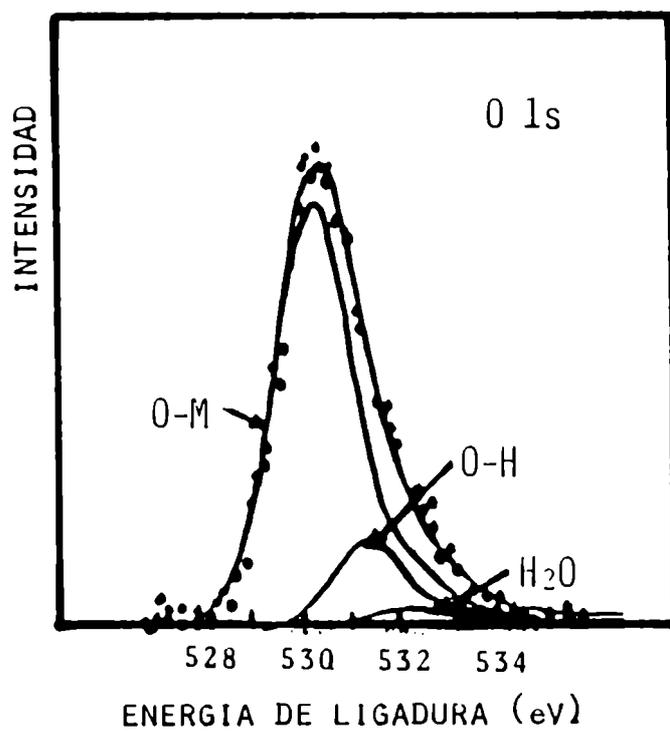


Figura 36: Deconvolución del O 1s para  $t_b = 180$  seg.

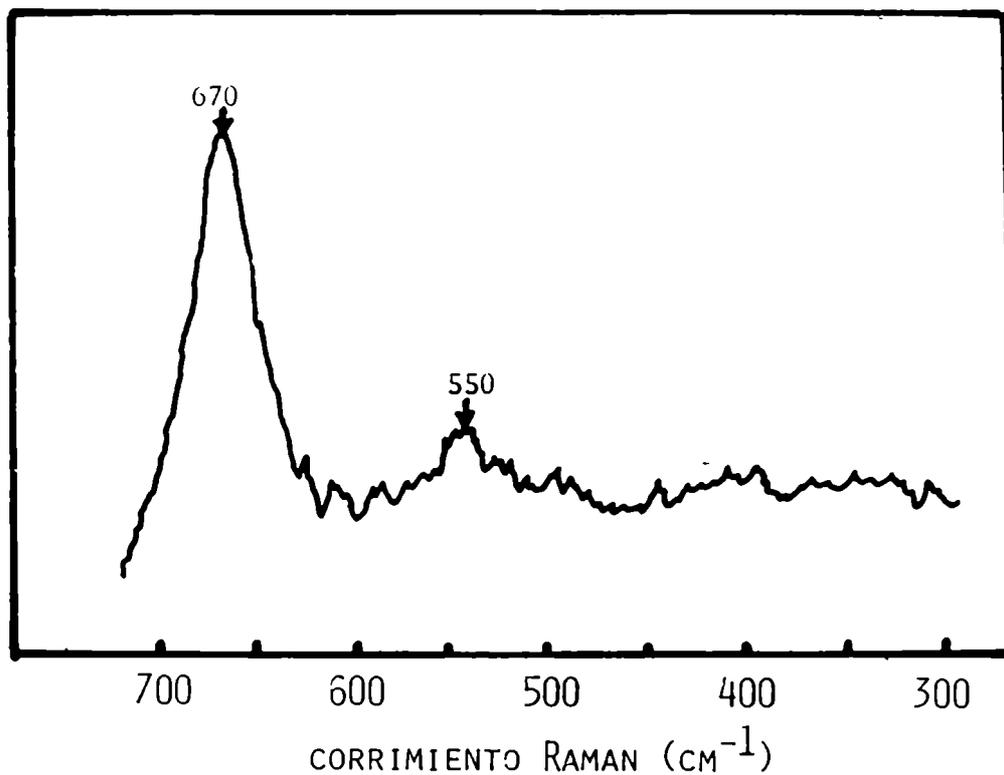


Figura 38: Espectro Raman de la película crecida durante 770 hs.

## VARIACION DE LAS COMPONENTES DEL O 1s CON EL ESPESOR DEL OXIDO

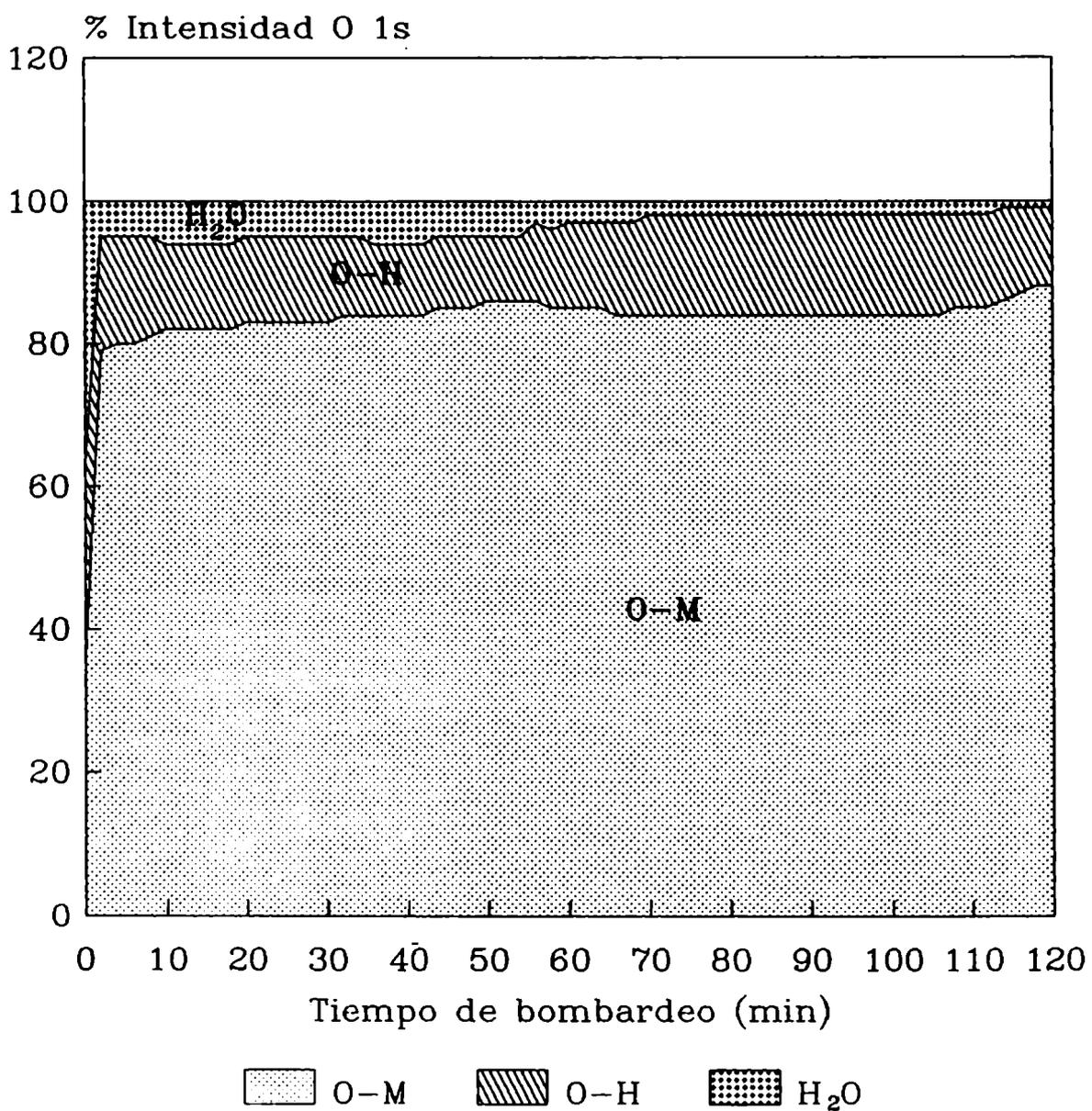


Figura 37 : variación relativa de las componentes del O 1s para la película de óxido crecida sobre hierro 770 hs.

La película crecida durante 1250 hs, analizada por esta técnica, presentó un espectro similar pese a que la observación por MEB mostró una morfología superficial muy diferente. También el análisis por difracción de electrones rasantes indicó la presencia de espaciados correspondientes a magnetita, así como algunos correspondientes a óxido férrico hidratado. La proximidad de estos valores, conjuntamente con el error de medición de los mismos no descarta la presencia de ambas especies, como se discute en los capítulos 4 y 8. La Fig. 39 muestra uno de los diagramas de difracción obtenido para esta película. Como se observa en la Figura, se ha tenido que dar tiempos de exposición diferentes en el copiado del diagrama, para que sea factible mostrar simultáneamente, tanto los anillos internos (2,54; 2,19 y 1,78 Å) como los anillos externos.



Figura 39 : diagrama de difracción de electrones de la película crecida durante 1250 hs, 75 KeV.

La Tabla III lista los espaciados medidos.

d (Å)	Int.rel
2,54	m
2,19	d
1,78	d
1,55	f
1,50	f
1,34	m
1,24	d
1,02	d
0,91	d

Tabla III: f fuerte  
m media  
d débil

El análisis por XPS de esta película indicó la presencia de  $Fe^{+3}$  en la superficie y de  $Fe^{+3}$  y  $Fe^{+2}$  cuando se avanza en profundidad. El ancho del pico 0 1s así como la deconvolución del mismo reveló la presencia de componentes O-H y  $H_2O$  hasta una profundidad considerable, indicando la presencia de un óxido hidratado y agua ligada en la película.

En la Fig. 40 se muestra la concentración de oxígeno vs tiempo de bombardeo para algunas películas crecidas hidrotérmicamente sobre las láminas de Fe, para distintos tiempos de oxidación en el medio de referencia. Se utilizó el 0 1s sin deconvolucionar, por lo cual están involucradas las tres componentes en la concentración (O-M, O-H,  $H_2O$ ). Se puede notar los espesores relativos para los diferentes tiempos de crecimiento. También se ha graficado la concentración relativa de C, a fin de mostrar como disminuye ésta con el espesor de la película. Castle y Clayton (8) han sugerido que las estructuras de las películas crecidas en medio acuoso a alta temperatura están dominadas por una capa externa de agua ligada a la misma, posiblemente estabilizada por pequeñas cantidades de impurezas orgánicas. Por ello, es posible que la concentración de C observada sea no sólo debido a la contaminación debido a la atmósfera residual en el espectrómetro y al manipuleo necesario previo al análisis, sino también al C proveniente del medio de crecimiento.

En los experimentos realizados no se detectaron señales de Na en la interfaz con el medio acuoso. Chauhan y col. (9) registraron señales débiles de Li, mediante XPS, en el óxido crecido sobre acero al carbono, en agua litiada a  $T = 250^\circ C$ , sugiriendo la formación de pequeñas cantidades de  $LiFeO_2$ .

## PERFIL DE CONCENTRACION DE OXIGENO Y CARBONO PARA DIFERENTES OXIDOS

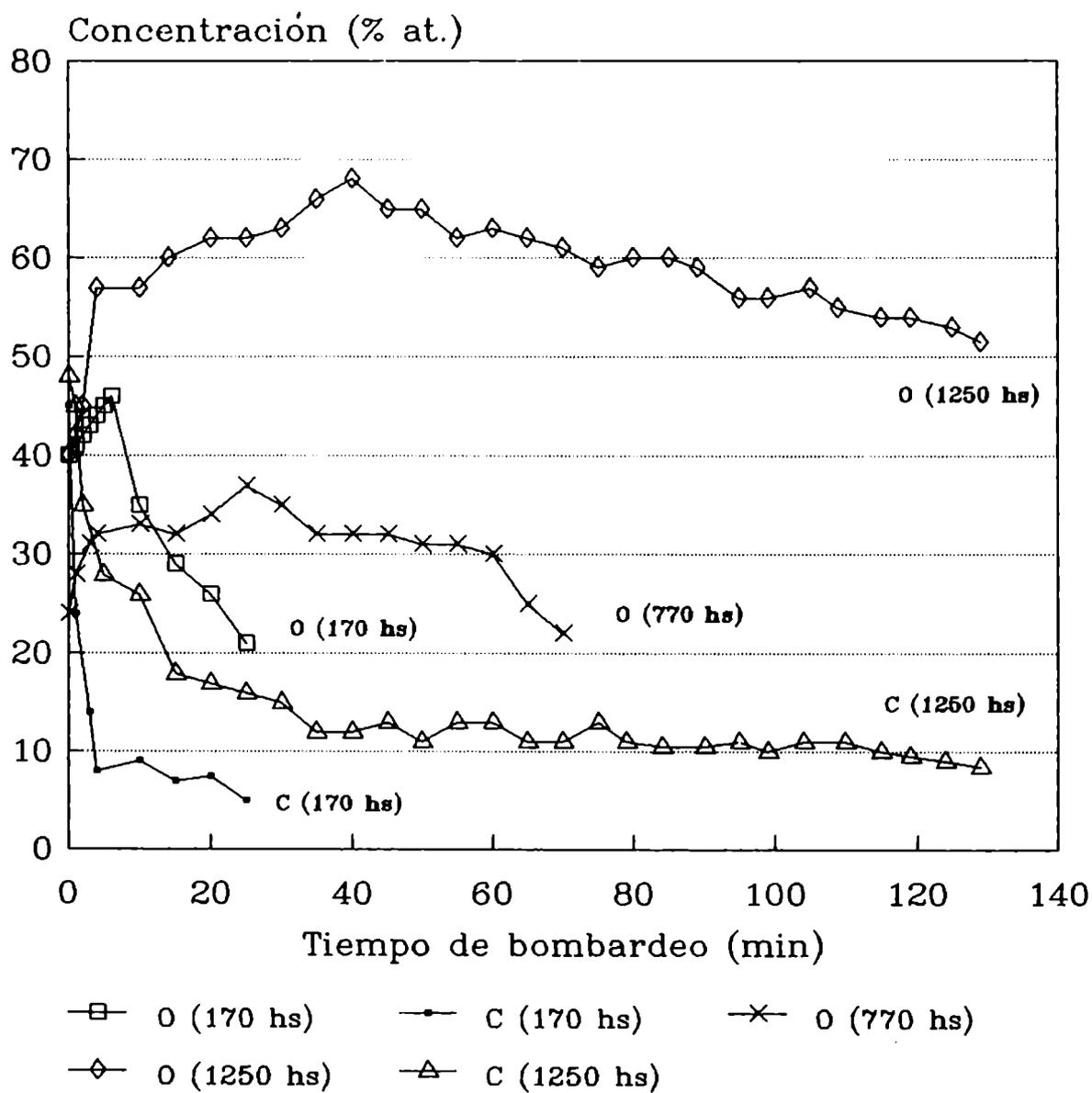


Figura 40 : perfil de concentración para películas crecidas hidrotérmicamente sobre hierro puro.

### 7.3 DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas en este trabajo muestran que tanto la composición como la morfología de las películas crecidas hidrotermicamente sobre Fe puro dependen del tiempo de crecimiento en el medio. No obstante, en las películas analizadas, hay un factor común importante que es la presencia de un óxido hidratado o/y oxohidróxido en la interfaz óxido-solución. Se encontró presencia de  $Fe_3O_4$  en las películas crecidas 1250, 770 y 170 hs, en la crecida 410 hs su presencia no es clara con las técnicas de análisis empleadas, si bien su existencia es probable al menos en la interfaz metal-óxido.

La presencia de  $\gamma-Fe_2O_3$  no es descartable ya que se ha visto que es muy difícil distinguir  $Fe_3O_4$  y  $\gamma-Fe_2O_3$  por difracción de electrones, sobre todo en casos de posible presencia simultánea en el espesor bajo análisis, y por XPS es difícil distinguir entre  $\alpha-Fe_2O_3$  y  $\gamma-Fe_2O_3$ . Pourbaix y col.<sup>(10)</sup> han informado la factibilidad de formación y estabilidad de  $\gamma-Fe_2O_3$  en medios acuosos a alta temperatura. Swaddle y Oltman<sup>(11)</sup> también informaron la estabilización de la  $\gamma-Fe_2O_3$  por la presencia de agua. Chauhau y col.<sup>(9)</sup> informaron la presencia de una capa de  $\gamma-Fe_2O_3$  en la parte externa de la película de magnetita formada sobre acero al carbono expuesto durante 40 hs, en agua litiada con contenido de oxígeno  $< 0,05$  ppm a 250 °C.

En este trabajo se ha observado, al menos en la película de 770 hs, que parte de la misma crece con una velocidad y morfología dependiente de la orientación del grano del sustrato. Cuando se llega a un cierto espesor, el óxido epitaxial degenera a una película orientada al azar con cristales que resultan de un proceso de reprecipitación, así como de especies provenientes del medio acuoso. Moore y Jones<sup>(12)</sup>, Mann<sup>(13)</sup> informaron resultados similares en los primeros estadios de crecimiento del óxido, para tiempos de crecimiento menores y a temperaturas mayores.

El proceso de crecimiento y formación de estas películas es muy complejo. Esto es evidente en las películas crecidas durante 770 hs, en las que hay zonas donde el proceso de crecimiento parecería desarrollarse en dos dimensiones y por coalescencia de los cristales de óxido. En cambio hay otras zonas donde se encuentran cristales con una forma bien definida pero con tamaños muy diferentes. La fusión de distintos cristalitos que coalescen se debe seguramente a los fenómenos de disolución y crecimiento en la zona de encuentro.

El tamaño y forma de los cristales de la capa externa están fuertemente influenciados por la condición superficial del metal (control de la nucleación) y por la solubilidad y concentración de Fe soluble en el medio (control de

crecimiento de cristales) En ciertas circunstancias, los cristales coalescen para formar una capa densa y protectora (13).

Si bien es conocido que los resultados de oxidación en medio acuoso, especialmente a alta temperaturas, son difíciles de reproducir, hay una clara evidencia de una variación en la composición y morfología de la capa de óxido cuando varía el tiempo de exposición en el medio. Particularmente, la diferencia de morfología observada en diferentes zonas de una misma película (Figs. 13, 17 y 18) sugiere la reprecipitación de especies de hierro desde el medio, que dependiendo del grado de cubrimiento de los cristales en la superficie y del tiempo de exposición hace factible la formación de diferentes capas las que a su vez pueden disolverse con el transcurso del tiempo de exposición en el medio acuoso. Es posible que a medida que la película aumenta su espesor, la capa de oxohidróxido u óxido hidratado comience a deshidratarse o a "envejecerse" gradualmente a una estructura de óxido. Esta capa podría ser una intermediaria en la formación de una capa externa de magnetita. Por lo cual el tiempo de crecimiento es un factor importante en decidir la composición del óxido.

En un sistema cerrado, los procesos de disolución producen variaciones en la concentración de especies iónicas. y localmente, es posible generar condiciones que favorecen la disolución, incrementando así la concentración de cationes (por ejemplo, a través de una disminución local del pH). Estos cationes podrán a su vez reprecipitar, ya sea en otros sitios o aún en la inmediata vecindad de su lugar de generación. En cambio, en sistemas con flujo de líquido, los iones así generados tienen la posibilidad de abandonar el sistema antes de reprecipitar; por lo tanto los resultados obtenidos con autoclaves estáticas (sin circulación) y con circulación no tienen porqué ser similares. Es más, estas posibles diferencias pueden manifestarse más marcadamente en algunos materiales más que en otros, como se verá en el siguiente capítulo.

En síntesis, la corrosión de una superficie de Fe en agua a alta temperatura es un proceso dinámico complejo que involucra liberación al medio de elementos parte en forma iónica y parte en forma coloidal. La reacción subsiguiente de estas especies da como resultado óxidos o/y oxohidróxidos, y el exceso de la saturación precipita o se adhiere a la superficie. Los hidróxidos pueden convertirse a través de la reacción de Schikorr:



Las películas formadas en medio acuoso a alta temperatura tendrían más analogía con las películas superficiales formadas anódicamente que con las formadas en

medio gaseoso a alta temperatura. En las primeras el paso limitante es a menudo la difusión del líquido en los poros o brechas entre los cristalitas del óxido. En cambio, en los medios gaseosos el paso determinante del crecimiento de las películas delgadas y coherentes, es casi siempre la difusión en estado sólido a través de una fase de óxido formada por iones.

### *Referencias*

- 1.- A. Raman, A. Razvan, B. Kubau, K.A. Clement, W.C. Groves, *Corrosion* 42 (1986) 447.
- 2.- G. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichere, S. Jai-ret, C. Pallotta, A. Hugot-LeGoff, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 305.
- 3.- D. Harvey, R. Linton, *Analyt. Chem.* 53 (1981) 1684.
- 4.- N.S. Mc Intyre, D.G. Zetaruk, *Analyt. Chem.* 49 (1977) 1521.
- 5.- T.R. Hart, S.B. Adams, H. Tempkin, *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Light Scattering of Solids*, M. Balkanski, H. Leite, S. Porto Eds, Flammarion Sciences, Paris, 1976.
- 6.- A. Hugot - Le Goff, C. Pallotta, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2805.
- 7.- T. Ohtsuka, K. Kubo, N. Sato, *Corrosion* 42 (1986) 476.
- 8.- J.E. Castle, C.R. Clayton en "Passivity of Metals", ed. The Electrochemical Society 1978, p.714.
- 9.- P.K. Chauhan, S.K. Sharma, H.S. Gadiyar, *Corros. Science* 21 (1981) 505.
- 10.- M. Pourbaix, A. Pourbaix, X.Z. Yang, *Electric Power Research Institute Rp. EPRI - NP - 2177*, 1981.
- 11.- T.W. Swaddle, P.O. Oltman, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1763.
- 12.- J.B. Moore, R.L. Jones, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 576
- 13.- G.M.W. Mann, *Int. Congress in High Temperature, High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions NACE-4* (1976) p.34.

## CAPITULO 8

### OXIDACION HIDROTERMICA DE ALEACIONES DE HIERRO

#### 8.1 INTRODUCCION

En este capítulo se analizan las modificaciones que se introducen en la composición y morfología de las películas de óxido crecidas en medio acuoso a alta temperatura cuando el hierro forma parte de una aleación de base ferrosa. Para ello se han elegido: acero inoxidable del tipo 18/10 (DIN 1.4550) y Aleación Incoloy 800. Estas aleaciones han sido empleadas en un amplio espectro de aplicaciones industriales, así como en diferentes partes y componentes de circuitos de alta presión y temperatura, debido a su buen comportamiento frente a la corrosión generalizada y/o localizada en diferentes medios de interés tecnológico (1-3).

Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro que contienen un mínimo de aproximadamente 11 % de Cr, el cual da origen a la formación de una película protectora en una amplia variedad de ambientes. Es costumbre dividir los aceros inoxidables más comunes en tres grupos de acuerdo a su estructura metalúrgica: a) austeníticos (cúbica centrada en las caras), b) ferríticos (cúbica centrada en el cuerpo), c) martensíticos (tetragonal o cúbica centrada en el cuerpo).

En la actualidad hay más de 170 clases de estas aleaciones que pertenecen al llamado grupo de los aceros inoxidables y cada año aparece alguno nuevo, o modificaciones de los ya existentes. En algunos casos el contenido de Cr alcanza hasta el 30% en peso, y también se agregan otros elementos para proveer propiedades específicas o facilidad de fabricación. Por ejemplo, el Ni y Mo se agregan para mejorar la resistencia a la corrosión; el C, Mo, Ti, Al y Cu para la resistencia mecánica; el S y Se para la maquinabilidad; etc.

El acero inoxidable clásico 18-8 (18% Cr-8% Ni, en peso) ó 18-10 (18% Cr-10% Ni, en peso) y la Aleación Incoloy 800 (21% Cr-33% Ni, en peso) pertenecen al grupo de los aceros inoxidables austeníticos.

La composición de los materiales utilizados en este trabajo figura en la Tabla I

	Acero 1.4550*	Aleación 800**
C	0,05	0,03 max
S	n d	0,015 max
P	n d	0,20 max
Si	0,44	0,30 - 0,70
Mn	1,48	0,40 - 1,0
Ni	9,88	32,0 - 35,0
Cr	17,52	21,0 - 23,0
Mo	0,36	---
Al	n d	0,15 - 0,45
Cu	n d	0,75 max
Co	n d	0,02 max
N	0,035	0,03 max
Fe	bal	bal
Otros	Nb=0,44	(Ti/C) <sub>mín</sub> =12 (Ti/C+N) <sub>mín</sub> =8

Tabla I : Los valores están dados en % en peso  
 \* análisis químico realizado  
 n.d: no determinado  
 \*\* especificación para grado nuclear

La especificación para la Aleación Incoloy 800 de grado nuclear, respecto de la dada en la norma ASTM B 163 y B 409 requiere, entre otras, un contenido de C < 0,03 % en peso, una relación de estabilización de (Ti/C) > 12 y la elevación del nivel mínimo de Cr y Ni, para obtener una mayor resistencia a la corrosión intergranular y bajo tensión.

## 8.2 PELICULA FORMADA POR CONTACTO CON AIRE A TEMPERATURA AMBIENTE EN ACERO INOXIDABLE DEL TIPO 18/8 O 18/10

### 8.2.1 INTRODUCCION

La resistencia a la corrosión de un acero inoxidable del tipo 18/8 ó 18/10 se debe a la formación de una película muy delgada y estable, que según varios autores consta de una parte externa enriquecida en Cr <sup>(4-7)</sup>, mientras que según otros está enriquecida en Fe <sup>(8,9)</sup>. Esta contradicción se debe, en parte, a los diferentes espesores analizados de la película superficial por las distintas técnicas empleadas, pero además el óxido superficial varía a menudo de una muestra a otra aún cuando las mismas hayan sido oxidadas en condiciones similares y analizadas por el mismo instrumento.

Como las formas de oxidación de una aleación dependen de la disponibilidad (o accesibilidad) de varios elementos hacia la superficie, dos aleaciones con concentración

superficial casi idéntica de Cr, pero con perfiles en profundidad de concentración diferentes del mismo, pueden formar a posteriori óxidos diferentes (10,11).

Algunos trabajos mostraron que el grado de enriquecimiento de Cr depende del tratamiento superficial utilizado (12,13). Asami y col (13) encontraron que el menor grado de enriquecimiento se producía para un tratamiento de pulido mecánico, hallándose en este caso la concentración más cercana de elementos a la de la aleación base.

Debido a los factores anteriormente expuestos es esencial caracterizar la capa superficial existente antes de la oxidación, para obtener un estado de referencia. En este párrafo se analiza la película formada sobre acero inoxidable del tipo 18/10 por contacto con el aire a temperatura ambiente, luego de un pulido mecánico hasta pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ . Esta terminación superficial fue la empleada en todos los cupones de acero inoxidable y aleación Incoloy 800 usados en los estudios en medios hidrotérmicos.

La elección de la preparación superficial para los estudios de capas pasivas no carece de importancia. Por ejemplo, Nakayama y col (14) encontraron que las películas formadas sobre acero inoxidable 18/8, en agua deaerada a 300 °C, dependían del método de preparación superficial. En la película, que consistía fundamentalmente de Fe y Cr, se producía un enriquecimiento de Ni sólo en las muestras pulidas químicamente en comparación con las pulidas mecánica o electroquímicamente. Crecimientos similares realizados en nuestro laboratorio con probetas electropulidas mostraron (15,16) una variación no sólo en la morfología superficial de la película sino también en el espesor de la misma, dando lugar a películas más delgadas; efecto que se observó visualmente por la variación de los colores de interferencia.

Por otra parte, la influencia de los pretratamientos no sólo es importante en lo que al crecimiento de la película en medio acuoso a alta temperatura se refiere, sino también en la deposición de material desde el medio acuoso, como ha sido verificado en acero AISI 304 por Tapping y col (17).

### 8.2.2 PARTE EXPERIMENTAL

Los probetas de acero inoxidable tipo 18/10 fueron desbastados con papel esmeril al agua de SiC hasta el Nº 600 y finalmente se pulieron a espejo hasta pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ . Se limpiaron y desengrasaron empleando agua bidestilada,

alcohol y acetona con ultrasonido. Luego fueron secadas con aire forzado y almacenadas en desecador hasta su inserción en el espectrómetro de XPS. Fueron analizadas por XPS en las mismas condiciones descritas en un capítulo anterior.

### ANALISIS XPS

La Fig. 1 muestra la concentración porcentual relativa (en % atómico) de las principales componentes del acero (Fe, Cr, Ni) y del O, en función del tiempo de bombardeo (que es proporcional a la profundidad) hasta 150 segs. La variación de la concentración relativa de los elementos componentes del óxido respecto de los mismos en el acero base se puede obtener mediante una deconvolución de los picos en componentes de óxido y metal y con los factores de sensibilidad adecuados. En este trabajo no se van a calcular estos factores, y se va a usar en todos los casos las secciones eficaces ( $\sigma$ ) informadas en el Apéndice, sin separar la  $\sigma_{ox}$  y  $\sigma_{met}$ , y se obtendrán entonces valores relativos semicuantitativos, los cuales son útiles para comparación ya que fueron obtenidos en las mismas condiciones experimentales y con los mismos valores de  $\sigma$ .

La Fig. 2 muestra la evolución de los espectros de Fe, Cr y Ni 2p para tiempos de bombardeo diferentes.

## PERFIL DE CONCENTRACION DE OXIDO CRECIDO EN AIRE

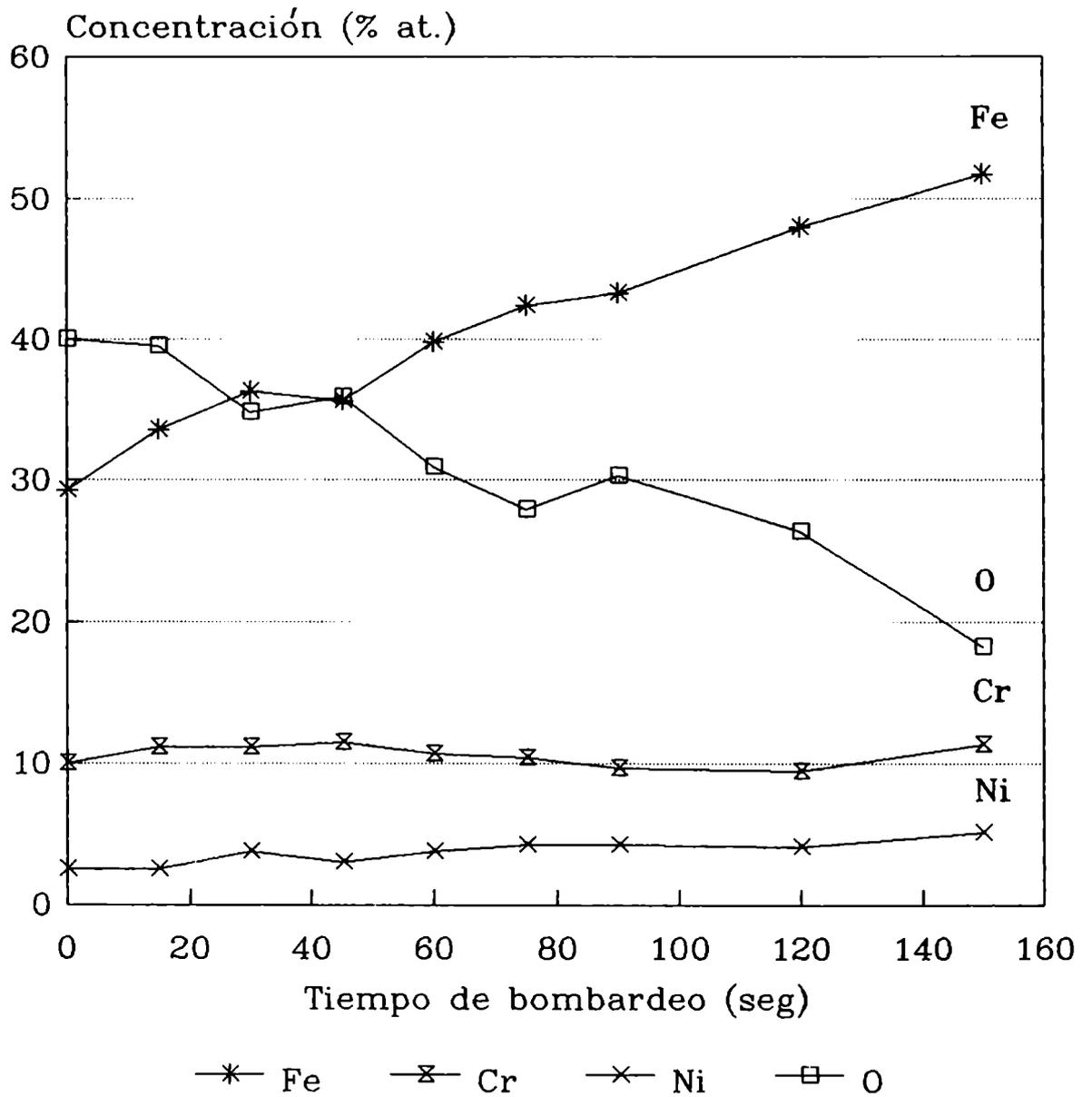


Figura 1 : perfil de concentración de la película de óxido crecida en aire a temperatura ambiente sobre acero 18/10.

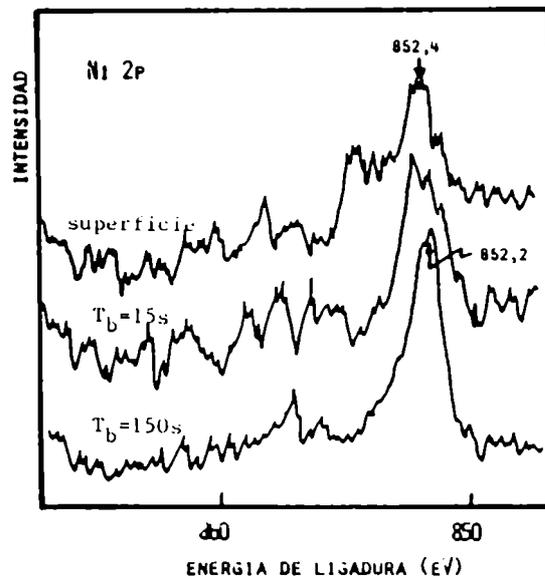
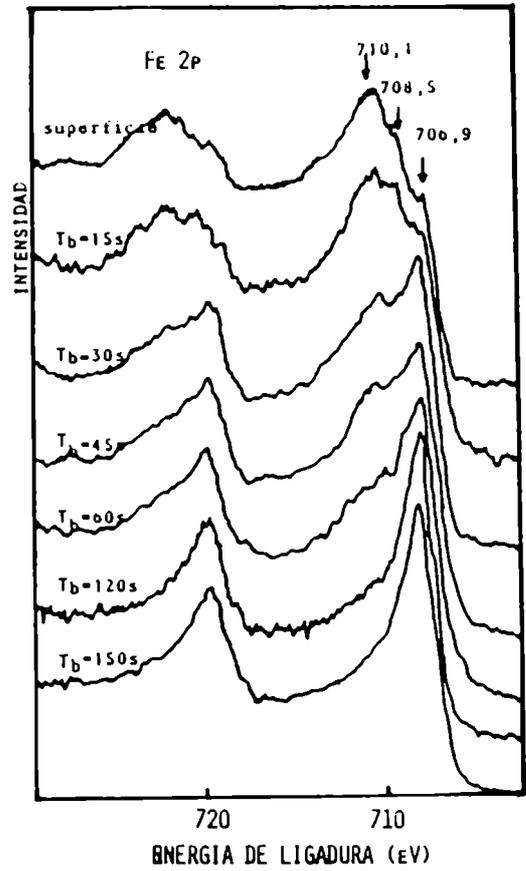
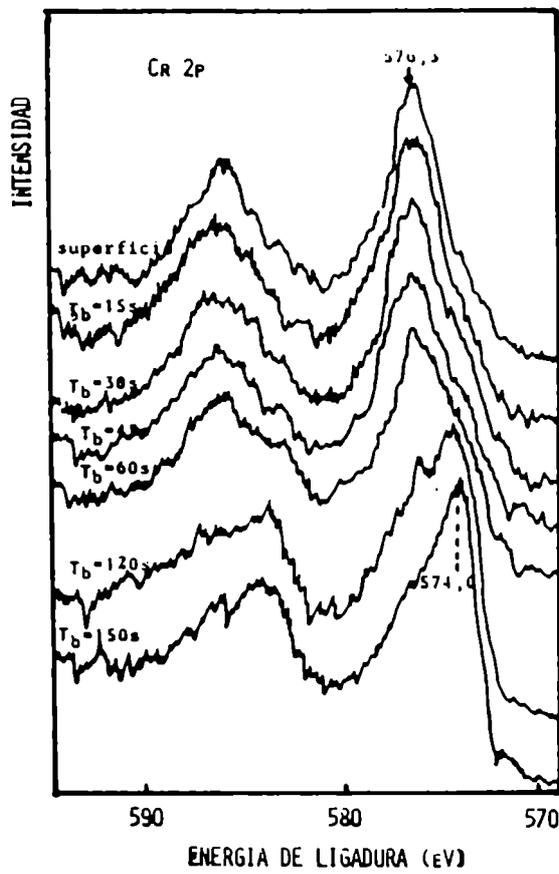


Figura 2: Espectros 2 p de Cr, Fe y Ni de la película de óxido crecida en aire a temperatura ambiente en acero inoxidable 18/10.

En el análisis del espectro de la superficie de la película, el pico principal del Fe 2p proviene del Fe en estado oxidado y sólo se observa una señal débil correspondiente al Fe metálico. El pico correspondiente al óxido está desplazado en aprox. 3,5 eV respecto del Fe<sup>0</sup>, y en una posición intermedia (708,2-708,5 eV) se observa un hombro que sugiere la presencia de Fe<sup>+2</sup>. La señal del Cr se debe casi exclusivamente a Cr<sup>ox</sup>, con el máximo en 576,3 ± 0,1 eV y corresponde a Cr<sup>+3</sup>. La posición del pico del Cr<sup>0</sup> es de 574,0 ± 0,2 eV. En el espectro del Ni 2p se observa una señal del Ni<sup>0</sup> y otra de menor intensidad situada a aproximadamente 2,5-2,7 eV hacia el lado de E<sub>i</sub> mayores. Como la relación señal/ruido y la concentración obtenida para este elemento son muy pequeñas es muy difícil atribuirsele a un compuesto particular. También es posible que este pico esté perturbado por señales correspondientes a los picos Auger del hierro, que aparecen en esta zona de E<sub>i</sub>.

Para t<sub>b</sub> = 150 seg. se observa algo de óxido, que se evidencia por la presencia de un pico neto de oxígeno, así como por la forma y posición del espectro del Cr del lado de E<sub>i</sub> mayores.

Como la intensidad óxido/intensidad metal está relacionada con el espesor del óxido, se podría inferir aproximadamente el espesor del mismo. La señal del Fe<sup>0</sup>, observada para t<sub>b</sub> = 0, sugiere que el óxido formado tiene un espesor promedio del mismo orden de magnitud que el camino libre medio de escape de los fotoelectrones (aproximadamente 15-20 Å), ya que en general las condiciones de oxidación del acero inoxidable en aire a temperatura ambiente favorecen el crecimiento de una película delgada y continua. Aún después de dejar una muestra en aire durante 30 días aproximadamente, la capa de óxido es tan delgada que se detectaron en el espectro tanto las líneas del óxido como las del metal.

La Fig. 3 muestra una deconvolución del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> de la superficie (t<sub>b</sub> = 0) en componentes Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> de acuerdo a los valores del trabajo de Mathieu y col (18). El área que representa la componente del Fe<sup>0</sup> es del 17% aproximadamente del área total del pico (óxido + metal). El área correspondiente al Fe<sup>+2</sup> es de aproximadamente 41% del área total del pico.

La Fig. 4 muestra la deconvolución del mismo pico, pero usando los valores informados por Mc Intyre y col (19). En este caso el área que representa al Fe<sup>0</sup> es aproximadamente del 20% del área total del pico, mientras que el área del Fe<sup>+2</sup> es sólo del 16% del área total. Como las concentraciones son proporcionales a estas áreas, es obvio que existirá una diferencia significativa en las concentraciones de Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup>, usando una u otra referencia para la deconvolución.

Figura 3: Deconvolución del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> para t<sub>b</sub> = 0 con los parámetros de Mathieu.

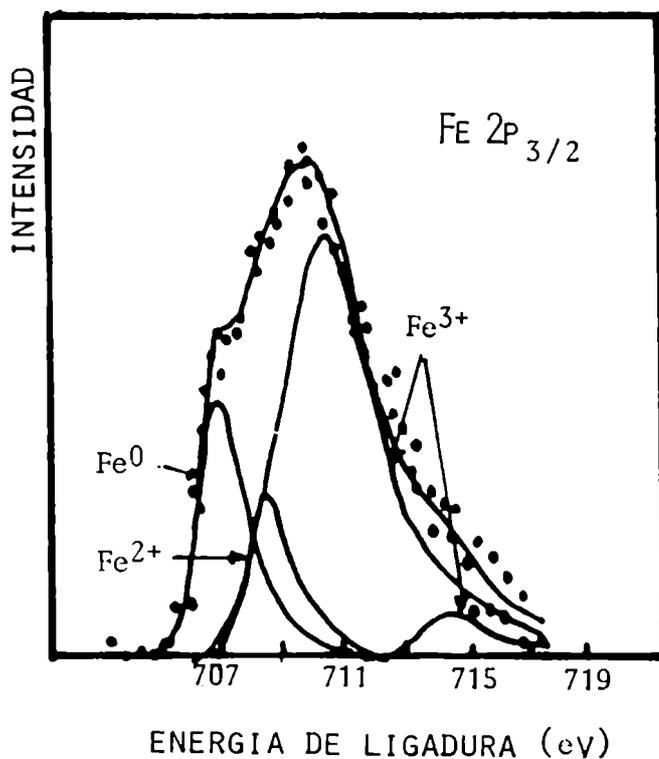
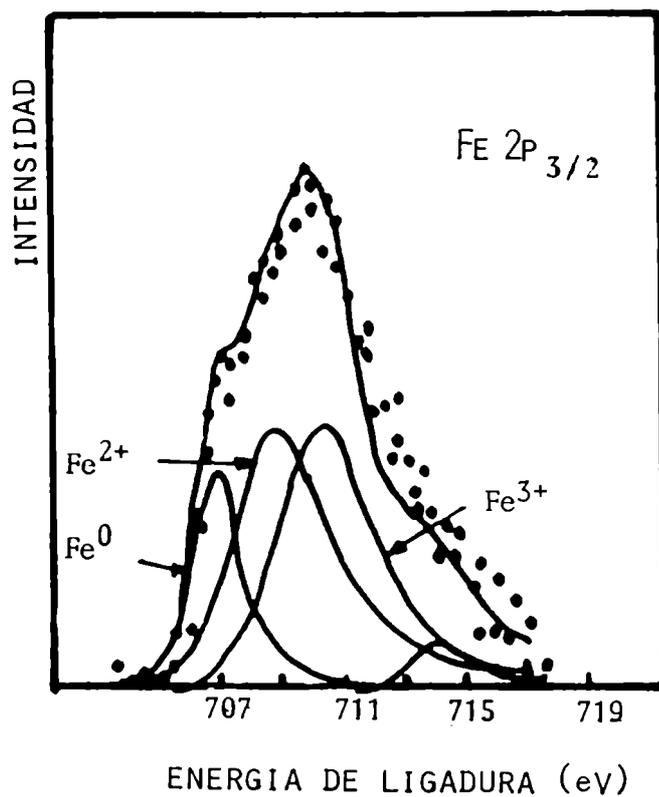


Figura 4: Deconvolución del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> para t<sub>b</sub> = 0 con los parámetros informados por Mc Intyre .

La Fig. 5 representa el cambio producido en las componentes de  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  y  $Fe^0$  para diferentes  $t_b$ , según los valores de Mathieu y col. La Tabla II muestra las áreas relativas en % del área total del pico  $Fe\ 2p_{3/2}$ .

$t_b$ (seg)	áreas		
	metal	óxido	
		$Fe^{+2}$	$Fe^{+3}$
superficie	17	41	42
15	25	57	18
30	39	38	23
60	50	33	17
90	63	18	19
150	70	23	7

Tabla II: áreas relativas de cada componente del  $Fe\ 2p_{3/2}$

La deconvolución de la señal  $O\ 1s$  indicó la presencia de componentes correspondientes al  $O-M$  y al  $O-H$ , siendo esta última de intensidad muy baja.

### 8.2.3 DISCUSION

Diversos autores encontraron pequeñas diferencias en los espesores de la película crecida sobre acero inoxidable 18/8 y 18/10 por contacto con el aire a temperatura ambiente, dependiendo del pretratamiento superficial y de la técnica de análisis empleados.

Mansfield y col.<sup>(20)</sup> calcularon que esta película sobre acero AISI 304 tenía un espesor de 17 Å. Para ello supusieron una profundidad de escape medio de los fotoelectrones de 20 Å. Para el mismo acero, Castle y Clayton<sup>(21)</sup> calcularon que el espesor de la película era la dada en la Tabla III, suponiendo una profundidad de escape media de los fotoelectrones de 15 Å.

tiempo de exposición (seg)	espesor (Å) $T = 25^{\circ}C$	
	humedad normal	aire seco
300	7,8	4,9
600	7,8	7,3
900	10,0	8,7

Tabla III

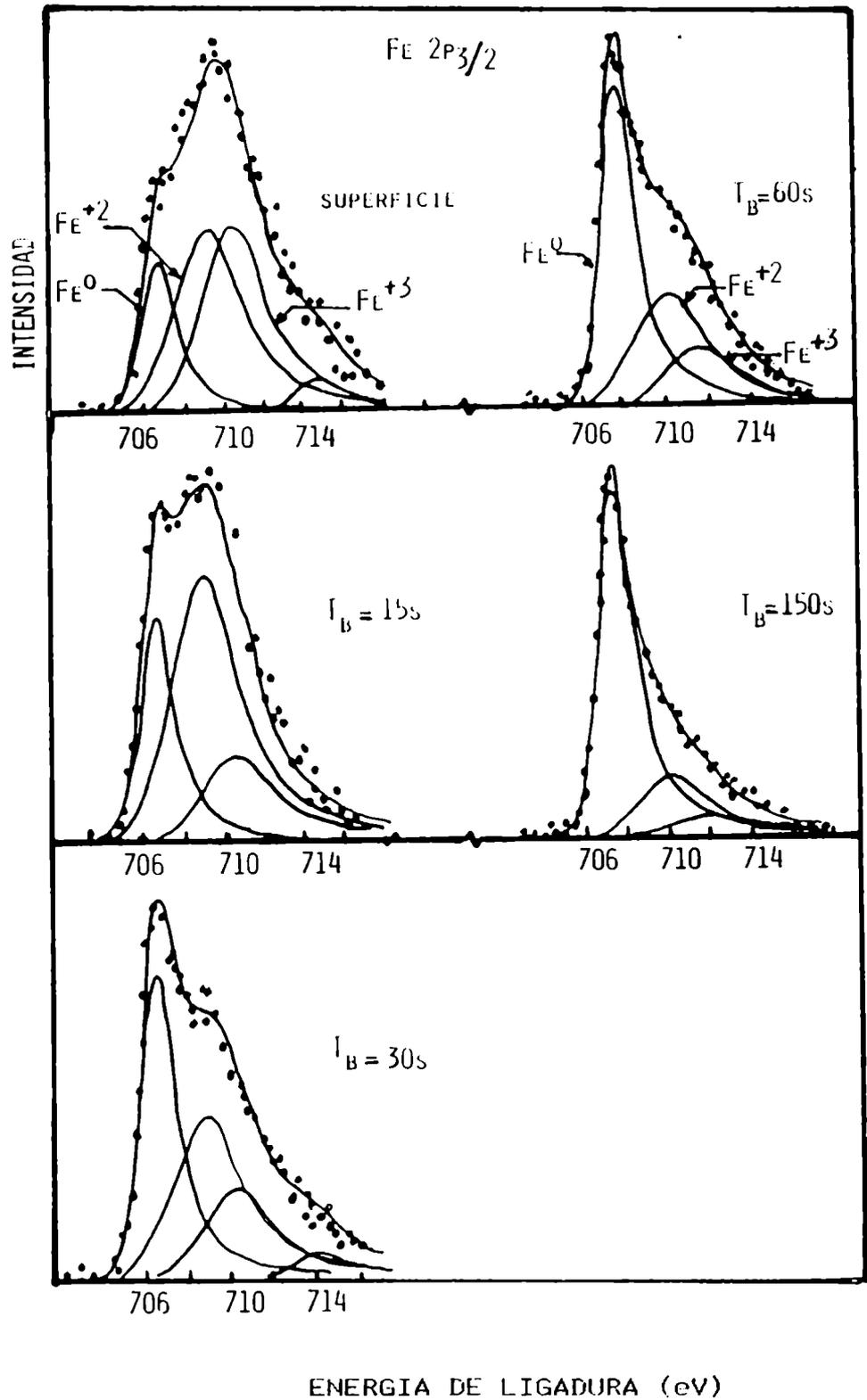


Figura 5: Deconvolución del espectro Fe 2p<sub>3/2</sub> en componentes Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>0</sup>, correspondiente a la película de óxido crecida por contacto con aire, a temperatura ambiente, de una probeta de acero inoxidable 18/10.

Tapping y col.<sup>(22)</sup> informaron que el espesor esperado de la película formada sobre este acero electropulido es de  $20 \pm 2 \text{ \AA}$ , medida por microanálisis nuclear obtuvieron  $25 \pm 2 \text{ \AA}$ . Leygraf y col.<sup>(23)</sup> informaron que esta película tiene un espesor de aproximadamente 20-30 Å.

Asami y col.<sup>(13)</sup> realizaron estudios sobre la composición de la película formada sobre aceros inoxidables AISI 304 y 316, para diferentes tratamientos superficiales: pulido mecánico por vía seca y húmeda, pulido químico en HF+HNO<sub>3</sub>, tratamiento en 10% HNO<sub>3</sub> - 1 hora a 60°C y pasivación química en 30% HNO<sub>3</sub> - 1 hora a 60°C. Encontraron que el espesor de la película no variaba en forma notoria con el tratamiento superficial o con el tipo de acero, aproximadamente 35-40 Å para los primeros tratamientos y levemente menor (35-33 Å) para el tratamiento con HNO<sub>3</sub>, coincidente con una mayor concentración de Cr en la película. La concentración de Cr aumentaba de la siguiente forma: pulido mecánico seco < pulido mecánico húmedo < tratamiento pasivante en HNO<sub>3</sub>. El sentido inverso es válido para la concentración de Fe. Se observó una deficiencia en el contenido de Ni en las películas, independiente del tratamiento. Hecho atribuible, posiblemente, a la mayor estabilidad química frente a la oxidación del Ni en comparación con el Fe y Cr. También encontraron que el espesor del film variaba con el tiempo de almacenamiento en la atmósfera de un desecador en forma similar para ambos aceros, produciéndose el mayor cambio en el primer día. Para el pulido mecánico por vía húmeda el espesor cambiaba de aproximadamente 35 Å a 42-43 Å el primer día y después de una semana era levemente superior a 43-44 Å. En cambio para el pulido por vía seca variaba de 35 a 40 Å en el primer día, y luego a 46 Å en una semana. Para el tratamiento de pasivación química (30% HNO<sub>3</sub>) la película tenía inicialmente un espesor de 35 Å, disminuía alrededor de 2 Å en el primer día manteniéndose luego aproximadamente constante.

Asami y col.<sup>(24)</sup>, Storp y Holm<sup>(25)</sup> mediante un análisis muy cuidadoso de la línea Fe 2p<sub>3/2</sub> observaron que el corrimiento entre el Fe<sup>met</sup> y Fe<sup>ox</sup>, en una película formada sobre acero inoxidable por contacto con el aire, era de aproximadamente 0,5 eV menor que el correspondiente a la película formada en aire sobre Fe puro. Este hecho fue interpretado como una mayor proporción de Fe<sup>+2</sup> en la capa de óxido crecida sobre acero. Este efecto sólo se producía cuando la capa de óxido era rica en Cr. Para un acero al Si (casi sin Cr) el corrimiento del pico del Fe era igual al observado para el óxido crecido sobre Fe puro. Esto lleva a inferir que el Cr juega una influencia decisiva en la oxidación del hierro.

Recientemente Brass y col.<sup>(26)</sup> investigaron el film superficial formado en aire seco, sobre aceros de baja aleación en Cr (1-2,8%) y Mo (0,15-0,36%), para lo cual emplearon distintas terminaciones superficiales (tal como pulido hasta pasta de diamante, erosión iónica, etc) y

diferentes tiempos de almacenamiento en aire o desecador. Los resultados mostraron que el espesor de las películas era de aproximadamente 25-65 Å. Para los distintos tratamientos empleados el film consistía de dos capas. La parte externa estaba enriquecida en O, H, C, P, S, confirmando la existencia de un oxohidróxido de Fe contaminado. La segunda capa, o sea lo que ellos llamaron propiamente el óxido, consistía de un óxido de Fe enriquecido en Cr y Mn, especialmente en la interfaz óxido/metal. No fue posible establecer si el componente principal era  $Fe_3O_4$  ó  $Fe_2O_3$ .

#### 8.2.4 CONCLUSIONES

La composición química y espesor de las películas pasivas o de las películas formadas en aire sobre superficies de aceros y aleaciones ferrosas sigue en discusión. Continuamente aparecen trabajos empleando distintas y nuevas técnicas, y/o cambiando la composición del sustrato y el tratamiento superficial.

El valor de espesor informado por los diversos autores, depende de la técnica de análisis empleada, en el caso de XPS de las  $\sigma$  y profundidad de escape utilizadas en los cálculos.

Debido a las variaciones encontradas por diversos autores, se ha empleado el pulido mecánico hasta pasta de diamante de 3  $\mu m$ , para todos los estudios realizados de crecimientos hidrotérmicos sobre acero inoxidable y Aleación Incoloy 800, a fin de estandarizar el estado superficial inicial.

Las mediciones realizadas en este trabajo indicaron, que antes del crecimiento hidrotérmico, las probetas están protegidas por una película de espesor promedio de aproximadamente 20 - 30 Å, consistente principalmente de óxidos de cromo y hierro. Los procedimientos de deconvolución no están estandarizados, de cualquier manera si se toma como base el procedimiento de Mc Intyre surge que la relación  $Fe^{+2}/(Fe^{+3}+Cr^{+3})$  en la superficie es de 0,15. Esta cantidad de  $Fe^{+2}$  obliga a considerar que una apreciable fracción de los iones trivalentes se encuentra en forma de una fase que no es de tipo espinela ni  $FeCr_2O_4$ , sino  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $\alpha-Cr_2O_3$ ,  $\alpha-FeOOH$ ,  $\alpha-CrOOH$  y/o soluciones sólidas de estas fases.

Esta composición está en acuerdo con el comportamiento electroquímico de las probetas preoxidadas en medios hidrotérmicos, cuando son sometidas a potenciales anódicos en medios con ácidos carboxílicos (EDTA)<sup>(27)</sup>.

### 8.3 OXIDOS CRECIDOS HIDROTERMICAMENTE EN ACEROS INOXIDABLES 18/10 Y ALEACION INCOLOY 800

#### 8.3.1 PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon probetas rectangulares de acero 1.4550 y Aleación Incoloy 800 grado nuclear, de origen comercial, de aproximadamente 20 x 10 x 1 mm . La composición figura en la Tabla I . El crecimiento de las películas de óxido se realizó en condiciones experimentales similares a las empleadas para las láminas de hierro puro y a la misma temperatura de 220±10 °C.

El tratamiento superficial de las muestras, previo a la oxidación, fue de pulido hasta pasta de diamante de 3 µm, como se ha descrito en un párrafo anterior.

Las películas de óxido fueron analizadas por MEB, XPS, difracción de electrones rasantes y espectroscopia Raman, empleando dos o más técnicas cuando fue posible.

#### 8.3.2 RESULTADOS Y DISCUSION

##### MORFOLOGIA

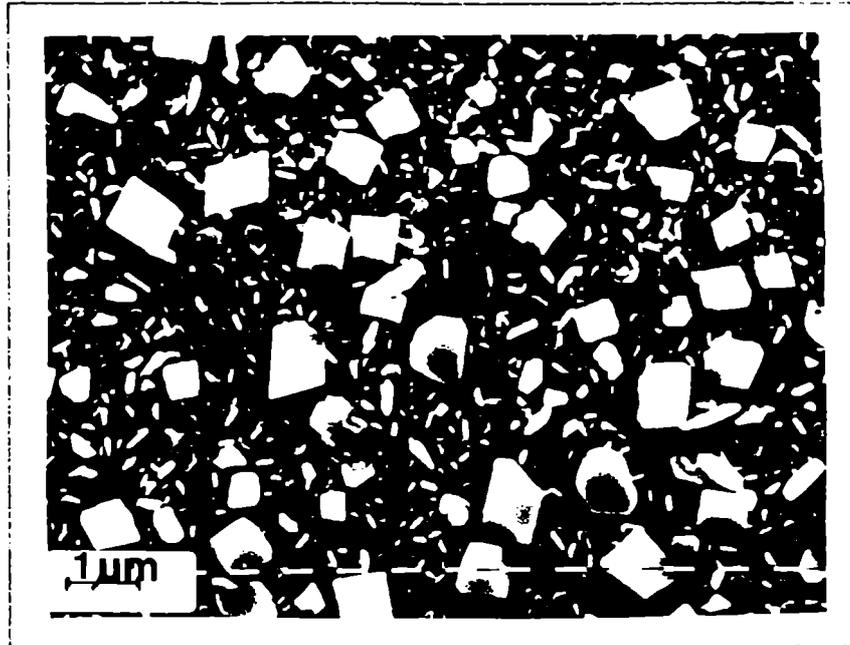
La superficie de las muestras se cubrió de cristalitas de tamaño y morfología variable para los distintos tiempos de crecimiento y aleación. Las Figuras 6-18 corresponden a la morfología superficial observada, para el acero 1.4550, al término de cada periodo de crecimiento.

Al cabo de 360 hs se puede observar que la superficie del acero inoxidable 18/10 está cubierta irregularmente por cristales de 0,5 a 3 µm , con áreas expuestas de una capa de óxido base entre los mismos. Este óxido base está formado por una capa compacta de cristalitas submicrónicas < 0,1 µm, Fig. 9. La densidad, y a veces la morfología, de los cristales de la capa externa varía en distintas zonas de la muestra, Figs 6 y 10.

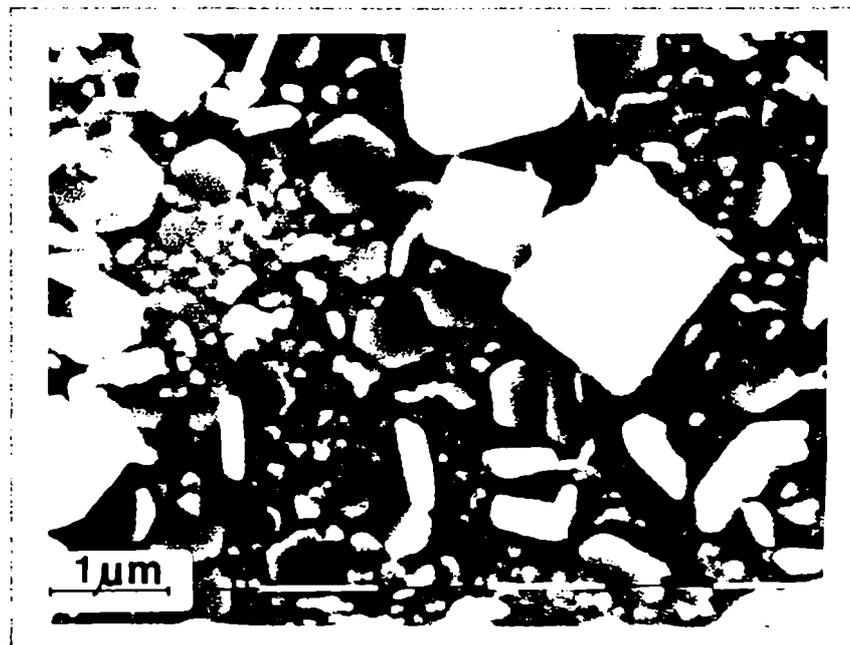
Al cabo de 770 hs, la superficie de los probetas presenta también cristales cubo-octaédricos de tamaño aproximado 0,5 a 3 µm , Figs 13, 14 y 16 dispuestos irregularmente sobre una capa de óxido base cuya morfología difiere sustancialmente de la encontrada para 360 hs de crecimiento, Figs 9, 15 y 18 . Esto indica que la película tiene por lo menos dos capas. La densidad de los cristales

cubo-octaedricos también varia en diferentes zonas de la muestra, Fig. 12. Las observaciones correspondientes al óxido crecido durante 1030 hs revelaron al menos tres capas sucesivas de óxido sobre el metal base.

Para la Aleación Incoloy 800 se observó, para todos los tiempos de crecimiento, una capa de óxido más delgada en comparación a la crecida sobre el acero 18/10 para el mismo tiempo de crecimiento. Para 360 hs sólo se observó un leve empañado de la superficie, conservando el brillo de pulido a espejo original. La presencia de microcristalitos fue revelada por MEB. Hasta 1250 hs de oxidación no se observaron los cristales cubo-octaédricos vistos sobre la superficie de acero 18/10. Las Figs 19 - 21 ejemplifican la morfología del óxido crecido durante 770 hs para esta Aleación. Para 1250 hs de crecimiento la morfología es similar, Figs 22 y 23, notándose un cubrimiento de cristales más denso que para 770 hs.



**Figura 6: morfología de la película crecida hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 durante 360 hs.**



**Figura 7: parte de la zona anterior con mayor aumento.**

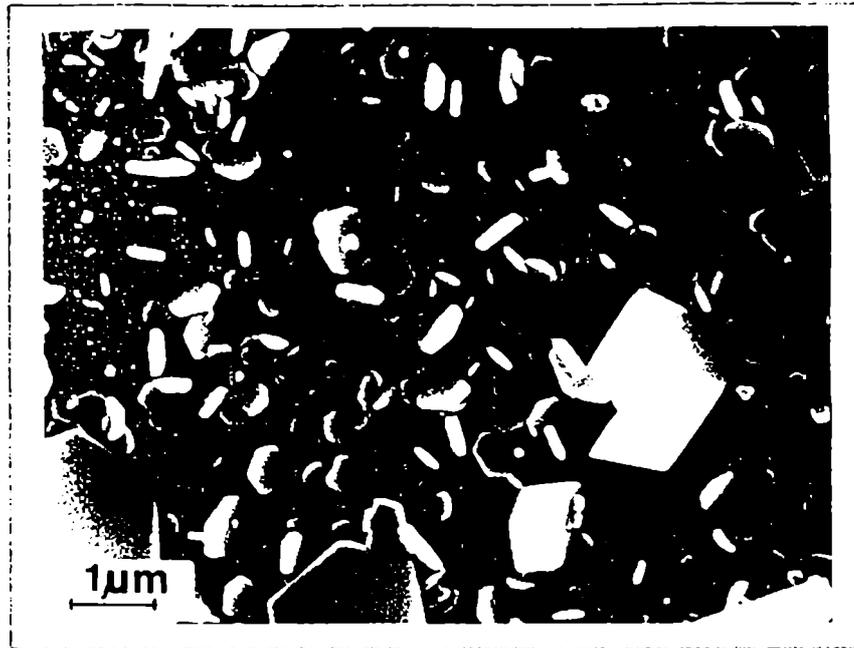


Figura 8: otra zona de la película crecida hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 durante 360 hs.

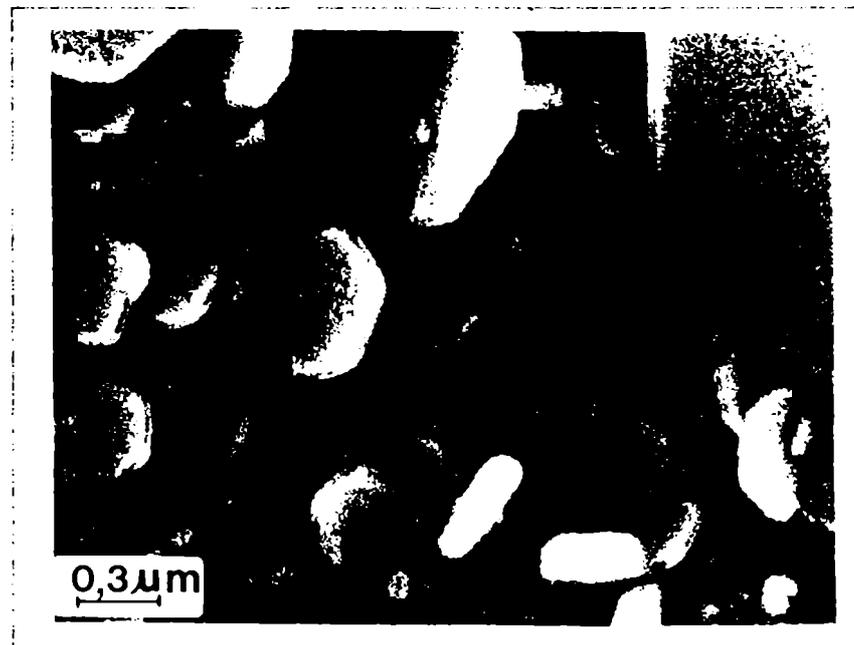


Figura 9: aumento en una zona de la figura anterior donde se observan claramente los microcristalitos de la capa interna.



**Figura 10:** zona de película crecida hidrotermicamente en acero 18/10 durante 360 hs donde se observa una distribución diferente de plateletas y cristales cubo-octaédricos.



**Figura 11:** aumento de la zona anterior donde se observa claramente la capa interna.

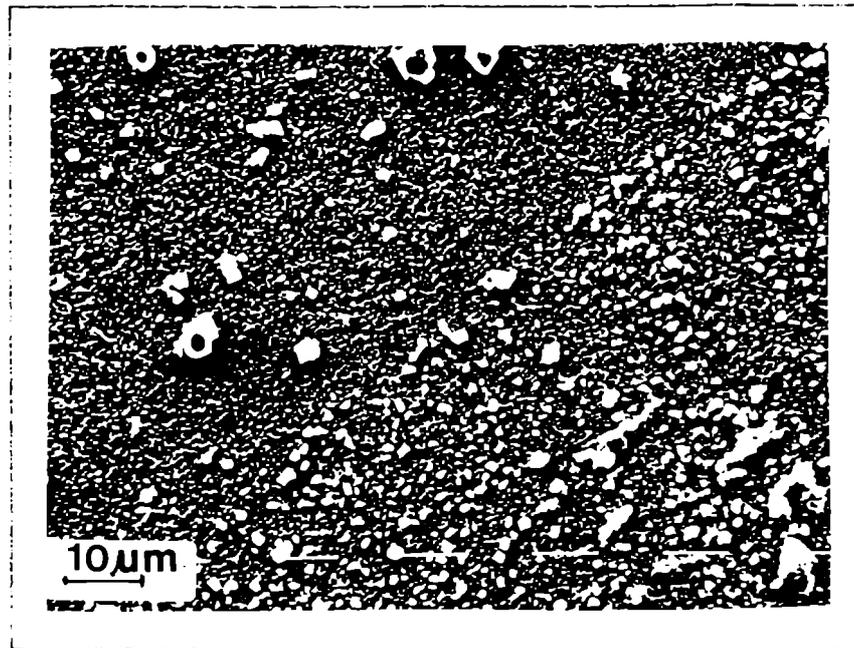


Figura 12: óxido crecido hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 durante 770 hs. Nótese la diferencia en la densidad de cristales cubo-octaédricos en ambas zonas.

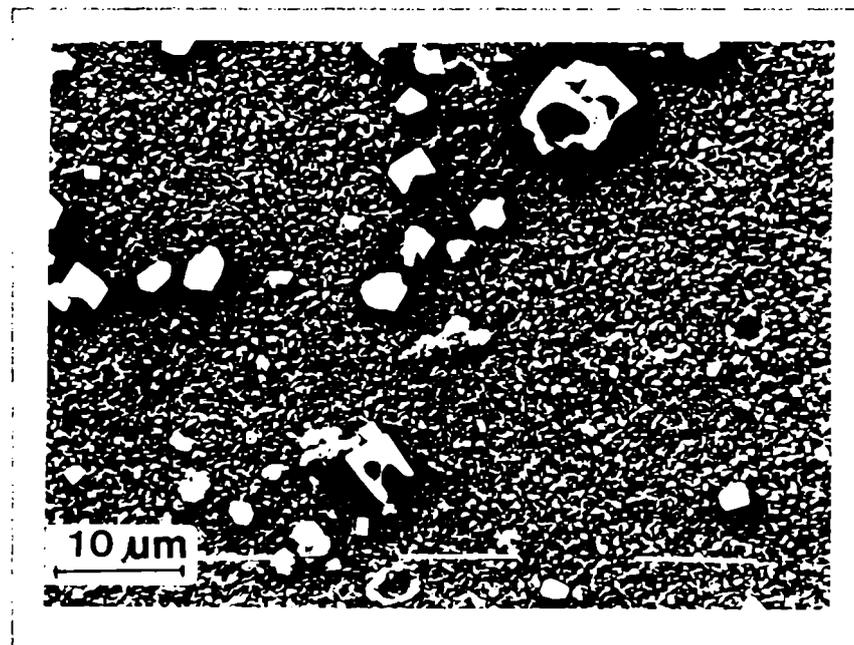


Figura 13: otra zona de la película de óxido de la figura anterior.

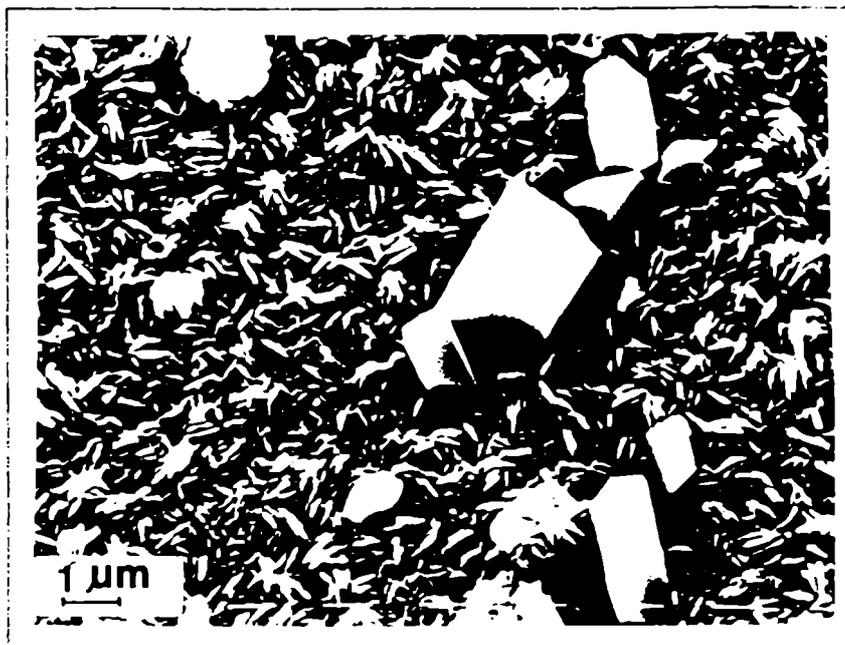


Figura 14: otra región de la película de óxido de la Figura 12 vista con mayor aumento,

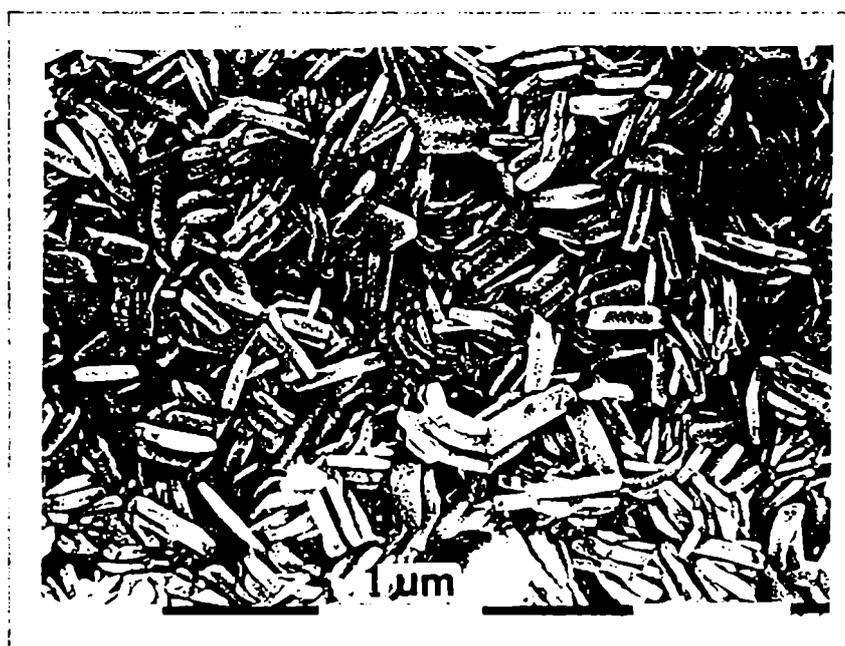


Figura 15: detalle de la capa de óxido entre los cristales cubo-octaédricos de las figuras anteriores.

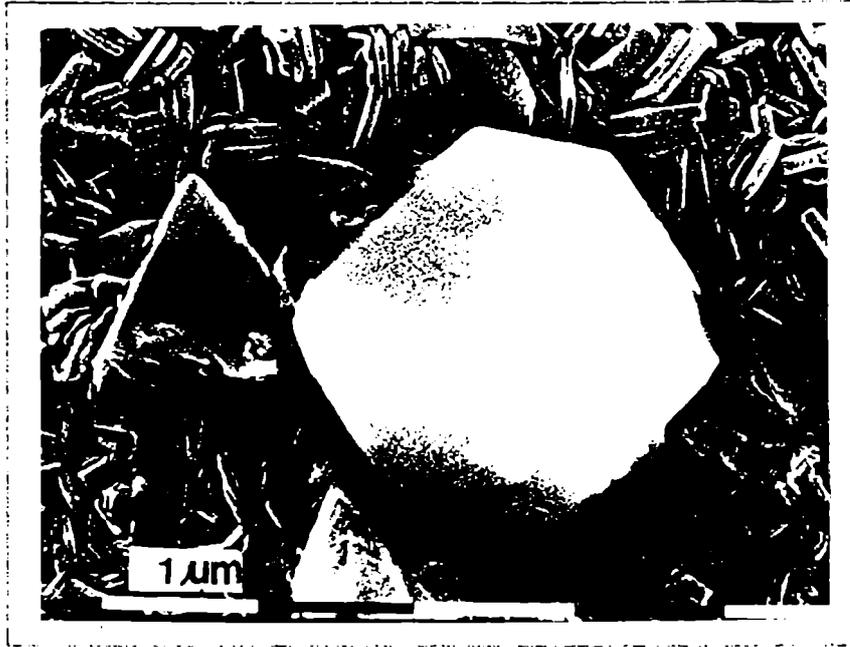


Figura 16: detalle de cristales cubo-octaédricos.

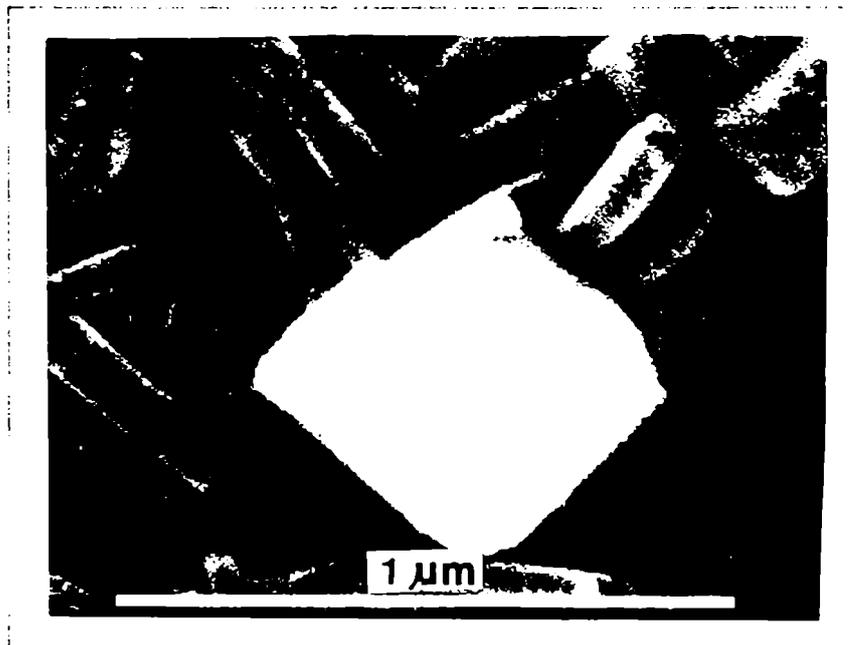


Figura 17: detalle de la película de óxido de la Figura 13 que muestra un cristal cubo-octaédrico de aproximadamente 0,5 μm.



Figura 18: detalle de la capa de óxido entre los cristales cubo-octaédricos.

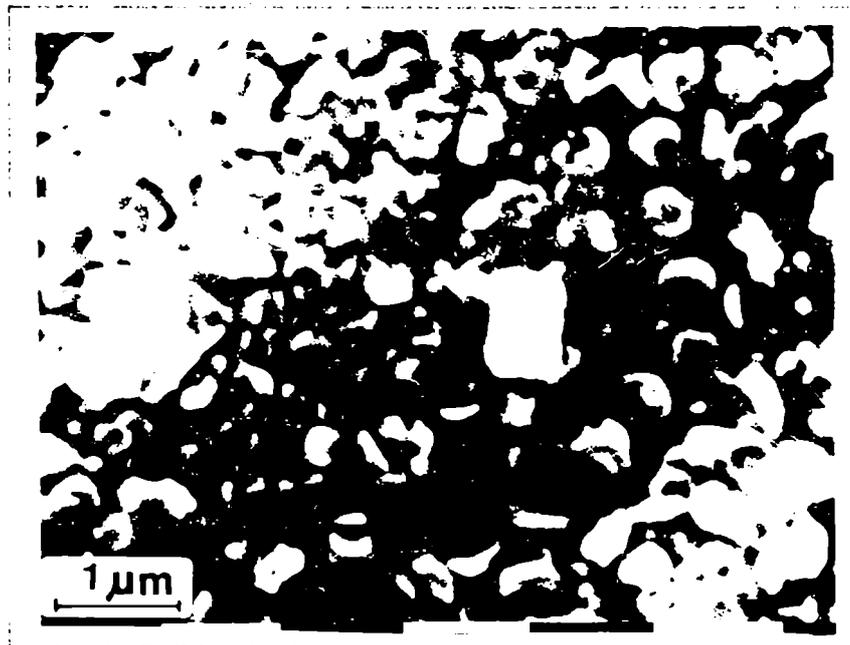


Figura 19: morfología de la película de óxido crecida hidrotérmicamente en Aleación 800 durante 770 hs.



Figura 20: otra zona de la película de óxido de la la figura anterior con mayor aumento.



Figura 21: otra región de la película de óxido de la Figura 19 con mayor aumento.

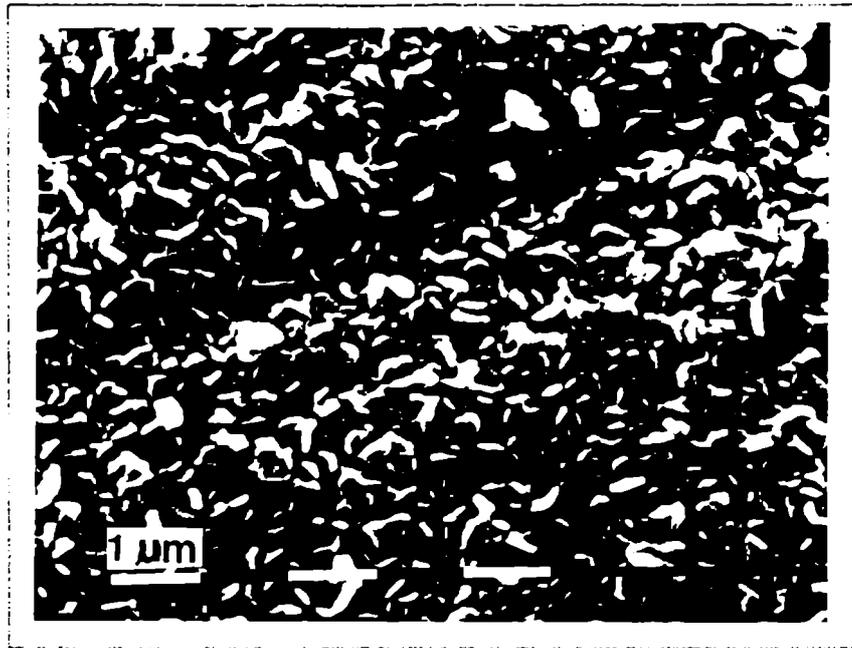


Figura 22: morfología de la película de óxido crecida hidrotérmicamente en Aleación 800 durante 1250 hs.

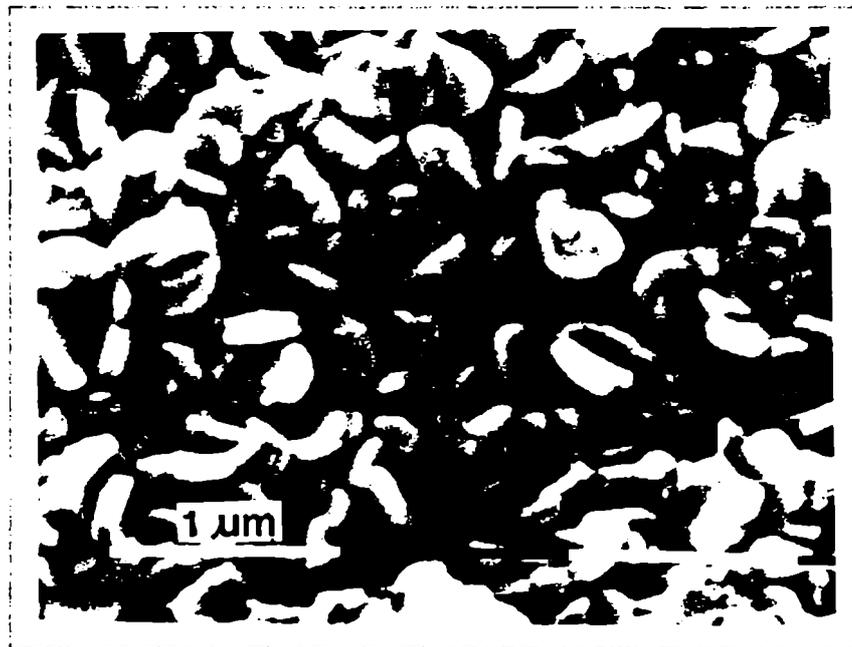


Figura 23: zona anterior vista con mayor aumento.

PELICULA CRECIDA DURANTE 360 HS

ANALISIS XPS

La Fig. 24 muestra la evolución de los espectros correspondientes al Fe, Cr, Ni 2p para diferentes  $t_b$ . Las capas fueron removidas en forma progresiva por erosión con iones de Ar (6-8 keV-10 $\mu$ A).

En la Fig. 25 se ilustra el corrimiento producido en el pico Fe 2p entre el análisis de superficie y  $t_b = 5$  min. El análisis correspondiente a la interfaz óxido/solución reveló la presencia de Fe<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup> y Ni<sup>+2</sup>.

La interpretación del espectro O 1s conjuntamente con los corrimientos medidos para los picos 2p del Fe, Cr y Ni son consistentes con la presencia de óxidos hidratados de Fe, Cr y Ni, en los dos primeros casos atribuibles a Cr(OH)<sub>3</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>. No se descarta la contribución de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que las líneas 2p de estas especies tienen un corrimiento químico relativo a los hidróxidos u oxohidróxidos de sólo algunas décimas de eV (28). La pequeña proporción de Ni en superficie (< 4% at.) puede ser adjudicada a Ni(OH)<sub>2</sub> y/o Ni(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ya que los corrimientos para estas especies son esencialmente idénticos y su resolución es muy dificultosa. En la literatura se informan corrimientos entre el Ni<sup>ox</sup> y Ni<sup>o</sup> de aproximadamente 2,9-3,1 eV en muestras estándar de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> (29) y NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (30), mientras que para el NiO el corrimiento es de sólo 1,0 eV (31) ó 1,5-1,8 eV (29,30).

En medios acuosos a alta temperatura es factible el intercambio iónico entre las superficies de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y otros iones tales como Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> (lo que lleva a la formación de espinelas mixtas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (16,32,33). Este hecho, conjuntamente con la mayor estabilidad termodinámica de la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respecto del NiO, en presencia de hidrógeno disuelto, reportada por Rummery y Mc Donald (32,33) a la temperatura empleada en este trabajo hace factible que la señal del Ni 2p sea debido tanto a Ni(OH)<sub>2</sub> como a Ni(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La deshidratación producida por la erosión iónica de hidróxidos de Cr, Ni (36) y Fe (19,37), así como la reducción parcial de Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup> (19,37,38) y Ni<sup>+2</sup> a Ni<sup>o</sup> (29,30) no permiten determinar la forma química precisa de las especies de óxido en la película a través de su espesor. No obstante se pudo observar la existencia de especies hidratadas hasta una

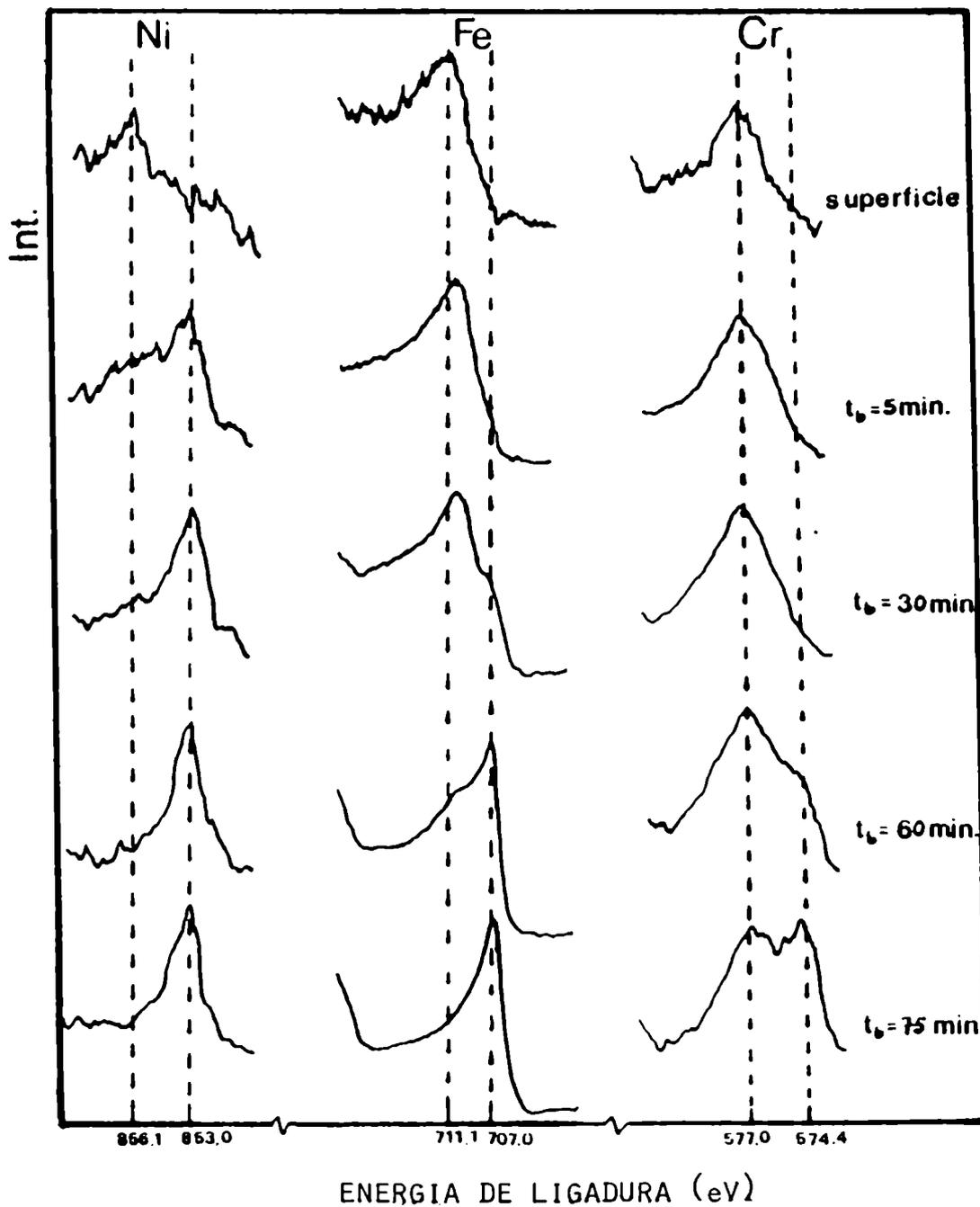


Figura 24: Espectros Ni, Fe y Cr 2p<sub>3/2</sub> de la película crecida hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 durante 360 hs.

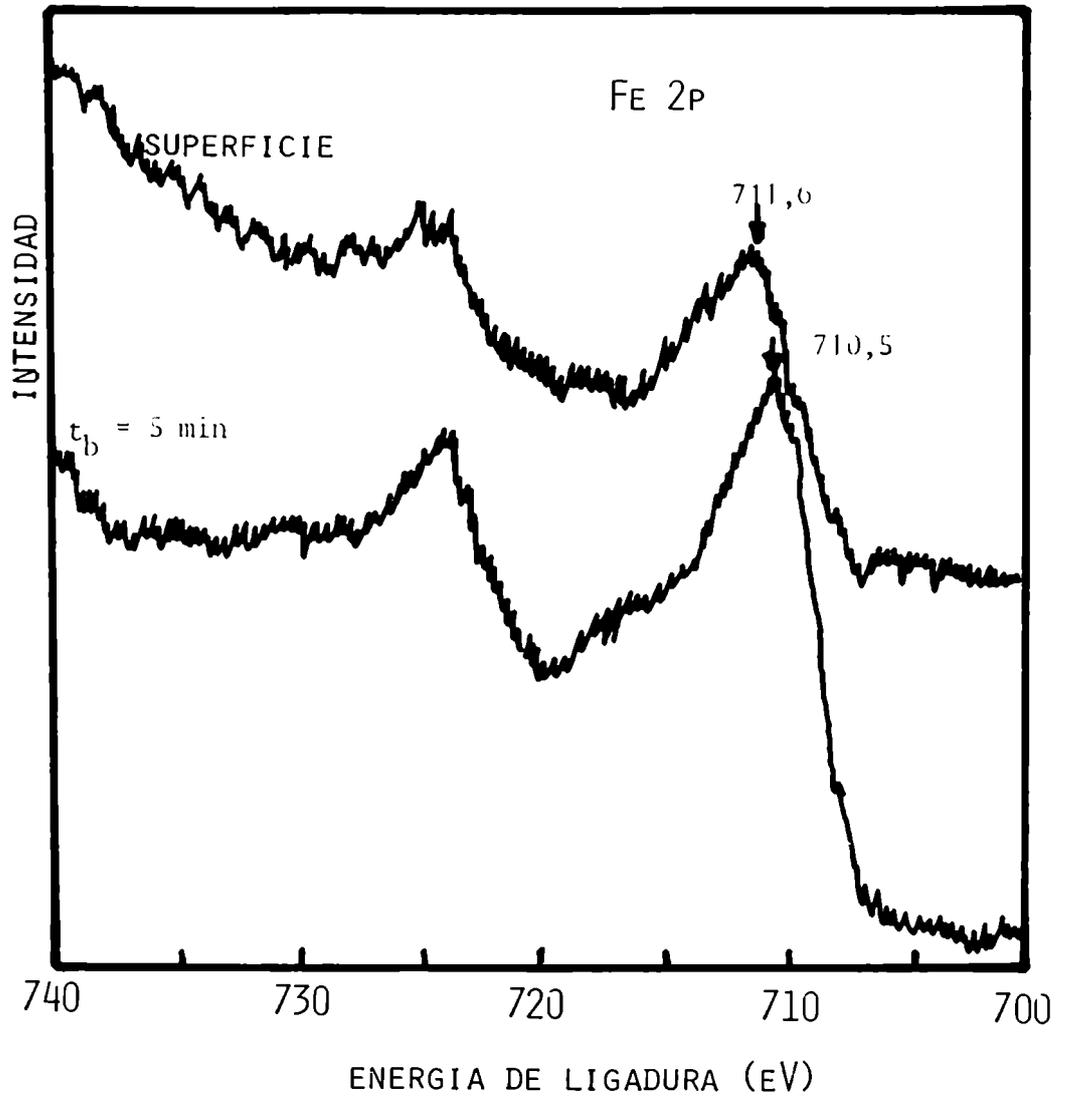


Figura 25: Espectros Fe 2p de la película crecida hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 durante 360 hs.

cierta profundidad, así como la coexistencia de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{\circ}$  a través de la película. La concentración relativa de Ni respecto de los otros elementos es pequeña, inferior al 4% at., y se mantiene esencialmente constante a través del espesor de la película.

El Cr en estado oxidado subsiste a mayor profundidad que el Fe en estado oxidado, lo que indicaría la presencia de una capa de óxido de Cr en contacto con el metal base. Esta capa se forma posiblemente por disolución preferencial de Cr y precipitación del mismo en el fondo de los microporos presentes en la película, como consecuencia de la menor solubilidad de este elemento en medio reductor.

La presencia de  $\text{Ni}^{\circ}$  en estas capas de óxido no sólo es atribuible a la reducción inducida por el bombardeo iónico sino que es explicada a través de los cálculos de estabilidad termodinámica del  $\text{Ni}^{\circ}$  en presencia de hidrógeno disuelto en el medio (34,35). Otros autores (38) informaron la presencia de  $\text{Ni}^{\circ}$  en películas crecidas sobre acero en medios acuosos a alta temperatura.

Debe notarse que como la superficie está cubierta de cristales relativamente grandes esparcidos sobre la misma, Figs 6 - 8, el bombardeo iónico afectará tanto a estos cristales como a la capa entre ellos y el análisis progresivo será de un promedio. En la Fig. 26 se puede observar el efecto de "sombra" que proyectan estos cristales sobre el óxido base, debido al ángulo de incidencia entre el haz iónico y la superficie de la muestra.

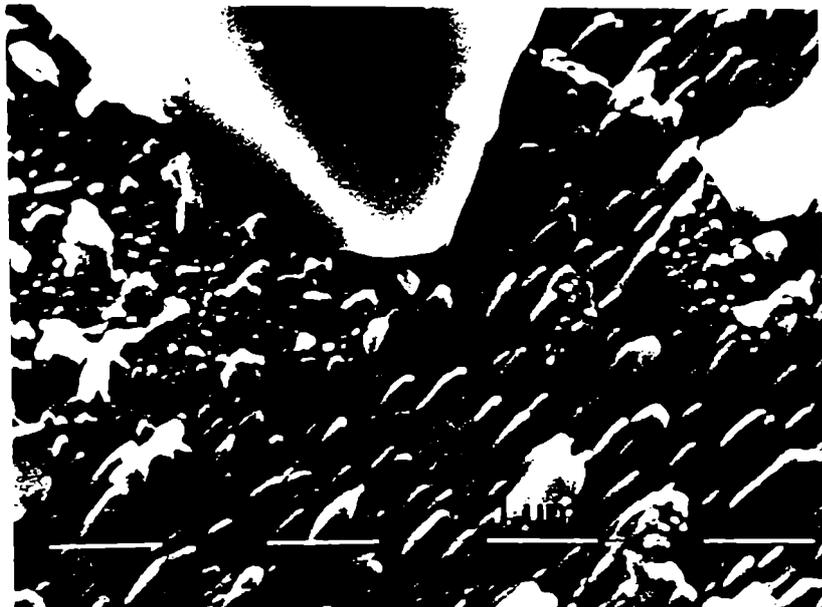


Figura 26: Aspecto de la superficie de la película crecida 360 hs luego de la erosión iónica de 75 min.

Después de 75 min de bombardeo iónico, Fig. 24 , los espectros del Fe y Cr muestran las componentes características del estado metálico, indicando que se ha alcanzado el metal por lo menos en ciertas partes de la superficie. Sin embargo, el pico 0 1s es bien nítido aunque de intensidad reducida, el pico del Cr<sup>ox</sup> tiene una intensidad similar al del Cr<sup>o</sup> y en la misma posición observada para las capas más externas. La observación por MEB confirmó la existencia de óxido, aún después de este t<sub>b</sub>, Fig. 26. La concentración relativa de oxígeno para este t<sub>b</sub> fue de aproximadamente 15 %at. Para tiempos de bombardeo prolongados la presencia de óxido residual, según sugieren algunos autores, puede ser debida a la redeposición del mismo en la superficie de la muestra.

La Fig. 27 muestra la deconvolución obtenida para el 0 1s y la Tabla IV lista la proporción relativa de las componentes del 0 1s hasta t<sub>b</sub> = 20 min.

t <sub>b</sub> (min)	O-M	O-H	H <sub>2</sub> O
superficie	0,44	0,29	0,27
5	0,49	0,36	0,15
10	0,47	0,38	0,15
15	0,50	0,42	0,08
20	0,51	0,43	0,05

Tabla IV

La componente de H<sub>2</sub>O físicamente adsorbida disminuye con el t<sub>b</sub>, pero es de notar una componente importante de O-H hasta el t<sub>b</sub> analizado. Esto no invalidaría que en el seno del óxido esté presente una estructura de tipo espinela, pues Kudo y col<sup>(37)</sup> han mostrado que tanto los protones o el H<sub>2</sub>O pueden estar alojados en esta red.

La deconvolución obtenida del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> para la superficie y para t<sub>b</sub> = 5 min, empleando los parámetros de McIntyre y col<sup>(19)</sup>, indicó la presencia sólo de Fe<sup>+3</sup> en las capas más externas. A medida que aumenta t<sub>b</sub>, se manifiesta la contribución del Fe<sup>+2</sup> y el aumento de intensidad del mismo.

#### ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

La Fig. 28 muestra el diagrama de difracción de electrones por reflexión obtenido para estas películas y la Tabla V lista los espaciados medidos.

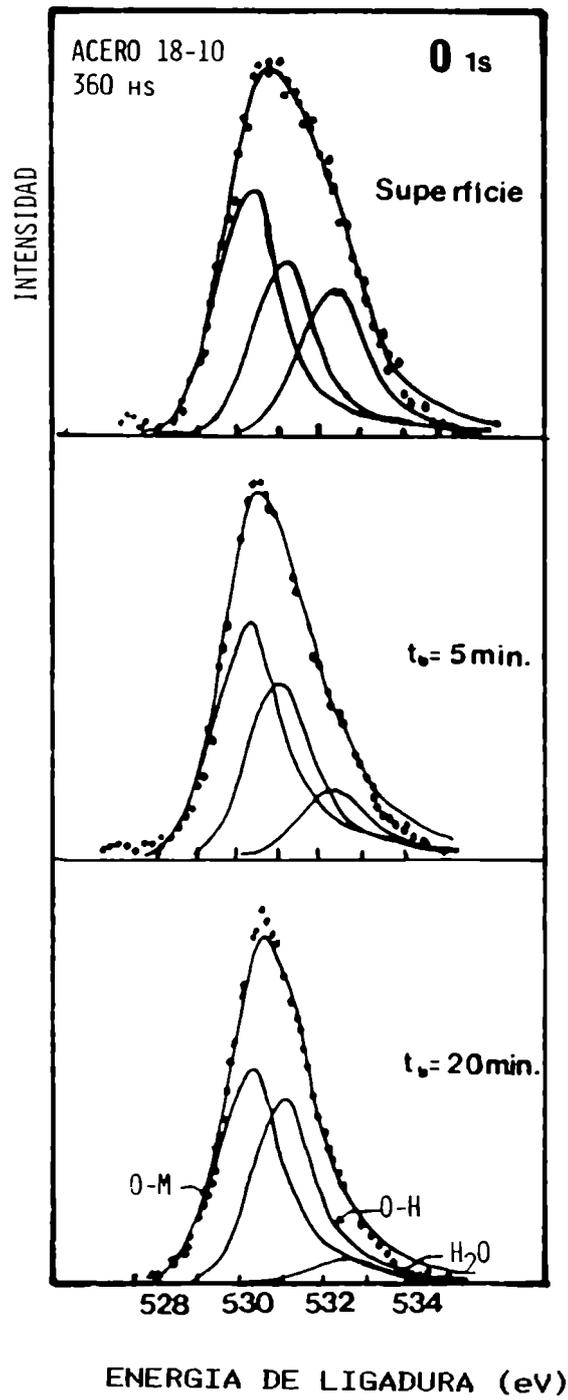


Figura 27: Variación de las componentes del O 1s para diferentes tiempos de erosión.

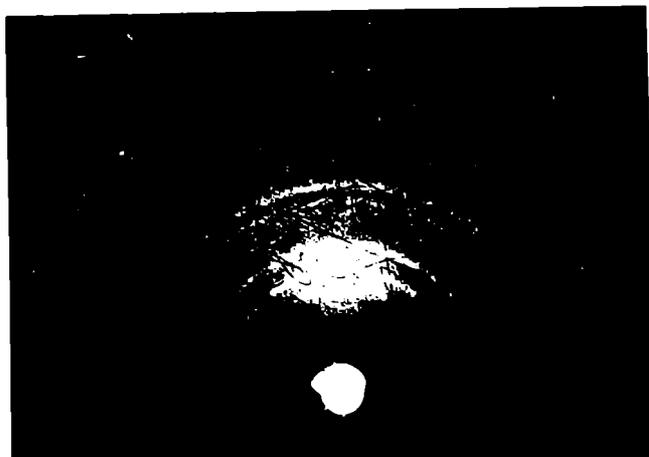


Figura 28 : diagrama de difracción de electrones de la película crecida durante 360 hs.

d (Å) Int.rel.

3,16	d*
2,58	f
2,10	m
1,75	d
1,62	d
1,50	m
1,26	d
1,05	m
0,98	d
0,88	d

Tabla V: f fuerte  
m media  
d débil

\* El JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) informa que la línea  $d = 3,16 \text{ \AA}$  aproximadamente se halla presente tanto en estructuras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hidratado como de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hidratado.

Los valores de  $d$  obtenidos son consistentes con la presencia de una estructura tipo espinela. No obstante, se debe recordar que hay valores de  $d$  muy cercanos a éstos en la estructura de tipo corindón. Ya que no se puede tener en cuenta la intensidad de las líneas (ver discusión capítulos 4 y 7), conjuntamente con el error de medición en los radios de los semianillos, no se puede descartar que también haya algo de estructuras tipo corindón. Los espaciados reticulares de los óxidos tipo espinela tales como  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,348 \text{ \AA}$  - ASTM cd 10-325),  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,316 \text{ \AA}$  - ASTM cd 23-1271),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,339 \text{ \AA}$  - ASTM cd 23-1119),  $\text{Ni}_{0,53}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,367 \text{ \AA}$  - ASTM cd 23-1119),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,396 \text{ \AA}$  - ASTM cd 11-614 y 19-629) son muy similares y no es posible en forma práctica determinar la presencia particular de cada uno de estos óxidos, aún para medidas muy precisas de líneas obtenidas por medio de difracción de electrones por transmisión. Todas ellas tienen las líneas más intensas en posiciones prácticamente idénticas. Esto mismo es válido para las estructuras de tipo corindón  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $a_0 = 5,4228 \text{ \AA}$  - ASTM cd 13-534 y 6-0502) y  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  ( $a_0 = 5,387 \text{ \AA}$  - ASTM cd 2-1357).

Francis y col.<sup>(40)</sup> examinaron las películas de óxido formadas, en agua pura a  $300^\circ\text{C}$ , durante 150 y 750 hs sobre acero inoxidable 18/8. Las películas fueron separadas del sustrato por ataque químico con  $\text{I}_2$ -metanol y fueron analizadas posteriormente por difracción de electrones y de rayos X. Identificaron la capa externa como  $\alpha\text{-FeOOH}$  y la capa interna como óxidos de tipo espinela. Maekaya y col.<sup>(41)</sup> observaron que la superficie de este material se cubría por un óxido tipo espinela cuando el período de exposición en agua a alta temperatura era prolongado. Nakayama y Oshida<sup>(42)</sup> también estudiaron las películas formadas sobre estos aceros en agua deionizada, con 8 ppm iniciales de  $\text{O}_2$  a  $300^\circ\text{C}$ , crecidas durante 1 y 24 hs. Las películas fueron separadas del material base por ataque químico con  $\text{Br}_2$ -metanol y analizadas posteriormente por difracción de electrones por transmisión. El óxido crecido durante 1 h, consistía fundamentalmente de una estructura tipo corindón atribuible a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y/o  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ . En cambio, para la película crecida 24 hs, las líneas más intensas correspondían a una estructura de tipo espinela, tornándose muy débiles los correspondientes a la estructura corindón. Mediante análisis de rayos X también encontraron Ni. Estos resultados llevan a inferir que con mayor tiempo de crecimiento se habían formado estructuras tipo espinela correspondientes a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y/o  $\text{NiO}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ , por reacción del  $\text{NiO}$  con  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  ó  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Mediante experimentos similares realizados con un acero ferrítico (18% en Cr, sin Ni) encontraron que el óxido formado tenía estructura corindón tanto para 1 h como para 24 hs de oxidación. Esto los llevó a postular que la presencia de Ni conduce a un proceso de espinelización por reacción sólida del  $\text{NiO}$  con el otro óxido.

Conclusiones: Los resultados obtenidos mediante XPS, conjuntamente con los de difracción de electrones rasantes (pese a la profundidad de análisis y las limitaciones de esta última), para la película crecida durante 360 hs, sugieren la presencia de óxidos hidratados u oxohidróxidos en la interfaz óxido/solución, así como la presencia de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y/o  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Avanzando hacia la interfaz óxido/metal es factible la presencia de especies como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una capa más rica en Cr en la interfaz óxido/metal.

### PELICULA CRECIDA DURANTE 770 HS

#### ANALISIS XPS

El análisis XPS de estas películas, realizadas hasta una profundidad considerable ( $t_b = 210$  min) reveló una situación totalmente diferente a la película de óxido crecida en las mismas condiciones durante 360 hs. Además de los elementos de contaminación comúnmente encontrados como el C, sólo se encontró Fe y O hasta un  $t_b = 40-45$  min aproximadamente, asignable a una capa de óxido crecido y/o depositada sobre la anterior vista para 360 hs.

La Fig. 29 muestra la concentración de Fe, Cr, Ni, O y C hasta  $t_b = 210$  min.. En la Figura 30 se graficó, a efectos de comparación, el perfil de concentración obtenido para el mismo acero oxidado durante 410 hs.

La Fig. 31 muestra los espectros registrados para el Fe, Cr y Ni 2p de la superficie de esta película en la interfaz óxido/solución y la evolución de los mismos hasta un tiempo de erosión considerable. Para  $t_b = 25$  min. aproximadamente comienza a notarse el pico correspondiente a  $\text{Fe}^0$ .

La deconvolución del pico O 1s presentó una componente importante de O-H hasta  $t_b$  prolongados, similar a los espectros O 1s obtenidos para películas crecidas durante menor tiempo. El análisis del espectro Fe 2p, conjuntamente con la presencia importante de grupos O-H, sugieren que la capa externa formada y/o depositada es debida a una mezcla de oxohidróxidos de Fe y/u óxido férrico hidratado.

Análisis realizados por EDAX (Energy Dispersive Analysis of X Rays) mostraron que los cristales cubo-octaédricos de la Fig. 16 están enriquecidos en Fe, Fig. 32. Se observan señales débiles de Cr, originadas posiblemente por el sustrato.

PERFIL DE CONCENTRACION DE  
OXIDO CRECIDO 410 HS

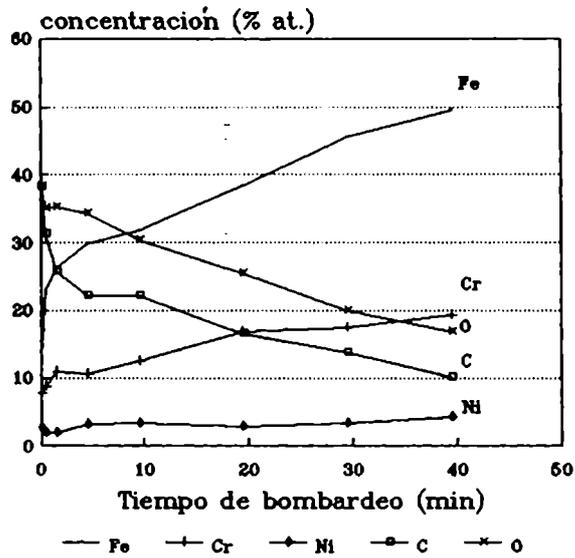


Figura 29: perfil de concentración de la película de óxido crecida hidrotérmicamente 410 hs en acero inoxidable 18/10.

PERFIL DE CONCENTRACION DE  
OXIDO CRECIDO 770 HS

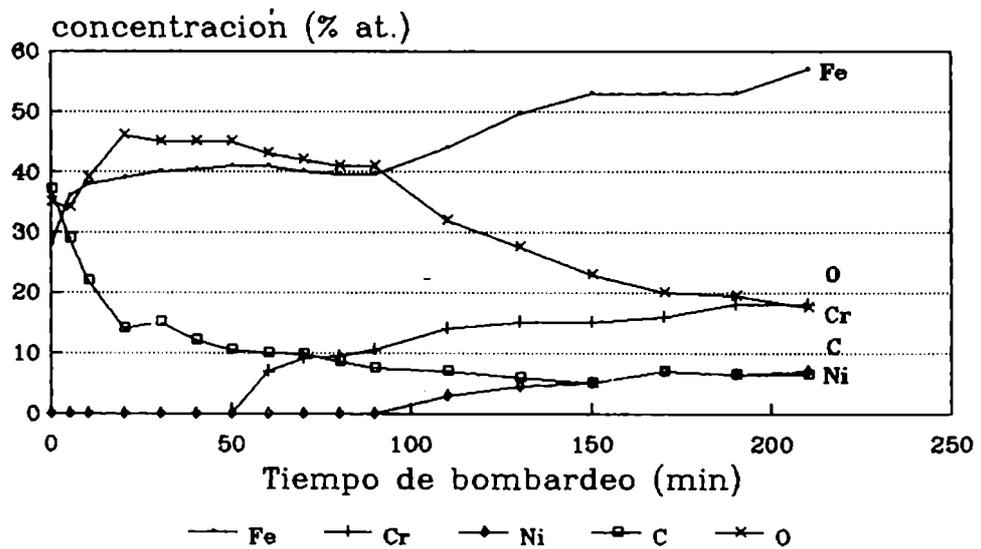


Figura 30: perfil de concentración de la película de óxido crecida hidrotérmicamente 770 hs en acero inoxidable 18/10.

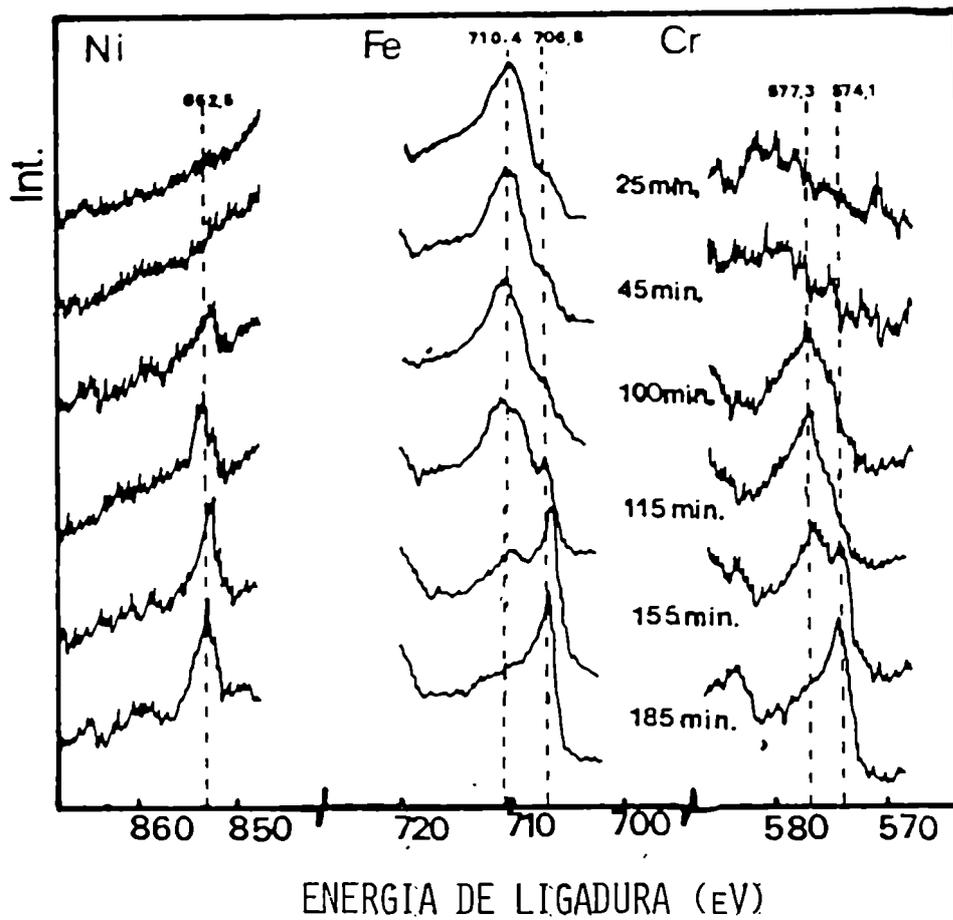
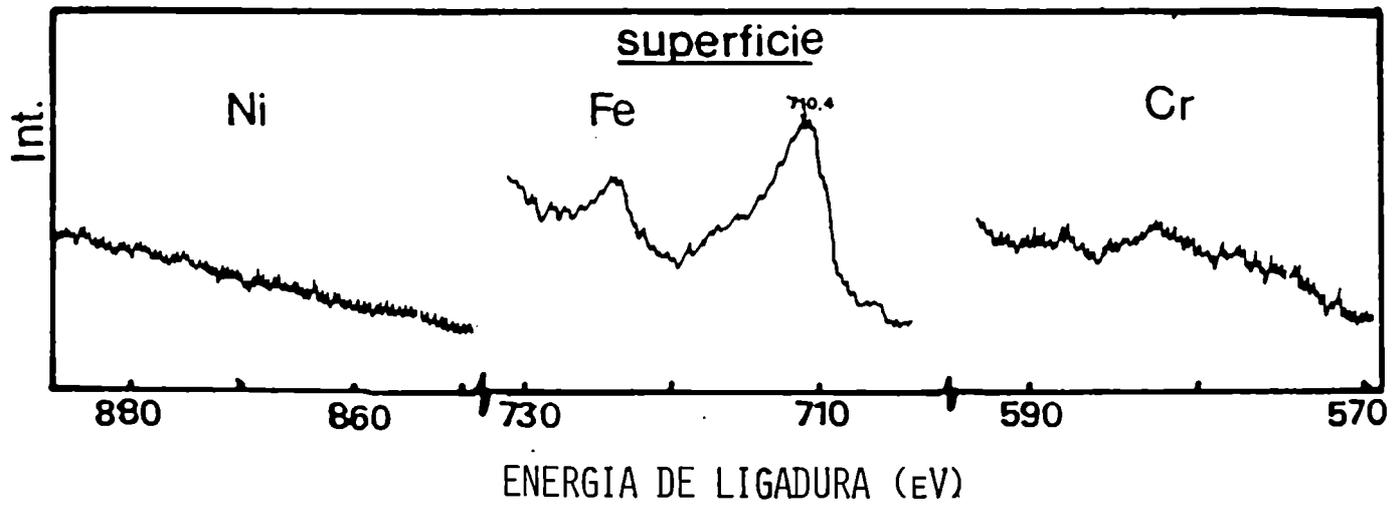
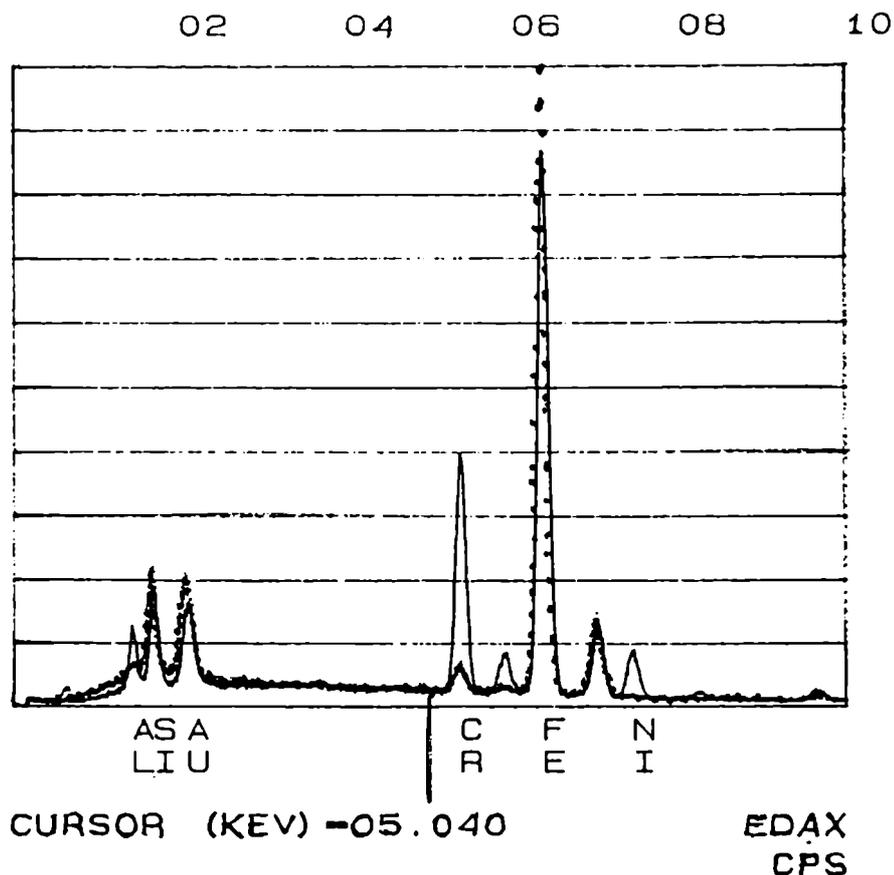


Figura 31: Espectros Ni, Fe y Cr 2p de la película crecida hidrotérmicamente en acero inoxidable 18/10 durante 770 hs.



\*\*\* cristal cubo-      -- óxido entre los cris-  
 octaédrico      tales

Figura 32: espectro EDAX de un cristal cubo-  
 octaédrico y del óxido entre los mismos.

En muestras heterogéneas, la velocidad de remoción para los distintos elementos u óxidos es diferente, por lo cual los resultados para igualdad de tiempo de bombardeo no son directamente comparables. La reproducibilidad en la velocidad de remoción del óxido está gobernada por la rugosidad de la superficie y, especialmente (43), por el tamaño y distribución de las partículas de óxido, muchas de las cuales son considerablemente más grandes que la profundidad media de la película de óxido. La contribución al óxido de tales partículas va a estar disminuida por el material barrido y redepositado de aquellas partes de la superficie que no tienen estas partículas. En este sentido, estos perfiles representan una profundidad media del óxido y la comparación sería válida para muestras con rugosidad y distribución de partículas similares. No obstante, con el fin de tener una comparación cualitativa de estos perfiles y espesor relativo de las películas, se puede realizar a través de la disminución de la concentración de oxígeno.

La Fig. 33 muestra los perfiles de concentración de oxígeno, obtenidos en las mismas condiciones experimentales del espectrómetro, velocidad de barrido, etc, para dos óxidos crecidos en las mismas condiciones hidrotérmicas pero durante diferentes periodos de tiempo. Se puede inducir que el espesor promedio para 770 hs es bastante mayor que para 410 hs. Esto concuerda con las observaciones de microscopía electrónica de barrido. A efectos de comparación se graficó también la concentración relativa de oxígeno de la película formada por el contacto con aire, a temperatura ambiente, de una probeta del mismo acero pulido hasta pasta de diamante. El espesor de la misma se estima alrededor de 30-40 Å aproximadamente.

Es importante recalcar que los experimentos de crecimiento de óxidos en medios acuosos son difíciles de reproducir, aún con la misma terminación superficial, etc, y especialmente a altas temperaturas. En todos los perfiles de concentración, se han unido los puntos por líneas, como si cada uno de ellos tuviera un error pequeño, lo cual no es así y sólo se hace para mostrar una tendencia.

ANALISIS POR DIFRACCION DE ELECTRONES PARA PELICULAS CRECIDAS DURANTE 190 HS, 410 HS, 1250 HS Y 1970 HS SOBRE ACERO 18/10.

Las Tablas VI y VII muestran los valores medidos para los espaciados reticulares de la parte externa de las películas crecidas sobre el acero inoxidable 18/10 durante 190, 410, 1250 y 1970 hs en el mismo medio hidrotérmico antes mencionado.

<u>190 hs</u>		<u>410 hs</u>	
d (Å)	I rel.	d (Å)	I rel.
4,90	d	2,69	d
2,96	m	2,58	f
2,64	d	2,23	m
2,51	f	1,82	d
2,02	m	1,60	f
1,70	m	1,55	f
1,58	m	1,38	m
1,52	d	1,30	d
1,46	m	1,20	d
1,32	d	1,08	m
1,25	d	1,00	d
0,98	d	0,92	d

Tabla VI



<u>1250 hs</u>		<u>1970 hs</u>	
d (Å)	I rel	d (Å)	I rel.
2,90	f	4,84	d
2,58	f	2,64	m
2,25	m	2,52	f
1,82	m	2,12	m
1,56	f	1,94	m
1,37	m	1,55	f
1,31	m	1,31	m
1,18	d	1,25	m
1,02	d	1,17	d
		1,01	d
		0,96	d

Tabla VII: f fuerte  
m media  
d débil

Los espaciados medidos son consistentes con estructuras de tipo espinela; igual que antes existe la posibilidad de que coexistan cantidades menores de otras estructuras, debido al error involucrado en la medición de los espaciados y a la similitud de algunos de ellos, como ya se ha discutido en otro capítulo.

#### ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LAS PELÍCULAS CRECIDAS DURANTE 770 Y 1250 HS.

Las películas crecidas durante 770 y 1250 hs fueron analizadas por espectroscopia Raman. Los resultados se muestran en la Fig. 34, que incluye el espectro del óxido crecido sobre hierro, ya discutido en el capítulo anterior.

Las estructuras de tipo espinela presentan típicamente una banda intensa de corrimiento Raman en aproximadamente 670-680  $\text{cm}^{-1}$ . Por ejemplo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (675-676  $\text{cm}^{-1}$ ) (44-46);  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (650-670  $\text{cm}^{-1}$ ) (45,44);  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  (675  $\text{cm}^{-1}$ ) (44);  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (aproximadamente 680  $\text{cm}^{-1}$ ) (47). La magnetita también presenta una línea de menor intensidad en aproximadamente 550-560  $\text{cm}^{-1}$  (44-46), como lo ilustra la Fig. 34 para la película de óxido crecida sobre hierro puro.

El espectro correspondiente a la película crecida sobre acero inoxidable presenta una banda Raman ancha y asimétrica centrada alrededor de 690  $\text{cm}^{-1}$ , que se ensancha aún más hacia la zona de 560  $\text{cm}^{-1}$  con el aumento de tiempo de crecimiento de la película. Comparativamente con el espectro

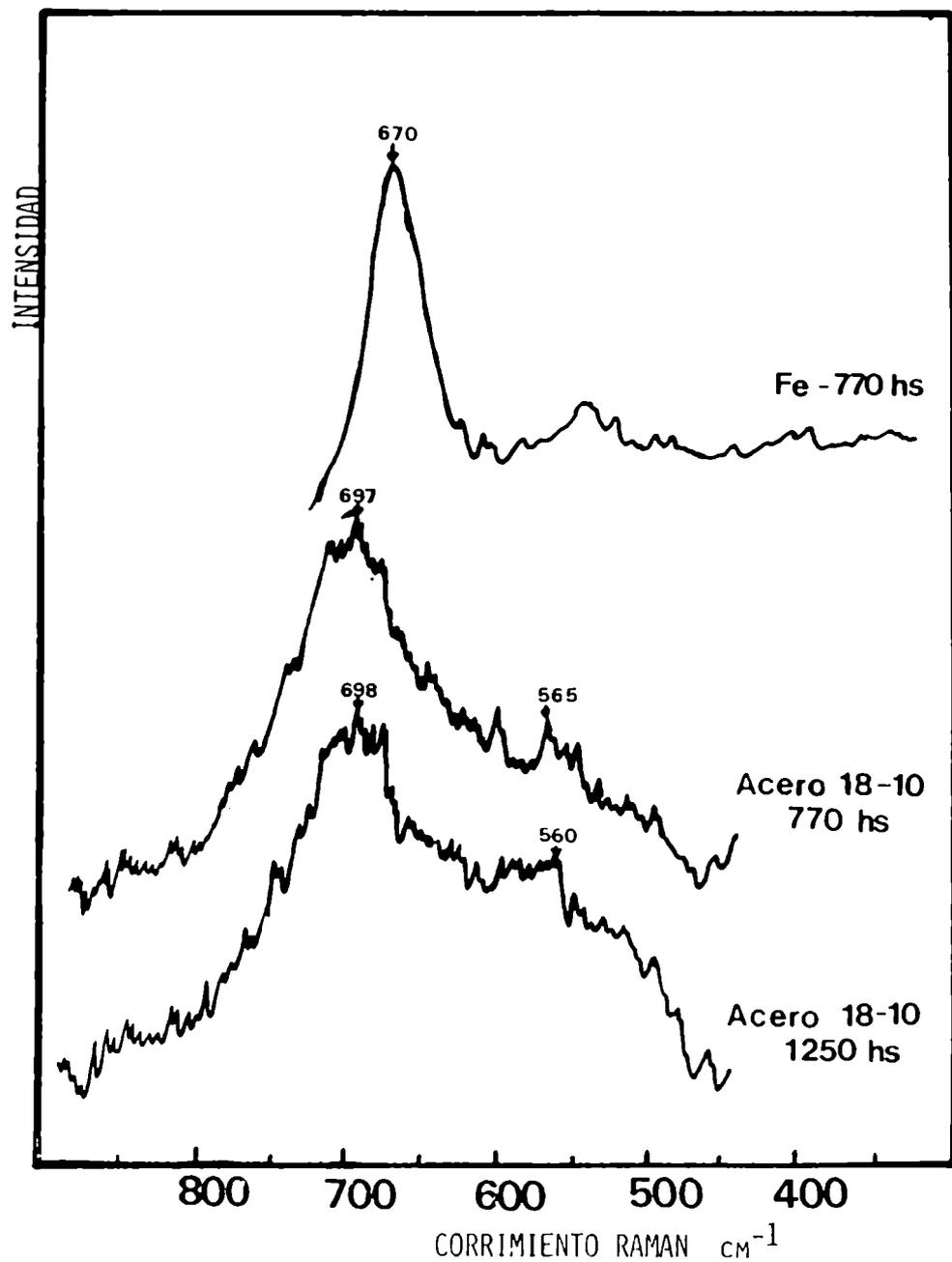


Figura 34: Espectros Raman de las películas crecidas hidrotérmicamente en hierro puro y acero inoxidable 18/10 durante 770 hs, y en acero inoxidable 18/10 durante 1250 hs.

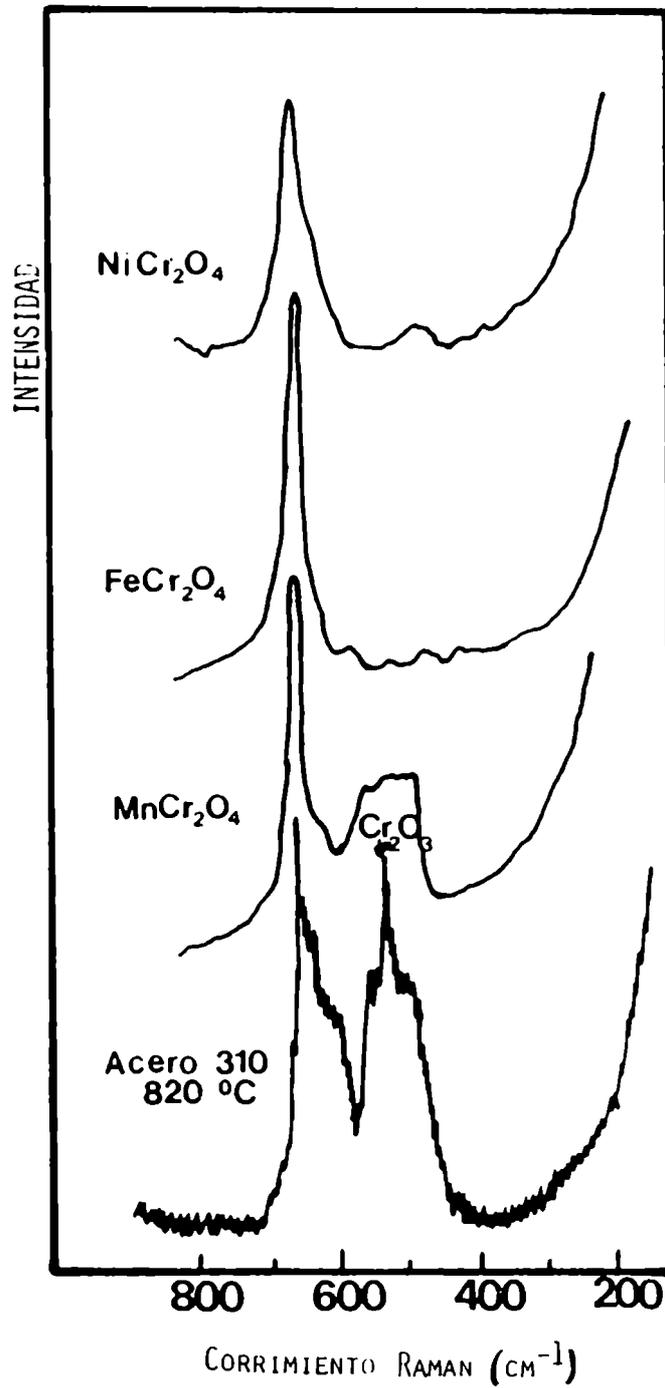


Figura 35: Espectros Raman tomados de la referencia (47).

del óxido crecido sobre hierro puro, las bandas son más anchas y la resolución del pico alrededor de  $565\text{ cm}^{-1}$  es peor, puede ser atribuible a tensiones internas originadas en la película, grado de cristalinidad, etc. El aumento de intensidad en esta zona para tiempos de crecimientos largos puede ser una indicación de la formación de óxidos de cromo. El  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  presenta el pico más intenso en  $540\text{-}560\text{ cm}^{-1}$  (45,44) y las estructuras del tipo  $\alpha\text{-(Fe}_x\text{Cr}_{1-x})\text{O}_3$  presentan una banda Raman intensa en aproximadamente  $670\text{-}680\text{ cm}^{-1}$  y un pico menor en el intervalo  $500\text{-}540\text{ cm}^{-1}$  (45,44). El análisis por XPS de la película crecida 770 hs mostró la presencia de  $\text{Cr}^{+3}$ , pero por debajo de una capa de oxohidróxido y/u óxido de hierro. Dado que no se analizó por XPS la muestra crecida durante 1250 hs, no es posible comparar más a fondo ambos conjuntos de resultados.

A efectos de comparación se muestran en la Fig. 35, los espectros Raman de estructuras espinelas de óxidos mixtos  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , junto con el del óxido obtenido por oxidación de acero inoxidable AISI 310, en aire a  $820\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1000 hs, informado por Farrow y col<sup>(47)</sup>

## ALEACION INCOLOY 800

### PELICULA CRECIDA DURANTE 770 Y 1250 HS

#### ANALISIS XPS

La Fig. 36 muestra la concentración relativa de Fe, Cr, Ni y O obtenida para la película de óxido crecida hidrotérmicamente sobre esta aleación durante 770 hs. Es de notar que la composición de la película es diferente respecto de la crecida sobre acero 18/10 en ese mismo lapso de tiempo, principalmente respecto de la concentración relativa de Ni en superficie y a través del espesor de la misma. En esta aleación supera el 15 % at. en la interfaz óxido/solución y disminuye rápidamente oscilando de ahí en más alrededor del 10-12 % at hasta  $t_b = 20\text{ min}$ , para aumentar nuevamente. Para el acero 18/10 la concentración relativa de Ni fue siempre inferior al 4-5 % at y permanece esencialmente constante hasta la interfaz óxido/aleación.

El análisis de la parte más externa de la película reveló la presencia de  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ . El análisis del espectro del O 1s conjuntamente con los corrimientos observados de esos elementos son consistentes con la presencia de óxidos hidratados (ver discusión similar para la película crecida sobre acero inoxidable 18/10). El corrimiento químico

## PERFIL DE CONCENTRACION DE OXIDO CRECIDO 770 HS

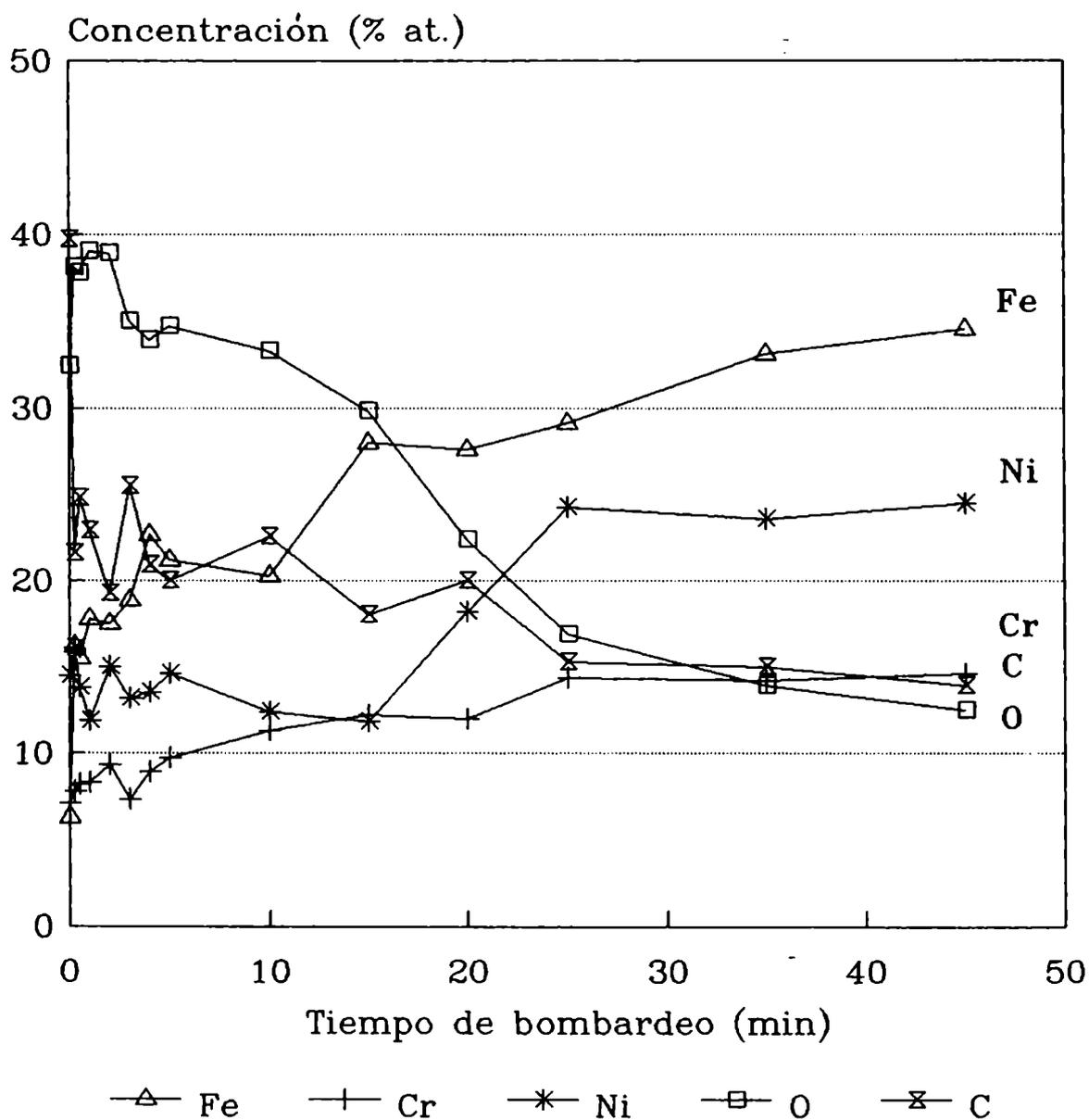


Figura 36 : perfil de concentración de película de óxido crecida hidrotérmicamente 770 hs en Aleación 800.

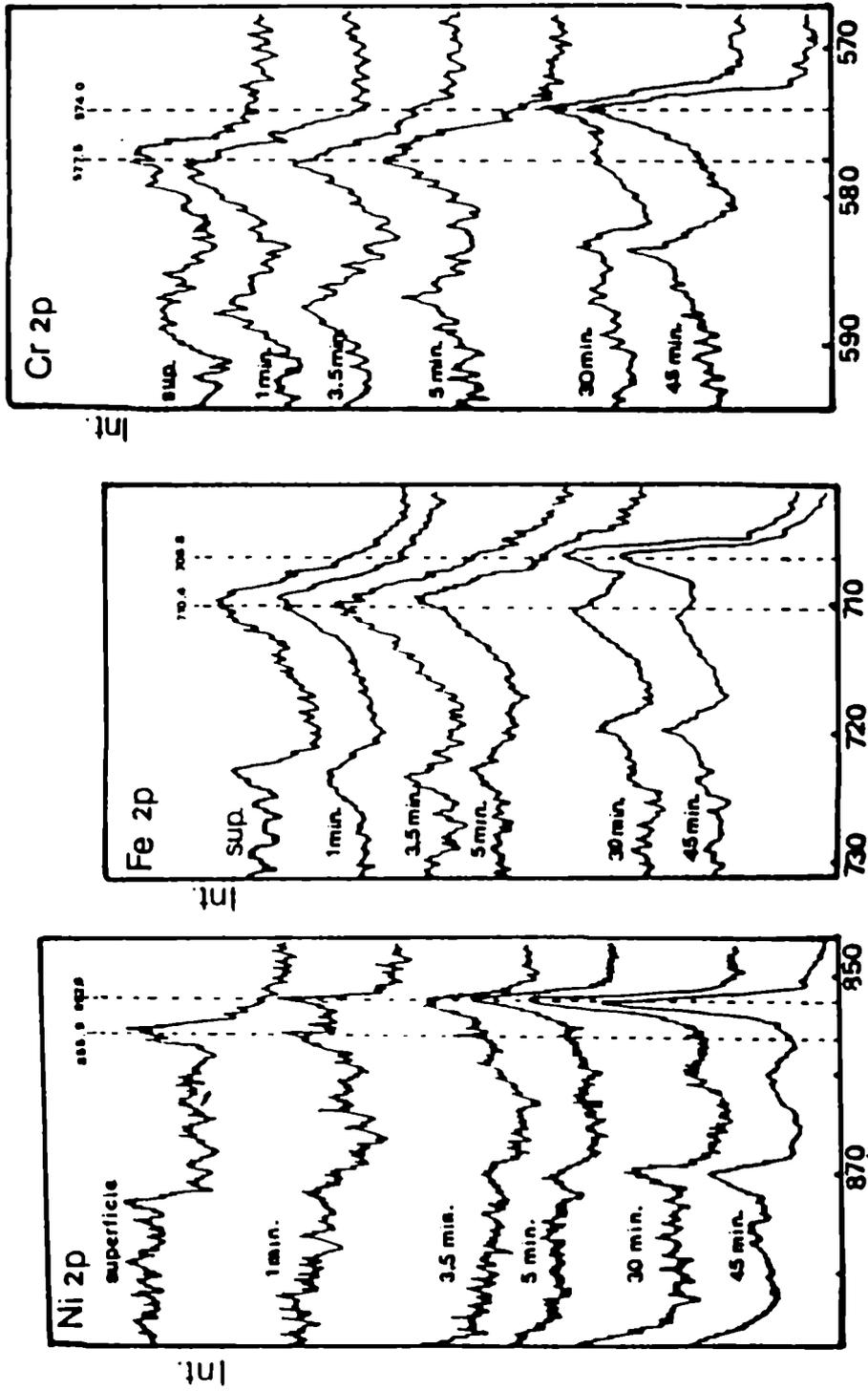
observado para el Ni 2p en superficie (3,3 eV aproximadamente) conjuntamente con la alta concentración relativa de Ni y los resultados de los análisis termodinámicos realizados por McDonald y col (32) sugieren no sólo la presencia de Ni(OH)<sub>2</sub> sino también de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y/o NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en las capas más externas

Las Fig. 37 muestra la evolución de los espectros Fe, Cr y Ni 2p para sucesivos t<sub>b</sub>.

Para t<sub>b</sub> = 1 min. se observa que el pico correspondiente al Ni<sup>0</sup> es de intensidad similar al del Ni<sup>ox</sup>, y aumenta rápidamente para t<sub>b</sub> = 2 min. Para t<sub>b</sub> = 3,5 min aparecen señales débiles correspondientes al Fe<sup>0</sup> y Cr<sup>0</sup> y ya para t<sub>b</sub> = 45 min las señales del Fe<sup>ox</sup> y Cr<sup>ox</sup> son muy débiles. Similarmente a las películas crecidas hidrotermicamente sobre el acero 18/10, el pico 0 ls presenta una componente apreciable de O-H hasta una profundidad considerable, siendo de mucha mayor intensidad en las capas externas.

Ensling y col.(48) informaron la presencia de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la película de óxido formado sobre Incoloy 800 en medio acuoso alcalino, a 295 °C y tiempo de crecimiento entre 3 y 70 hs. Esta película fue estudiada mediante espectroscopia Mossbauer de conversión. Michael y Plog (49) estudiaron la película crecida sobre esta aleación en agua, a temperatura de 350 °C y tiempo de crecimiento de 500 hs, mediante SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Encontraron que la misma no poseía una división en dos capas de diferente concentración, pero sí un enriquecimiento de Cr en la interfaz metal/óxido. En un trabajo posterior, empleando espectroscopia Auger, Plog (50) analizó la película crecida sobre esta aleación para tiempos de oxidación de hasta 600 hs aproximadamente. Los datos mostraron que para tiempos de exposición menores que 150 hs, la capa superficial poseía una alta concentración de Cr que disminuía muy rápidamente con el tiempo de oxidación hasta 350 hs de exposición en el medio, luego del cual se mantenía aproximadamente constante.. En cambio el hierro tenía un comportamiento inverso. La concentración de Ni no variaba significativamente durante los periodos de oxidación en estudio. Cuando analizó una de estas capas en profundidad, encontró que en la parte más externa de la película la relaciones de concentración Cr/Fe y Ni/Fe eran menores que las relaciones análogas de estos elementos en la aleación. En cambio, en una parte intermedia de la película, estas relaciones superaban a la correspondiente en la aleación. A mayor profundidad, la relación de Ni/Fe se hacía nuevamente menor, mientras que Cr/Fe siempre era superior a la correspondiente en la aleación.

Análisis preliminares realizados en nuestro laboratorio, mediante XPS, de la capa más externa de la película crecida durante 770 hs, revelaron la presencia de Mn, pero este elemento no fue estudiado en profundidad. Algunos autores han informado la posible formación de estructuras



ENERGIA DE LIGADURA (eV)

Figura 37: Espectros Ni, Fe y Cr 2p de la película crecida hidrotérmicamente en Aleación 800 durante 770 hs.

espinelas de  $MnCr_2O_4$  o  $(Fe,Mn)Cr_2O_4$  en oxidación en medio gaseoso a alta temperatura sobre aceros inoxidable (47,51) y de óxidos ricos en Cr y Mn sobre Aleación Incoloy 800 (52). Plog (49) informó una concentración apreciable de Mn en todo el espesor de la película crecida sobre esta aleación durante 600 hs, en medio acuoso a alta temperatura.

#### ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES POR REFLEXIÓN

El análisis de difracción de electrones por reflexión de la parte más externa de la película crecida sobre la Aleación 800, durante 410, 1250 y 1970 hs de oxidación hidrotérmica, en las mismas condiciones experimentales que las películas crecidas sobre Fe puro y acero 18/10, mostró que los espaciados reticulares obtenidos son consistentes, con las limitaciones ya señaladas, con estructuras de tipo espinela. La Fig. 38 muestra uno de los diagramas obtenidos para esta Aleación.



Figura 38: diagrama de difracción de electrones para la película crecida durante 1970 hs.

La Tabla VII lista los valores de  $d$  obtenidos para los tres tiempos de crecimiento.

d(Å)	Int.rel.
4,84	dd
2,58	f
2,20	m
1,78	d
1,56	f+
1,53	f+
1,35	m
1,29	d
1,19	d
1,03	d
0,98	d
0,91	d

Tabla VII: f fuerte  
m media  
d dèbil  
dd muy dèbil

Un rasgo comùn que se ha notado en todos los diagramas de difracciòn de electrones, es la presencia de un semianillo bastante ancho y con una alta intensidad relativa correspondiente a un  $d = 1,52-1,60 \text{ \AA}$ , tanto para las películas crecidas sobre acero 18/10, Aleaciòn 800 durante 1970 y 1250 hs; y sobre Fe puro crecida durante 1250 hs. No obstante es muy difícil atribuirsele a algùn òxido u oxohidròxido particular, pues corresponde a un valor que es muy cercano a varios de los posibles existentes.

### 8.3.3 CONCLUSIONES

Las películas de òxido que crecen sobre aceros inoxidables, en medio acuoso a alta temperatura poseen una estructura de capas.

El análisis morfológico, por XPS, por espectroscopia Raman y por difracciòn de electrones, permite observar la modificaciòn de estas películas para distintos tiempos de crecimiento. En periodos relativamente largos la película se recubre por una capa rica de oxohidròxidos y òxidos de Fe que resulta tanto de las especies depositadas desde el medio, como de disoluciòn-reprecipitaciòn localizada de Fe en la superficie externa de la película, proveniente de la aleaciòn. En un sistema cerrado, los procesos de disoluciòn producen variaciones en la concentraciòn de especies iónicas. Localmente, es posible generar condiciones que favorecen la disoluciòn, incrementando así la concentraciòn de cationes

(por ejemplo, a través de una disminución local del pH). Estos cationes podrán a su vez reprecipitar, ya sea en otros sitios, o aún en la inmediata vecindad de su lugar de generación. En cambio, en sistemas con flujo de líquido, los iones así generados tienen la posibilidad de abandonar el sistema antes de reprecipitar, por lo tanto los resultados obtenidos en autoclaves estáticas y en autoclaves con circulación no tienen por qué ser similares. Es más, estas posibles diferencias pueden manifestarse más marcadamente en ciertos materiales que en otros.

La variación de la composición de la película en profundidad no sólo depende del tiempo de crecimiento en el medio, sino también de la composición de la aleación, encontrándose una mayor concentración relativa de Ni en la película crecida sobre la Aleación 800, por lo menos para 770 hs.

En síntesis, existe una gran variedad de factores que inciden sobre la composición, estructura y naturaleza de la capa de óxido generada hidrotérmicamente. Entre estos factores se debe incluir no sólo variable generales como la naturaleza de la aleación, temperatura, composición del medio acuoso y tiempo de crecimiento, sino variables propias de cada experimento: relación superficie/volumen, condiciones hidrodinámicas, otros materiales presentes en el sistema, etc. De allí que diferentes arreglos experimentales pueden conducir a resultados aparentemente contradictorios, pero en realidad compatibles con la operación de muchos factores simultáneos. Lógicamente el modelado matemático resulta difícil si no imposible y debemos contentarnos con la identificación cualitativa de los factores de importancia.

La composición variable de estas películas se podría representar de la siguiente forma:

- i) en la parte más externa (interfaz óxido/solución) las películas son hidratadas con presencia de oxohidróxidos u hidróxidos tales como  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{CrOOH}$ . Los cristales cubo-octaédricos de la capa externa consisten fundamentalmente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- ii) hacia el interior de la película, donde coexisten  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  y en parte posiblemente  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Ni}^0$  (en concentraciones pequeñas), puede ser representada por una estequiometría del tipo  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  variable con el espesor de la película, sin descartar fases hidratadas.
- iii) en la capa interna, en la interfaz óxido/metal, se encuentra  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y posiblemente  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , debido a la presencia simultánea de  $\text{Cr}^{0x}$  y  $\text{Fe}^{0x}$ .

Resultados similares fueron informados por Lister y col.<sup>(17)</sup>, para películas crecidas sobre acero AISI 304

(tipo 18-8) , en autoclaves con circulación, a 300 °C y tiempos de oxidación menores que los ensayados en este trabajo. Los datos informados por Castle y Clayton <sup>(21)</sup>, muestran que la composición de la película es sensible a la temperatura. Ellos informaron que a temperaturas entre 120-160 °C las películas crecidas sobre acero 304, en agua pura, poseían una sola capa con estructura de tipo corindón; mientras que entre 160-200 °C aumentaba la velocidad de oxidación y se desarrollaba una doble capa a medida que el hierro precipitaba. También se modificaba la capa interna, incrementándose el contenido de Cr.

Es conocido que las reacciones de oxidación que resultan en una ley de crecimiento de la película de tipo parabólica o logarítmica están controladas por procesos de difusión a través de la capa de óxido <sup>(53)</sup>, siendo rápidas las reacciones en las interfases. Muchos autores han propuesto que es más probable que los cationes sean las especies migrantes en la capa de óxido. No se puede decidir, mediante las experiencias realizadas, si la difusión se produce via vacancias o intersticiales (ley parabólica); o el transporte de las especies reaccionantes se produce preferencialmente a lo largo de bordes de grano, poros y dislocaciones (ley logarítmica). Debido al tipo de morfología y microestructura observadas en las películas, así como el grado de hidratación encontrado por XPS, es probable que la difusión mayoritaria se produzca a través de caminos de cortocircuito como lo propone el mecanismo de Tomlinson <sup>(54)</sup>.

Los datos informados en la literatura parecen ser sensibles no sólo a las condiciones del medio acuoso, sino también a las condiciones experimentales, particularmente a las concentraciones de oxígeno <sup>(15,16,25)</sup>. Algunas diferencias pueden ser también parcialmente atribuibles a los procedimientos , técnicas de medición y a los diferentes tiempos de exposición.

Los crecimientos de óxidos a alta temperatura poseen un cambio fundamental cuando se los compara con el crecimiento de óxidos en medios acuosos a temperatura ambiente, pues hay una solubilidad mayor tanto termodinámica como cinética de algunos óxidos, p.ej. de Fe<sup>+3</sup>, lo cual posibilita que el mecanismo de disolución - reprecipitación sea más eficiente <sup>(16)</sup>. La presencia de una capa externa de óxidos rica en Fe y el grado de hidratación encontrado para períodos de crecimiento relativamente prolongados, sugieren la importancia del mecanismo de transporte en solución de especies de Fe a través de la fase acuosa de los poros del óxido y a través del proceso de disolución y redeposición .

### Referencias

- 1.- A.M. Olmedo, Kraftwerk Union Rps R 412 84/81 (1981), R 412 67/82 (1982), R 412 81/82 (1982).

- 2.- A.M. Olmedo, N. Wieling, Actas de la Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bs As nov.1983, p. 45.
- 3.- B. Stellwag, N. Wieling, L. Stieding, Proceedings 2<sup>nd</sup> Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Monterey 1985 (La Grange Park) Amer. Nuclear Soc. 1986, p. 211.
- 4.- T. Hirano, M. Okada, H. Yoshida, R. Watanabe, J. Nucl. Mat. 75 (1978) 304.
- 5.- A.F. Smith, R. Hales, Werkstoff und Korrosion 28 (1977) 405.
- 6.- R.K. Wild, Corros. Sci 17 (1977) 87.
- 7.- S. Storp, R. Holm, Surface Science 68 (1977) 10.
- 8.- I. Olefjord, Met. Sci. J. 9 (1975) 263.
- 9.- G. Betz J. Appl. Phys. 45 (1974) 5312.
- 10.- T. Tanabe, S. Imoto, J. Nucl. Materials 80 (1979) 361.
- 11.- P.R. Baer, Applications of Surface Science 7 (1981) 69.
- 12.- G. Okamoto, K. Tachibana, T. Shibata, K. Hoshino, J. Jpn. Inst. Met. 38 (1974) 117.
- 13.- K. Asami, K. Hashimoto, Corros. Science 19 (1979) 1007.
- 14.- T. Nagayama, A. Kitada, Trans. Japan Inst. Metals 16 (1975) 513.
- 15.- A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, R. Fernandez Prini, A.J.G. Maroto, Proc. VII Inter - American Conf. on Materials Technology, Mexico 1981, p.27.
- 16.- A.J.G. Maroto, A.M. Olmedo, M. Villegas, M.A. Blesa, M. Mijalchik, G. Rigotti, Proc. Coordinated Programm Meeting of Fuel Element Cladding Interaction with Water Coolant in Power Reactors, org. IAEA, Bombay, India, nov.1986, p.26.
- 17.- R.L. Tapping, P.D. Davidson, E. Mc Alpine, D.H. Lister, Corrosion 26 (1986) 563.
- 18.- H.J. Mathieu, D. Landelt, Corros. Science 26 (1986) 547.
- 19.- N.S. Mc Intyre, D.G. Zetaruk, Analyt. Chem. 49 (1977) 1521.
- 20.- F. Mansfeld, J.V. Kenkel, A.B. Haker en "Passivity of Metals" Ed. R. Frankenthal, J. Kruger, The Electrochem. Soc. 1978, p.752.
- 21.- J.E. Castle, C.R. Clayton, Corros. Sci 17 (1977) 7.
- 22.- R.L. Tapping, R.D. Davidson, T.E. Yackman, Surface and Interface Analysis 7 (1985) 105.
- 23.- C. Leygraf, S. Ekelund, G. Schon, Scand. J. of Metallurgy 2 (1973) 313.
- 24.- K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corros. Science 16 (1976) 387.
- 25.- S. Storp, R. Holm, Surface Science 68 (1977) 10.
- 26.- A.M. Brass, L. Nevot, M. Aucoutourier, R. Barneron, Corros. Science 24 (1984) 49.
- 27.- A. Iglesias, R. Fernandez Prini, comunicación personal.
- 28.- N.S. Mc Intyre, D.G. Zetaruk, D. Owen, J. Electrochem-Soc. 126 (1979) 950.
- 29.- N.S. Mc Intyre, M.G. Cook, Anal. Chem. 47 (1975) 2208.
- 30.- A. Aubry, E. García, Proc. 1<sup>er</sup> Simposio Franco-Argentino de Ciencia de los Materiales, Mar del Plata, octubre

- 1986, p.135.
- 31.- C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davies, J.F. Moulder, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Corp., 1979.
  - 32.- R.M. Larotonda, M.A. Blesa, A.J. Maroto, A.E. Regazzoni, Colloid and Surfaces 5 (1982) 197.
  - 33.- M.A. Blesa, A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto, Materials Science Forum 29 (1988) 31 y referencias citadas.
  - 34.- T.E. Rummery, D.D. Mc Donald, J. Nuclear Materials 55 (1975) 23.
  - 35.- D.D. Mc Donald, G.R. Shieman, P. Butter, AECL Rps 4137, 4138 y 4139.
  - 36.- N.S. Mc Intyre, D.G. Zetaruk, J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 181.
  - 37.- A.M. Olmedo, S. Hild, Proc. de las Jornadas Metalúrgicas de la Sociedad Argentina de Metales, Buenos Aires, mayo de 1987, p. 3.
  - 38.- E. Jauhiainen, E. Minni, H. Hanninen, Scand. J. of Metallurgy 13 (1984) 166.
  - 39.- K. Kudo, T. Shibata, G. Okamoto, N. Sato, Corros. Science 8 (1968) 809.
  - 40.- J.M. Francis, W.H. Whitlow, J. Nucl. Mater. 20 (1966) 1.
  - 41.- T. Maekaya, M. Kagawa, N. Nakayama, J. Japan. Inst. Metals 31 (1967) 1213.
  - 42.- N. Nakayama, S. Oshida, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congress on Metallic Corrosion, 1974, y Corrosion 24 (1968) 336.
  - 43.- N.S. Mc Intyre, D. Johnston, W.V. Chanoun, F. Doern, T. C. Chan, E. Mc Alpine, D. Lister, V.S. Shestri, Fresenius Z. Anal. Chem. 324 (1986) 255.
  - 44.- W.A. England, H.J. Bennett, D.A. Greenholgh, S.N. Yenny C.F. Knights, Corros. Sci. 26 (1986) 537.
  - 45.- D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichère, S. Jairet, C. Pallotta, A. Hugot - Le Goff, J. of Electrochemical Soc. 135 (1988) 305.
  - 46.- T.R. Hart, S.B. Adams, H. Tempkin, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Light Scattering of Solids, M. Balkanski, H. Leite, S. Porto Eds, Flammarions Sciences, Paris, 1976.
  - 47.- R.L. Farrow, R.E. Benner, A.S. Nagelberg, P.L. Mattern, Sandia Labs Energy Rep. 79-8782, 1980, y 7th Int. Conf. on Metallurgical Coatings, 1980.
  - 48.- J. Ensling, J. Fleisch, R. Gunn, J. Gruber, P. Gutlich, Corros. Sci. 18 (1978) 797.
  - 49.- I. Michael, C. Plog, Metall. 31 (1977) 252.
  - 50.- C. Plog, V.G.B. Kraftwerktechnik 58 (1978) 41.
  - 51.- I. Olefjord, Scand. J. of Metallurgy 3 (1974) 129.
  - 52.- W.H. Christie, R.E. Eby, H.F. Bittner, J.T. Bell, J.E. Redman, Applications of Surface Science 13 (1982) 414.
  - 53.- P. Kofstadt en " High Temperature Oxidation of Metals and Alloys", J. Wiley , 1968.
  - 54.- L. Tomlinson, Corrosion 37 (1981) 591.

## APENDICE I

### CALCULO DE CONCENTRACIONES POR XPS

Estos cálculos consisten en la determinación de intensidades relativas, midiendo la relación de áreas entre el pico bajo estudio y un pico tomado como patrón. Ambos elementos pueden pertenecer a la misma muestra, con lo cual se eliminan influencias provenientes de la geometría de la misma y de su estado de rugosidad superficial. En caso contrario, se supone que las muestras presentan iguales características experimentales.

Como la penetración de los rayos X es muy grande comparada con el camino libre medio de los fotoelectrones (o profundidad de escape)  $\lambda_A$ , la intensidad total del pico  $I_A$  resulta proporcional a  $\lambda_A$ , a la sección eficaz de fotoionización del nivel considerado  $\sigma_A$ , y al número de átomos por unidad de volumen  $N_A$ :

$$I_A = k N_A \lambda_A \sigma_A T(E_A) \quad (1)$$

$I_A$  = número de fotoelectrones por segundo para un pico espectral específico.

$k$  = constante que depende de las condiciones experimentales y geométricas.

$T(E_A)$  = factor de transmisión del espectrómetro para la energía  $E_A$ .

$N_A$  = número de átomos del elemento de la muestra por unidad de volumen ( p.ej en  $\text{cm}^3$ ).

Relacionando para dos elementos A y B

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A \lambda_A T(E_A)}{N_B \sigma_B \lambda_B T(E_B)} \quad (2)$$

En estudios experimentales se ha encontrado que  $\lambda_A$  es proporcional a  $E_A^{0,5}$ , para la mayor parte de los elementos en el rango de energía utilizado en XPS (200-2000 eV).

La relación (1) no tiene en cuenta la influencia de la contaminación superficial, que es proporcional a  $e^{-cE-0,5}$ , donde  $c$  es una constante empírica y que en el laboratorio de Análisis de Superficies se determinó previamente con patrones <sup>(1)</sup> resultando igual a 10,0. Se obtiene entonces,

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A E_A^{0,5} e^{-cE_A-0,5} T(E_A)}{N_B \sigma_B E_B^{0,5} e^{-cE_B-0,5} T(E_B)} \quad (3)$$

El equipo utilizado, ESCA 3 MK II, posee un analizador hemisférico con potencial retardador. En este caso se encuentra que el factor de transmisión  $T(E)$  varía aproximadamente como  $E^{-0,5}$ . Finalmente la ec.(3) resulta

$$\begin{aligned} I_A &= \sigma_A N_A e^{-cEA-0,5} \\ I_B &= \sigma_B N_B e^{-cEB-0,5} \end{aligned} \quad (4)$$

Por lo cual para cada elemento  $i$  se puede calcular

$$N_x = \frac{I_x}{\sigma_x e^{-cEx-0,5}} \quad (5)$$

a partir de las mediciones de áreas, y para el cálculo de concentraciones de cada elemento se aplica:

$$\% c_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} \times 100 \quad (6)$$

Para el análisis cuantitativo de un compuesto es suficiente conocer:

$I_A$ : intensidad o área del pico correspondiente al elemento. El área se determina mediante un programa de computación, que resta asimismo el fondo.

$E_A$ : energía cinética del elemento A ( en eV).

$\sigma_A$ : sección eficaz de fotoionización del elemento para el nivel considerado ( en  $\text{cm}^2$ ).

Los valores de las secciones eficaces se han determinado experimentalmente o calculado teóricamente y una gran cantidad de ellos figuran en Tablas<sup>(2,3)</sup>. La sección eficaz depende de la energía del fotón y del nivel del electrón eyectado. Los valores de  $\sigma$  empleados para los distintos elementos analizados en este trabajo figuran en la tabla siguiente:

elemento	pico	$\sigma$
O	1s	0,62
C	1s	0,22
Fe	2p	3,09
Cr	2p	2,34
Ni	2p <sub>3/2</sub>	2,56
F	1s	1,00

Tabla I

Es importante informar el valor de la sección eficaz de fotoionización empleada para los cálculos de concentraciones ya que algunos valores reportados difieren

entre sí. Asami y col<sup>(4-6)</sup> reportaron secciones eficaces relativas de interés respecto de la  $\sigma_{01s}$ , Tabla II:

elemento	$\sigma / \sigma_{01s}$
Fe <sup>+</sup> 2p <sub>3/2</sub>	2,23
Fe <sup>ox</sup>	1,45
Cr <sup>+</sup> , Cr <sup>ox</sup> 2p <sub>3/2</sub>	1,71
Ni <sup>+</sup> 2p <sub>3/2</sub>	8,59
Ni <sup>ox</sup> 2p <sub>3/2</sub>	1,53
F 1s	2,054

Tabla II.

Nótese la importancia en los cálculos cuantitativos, por. ej., en la separación de Fe<sup>+</sup> y Fe<sup>ox</sup>, Ni<sup>+</sup> y Ni<sup>ox</sup>, debido a la diferencia entre los valores de las secciones eficaces relativas

La consideración de la estructura satélite no sólo es importante por la información química cualitativa que provee; también es de importancia fundamental cuando se calculan concentraciones a partir de los espectros de los niveles internos, ya que la intensidad espectral se distribuye también en estas líneas. Por ello, cuando se calculan concentraciones de Fe (y de otros metales de transición), empleando los niveles 2p, es necesario incluir las líneas satélites<sup>(7)</sup>.

En general, en los cálculos cuantitativos se cometen menores errores, utilizando los picos de mayor  $E_{cin}$  (menor  $E_1$ ), ya que la influencia por contaminación es menor. Desde este punto de vista convendría usar los picos 3p y no los 2p<sup>(1)</sup>. Pero siendo los picos 3p menos intensos (menor sección eficaz) se pueden cometer errores en los cálculos cuantitativos al determinar los límites entre los cuales integrar el área, debido a que las variaciones del fondo por efectos del ruido del instrumental contribuyen a dificultar las mediciones. En este caso se aconseja un mayor tiempo de conteo. Ultimamente, es usual emplear los picos 2p para determinar el estado de combinación química y los picos 3p para realizar los cálculos cuantitativos. También se ha encontrado que la distinta rugosidad de las películas de óxido pueden influenciar los cálculos cuantitativos, ya que el "efecto de sombra" de los rayos X producidos por un film muy rugoso va a producir una disminución de la intensidad relativa en comparación con la intensidad proveniente de un film con poca rugosidad<sup>(8)</sup>

#### FACTORES DE SENSIBILIDAD

Otra forma común de expresar  $I_A$  en la expresión (1) es la siguiente:

$$I = N f \sigma \theta \gamma \lambda A T \quad (7)$$

donde I, N,  $\sigma$ ,  $\lambda$ , T son los mismos que para la expresión (1).

f = flujo de rayos X (en fotones / cm<sup>2</sup> seg)

$\theta$  = factor angular de eficiencia para la disposición instrumental basada en el ángulo entre el camino del fotón y el electrón detectado

$\gamma$  = es la eficiencia del proceso fotoelectrónico

A = área de la muestra de donde provienen los fotoelectrones

y

$$S = f \sigma \theta \gamma \lambda A T \quad (8) \quad \text{es llamado factor de sensibilidad atómico.}$$

Si se considera una línea intensa para cada uno de dos elementos, entonces:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A/S_A}{I_B/S_B} \quad (9)$$

Esta expresión se puede usar para todas las muestras homogéneas si la relación  $S_A/S_B$  es independiente de la matriz para todos los materiales. Si bien  $\sigma$  y  $\lambda$  varían algo de material a material (especialmente  $\lambda$ ), la relación  $\sigma_A/\sigma_B$  y  $\lambda_A/\lambda_B$  permanecen esencialmente constantes. Así para un dado espectrómetro se puede construir un conjunto de valores relativos de S para todos los elementos. En este caso la expresión generalizada para la determinación de la fracción atómica de cualesquiera de los constituyentes de una muestra ( $c_x$ ) es una extensión de la expresión (9):

$$c_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (10)$$

En varios trabajos se encuentran los valores de S relativos a la intensidad del F 1s que ha sido usado en forma usual como estándar.

La altura de los picos de los diferentes componentes e impurezas de la superficie pueden ser normalizados al % atómico, usando los factores de sensibilidad de los picos particulares respecto a aquel del nivel 1s del F (p.ej.). Para estimar la composición de las películas de óxido, deberían obtenerse los factores de sensibilidad relativos de los iones metálicos en compuestos apropiados. Estos difieren de aquellos correspondientes a los elementos puros debido a sus diferencias en la forma de las líneas del espectro, la cual

es más fácilmente apreciada por los cambios en el ancho a altura mitad ( $\Delta_{1/2}$ ).

En muchos laboratorios se ha obtenido el factor de sensibilidad para los óxidos más importantes relativos al metal padre, y éste respecto del F, por oxidación "in situ" del metal evaporado hasta un estado final termodinámicamente controlado, lo cual no es sencillo en muchos casos. Por ejemplo Castle y Clayton<sup>(9)</sup> reportaron la imposibilidad de determinar este factor para el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por oxidación "in situ", pues se formaba un óxido protector de espesor menor que la profundidad de escape medio de los fotoelectrones. La posibilidad de obtener factores de sensibilidad por medio de la oxidación en fase acuosa del Cr también llevaba a errores de estos factores debido a la contaminación superficial con moléculas de agua. En Cr puro la capa de óxido formado a temperatura ambiente es muy delgada (< 15 Å). En el caso de Cr<sup>+3</sup> las líneas 2p son anchas debido a las interacciones spin-spin, por lo cual no es posible distinguir entre el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el hidróxido. Sólo en experiencias muy ideales es posible distinguir entre el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el hidróxido por medio de la línea 0 1s. Para T ~ 130 °C, durante 30 min de oxidación en aire, aun se ve la señal del Cr°. A T > 200 °C la capa se hace más gruesa, alrededor de 3 veces la profundidad media de escape ( ~ 60 Å)

Obviamente, la variación de los factores de sensibilidad producen una modificación en los valores de concentración relativa, o sea en los perfiles de concentración, que en algunos casos<sup>(9)</sup> puede ser insignificante y no afecta al cálculo del espesor estimado. En esta Tesis no se midieron los posibles cambios en los factores de sensibilidad y se usaron en todos los cálculos de concentraciones los valores de  $\sigma$  informados en la página 2 de este Apéndice.

#### Referencias

- 1.- C. Oviedo de Gonzalez, Tesis Universidad Nacional de Córdoba, 1983, CNEA - Nt 24/83.
- 2.- J. Evans, J. of Electron Spectroscopy 4 (1978) 341.
- 3.- J.H. Scofield, J. of Electron Spectroscopy 8 (1976) 129.
- 4.- K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corrosion Science 17 (1977) 559.
- 5.- K. Asami, K. Hashimoto, Corrosion Science 17 (1977) 559.
- 6.- K. Asami, K. Hashimoto, Corrosion Science 19 (1979) 1007.
- 7.- K. Wandelt, Surface Science Reports 2 (1982) 1.
- 8.- J.K. Gimizewski, B.D. Padalia, S.A. Affrossinan, L.M. Watson, D.J. Fabian, Surface Science 62 (1977) 386.
- 9.- J.E. Castle, C.R. Clayton, Corrosion Science 17 (1977) 7.

## APENDICE II

### DECONVOLUCION DE LOS ESPECTROS XPS

Los espectros XPS contienen las señales producidas por todos los fotoelectrones característicos de los elementos constitutivos de la muestra cuya concentración es suficientemente alta ( $> 2-3 \%$ ). Es frecuente que dos o más picos estén lo bastante cerca como para que sus intensidades se solapen en un único pico ancho y sea necesario deconvolucionar el mismo para conocer las componentes que le dan origen. Como se ha visto; este es el caso de las especies con  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  en los óxidos y oxohidróxidos de Fe, cuyas componentes a veces están separadas menos de 1 eV. Los picos característicos de los óxidos y oxohidróxidos están separados aproximadamente entre 2-4 eV del pico del metal, produciéndose solapamiento entre unos y otros, con lo cual es necesario en muchos casos, separar el pico correspondiente al óxido y al metal.. Este solapamiento también se produce en el pico del O 1s, con las señales provenientes del  $O^{2-}$  del óxido, del O-H del hidróxido u oxohidróxido y del  $H_2O$  físicamente adsorbida.

Para realizar la deconvolución de los espectros<sup>(1)</sup> es necesario utilizar un espectro unitario  $U(E-E_0)$  cuya forma refleje la forma de los picos netos XPS. La distribución de los picos estará dada por la función  $D(E_0)$ , tal que el espectro medido experimentalmente pueda expresarse como:

$$N(E) = \int_{-\infty}^{\infty} D(E_0) U(E-E_0) dE_0$$

En general  $U(E-E_0)$  es una función tipo gaussiana y de la expresión es posible despejar  $D(E_0)$  dado que se conocen  $N(E)$  (medición experimental) y  $U(E-E_0)$ , espectro unitario elegido, con lo cual se tendrá la distribución de picos unitarios que dan origen al espectro experimental, ver Fig. 1.

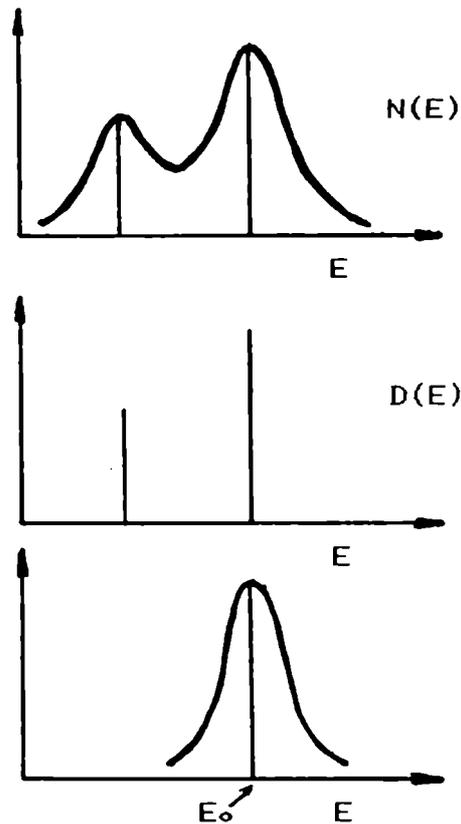


Figura 1

El programa de cálculo desarrollado está descrito en (1), y permite obtener los picos unitarios tal que la convolución de éstos tenga una diferencia mínima con los espectros experimentales medidos. En el mismo se eligió para representar los picos unitarios una función asimétrica que ajusta los picos experimentales. Las funciones empleadas en esta Tesis son (2):

Desde el máximo hacia el lado de las  $E_{cin}$  mayores (menor energía de ligadura), una expresión Gaussiana:

$$U(E) = e^{-(E-E_0)/2 \sigma_1^2}$$

Hacia las  $E_{cin}$  menores, una expresión Lorentziana:

$$U(E) = 1/\{(E-E_0)^2 + b^2\}$$

con  $b = \sigma_2/(2 \ln 2)^{1/2}$

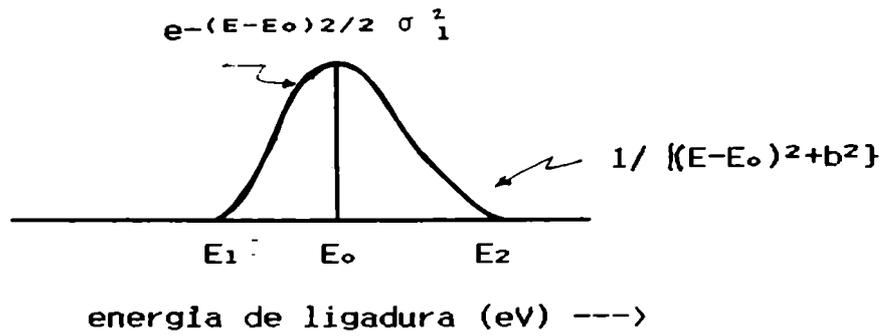


Figura 2

- $E_1$  y  $E_2$ : límites empleados para restar el fondo  
 $E_0$ : energía de ligadura del compuesto considerado  
 $\sigma_1 + \sigma_2$ : ancho del pico a altura mitad ( $\Delta 1/2$ )

*Referencias*

- 1.- C. Oviedo de Gonzalez, Tesis Universidad Nacional de Córdoba, 1983, CNEA-NT 24/83.
- 2.- A. Aubry, E.A. Garcia, Proc. 1<sup>er</sup> Simposio Franco-Argentino en Ciencia de los Materiales, Mar del Plata, oct. 1986, p.135.

  
 A. P. C. Mantu

  
 Ana M. Olmos