

RESUMEN / ABSTRACT

Se oxidó el óxido cuproso a cúprico en aire, en el intervalo de temperatura de 850 a 1000 °C. El incremento de peso durante la oxidación se determinó mediante termogravimetría. Utilizando los datos de ganancia de peso, se estimó la energía de activación para la oxidación del óxido cuproso. El óxido cuproso se oxida siguiendo la ley cúbica. La ley cúbica se explica a partir de la concentración de defectos cristalinos en el Cu<sub>2</sub>O.

Small Cu<sub>2</sub>O cylinders were oxidized in a TGA apparatus in air from 850 to 1000 °C. The activation energy for the oxidation kinetics of the cuprous oxide in the temperature range mentioned above was also estimated. Cuprous oxide oxidizes according to the cubic law; such kinetic law is explained in terms of the defect concentration within the Cu<sub>2</sub>O crystal structure.

Recibido: 27 de Julio de 2004

Aceptado: 22 de Octubre de 2004

\* *Dept. of Materials Science & Engineering.* University of Toronto, 184 College St, Toronto, ON, M5S 3E4, Canada. e-mail: g.plascencia@utoronto.ca.

# Oxidación de Cu<sub>2</sub>O a CuO en Aire a Altas Temperaturas.

Gabriel Plascencia Barrera\*, Torstein A. Utigard\* y Tanai Marín Alvarado\*.

## INTRODUCCIÓN

La oxidación a altas temperaturas de cobre ha sido ampliamente estudiada y documentada a través del tiempo (Mrowec 71, Wagner 38, Rönquist 61, Tylecote 50). Es bien sabido que el cobre se oxida siguiendo la ley parabólica y que la difusión de iones de cobre a través de la capa de óxido que se forma es la etapa controlante del proceso de oxidación en el intervalo de temperaturas entre 600 °C y 1050 °C (Castellan 49). Wagner (Wagner 38), a su vez, comprobó la validez de su teoría de oxidación a altas temperaturas después de oxidar cobre entre 800 °C y 1050 °C, utilizando potenciales de oxígeno entre 10<sup>-6</sup> atm y 0.21 atm.

Sin embargo, existe poca información en relación a la oxidación del óxido cuproso a cúprico. Los estudios disponibles señalan que durante la oxidación del Cu<sub>2</sub>O, no se sigue la ley parabólica (Hauffe 55, Meijering 59). Así mismo no existe ningún mecanismo propuesto que describa tal desviación de la ley parabólica durante la oxidación del Cu<sub>2</sub>O.

En vista de la carencia de información relativa a la oxidación del óxido cuproso, en éste artículo se muestran constantes cinéticas así como se propone un mecanismo de oxidación para el óxido cuproso entre 850 °C y 1000 °C.

## REVISIÓN DE LA LITERATURA

Yurek y colaboradores (Yurek 74) propusieron una teoría que describe el crecimiento simultáneo de los diversos óxidos en metales de transición (Co, Fe, Ni, Cu). Esta teoría considera solamente las constantes cinéticas como función exclusiva de la temperatura.

Por otra parte, la teoría de Yurek no considera la estequiometría de los óxidos, ni toma en cuenta el tiempo durante el cual la oxidación se lleva a cabo. Garnaud (Garnaud 77) estimó, utilizando la teoría de Yurek, las cantidades relativas de Cu<sub>2</sub>O y

**PALABRAS CLAVE:** Termogravimetría; Oxidación a altas temperaturas; Concentración de defectos; Ley cúbica.

**KEYWORDS:** Thermogravimetry; High temperature oxidation; Defect concentration; Cubic law.

CuO en una capa de óxido. A pesar de que los resultados de Garnaud concuerdan con otros estudios publicados (Rönnquist 61, Plascencia 03), las consideraciones hechas por Garnaud para resolver las ecuaciones de Yurek son erróneas. Garnaud consideró que tanto el cobre metálico como el óxido cuproso se oxidan siguiendo la ley parabólica; consideró también una constante cinética general para la formación de ambos óxidos de cobre. Tales consideraciones no son aplicables al sistema Cu-Cu<sub>2</sub>O-CuO.

Smith (Smith 65), por su parte, sugirió que la ley cúbica está determinada por la rapidez con que el oxígeno difunde y se disuelve en la capa de óxido. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 1, al comparar las difusividades del cobre y el oxígeno tanto en el Cu<sub>2</sub>O como en el CuO, se tiene que dichas difusividades en ambos óxidos son bastante similares, por lo que la movilidad del oxígeno en los óxidos de cobre no puede ser el factor controlante en la determinación de la ley cúbica, tal como lo postuló Smith. Así de la misma forma, en vista de que las difusividades de las especies involucradas son bastante similares, es de esperarse que la teoría de Yurek describa el crecimiento simultáneo de ambos óxidos de cobre.

Smeltzer (Smeltzer 61), por su lado propuso que el comportamiento no parabólico se debe a la presencia de trayectorias con poca resistencia

para la difusión. Este modelo enfatiza que el transporte a través de los límites de grano disminuye cuando el tamaño de grano (del óxido) aumenta. Esta teoría estima que el coeficiente efectivo de difusión es tan sólo una fracción del coeficiente de difusión químico; por lo que desestima la disolución del oxígeno como el factor determinante de la ley cúbica.

Meijering y Verheijke (Meijering 59) por su parte, también notaron que al oxidar al Cu<sub>2</sub>O, éste sigue la ley cúbica. Ellos explicaron la ley cúbica como resultado del envejecimiento de la capa óxido. La teoría del envejecimiento fue fundamentada cuando al observar que la desviación de la ley parabólica aumentaba cuando en sus experimentos retuvieron muestras de Cu<sub>2</sub>O en una atmósfera inerte durante tiempos más prolongados a temperaturas cada vez más elevadas. Sin embargo, los resultados experimentales de Meijering y Verheijke no proporcionaron evidencia lo suficientemente fuerte para respaldar su teoría del envejecimiento.

## EXPERIMENTAL

Una barra de cobre puro (99,99 % Cu) se maquinó en cilindros con 0,17 cm de diámetro y 0,40 cm de alto. Cada cilindro fue lijado con papel abrasivo grado 800, enjuagado con agua y sumergido durante 2 minutos en una solución ácida (5 % vol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 15 % vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 % vol./vol. HNO<sub>3</sub>, balance con agua) para remover cualquier impureza remanente del maquinado. Finalmente, los cilindros fueron enjuagados con agua y secados con un chorro de aire seco. Los cilindros limpios fueron medidos y pesados individualmente.

Después de haber sido limpiados, los cilindros fueron colocados uno a la vez en una termobalanza SETARAM – 92, donde fueron oxidados en aire seco durante aproximadamente 11 horas a 1000 °C. Cabe mencionar que el calentamiento de las muestras (20 °C / min)

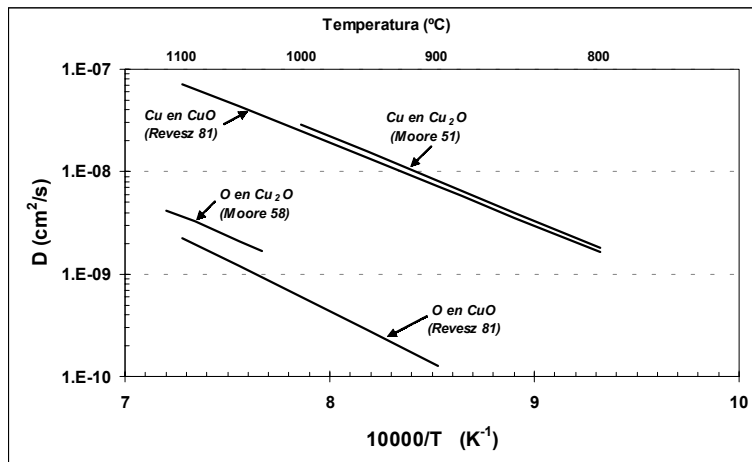


Figura 1. Coeficientes de difusión para el cobre y el oxígeno en Cu<sub>2</sub>O y CuO.

se realizó bajo una atmósfera de argón (grado 5,0, 5 ppm de oxígeno). El tiempo de oxidación se determinó de forma tal, que la ganancia de peso correspondiese a la del peso estequiométrico para la formación del óxido cuproso (Plascencia 03). Una vez que el cobre fue completamente oxidado, las muestras oxidadas fueron enfriadas a temperatura ambiente y retiradas de la termobalanza para ser pesadas y medidas. La Tabla 1, muestra el cambio de dimensiones y pesos entre el cobre y el Cu<sub>2</sub>O.

Las muestras oxidadas se volvieron a colocar (una a la vez) en la termobalanza, donde fueron calentadas en argón, y una vez alcanzada la temperatura del experimento, se permitió el acceso del aire (flujo de 0,30 L / min) a la balanza. La muestra se mantuvo a la temperatura experimental por espacio de 24 h. Durante este tiempo, se registró continuamente la ganancia de peso mediante un sistema de adquisición de datos conectado a la termobalanza.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2, compara el peso ganado por unidad de área durante la oxidación de cobre a Cu<sub>2</sub>O con la oxidación del Cu<sub>2</sub>O a CuO. Como es de apreciarse, en ambos casos la oxidación sigue la siguiente expresión cinética general:

$$Y = (k \times t)^{1/n} \quad (1)$$

Donde  $Y$  es la ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>),  $k$  es la constante cinética (mg<sup>n</sup>/cm<sup>2n</sup>/h),  $t$  es el tiempo (h) y  $n$  es el orden de reacción. La expresión (1) es una relación empírica que describe el proceso de oxidación. Teorías como la de Wagner (Wagner 38, Wagner 51) o la de Cabrera y Mott (Cabrera 48), entre otras, se han desarrollado para explicar el mecanismo controlante (por ejemplo: difusión a través de la capa de óxido, transferencia de cargas eléctricas en el producto de oxidación, acumula-

Tabla 1. Dimensiones de los cilindros de cobre antes y después de ser oxidados.

| Temperatura (°C) | Cu     |        |                   | Cu <sub>2</sub> O |        |                   |
|------------------|--------|--------|-------------------|-------------------|--------|-------------------|
|                  | H (cm) | θ (cm) | Peso inicial (mg) | H (cm)            | θ (cm) | Peso inicial (mg) |
| 850              | 0,460  | 0,162  | 95,2              | 0,527             | 0,219  | 107,9             |
| 900              | 0,487  | 0,168  | 97,4              | 0,545             | 0,217  | 109,9             |
| 950              | 0,491  | 0,168  | 88,4              | 0,527             | 0,219  | 99,5              |
| 1000             | 0,487  | 0,169  | 96,5              | 0,538             | 0,219  | 109,0             |

Tabla 2. Constantes y ecuaciones cinéticas para la oxidación en aire del Cu<sub>2</sub>O a CuO entre 850 °C y 1 000 °C.

| Temperatura (°C) | k <sub>c</sub> (mg <sup>3</sup> /cm <sup>6</sup> /h) | Incremento de peso (mg/cm <sup>2</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------------------|--|--|----------------|
| 850              | 0,60   | 0,84 x t <sup>1/3</sup>                  | 0,97           |
| 900              | 0,89   | 0,96 x t <sup>1/3</sup>                  | 0,99           |
| 950              | 0,92   | 0,97 x t <sup>1/3</sup>                  | 0,96           |
| 1000             | 1,38   | 1,11 x t <sup>1/3</sup>                  | 0,95           |

ción de defectos estructurales en las subredes aniónica y catiónica del óxido, etcétera).

Para determinar el valor del exponente  $n$ , es necesario tomar el logaritmo en ambos lados de la ecuación (1); como consecuencia se obtendrá una línea recta cuya pendiente será igual a  $1/n$ . Como se aprecia en la Figura 2, en el caso de la oxidación del cobre metálico a Cu<sub>2</sub>O, el valor de  $n$  es 2, mientras que en el caso de la oxidación del Cu<sub>2</sub>O a CuO,  $n$  se aproxima a 3. Los puntos que quedan fuera de la línea  $1/n = 1/3$  se deben a que quedó una pequeña fracción de cobre metáli-

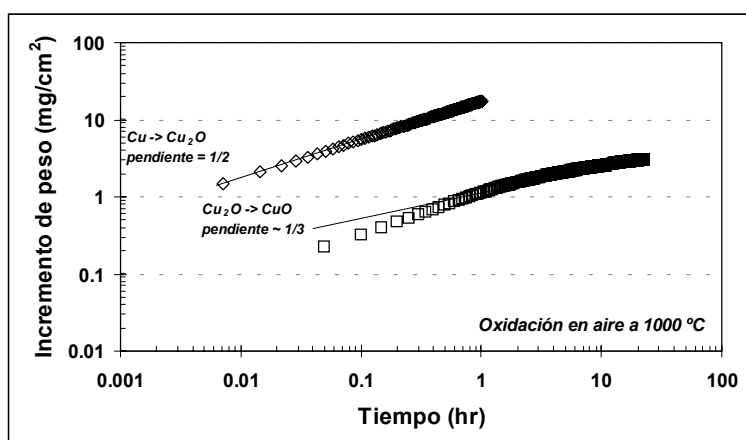


Figura 2. Comparación de la rapidez de oxidación en aire a 1 000 °C entre el cobre metálico y el Cu<sub>2</sub>O.

co sin reaccionar. Esta diferencia indica que mientras el cobre se oxida siguiendo la ley parabólica, el óxido cuproso lo hace siguiendo la ley cúbica.

La Figura 3, muestra curvas experimentales del incremento de peso durante la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  al  $\text{CuO}$ . Como es de esperarse, estas curvas presentan un comportamiento no parabólico. Para determinar las constantes cinéticas correspondientes a cada temperatura, en la Figura 4 se graficó el cubo del peso ganado contra el tiempo, obteniendo líneas rectas cuya pendiente representa la constante cúbica de reacción para cada temperatura. Dichas constantes cúbicas junto con su coeficiente de correlación se presentan en la Tabla 2. Por lo tanto, la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  sigue la ley cúbica.

Así mismo, una vez determinadas las constantes cinéticas, se estableció la energía de activación para la oxidación del óxido cuproso. La Figura 5, muestra la energía de activación determinada en este trabajo (6,34 kJ/mol); concuerda con el valor de 8,4 kJ/mol, publicado por Hauffe y Kofstad (Hauffe 55).

Sin embargo, a pesar de que nuestros resultados experimentales concuerdan con datos previamente publicados, no queda claro a qué se debe el cambio de ley cinética.

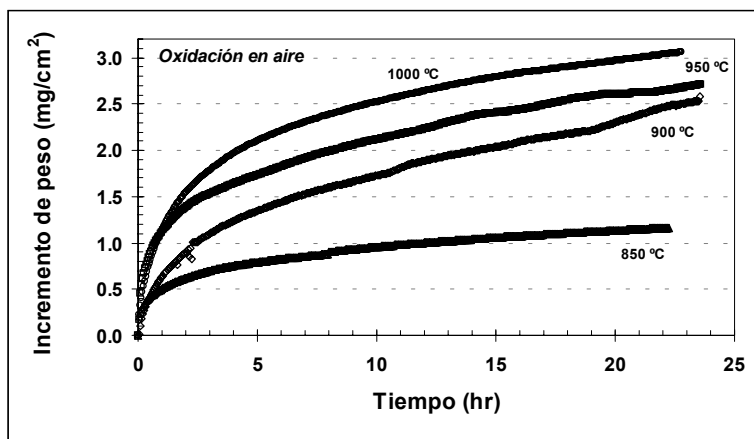


Figura 3. Peso ganado por unidad de área contra tiempo de exposición.

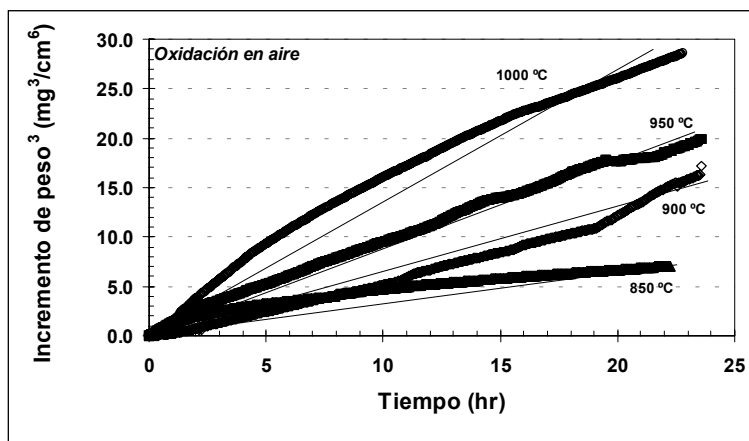


Figura 4. Determinación de las constantes cúbicas.

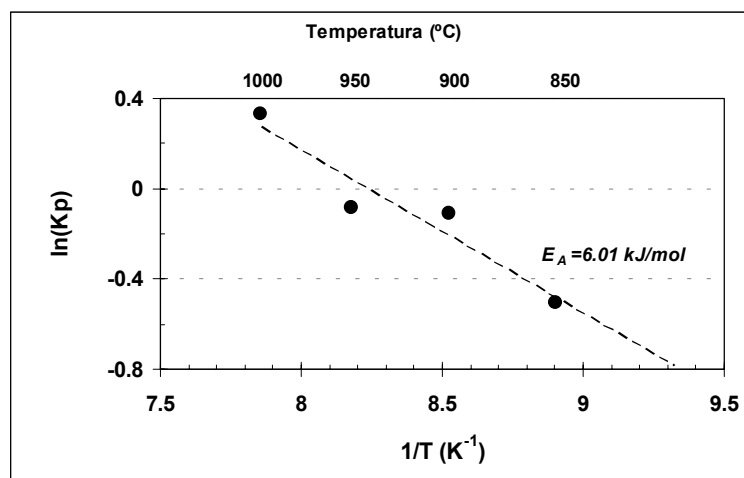


Figura 5. Energía de activación para la oxidación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  en aire entre 850 °C y 1 000 °C.

## FORMULACIÓN DE LA LEY CÚBICA

Para determinar el origen de la ley cúbica, en este trabajo hemos decidido poner atención a la concentración de defectos en la capa de óxidos, especialmente en la interfase  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ . Según Jeong y Choi (Jeong 96), la no estequiometría del  $\text{CuO}$  es determinante en la formación de un gradiente de cargas eléctricas en la capa de óxido. Estos autores también probaron que vacancias monocargadas de cobre son responsables de la oxidación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$ . Tal efecto se ilustra esquemáticamente en la Figura 6.

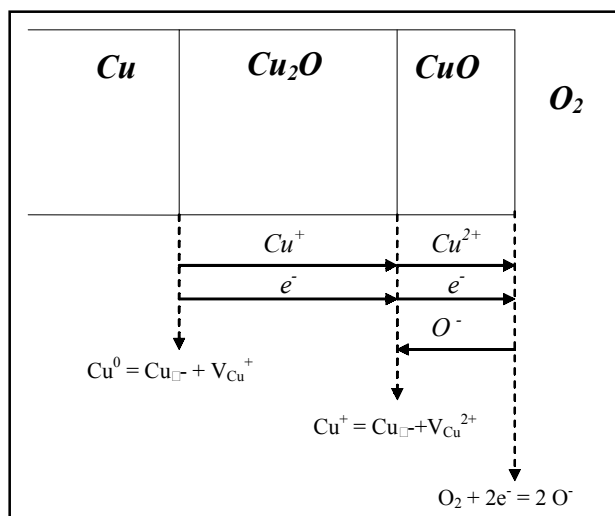


Figura 6. Concentración de defectos en las interfases de reacción.

De acuerdo a Cabrera y Mott (Cabrera 48), el campo eléctrico en capas de óxido cuyo espesor es menor de unos cuantos Angstroms es despreciable. Sin embargo, en óxidos deficientes en metal, como es el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , este campo eléctrico no puede ser despreciado, ya que en este tipo de óxidos el efecto de la carga trae como consecuencia la creación de defectos electrónicos (hoyos) y valencias en la sub-red catiónica. Así mismo la teoría de Cabrera y Mott considera que la concentración de defectos permanece constante. Sin embargo, tal consideración levanta dudas en cuanto su validez. Si la concentración de defectos permanece constante, entonces, es de esperarse que las reacciones en las interfases  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{CuO}$  y  $\text{CuO} / \text{O}_2$  procedan rápidamente; por lo que el transporte a través del  $\text{CuO}$  es la etapa controlante de la oxidación. Consecuentemente, la concentración de defectos puede variar en distintas locaciones dentro de la capa de óxido, y sus valores en las interfaces mencionadas puede diferir varios órdenes de magnitud, resultando en fuertes gradientes de concentración entre los límites de las fases involucradas; cuestión que Cabrera y Mott no tomaron en cuenta.

Si se considera el efecto de la carga eléctrica durante el crecimiento del óxido cúprico es de esperarse entonces, que se genere una diferencia de potencial a través de la capa de óxido. Como

consecuencia de la diferencia de potencial, se desarrolla un campo eléctrico cuya fuerza se define mediante la ecuación:

$$F = \frac{V}{\epsilon} \quad (2)$$

Donde  $V$  es la diferencia de potencial ( $V$ ) a través del óxido,  $\epsilon$  es el espesor del óxido ( $m$ ) y  $F$  es la fuerza del campo eléctrico ( $V/m$ ).

Durante la oxidación, el flujo de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que viaja a través de la capa de óxido está representado por:

$$j_{\text{Cu}^{2+}} = -u_0 \cdot n_o^I \cdot \frac{V}{\epsilon} \quad (3)$$

Donde  $u_0$  es la movilidad de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $n_o^I$  es la concentración catiónica en la interfase  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  y  $V/\epsilon$  ya ha sido definido.

Asimismo, de la primera ley de Fick se define el flujo molar como:

$$j = D \cdot \frac{dC}{dx} = \frac{dx}{dt} \quad (4)$$

La integración de la ecuación (4) dentro de las condiciones de frontera apropiadas, da como resultado un perfil lineal de concentración:

$$j = \frac{k}{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (3) a (5) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{k}{\epsilon} = -u_0 \cdot n_o^I \cdot \frac{V}{\epsilon} \quad (6)$$

La ecuación (6), representa la forma diferencial de la ley parabólica.

Debido a que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es un óxido deficiente en metal, el número de vacancias generadas durante la difusión de los iones cúpricos ( $n_o^I$ ) en el óxido tiene que ser afectado por el número de posiciones disponibles para el oxígeno dentro de la red cristalina del óxido. El número de

vacancias  $n_o^I$  se puede aproximar mediante la relación:

$$n_o^I = N \cdot \exp\left\{-\frac{H_V}{RT}\right\} \quad (7)$$

Donde  $N$  es el número de iones  $O^-$  por unidad de área,  $H_V$  es la entalpía necesaria para la formación de vacancias ( $J/mol$ ),  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 J/molK$ ) y  $T$  es la temperatura ( $K$ ). A su vez,  $N$  se relaciona con el campo eléctrico mediante la ecuación:

$$N = \frac{\kappa}{4\pi \cdot e} \cdot \frac{V}{\varepsilon} \quad (8)$$

Donde  $\kappa$  es una constante determinada experimentalmente,  $e$  es la carga del electrón ( $1,6 \times 10^{-12} V$ ) y el cociente  $V/\varepsilon$  ya se definió.

Sustituyendo (8) en (7):

$$n_o^I = \frac{\kappa}{4\pi \cdot e} \cdot \exp\left\{-\frac{H_V}{RT}\right\} \cdot \frac{V}{\varepsilon} = A \cdot \frac{V}{\varepsilon} \quad (9)$$

De la ecuación (9) se desprende que el número de defectos en el óxido es inversamente proporcional al espesor del mismo, por lo tanto al combinar las ecuaciones (6) y (9) se obtiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{k_c}{\varepsilon^2} \quad (10)$$

La ecuación (10) es la forma diferencial de la ley cúbica, donde  $t$  es el tiempo (h),  $\varepsilon$  es el espesor de la capa de óxido (cm) y  $k_c$  es la constante cúbica de reacción ( $cm^3/h$ ). Si la ecuación (10) es afectada por la densidad del óxido, entonces se tiene que:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k_c}{Y^2} \quad (10a)$$

Donde  $Y$  es la ganancia de peso ( $mg/cm^2$ ), y  $k_c$  toma las unidades ( $mg^3/cm^6/h$ ). Nótese que al integrar la ecuación (10 a), se obtiene la ecuación (1) con  $n = 3$ .

## CONCLUSIONES

El  $Cu_2O$  se oxida a  $CuO$  siguiendo la ley cúbica. Existe concordancia entre los resultados obtenidos y datos previamente publicados. La ley cúbica se explicó a partir del efecto que la concentración de defectos en la capa de óxidos tiene sobre la formación de un campo eléctrico cuya fuerza es independiente del espesor de la capa oxidada.

## AGRADECIMIENTOS

Soporte financiero para la realización de esta investigación por parte del CONACYT (México) y NSERC (Canadá) es ampliamente agradecido.

## REFERENCIAS

- Cabrera N., Mott N.F. (1948), "Theory of the oxidation of metals", *Rep. Progress Physics*, 12, 163 p.
- Castellan C.W., Moore J.W. (1949), *J. Chem. Physics*, 17, 41 p.
- Garnaud G. (1977), "The formation of a double oxide layer on pure copper", *Oxid. Metals*, 11 (3), 127 p.
- Hauffe K., Kofstad P. (1955), "Über den Mechanismus der oxidation von  $Cu_2O$  bei hohen Temperaturen", *Z. Elektrochemie*, 59(5), 399 p.
- Jeong Y.K., Choi G.M. (1996), "Nonstoichiometry and electrical conduction of  $CuO$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, 57(1), 81 p.
- Meijering J.L., Verheijke M.L. (1959), "Oxidation kinetics in the case of ageing oxide films", *Acta Metall*, 7, 331 p.
- Moore W. J., Selikson B. (1951), "The diffusion of copper in cuprous oxide", *J. Chem. Phys.*, 19 (12), 1539 p.
- Moore W. J., Ebisuzaki Y. Sluss J. A. (1958), "Exchange and diffusion of oxygen in crystalline cuprous oxide", *J. Phys. Chem.*, 62, 1438 p.
- Mrowec S, Stoklosa A. (1971), "Oxidation of copper at high temperatures", *Oxid. Metals*, 3(3), 291 p.

- Plascencia G., Utigard T.(2003) en F. Kongoli (Ed.).  
*"Oxidation of copper at different temperatures"*, *Yazawa Internacional Symposium. Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies. Volume 2: High temperature metals production.* (p 359 – 69), San Diego, USA: TMS
- Revesz G., Fehlner F.P. (1981), "The role of non-crystalline films in the oxidation and corrosion of metals", *Oxid. Metals*, 15(3/4), 297 p.
- Rönquist A., Fischmeister H. (1960-61), "The oxidation of copper – A review of published data", *J. Inst. Met.* 89, 65 p.
- Smeltzer W. W., Haering R. R., Kirkaldy J. S. (1961), "Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen", *Acta Metall.* 9, 880 p.
- Smith T. J. (1965), "Mechanism of the oxidation of Zirconium in oxygen and liquid sodium", *J. Electrochem. Soc.* 112, 39 p.
- Tylecote R.F. (1950), "Review of published information on the oxidation and scaling of copper and copper-base alloys", *J. Inst. Met.* 78, 259 p.
- Wagner C. (1951), "*Difussion and high temperature oxidation of metals*", *Seminar on atom movements*, Amer. Soc. Metals, USA, 153 p.
- Wagner C., Grünwald K. (1938), *Z. Physikal Chem.* 40B, 455 p.
- Yurek G. J., Hirth J. P., Rapp R. A. (1974), "The formation of two-phase layered scales on pure metals", *Oxid Metals.* 8 (5), 226 p.