

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CORRIENTE DIRECTA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión

Yunny Meas. Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico, Sanfandila, Pedro Escobedo, C.P. 76700, Estado de Querétaro.

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Este éxito parece lógico si se considera que los procesos involucrados son de naturaleza electroquímica.

El uso de estas técnicas se ha vuelto rutinario, sobre todo con la ayuda de las computadoras y de los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales, con el peligro potencial, sobre todo para los principiantes, de considerar que estas pruebas “estándares” pueden aplicarse a todos los sistemas con éxito.

El propósito de esta presentación es hacer un recordatorio de los conceptos teóricos sobre los cuales se fundamentan estas técnicas, así como definir sus alcances para su uso apropiado.

I.-Teoría:

1. - Ley de Tafel:

La observación y el establecimiento de la relación existente entre la corriente y el potencial del electrodo datan de ya casi un siglo, desde que Tafel, en 1905, dedujo de manera teórica, para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible. Esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

- para una reacción anódica ($i > 0$):

$$\eta_a = a + b \log i \quad (b > 0) \quad (1)$$

- para una reducción catódica ($i < 0$):

$$\eta_c = a' - b' \log |i| \quad (b' > 0) \quad (2)$$

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por las rectas de la Figura 1:

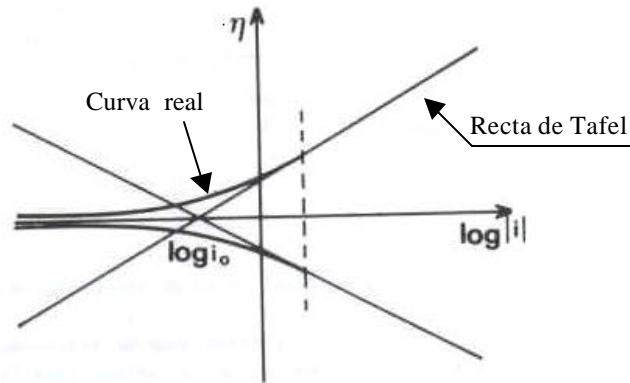


Figura 1: Rectas de Tafel

Estas fórmulas son válidas solamente para una corriente i suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. Lo que es evidente, puesto que se debe obtener a $i=0$ un sobrepotencial $\eta = 0$ y no $\eta = \pm\infty$ como lo indicaría la ley de Tafel.

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 . Se tiene entonces:

$$- a / b = - a' / b' = \log i_0 \quad (3)$$

Con las mismas coordenadas semi-logarítmicas, la curva de polarización real está constituida de dos ramas, una anódica y otra catódica, siendo cada una asintótica de la recta de Tafel correspondiente.

En coordenadas ordinarias, las curvas de Tafel anódicas y catódicas para un mismo sistema tiene la forma representada en la Figura 2:

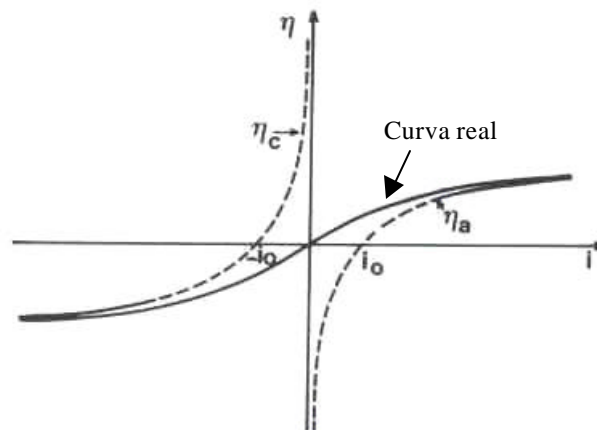


Figura 2: Curvas de Tafel.

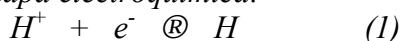
Esta ley de Tafel tiene un papel importante en electroquímica y es en la búsqueda de su justificación teórica que se han podido encontrar las hipótesis correctas para el mecanismo de una reacción electroquímica.

(Nota: Es interesante saber, desde punto de vista histórico, que la ley de Tafel fue deducida teóricamente a partir de una hipótesis errónea:

El razonamiento que sugirió Tafel para la interpretación de la reacción de reducción del protón fué el siguiente:

La formación del hidrógeno implica 2 etapas:

-una etapa electroquímica:



- una etapa química:



Cada una de estas etapas tiene su propia velocidad y en el caso general, las dos velocidades intervienen para fijar la velocidad del proceso global. Es lo que se llama un régimen cinético mixto. En este caso, se muestra en cinética general que el proceso global tiende hacia un régimen estacionario donde las velocidades de las dos etapas son iguales, es decir, en donde la concentración de los átomos de H en la superficie ya no varía. Este régimen se alcanza teóricamente a un tiempo infinito.

Sin embargo, si una de las etapas es mucha más rápida que la otra, el proceso correspondiente alcanza inmediatamente su estado de equilibrio y es el otro proceso el que impone su velocidad a la reacción global (proceso limitante). Se dice que el régimen cinético es puro y el estado estacionario está alcanzado desde el inicio de la reacción electroquímica.

Sin embargo, en el caso de la reacción de hidrógeno, el primer proceso es una reacción entre iones y electrones, el segundo es una reacción entre átomos neutros y desde Arrhenius hasta 1920 y un poco más, se pensaba que las reacciones del primer tipo eran mucho más rápidas que las reacciones del segundo tipo. Entonces, esta primera hipótesis ha llevado de manera natural a suponer que es la etapa de recombinación de los átomos la que determina la velocidad global. En estas condiciones y considerando que el estado estacionario está alcanzado desde el inicio, se tiene:

$$d^{1/2}H^{1/2}/dt = (d^{1/2}H^{1/2}/dt)_1 + (d^{1/2}H^{1/2}/dt)_2 = 0 \quad (4)$$

La velocidad de formación de los átomos de H según la primera etapa es proporcional a la densidad de corriente que atraviesa el electrodo:

$$(d^{1/2}H^{1/2}/dt)_1 = \frac{1}{2}i/F \quad (5)$$

La velocidad de desaparición de estos mismos átomos en la segunda etapa, considerando ésta como de orden 2, es:

$$- \left(\frac{d^{1/2}H^{1/2}}{dt} \right)_2 = k \frac{1}{2}H^{1/2} \quad (6)$$

Se tiene, entonces:

$$\frac{1}{2}i^{1/2} = kF \frac{1}{2}H^{1/2} \quad (7)$$

Por otro lado, como el primer proceso está en equilibrio, el potencial tomado por el electrodo es el dado por la ecuación de Nernst para la concentración en átomos de H y la presión de gas H_2 existente sobre el electrodo:

$$e = RT/F \ln \frac{1}{2}H^{+1/2} / \frac{1}{2}H^{1/2} \quad (8)$$

es decir:

$$e = RT/F \ln \left[\frac{1}{2}H^{+1/2} / \left(\frac{1}{2}i^{1/2} / kF \right)^{1/2} \right] \quad (9)$$

o sea:

$$e = RT/2F \ln (kF) - 0.06 \text{ pH} - RT/2F \ln \frac{1}{2}i^{1/2} \quad (10)$$

el sobrepotencial vale entonces:

$$\mathbf{h} = RT/2F \ln (kF) - RT/2F \ln \frac{1}{2}i^{1/2} \quad (11)$$

Este sobrepotencial tiene la forma dada por la ley de Tafel, $\mathbf{h} = a - b \log \frac{1}{2}i^{1/2}$, pero el coeficiente b correspondiente vale $0.06/2$ en lugar de 2×0.06 como lo obtenido en el experimento.

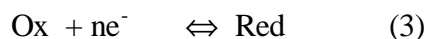
La hipótesis no ha sido satisfactoria. Sin embargo, la teoría tuvo el mérito de abrir el camino hacia una teoría correcta, admitiendo que la hipótesis inicial fue errónea y aceptar que, en ciertos casos, es la etapa electrónica la que impone su velocidad a la reacción global. La teoría moderna, fundada sobre esta hipótesis, es la que veremos ahora, con la fórmula de Butler – Volmer.

2. - Ecuación de Butler –Volmer:

Esta teoría que se encontraba en germen bajo una forma incompleta e incorrecta en los trabajos de Butler (1924), fue propuesta en su forma casi definitiva en 1930 por Erdey-Cruz y Volmer. Pero es solamente en Rusia, bajo el impulso de Frumkin, que ha sido aplicada y desarrollada desde sus orígenes. En los otros países, y aún con los esfuerzos de Audubert en Francia y de Bowden en Inglaterra, esta teoría había quedado prácticamente ignorada y empezó a atraer la atención solamente hasta 1949, fecha de la creación del “Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique” (C.I.T.C.E.), actualmente conocido como la “International Society of Electrochemistry” (ISE).

Esta teoría permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico, es decir la relación $i = f(e)$ en el caso donde la transferencia de los electrones (etapa electroquímica) sea la única que controla la velocidad del proceso global. Un tal régimen cinético se llama ***régimen puro de transferencia electrónica o régimen de activación***.

Considerando la reacción:



Esta reacción se lleva a cabo en el electrodo, en un sentido o el otro. Supondremos para empezar que esta reacción es de primer orden con respecto a Ox y Red.

La corriente total que atraviesa el electrodo es la suma algebraica de dos corrientes, una de reducción (negativa), correspondiente a la de izquierda a derecha y una de oxidación (positiva), correspondiente a la de derecha a izquierda:

$$i = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} \quad (12)$$

$$\text{con: } i_{\text{ox}} = nF k_{\text{ox}} \left| \frac{\text{Red}}{\text{Red}^*} \right| \quad (13)$$

$$i_{\text{red}} = -nF k_{\text{red}} \left| \frac{\text{Ox}}{\text{Ox}^*} \right| \quad (14)$$

Las constantes de velocidades k_{ox} y k_{red} pueden ser expresadas a partir de la teoría del complejo activado de Eyring (1935):

$$k_{\text{ox}} = (kT/h) \cdot \left| \frac{\text{Red}^*}{\text{Red}} \right| \quad (15)$$

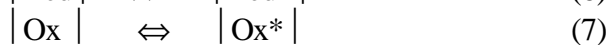
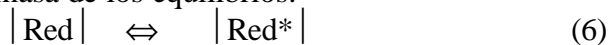
$$k_{\text{red}} = (kT/h) \cdot \left| \frac{\text{Ox}^*}{\text{Ox}} \right| \quad (16)$$

donde k es la constante de Boltzmann ($k = R/N$)

h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} joule .segundo)

$\left| \frac{\text{Red}^*}{\text{Red}} \right|$ y $\left| \frac{\text{Ox}^*}{\text{Ox}} \right|$ son las concentraciones de los complejos activados para la oxidación y reducción respectivamente.

Los cocientes $\left| \frac{\text{Red}^*}{\text{Red}} \right|$ y $\left| \frac{\text{Ox}^*}{\text{Ox}} \right|$ son iguales a las constantes de acción de masa de los equilibrios:



Considerando ΔG^*_{ox} y ΔG^*_{red} como las entalpías libres correspondientes (de izquierda a derecha) (*son también las entalpías libres de activación de oxidación y de reducción*)

$$\text{Ln} \left(\left| \frac{\text{Red}^*}{\text{Red}} \right| \right) = -\Delta G^*_{\text{ox}}/RT \quad (17)$$

$$\text{Ln} \left(\left| \frac{\text{Ox}^*}{\text{Ox}} \right| \right) = -\Delta G^*_{\text{red}}/RT \quad (18)$$

obtenemos:

$$i_{ox} = nF (kT/h) \left| \text{Red} \right| \exp(-\Delta G^*_{ox}/RT) \quad (19)$$

$$i_{red} = nF (kT/h) \left| \text{Ox} \right| \exp(-\Delta G^*_{red}/RT) \quad (20)$$

La transferencia de la carga nF a través de la barrera $\Delta\phi$ (potencial absoluto del electrodo) corresponde a una energía $\pm nF \Delta\phi$ dada al sistema según el sentido de la transferencia.

La hipótesis fundamental de la teoría consiste en admitir que una fracción α de esta energía contribuye a disminuir la entalpía libre de la oxidación y que una fracción β de la misma energía incrementa la entalpía libre de activación de la reducción. Se puede entonces escribir:

$$\Delta G^*_{ox} = (\Delta G^*_{ox})_o - \alpha nF \Delta\phi \quad (21)$$

$$\Delta G^*_{red} = (\Delta G^*_{red})_o + \beta nF \Delta\phi \quad (22)$$

Los coeficientes α y β son llamados coeficientes de transferencia de carga de las reacciones de oxidación o reducción respectivamente.

$(\Delta G^*_{ox})_o$ y $(\Delta G^*_{red})_o$ representan las entalpías libres de activación de las reacciones para un potencial absoluto nulo.

Como el potencial absoluto no es medible, se introduce el potencial relativo e del electrodo que difiere de $\Delta\phi$, solamente por una constante. Entonces las entalpías libres de activación toman la forma:

$$\Delta G^*_{ox} = A^o_{ox} - \alpha nF e \quad (23)$$

$$\Delta G^*_{red} = A^o_{red} + \beta nF e \quad (24)$$

y las expresiones de i_{ox} y i_{red} son:

$$i_{ox} = nF (kT/h) \left| \text{Red} \right| \exp(-A^o_{ox}/RT) \exp(\alpha nF e/RT) \quad (25)$$

$$i_{red} = nF (kT/h) \left| \text{Ox} \right| \exp(-A^o_{red}/RT) \exp(-\beta nF e/RT) \quad (26)$$

agrupando las constantes, se obtiene:

$$i_{ox} = nF k_{ox} \left| \text{Red} \right| \exp(\alpha nF e/RT) \quad (27)$$

$$i_{red} = nF k_{red} \left| \text{Ox} \right| \exp(-\beta nF e/RT) \quad (28)$$

por lo tanto, obtenemos:

$$i = nF [k_{ox} \left| \text{Red} \right| \exp(\alpha nF e/RT) - k_{red} \left| \text{Ox} \right| \exp(-\beta nF e/RT)] \quad (29)$$

Cuando el electrodo está en equilibrio, es decir que su potencial es igual al *potencial termodinámico*, ($e=e_t$), la densidad de corriente total que atraviesa el

electrodo es nula y las densidades de corriente parcial, i_{ox} y i_{red} son iguales en valor absoluto a una densidad de corriente i_0 , llamada **densidad de corriente de intercambio**.

$$i_0 = nF k_{ox} |Red| \exp\left(\frac{nF}{RT} \hat{a} e_t\right) = nF k_{red} |Ox| \exp\left(-\frac{nF}{RT} \hat{a} e_t\right) \quad (30)$$

$$e_t = \frac{RT}{(\hat{a} + \hat{a})nF} \left(\text{Ln} \frac{k_{red}}{k_{ox}} + \text{Ln} \frac{|Ox|}{|Red|} \right) \quad (31)$$

suponiendo que α y β son independientes del potencial.

Considerando que el sobrepotencial: $\eta = e - e_t$

La ecuación (29) se simplifica en:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\hat{a}n}{RT} F\eta\right) - \exp\left(-\frac{\hat{a}n}{RT} F\eta\right) \right] \quad (32)$$

Esta fórmula es conocida como la ecuación de **Butler-Volmer** y expresa la ley fundamental del sobre-potencial en régimen puro de transferencia electrónica.

2.1-Caso de altos sobre-potenciales. Aproximación de Tafel:

Si el sobre-potencial ζ es alto, uno de los términos de la fórmula de Butler-Volmer se vuelve despreciable con respecto al otro.

Por ejemplo, para un valor de ζ positivo y grande, se puede escribir:

$$i = i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\hat{a}n}{RT} F\zeta\right) \quad (33)$$

o

$$\zeta = -\frac{RT}{\hat{a}nF} \text{Ln} i_0 + \frac{RT}{\hat{a}nF} \text{Ln} i \quad (34)$$

esta ecuación tiene la forma prevista por la ley experimental de Tafel.

De la misma manera, para sobre-potenciales ζ negativos y suficientemente grandes en valor absoluto, obtenemos:

$$\zeta = \frac{RT}{\hat{a}nF} \text{Ln} i_0 - \frac{RT}{\hat{a}nF} \text{Ln} |i| \quad (35)$$

En coordenadas semi-logarítmicas, estas dos corrientes están representadas por las dos rectas de Tafel (ver figura 1)

La aproximación de Tafel corresponde a despreciar a uno de los términos de la ecuación de Butler-Volmer, o sea a despreciar a una de las corrientes parciales. Esta aproximación es válida a 1% , por ejemplo del lado anódico, si $i_{ox} > 10^2 |i_{red}|$ o sea si $\zeta > \frac{0.12}{n}$ volts .

2.2-Caso de sobre-potenciales bajos. Aproximación al origen.

Si el sobrepotencial es pequeño, se puede desarrollar en serie los exponenciales, limitándose al primer orden. Si consideramos que $\alpha + \beta = 1$ para $e = e_t$, obtenemos:

$$i = \frac{i_o n F}{RT} \eta \quad (36)$$

que corresponde a la ecuación de la tangente al origen de la curva de polarización.

Si consideramos la corriente total que atraviesa el electrodo de superficie S:

$$I = i S$$

De la ecuación (36) se obtiene la relación:

$$\zeta = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_o S} I \quad (37)$$

Se puede escribir esta relación en forma de ley de OHM de la manera siguiente:

$$R^* = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_o S} \quad (38)$$

R^* es análogo a una resistencia, la cual se conoce como “*resistencia de polarización*” del electrodo.

Hay que tener cuidado que esta aproximación al origen es válida solamente en un intervalo estrecho de potencial y depende del número de electrones n . Por ejemplo, para $n=1$, el error es menor a 1% si $|\zeta|$ es inferior a 0.01 V.

Podemos observar que existe un intervalo de potencial entre los dominios de validez de las dos aproximaciones anteriores.

3. - Procesos competitivos y no-competitivos:

En los párrafos anteriores se ha considerado el caso de una sola reacción que se lleva a cabo en el electrodo. Ahora, consideraremos el caso de varias reacciones que se llevan a cabo simultáneamente. Vamos a introducir el concepto de procesos competitivos y procesos no-competitivos.

Dos procesos son llamados no-competitivos si se llevan a cabo simultáneamente en un mismo sitio activo del electrodo. El resultado es el mismo si los sitios, en lugar de ser idénticos para los dos procesos, son diferentes, pero repartidos en número suficientes de manera regular y constante sobre la superficie del electrodo.

Dos procesos son competitivos, en el caso contrario, si cada uno de ellos se lleva a cabo en una fracción de la superficie. Esta fracción puede variar con el tiempo.

En el primer caso, es decir de procesos no-competitivos, las densidades de corriente correspondientes a cada uno de los dos procesos, para un potencial dado, se suman sencillamente, como Wagner y Traud lo han indicado por primera vez en 1938.

$$i = i_1 + i_2 \quad (39)$$

Si cada uno de los dos procesos está en estado estacionario, el electrodo también lo estará y podremos trazar sin dificultad la curva de polarización resultante.

En el otro caso, correspondiente a procesos competitivos, podremos deducir la densidad de corriente total a partir de las corrientes parciales de cada uno de los procesos si conocemos las superficies correspondientes a cada uno. Tendremos:

$$i = i_1 \frac{S_1}{S} + i_2 \frac{S_2}{S} \quad (40)$$

Pero como S_1 y S_2 varían normalmente con el potencial y el tiempo, el electrodo está generalmente en un estado evolutivo.

Los ejemplos más conocidos de procesos no competitivos son los que corresponden a dos procesos con polaridades diferentes. Es decir, uno es anódico y el otro es catódico. Es el, por ejemplo, de la corrosión del hierro en un medio ácido.

Un caso típico de procesos competitivos corresponde al de disolución anódica de un metal con dos grados de oxidación diferente, como puede ser la disolución anódica de una aleación binaria. También, como en el caso de un solo metal para el cual el grado de oxidación superior aparece en forma de óxido o hidróxido y no en forma iónica, es decir en presencia de un fenómeno de pasivación. El electrodo está en un estado evolutivo y es el caso, en general, para dos procesos competitivos.

En este capítulo, veremos solamente la teoría para los procesos no-competitivos.

3.1-Teoría del potencial mixto:

Consideramos 2 procesos no competitivos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie del electrodo:



Cada uno es caracterizado por su potencial de equilibrio termodinámico e_{1t} y e_{2t} y por su curva de polarización (ver figura 3):

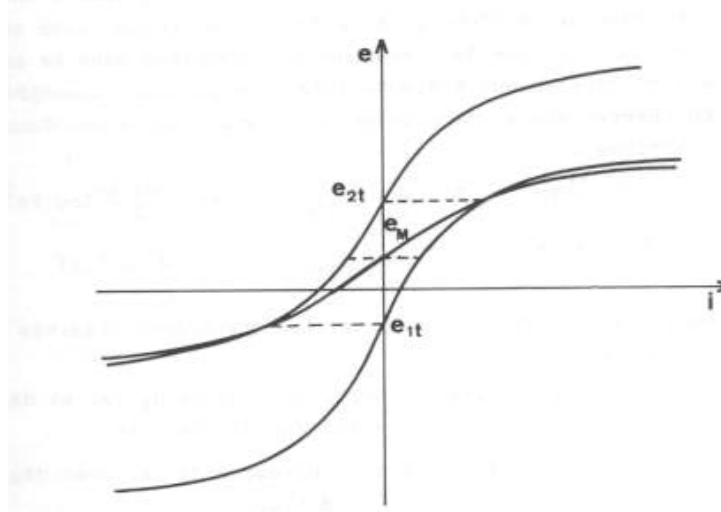


Figura 3: Curva de potencial mixto

Sobre la base de la regla de aditividad, la curva de polarización global es la resultante de la suma de las dos.

$$i = i_1(e) + i_2(e) \quad (41)$$

El electrodo, en el equilibrio, es decir a $i=0$, tiene un potencial llamado “potencial mixto” e_M .

A este potencial e_M , se observa únicamente la reacción química:



Las densidades de corriente correspondientes a los dos procesos son respectivamente:

$$i_1 = (i_0)_1 \left\{ \exp \left[\frac{\hat{a}_1 n_1}{RT} F (e - e_{1t}) \right] - \exp \left[-\frac{\hat{a}_1 n_1}{RT} F (e - e_{1t}) \right] \right\} \quad (42)$$

$$i_2 = (i_0)_2 \left\{ \exp \left[\frac{\hat{a}_2 n_2}{RT} F (e - e_{2t}) \right] - \exp \left[-\frac{\hat{a}_2 n_2}{RT} F (e - e_{2t}) \right] \right\} \quad (43)$$

El potencial mixto al equilibrio está definido por:

$$i_1 + i_2 = 0$$

y tomando :

$$X = \exp \left(\frac{Fe}{RT} \right) = 10^{\frac{e}{0.06}} \quad (44)$$

obtenemos una ecuación del tipo:

$$A X^{\hat{a}_1 n_1} - B X^{-\hat{a}_1 n_1} + C X^{\hat{a}_2 n_2} - D X^{-\hat{a}_2 n_2} = 0 \quad (45)$$

Afortunadamente, una resolución general de esta ecuación no es necesaria si se considera que los potenciales de equilibrio de los 2 sistemas e_{1t} y e_{2t} son suficientemente diferentes para que la aproximación de Tafel sea válida en el potencial mixto e_M . La densidad de corriente i_1 es entonces igual a la densidad de corriente de oxidación de la reacción (1') y la densidad de corriente i_2 es igual a la densidad de corriente de reducción de la reacción (2').

El potencial mixto está entonces definido por la ecuación:

$$(i_0)_1 \exp \left[\frac{\hat{a}_1 n_1 F}{RT} (e_M - e_{1t}) \right] - (i_0)_2 \exp \left[-\frac{\hat{a}_2 n_2 F}{RT} (e_M - e_{2t}) \right] = 0 \quad (46)$$

del cual, se deduce:

$$e_M = \frac{\hat{a}_1 n_1 e_{1t} + \hat{a}_2 n_2 e_{2t}}{\hat{a}_1 n_1 + \hat{a}_2 n_2} + \frac{RT}{(\hat{a}_1 n_1 + \hat{a}_2 n_2)F} \ln \frac{(i_0)_2}{(i_0)_1} \quad (47)$$

Se puede observar que, si las densidades de corriente de intercambio $(i_0)_1$ y $(i_0)_2$ son iguales, el potencial corresponde al baricentro de los potenciales de equilibrio de los procesos (1') y (2') afectados de los coeficientes $\hat{a}_1 n_1 + \hat{a}_2 n_2$.

Corriente de corrosión:

Si las reacciones (1') y (2') corresponden a las reacciones que se llevan a cabo durante la corrosión de un metal, por ejemplo, el Fe en una solución ácida:





El potencial mixto de abandono ($i=0$), se llama potencial de corrosión y el valor absoluto común de las dos corrientes correspondientes a cada proceso (4') y (5') a este potencial mixto es la corriente de corrosión.

La densidad de corriente de corrosión puede ser calculada a partir de las corrientes de cada proceso. En el caso general, de la fórmula (42), que expresa la corriente anódica, basta reemplazar el potencial e por el potencial mixto e_M :

Se obtiene:

$$\ln i_{\text{corr}} = \frac{\hat{a}_{1n_1}}{\hat{a}_{1n_1} + \hat{a}_{2n_2}} \ln(i_{01}) + \frac{\hat{a}_{2n_2}}{\hat{a}_{1n_1} + \hat{a}_{2n_2}} \ln(i_{02}) + \frac{F}{RT} \frac{\hat{a}_{1n_1} \hat{a}_{2n_2}}{\hat{a}_{1n_1} + \hat{a}_{2n_2}} (e_{2t} - e_{1t}) \quad (48)$$

Esta densidad de corriente de corrosión aumenta con las densidades de corriente de intercambio y con la diferencia ($e_{2t} - e_{1t}$).

4. -Determinación grafica de e_M e i_{corr} :

Los cálculos realizados anteriormente, con la aproximación de Tafel, pueden ser resueltos gráficamente de manera sencilla. En esta aproximación, las curvas de polarización de cada proceso, en coordenadas semi-logarítmicas, son rectas cuyas intersecciones dan de inmediato los valores de e_M y $\log i_{\text{corr}}$. (ver fig. 4).

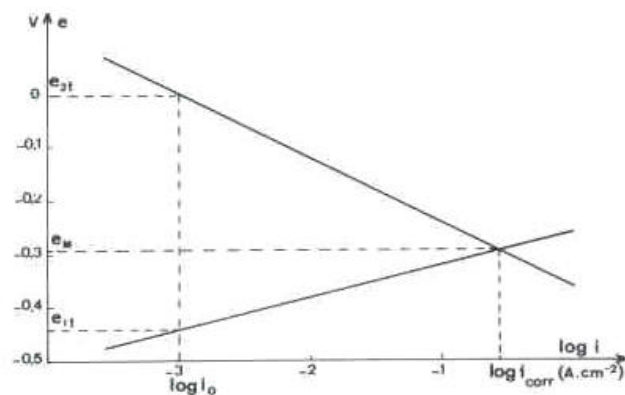


Figura 4: Determinación grafica del potencial mixto y de i_{corr}

5. - Validez de la aproximación de Tafel:

En los cálculos anteriores, la aproximación de Tafel suponía que, para cada proceso, una de las corrientes es efectivamente despreciable con respecto a la otra. Esta

aproximación es válida a 1%, si la corriente que se desprecia es inferior a la centésima parte de la otra, o sea:

$$\exp \left[- \frac{\hat{a}_1 n_1}{RT} F(e_M - e_{1t}) \right] < 10^{-2} \exp \left[\frac{\hat{a}_1 n_1}{RT} F(e_M - e_{1t}) \right] \quad (49)$$

$$\exp \left[\frac{\hat{a}_2 n_2}{RT} F(e_M - e_{2t}) \right] < 10^{-2} \exp \left[- \frac{\hat{a}_2 n_2}{RT} F(e_M - e_{2t}) \right] \quad (50)$$

o sea:

$$e_{1t} + \frac{0.12}{n_1} < e_M < e_{2t} - \frac{0.12}{n_2} \quad (51)$$

ecuación que muestra que e_M debe ser suficientemente alejado de e_{1t} y e_{2t} .

Podemos anotar que el error sobre el valor de e_M es, en general, menor que los errores cometidos sobre i_1 e i_2 , cuando que aplica la aproximación de Tafel. Debido a que la concavidad opuesta de las 2 curvas, los errores pueden compensarse. Sin embargo, el error sobre i_{corr} queda del mismo orden que sobre i_1 e i_2 .

7. -Cálculo de e_M e i_{corr} con la aproximación en el origen:

Cuando los potenciales de equilibrio termodinámico e_{1t} y e_{2t} están bastante cercanos, la desigualdad (51) ya no está respetada y la aproximación de Tafel ya no es válida. Sin embargo, podemos pensar en utilizar la aproximación al origen.

Reconsiderando la ecuación (36) y tomando r_1 y r_2 como las resistencias de polarización por unidad de superficie de cada una de las reacciones, tenemos:

$$e = e_{1t} + r_1 i_1 \quad \text{con} \quad r_1 = \frac{RT}{n_1 F} \frac{1}{(i_0)_1} \quad (52)$$

$$e = e_{2t} + r_2 i_2 \quad \text{con} \quad r_2 = \frac{RT}{n_2 F} \frac{1}{(i_0)_2} \quad (53)$$

De estas relaciones, y considerando que $i_1 = i_2 = i_{corr}$ a $e = e_M$, podemos deducir:

$$e_M = \frac{r_1 e_{2t} + r_2 e_{1t}}{r_1 + r_2} \quad (54)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{e_{2t} - e_{1t}}{r_1 + r_2} \quad (55)$$

Como lo hemos visto, esta aproximación al origen es válida a 1% en un dominio estrecho de potencial ($\zeta < 10$ mV para $n = 1$).

8. -Factores que influyen sobre la medición de la corriente de corrosión

8.1 Efecto de la caída óhmica

En el desarrollo teórico que hicimos, no hemos considerado la resistencia del electrolito que puede existir entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo sobre el cual se lleva a cabo la reacción de corrosión estudiada. En la práctica, esta resistencia existe. Actualmente, casi todos los potenciostatos están equipados con un sistema de compensación de “caída óhmica”.

Los errores resultantes de no realizar la compensación de caída óhmica corresponden a una distorsión de las curvas de polarización. Esta distorsión resulta de la adición de un término ($I \cdot R_{co}$) al potencial para los diferentes valores de corriente I . (R_{co} representa el valor de la resistencia del electrolito entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo).

La figura 5 muestra un ejemplo del desplazamiento de las curvas de polarización con la compensación de caída óhmica.

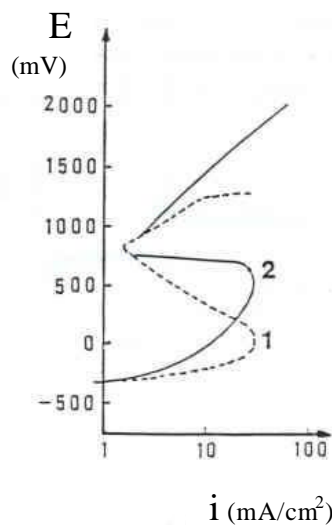


Figura 5. Curva de polarización con (1) y sin (2) compensación de caída óhmica (caso de un acero en ácido sulfúrico)

Si no realizamos la compensación de caída ohmica, es muy probable que obtengamos valores erróneos de las pendientes de Tafel y de la corriente de corrosión. La corriente de corrosión medida es inferior a la real.

La resistencia medida es la suma de la resistencia de polarización r y de la resistencia de la caída ohmica R_{co} .

$$R = r + R_{co} \quad (56)$$

El error causado por la caída ohmica es : R_{co} / r

Por lo tanto, este error es mínimo si la resistencia de polarización es alta (baja velocidad de corrosión) y la conductividad del electrolito es alta (R_{co} baja).

8.2-Efecto de la velocidad de barrido

Se considera este efecto en caso de realizar el trazado de las curvas de polarización por un método potenciodinámico sobre todo si se utiliza una velocidad de barrido alta.

Considerando que la interfase electrodo – electrolito puede ser equivalente a un circuito eléctrico (figura 6) correspondiente a:

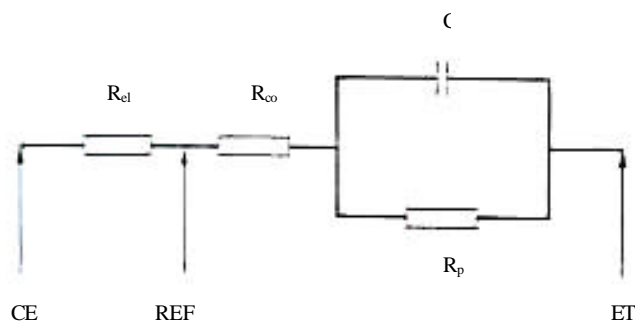


Figura 6: Circuito equivalente simplificado de una celda electroquímica (ET:electrodo de trabajo. REF : electrodo de referencia, CE: contra-electrodo, R_{co} : caída óhmica, R_p : resistencia de polarización, C: capacidad del electrodo)

La velocidad limite de barrido depende principalmente de la capacidad del electrodo.

En caso de utilizar una velocidad de barrido demasiado alta, la resistencia de polarización medida será mas baja del real y por lo tanto la velocidad de corrosión obtenida será más grande que la real.

Bibliografía:

1.-M. Stern and A.L. Geary, “ Electrochemical polarización. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves”. J. Electrochem. Soc., 41(1) pags. 1957.

2.- C. Wagner and W. Traud, Z. Elektrochem., 44, 391(1938).

3.-F. Mansfeld, “ Don’t be afraid to electrochemical techniques – but use them with care “, Corrosion 44 (12) 856 (año)

4.- F. Mansfeld, M. Kendig , “Concerning the choice of scan rate in polarization measurements”, Corrosion 37 (9) 545 (1981).