

PRINCIPIOS DE LAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS EN ESTUDIOS DE PROCESOS DE CORROSION

Alberto Ugaz Lock e Isabel Díaz Tang*

Pontificia Universidad Católica del Perú

INTRODUCCION

La importancia que tiene el conocimiento de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, ha impulsado al estudio y la búsqueda de métodos con los que puedan evaluarse el comportamiento de los materiales, y muy particularmente de los metales frente a un medio agresivo.

El método clásico de evaluación de daños por corrosión consiste en la exposición de una muestra metálica en el medio a estudiar, sometida a las mismas condiciones que se presentan en la práctica, es decir, condiciones reales (ensayos de campo), y determinar —por pérdida de peso del material— la resistencia a la corrosión de dicha muestra bajo esas condiciones. Sin embargo, este método tiene sus limitaciones; por una parte, una probeta metálica no se comporta exactamente como una estructura real (llámese tuberías, tanques, calderos, etc.); en principio, porque no está sometida a las mismas tensiones; y en segundo lugar, porque obtener una correlación aproximada del tiempo de vida útil del material supone tiempos de exposición prolongados, que pueden durar días, meses e incluso años, según el tipo de información que se desea obtener.

* PUCP, Dpto. de Ciencias, Sección Química

Este problema puede superarse —en algunos casos— empleando técnicas electroquímicas que permiten la determinación de velocidades instantáneas de corrosión en ensayos de corta duración (ensayos de laboratorio).

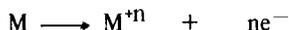
El objetivo del presente artículo es describir en forma breve y simplificada los principios electroquímicos en los que se basa el *Método de Polarización*, método electroquímico de bastante difusión y aplicación en muchos estudios científicos y prácticos.

LA TEORIA DEL POTENCIAL MIXTO

La inmensa mayoría de los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica, involucrando por tanto una transferencia de cargas eléctricas entre zonas anódicas y catódicas [1]. Esto abre enormes posibilidades de estudio y control de los procesos de corrosión a través de la medición de variables eléctricas.

Las bases teóricas de los ensayos electroquímicos en los estudios de corrosión se encuentran en la *Teoría del Potencial Mixto*. En esencia, esta teoría postula que las reacciones de oxidación y reducción en la corrosión electroquímica se producen a igual velocidad sobre la superficie metálica.

Las reacciones de oxidación, o anódicas —puesto que se producen en las zonas anódicas del metal—, pueden ser representadas por la ecuación general siguiente:



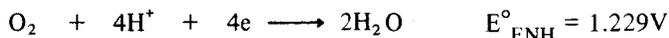
Este es el verdadero proceso de corrosión, que remueve el átomo metálico de la superficie convirtiéndolo en un ión. La teoría del potencial mixto propone que todos los electrones generados por las reacciones anódicas son consumidos por las correspondientes reacciones de reducción, o catódicas.

Las reacciones catódicas más comunes en soluciones acuosas son las siguientes:

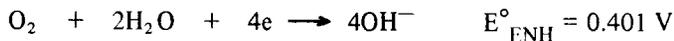
1. Reducción de protones (deprotonación, soluciones ácidas):



2. Reducción de oxígeno (sol. ác.):



3. Reducción de oxígeno (sol. neutra o bás.):



4. Reducción de iones metálicos:



5. Deposición de iones metálicos:



En los procesos de corrosión pueden ocurrir simultáneamente más de una reacción anódica y catódica.

Para simplificar, consideremos un proceso que se desarrolle con una única reacción de oxidación y una única reacción de reducción. Por ejemplo:



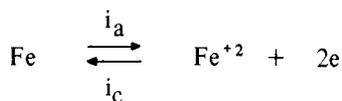
con sus respectivos potenciales de reducción estándar, medidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno, Pt/H₂ (1 atm), H⁺ (1M), ENH.

En las reacciones (1) y (2) se ha supuesto un equilibrio entre ambos sentidos, por ejemplo, en (1), tanto el proceso de oxidación (→) como el de reducción (←) se realizan a la misma velocidad de reacción, proporcionales a una cierta *densidad de corriente de intercambio* (*i_O*), de tal manera que:

$$v_{\text{oxid.}} = v_{\text{red.}} = i_{\text{O}}/nF$$

donde *n* es el número de electrones intercambiados, y *F* equivale a 96,500 C; esta relación representa un equilibrio dinámico, sin que exista una transformación neta. De esta manera, cada equilibrio está definido por su potencial estándar y la corriente de intercambio que le corresponda.

El concepto de corriente de intercambio (*i_O*) es muy importante, por lo que se tratará con mayor detalle. En el equilibrio dinámico descrito en (1), se tiene lo siguiente:

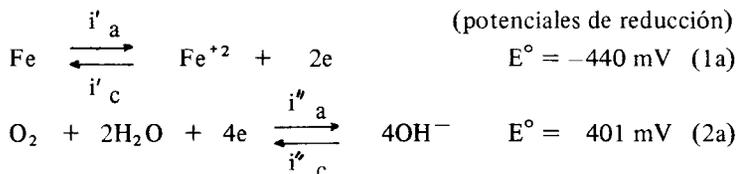


Puesto que se trata de un equilibrio, y no hay transformación neta de especies, y por tanto, tampoco hay transferencia neta de carga (principio de electroneutralidad), debe cumplirse que:

$$|i_a| = |i_c| = i_0 \quad (\text{densidad de corriente de intercambio})$$

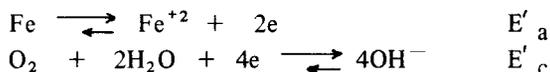
dado que ambos procesos se verifican con la misma rapidez. Por convención, se asume que $i_a > 0$ e $i_c < 0$.

Para que ocurra una reacción neta, es necesario romper el equilibrio forzándolo en una dirección, ya sea hacia la derecha (oxidación) o hacia la izquierda (reducción). En un proceso electroquímico cualquiera, esto sucede debido a la influencia de otra reacción electródica. Volviendo a nuestro ejemplo:



La reacción (1a) se verá influenciada por la reacción (2a), de tal manera que el equilibrio se desplaza en el sentido anódico (\rightarrow), apartándola de su potencial de equilibrio, $E_{\text{ENH}}^\circ = -440 \text{ mV}$, (fenómeno conocido como *polarización*). Lo mismo sucederá con (2a), debido a la influencia de (1a), el equilibrio se desplazará en el sentido catódico (\leftarrow), variando también su potencial de equilibrio.

Resumiendo, debido a la influencia mutua de ambas reacciones se tendrá la siguiente situación:



las que se van verificando a otros potenciales (E'_a , E'_c) y a otras densidades de corrientes (i'_a , i'_c). Esta variación de potenciales, o polarización, supone un aumento del potencial al que se verifica la semirreacción anódica

($E'_a > E^\circ_a$) y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico ($E'_c < E^\circ_c$), de tal manera que una vez que el sistema (reacciones (1a) y (2a)) llegue al equilibrio, las reacciones se verificarán a un potencial intermedio entre E_a y E_c (en este caso entre -440 mV y 401 mV). En el siguiente diagrama, conocido como Diagrama de Evans, se observa claramente esta variación de potenciales, o polarización:

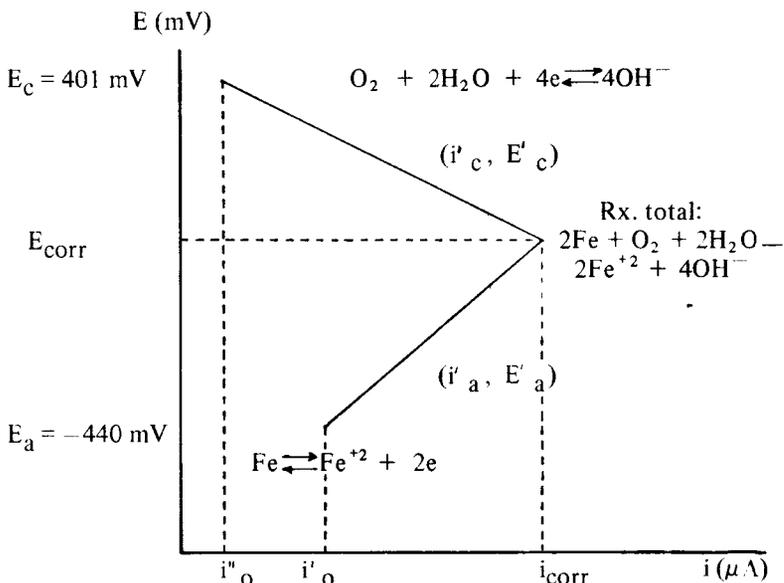
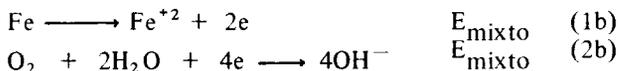


Fig. 1: Diagrama de Evans.

Como se dijo anteriormente, por convención $i_a > 0$ e $i_c < 0$; sin embargo, en la figura 1 se grafican ambas densidades de corriente en el eje positivo, para una mejor visualización del fenómeno de polarización.

Regresando al ejemplo, alcanzado el equilibrio, se observan dos reacciones netas:



los que se verifican a igual velocidad. La diferencia con el caso estudiado en (1) es que, dado que se tratan reacciones de oxidación y reducción que involucran especies diferentes, ocurre una transformación neta (no así de transfe-

rencia de carga), cual es la oxidación del Fe a Fe^{+2} , sin que éste se reduzca a Fe (recuérdese que en este caso la reacción de reducción es la de O_2 en OH^-), con lo que el proceso corrosivo prosigue.

Debe notarse que estas reacciones se producen a un nuevo potencial común, llamado *potencial mixto*, E_{mixto} , o también *potencial de corrosión*, E_{CORR} , y que el otro parámetro que caracteriza al sistema, es la corriente de intercambio correspondiente, i_0 , o más conocida como *densidad de corriente de corrosión*, i_{CORR} . Como ya se dijo anteriormente, en el equilibrio debe cumplirse que:

$$|i_a| = |i_c| = i_{\text{CORR}}$$

por lo que la medición del i_{CORR} nos permite calcular la velocidad de corrosión a través de la ley de Faraday.

En realidad, la polarización de las reacciones electrónicas que componen un proceso electroquímico cualquiera, ocurre por causas algo más complicadas que las aquí descritas. Lo que interesa comprender para los fines del presente artículo es el concepto del potencial mixto, E_{CORR} , y el de la densidad de corriente de intercambio, i_{CORR} .

MEDICIONES DE LAS VELOCIDADES DE CORROSION POR EXTRAPOLACION

Los métodos electroquímicos en los estudios de corrosión, se basan en la medición del i_{CORR} . Sin embargo, la equivalencia de corriente entre las semirreacciones de reducción y oxidación en el potencial mixto, E_{CORR} , impide la medida directa del i_{CORR} , pues instrumentalmente no se mide corriente alguna al compensarse externamente las intensidades de distinto signo.

Para obtener información que permita estimar la intensidad de corrosión, es preciso imponer una alteración del sistema que rompa la mencionada equivalencia. Esto se logra por intermedio de ensayos de polarización, forzando el desplazamiento del potencial del punto de equivalencia, de manera que instrumentalmente pueda medirse una corriente total:

$$i_t = i_a + i_c \quad (\text{recuérdese que } i_a > 0 \text{ e } i_c < 0)$$

Las curvas que se obtienen, reflejan la relación entre el potencial impuesto y la densidad de corriente, y se conocen como *Curvas de Polarización* del sistema.

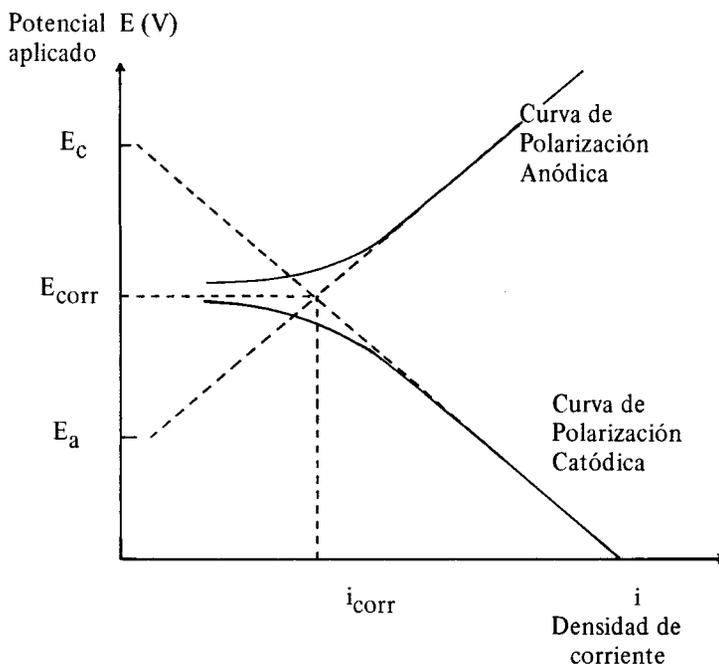


Fig. 2: Curvas de Polarización.

La figura 2 muestra una porción de las curvas que se obtienen al imponer un potencial diferente al E_{corr} . Nótese que mientras más próximo sea el valor de E al E_{corr} , el valor de i tiende a cero, puesto que en dicho punto $i_a = i_c = i_{\text{corr}}$, y por tanto $i_t = i_a + i_c = 0$.

En teoría, la variación potencial-densidad de corriente en las curvas anódicas y catódicas debería ser lineal, intersectándose en el punto definido por el $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$. Sin embargo, hay desviaciones de la linealidad en las proximidades del E_{corr} . No obstante, las curvas anódicas y catódicas poseen regiones en las que se cumple una proporción lineal entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente, zonas denominadas regiones de Tafel [2], y que se ajustan a la expresión siguiente:

$$\eta = a + b \log i$$

donde a y b son constantes

i densidad de corriente

η polarización (diferencia entre potencial aplicado y el E_{corr})

Extrapolando tales segmentos lineales de las curvas anódicas y/o catódicas, e intersectándolas al E_{CORR} , se puede determinar el valor de i_{CORR} para un metal en un medio agresivo determinado.

Todos los métodos electroquímicos de estudio de la corrosión se basan en ensayos de polarización. Existen dos procedimientos para la medición del i_{CORR} mediante la extrapolación de las regiones de Tafel: el *método potencioestático*, que consiste en imponer al sistema un potencial determinado y registrar la lectura de corriente respectiva, y el *método galvanostático*, que consiste en aplicar una determinada intensidad de corriente y registrar el potencial respectivo.

EL METODO POTENCIOSTATICO

Para la realización de experiencias de polarización se precisa de una celda electroquímica, donde se pongan en contacto el medio agresivo y el material metálico bajo estudio. Esto constituye el electrodo de trabajo, cuyo potencial se mide o impone en cada instante con respecto a un electrodo de potencial constante, el electrodo de referencia, cerrando el circuito con el contraelectrodo o electrodo auxiliar, generalmente de material inerte (p. ej. Pt), por el que atraviesa la corriente a registrar. Un esquema de la instalación potencioestato-celda electroquímica se presenta a continuación:

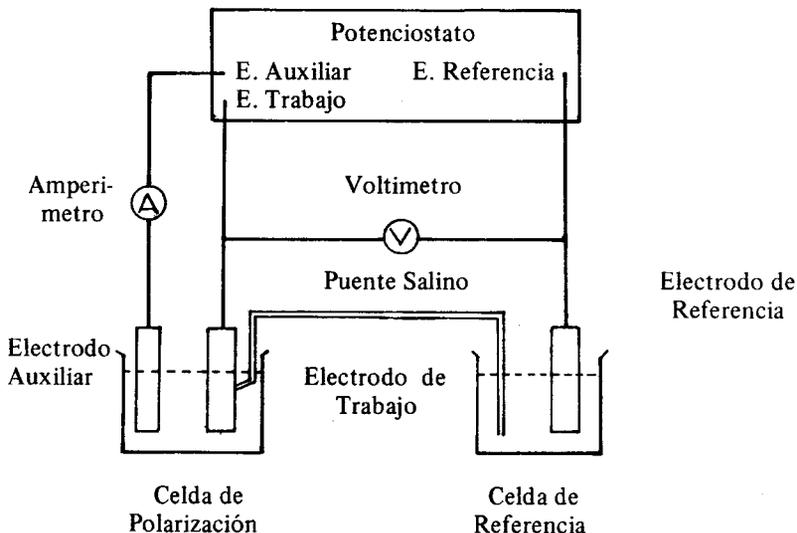


Fig. 3: Instalación Potencioestato-Celda Electroquímica.

En la actualidad existen potencióstatos con registro gráfico incorporado, que imponen entre los electrodos de referencia y de trabajo, el potencial deseado, o lo hacen variar a una velocidad prefijada, con una gama amplísima de posibilidades para realizar el trazado de las curvas de polarización.

Los estudios que pueden realizarse con este método son innumerables. Puede determinarse a nivel de laboratorio la eficiencia de una variedad de inhibidores para una serie de medios agresivos en metales diferentes. Naturalmente, los resultados que puedan obtenerse en ensayos potencióstáticos, por lo general, solamente proporcionan una idea del comportamiento de las muestras frente al medio agresivo, y no así un valor absoluto de velocidad de corrosión. Esto es lógico esperar dado que difícilmente se consigue en el laboratorio simular todas las condiciones que se presentan en la práctica. Estas condiciones pueden variar involuntariamente e influir, determinando mayor o menor resistencia a la corrosión, según el caso, y porque el comportamiento de una probeta de ensayo es diferente al de una estructura real, la cual está influenciada por otro tipo de tensiones adicionales.

Sin embargo, considerando estas limitaciones, la aceptación de los ensayos electroquímicos como métodos alternativos de proyección, radica en que, a partir de ellos, puede obtenerse, de manera rápida, información sobre la velocidad de corrosión, datos que son de gran utilidad en el momento de seleccionar y evaluar un material que ha de estar sometido a determinadas condiciones agresivas.

REFERENCIAS

1. Rächle, F., Díaz, I. (1987) *Revista de Química PUCP*, **1**, 24.
2. Tafel, J., (1905) "Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung" (On the Polarization in the Case of Cathodic Hydrogen Development), *Z. Physik. Chem.*, **50**, 641.
 - González Fernández, José. **Teoría y práctica de la lucha contra la Corrosión**. Ed. Grafimad S.A., Madrid. 1984.
 - Otero, Enrique. "Curso de Física y Química de la Oxidación y la Corrosión" (Multiciencias 85, Cusco).
 - Haynes/Baboian. **Laboratory Corrosion Tests and Standards**. ASTM Publications. 1983.
 - Escalante, Edward. **Underground Corrosion**. ASTM Publications. 1979.

