

Silvana García y Daniel Salinas*

Instituto de Ing. Electroquímica y Corrosión - Dpto. de Química e Ing. Química - Univ. Nacional del Sur - Bahía Blanca - Argentina
Adriana Lista

Laboratório de Química Analítica Instrumental - Dpto. de Química Ing. Química - Univ. Nacional del Sur - Bahía Blanca - Argentina

Recebido em 14/4/92; cópia revisada em 16/2/93

A basis of fundamental knowledge in the field of metal corrosion for students of Chemistry and Chemical Engineering is presented. Theoretical and practical features of the process are given, accompanied by experimental results employing simple techniques. Likewise, a brief and basic explanation of cathodic protection method using the impressed current system is also described. Tests using iron dissolution in acidic solutions are performed in order to verify this method.

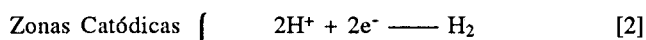
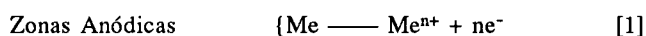
Keywords: corrosion; cathodic protection; electrochemistry.

FUNDAMENTOS TEORICOS

Las pérdidas ocasionadas por el proceso corrosivo de los metales son, en general, tan elevadas que han motivado un amplio desarrollo de la investigación en este campo. Estas pérdidas no sólo se producen por la necesidad de sustituir las estructuras corroídas sino también por otros efectos derivados, tales como interrupción en el funcionamiento de plantas industriales, contaminación de productos, daño de equipos adyacentes a aquél en el cual ocurre la falla, problemas de seguridad (incendio, explosión, liberación de productos tóxicos, colapso de la construcción), etc..

La corrosión se puede definir como el ataque no intencional que sufre un material a través de una reacción con el medio que lo rodea. De esta forma, son susceptibles de "corroerse" materiales tan discímiles como metales, maderas, concreto, cerámicas, plásticos, etc.. Sin embargo, las causas que motivan ese deterioro son diferentes dependiendo del material en cuestión.

La corrosión de los metales en medio acuoso constituye un proceso de naturaleza electroquímica. Esto significa que en un metal (que por ejemplo se disuelve libremente en una solución acuosa ácida), existen zonas anódicas y catódicas. Tales zonas están separadas ocupando siempre la misma posición, o pueden estar en un continuo cambio de emplazamiento. En las zonas anódicas ocurre la disolución del metal, mientras que en las catódicas se produce la reacción de reducción del agente agresivo. Ejemplo de estas reacciones son:



Las reacciones [2] y [3] se toman como ejemplo de procesos catódicos porque son los más comunes en la corrosión de metales. Esto es debido a que en solución acuosa están presentes invariablemente protones y moléculas de agua, y muchas de estas soluciones están en contacto con la atmósfera, por lo que también están presentes moléculas de oxígeno disuelto.

Si el proceso es continuo, una corriente eléctrica fluye, a través de la solución, entre las zonas mencionadas (corriente iónica). De este modo los electrones requeridos por las reacciones catódicas, son tomados desde las zonas anódicas, a tra-

vés del metal (corriente electrónica) (figura 1), produciéndose su disolución. Es así que este proceso podría representarse por un modelo de celdas galvánicas en cortocircuito, además de ser aplicables todos los conceptos de electroquímica.

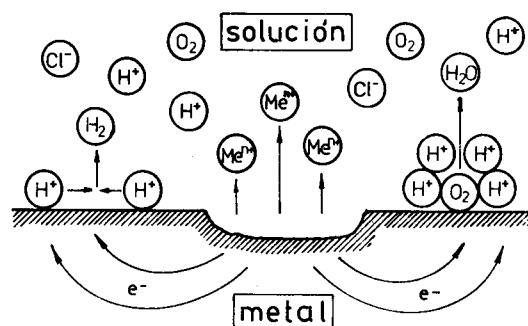


Figura 1. Representación esquemática del proceso de corrosión de un metal en una solución acuosa de ácido clorhídrico aireada.

Cualquier graduado en Química o Ingeniería Química encontrará sencilla la obtención del potencial teórico que adquiere el electrodo de ese metal Me sumergido en la solución que contiene iones Me^{n+} , a través de la aplicación de la ecuación de Nernst. Sin embargo ese mismo graduado tal vez encuentre complejo definir el potencial que adquiere el metal Me en una solución de HCl que contiene una cierta concentración de oxígeno disuelto. Este potencial no es igual al potencial reversible termodinámico, sino que, debido a reacciones que interfieren, tiene un valor diferente. Tal potencial, denominado potencial de corrosión, es un potencial mixto.

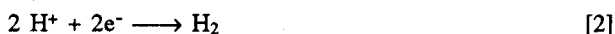
Power y Ritchie¹ han atribuido la "ignorancia" mostrada por los graduados sobre estos temas a que, en general, en los cursos universitarios, se brindan bases completas sobre termodinámica electroquímica pero la cinética de electrodo, esencial para el entendimiento de los potenciales de electrodo, es tratada en una forma más general. Se hace énfasis en el tratamiento y derivación matemática de la ecuación de Butler-Volmer, dejando un tanto de lado las curvas potencial corriente observadas experimentalmente.

Además la importancia de los potenciales mixtos en diversos procesos de aplicación práctica, es omitida en los textos de electroquímica básica y nunca mencionada en los textos convencionales de química.

La corrosión constituye un proceso espontáneo y como tal la termodinámica indica que es necesario que vaya acompañada por una disminución en la energía libre del sistema. Por lo tanto, la tendencia de un metal a corroerse puede evaluarse termodinámicamente considerando el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG), que puede representarse como:

$$\Delta G = G_{\text{productos}} - G_{\text{reactivos}} \quad [4]$$

De esta forma, para que la corrosión del hierro en ácido clorhídrico tenga lugar de acuerdo con las siguientes reacciones:



el cambio en la energía libre de la reacción [6] deberá ser $\Delta G_{[6]} < 0$, para una determinada concentración (o actividad) de reactivos y productos.

Teniendo en cuenta que para reacciones electroquímicas,

$$\Delta G = -n F E_{\text{celda}} \quad [7]$$

bastará calcular el potencial de la celda galvánica.



Aplicando la ecuación de Nernst para el cálculo del potencial del ánodo

$$E_{a_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}} \quad [9]$$

y para el potencial del cátodo

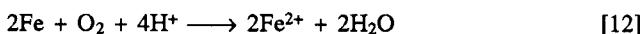
$$E_{c_{\text{H}^+}/\text{H}_2} = -\frac{0.059}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2} = -0.059 \text{ pH} \quad [10]$$

resulta, por lo tanto, el potencial de la celda

$$E_{\text{celda}} = E_{c_{\text{H}^+}/\text{H}_2} - E_{a_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}} \quad [11]$$

Para que ΔG resulte negativo, se ve claramente que el potencial de la celda debe ser positivo; de modo que todos los metales cuyos potenciales de equilibrio son más negativos que el potencial del electrodo de hidrógeno, en solución acuosa se corroerán con desprendimiento de este gas, en tanto que los que presentan un potencial más positivo serán estables.

Consideraciones similares pueden hacerse para evaluar la tendencia de un metal a corroerse, por ejemplo el hierro, por reducción del oxígeno disuelto en agua, según las reacciones:



y considerando la celda galvánica



Vale aclarar que cuando deseamos calcular la tendencia de un metal a corroerse, no tendría sentido utilizar la tabla de potenciales normales para calcular ΔG , dado que se estaría asumiendo que el medio corrosivo contiene cationes metálicos con actividad unitaria. Por el contrario, si consideramos que el medio no contiene inicialmente dichos iones, el resultado

nos indicaría que la tendencia a corroerse es infinitamente grande. Esto demuestra que ningún metal es intrínsecamente estable en contacto con un electrolito que contiene sustancias agresivas como protones u oxígeno disuelto. Sin embargo, en general, se habla de metales nobles (Pt, Au, Ag) como aquellos que no se corroen en medios comunes (soluciones ácidas por ejemplo). Esta contradicción se resuelve considerando que el ataque sólo progresa hasta formar un pequeñísimo número de iones metálicos que quedan retenidos en la superficie del metal, y que son suficientes para elevar el potencial del sistema Me^{n+}/Me al valor del potencial del agente agresivo, dando como resultado la no observación de ataque desde el punto de vista práctico. En este sentido se asume² como criterio de estabilidad de un metal una concentración suficientemente baja, normalmente 10^{-6} mol/L.

Teniendo en cuenta las consideraciones termodinámicas anteriores, y siguiendo el modelo propuesto (celdas galvánicas en cortocircuito), cuando las zonas anódicas y catódicas se cortocircuitan a través del metal (fig. 1), los potenciales se modifican en la dirección que corresponde al sentido de circulación de la corriente. Como se mencionó, para que exista corrosión el metal debe disolverse y los agentes agresivos consumir los electrones provenientes de la oxidación, de modo que en las zonas catódicas circula una corriente catódica (negativa según IUPAC), que desplaza el potencial hacia valores más negativos. Lo inverso ocurre con la reacción de oxidación del metal en las zonas anódicas.

Considerando que, según lo expuesto,

$$E_{\text{eq ag. agresivo}} > E_{\text{eq Me}^{n+}/\text{Me}} \quad [14]$$

el potencial de corrosión E_{corr} que alcanzan zonas anódicas y catódicas se ubica entre ambos potenciales reversibles

$$E_{\text{eq Me}^{n+}/\text{Me}} < E_{\text{corr}} < E_{\text{eq ag. agresivo}} \quad [15]$$

El potencial E_{corr} define la velocidad de corrosión i_{corr} con que el metal se corroe. Si ambas reacciones (ej. [1] y [2]) tienen relaciones sobrepotencial corriente de tipo exponencial el proceso de corrosión se puede representar según la figura 2. Siguiendo el principio de electroneutralidad a $E = E_{\text{corr}}$

$$i_{[1]} + i_{[2]} = i_{[1']} + i_{[2']} \quad [16]$$

siendo [1'] y [2'] las reacciones de reducción del metal, y de oxidación del agente agresivo, respectivamente. En la figura 2 si se consideran $i_{[2]}$ e $i_{[1']}$ despreciables al potencial de corrosión entonces

$$i_{[1]} \cong i_{[2]} \cong i_{\text{corr}} \quad [17]$$

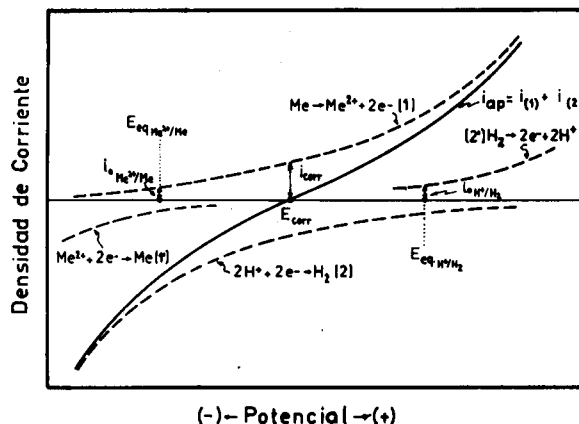


Figura 2. Curva E vs i de un metal que se corroe uniformemente en una solución acuosa ácida, desaireada.

$$i_{[1]} = i_{0\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{RT} (E - E_{\text{eq Me}^{n+}/\text{Me}}) \right] \quad [18]$$

$$i_{[2]} = -i_{0\text{H}^+/\text{H}_2} \exp \left[-\frac{\beta n_c F}{RT} (E - E_{\text{eq H}^+/\text{H}_2}) \right] \quad [19]$$

siendo i_0 la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio; α , β los coeficientes de transferencia de las reacciones respectivas; y n_a , n_c el número de electrones involucrados en la etapa determinante de la velocidad de la reacción en cuestión. F , R y T tienen su significado usual.

Para alterar el potencial adquirido por el metal bajo condiciones de corrosión libre se deberá recurrir a una polarización del sistema aplicando una corriente externa (i_{ap}). De esta forma

$$i_{\text{ap}} = i_{[1]} + i_{[2]} = i_{0\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{RT} (E - E_{\text{eq Me}^{n+}/\text{Me}}) \right] - i_{0\text{H}^+/\text{H}_2} \exp \left[-\frac{\beta n_c F}{RT} (E - E_{\text{eq H}^+/\text{H}_2}) \right] \quad [20]$$

Entonces, según [17] si el potencial es $E = E_{\text{corr}}$

$$i_{\text{corr}} = i_{0\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq Me}^{n+}/\text{Me}}) \right] = -i_{0\text{H}^+/\text{H}_2} \exp \left[-\frac{\beta n_c F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq H}^+/\text{H}_2}) \right] \quad [21]$$

dividiendo [20] por [21]

$$i_{\text{ap}} = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right] - \exp \left[-\frac{\beta n_c F}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right] \right\} \quad [22]$$

La expresión [22] no es más que la representación matemática de la curva de polarización experimental que presentaría un electrodo de estas características. Cuando $E = E_{\text{corr}}$, $i_{\text{ap}}=0$ lo que no implica que no exista disolución: los electrones provenientes de las zonas anódicas son todos consumidos en las catódicas (corrosión libre) (fig. 1).

La reacción de reducción de oxígeno [3] presenta control por transferencia de carga a bajos sobrepotenciales y control por transferencia de masa a altos sobrepotenciales. En el primer caso la relación sobrepotencial-corriente es de tipo exponencial; en el segundo se obtiene una corriente límite que depende de la concentración de oxígeno en solución y de las condiciones fluidodinámicas del sistema. El potencial E_{corr} resultante en estos casos puede obtenerse a partir de gráficos similares a los anteriores, como se indica en la figura 3. Estos procesos pueden representarse en coordenadas semilogarítmicas, constituyendo los diagramas de Evans de gran utilización en los estudios de corrosión. La discusión de estos diagramas está fuera de los objetivos del presente trabajo, pudiéndose recurrir a la bibliografía específica^{3,4}, para un conocimiento más detallado.

PROTECCION CONTRA LA CORROSION

Los métodos más simples de evitar los daños producidos por la corrosión consisten en cambiar las características del medio (alterando condiciones del proceso, calidad del agua, etc.), o empleando metales más resistentes. Ninguno de los dos casos es simple, tanto debido a causas económicas como del proceso mismo.

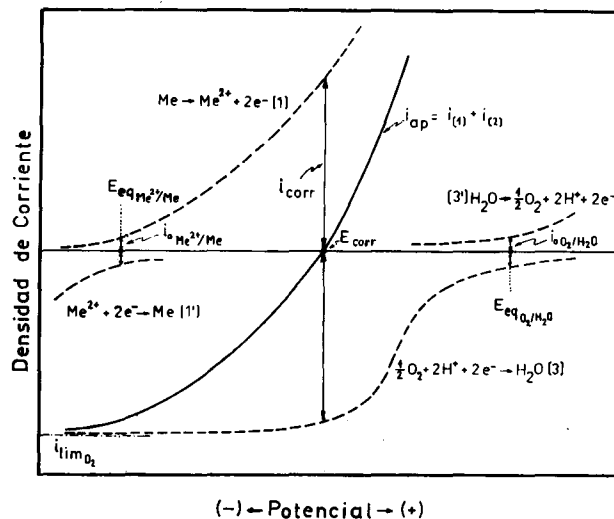


Figura 3. Curva E vs i de un metal que se corroe uniformemente en una solución salina acuosa aireada (despreciando la contribución de la reacción H^+/H_2).

Otros métodos constituyen medidas que se aplican sobre la interfase de reacción. Ellos son el empleo de inhibidores, denominados así las sustancias que retardan los procesos anódicos, catódicos o ambos; y el uso de recubrimientos, que tratan de aislar al metal del medio agresivo intercalando una barrera protectora. Sin embargo, no puede decirse que exista un recubrimiento perfecto, esto es, que sea completamente estable como para resistir los ataques del medio agresivo en forma permanente, ni es posible obtenerlo totalmente libre de imperfecciones. Es por ello que normalmente se usan dos o más sistemas de protección en forma simultánea.

Um método sumamente empleado para la protección de estructuras metálicas sumergidas o enterradas, en conjunción con los recubrimientos, es el denominado "protección catódica". El mismo consiste en suministrar externamente los electrones necesarios para la reducción de las especies agresivas (O_2 ó H^+), de modo que no sean tomados desde las zonas anódicas, e impidiendo así el pasaje de los iones metálicos al medio ambiente. El principio de la protección catódica se muestra en la figura 4, tomando como ejemplo el caso ya

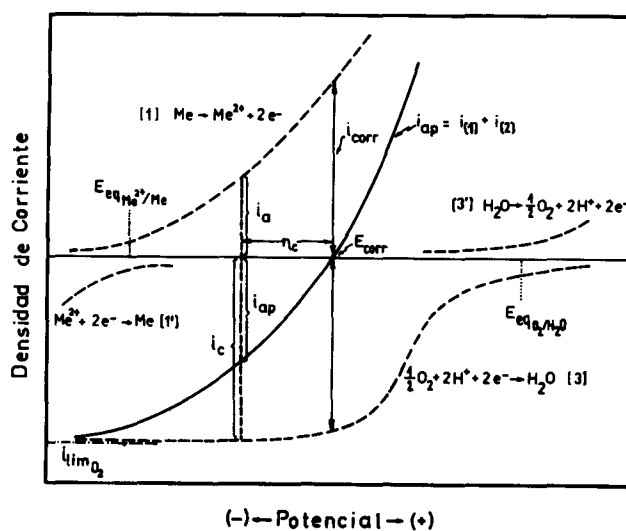


Figura 4. Efecto ejercido por el sistema de protección catódica sobre los potenciales y corrientes, para el caso de un metal que se corroe en condiciones similares a las indicadas para la figura 3.

indicado en la figura 3. Al polarizar el metal en sentido negativo desde su potencial de corrosión, hasta provocar un cambio η_c (sobrepotencial catódico), se produce una desaceleración de la reacción anódica que disminuye desde i_{corr} a i_a , y simultáneamente una aceleración de la reacción catódica hasta i_c . La diferencia entre ambas es la corriente aplicada i_{ap} , (ver ec. [18] a [22]) que circula por el circuito eléctrico constituido a los efectos de permitir la polarización catódica de la estructura a proteger.

En la práctica, la protección catódica se consigue de dos maneras:

a) a través del uso de ánodos de sacrificio (figura 5.a), consistiendo en la unión directa de la estructura a proteger, con un metal menos noble (ánodo de sacrificio). En este caso la protección se gana a expensas de la disolución de un metal de bajo costo (aleaciones de Al, Zn, Mg), al formarse una celda galvánica entre ambos.

b) a través de corriente impresa (figura 5.b), que consiste en emplear una fuente de poder de corriente continua, y un ánodo inerte auxiliar (Pt, Fe-Si, carbón).

Teniendo en cuenta los fundamentos termodinámicos expuestos anteriormente se deduce que la corriente necesaria para detener totalmente la disolución del metal debería ser muy elevada y el proceso altamente costoso. Por lo tanto, la corrosión de un metal nunca es totalmente detenida por la protección catódica, empleándose en la práctica distintos criterios^{5,6} para determinar el valor de potencial que debería adquirir el metal, de modo que la vida útil del mismo sea económicamente aceptable.

Para que los alumnos encuentren aplicación de los conceptos vertidos anteriormente, se indicarán experiencias de laboratorio que tienen por finalidad demostrar que la corrosión de un metal, en este caso el hierro, puede ser controlada con la aplicación de una determinada corriente eléctrica continua.

EXPERIMENTAL

El electrodo empleado en los estudios a potencial controlado o a corriente controlada, fue construido a partir de un alambre de hierro ARMCO montado sobre una vaina de PVC blanco, el área expuesta fue de $4,4 \text{ cm}^2$ ($\phi=0,33 \text{ cm}$, $l=4,245 \text{ cm}$). El extremo del alambre y el borde de unión con la vaina fue

recubierto con resina epoxi. La preparación de la superficie fue realizada por pulidos sucesivos con papel esmeril de granulometría 1 a 4/0.

Las soluciones empleadas fueron HCl 1M, desaireada previamente por burbujeo de N_2 durante 1 hora, y HCl 1M + 1% de H_2O_2 (100V). Los reactivos empleados fueron de calidad pro-análisis. Antes de cada experiencia se sumergió electrodo en solución de HCl 1M durante 15 min. para eliminar las capas de óxidos que pudieran estar presentes, lavándolo posteriormente con agua destilada.

La celda fue del tipo convencional de vidrio Pyrex, con contraelectrodo de platino ($A = 2 \text{ cm}^2$).

Los potenciales que se indican en el trabajo están referidos al electrodo de calomel saturado ($E_{ECS} = 241 \text{ mV vs ENH}$).

Los estudios a potencial controlado o a corriente controlada se efectuaron mediante el circuito mostrado en la figura 6. Se utilizó una fuente de corriente continua estabilizada Lambda, modelo LP412FM, regulable de 0-40V, 1A. El divisor de tensiones fue uno Helipot, Modelo T-10-A, aunque se puede lograr el mismo efecto con una resistencia variable convencional y la conexión eléctrica indicada. En la medición de los potenciales se utilizó un milivoltímetro de alta impedancia de entrada, Knick modelo PH34/1 en tanto que las corrientes fueron registradas con un multímetro Soar4020. Cabe aclarar que obviamente en caso de contarse con un potencióstato-galvanostato y generador de ondas, la experiencia puede efectuarse más rápidamente obteniendo la curva E vs i en forma potenciodinámica, con baja velocidad de barrido. Para este caso, ambas metodologías experimentales arrojaron resultados similares. Se muestran los resultados obtenidos empleando el circuito de la figura 6, para indicar la sencillez de la aparatología necesaria.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Respuesta potencial-corriente

La respuesta potencial-corriente del hierro en solución desaireada de HCl 1M. fue obtenida aplicando escalones de potencial ($\Delta E = 20 \text{ mV}$, $t = 5 \text{ min.}$) entre -700 y -300 mV y leyendo la corriente resultante (figura 7). Polarizando a partir de -700 mV la corriente registrada es siempre catódica pasan-

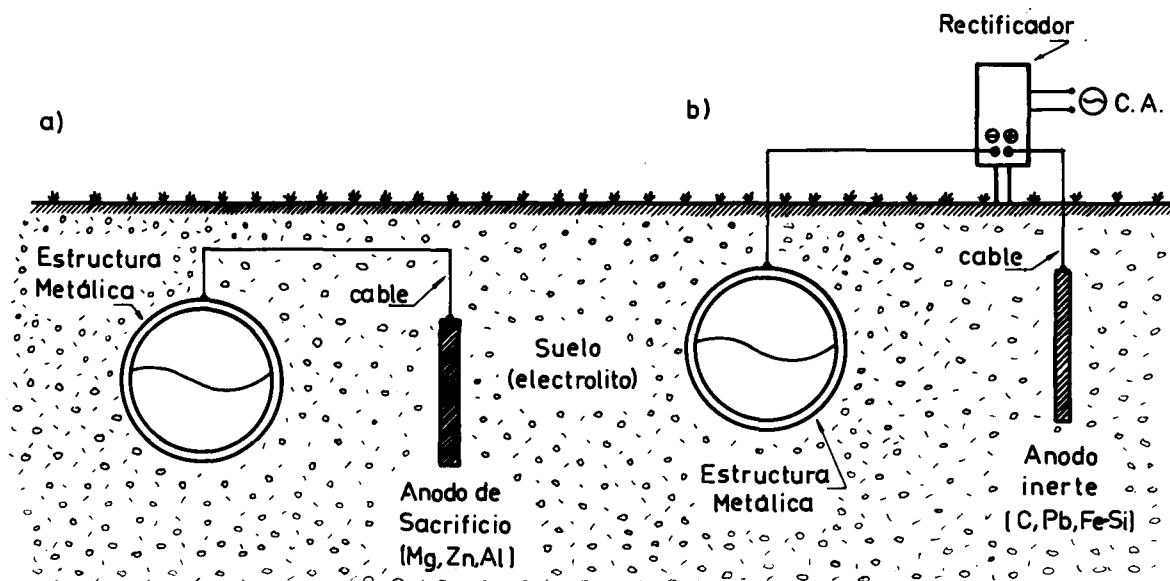


Figura 5. Representación esquemática de tuberías protegidas catódicamente, -a- empleando ánodos de sacrificio y -b- empleando corriente impresa.

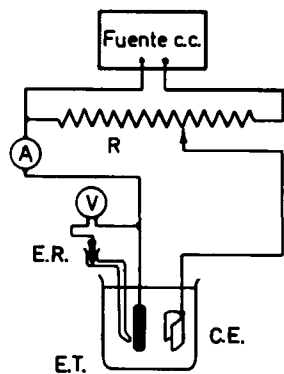


Figura 6. Esquema del circuito eléctrico empleado en las distintas experiencias.

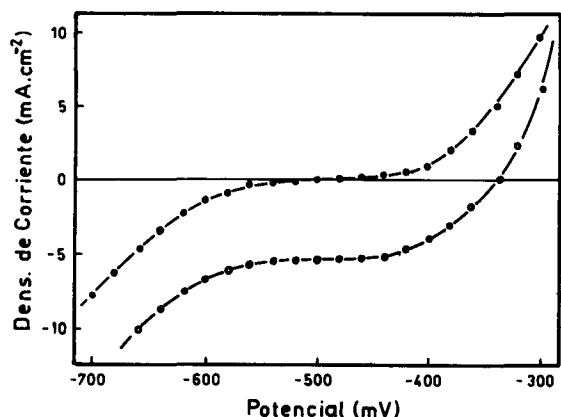


Figura 7. Respuesta potencial-corriente del hierro en solución de HCl 1M desaireada ----, y en HCl 1M + 1% H₂O₂ (100v) -o-o-.

do a ser anódica a partir de -500 mV. Al potencial de -500 mV la corriente neta registrada es nula, ello no significa que no exista corrosión del metal. Por el contrario, es el valor del potencial de corrosión E_{corr} en esa solución. En este potencial, como se indicó, la suma de las corrientes anódicas (provenientes de la disolución del metal) iguala al valor de las corrientes catódicas (correspondientes al desprendimiento de H₂) según las ecuaciones [17] a [19].

Al polarizar en sentido anódico con respecto al E_{corr} , el segundo término de la ecuación [22] tiende a hacerse despreciable frente al primero. De esta forma

$$i_{ap} = i_{corr} \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{R T} \eta_a \right] \quad [23]$$

donde $\eta = E - E_{corr}$, y el subíndice indica el sentido de polarización. De igual manera, si la polarización es catódica, resulta:

$$i_{ap} = - i_{corr} \exp \left[- \frac{\beta n_c F}{R T} \eta_c \right] \quad [24]$$

De este modo en la figura 7, para valores suficientemente negativos con respecto a $E_{corr} = -500$ mV, la reacción principal es la reducción de H⁺. En la medida que nos acercamos al E_{corr} , la reacción de disolución cobra mayor importancia, hasta que al tomar valores más electropositivos que este, el proceso de disolución supera a las velocidades de desprendimiento de H₂ y, por lo tanto, la corriente neta es anódica.

Mayor información puede extraerse mediante la represen-

tación de los valores E vs i , en un gráfico semilogarítmico (figura 8). Como se observa, se obtienen rectas tanto para valores altos de η_a como de η_c , confirmando la validez de las ecuaciones [23] y [24]. Según estas ecuaciones la extrapolación de esas rectas al $E = E_{corr}$, o sea para $\eta_a = 0 = \eta_c$, permite obtener una estimación de la corriente de corrosión. De acuerdo con esto, a partir del gráfico $i_{corr} \cong 0,1$ mA/cm², para la disolución del hierro en la solución de HCl 1M desaireada.

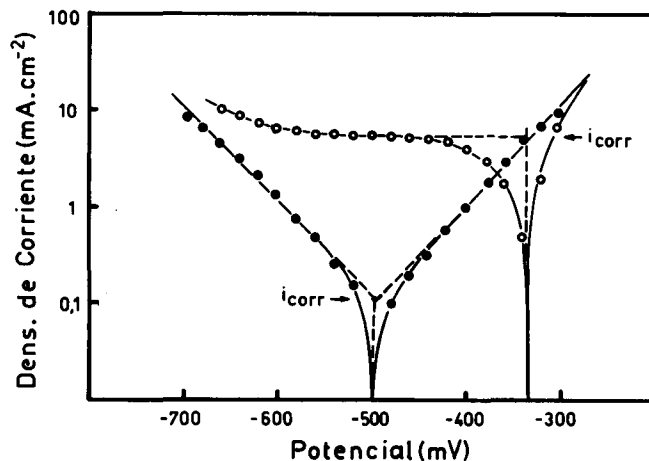


Figura 8. Estimación de las corrientes de corrosión del hierro a partir de los valores E vs i . Solución de HCl 1M desaireada ----; HCl 1M + 1% H₂O₂ (100v) -o-o-.

En la figura 7 se indica también el resultado de una polarización sobre el mismo electrodo en iguales condiciones, en solución de HCl 1M, a la cual se ha agregado 1% de H₂O₂ (100v). La disociación del agua oxigenada en agua y oxígeno provoca una concentración importante de este último en la solución, acentuando el efecto agresivo sobre el metal. Se pueden notar dos diferencias fundamentales:

- 1 - El corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más electropositivos alcanzando un valor de -335 mV.
- 2 - La existencia bien marcada de un "plateau" de corriente catódica entre -450 y -520 mV. En este caso, las posibles reacciones catódicas son dos, el desprendimiento de H₂ a través de la reacción [2], y la reducción de O₂ según [3], estando esta última bajo régimen difusional como se ha indicado en la fundamentación teórica previa. Esto último provoca el "plateau" de corriente indicado. De esta forma, como al $E = E_{corr}$:

$$0 = i_{ap} = i_{aFe/Fe^{2+}} + i_{cH^+/H_2} + i_{cO_2/H_2O} \quad [25]$$

el requerimiento de electrones para abastecer a ambas reacciones catódicas es mayor que en el caso de la solución desaireada. Por consiguiente aumenta la velocidad de disolución del metal estableciéndose un E_{corr} más positivo. Los valores de E vs i registrados en este caso, también se han representado en la figura 8.

Deducciones interesantes pueden obtenerse considerando los procesos que ocurren a potenciales cercanos al $E_{corr} = -335$ mV en la solución oxigenada. En este caso el potencial es tan anódico que la reacción de reducción del ion H⁺ puede verse muy disminuída. Si esto fuera así, a partir de [25] se obtendría:

$$0 = i_{ap} = i_{aFe/Fe^{2+}} + i_{cO_2/H_2O} \quad [26]$$

$$i_{aFe/Fe^{2+}} + i_{cO_2/H_2O} \quad [27]$$

De esta forma el esquema gráfico sería muy similar al mostrado en la figura 3. Según esto la estimación de la corriente de corrosión en la solución oxigenada a partir de la

figura 8 se puede obtener por extrapolación de la recta tangente a la corriente límite de O_2 , y su intersección a $E=E_{corr}$, con la recta correspondiente a la disolución del hierro. Entonces a partir del gráfico:

$$i_{corr} = i_{aFe/Fe^{2+}} \cong 5,5 \text{ mA/cm}^2 \quad [28]$$

Por otro lado puede resultar interesante hacer un balance de corriente a $E = -335 \text{ mV}$ para el caso de la solución desaireada. Teniendo en cuenta la curva de polarización respectiva (figuras 7 y 8) y según [25]:

$$5,5 \text{ mA/cm}^2 = i_{ap} = i_{aFe/Fe^{2+}} + i_{cH^+/H_2} \quad [29]$$

$$i_{cO_2/H_2O} = 0 \quad [30]$$

Si la polarización en sentido positivo es suficiente $i_{cH^+/H_2} = 0$ de modo que, por ejemplo a $E = -335 \text{ mV}$:

$$i_{ap} = 5,5 \text{ mA/cm}^2 \cong i_{aFe/Fe^{2+}} \quad [31]$$

Similares valores de la corriente de disolución del hierro, para $E = -335 \text{ mV}$, en ambas soluciones (ecs. [28] y [31]) indicaría que la cinética de disolución es la misma. Por lo tanto en este caso el único efecto ejercido por el O_2 sería polarizar la interfase hacia valores de potencial más anódicos, aumentando la velocidad del proceso corrosivo, cumpliendo con la ecuación [25]. La presencia del oxígeno en solución permite lograr de modo natural (condiciones de corrosión libre), el mismo efecto que cuando se polariza al metal en la solución desaireada, con ayuda de la fuente externa.

2. Experiencias a corriente controlada

Considerando los resultados anteriores y teniendo en cuenta los lineamientos teóricos expuestos, se efectuaron mediciones para demostrar que para una dada solución, el metal sufre menos corrosión si se lo polariza a valores más negativos que el E_{corr} . Cabe aclarar que esto solo es válido en el caso de metales que no se pasivan en el medio analizado, entendiéndose por pasividad el estado en el cual el metal se corroe a muy baja velocidad. En este caso el metal se puede recubrir de una capa de óxido o sal que le da al proceso anódico de disolución una fuerte sobretensión, de forma tal que el óxido se comporta como una barrera que frena la corrosión. Tal situación se presenta en el caso del hierro en solución de H_2SO_4 .

Para lograr el fin aludido se aplicaron, sobre el mismo electrodo, diferentes valores de corriente catódica en distintas experiencias, de modo de simular el efecto de protección ejercido por el método de corriente impresa. El medio agresivo fue HCl 1 M + 1% H_2O_2 (100V). En cada experiencia se emplearon iguales volúmenes de solución manteniendo sumergido el electrodo durante iguales espacios de tiempo (15 minutos). Finalmente se efectuaron análisis por espectrofotometría determinando el tenor de hierro en solución ^{8,9}, y calculando la masa de hierro perdida. Los valores resultantes se indican en la tabla 1. En la misma también se indican los porcentajes de protección relativos alcanzados en cada caso, tomando como referencia la disolución registrada por la muestra no protegida según:

$$\% \text{protección} = \frac{M_0 - M_i}{M_0} \cdot 100 \quad [32]$$

Siendo $M_0 =$ pérdida de masa. cm^2 (muestra sin protección).

$M_i =$ pérdida de masa. cm^2 (muestra "i" con protección).

De los valores de la tabla, se corrobora claramente, que la disolución al potencial de corrosión ($E_{corr} = -335 \text{ mV}$) fue muy elevada, si bien en la curva de polarización de la figura 7 la corriente neta registrada a esse potencial fue nula.

Tabla 1. Corrosión del hierro en solución de HCl 1M + 1% H_2O_2 (100v). Tiempo de inmersión: 15 min. Relación entre la corriente aplicada (método de protección catódica por corriente impresa) y los potenciales y porcentajes de protección relativos.

i_{ap} [mA.cm ⁻²]	E [mV]	$\Delta M/A$ [mg.cm ⁻²]	Protección [%]
0	-335[E_{corr}]	1,60	0
1	-358	1,207	24,6
2	-362	0,849	46,9
3	-381	0,644	59,7
4	-385/-400	0,362	77,4
5	-422/-434	0,204	87,2
5,5	-530/-500	0,032	98,0

También se verifica que en la medida que el electrodo adquirió potenciales más electronegativos, se lograron valores de protección mayores, demostrándose la efectividad del método de corriente impresa. Por otro lado, el grado de protección alcanzado, calculado a partir de [32], está referido a la pérdida de masa M_0 , registrada por la muestra sin protección. Este valor de M_0 está directamente relacionado con la i_{corr} del sistema en estudio. De ello se deduce que ese grado de protección logrado depende intrínsecamente del sistema que se analice.

En la tabla 1 también puede notarse que cuando se aplicaron densidades de corriente superiores a 4 mA/cm^2 durante los 15 minutos de exposición a la solución agresiva, el potencial del electrodo presentó oscilaciones de $\pm 15 \text{ mV}$. Esto se puede explicar teniendo en cuenta la curva de polarización de la figura 7. Como se indicó anteriormente, debido a la descomposición del agua oxigenada agregada a la solución, se produjo una concentración de oxígeno disuelto relativamente elevada, que motivó una corriente límite para la reacción de reducción [3], de aproximadamente 5,5 mA/cm^2 . En ausencia de agitación mecánica, esa corriente límite está dada por transferencia de masa bajo régimen de convección libre siendo en consecuencia un tanto inestable. De esta forma al aplicar corrientes cada vez más cercanas al valor de la corriente límite, el potencial que adquiere el electrodo puede ubicarse en un rango de valores relativamente amplio.

Por otro lado cuando la corriente impresa fue de 5,5 mA/cm^2 el potencial del electrodo fue cercano al E_{corr} registrado en la solución de HCl 1 M desaireada. La pérdida de masa de electrodo fue 0,032 mg/cm^2 . Con fines comparativos se determinó la pérdida de masa en solución desaireada en iguales condiciones, siendo de 0,03 mg/cm^2 . Esto concuerda con lo indicado respecto a que en ambos medios la cinética de disolución del metal fue similar.

Aplicando la ecuación de Faraday, se pueden deducir las corrientes involucradas en la disolución del hierro a partir de la pérdida de masa registrada durante los 15 min de duración de la experiencia. Así, resulta $i_{corr} = 0,123 \text{ mA/cm}^2$ para la solución desaireada e $i_{corr} = 6,1 \text{ mA/cm}^2$ para la solución oxigenada. Los valores obtenidos son cercanos a los estimados a partir de las curvas de polarización (figura 8).

Con estas experiencias sencillas se ha podido constatar la utilidad de las curvas de polarización para la predicción, en determinados casos, de las velocidades de corrosión.

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se han dado los lineamientos para la introducción de los estudiantes de química en un campo netamente aplicado como es la corrosión de los metales, empleando conceptos teóricos de Fisicoquímica y Electroquímica. De esta forma se acrecentarían sus conocimientos, al observar la utilidad práctica de los mismos.
- Se ha empleado una metodología sencilla, con aparatología simple, pudiendo ser ejecutada en cualquier laboratorio no especializado, de modo que el alumno mismo pueda armar y manejar los dispositivos experimentales.
- Se han dado los conceptos teóricos para la comprensión de la curva de polarización obtenida a partir de un metal que se corroe uniformemente.
- Ha sido indicado el significado del potencial de corrosión, medido cuando un metal se sumerge en una solución agresiva dada, así como del mecanismo global (celdas galvánicas en cortocircuito), que se establece durante su corrosión; ambos conocimientos pudieron ser aplicados para el entendimiento de los resultados experimentales.
- Se ha indicado uno de los métodos de estimación de las corrientes de corrosión, a partir de la obtención de las curvas de polarización.
- Se han definido las características básicas del método de protección catódica, indicando experiencias que permiten su verificación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Alfredo L. Allan y al Lic. R. Suarez Baldo por las apreciaciones y sugerencias didácticas vertidas sobre este trabajo.

REFERENCIAS

1. Power, G. P. and Ritchie, I. M.; *J. Chem. Ed.*, (1983), **60**, 1022.
2. Pourbaix, M.; "*Atlas D'Equilibres Electrochimiques*"; Gauthier-Villar, Paris, (1963), pg.70.
3. Evans, U. R.; "*The Corrosion and Oxidation of Metals*"; Arnold, Londres, (1967), pg. 869.
4. Shreir, L. L.; "*Corrosion*"; Butterworths, Londres, (1978), cap. 1, pg. 89.
5. Gummow, R. A.; *Material Performance*, (1986), 25-9, 9.-
6. "*Book of Standards*", N.A.C.E. (Nac. Assoc. of Corr. Eng.), Houston - U.S.A., (1990), pg.2.
7. Sato, N. and Okamoto, G.; "*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*", Bokirs J.; Conway B.; Yeager E. and White R.; *Eds. Plenum Press*, (1981), Vol. 4, pg. 199.
8. Furman, N. H.; "*Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*", Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey, (1962), 6th Ed. , Vol 1, pg. 552.
9. "*1981 Annual Book of A.S.T.M. Standards*", A.S.T.M., Filadelfia- U.S.A., (1981), parte 12, pg. 319.