

ESTUDIO DE LA CORROSION DEL FIERRO EN BICARBONATO DE SODIO POR EL METODO INTENSIOSTATICO

Günter JOSEPH B*.
Ramón PERRET R.**

RESUMEN

Se estudió por el método intensiostático la corrosión de aceros corrientes con 0,023, 0,10 y 0,20% de carbono en una solución 0,1 M de bicarbonato de sodio. Las experiencias efectuadas confirman el efecto ennobecedor de la saturación del hierro-alfa con carbono y muestran un modo sencillo de efectuar estudios de corrosión aplicando los métodos modernos de la electroquímica.

INTRODUCCION

ENTRE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCION, los aceros al carbono siguen ocupando un lugar de mucha preponderancia industrial. Debido a que frecuentemente están expuestos a ambientes húmedos de distinto grado de agresividad, sigue siendo asimismo de interés su resistencia a la corrosión en tales condiciones.

No obstante haberse hecho en los últimos 30 años grandes avances en el estudio electroquímico de la resistencia a la corrosión del acero de construcción corriente, el conocimiento es más bien de naturaleza empírica. Así se sabe¹ que el acero al carbono con algunas impurezas parece aumentar su resistencia a la corrosión. Sin embargo, cuando se piensa que ya con 0,2% de carbono el acero manifiesta porciones visibles de una segunda fase (cementita) al lado de la fase hierro-alfa saturada con carbono (ferrita), es consecuente suponer que el par galvánico que se crea entre estos dos constituyentes

*Dr. rer. nat., Ing. Civil Industrial, Jefe Laboratorio de Metales de IDIEM, Prof. de Fisicoquímica y de Física de Metales de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Chile.

**Licenciado en Química de la Universidad Católica, Ayudante Investigador del Laboratorio de Metales de IDIEM.

micrográficos, acelera de modo muy sensible la corrosión o disolución del acero. Para delimitar y comprender mejor estas propiedades, se estudió su comportamiento anódico en una solución alcalina de bicarbonato de sodio 0,1 M que es conductora y se encuentra con frecuencia en la práctica. Esto implica el control del potencial de polarización anódica de aceros de distinta composición en función de la corriente, vale decir, el control de la diferencia entre el potencial real del electrodo y el potencial de equilibrio. Se usó para ello el método intensiostático, en el que la corriente se mantiene constante durante un cierto intervalo de tiempo que es suficiente para que el potencial del electrodo se estabilice.

En cada caso, se aplicó una serie creciente de intensidades (muy pequeñas) hasta alcanzar la variación brusca del potencial del electrodo al valor del potencial de descomposición del agua (pasivación). En esta forma, se obtenía la corriente máxima de corrosión posible o corriente de pasivación. El potencial de pasivación se podía medir aproximadamente disminuyendo la corriente por etapas a partir de un valor en exceso del de la corriente de pasivación que circula a través del electrolito.

METODO EXPERIMENTAL

Construcción de la celda de electrolisis

La celda de electrolisis utilizada en el presente trabajo consistía en un cilindro de plexiglás de capacidad útil de 600 ml provisto en su parte inferior de dos prensaestopas del mismo material que permitían la fijación y la introducción a la solución de la muestra metálica a estudiar (electrodo indicador) y del contra-electrodo de platino (electrodo auxiliar). En la celda se sumergió, con un ensanchamiento en un extremo, un sifón lleno con solución de bicarbonato de sodio, que actuaba de puente electrolítico y que terminaba en una sección capilar en la vecindad inmediata del electrodo en estudio. En la sección ensanchada se conectaba electrolíticamente un electrodo de referencia de calomelanos saturado. Los detalles de construcción de la celda y sus accesorios se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.

Electrolito.

El electrolito estaba constituido por una solución 0,1M de bicarbonato de sodio Merck de pureza analítica. Esta solución se desgasificaba dentro de un balón, sometiéndola a baja presión con ayuda de una trompa de agua. Luego se saturaba con una corriente de gas nitrógeno purificado, que además desalojaba el aire de la celda antes de vaciar en ella el electrolito. La Fig. 1 muestra el esquema de las conexiones que se utilizaron en esta operación. El balón comunicaba con la celda por una manguera de polietileno.

Descripción de los electrodos

Los electrodos de muestra tenían las composiciones que anota la Tabla I. Se les dio forma según la práctica usual del Centro Belga de Estudios de la Corrosión (CEBELCOR). Se usó un barniz a base de caucho clorado para aislar la superficie lateral de la muestra. Su cara expuesta tenía una superficie efectiva de $0,385 \text{ cm}^2$.

TABLA I
COMPOSICION DE LOS ACEROS EXAMINADOS

Electrodo	Proveniencia acero	Porcentaje en peso de					Fases
		C	Mn	Si	P	S	
1	ARMCO	0,023					Alfa alfa+ tra- zas de ce- mentita
2	CAP	0,10	0,48	0,015	0,035	0,065	
3	CAP	0,20	0,937	0,182	0,048	0,077	alfa + ce- mentita.

El contraelectrodo consistía en un disco de platino de una superficie efectiva de $0,385 \text{ cm}^2$.

Los detalles constructivos de los electrodos se dan en la Fig. 2.

Circuito purificador de nitrógeno.

El nitrógeno usado era de tipo comercial de la Cía. AGA y debió ser purificado con el fin de no agregar otros gases que pudieran alterar las condicio-

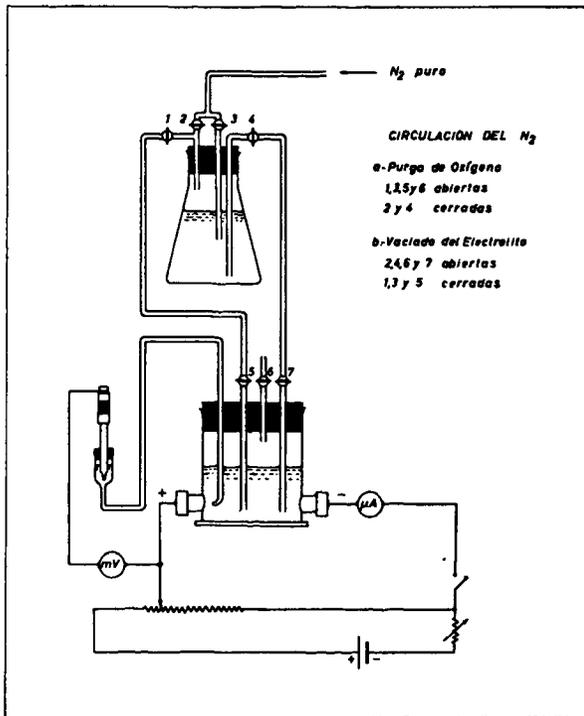


Fig. 1. Sistema de vaciado del electrolito a la celda. Celda de electrolisis y circuito eléctrico.

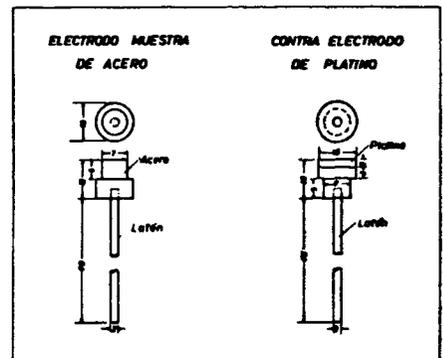


Fig. 2. Esquema de los electrodos.

nes de las reacciones en estudio.

El circuito purificador, que se muestra en la Fig. 3, constaba de un horno

tubular horizontal de cuarzo que contenía virutas de cobre al rojo para captar parte del oxígeno del gas nitrógeno, y de dos frascos absorbedores de oxígeno que contenían los siguientes reactivos: El uno, una solución de carbonato cuproso amoniacal, y el otro, una solución de cloruro cuproso amoniacal². El circuito se completaba con un frasco lavador de gas que contenía ácido sulfúrico diluido para retener el amoníaco desprendido*.

Realización de las experiencias

Se midió la tensión libre de la muestra con respecto al electrodo de referencia de calomelanos saturado y el pH inicial de la solución.

Enseguida se hizo pasar entre los electrodos de platino y la muestra, una

corriente de 1 microampere y

se midió la tensión del electrodo

con respecto al electrodo de

referencia. A continuación

se determinó la curva de polari-

zación aplicando intensidades

de corriente respectivamente

iguales a 1, 2, 3, 4, 8, 16, 32,

64, 128... microamperes, obser-

vando si los valores de las ten-

siones eran o no estables duran-

te el tiempo de un minuto.

Si los valores eran inesta-

bles, se mantenía la misma

regulación de la resistencia

durante un tiempo de 5 minutos,

midiendo cada minuto los valores

de la tensión

y de la corriente.

Después de obtener tensiones anódicas vecinas a 900 mV o a 1,0 V con respecto al electrodo en referencia, se disminuía paulatinamente la intensidad de corriente eligiendo valores intermedios entre los establecidos precedentemente, determinando así la curva de polarización a corriente decreciente. Finalmente se volvía a medir el potencial de electrodo de la muestra con respecto al electrodo de referencia para corriente nula, así como el pH de la solución al final del ensayo.

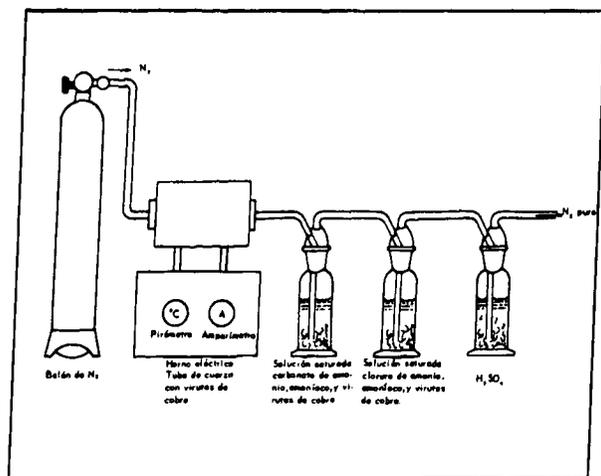


Fig. 3. Circuito de purificación del N₂

*El reactivo de carbonato cuproso amoniacal se prepara tratando virutas de Cu limpiadas con ác. nítrico, con 500 ml de una solución concentrada de carbonato de amonio, mezclada con igual cantidad de hidróxido de amonio de peso específico 0,96.

El reactivo de cloruro cuproso amoniacal se prepara tratando el Cu con iguales partes de NH₄OH y H₂O destilada saturada con NH₄Cl.

Ambos reactivos son excelentes absorbedores de oxígeno.

RESULTADOS

La Fig. 4 presenta el comportamiento anódico de un acero ARMCO de 0,023%C. En el tramo E_0P , el potencial del electrodo del acero en estudio, varió de -833 mV a -640 mV cuando por la celda de electrolisis circuló una corriente de 0 a 92 μ A. A partir de esta intensidad de corriente el potencial saltó a +950 mV, manteniendo aproximadamente este valor con sólo un ligero incremento a medida que aumentaba la corriente por encima del valor correspondiente al punto P. Al disminuir nuevamente la corriente, el potencial del electrodo bajó de 950 mV a 900 mV, reduciéndose a +810 mV cuando la corriente descendió a cero. A intensidad nula el potencial descendió lentamente al nuevo potencial de equilibrio.

La Fig. 5 presenta el comportamiento anódico de un acero de 0,1% de C. En el tramo E_0P_1 , el potencial de electrodo del acero en estudio varió de -640 mV a -160 mV cuando la intensidad de corriente varió de 0 a 10 μ A. A partir de esta intensidad de corriente, el potencial saltó a +950 mV, manteniéndose aproximadamente este valor con sólo un ligero incremento a medida que aumentaba la corriente. Al disminuir la corriente, a partir de la intensidad máxima alcanzada de 150 μ A, el potencial del electrodo bajó de +1030 mV a +970 mV, reduciéndose a +900 mV cuando la corriente descendió a cero. A intensidad de corriente nula el potencial descendió lentamente de nuevo al potencial de equilibrio.

En la Fig. 6 se analizó el comportamiento anódico de un acero de 0,21% de C. En el tramo E_0P_2 se produjo una variación de potencial de -550 a -430 mV, cuando la corriente aumentó hasta 31 μ A, pasando por un mínimo de -570 mV a 5 μ A. Alcanzados los 31 μ A el potencial saltó a +980 mV. En la curva de descenso el potencial descendió de +1030 mV a +750 mV para llegar a 100 mV al anularse de nuevo la corriente.

Para los tres experimentos descritos, el pH inicial de la solución fue 8,6 y el final 9,0.

TABLA II
RESUMEN DE LAS CURVAS INTENSIOSTATICAS

muestra	E_0 e.c.s.	P (mV)	C (mV)	i_p (μ A)	E_f (mV)	pH inicial	pH final
1	-833	-640	+950	92	810	8,6	9,0
2	-640	-160	+950	10	900	8,6	9,0
3	-550	-430	+980	31	100	8,6	9,0

DISCUSION

El punto E_0 de las curvas intensiostáticas de polarización anódica corresponde al potencial de equilibrio de los electrodos en las respectivas celdas.

Si consideramos el potencial de equilibrio E_0 de la muestra nº 1, cuyo valor referido al electrodo estándar de hidrógeno es de -593 mV y el pH inicial del electrolito ($\text{pH} = 8,6$), ocurre que en estas condiciones, el hierro tiende a corroerse formando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ según el diagrama de equilibrio de Pourbaix³ para el sistema hierro-agua a 25°C (Fig. 7). De acuerdo con el mismo diagrama, el potencial para el punto P de la curva de polarización en estudio, que referido al electrodo estándar

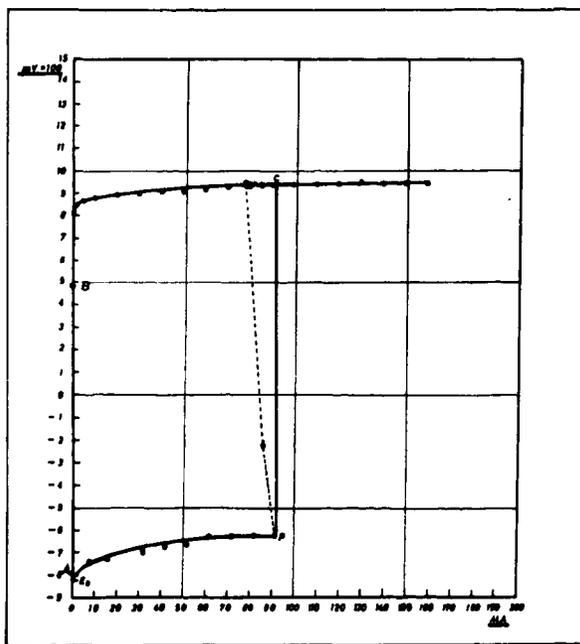


Fig. 4. Curva de polarización anódica intensiostática de un acero con 0,023% de carbono. Electrolito, solución 0,1 M de NaHCO_3 , Atmósfera de N_2 purificado Fuente de poder, 40 V. Temperatura, 21°C .

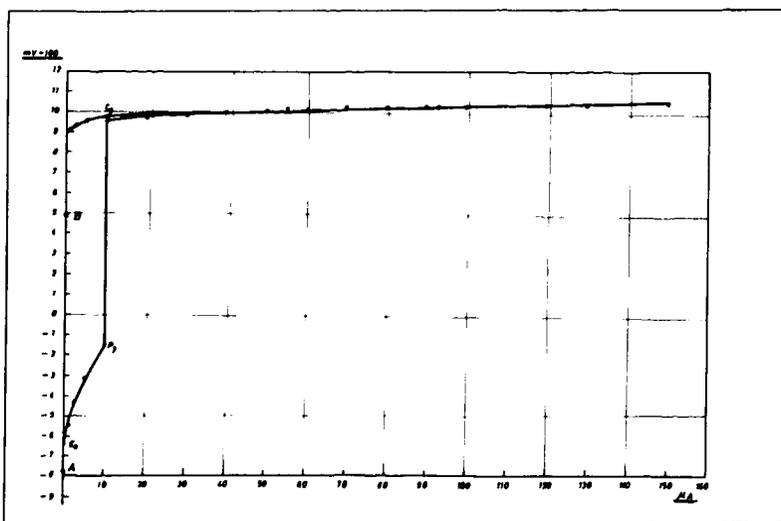


Fig. 5. Curva de polarización anódica intensiostática de un acero con 0,1% carbono. Electrolito, solución 0,1 M de NaHCO_3 , Atmósfera de N purificado. Fuente de poder, rectificador 50 volt. Temperatura ambiente.

de hidrógeno es de -400 mV, corresponde aún a condiciones de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, si suponemos un pH igual a 8,8. Pero, aparentemente, la concentración de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en este momento, 2 horas y 36 minutos después de iniciada

la experiencia y a una corriente relativamente alta de $92 \mu\text{A}$, era superior al valor de saturación de 10^{-3} átomos g/l lo que promovió la formación de un film insoluble sobre el electrodo. A partir de ese instante, la corriente y el potencial del electrodo del fierro variaron espontáneamente sin haberse movido los controles eléctricos del sistema, (línea de puntos de la Fig. 4). Así mismo se alcanzó la zona de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Pero como a su vez el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es inestable, esta condición no podía conducir a un equilibrio. En efecto, por descomposición del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en Fe_2O_3 y H_2O , el electrodo de fierro tiende a hacerse insolu-

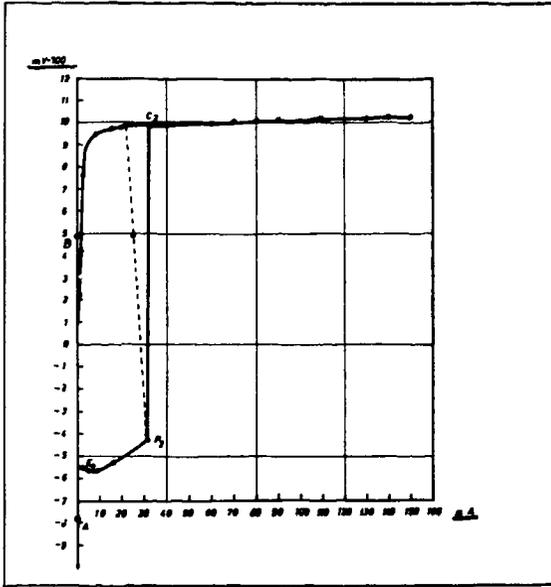
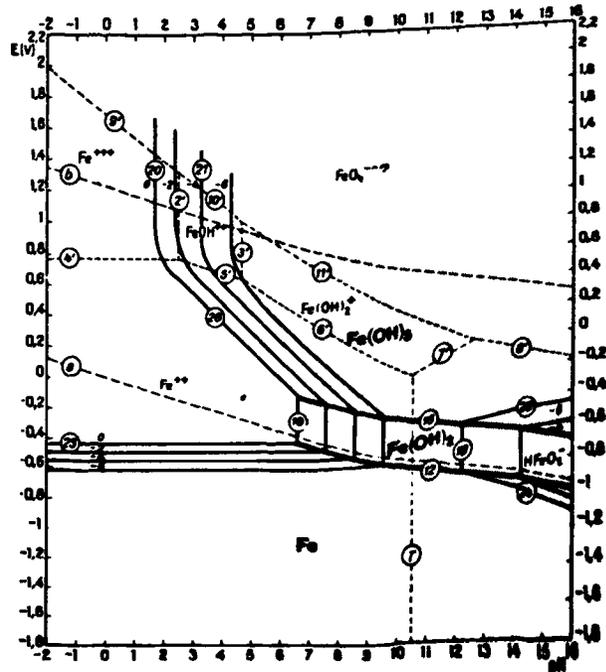
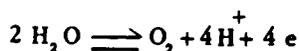


Fig. 6. Curva de polarización anódica intensiostática de un acero con 0,21% carbono. Electrolyto, solución 0,1 M de NaHCO_3 , Atmósfera de N_2 purificado. Fuente de poder, 2 Baterías de 12 volt. Temperatura ambiente.

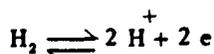
Fig. 7. Diagrama de equilibrios tensión-pH del sistema fierro-agua, a 25°C , considerando como cuerpos sólidos el Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



ble al quedar cubierto de una película de óxido férrico, acción que se denomina de pasivación. El diagrama de Pourbaix muestra que, para el valor del pH de la celda, el único nuevo proceso que permitía transporte de corriente, era el de descomposición del agua (según línea de segmentos b, Fig. 7) luego de elevarse el potencial del electrodo lo suficiente. Esta nueva situación se alcanzó en forma estable en el punto C de la Fig. 4 en que el potencial referido al electrodo estándar de hidrógeno vale +1190 mV y el pH correspondiente era igual a 9. Como era de esperar, el potencial de C está por encima del potencial de equilibrio de descomposición del agua. La correspondiente reacción anódica es:



A partir de este punto, el potencial ha permanecido casi constante aun aumentando la corriente de electrolisis. El punto A de la Fig. 4 señala el potencial de equilibrio del hidrógeno según la reacción



El potencial E_0 de la muestra nº 2 referido al electrodo estándar de hidrógeno ha resultado de -400 mV, el mismo del punto P en el caso anterior. Por ahora, el sistema podía permanecer estable en esta condición inicial porque la cantidad de iones Fe^{++} en solución era menor que la concentración de saturación. En este caso, al elevar la corriente gradualmente, el potencial se elevó rápidamente hasta alcanzar +80 mV (en la escala del hidrógeno) a $10 \mu\text{A}$.

Como ese potencial ya se encontraba francamente dentro del dominio del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, en el diagrama de Pourbaix, no es de extrañar que no fuera estable y que el sistema haya evolucionado espontáneamente hasta el punto C, cuyo potencial ya correspondía al de descomposición del H_2O . Observamos que en esta condición se produce la formación de un electrodo de oxígeno en el ánodo, lo que también ocurrió en el ejemplo anterior.

Por comparación de las corrientes de corrosión para el punto de pasivación, vemos que ella ha resultado mínima para el acero que contenía 0,1% de C. Esto está de acuerdo con la observación anotada con frecuencia, que al saturar fierro-alfa en solución sólida aumenta su resistencia a la corrosión.

El comportamiento de la muestra nº 3 resultó intermedio en comparación con el de las dos anteriores, mostrando así que el efecto de la aparición de una pequeña cantidad de la fase cementita en la estructura, aún no logró contrarrestar el efecto ennobecedor que tiene sobre el acero la saturación en carbono.

CONCLUSIONES

En una solución 0,1 M de NaHCO_3 con un pH de promedio de 8,8, un electrodo de acero con un contenido de carbono de 0,02%, presenta un potencial aproximado de pasivación de -640 mV referido al electrodo de calomelanos saturado (equivalente a -400 mV referido a un electrodo estándar de hidrógeno).

Un electrodo de acero con un contenido de carbono de 0,21% presenta un potencial de pasivación aproximadamente igual a -430 mV referido a un electrodo de calomelanos saturado (equivalente a -190 mV referido al electrodo estándar de hidrógeno).

Un electrodo de acero con un contenido de carbono de 0,1% presenta un potencial de pasivación de -160 mV referido al electrodo de calomelanos saturado (equivalente a +80 mV referido al electrodo estándar de hidrógeno), lo que demuestra que éste ha resultado ser el más noble (más resistente a la corrosión) de los materiales examinados.

Las experiencias efectuadas indican que la resistencia a la corrosión del hierro aumenta a medida que se satura el hierro-alfa en carbono.

El método electroquímico con el que se realizó el presente trabajo, muestra una manera sencilla de efectuar estudios de corrosión y corresponde al utilizado por el Centro Belga de Estudios de la Corrosión (CEBELCOR).

REFERENCIAS

- 1.- SPELLER, F.N. "Corrosion, causes and prevention", Mc Graw-Hill, 3a edición, Nueva York, 1951.
- 2.- VOGEL A. "Química Analítica Cuantitativa", vol II, Kapelus, Buenos Aires, 1961.
- 3.- POURBAIX M. "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", Gauthier Villars & Cie, París, 1963.

STUDY OF CORROSION OF ORDINARY STEEL IN SODIUM BICARBONATE WITH THE GALVANOSTATIC METHOD

SUMMARY:

The corrosion of ordinary steels with 0.023, 0,1 and 0,2% carbon in a 0,1 M sodium bicarbonate solution was studied with the galvanostatic method. The experiments show that alpha-iron becomes increasingly noble when saturated with carbon. They also demonstrate a simple means to perform corrosion studies applying modern corrosion-electrochemistry.