

M. A. Sánchez
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

G. F. Paus y J. J. Podestá
Instituto de Investigaciones
Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas
La Plata, Argentina

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS METODOS DE PULSO GALVANOSTATICO E IMPULSO COULOSTATICO EN LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DE GRAHAME

RESUMEN

Con el advenimiento de las técnicas digitales de alta resolución es posible obviar los efectos del sobrepotencial óhmico cuando se emplea la técnica de pulso galvanostático. En el presente trabajo se hace un estudio comparativo analizando los errores experimentales de los métodos de pulso galvanostático e impulso coulóstático, obtenidos sobre una celda fantasma cuyos valores de capacitación y resistencias son impuestos a priori. Asimismo, se analizan los parámetros obtenidos de una celda real constituida por el sistema Acero SAE 1015/H₂SO₄ 0,5 M con el método de pulso galvanostático.

A partir de la curva de carga con el método de pulso galvanostático se determina la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica en condiciones de mínima perturbación. A la finalización del pulso de tiempo de duración (t_p) se determina la relajación del potencial (η_T) en la descarga permitiendo calcular el valor de la resistencia de transferencia del sistema (R_t).

Para la técnica de impulso coulóstático se analiza la influencia de la resistencia de la solución (R_s) en la determinación de la constante de tiempo de relajación. Los valores de R_t a partir de la técnica de pulso galvanostático permiten obtener con un error aceptable la velocidad de corrosión.

ABSTRACT

The new digital techniques of high resolution have made possible to avoid over potential effects when the galvanostatic method is used. A comparative study was done by analyzing the experimental error of the galvanostatic and coulostatic methods applied to a dummy Cell which have fixed capacitance and resistance values. Furthermore, the parameters of carbon steel SAE 1015 | H₂SO₄ 0.5 M obtained by the galvanostatic method are discussed.

The differential capacitance was obtained by measuring the initial portion of the double layer for small values of perturbation. The potential relaxation (η_T) was determined at the final time of pulse (t_p), and thus was calculated the charge transfer resistance (R_t).

In the case of coulostatic pulse, it was analysed the effect of the electrolyte resistance in the determination of charge transfer relaxation constant. The results of R_t obtained by galvanostatic pulse show that can be applied for determination of metal corrosion rate with acceptable errors.

INTRODUCCION

Los métodos de pulso galvanostático⁽¹⁾ y de impulso coulóstático⁽²⁻⁴⁾ son importante dentro de las técnicas de relajación para el estudio de la cinética de electrodo. La posibilidad de una precisa compensación de la caída óhmica para el método de pulso galvanostático⁽⁵⁾, y la "relativa" insensibilidad del sobrepotencial óhmico en el método de impulso coulóstático parecieron ser las ventajas de ambas técnicas. Sin embargo, aunque los estudios teóricos y experimentales fueron promisorios, un análisis crítico del método coulóstático adoptando circuitos equivalentes merece ser considerado⁽⁶⁾.

Ambas técnicas de relajación han sido aplicadas para el estudio de la velocidad de corrosión en diferentes sistemas⁽⁷⁻¹⁰⁾, a partir de la medida de la resistencia de transferencia o polarización (R_t) en base a la ecuación de Stern-Geary⁽¹¹⁻¹³⁾. Con la técnica de pulso galvanostático la capacidad diferencial (C_d) de la doble capa eléctrica, se determinó a partir de la pendiente en el origen de la curva de carga al ser aplicado el pulso de duración (t_p) y corriente (I_p).

La Figura 1(a) representa el transitorio de potencial de carga de la doble capa eléctrica y la

relajación del mismo (η_t) a la finalización del pulso. C_d puede ser calculado de acuerdo a :

$$C_d = I_p \left[(d\eta_t/dt)_{t=0} \right]^{-1} \quad (1)$$

El método de impulso coulombostático que consiste en la transferencia de la carga almacenada (Δq) en un capacitor externo (C_1) al sistema bajo estudio en un tiempo dependiente de la constante de tiempo ($C_1 R_s$) dado por el producto de C_1 y la resistencia del medio electrolítico (R_s), permite el cálculo de C_d a partir de :

$$C_d = \Delta q / \eta_o \quad (2)$$

siendo η_o el sobre potencial obtenido por extrapolación a $t=0$, de la zona lineal en la representación en el plano $\ln \eta_t$ vs. t derivada de la expresión :

$$\eta_t = \eta_o \exp(-t/C_d R_t) \quad (3)$$

La resistencia de transferencia (R_t) se determina a partir de la pendiente (m) de la zona lineal de acuerdo a :

$$R_t = (C_d m)^{-1} \quad (4)$$

PARTE EXPERIMENTAL

En base a los resultados de un trabajo anterior (7) donde se estudió el sistema Acero SAE 1015/H₂SO₄ 0,5 M por el método de pulso galvanostático, se emplearon diferentes celdas fantasmas con los distintos parámetros obtenidos utilizando el circuito equivalente de Grahame postulado inicialmente por Randles (14).

Los cambios del sobrepotencial (η_t) durante la carga y la descarga tanto en los sistemas reales como en las celdas fantasmas se registraron con un osciloscopio digital tipo Explorer III A de Nicolet Instruments.

Los cálculos teóricos de las diferentes celdas fantasmas resultaron del circuito equivalente de coulombostato-celda y tratamiento matemático dado por Delahay et al. (3).

Los diferentes capacitores (tipo poliéster) y resistores empleados en las celdas fantasmas fueron medidos mediante un puente Muirhead con tolerancia del 0,5% operando a 1 kHz en la medida de los resistores.

RESULTADOS

La Figura 1b representa la curva de carga de la doble capa eléctrica para un pulso de corriente I_p : 1,6 mA y tiempo t_p = 40 μ s para la celda real Acero 1015/H₂SO₄ 0,5 M y la celda fantasma cuyos valores se indican en la Figura 1b. Los valores de la capacidad diferencial obtenidos de las pendientes en el origen de acuerdo a la ecuación 1, resultan ser de 19,04 μ F y 22,86 μ F para las celdas real y fantasma respectivamente. Es interesante destacar para el valor de t_p de 40 μ s la tendencia a la forma experimental del ascenso del sobrepotencial (η_t) en la celda real.

La representación semilogarítmica del descenso de η_t en función del tiempo t derivada de la ecuación 3, para los dos sistemas descriptos anteriormente muestran las siguientes diferencias : La celda real presenta una zona a tiempos menores de 250 μ s en la cual el $\ln \eta_t$ no decrece linealmente con t . Los valores de R_t obtenidos de la ecuación 4 son : 115,4 Ω y 135,4 Ω correspondientes a celdas real y fantasma respectivamente (Figura 2).

La Figura 3 representa los resultados del método de impulso coulombostático aplicados a los valores de la celda fantasma utilizando las expresiones matemáticas de la referencia (3), y la curva experimental obtenida por el mismo método. El valor de Δq aplicado fue de $6,8 \times 10^{-8}$ C, resultante de utilizar un capacitor C_1 de 829 pF y un potencial de 82 V. De los cálculos efectuados sobre estas dos curvas resultan valores de C_d de 22,46 μ F y 23,38 μ F y R_t calculados a partir de las pendientes (m) de 122,5 Ω y 80,95 Ω respectivamente.

La Figura 4 es la representación de los resultados para el mismo método de impulso coulombostático con valores iguales a los utilizados por K. Kanno et al (9), de una celda fantasma con el objeto de evaluar la influencia de R_s en la relajación del sistema.

DISCUSION

Del análisis de las curvas experimentales de la zona de carga de la doble capa eléctrica para la celda fantasma se determina el error que resulta -1,9% indicando este valor la confiabilidad del método de pulso galvanostático en la determinación de C_d . Para la celda real se observa un apartamiento de la linealidad con respecto a la celda fantasma (pese a que el sobrepotencial total aplicado es menor que 2,5 mV) que puede ser atribuido