

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

CONSTRUCCION Y CALIBRACION DE UN ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO
Y ANILLO EMPLEADO EN EXPERIENCIAS DE CORROSION

Juan I. Gardiazábal I.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

CONSTRUCCION Y CALIBRACION DE UN ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO
Y ANILLO EMPLEADO EN EXPERIENCIAS DE CORROSION

Juan I. Gardiazábal I.

CONSTRUCCION Y CALIBRACION DE UN ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO Y ANILLO EMPLEADO EN EXPERIENCIAS DE CORROSION

Juan I. Gardiazábal I.

RESUMEN

En este trabajo se describe un electrodo rotatorio de disco y anillo, construido a partir del electrodo rotatorio de disco diseñado por A.J. Arvía y colaboradores. Conjuntamente se presenta la secuencia a seguir en la construcción de las probetas para este equipo y la celda empleada.

La bondad del sistema fué comprobada mediante la determinación del coeficiente de difusión de Cd(II) en soluciones de Cl⁻ y ClO₄⁻ ambas 0.5M a 25°C. Además se comparó la eficiencia de colección geométrica con la experimental para un electrodo rotatorio cuyo disco era cadmio y cuyo anillo era cobre.

INTRODUCCION

El electrodo rotatorio de disco y anillo consiste en un disco central rodeado por una zona no activa, la cual a su vez está circundada por un anillo metálico. Con este sistema el reactivo puede ser generado en el disco y sus efectos medidos en el anillo.

El parámetro fundamental en el electrodo rotatorio de disco y anillo es la eficiencia de colección "N". Albery y Bruckenstein (1) determinaron una solución exacta para este parámetro, el cual está definido como "la cantidad de materia producida electroquímicamente en el disco, que reacciona en el anillo". Ahora, si todo el material que reacciona en el electrodo de anillo es electro o químicamente retroconvertido en su precursor se tiene:

$$N = \frac{\text{corriente de anillo}}{\text{corriente de disco}} = - \frac{i_a}{i_d} \quad (\text{ec. 1})$$

"N" resulta ser una función compleja de los parámetros geométricos del electrodo α y β , los cuales son función del radio del disco y de los radios externo e interno del anillo (1).

Por otra parte, la corriente del disco, de acuerdo con Levich (2), viene dada por:

$$i_d = 0.62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad (\text{ec. 2})$$

en donde n es el N° de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinemática, ω la velocidad de rotación y C la concentración de la especie en el seno de la solución.

Esta técnica ha sido muy empleada tanto en el estudio de cinéticas de reacción (3-8) como en la determinación de mecanismo de disolución de aleaciones (9-11) y en el estudio del comportamiento electroquímico de metales puros y con pequeños porcentajes de aleante (12-14).

TECNICA EXPERIMENTAL

1. DESCRIPCION DEL ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO Y ANILLO

La base del electrodo rotatorio de disco y anillo es el electrodo rotatorio de disco empleado por A.J. Arvía y colaboradores (15), al cual se le añadió en forma concéntrica al vástago, un tubo de acero inoxidable aislado por teflón, que cumple la función de contacto del anillo, tal como se aprecia en la Fig. 1.

Ambos contactos (el del disco y el del anillo) se lograron mediante dos carbones Cophite 39 (sinterizados de cobre grafito) diametralmente ubicados, soportados en lucite. Los carbones hacían contacto con cilindros independientes de cobre solidarios al vástago y al tubo de acero respectivamente. Al extremo inferior del vástago se le enroscaba la probeta de rotación, la cual se unía eléctricamente mediante resortes de acero inoxidable.

2. DESCRIPCION Y MONTAJE DE UNA PROBETA ROTATORIA

La probeta es un cilindro de 60 mm de largo por 16 mm de diámetro, en donde el disco es cadmio 99.99% o cobre electrolítico y el anillo es de cobre, externamente recubierta de resina Araldit "D" (CY 230) y endurecedor HY 951. Los distintos materiales empleados en la fabricación de la probeta y sus dimensiones se encuentran en la Fig. 2.

Las Figs. 3, 4 y 5 nos muestran la secuencia de fabricación y montaje de una probeta para rotación.

2.1. CONSTRUCCION DEL ANILLO

La Fig. 3 presenta la secuencia a seguir para la obtención de la pieza de cobre que actuará como anillo en el electrodo rotatorio, para ello, se pone en el torno un trozo de varilla de cobre y se agujerea dándole el diámetro final interno mediante una herramienta adecuada (3-1).

A continuación se monta en el torno una varilla de bronce (3-2), cuyo diámetro se reduce al diámetro interno del cobre. Luego de esto, se introduce a presión el cobre en el bronce (3-3) y allí se tornea la pieza final de cobre que constituirá el

anillo (3-4). La pieza "A" debe tener las dimensiones finales.

2.2. CONSTRUCCION DEL DISCO

La Fig. 4 muestra los pasos a seguir para obtener la pieza de lucite sobre la cual va montado el disco y que se ensambla con el vástago del equipo de rotación.

Se coloca en el torno un cilindro de cadmio o de aleación (4-1), tornéandose la pieza indicada en (4-2), la cual una vez terminada, "B", se deja con una o dos décimas de mm de exceso en el diámetro, con el fin de darle el acabado final una vez montada en el lucite.

A continuación se pone una varilla de lucite (4-3), trabajándola como indica (4-4). Las dimensiones internas de "C" son las finales, las externas, al igual que la pieza "B", se dejan con un par de décimas de exceso.

Una vez hecho ésto se tornea en bronce (4-5), un vástago idéntico al que posee el equipo de rotación. Este vástago no se moverá del cabezal del torno, pues en él se le dará el acabado final al electrodo. Luego de ésto, se enrosca en el vástago de bronce la pieza de lucite (4-6) y se introduce a presión la pieza "B", dándole a "D" sus dimensiones finales.

2.3. MONTAJE FINAL

En la Fig. 5 se observa la secuencia a seguir para obtener el electrodo terminado.

En (5-1) la pieza "A", se tapa en un extremo y se le añade resina Araldit D (CY 230) con endurecedor HY 951, introduciéndose a continuación, en forma manual, la pieza "D", que se encuentra enroscada en un vástago idéntico al del equipo rotatorio. En esta etapa (5-2) conviene verificar que el disco y el anillo se encuentren eléctricamente aislados.

Luego de ésto, se pone una pieza de teflón con el fin de obtener el espacio donde irá el resorte que servirá de contacto para el anillo y se introduce todo el electrodo en un recipiente de plástico en el cual se añadirá la resina (5-3). Una vez que el recipiente está lleno de resina, se deja fraguar ésta durante 24 horas.

Realizado el fraguado de la resina, se saca el vástago y el teflón y se enrosca el electrodo, conjuntamente con el plástico que hizo de recipiente, en el vástago de la Fig. (4-5). Allí se le dá el diámetro final externo a la probeta del electrodo rotatorio (5-4).

3. DESCRIPCION DE LA CELDA DE CORROSION

En la Fig. 6 se observa un corte esquemático de la celda empleada. Es un recipiente de vidrio pyrex de 15 cm de largo y 7 cm de diámetro, provisto de una pared externa. Entre ambas paredes circula agua permitiendo un control de la temperatura mediante un termostato Haake modelo FS.

Posee una tapa de teflón enroscada con cuatro salidas perpendiculares, la central, de mayor tamaño, permite el paso del electrodo de trabajo, dejando una pequeña luz que tiene por objeto el que el electrodo gire y que salga el nitrógeno; de las otras tres una es la salida del contraelectrodo (un alambre de platino) y las dos restantes son burbujeadores. Además tiene una entrada lateral de nitrógeno, la cual desemboca en un cilindro ahuecado en el teflón, cumpliendo la función de sellado, evitando así la entrada de oxígeno. El capilar de Luggin está ubicado en forma perpendicular a la superficie del electrodo de trabajo (16) y tiene una longitud de 6.5 cm. Se empleó como electrodo de referencia uno de calomel saturado, con un vidrio fritado entre éste y el capilar de Luggin, dándose los resultados respecto al electrodo normal de hidrógeno. Se usó un volumen de electrolito de aproximadamente 360 ml (17).

El degasado previo de la solución se efectuaba poniendo un burbujeador en la entrada central de la tapa, haciendo penetrar nitrógeno, previamente purificado (18), por las restantes. Durante las experiencias funcionaba el burbujeador que llega a la superficie de la solución y el sistema que sirve de sello a la celda. Las soluciones empleadas fueron Cl^- 0.5M, preparada a partir de KCl p.a y agua destilada y ClO_4^- 0.5M a pH 5.5 ± 0.2 , preparada a partir de HClO_4 p.a, NaOH p.a y agua destilada. Las mediciones de pH se realizaron con varillas Acilit Merck.

4. DESCRIPCION DEL EQUIPO

El equipo empleado fué un potencióstato de disco y anillo LYP de fabricación nacional. Adosado al mismo se usó un sistema de barrido, también LYP, cuyo rango de velocidad va desde 1×10^{-4} (Volt/seg) hasta 1×10^3 (Volt/seg) y que permite

una amplitud de barrido de tres Volt.

Para regular la velocidad de rotación se usó un equipo de la misma marca, el cual se calibró colocando en forma solidaria al eje del dinamotor un disco de lucite con dos imanes cerámicos ubicados en forma diametral; una bobina de núcleo de hierro 4-A4220-A, 220 volt, 15 mA y un osciloscopio doble haz Type 564B Storage Oscilloscope, tal como está descrito por A.J. Arvía y colaboradores (15).

La corriente del disco y del anillo fueron registrados simultáneamente en un registrador 2 FAM X-Y Recorder Hewlet-Packard.

CALIBRACION DEL ELECTRODO ROTATORIO DE DISCO Y ANILLO

El sistema anteriormente descrito fué probado, usando diferentes electrodos y distintos medios, determinándose coeficientes de difusión de Cd(II) y valores de eficiencia de colección experimental.

1) Solución de KCl 0.5M

a) Determinación del coeficiente de difusión:

La Fig. 7 muestra la variación de la corriente límite de deposición de cadmio con la velocidad de rotación, en una solución que contiene $1 \times 10^{-2} M$ de Cd^{++} , usando una velocidad de barrido de 0.06 V/seg. Como electrodo de trabajo se usó el N° 1 de la Tabla I, pulido hasta alúmina 3μ . La intensidad de esta corriente límite es función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación (ec. 2) Fig. 8. Del valor de la pendiente de esta recta y conociendo que $\pi r^2 = 0.287 \text{ cm}^2$; $C = 0.01M$; $n = 2$; $F = 96500$ y $\nu = 0.001$ (stokes), se determinó el coeficiente de difusión del Cd(II) en este medio el cual es $8.0 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{seg)}$.

b) Determinación de la eficiencia de colección experimental.

Para la determinación de la eficiencia de colección experimental se empleó el electrodo 3 de la Tabla I, pulido hasta alúmina 3μ . Para ello se fijó el potencial del anillo en $-0.76V(H)$, la velocidad de rotación en 209.4 rad/seg y se varió el potencial del disco en escalones de 10 mV a partir de $-0.96V(H)$, esperando hasta corriente constante en cada punto (más o menos 1 minuto). La Fig. 9 muestra los resultados obtenidos (en dicha figura se representa la corriente de anillo restada de su corriente base),

conjuntamente se presentan los valores de corriente de anillo, obtenidos a partir del valor de eficiencia de colección geométrica, es decir $i_a = -Nxi_d$ (ec. 1).

2) Solución de NaClO_4 0.5M pH 5.5±0.2

a) Determinación del coeficiente de difusión.

Se usó como electrodo de trabajo el N° 2 de la Tabla I, sin la conexión del anillo, pulido hasta papel de SiC 600, en una solución que contenía 0.00104M de Cd^{++} . Se efectuaron sucesivos barridos, a diferentes velocidades de rotación, con velocidad de barrido de 0.006 V/seg. La Fig. 10 muestra la variación de la corriente límite de deposición de Cd(II) con la velocidad de rotación y la Fig. 11 la corriente límite obtenida en función de raíz cuadrada de la velocidad de rotación (ec. 2). Del valor de la pendiente de esta recta y conociendo que $\pi r^2 = 0.0036 \text{ cm}^2$; $C = 0.00104\text{M}$; $n = 2$; $F = 96.500$ y $\nu = 0.001$ (stokes) se determinó el coeficiente de difusión del Cd(II) en ClO_4^- el cual es de $4.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

b) Determinación de la eficiencia de colección experimental.

Se determinó la eficiencia de colección experimental para el electrodo 3 de la Tabla I, pulido hasta alúmina 3μ . Para ello se trazó la curva de polarización potenciosinética, usando una velocidad de barrido de 0.001 V/seg y a una velocidad de rotación de 314.2 rad/seg. El potencial del anillo se mantuvo durante toda la experiencia en -0.76 V(H). La Fig. 12 muestra los resultados experimentales (a la corriente de anillo se le restó su corriente base), conjuntamente se presentan los valores de corriente de anillo calculados a partir de la eficiencia de colección geométrica, es decir $i_a = -Nxi_d$ (ec. 1).

CONCLUSIONES

1. Los valores de coeficiente de difusión determinados experimentalmente para el Cd(II) son:

$$D_{\text{Cl}^-} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{seg)}$$

$$D_{\text{ClO}_4^-} = 4.43 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2/\text{seg)}$$

Estos valores están de acuerdo con los encontrados en bibliografía (19).

2. La eficiencia de colección experimental para el electrodo rotatorio de disco (cadmio) anillo (cobre), obtenido como valor promedio a través de toda la experiencia es 0.1677 en ClO_4^- y 0.1660 en Cl^- , lo cual da un error cercano al 1% con respecto a la determinada geoméricamente.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Multinacional de Metalurgia OEA-CNEA (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA), que ha financiado parcialmente el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1 ALBERY W.J. and BRUCKENSTEIN S., Trans. Faraday Soc. 62, 1920 (1966).
- 2 LEVICH V.G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall Inc. 1962, p. 60 y 328.
- 3 ALBERY W.J, BRUCKENSTEIN S. and NAPP D.T., Trans. Faraday Soc. 62, 1932 (1966).
- 4 ALBERY W.J., BRUCKENSTEIN S. and JOHNSON D.C., Trans. Faraday Soc., 62, 1938 (1966).
- 5 ALBERY W.J. and BRUCKENSTEIN S., Trans. Faraday Soc. 62, 1946 (1966).
- 6 ALBERY W.J. and BRUCKENSTEIN S., Trans. Faraday Soc. 62, 2584 (1966).
- 7 ALBERY W.J. and BRUCKENSTEIN S., Trans. Faraday Soc. 62, 2596 (1966).
- 8 DAMJANOVIC A., Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. J.O.M. Bockris and B.E. Conway, Plenum Press 1969, p. 420-461.
- 9 FELLER H.G., Corrosion Science, 8, 259 (1968).
- 10 MARSHAKOV I.K., BOLYCHEV V.S. and POTAPOVA O.P., Zashita Metallov. 9, 3 (1973).
- 11 TAYLOR A.H., J. Electrochem. Soc. 118 854 (1971).
- 12 BECK T.R., Electrochimica Acta, 18 807 (1973).
- 13 ARMSTRONG R.D., FIRMAN R.E. and THIRSK H.R., Corrosion Science 13, 409 (1973).
- 14 CADLE S.H., J. Electrochem. Soc. 121, 645 (1974).
- 15 MARTIN M.E., PAUS G., CALANDRIA A.J., ARVIA A.J., Anales de la Asociación Química Argentina, 57, 91 (1969).
- 16 NAPP D.T., JOHNSON D.C. and BRUCKENSTEIN S., Analytical Chemistry, 39, 481 (1967).

- 17 PRATER K.B. and ADAMS R.N., *Analytical Chemistry* 38, 155 (1966).
- 18 GILROY D. and MAYNE J.E.O., *J.Appl.Chem.*, 12, 382 (1962).
- 19 RIDDIFORD A.C., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. Delahay P., John Wiley & Sons, N.Y. 1966, p. 47-116.

TABLA I

DIMENSIONES DE LAS PROBETAS DEL ELECTRODO ROTATORIO USADAS EN LA CALIBRACION DEL SISTEMA. VALORES DE N GEOMETRICOS.-

| N° | Disco | Anillo | r_d (cm) | r_a^i (cm) | r_a^e (cm) | A_d (cm ²) | A_a (cm ²) | N |
|----|--------|--------|------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| 1 | cobre | - | 0.3025 | - | - | 0.2870 | - | - |
| 2 | cobre | cobre | 0.1034 | 0.1183 | 0.1533 | 0.0336 | 0.0300 | 0.3843 |
| 3 | cadmio | cobre | 0.1851 | 0.2004 | 0.2128 | 0.1076 | 0.0161 | 0.1681 |

r_d = radio del disco

r_a^i = radio interno del anillo

r_a^e = radio externo del anillo

A_d = área del disco

A_a = área del anillo

N = eficiencia de colección geométrica

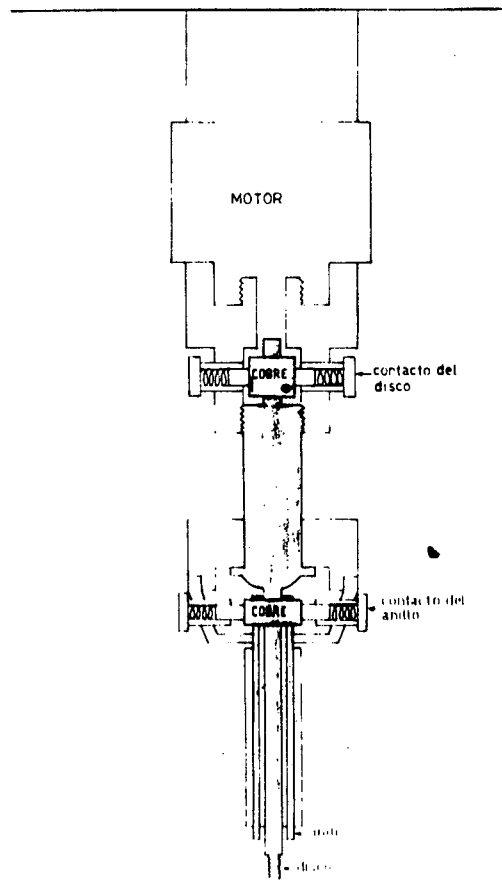


FIG. 1. Corte esquemático de la zona de contactos del disco y el anillo del sistema de rotación.

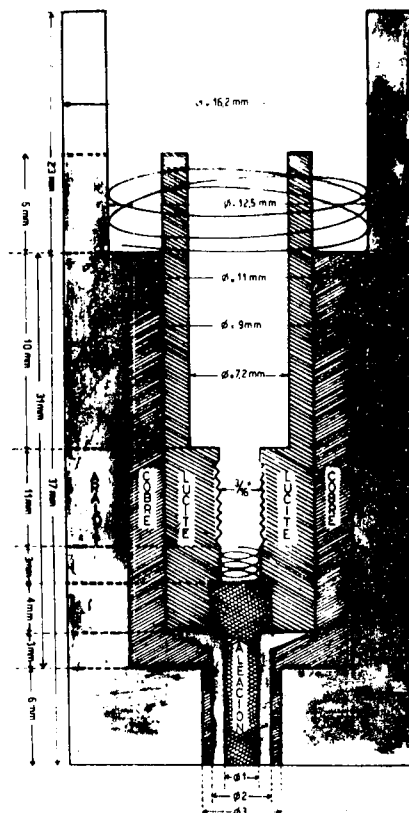


FIG. 2. Esquema de la probeta del electrodo rotatorio de disco y anillo.

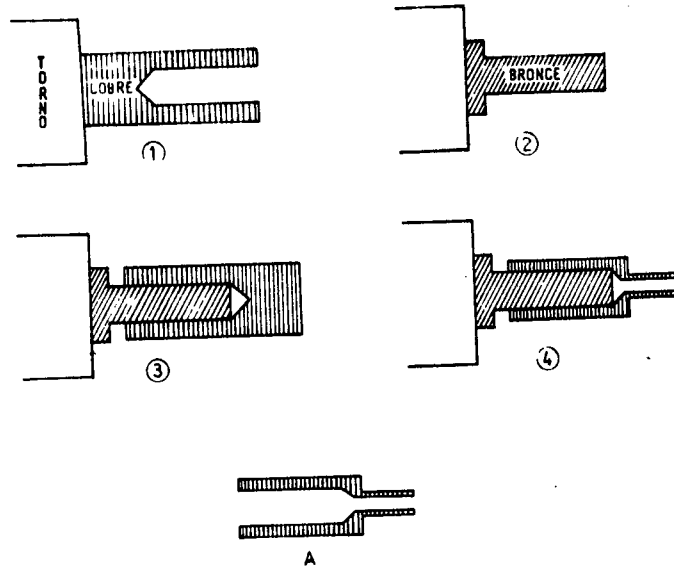


FIG. 3. Esquema de la fabricación del anillo.

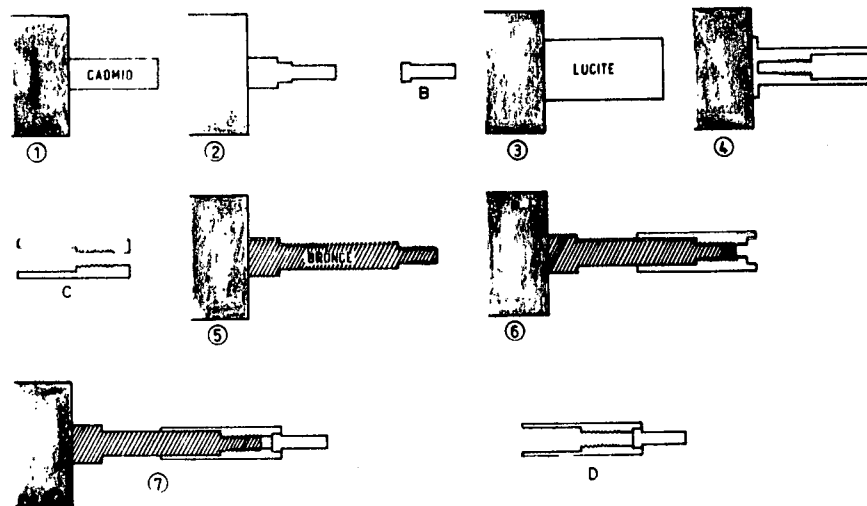


FIG. 4. Esquema de la fabricación del disco.

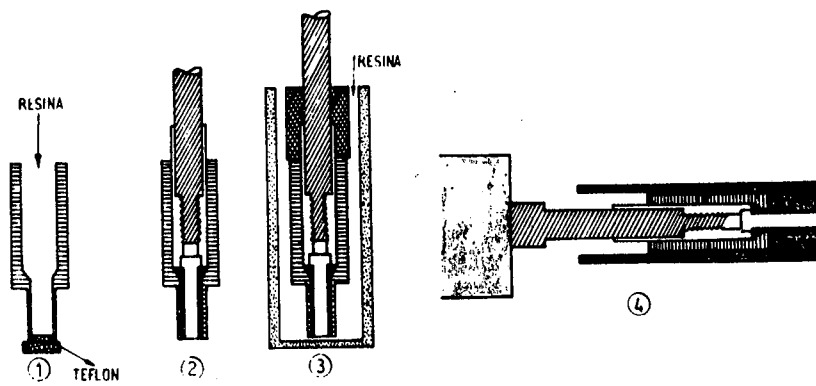


FIG. 5. Esquema del montaje final del disco y anillo.

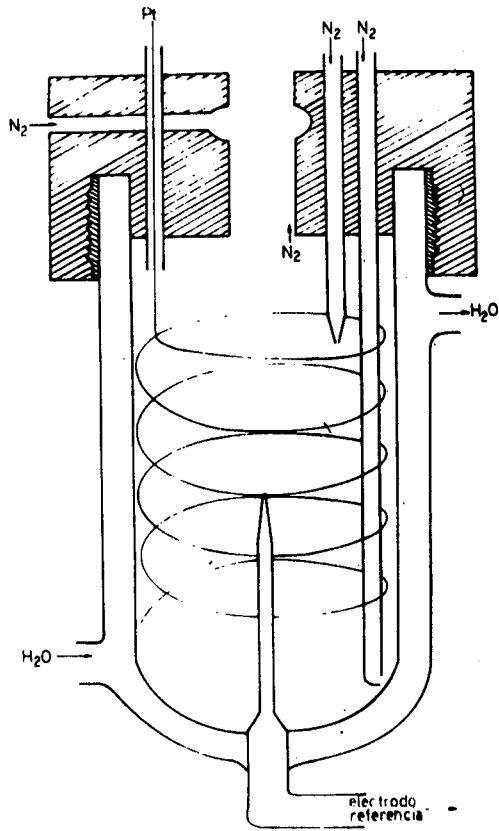


FIG. 6. Corte esquemático de la celda de polarización para las probetas en rotación.

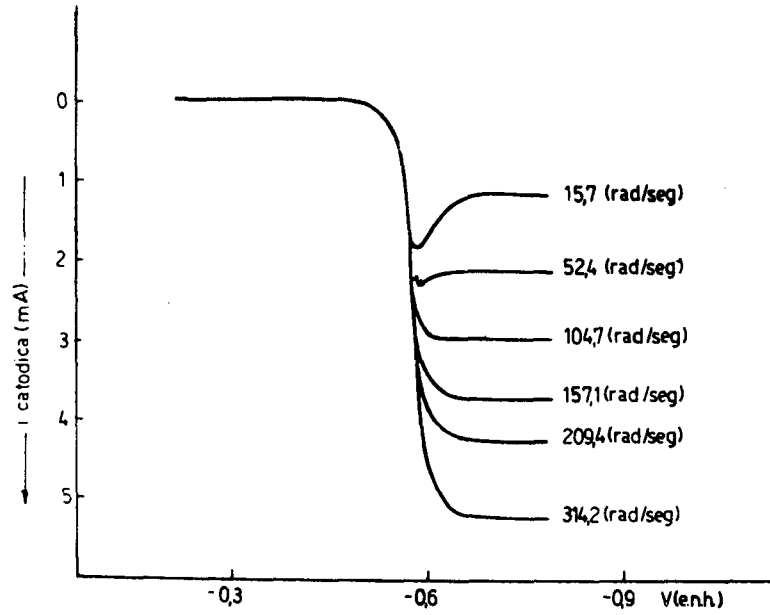


FIG. 7. Corriente de deposición de cadmio en función del potencial a diferentes velocidades de rotación. KCl 0.5M. T=25°C. Electrodo N°1.

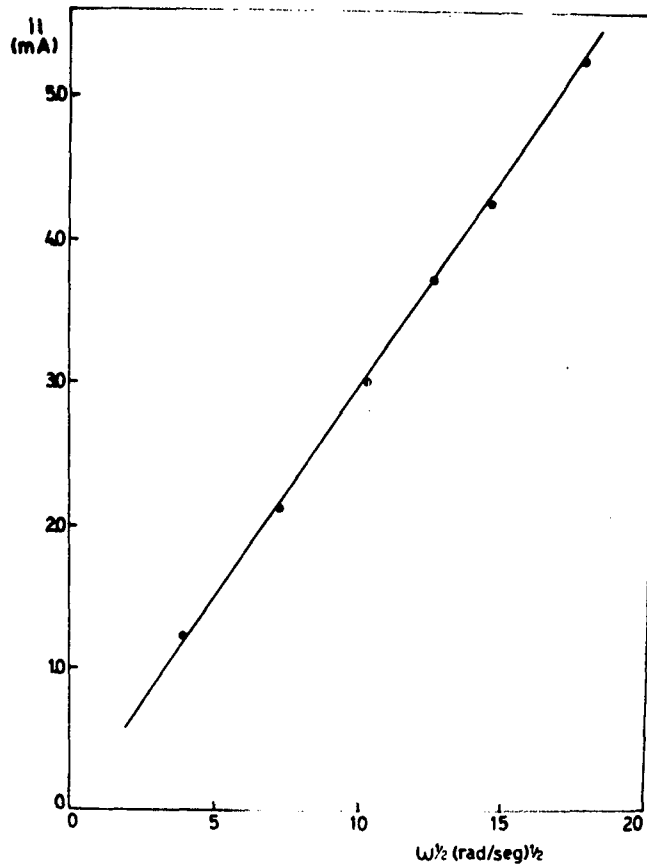


FIG. 8. Corriente límite de deposición de cadmio en función de $\omega^{1/2}$ de la Fig. 7.

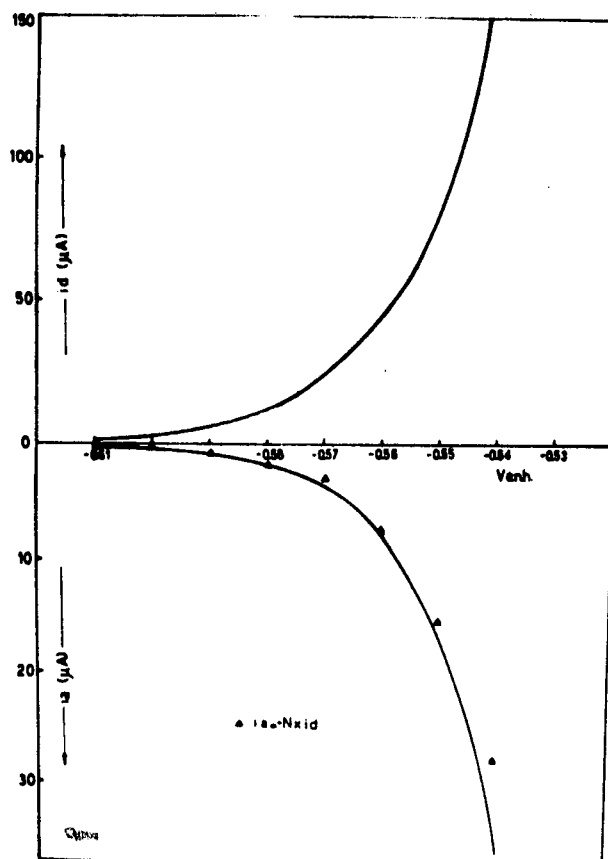


FIG. 9. Determinación de la eficiencia de colección experimental "N".
 $T=25^{\circ}C$. Vel. de rotación 209.4 rad/seg. $E_a = -0.76V(H)$.

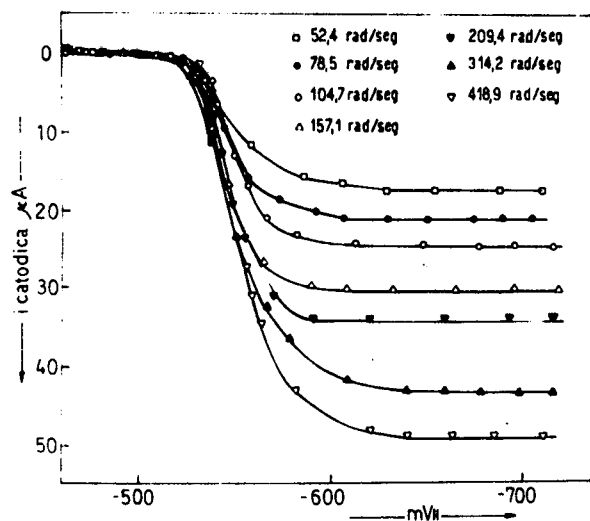


FIG. 10. Corriente de deposición de cadmio en función del potencial a diferentes velocidades de rotación. Vel. de barrido 0.006 V/seg $T=25^{\circ}\text{C}$. Electrodo N°2.

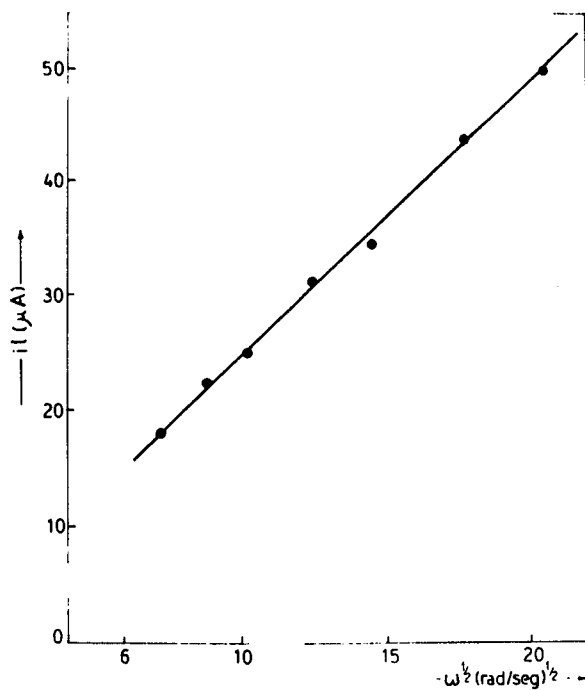


FIG. 11. Corriente límite de deposición de cadmio en función de $\omega^{1/2}$.

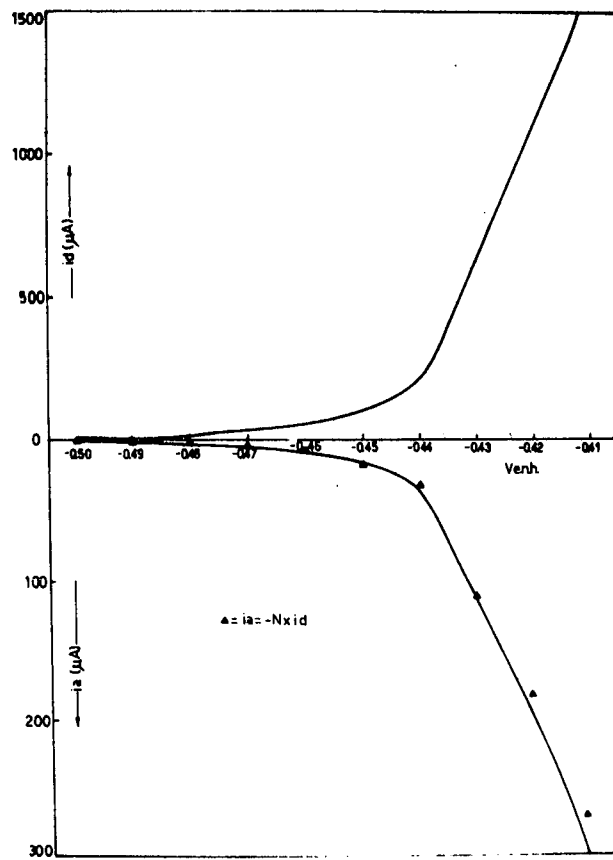


FIG. 12. Determinación de la eficiencia de colección experimental "N".
 NaClO_4 0.5M. $T=25^\circ\text{C}$. Vel.barrido 0.001 V/seg. Vel. de rotación 314.2 rad/seg. $E_a=-0.76\text{V(H)}$.