

Corrosión, parte 3: Medida de la resistencia a la polarización

En la nota de aplicación anterior, se describió el procedimiento para estimar las tasas de corrosión. Los cálculos fueron válidos bajo el supuesto de que las reacciones de corrosión estaban bajo control de transferencia de carga y que se conocían los mecanismos de las reacciones. En la vida real es

frecuente que la corrosión sea el resultado de varias reacciones, y no es posible determinar a priori el mecanismo de reacción. En tales casos, es posible utilizar la resistencia a la polarización para determinar la resistencia contra la corrosión del metal bajo investigación.

RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Un electrodo se polariza cuando su potencial se aleja de su valor en circuito abierto o potencial de corrosión. La polarización de un electrodo hace que

fluya corriente debido a reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo. La resistencia de polarización R_p se define por el **Ecuación 1**:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad 1$$

Donde Δmi (V) es la variación del potencial aplicado alrededor del potencial de corrosión y Δi (A) es la corriente de polarización resultante.

La resistencia a la polarización, R_p (Ω), se comporta como una resistencia y se puede calcular tomando la inversa de la pendiente de la curva de potencial actual en el potencial de corrosión (OCP).

Durante la polarización de un electrodo, la magnitud de la corriente está controlada por la cinética de reacción y la difusión de los reactivos hacia y desde el electrodo.

El Butler-Volmer relaciona la corriente con el sobrepotencial η , **ecuación 2**:

$$i = i_{corr} \left(e^{2.303 \frac{\eta}{b_a}} - e^{-2.303 \frac{\eta}{b_c}} \right) \quad 2$$

El sobrepotencial ($V = E - E_{corr}$) se define como la diferencia entre el potencial aplicado m y el potencial de corrosión $m i_{corr}$. El potencial de corrosión E_{corr} es el abierto potencial de circuito de un metal corroído. La corriente de corrosión i_{corr} y las constantes de Tafel

B_a y B_c puede medirse a partir de los datos experimentales.

Para pequeños sobrepotenciales η , es decir, para potenciales cercanos al potencial de corrosión, la ecuación anterior se puede reducir a:

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \quad 3$$

O, cuando se reordena la expresión:

$$R_p = \frac{1}{2.303} \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad 4$$

Si se conocen las pendientes de Tafel, las corrientes de corrosión se pueden calcular a partir de la resistencia de polarización utilizando las ecuaciones anteriores. Si no se conocen las pendientes de Tafel (p. ej., cuando no se conoce el mecanismo de corrosión), R_p todavía

se puede utilizar como un parámetro cuantitativo para comparar la resistencia a la corrosión de los metales en diversas condiciones. Un espécimen con bajo R_p se corroerá más fácilmente que un espécimen con un alto R_p .

MEDIDA DE R_p POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Voltametría de barrido lineal (LSV)

En **Figura 1**, se muestran los resultados de un experimento LSV realizado en un tornillo de hierro sumergido en agua de mar. La pendiente de la curva

en $E_{corr} = -0,319$ V se puede calcular realizando una regresión lineal tangente a los datos de -10 mV vs. E_{corr} y $+10$ mV vs. E_{corr} .

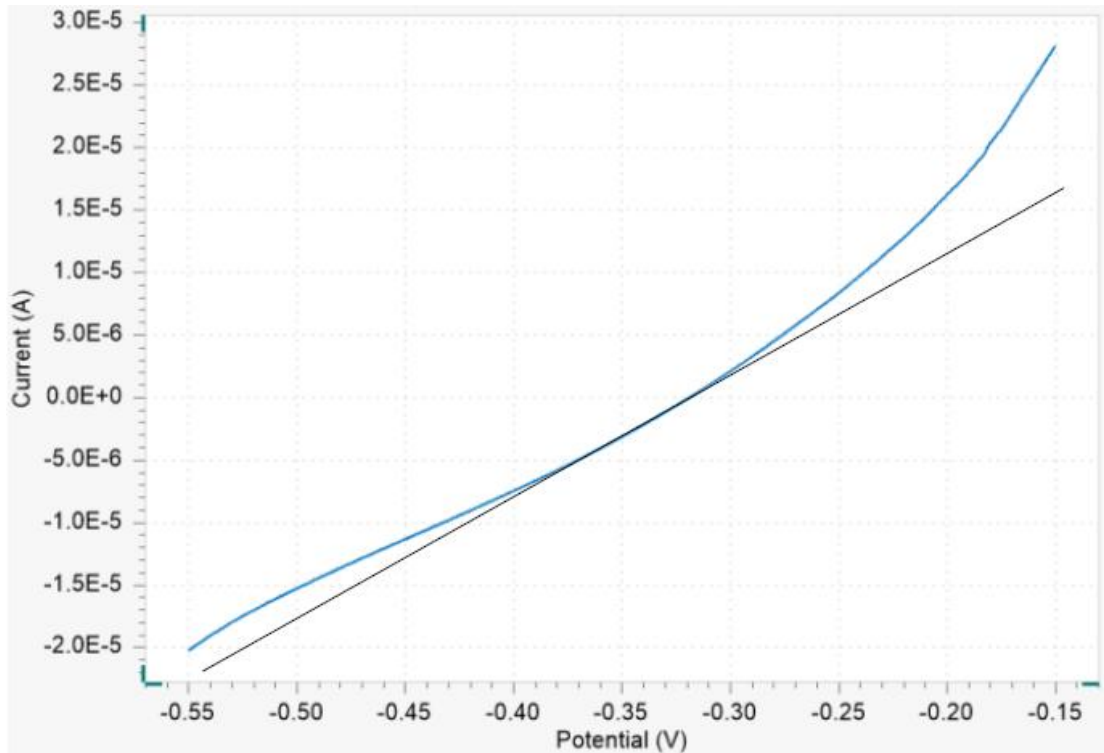


Figure 1. Datos LSV para la corrosión de un tornillo de hierro en agua de mar

Los resultados de la regresión se muestran en **Figura 2**. La resistencia de polarización R_p se calcula a partir de la inversa de la pendiente ($1/\text{pendiente}$) y se encuentra que es 9,489 k Ω .

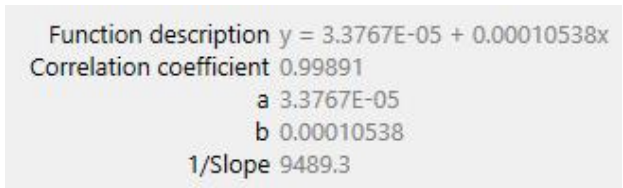


Figure 2. La ecuación de la línea de regresión calculada para la corrosión de un tornillo de hierro en agua de mar

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La resistencia a la polarización también se puede medir con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Para sistemas simples donde el diagrama de Nyquist muestra un semicírculo, el circuito equivalente que se muestra en **figura 3** se puede utilizar para estimar R_p .

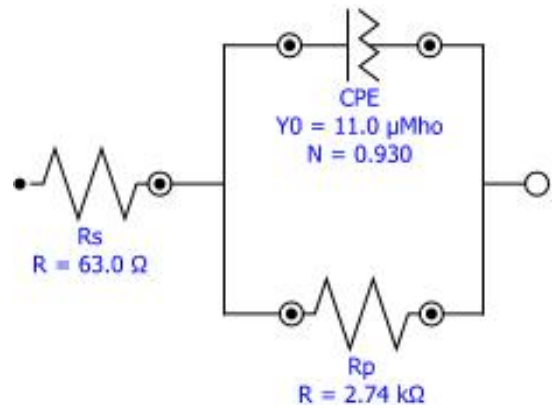


Figure 3. El circuito equivalente utilizado para ajustar un semicírculo en el diagrama de Nyquist.

En **Figura 4**, se muestra el gráfico de Nyquist resultante de la corrosión del hierro en solución de sulfato. La línea continua representa el ajuste del

circuito que se muestra para calcular la resistencia de polarización R_p .

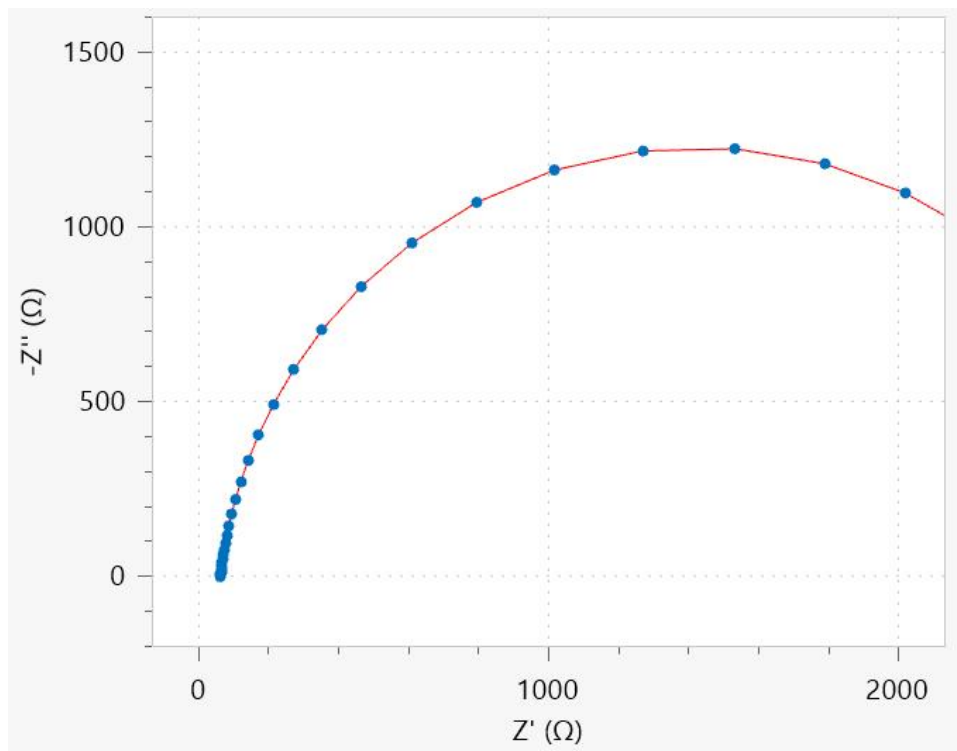


Figure 4. Estimación de R_p para la corrosión del hierro en agua de mar usando EIS

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeño tamaño con un diseño modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

El PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.



Autolab PGSTAT302N

Este potenciostato/galvanostato de calidad superior y alta corriente, con una tensión de cumplimiento de 30 V y un ancho de banda de 1 MHz, combinado con nuestro módulo FRA32M, está especialmente diseñado para la espectroscopía de impedancia electroquímica.

El PGSTAT302N es el sucesor del popular PGSTAT30. La corriente máxima es de 2 A, cuyo rango se puede ampliar a 20 A con el BOOSTER20A, y la resolución de corriente es de 30 fA con un rango de corriente de 10 nA.



Célula de corrosión de 1 L

La célula de corrosión Autolab 1 L es apta para las medidas de corrosión conforme a las normas ASTM. La célula dispone de una envoltura termostática para la regulación de temperatura y una serie de orificios para los contraelectrodos, el sensor de pH, el termómetro, el capilar de Luggin-Haber y la purga de gas.

La célula de corrosión de 1 L se ha diseñado para medir las propiedades de corrosión de muestras con un diámetro de 14,7 mm a 16 mm y un grosor de 0,5 mm a 4 mm. La superficie expuesta es de 1 cm² y las juntas están hechas de goma natural.



Célula de corrosión de 0,250 L

Célula completa para medidas de corrosión, 250 mL.



Célula de corrosión

La célula de corrosión Autolab 400 mL es apta para las medidas de corrosión. La célula dispone de una envoltura termostática para la regulación de temperatura y una serie de orificios para los contraelectrodos, el sensor de pH, el termómetro, el capilar de Luggin-Haber y la purga de gas.

La célula de corrosión de 400 mL se ha diseñado para medir las propiedades de corrosión de muestras circulares planas de 14 mm de diámetro y 1 mm de grosor inmersas en un electrolito. La parte de superficie expuesta es de 0,785 cm². El soporte está hecho de Delrin con una junta de Viton.



Plataforma de muestras planas

Plataforma de muestras planas completa para muestras grandes y planas.

Palabras clave: célula de corrosión, polarización lineal, Tafel, velocidad de corrosión, muestras planas, niebla salina