



Application Note AN-COR-003

Medición de la resistencia a la polarización

ASTM G59 y más

El uso del análisis Tafel para obtener la tasa de corrosión de varios metales y aleaciones en diferentes entornos se cubre en la Nota de aplicación. [AN-COR-019](#). Sin embargo, en algunos casos no siempre se conoce el mecanismo de reacción o no es posible extraer pendientes de Tafel significativas de la curva de polarización debido a reacciones secundarias u otros fenómenos electroquímicos. En tales casos, el análisis de Tafel se vuelve imposible. Resistencia a la polarización (R_p) proporciona una forma conveniente de cuantificar la resistencia a la corrosión de los metales en este escenario. R_p se ha convertido en un

parámetro importante para el análisis de corrosión porque es rápido, fácil de medir y también se considera no destructivo.

ASTM G59 describe cómo realizar una medición de resistencia a la polarización, pero originalmente se desarrolló para calibrar y verificar que el instrumento y la celda de prueba respondan correctamente. Esta nota de aplicación proporciona una descripción general de la metodología y las aplicaciones prácticas de las mediciones de resistencia a la polarización en estudios de corrosión.

INTRODUCCIÓN

Recuerde que un electrodo se considera polarizado cuando su potencial se aleja de su valor en circuito abierto o el potencial de corrosión (E_{corr}). La polarización del electrodo hace que la corriente fluya debido a reacciones electroquímicas en su superficie.

Una curva de polarización (i vs E) monitorea la corriente cambiante a medida que se barre el potencial en el electrodo. La resistencia a la polarización (R_p) se define como el gradiente de la polarización donde $i = 0$:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{di} \right)_{i=0, \Delta E \rightarrow 0}$$

En esta ecuación, ΔE es la variación del potencial aplicado alrededor del potencial de corrosión ($\Delta E = E - E_{corr}$) e i es la corriente de polarización resultante. Por lo tanto, la resistencia a la polarización se puede calcular a partir de la inversa de la pendiente de la curva de polarización en el potencial de corrosión.

Durante la polarización, la magnitud de la corriente está determinada por la cinética de la reacción y la difusión hacia y desde la superficie del electrodo. La ecuación de Butler-Volmer relaciona la corriente con el sobrepotencial.

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

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

B se conoce como la constante de Stern-Geary y está relacionada con las pendientes de Tafel anódica y

catódica.

$$B = \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right]$$

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,

que a su vez se pueden relacionar con la velocidad de corrosión de la siguiente manera:

$$CR = 3.27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} E_w}{\rho}$$

dónde E_w es el peso equivalente y ρ es la densidad. Si no se conocen las pendientes de Tafel (por ejemplo, cuando no se conoce el mecanismo de corrosión), R_p Todavía se puede utilizar como parámetro cuantitativo para comparar la resistencia a la corrosión de los metales en diversas condiciones. Un ejemplar con baja R_p se corroerá más fácilmente que

una muestra con un alto R_p . En ASTM G59 se describe un ejemplo de medición de resistencia a la polarización y también se puede utilizar como una forma de calibrar y verificar que el instrumento y la celda estén configurados correctamente.

SAMPLE AND EXPERIMENTAL

a, ASTM G59: Para este experimento, la muestra se sumergió en una solución acuosa de ácido sulfúrico 1 N (0,5 mol/L). Como contraelectrodo se utilizaron dos electrodos de varilla de acero inoxidable. Como electrodo de referencia se eligió un electrodo de referencia Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl. La celda era la celda de corrosión Metrohm Autolab de 1 L conforme a ASTM.

La solución de ácido sulfúrico se desaireó burbujeando gas nitrógeno a través de ella durante una hora para minimizar el oxígeno disuelto. El disco se sumergió en la solución durante un total de 55 minutos antes del experimento, durante el paso de burbujeo de nitrógeno. Se mantuvo una manta de nitrógeno sobre la solución durante todo el

experimento para obstruir cualquier difusión de oxígeno desde la atmósfera hacia la solución.

b, análisis de Tafel: En este experimento, la muestra de acero inoxidable se sumergió en agua de mar artificial (3% NaCl). Se eligieron dos varillas de acero inoxidable como contraelectrodo. Como electrodo de referencia se eligió un electrodo de referencia Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl. La celda fue la celda de corrosión Metrohm Autolab de 250 mL.

En todos los casos se utilizó un potenciostato/galvanostato VIONIC para la medición. El procedimiento y tratamiento de los datos se realizó con el software INTELLO. El ajuste de los datos EIS se realizó con el software NOVA.

RESULTS AND DISCUSSION

ASTM G59

El procedimiento descrito en ASTM G59 y reproducido aquí es medir primero el OCP después de 5 minutos de sumergir la muestra en el electrolito, y una vez más después de 55 minutos de tiempo de inmersión. Luego se inicia una LSV (voltamperometría de barrido lineal) a -30 mV del OCP medido después de 55 minutos de inmersión y finaliza a +30 mV frente al OCP. Aquí, la velocidad de escaneo fue de 0,6 V por hora.

El OCP medido después de 5 minutos de inserción fue -0,54 V y -0,52 V después de 55 minutos. **Figura 1** muestra la curva de polarización resultante, más la regresión lineal tangente a los datos de -10 mV a +10 mV frente a E_{corr} . La curva de polarización debe ser

lineal en el rango utilizado para el análisis. Por lo tanto, el rango de potencial utilizado suele ser menor que $0,1 \times b_{CA}$ (normalmente alrededor de 10 mV o menos). Para obtener resultados precisos, se debe tener cuidado y garantizar que la corriente medida se deba únicamente a la corrosión. Esto se puede lograr minimizando la contribución de la caída óhmica (corrección de caída de iR , mayor conductividad del electrolito y/o reducción del tamaño del electrodo) y también minimizando la corriente capacitiva (utilizando LSV de escalera con velocidades de escaneo muy bajas, por ejemplo, alrededor de 0,1 mV/s).

El análisis de regresión da una resistencia de polarización de 22 ohmios/cm². Este valor es ligeramente superior al reportado en la norma ASTM, posiblemente porque en este caso de ejemplo la temperatura no se ajustó a 30 °C.

Este sistema, celda incluida, cumple con la norma ASTM G59 y se puede utilizar para otras mediciones de resistencia a la polarización.

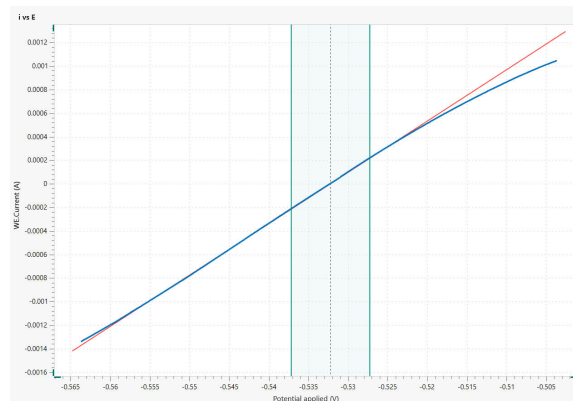


Figure 1. Barrido LSV (azul) y línea tangente (roja) para una muestra de acero inoxidable tipo 430 en ácido sulfúrico 0,5 mol/L.

Aunque no se analiza en ASTM G59, también es posible calcular la resistencia de polarización mediante el uso de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y luego ajustarla a un circuito equivalente apropiado. En **Figura 2** se muestra el diagrama de Nyquist de la muestra de acero inoxidable utilizada en el experimento anterior.

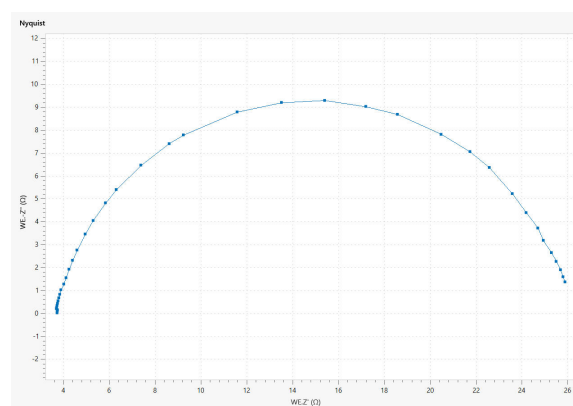


Figure 2. EIS de una muestra de acero inoxidable tipo 430 en ácido sulfúrico 0,5 mol/L medido en OCP.

El semicírculo se puede equipar con el circuito equivalente simple (mostrado en la **Figura 3**) para obtener un valor comparable de 22,4 ohmios/cm².

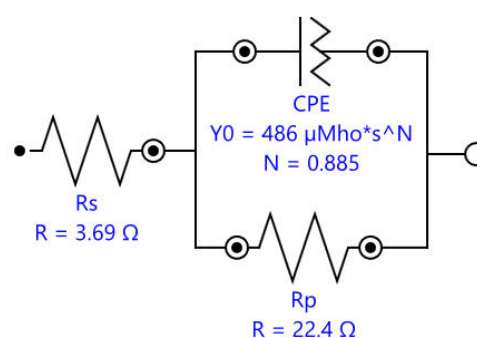


Figure 3. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de la Figura 2.

Análisis de Tafel y resistencia a la polarización

Como se discutió anteriormente, es posible combinar el análisis de resistencia a la polarización y Tafel para obtener la tasa de corrosión de dos métodos diferentes y compararlos.

En este caso, se realizó una medición de OCP y se inició una medición de LSV a -0,2 V frente al OCP y finalizó a +0,2 V frente al OCP.

La tasa de corrosión del análisis de Tafel se calculó

como 0,0013 mm/año y las pendientes de Tafel fueron 173 mV/dec y 132 mV/dec. Al copiar las pendientes en el comando de resistencia de polarización se obtiene como resultado una tasa de corrosión calculada de 0,0014 mm/año. Como ambos métodos dan tasas de corrosión muy similares, esto es un buen indicio de que la tasa de corrosión es precisa.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potenciostato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software INTELLO de Autolab.

VIONIC ofrece las **especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual** actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 μ s

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico



Celda de corrosión de 1 L

La celda de corrosión Autolab 1 L es apta para las medidas de corrosión conforme a las normas ASTM. Esta celda 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 celda 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