

# Corrosion partie 3 - mesure de la résistance à la polarisation

In the previous application note, the procedure for estimating corrosion rates was outlined. The calculations were valid under the assumption that the corrosion reactions were under charge transfer control and that the mechanisms of the reactions were known. In real life, often, corrosion is a result of

several reactions and it is not possible to determine a priori the reaction mechanism. In such cases, the polarization resistance can be used to determine the resistance of the metal under investigation against corrosion.

## POLARIZATION RESISTANCE

An electrode is polarized when its potential is forced away from its value at open circuit or corrosion potential. Polarization of an electrode causes current

to flow due to electrochemical reactions at the electrode surface. The polarization resistance  $R_p$  is defined by the **Equation 1**:

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

Where  $E$  (V) is the variation of the applied potential around the corrosion potential and  $i$  (A) is the resulting polarization current.

The polarization resistance,  $R_p$  ( $\Omega$ ), behaves like a resistor and can be calculated by taking the inverse of the slope of the current potential curve at corrosion potential (OCP).

During the polarization of an electrode, the magnitude of the current is controlled by reaction kinetics and diffusion of reactants both towards and away from the electrode.

The Butler-Volmer relates the current  $i$  with the overpotential, **Equation 2**:

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

The overpotential ( $V = E - E_{corr}$ ) is defined as the difference between applied potential  $E$  and the corrosion potential  $E_{corr}$ . The corrosion potential  $E_{corr}$  is the open circuit potential of a corroding metal. The corrosion current  $i_{corr}$  and the Tafel constants  $b_a$

and  $b_c$  can be measured from the experimental data. For small overpotentials, i.e. for potentials close to corrosion potential, the above equation can be reduced to:

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

Or, when the expression is rearranged:

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

If the Tafel slopes are known, the corrosion currents can be calculated from the polarization resistance using the above equations. If the Tafel slopes are not known (e.g., when corrosion mechanism is not known),  $R_p$  can still be used as a quantitative

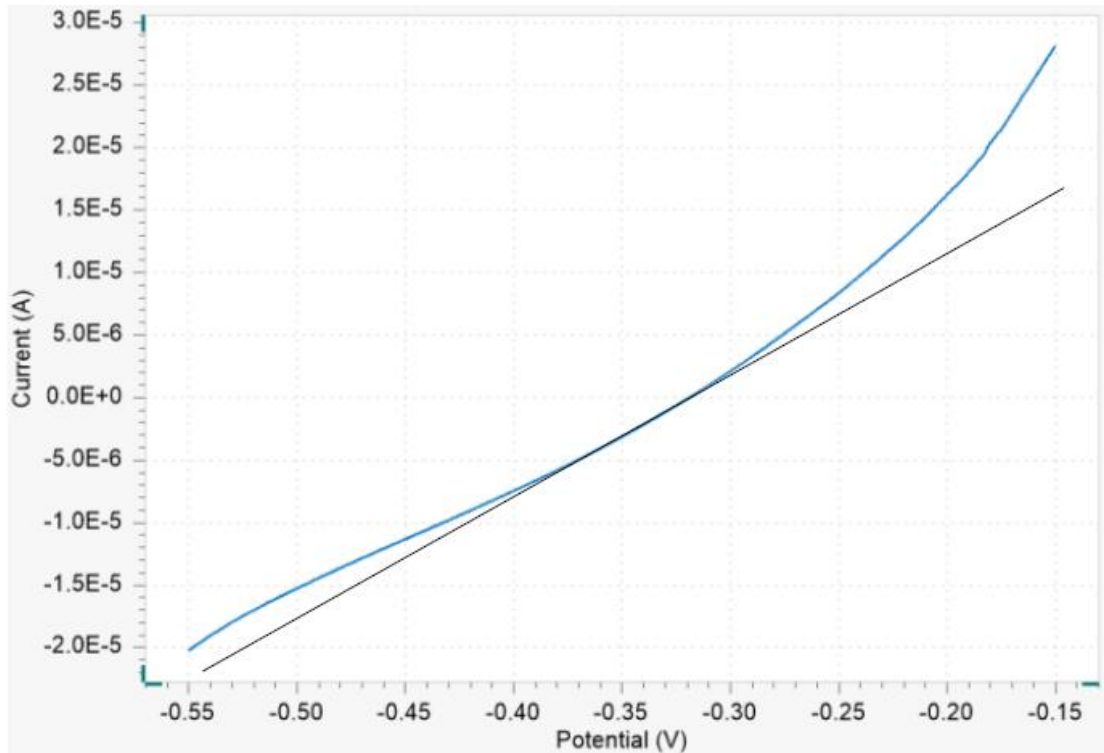
parameter to compare the corrosion resistance of metals under various conditions. A specimen with low  $R_p$  will corrode more easily than a specimen with a high  $R_p$ .

## MEASUREMENT OF $R_p$ USING ELECTROCHEMICAL METHODS

### Linear Sweep Voltammetry (LSV)

In **Figure 1**, the results of a LSV experiment performed on an iron screw immersed in seawater are shown. The slope of the curve at  $E_{corr} = 0.319$  V

can be calculated by performing a linear regression tangent to the data from -10 mV vs.  $E_{corr}$  and +10 mV vs.  $E_{corr}$ .



**Figure 1.** LSV data for the corrosion of an iron screw in seawater

## MEASUREMENT OF RP USING ELECTROCHEMICAL METHODS

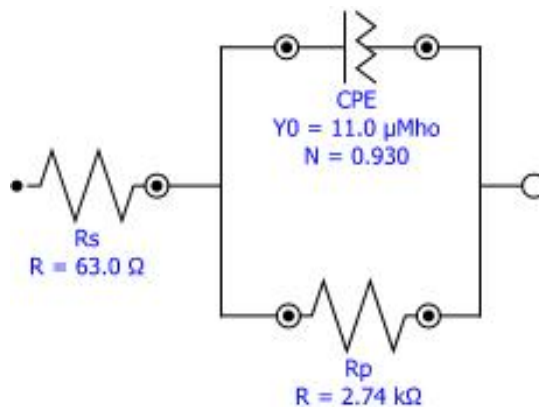
The results of the regression are shown in **Figure 2**. The polarization resistance  $R_p$  is calculated from inverse of the slope ( $1/\text{slope}$ ) and is found to be 9.489 k.

Function description  $y = 3.3767E-05 + 0.00010538x$   
 Correlation coefficient 0.99891  
 a 3.3767E-05  
 b 0.00010538  
 1/Slope 9489.3

**Figure 2.** The calculated regression line equation for the corrosion of an iron screw in seawater

## Electrochemical Impedance Spectroscopy

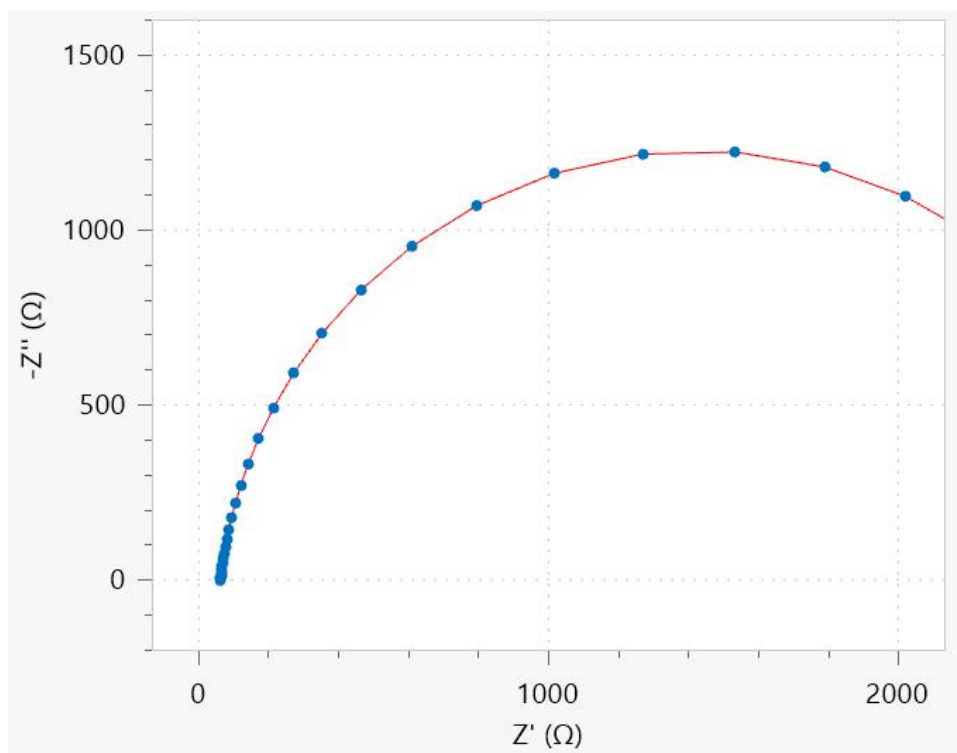
The polarization resistance can also be measured with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For simple systems where the Nyquist plot shows one semicircle, the equivalent circuit shown in **Figure 3** can be used to estimate  $R_p$ .



**Figure 3.** The equivalent circuit used to fit a semicircle in the Nyquist plot.

In **Figure 4**, the Nyquist plot resulting from the corrosion of iron in sulfate solution is shown. The

solid line represents the fit of the circuit shown to calculate the polarization resistance  $R_p$ .



**Figure 4.** Estimation of  $R_p$  for corrosion of iron in seawater using EIS

## CONTACT

Metrohm France  
13, avenue du Québec -  
CS 90038  
91978 VILLEBON  
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

## CONFIGURATION



### Autolab PGSTAT204

Le PGSTAT204 associe faible encombrement et conception modulaire. Cet appareil comprend un potentiostat/galvanostat de base avec une tension disponible de 20 V et une intensité maximum de 400 mA ou 10 A en association avec le BOOSTER10A. Le potentiostat peut évoluer à tout moment au moyen d'un module complémentaire, comme le module de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) FRA32M.

Le PGSTAT204 est un appareil d'un prix abordable qui trouve toujours une place dans le laboratoire. Il dispose d'entrées et de sorties analogiques et numériques pour contrôler les accessoires Autolab et les appareils externes. Le PGSTAT204 comprend un intégrateur analogique intégré. Associé au logiciel performant NOVA, il peut être utilisé pour la plupart des techniques d'électrochimie standard.



### Autolab PGSTAT302N

Ce potentiostat/galvanostat haut de gamme pour courant élevé, avec une tension disponible de 30 V et une bande passante de 1 MHz, associé à notre module FRA32M, est spécialement conçu pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le PGSTAT302N est le successeur du très populaire PGSTAT30. L'intensité maximale est de 2 A, la gamme d'intensité peut être étendue à 20 A avec le BOOSTER20A, la résolution de l'intensité est de 30 fA pour une gamme d'intensité de 10 nA.



### Cellule de corrosion de 1 l

La cellule de corrosion Autolab 1 l convient aux mesures de la corrosion en conformité avec les normes ASTM. Cette cellule possède une gaine thermostatique pour réguler la température et toute une série d'orifices pour contre-électrodes, capteur pH, thermomètre, capillaire de Luggin-Haber et purge des gaz.

La cellule de corrosion de 1 l a été conçue pour mesurer les propriétés de corrosion d'échantillons de 14,7 à 16 mm de diamètre et de 0,5 à 4 mm d'épaisseur. La surface exposée est de 1 cm<sup>2</sup> et les joints sont en caoutchouc naturel.



### Cellule de corrosion de 0,250 L

Cellule complète pour mesures de la corrosion, 250 mL.



### Cellule de corrosion

La cellule de corrosion Autolab 400 mL convient aux mesures de la corrosion. Cette cellule possède une gaine thermostatique pour réguler la température et toute une série d'orifices pour contre-électrodes, capteur pH, thermomètre, capillaire de Luggin-Haber et purge des gaz.

La cellule de corrosion de 400 mL a été conçue pour mesurer les propriétés de corrosion d'échantillons ronds et plats de 14 mm de diamètre et d'1 mm d'épaisseur plongés dans un électrolyte. La surface exposée est de 0,785 cm<sup>2</sup>. Le support est en Delrin avec un joint FKM.



Support d'échantillon plat

Support d'échantillon plat complet pour grands échantillons plats.

Mots-clés : cellule de corrosion, polarisation linéaire, table, taux de corrosion, échantillons plats, brouillard salin