



Application Note AN-COR-003

# Misurazione della resistenza di polarizzazione

## ASTM G59 e altro

L'utilizzo dell'analisi Tafel per ottenere la velocità di corrosione di vari metalli e leghe in diversi ambienti è trattato nella Application Note [AN-COR-019](#). Tuttavia, in alcuni casi il meccanismo di reazione non è sempre noto, oppure non è possibile estrarre pendenze di Tafel significative dalla curva di polarizzazione a causa di reazioni collaterali o altri fenomeni elettrochimici. In tali casi, l'analisi Tafel diventa impossibile. La resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ) fornisce un modo pratico per quantificare la resistenza alla corrosione dei metalli in questo scenario.  $R_p$  è diventato un

parametro importante per l'analisi della corrosione perché è rapido, facile da misurare ed è anche considerato non distruttivo.

La norma ASTM G59 descrive come effettuare una misurazione della resistenza di polarizzazione, ma è stata originariamente sviluppata per calibrare e verificare la corretta risposta dello strumento e della cella di prova. Questa nota applicativa fornisce una panoramica della metodologia e delle applicazioni pratiche delle misurazioni della resistenza di polarizzazione negli studi sulla corrosione.

## INTRODUZIONE

Si ricordi che un elettrodo è considerato polarizzato quando il suo potenziale si allontana dal suo valore a circuito aperto o dal potenziale di corrosione ( $E_{corr}$ ). La polarizzazione dell'elettrodo provoca il flusso di corrente a causa delle reazioni elettrochimiche sulla

sua superficie. Una curva di polarizzazione ( $i$  vs  $E$ ) monitora la variazione di corrente durante la variazione del potenziale all'elettrodo. La resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ) è definita come il gradiente di polarizzazione dove  $i = 0$ :

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

---

## INTRODUZIONE

In questa equazione,  $\Delta E$  è la variazione del potenziale applicato attorno al potenziale di corrosione ( $\Delta E = E - E_{corr}$ ) e  $i$  è la corrente di polarizzazione risultante. Pertanto, la resistenza di polarizzazione può essere calcolata dall'inverso della pendenza della curva di polarizzazione al potenziale di corrosione. Durante la

polarizzazione, l'intensità della corrente è determinata dalla cinetica di reazione e dalla diffusione da e verso la superficie dell'elettrodo. L'equazione di Butler-Volmer mette in relazione la corrente con la sovratensione.

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

---

La sovratensione  $\eta$  (V) è definita come la differenza tra il potenziale applicato  $E$  e il potenziale di corrosione  $E_{corr}$  (ovvero,  $\eta$  (V) =  $E - E_{corr}$ ). Il potenziale di corrosione  $E_{corr}$  è il potenziale a circuito aperto (OCP) di un metallo in corrosione. La corrente di corrosione  $i_{corr}$  e le costanti di Tafel  $b_a$  e  $b_c$

possono essere misurate dai dati sperimentali. Per ulteriori informazioni, fai riferimento a [AN-COR-019](#). Per piccoli sovraccarichi  $\eta$ , cioè per potenziali prossimi al potenziale di corrosione, l'equazione precedente può essere ridotta a:

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

B è nota come costante di Stern-Geary ed è correlata

alle pendenze di Tafel anodica e catodica

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

Se sono note le pendenze di Tafel, le correnti di corrosione possono essere calcolate dalla resistenza di polarizzazione utilizzando le equazioni di cui sopra,

che a loro volta possono essere correlate alla velocità di corrosione come segue:

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

dove  $E_w$  è il peso equivalente e  $\rho$  è la densità.

Se le pendenze di Tafel non sono note (ad esempio, quando il meccanismo di corrosione non è noto),  $R_p$  può comunque essere utilizzato come parametro quantitativo per confrontare la resistenza alla corrosione dei metalli in diverse condizioni. Un

campione con un  $R_p$  basso si corroderà più facilmente di un campione con un  $R_p$  alto.

Un esempio di misurazione della resistenza di polarizzazione è descritto nell'ASTM G59 e può essere utilizzato anche per calibrare e verificare che lo strumento e la cella siano impostati correttamente.



## CAMPIONE E ANALISI

**a, ASTM G59:** Per questo esperimento, il campione è stato immerso in una soluzione acquosa di acido solforico 1 N (0,5 mol/L). Come contro elettrodo sono stati utilizzati due contro elettrodi a barra in acciaio inossidabile. Come elettrodo di riferimento è stato scelto un elettrodo di riferimento Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl. La cella utilizzata era la cella per corrosione Metrohm Autolab da 1 L, conforme agli standard ASTM.

La soluzione di acido solforico è stata deaerata facendo gorgogliare azoto gassoso al suo interno per un'ora, al fine di ridurre al minimo l'ossigeno disciolto. Il disco è stato immerso nella soluzione per un totale di 55 minuti prima dell'esperimento, durante la fase di gorgogliamento dell'azoto. Una copertura di azoto è stata mantenuta sopra la soluzione per tutta la durata

dell'esperimento, al fine di impedire qualsiasi diffusione di ossigeno dall'atmosfera nella soluzione.

**b, Analisi Tafel:** In questo esperimento, il campione di acciaio inossidabile è stato immerso in acqua di mare artificiale (3% NaCl). Due barre di acciaio inossidabile sono state scelte come contro elettrodo. Come elettrodo di riferimento, è stato scelto un elettrodo di riferimento Metrohm Ag/AgCl 3 mol/L KCl. La cella utilizzata era la cella di corrosione Metrohm Autolab da 250 mL.

In tutti i casi, per la misurazione è stato utilizzato un potenziostato/galvanostato VIONIC. La procedura e l'elaborazione dei dati sono state eseguite con il software INTELLO. L'adattamento dei dati EIS è stato effettuato con il software NOVA.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

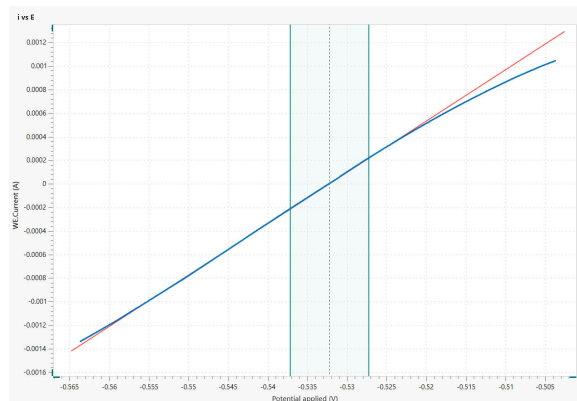
### ASTM G59

La procedura descritta in ASTM G59 e qui riprodotta prevede la misurazione dell'OCP dopo 5 minuti di immersione del campione nell'elettrolita e una seconda misurazione dopo 55 minuti di immersione. Viene quindi avviata una LSV (voltammetria a scansione lineare) a -30 mV dall'OCP misurato dopo 55 minuti di immersione e terminata a +30 mV rispetto all'OCP. In questo caso, la velocità di scansione era di 0,6 V all'ora.

L'OCP misurato dopo 5 minuti di inserimento era di -0,54 V e di -0,52 V dopo 55 minuti. La **Figura 1** mostra la curva di polarizzazione risultante, più la regressione lineare tangente ai dati da -10 mV a +10 mV rispetto a  $E_{corr}$ . La curva di polarizzazione deve essere lineare

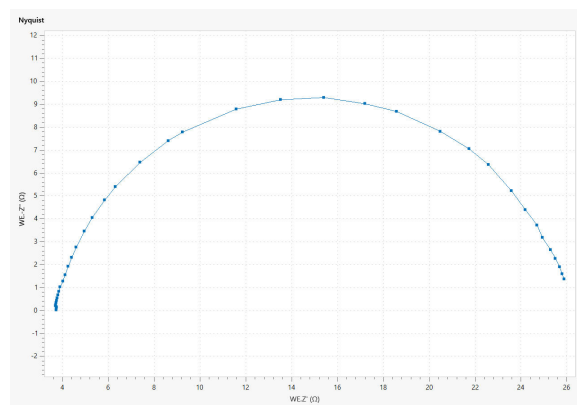
nell'intervallo utilizzato per l'analisi. Pertanto, l'intervallo di potenziale utilizzato è solitamente inferiore a  $0,1 \times b_{a/c}$  (tipicamente circa 10 mV o inferiore). Per risultati accurati, è necessario assicurarsi che la corrente misurata sia dovuta esclusivamente alla corrosione. Ciò può essere ottenuto minimizzando il contributo della caduta ohmica (correzione della caduta  $iR$ , aumento della conduttività dell'elettrolita e/o riduzione delle dimensioni dell'elettrodo) e anche minimizzando la corrente capacitiva (utilizzando una LSV a gradini con velocità di scansione molto basse, ad esempio circa 0,1 mV/s).

L'analisi di regressione fornisce una resistenza di polarizzazione di 22 ohm/cm<sup>2</sup>. Questo valore è leggermente superiore a quello riportato nella norma ASTM, probabilmente perché la temperatura non è stata impostata a 30 °C in questo caso di esempio. Questo sistema, cella inclusa, è conforme allo standard ASTM G59 e può essere utilizzato per altre misurazioni della resistenza di polarizzazione.



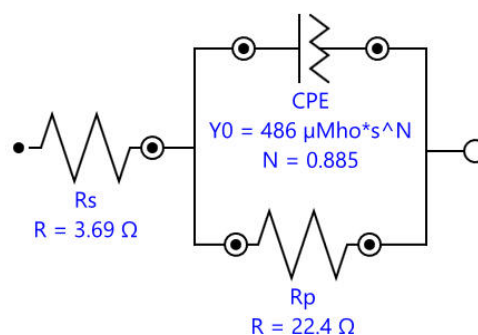
**Figure 1.** Curva LSV (blu) e linea tangente (rossa) per un campione di acciaio inossidabile tipo 430 in acido solforico 0,5 mol/L.

Sebbene non sia trattato nell'ASTM G59, è anche possibile calcolare la resistenza di polarizzazione mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e quindi adattarla a un circuito equivalente appropriato. Nella **Figura 2** è mostrato il diagramma di Nyquist del campione di acciaio inossidabile utilizzato nell'esperimento precedente.



**Figure 2.** EIS di un campione di acciaio inossidabile tipo 430 in acido solforico 0,5 mol/L misurato all'OCP.

Il semicerchio può essere dotato del semplice circuito equivalente (mostrato nella Figura 3) per ottenere un valore comparabile di 22,4 ohm/cm<sup>2</sup>.



**Figure 3.** Circuito equivalente utilizzato per adattare i dati nella Figura 2.

## Analisi di Tafel e resistenza alla polarizzazione

Come discusso in precedenza, è possibile combinare l'analisi di Tafel e l'analisi della resistenza alla polarizzazione per ottenere la velocità di corrosione da due metodi diversi e confrontarli.

In questo caso è stata effettuata una misurazione OCP e una misurazione LSV è stata avviata a -0,2 V rispetto all'OCP e terminata a +0,2 V rispetto all'OCP.

Il tasso di corrosione calcolato tramite l'analisi Tafel è

stato pari a 0,0013 mm/anno e le pendenze Tafel erano rispettivamente di 173 mV/dec e 132 mV/dec. Copiando le pendenze nel comando di resistenza di polarizzazione, si ottiene un tasso di corrosione calcolato di 0,0014 mm/anno. Poiché entrambi i metodi forniscono tassi di corrosione molto simili, ciò è indicativo della loro accuratezza.

## CONTACT

Metrohm Italiana Srl  
Via G. Di Vittorio, 5  
21040 Origgio (VA)

[info@metrohm.it](mailto:info@metrohm.it)

## CONFIGURAZIONE



### VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatile di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme:  $\pm 50$  V
- Corrente standard  $\pm 6$  A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1  $\mu$ s

Nel prezzo di VIONIC sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica



### Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



### Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.



### Cella di corrosione da 1 L

La cella di corrosione da 1 L dell'Autolab è adatta alle misure di corrosione secondo gli standard ASTM. La cella ha un rivestimento termostatico per il controllo della temperatura e una serie di aperture per controelettrodi, sensore di pH, termometro, capillare Luggin-Haber e spurgo gas.

La cella di corrosione da 1 L è stata progettata per misurare le proprietà di corrosione di campioni di diametro da 14,7 mm a 16 mm e spessore da 0,5 mm a 4 mm. La superficie esposta è di 1 cm<sup>2</sup> e le guarnizioni sono realizzate in gomma naturale.



#### Cella di corrosione da 0,250 l

Cella completa per misure relative alla corrosione, 250 mL.



#### Cella di corrosione

La cella di corrosione da 400 ml dell'Autolab è adatta alle misure di corrosione. La cella ha un rivestimento termostatico per il controllo della temperatura e una serie di aperture per controelettrodi, sensore di pH, termometro, capillare Luggin-Haber e spurgo gas.

La cella di corrosione da 400 ml è stata progettata per misurare le proprietà di corrosione di campioni circolari piani di diametro 14 mm e di spessore 1 mm immersi in un elettrolita. La superficie esposta è 0,785 cm<sup>2</sup>. Il supporto è realizzato in Delrin con una guarnizione Viton.



#### Piattaforma per campioni piatti

Piattaforma completa per campioni piatti per campioni grandi e piatti.

Parole chiave: cella di corrosione, polarizzazione lineare, Tafel, tasso di corrosione, campioni piatti, nebbia salina