

Corrosione parte 3: misura della resistenza alla polarizzazione

Nella precedente Application Note è stata delineata la procedura per la stima dei tassi di corrosione. I calcoli erano validi partendo dal presupposto che le reazioni di corrosione fossero sotto controllo del trasferimento di carica e che i meccanismi delle reazioni fossero noti.

Spesso, nella vita reale, la corrosione è il risultato di molte reazioni e non è possibile stabilire a priori il meccanismo di reazione. In tali casi, si può usare la resistenza alla polarizzazione per stabilire la resistenza alla corrosione del metallo oggetto di studio.

RESISTENZA ALLA POLARIZZAZIONE

Un elettrodo è polarizzato quando il suo potenziale viene allontanato dal suo valore a circuito aperto o potenziale di corrosione. La polarizzazione di un elettrodo provoca il flusso di corrente a causa delle

reazioni elettrochimiche sulla superficie dell'elettrodo. La resistenza di polarizzazione R_p è definito dall'**Equazione 1**:

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

RESISTENZA ALLA POLARIZZAZIONE

Dove E (V) è la variazione del potenziale applicato attorno al potenziale di corrosione e I (A) è la corrente di polarizzazione risultante.

La resistenza di polarizzazione, R_p (Ω), si comporta come un resistore e può essere calcolato prendendo l'inverso della pendenza della curva del potenziale di corrente al potenziale di corrosione (OCP).

Durante la polarizzazione di un elettrodo, l'intensità della corrente è controllata dalla cinetica di reazione e dalla diffusione dei reagenti sia verso che lontano dall'elettrodo.

Il Butler-Volmer racconta la corrente con il sovrapotenziale, **Equazione 2**:

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

L'iperpotenziale ($V = e - e_{corr}$) è definita come la differenza tra il potenziale applicato E e il potenziale di corrosione e_{corr} . Il potenziale di corrosione e_{corr} è l'aperto potenziale del circuito di un metallo corrosivo. La corrente di corrosione i_{corr} e le

costanti di Tafel B_A e B_C può essere misurato dai dati sperimentali.

Per piccoli sovrapotenziali, cioè per potenziali vicini al potenziale di corrosione, l'equazione di cui sopra può essere ridotta a:

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

Oppure, quando l'espressione viene riorganizzata:

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

Se si conoscono i pendii del Tafel, le correnti di corrosione possono essere calcolate dalla resistenza di polarizzazione utilizzando le equazioni di cui sopra. Se non si conoscono le pendenze del Tafel (es. quando non si conosce il meccanismo di

corrosione), R_p può ancora essere utilizzato come parametro quantitativo per confrontare la resistenza alla corrosione dei metalli in varie condizioni. Un esemplare con basso R_p si corroderà più facilmente di un campione con un alto R_p .

MISURA DI R_p CON METODI ELETTROCHIMICI

Voltammetria lineare a sweep (LSV)

Nella **Figura 1**, vengono mostrati i risultati di un esperimento LSV eseguito su una vite di ferro immersa in acqua di mare. La pendenza della curva

a $e_{corr} = -0,319$ V può essere calcolato eseguendo una regressione lineare tangente ai dati da -10 mV vs. e_{corr} e $+10$ mV vs. e_{corr} .

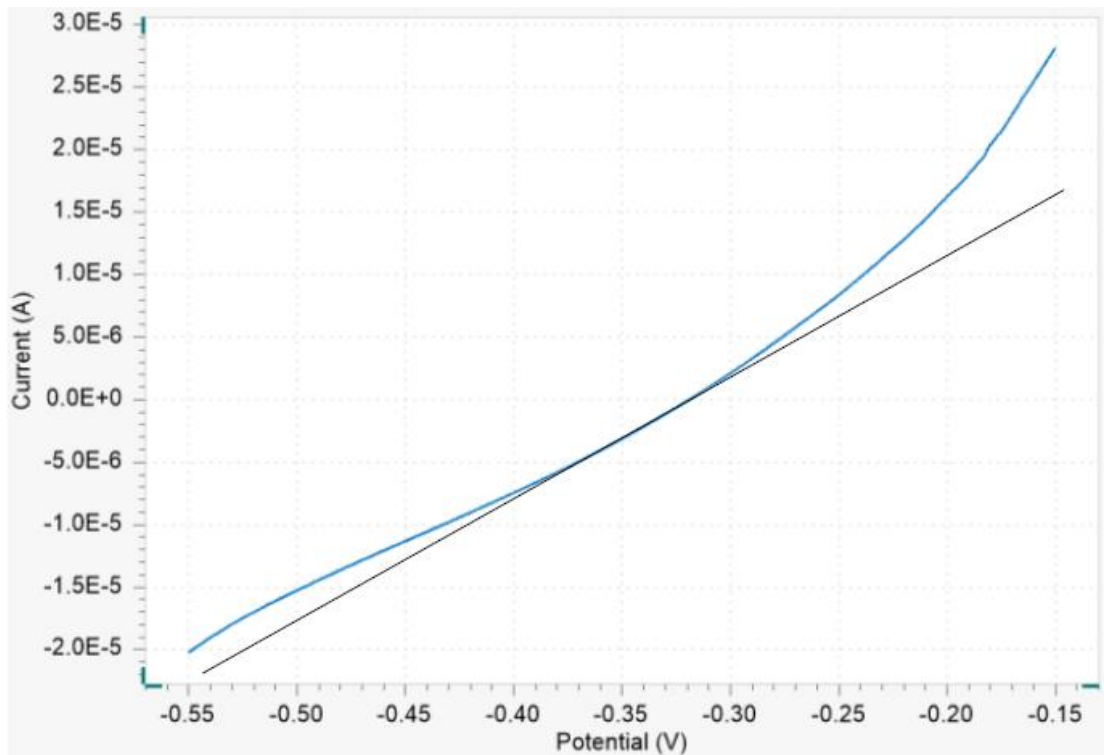


Figure 1. Dati LSV per la corrosione di una vite di ferro in acqua di mare

I risultati della regressione sono mostrati in **figura 2**. La resistenza di polarizzazione R_p è calcolata dall'inverso della pendenza (1/pendenza) e risulta essere 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. L'equazione della retta di regressione calcolata per la corrosione di una vite di ferro nell'acqua di mare

Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La resistenza di polarizzazione può anche essere misurata con la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Per i sistemi semplici in cui il grafico di Nyquist mostra un semicerchio, il circuito equivalente mostrato in **Figura 3** può essere utilizzato per stimare R_p .

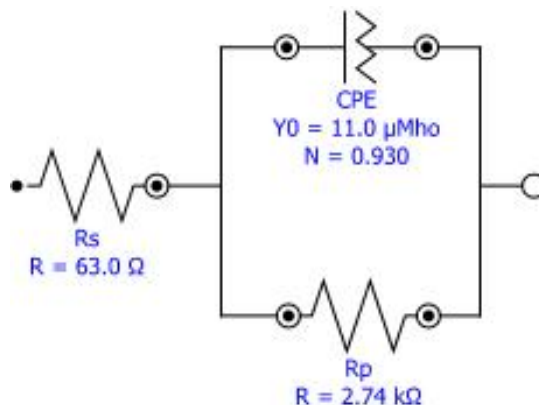


Figure 3. Il circuito equivalente utilizzato per adattare un semicerchio nella trama di Nyquist.

Nella **Figura 4**, viene mostrato il grafico di Nyquist risultante dalla corrosione del ferro in soluzione di solfato. La linea continua rappresenta l'adattamento

del circuito mostrato per calcolare la resistenza di polarizzazione R_p .

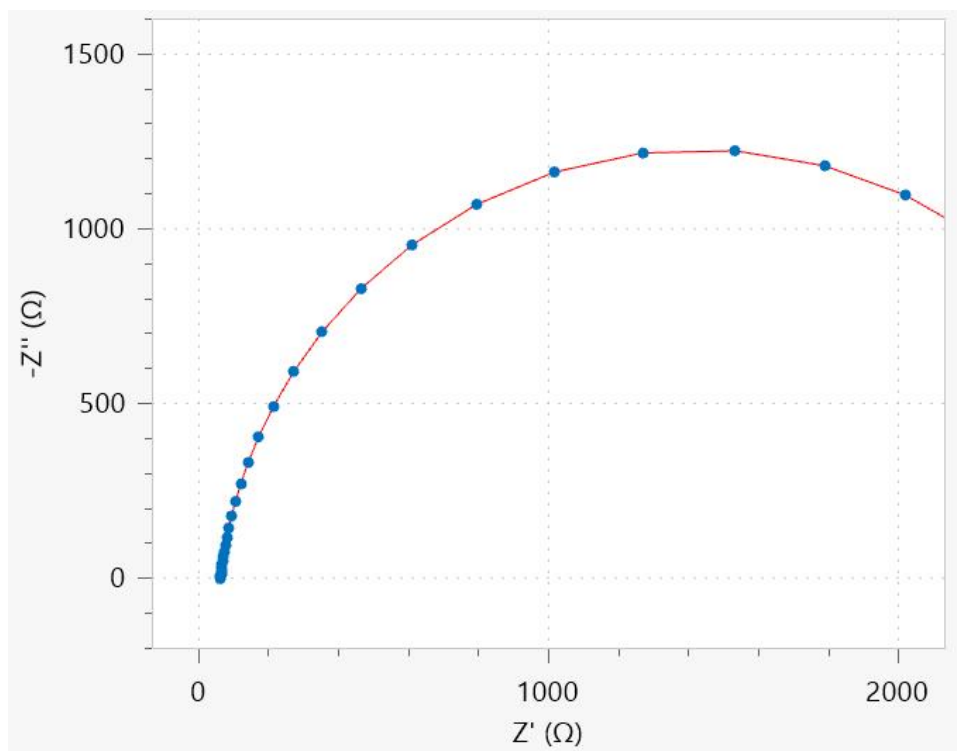


Figure 4. Stima di R_p per la corrosione del ferro nell'acqua di mare mediante EIS

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



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 cm² 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 cm². 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