



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 $i = 0$:

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

In questa equazione, ΔE 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 η (V) è definita come la differenza tra il potenziale applicato E e il potenziale di corrosione E_{corr} (ovvero, η (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 η , 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 ρ 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/cm². 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.

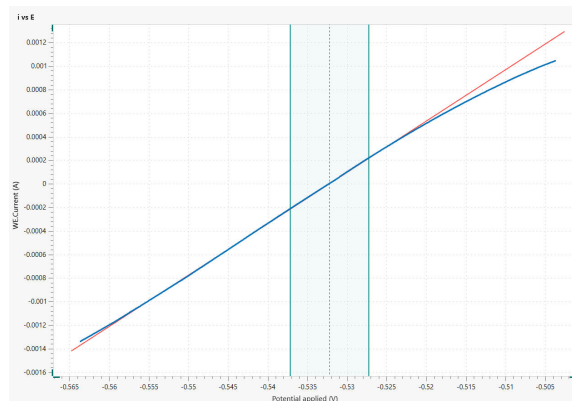


Figure 1. Curva LSV (blu) e linea tangente (rossa) per un campione di acciaio inossidabile tipo 430 in acido solforico 0,5 mol/L.

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.

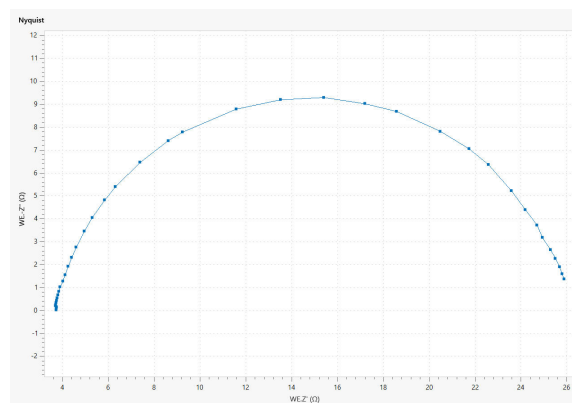


Figure 2. EIS di un campione di acciaio inossidabile tipo 430 in acido solforico 0,5 mol/L misurato all'OCP.

Il semicerchio può essere dotato del semplice circuito equivalente (mostrato nella Figura 3) per ottenere un valore comparabile di 22,4 ohm/cm².

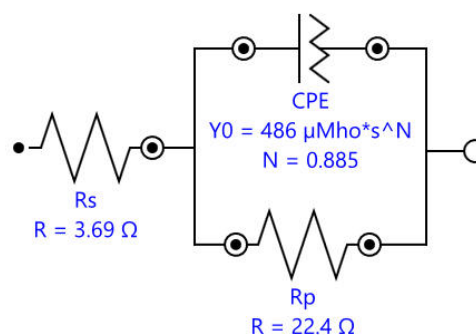


Figure 3. Circuito equivalente utilizzato per adattare i dati nella Figura 2.

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

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: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ 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 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