

# TECNICAS ELECTROQUIMICAS DE CORRIENTE DIRECTA PARA LA MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

## RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

**Francisco Javier Rodríguez Gómez\***

Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM  
Ciudad Universitaria. 04510 – México D.F. MÉXICO

Tel. + 52 55 5622 5225

Fax + 52 55 5622 5228

### *Introducción*

La Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años. Con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas que la  $R_p$ , aportan información mecanística e implican el uso de instrumentación cara y sin embargo, no han conseguido desplazar a esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la Ingeniería de Corrosión. Ciertamente tiene limitaciones, pero ¿cuál de los métodos electroquímicos no las tiene? El conocimiento de las limitaciones de la  $R_p$  y de sus ventajas y bondades, resultará en un uso correcto y una clara interpretación de los resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos. Es importante conocer los pormenores de un método electroquímico que se ha empleado para determinar la velocidad de corrosión en sistemas tan diversos como el hormigón, pinturas y hasta en alimentos, lo que es demostración de la versatilidad de la  $R_p$ .

### *Generalidades*

En un artículo publicado en *Journal of Electrochemical Society* en 1957, Stern y Geary escribieron que "...se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel... (lo cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose...".

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = B / R_p \quad (1)$$

$$B = (b_a b_c) / [ 2.303(b_a + b_c) ] \quad (2)$$

---

\* fxavier@servidor.unam.mx

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ec. 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación (2) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable.

¿Se debe realizar entonces de manera obligatoria primero la Extrapolación de Tafel para determinar las pendientes y a continuación determinar la  $R_p$  y calcular la velocidad de corrosión?

La respuesta a esta pregunta depende del experimentador. Por supuesto, lo recomendable sería realizar Extrapolación de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica; en ocasiones basta saber que la velocidad de corrosión está aumentando en función del tiempo, por lo que sería suficiente conocer el comportamiento de la  $R_p$  contra el tiempo de manera que, al ser inversamente proporcionales, será muy fácil determinar la variación de  $i_{corr}$ .

Por otra parte, se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una  $B = 26$  mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

Lo que muchas veces se ignora en referencia al artículo original de Stern y Geary (junto con los otros dos artículos publicados en continuación a su propuesta de Polarización Lineal), es que ellos aclaran que esta aproximación es válida solo bajo ciertas circunstancias claramente descritas. El desconocimiento de estas limitaciones ha llevado a algunas personas a declarar que se trata de una metodología que no aporta resultados coherentes y concordantes con las otras técnicas experimentales, cuando la realidad es que se está trabajando en condiciones muy alejadas de las ideales para que se cumpla el comportamiento predicho por Stern y Geary.

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler-Volmer.

La técnica electroquímica llamada Resistencia a la Polarización es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

Posteriormente en este capítulo se discutirá una aproximación que a nivel ingenieril puede aplicarse si el sistema se encuentra controlado por transporte de masa o difusión. Sin embargo, debe quedar claro, que se trata solamente de una aproximación y debe ser tomada con reserva.

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal deben estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no se alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la  $R_p$  es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos, se recomienda mejor que la  $R_p$ , el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales (ec. Butler-Volmer), en la inmediatez del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la  $R_p$  también se ha definido como:

$$R_p = (\partial E / \partial I)_{I \rightarrow 0} \quad (3)$$

$$\text{o bien } (1 / R_p) = (\partial I / \partial E)_{E_{corr}} \quad (4)$$

O dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

### ***Difusión***

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión). En esas condiciones, lo mejor sería no emplear esta técnica, pero la tentación de utilizar un método tan rápido y sencillo es muy grande y se ha realizado una aproximación que se muestra a continuación. No es ocioso recordar al lector que se trata de una aproximación y que los resultados obtenidos con ella, solo pueden ser un indicativo de los valores de velocidad de corrosión que se tendrían determinados por otros métodos más adecuados en las condiciones planteadas.

Cuando hay control difusional, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito. La ecuación de Stern-Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{corr} = b_a / (2.303 R_p) \quad (5)$$

## ***Procedimiento experimental***

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la polarización, lo mejor es acudir a la norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica”

Los pasos a seguir de acuerdo con la norma son los siguientes:

- Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
- Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.
- Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
- Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0.6 V/h (10 mV/min), registrando el potencial y la corriente continuamente.
- Terminado el barrido cuando se alcanza un valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión.
- Graficar la curva de polarización
- Determinar gráficamente la resistencia a la polarización,  $R_p$ , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ( $\Delta E = 0$ ).

## ***Consideraciones experimentales***

Como se indicó en el inciso anterior, la perturbación puede realizarse en potencial registrando la respuesta en corriente. La curva de polarización lineal puede obtenerse de manera potencioestática aplicando escalones equipotenciales y esperando a que se alcance el estado estacionario antes de registrar la respuesta en corriente. La función de transferencia entre estímulo y respuesta es la  $R_p$ . Si por el contrario se realiza la curva de manera potenciodinámica, se puede aplicar la metodología descrita en el inciso anterior. Varios detalles de esta metodología se discutirán en apartados posteriores.

No se acostumbra realizar la perturbación en corriente y registrando el potencial (galvanostática o galvanodinámica), sin embargo este tipo de perturbación es muy útil cuando se tiene un sistema en el cual el potencial no es estable. En las curvas potencioestáticas y potenciodinámicas, es indispensable determinar el potencial de corrosión y que éste sea estable. Cuando el sistema presenta una deriva importante, se recomienda realizar una perturbación en corriente. Sin embargo, aunque en la literatura se menciona esta posibilidad, no se habla acerca del intervalo en el cual se puede considerar la validez del bajo campo. Lo mejor sería correr una prueba preliminar de  $R_p$  de manera potencioestática para determinar el orden de magnitud de la corriente y con base en este dato, determinar la perturbación que llevará a mantener la linealidad indispensable en esta técnica. Como una ventaja adicional, Jones asegura que se reduce enormemente la duración de la prueba.

### ***Ventajas de la $R_p$***

- Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencióstato y, en consecuencia, es una técnica económica.
- Para aplicar la metodología no hace falta personal altamente especializado.

### ***Limitaciones de la $R_p$***

- Es necesario que el potencial sea estable.
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.

### ***Velocidad de barrido***

Mientras que la norma ASTM sugiere 0.6 V/h como ya fue mencionado, investigadores reconocidos como Mansfeld y Kendig sugieren que la máxima velocidad de barrido tiene que ser seleccionada en función de una frecuencia característica correspondiente con el “break point” en baja frecuencia en un diagrama de Bode, lo que implicaría que para correr la prueba de  $R_p$  no bastaría con hacer el ensayo, sino que a las pruebas paralelas de extrapolación de Tafel para determinar las pendientes, habrá que correr una prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. En la siguiente ecuación se menciona que en función de la constante de tiempo depende del valor de las resistencias del electrolito y a la polarización y de la capacitancia de la doble capa electroquímica.

$$1/t = 1/(R_u C) + 1/(R_p C) \quad (6)$$

Townley asegura que este método subestima la máxima velocidad que se puede emplear. Sugiere emplear la primera frecuencia de “break point” (no la segunda como Mansfeld y Kendig) y medir la  $R_p$  no en  $I=0$ , sino al final del barrido, sugiriendo que éste sea de 30 mV.

Gabriele Rocchini, uno de los teóricos que más han trabajado con las condiciones en las que se puede aplicar esta técnica electroquímica, hace un análisis de series de Fourier, demostrando que cuando las señales se hacen variar lentamente, una vez que desaparecen los transitorios, la  $I$  y el  $V$  están en fase. En otras palabras, habría que hacer muy lento el barrido de potencial. Este investigador define el concepto de  $R_p$  aparente, es decir, la  $R_p$  que depende de la velocidad de barrido en contraposición con la  $R_p$  real que sería aquella que no cambia con la velocidad de barrido. Rocchini demuestra también que la histéresis en altas velocidades de barrido de potencial se refleja en un descenso en la  $R_p$  aparente.

Macdonald define también la resistencia de polarización aparente ( $R_{pa}$  en algunos artículos) de la misma manera que Rocchini y establece que la  $R_p$  no se ve afectada si la velocidad de barrido es menor a 200 mV/s; sin embargo Rocchini dice que la  $R_p$  no se verá afectada por la velocidad de barrido siempre que ésta sea menor a 100 mV/s.

A pesar de que en algunos límites hay divergencias en la literatura, es claro en todos los autores es que debe evitarse el uso de altas velocidades de barrido pues el sistema podría no responder espontáneamente y la respuesta ser espúrea, lo que invalidaría los resultados experimentales.

### ***No linealidad***

Ya se ha mencionado anteriormente que la supuesta linealidad entre el potencial y la corriente en realidad no existe. Sin embargo, es una aproximación bastante correcta y no implica errores importantes en la técnica. Se puede discutir que la no linealidad invalidaría el empleo de la ecuación de Stern-Geary, pero no ocurre de esta manera de acuerdo con lo mencionado en la literatura. Cabe mencionar además que en la literatura se manejaron hace años varios programas de cómputo que permitían el cálculo de las pendientes de Tafel a partir de datos pretafelianos.

### ***Aplicaciones en Hormigón***

Sin duda los trabajos más importantes y con mayor reconocimiento a nivel internacional han sido los desarrollados por Andrade, Feliu y González en España, que han trabajado ampliamente con la  $R_p$ , aplicando la técnica y compensando caída óhmica. Sus estudios han dado grandes aportaciones a la ciencia como mecanismos de corrosión, difusión de cloruros, etcétera; por otra parte, a nivel ingenieril sus resultados les permitieron desarrollar un instrumento que es el que se emplea en la mayor parte del mundo para determinar la velocidad de corrosión de acero de refuerzo en estructuras de hormigón. El GECOR es un corrosímetro que emplea la resistencia a la polarización como técnica a aplicar. Cabe mencionar aquí que las estructuras de hormigón son altamente resistivas y por lo tanto, la resistencia a la polarización incluye también esta contribución, lo que resultaría en un valor de  $R_p$  mayor al correcto y en consecuencia en una velocidad de corrosión menor (se subestima la agresividad). Para evitar esa caída óhmica se procede a realizar una compensación, mediante un método muy simple: se procede a interrumpir la señal y medir el decaimiento del potencial. A partir de esta curva de decaimiento se determina la caída óhmica, que se elimina al valor determinado y así se compensa el valor resistivo del hormigón. Muchos autores han cuestionado este método y otros más que existen en campo para compensar aduciendo que nunca se tiene la seguridad de haber compensado correctamente.

Andrade, Feliu y González opinan que los valores que se obtienen de velocidad de corrosión son adecuados cuando se comparan con ensayos gravimétricos. Empleando la  $R_p$  han estudiado muchas variables de este sistema tan complejo como interesante, entre otras:

- Distintos arreglos experimentales (geometría de las probetas, ubicación de los electrodos de referencia, etcétera),
- Concentración umbral de cloruros para promover la corrosión,
- Uso de anillo guarda para la realización de las medidas,
- Distintas dimensiones de muestra.

No son los únicos que han trabajado con la polarización lineal aplicada a este sistema. Macdonald et al han demostrado que en el sistema acero de refuerzo-hormigón, la distribución de corriente se vuelve un problema particular en bajas frecuencias cuando la resistencia a la polarización es alta. Gowers y Millard han realizado “mapeos” de  $R_p$  a través de grandes probetas ubicando las zonas en las que hay mayor corrosión, lo que permite trazar líneas de “isocorrosión”. Gowers y Millard miden, junto con la  $R_p$ , la impedancia a 300 Hz y la resistividad del hormigón.

G. Song dice, en referencia a la aplicación de la  $R_p$  al sistema acero de refuerzo-hormigón: “Aún si la ecuación de Stern-Geary fuera aplicable y los valores de  $B$  aceptables (típicamente entre 25-52 mV), se introducirían errores en el cálculo de velocidad de corrosión debido al efecto de sobre o subconfinamiento del anillo guarda”.

Esta polémica no ha terminado aún y creo que eso vuelve más interesante la aplicación de esta metodología en un sistema que necesita ser más estudiado todavía.

### ***Aplicaciones en pinturas***

Al respecto existe un artículo sumamente interesante y de lectura obligada para las personas que trabajan con recubrimientos orgánicos. C.W. Walter discute el uso de las técnicas de corriente continua en la evaluación de pinturas. Claro que la polarización lineal puede ser aplicada casi sin restricción en el caso de las pinturas ricas en zinc, dado que el contenido de metal permite trabajar casi sin caída óhmica.

Hay que aclarar varias cosas. Un recubrimiento protector intacto puede tener resistencias muy altas y eso podría enmascarar los valores correctos de  $R_p$ . Por supuesto, se puede recurrir a la compensación (con todas las reservas mencionadas en el inciso anterior) pero no es la mejor técnica para evaluar pinturas. En cualquier caso, algunos autores han reportado que la caída óhmica representa apenas 20% del cambio de potencial.

Para empezar, el recubrimiento impide o debería impedir idealmente el contacto del electrolito con el metal, dificultando el establecimiento de un potencial estable, lo que ya es en sí un problema en la medida de  $R_p$ .

Walter y otros autores han propuesto que se calcule una “pseudo- $R_p$ ”, sin compensar la caída óhmica. Walter ha evaluado acero galvanizado pintado inmerso en NaCl 5% wt. mediante el empleo de esta pseudo- $R_p$ , pues evidentemente cuando este valor decrece, se

aprecia degradación del sistema. Hay que considerar que al disminuir la resistencia total del sistema no se puede discernir acerca de cuál de las contribuciones disminuye, pero sea que disminuya la resistencia del recubrimiento o la de transferencia de carga, la protección anticorrosiva está disminuyendo y el sistema degradándose. En 1990 V. Leal-Mendoza realizó un trabajo muy completo evaluando muchos sistemas de pintura industrial mediante la aplicación de  $R_p$  con compensación óhmica en un potencióstato PAR EG&G 173.

Mills y Boden emplean la  $R_p$  para evaluar recubrimientos orgánicos desarrollando un ensayo acelerado usando un baño caliente de NaCl 5% wt. hay que mencionar que estos científicos emplean probetas con incisiones, que suelen utilizarse en ensayos acelerados en Cámara de Niebla Salina. En este caso, las probetas se han rayado a propósito y de manera controlada, para analizar la capacidad de protección de un recubrimiento en presencia de un daño o defecto en la pintura. Los cambios en evaluación visual (de acuerdo a estándares ASTM) son comparables a los resultados de  $R_p$ .

Steinsmo y Bardal han realizado mediciones de  $R_p$  aplicando velocidades de barrido de 20mV/min, pero solo cuando el potencial es estable en un epóxico-amida de 50 y 100  $\mu\text{m}$  de espesor de película seca con y sin pigmento de aluminio. Reportan que las mediciones pueden ser potenciodinámicas, pero también galvanodinámicas. En este caso la impedancia total del sistema disminuye porque se está trabajando con probetas con incisión y además se incluye un pigmento metálico como es el aluminio.

## Referencias

1. ASTM G 59-91. "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements".
2. G. Baronio, M. Berra, L. Bertolini, T. Pastore, *Cement and Concrete Research* **26** (5), 691-696 (1996).
3. J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **432**, 27-39 (1997).
4. J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **432**, 41-52 (1997).
5. J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **432**, 53-62 (1997).
6. S. Feliu, J.A. González, M.C. Andrade, V. Feliu, *Corrosion Science* **29** (1), 105-113 (1989).
7. S. Feliu, J.C. Galvan, S. Feliu Jr., J. Simancas, J.M. Bastidas, M. Morcillo, E. Almeida, *J. Electroanal. Chem.* **381**, 1-4 (1995).
8. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* **415**, 97-106 (1996).
9. J.A. González, A. Cobo, M.N. González, S. Feliu, *Corrosion Science* **43**, 611-625 (2001).
10. K.R. Gowers, G. Millard, *Corrosion Science* **35** (5-8), 1593-1600 (1993).
11. P. Gu, B. Arsenault, J.J. Beaudoin, J.G. Legoux, B. Harvey, J. Fournier, *Cement and Concrete Research* **28** (3), 321-327 (1998).
12. D.A. Jones, *Corrosion* **39**, 444 (1983).
13. V. Leal-Mendoza, Tesis UNAM, Fac. Química, México D.F., 1990.
14. D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, R.C. Rocha-Filho, Y. El-Tantawy, *Corrosion* **47** (5), 330-334 (1991).
15. D.J. Mills, P.J. Boden, *Corrosion Science* **35** (5-8), 1311-1318 (1993).

16. Z. Nagy, J.M. Wesson, *J. Electrochem. Soc.* **139** (5), 1261-1275 (1992).
17. Z. Nagy, “**DC Electrochemical Technique for the Measurement of Corrosion Rate**”, en *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 25, edited by John O’M. Bockris et al, Plenum Press, new York, 1993.
18. I.M. Notter, D.R. Gabe, *Corrosion Science* **34** (5), 851-870 (1993).
19. M.E. Orazem, T. El Moustafid, C. Deslouis, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* **143** (12), 3880- 3890 (1996).
20. G. Rocchini, *Corrosion Science* **36** (6), 1063-1076 (1994).
21. G. Rocchini, *Corrosion Science* **38** (6), 823-834 (1996).
22. G. Rocchini, *Corrosion Science* **38** (12), 2095-2109 (1996).
23. G. Rocchini, *Corrosion Science* **39** (5), 877-891 (1997).
24. G. Rocchini, *Corrosion Science* **39** (10-11), 1861-1872 (1997).
25. G. Rocchini, *Corrosion Science* **41**, 2353-2367 (1999).
26. A.A. Sagüés, S.C. Kranc, E.I. Moreno, *Corrosion* **54** (1), 20-28 (1998).
27. J.R. Scully, *Corrosion* **56** (2), 199 (2000).
28. G. Song, *Cement and Concrete Research* **22**, 407-415 (2000).
29. U. Steinmo, E. Bardal, *Corrosion* **48** (11), 910-917 (1992).
30. M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1), 56-63 (1957).
31. J.M. Sykes, *Br. Corrosion J.* **25** (3), 175-183 (1990).
32. D.W. Townley, *Corrosion* **47** (10), 737-741 (1991).
33. F.J. Villalobos-Orozco, Tesis UNAM, México D.F., 1989.
34. G.W. Walter, *Corrosion Science* **26** (1), 39-47 (1986).
35. G.W. Walter, M.A.D. Madurasinghe, *Corrosion Science* **29** (8), 1039-1055 (1989).