

## IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE MODULACIÓN DE FRECUENCIA ELECTROQUÍMICA (EFM), MEDIANTE INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL PARA EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CORROSIÓN

### Electrochemical Frequency Modulation (EFM) Technical Implementation, by Means of Virtual Instrumentation for Evaluation of Corrosion Parameters

#### RESUMEN

Se presenta la técnica Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM), que consiste en la generación de dos potenciales de tipo sinusoidal a diferente frecuencia e igual amplitud, sumados y aplicados a la muestra que se pretende evaluar frente a la corrosión; para su implementación se diseñó un prototipo de potencióstato con programación visual LabVIEW 7.1, la técnica fue probada sobre acero con soluciones de  $H_2SO_4$  al 0.05M y contrastada con las técnicas, Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Espectroscopia Electroquímica de Impedancia (EIS). La importancia de EFM, radica en que se obtienen valores de velocidad de corrosión sin el conocimiento previo de los parámetros Tafel [1,2].

**PALABRAS CLAVES:** Factores de causalidad, frecuencias de intermodulación, Instrumentación Virtual, Modulación de Frecuencia Electroquímica, potencióstato, velocidad de corrosión,.

#### ABSTRACT

The Electrochemical Frequency Modulation (EFM) technical is presented, that consists in the generation of two potentials of sinusoidal type to different frequency and same amplitude, added and applied to the sample that is seeks to evaluate in front of the corrosion; for their implementation a prototype potencióstato was designed with visual programming Lab VIEW 7.1, the technique will be proven on steel with solutions from  $H_2SO_4$  to the 0.05M and contrasted with the techniques, Linear Polarization Resistance (LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The EFM importance resides in that values of corrosion rate are obtained without the previous knowledge of Tafel parameters.

**KEY WORDS:** Causality Factors, corrosion rate, Electrochemical Frequency Modulation, intermodulation frequencies, potencióstato, virtual instrumentation.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas electroquímicas son muy importantes para la evaluación del deterioro del material analizado; existe diversidad de técnicas pero las más utilizadas son las no destructivas tales como LPR y EIS, siendo la primera la que tiene mayor aplicación debido a la facilidad de interpretar los resultados y por los pequeños tiempos que utiliza para la realización de cada prueba, la técnica EIS es una práctica más de laboratorio por la complejidad que presenta en el análisis de los resultados y por el tiempo que gasta en realizar una medida, esto se debe a las bajas frecuencias con las que trabaja.

Una de las desventajas más importantes de la técnica LPR es que, por sí sola entrega un valor aproximado de la resistencia a la polarización, ya que el sistema permanece en cuasi equilibrio termodinámico debido a los pequeños voltajes que se le aplican  $\pm 20mV$ ; y para entregar un valor de velocidad de corrosión es necesario suponer o conocer por tabulación las pendientes catódicas y anódicas del proceso. Para poder conocer estas pendientes y poderlas tabular en muchos de los casos se utiliza la técnica de curvas de polarización Tafel en donde se saca al sistema del equilibrio, se pasiva el material y luego se oxida, llevando así a la destrucción del material y sacrificando una muestra para poder obtener unos valores necesarios en la técnica LPR.

#### MANUEL MORA

Estudiante de Física.  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
manuelmora11@yahoo.es

#### WILLIAM APERADOR

Físico, *M.Sc.*  
Estudiante de Doctorado  
Universidad Del Valle  
wiapch@yahoo.es

#### ORLANDO FERNÁNDEZ

Ingeniero Electrónico  
Joven Investigador  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
orlandofe@gmail.com

#### ENRIQUE VERA

Físico, *Ph.D*  
Profesor Asociado  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
evera@tunja.uptc.edu.co

#### CESAR ORTIZ

Físico, *M.Sc.*  
Profesor asistente  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
cesaroti@tunja.uptc.edu.co

Teniendo en cuenta los problemas expuestos anteriormente planteamos como solución a partir de programación visual LabVIEW 7.1, [3] la implementación de la técnica Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM), propuesta por Walter Bogaerts en la universidad de Leuven (Bélgica), la cual genera los valores de velocidad de corrosión sin conocer previamente los valores de pendientes Tafel catódica y anódica, además, es una técnica no destructiva y su prueba se realiza en un tiempo similar al utilizado en la técnica LPR [4,5].

## 2. PROCESO EXPERIMENTAL

La preparación de las probetas consistió en el corte y lijado de pequeños trozos de acero de bajo carbono. El lijado se realizó con lijas de carburo de silicio grado 220 a 600, posteriormente para la implementación de la técnica EFM, se diseñó un software en el lenguaje de programación visual Lab-view 7.1 para el control del potenciostato y otro para el control de las señales de entrada. Luego con la ayuda del equipo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) modelo PC4, se somete la muestra de acero a un ataque químico en una celda electroquímica (ver figura 1), compuesta por un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia plata cloruro de plata (Ag/AgCl) y un electrodo de trabajo que en este caso es la muestra de acero que se va analizar; en una solución de  $H_2SO_4$  al 0.05M. Este análisis nos permite obtener, la curva Tafel, LPR y Bode, las cuales nos indican la corriente de corrosión, resistencia a la polarización y pendientes Tafel, parámetros indispensables para la determinación de la velocidad de corrosión que presenta nuestro acero.

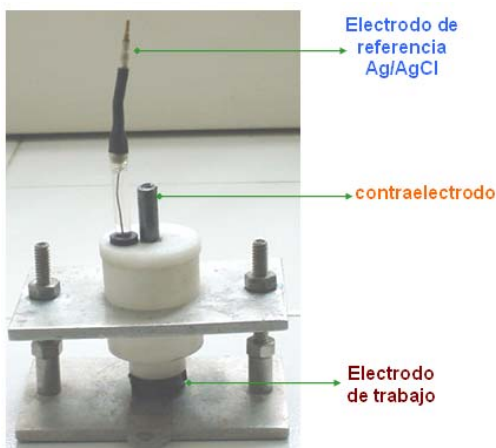


Figura 1. Celda electroquímica utilizada para determinar los parámetros de corrosión del acero

**2.1 Materiales y Métodos** La tarjeta potenciostática es el corazón del sistema, ya que mediante ella se aplican las distintas rutinas de polarización a la celda electroquímica y se mide la respuesta en corriente del sistema [6]. La figura (2) muestra el plano de esta tarjeta.

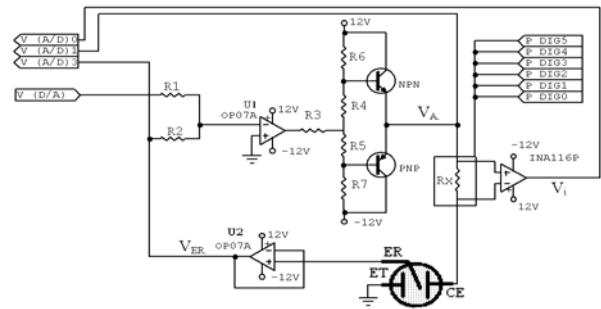


Figura 2. Esquema de la tarjeta potenciostática implementada.

La señales recolectadas son: la caída de voltaje que genera la corriente que circula por la resistencia  $R_x$  ( $V_i$ ), el potencial sobre el electrodo de referencia ( $V_{ER}$ ) y el voltaje aplicado a todo el sistema ( $V_A$ ).

**2.1.1 Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM).** La técnica modulación de frecuencia electroquímica EFM es un método alternativo para el monitoreo de la velocidad de corrosión en diferentes materiales conductores. Esta técnica utiliza dos señales de voltaje AC a diferente frecuencia aplicadas simultáneamente a la misma celda. Como la corriente es una función no lineal del potencial, el sistema responde de igual manera a la excitación del potencial, debido a que obtenemos como respuesta una medida de corriente, en dicha respuesta están conjuntamente involucradas las componentes de suma, diferencia y múltiplos de las frecuencias de entrada [4,5]. Las ventajas de la técnica EFM es la utilización de los factores de causalidad, los cuales pueden verificar los datos experimentales, además halla los valores exactos de la densidad de corriente de corrosión, la corriente de corrosión y las pendientes Tafel catódica y anódica, a diferencia de la técnica convencional LPR en la cual se tienen que obtener los parámetros de las pendientes de forma indirecta.

**2.1.2 Resistencia de Polarización Lineal (LPR).** Consiste en la aplicación de un potencial pequeño ( $\pm 20mV$ ), alrededor del voltaje del Electrodo de Referencia o Potencial de Reposo, con el fin de no causar efectos en el sistema electroquímico, el objetivo de este procedimiento es el de hallar la llamada Resistencia a la Polarización  $R_p$ , la cual es la pendiente de la curva Voltaje Aplicado vs. Corriente en la celda, este valor en si es uno de los parámetros útiles en el calculo de la velocidad de corrosión en los sistemas, pero por si solo, da únicamente información cualitativa de la celda.

**2.1.3 Curvas de Polarización Tafel.** Es similar a la prueba LPR pero aquí la excitación de voltaje se extiende entre  $\pm 200mV$  con respecto al potencial de reposo, la gráfica se presenta de manera semilogarítmica de la forma  $\log I$  vs  $V$ , el modelo que es usado para los procesos de corrosión asume que las ratas de los procesos

anódico y catódico son controlados por la cinética de las reacciones de transferencia electrónica en la superficie del metal, que es el caso general de los las reacciones de corrosión.

**2.1.4 Espectroscopia Electroquímica de Impedancias (EIS).** La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. El montaje experimental es prácticamente idéntico al utilizado para la medición de las curvas de polarización, pero, a diferencia de este, se mide el decaje de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias.

A partir de las mediciones de decaje y de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

En resumen esta técnica ofrece la posibilidad de detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como Resistencia a la solución ( $R_{\Omega}$ ) y resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en las que se observa una pendiente de valor cero y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos para los que se observa una pendiente de -1, en el caso ideal.

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**3.1 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).** Para el análisis de resistencia a la polarización Lineal (LPR) se utilizo un potenciostato galvanostato Tecorr, el cual permite polarizar la celda a un potencial controlado de más o menos 20mV, garantizando que el sistema retorne a su estado de equilibrio en corto tiempo; por lo tanto la técnica LPR obedece a un proceso reversible expuesto en la figura 3.

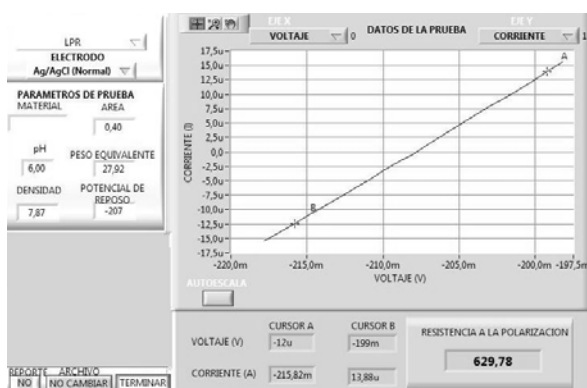


Figura 3. Análisis de LPR para acero de bajo carbono.

La resistencia a la polarización corresponde a la pendiente de la curva dada por:

$$\frac{\Delta E_{aplicada}}{\Delta I_{aplicada}} = \left\{ \frac{1}{2.303(I_{corr})} \right\} \left\{ \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \right\} \quad (1)$$

Cuya magnitud fue 629Ω, luego mediante la expresión de Stern-Geary y utilizando las pendientes obtenidas con la prueba tafel, es decir,  $\beta_a=190\text{mV/decada}$ ,  $\beta_c=290\text{mV/decada}$ ; se determinó la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ),

$$I_{corr} = \left\{ \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right\} \left\{ \frac{\Delta I_{aplicada}}{\Delta E_{aplicada}} \right\} \quad (2)$$

Cuya magnitud fue de:  $I_{corr}=75.1\mu\text{A}$ . Parámetro que se utilizó para calcular la velocidad de degradación del acero de bajo carbono, remplazada en la ecuación (3).

$$\text{Rata de Corrosión [mpy]} = 0.13(I_{corr}) \left( \frac{W_e}{\rho} \right) \quad (3)$$

Donde  $W_e$  es el peso equivalente del acero que es de 27.92 y  $\rho$  corresponde a la densidad del acero siendo  $7.87\text{gr/cm}^3$ , por tanto se obtuvo una velocidad de corrosión de 91.4mpy.

**3.3 Curvas Tafel.** Para los análisis de Tafel se utilizó el equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica GAMRY PC-4, ilustrado en la figura 4.



Figura 4. Equipo de espectroscopia de impedancias electroquímica, modelo PC4.

Con esta técnica se calculan los parámetros cinético  $I_{corr}$ , y posteriormente  $V_{corr}$ , aplicando un sobrepotencial a la interfase del acero de más o menos 200mV, como resultado la interfase sufre modificaciones termodinámicas irreversibles deteriorando por completo la muestra. En la figura 5. Se observa el comportamiento electroquímico de las zonas anódicas y catódicas de la interfase metal-disolución.

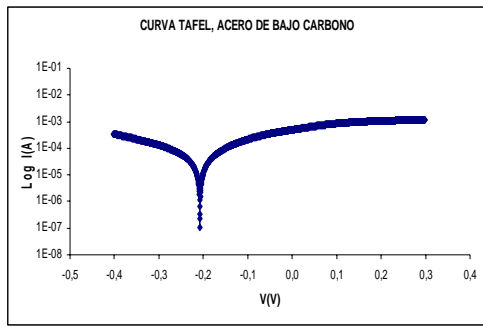


Figura 5. Curva tafel para la interfase acero de bajo carbono en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0.05M.

De acuerdo al comportamiento tafel se muestra que la velocidad de corrosión del acero de bajo carbono fue de 87.68mpy.

**3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).** El principal objetivo del análisis EIS es obtener la resistencia de la polarización, representada como la oposición al paso de iones de la solución al sustrato. Para el análisis se modelo la interfase metal-disolución a un circuito eléctrico equivalente Randles representado en la figura 6.

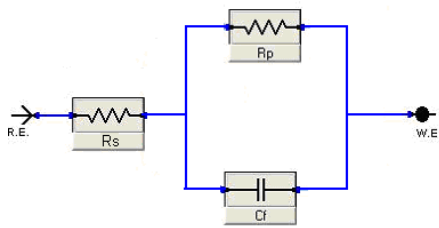


Figura 6. Circuito equivalente Randles, para el modelamiento de la interfase acero de bajo carbono en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0.05M.

En la figura 7. Se observan los diagramas de Bode obtenidos a partir del equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica GAMRY PC-4, donde se ve que la resistencia a la polarización de la interfase metal-disolución fue de 582Ω, y de acuerdo con la ecuación (3) y las pendientes encontradas en la prueba Tafel, se obtuvo una velocidad de corrosión de 98.86mpy.

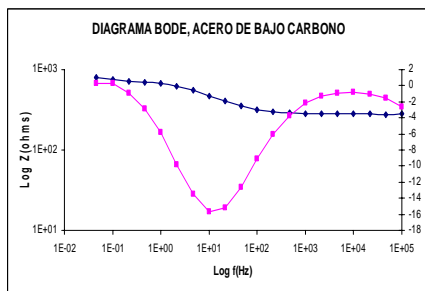
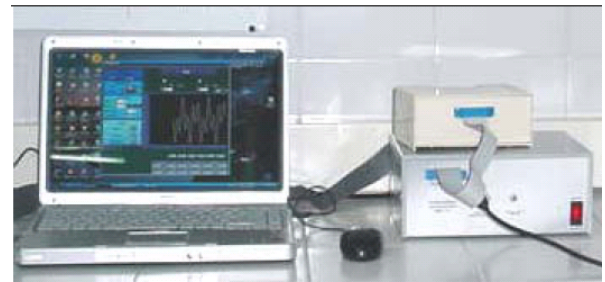


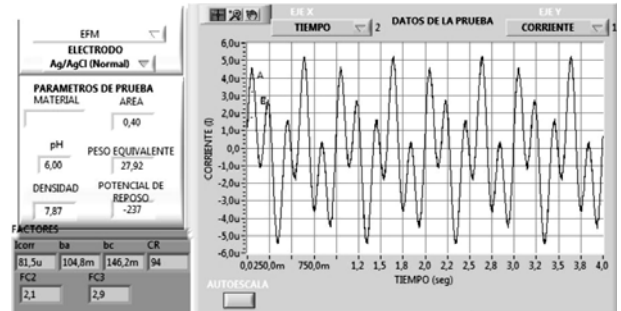
Figura 7. Diagrama de Bode para el acero de bajo carbono en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0.05M.

De acuerdo con las figuras 6 y 7 a frecuencias pequeñas la interfase metal-disolución presenta un comportamiento puramente resistivo, a medida que la frecuencia de muestreo aumenta la interfase va adquiriendo un comportamiento capacitivo resistivo, como resultado se presenta la doble capa electroquímica.

**3.5 Modulación de frecuencia electroquímica (EFM).** Utilizando el equipo de la figura 8., que consta de un potenciostato y dos software diseñados en lenguaje de programación LabVIEW 7.1, los cuales permiten controlar al potenciostato y a las señales de entrada de frecuencias 2Hz y 5Hz con amplitudes de 20mV; se obtuvo los resultados que a continuación se mencionan.



(a)



(b)

Figura 8. a) Esquema general del equipo potenciostatico. b) software diseñado en programación labVIEW 7.1

Los resultados que se obtuvieron con esta técnica se muestran en la tabla 1.

Parámetro	Valor
$I_{CORR}$ (μA)	81.5
$\beta_a$ (mV/decada)	104,8
$\beta_c$ (mV/decada)	146,2
CR (mpy)	94
F2	2,1
F3	2,9

Tabla 1. Velocidad de corrosión, parámetros Tafel y factores de Causalidad para acero de bajo carbono en 0.05M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, determinados con la técnica EFM.

Finalmente agrupando en la tabla 2., los valores de velocidad de corrosión obtenidos con las técnicas

mencionadas, se muestra la validez de la técnica de Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM).

<b>Técnica Electroquímica</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mpy)</b>
TAFEL	87.68
EIS	98.86
LPR	91.4
<b>EFM</b>	<b>94</b>

Tabla 2. Comparación de la velocidad de corrosión sobre acero de bajo carbono en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M, con las técnicas EIS, Tafel y LPR Vs EFM

#### 4. CONCLUSIONES

1. De acuerdo con los valores de velocidad de corrosión presentados en la tabla 2, se observa que la velocidad obtenida con la técnica EFM, se aproxima de forma clara y precisa a la que arrojaron las demás técnicas sin la necesidad de conocer los parámetros tafel anódico y catódico con anterioridad.
2. Una ventaja especial de la técnica EFM en comparación a las técnicas LPR, EIS y Tafel, es que con esta técnica se pueden validar los datos obtenidos mediante los factores de causalidad derivados de la relación de amplitudes de las frecuencias de intermodulación y armónicas. En esta oportunidad dichos factores fueron muy cercanos a los valores teóricos de 2 y 3.
3. Gracias a las frecuencias de entrada que utiliza la técnica EFM (2Hz y 5Hz), es posible obtener los resultados en un tiempo no mayor a 2 minutos.

#### 5. Referencias

- [1] R W Bosch; J Hubrecht; W F Bogaerts; B C Syrett, Electrochemical frequency modulation: A New Electrochemical Technique for Online Corrosion Monitoring. *Corrosion*; 57 (2001) 60.
- [2] David A Eden, Practical Measurements Using Non-Linear Analysis Techniques – Harmonic Distortion and Intermodulation Distortion; InterCorr International, Inc.14503 Bammel North Houston, Suite 300, Houston, Texas 77014
- [3] National Instruments. LabVIEW Graphical Development Environment. Datasheet, 2006.
- [4] Esra Kus\_, Florian Mansfeld, *Corrosion Science* 48 (2006) 965–979
- [5] S.S. Abdel-Rehim, K.F. Khaled, N.S. Abd-Elshafi; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3269–3277.
- [6] Kelly, R. *Electrochemical Techniques in corrosion science and engineering*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. ISBN:0-8247-9917-8.