

VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA MODULACIÓN DE FRECUENCIA ELECTROQUÍMICA PARA EL MONITOREO DE LA CORROSIÓN

VALIDATION OF THE ELECTROCHEMICAL FREQUENCY MODULATION TECHNIQUE FOR CORROSION MONITORING

Ballhaus-González Y.¹, Torres- Vicente A.¹, Xicotencatl-de Dios F.¹, Rojas-Blanco L.¹,
Ramírez-Morales E.¹, Pérez-Hernández G.¹, Zamudio-Torres I.^{1*}

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad s/n Zona de la Cultura,
Colonia Magisterial CP 86690 .Villahermosa Centro Tabasco México

*zit408@msn.com

Artículo Científico

Publicado: 15 de septiembre 2024

RESUMEN

Para la prevención de la corrosión se emplean métodos de monitoreo, entre estas, las técnicas electroquímicas son de gran importancia. La modulación de frecuencia electroquímica (EFM) emplea dos formas de onda de CA (corriente alterna) aplicándolas a un electrodo de trabajo. Las frecuencias en formas de onda sinusoidales no deben compartir ningún factor común utilizando frecuencias de 2 y 5 Hz. Cabe destacar que con esta técnica las constantes de Tafel no son necesarias para medir la densidad de corriente de corrosión. Lo anterior, coloca a EFM en ventaja frente a las técnicas de polarización. Esta investigación tiene por objeto la comparación de la velocidad de corrosión empleando la técnica EFM y sus valores con las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), extrapolación Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), utilizando una solución 5 % en peso de NaCl, obteniendo valores cercanos a 0.0102 mm/año.

Palabras clave: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica; Extrapolación Tafel; Corrosión; Modulación de Frecuencia Electroquímica; Resistencia a la Polarización Lineal.

ABSTRACT

For the prevention of corrosion, monitoring methods are used, among these, electrochemical techniques are of great importance. Electrochemical frequency modulation (EFM) employs two AC (alternating current) waveforms by applying them to a working electrode. Frequencies in sinusoidal waveforms should not share any common factors using 2 and 5 Hz frequencies. It should be noted that with this technique Tafel's constants are not necessary to measure the corrosion current density. This places EFM at an advantage over polarization techniques. This research aims to compare the corrosion rate using the EFM technique and its values with the techniques of Linear Polarization Resistance (LPR), Tafel extrapolation and

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), using a 5 % NaCl solution by weight, obtaining values close to 0.0102 mm/year.

Keywords Corrosion; Electrochemical frequency modulation; Electrochemical Impedance Spectroscopy; Linear Polarization Resistance; Tafel extrapolation.

INTRODUCCION

El término corrosión se asocia al deterioro de las propiedades de un material debido a su interacción con su entorno. En materiales metálicos en ambientes húmedos, es un proceso electroquímico que involucra semirreacciones catódicas y anódicas que ocurren en diferentes puntos de la superficie del material [1].

Existen diferentes técnicas electroquímicas empleadas en la determinación de la velocidad de corrosión, las técnicas más empleadas son Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), extrapolación Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Para mediciones instantáneas de la velocidad de corrosión de materiales, las técnicas LPR y EIS suelen ser utilizadas, solo si se conocen los parámetros Tafel anódico y catódico (β_a y β_c , respectivamente). La técnica de extrapolación Tafel permite conocer los parámetros Tafel y a través de éstos, obtener una aproximación en la velocidad de corrosión [2].

La Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) se refiere al fenómeno de polarización del electrodo cuando su potencial se desvía considerablemente del valor del circuito abierto. Cuando un

electrodo se polariza, la corriente fluye a través de reacciones electroquímicas en su superficie. La densidad de corriente resultante se controla mediante la velocidad de estas reacciones y la forma en que las especies reactantes se desplazan hacia el electrodo [3]. En el contexto de LPR de alto campo, se implementa aplicando perturbaciones más significativas en el potencial, generalmente con variaciones superiores a 10 mV respecto al potencial de corrosión. Este enfoque resulta eficaz para evaluar la resistencia a la polarización en sistemas que experimentan cambios rápidos en el potencial.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se basa en la aplicación de corriente alterna (CA) a través de un electrodo en un medio electrolítico, estos dos se utilizan para realizar el estudio cinético del electrodo y la transferencia de masa (difusión), de acuerdo con la reacción electroquímica correspondiente, esto a su vez, permite calcular la velocidad de corrosión. Este tipo de mediciones se realizan aplicando un potencial de ± 10 mV en un rango de frecuencia de 0.01 Hz a 10 kHz.

Cuando se estudia un fenómeno de corrosión utilizando la técnica de EIS, los gráficos obtenidos son llamados espectros de impedancia, estos se analizan utilizando circuitos eléctricos, denominados “circuitos eléctricos equivalentes”, ya que están integrados por elementos combinados como capacitancias (C), inductancias (L),

resistencias (R), etc. de tal manera que permitan recrear la impedancia medida [4].

Las curvas de Polarización Tafel, al igual que la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), emplea potenciales, realizando la medición a potencial a circuito abierto. Estas curvas, representadas de manera semilogarítmica en la forma $\log i$ vs. E ; donde j es la densidad de corriente (A/cm^2) y E es el potencial en (V). debido a la naturaleza gráfica del método, asumen que las velocidades de los procesos anódico y catódico están controladas por la velocidad de las reacciones redox (transferencia de electrones) en la superficie del electrodo. Este enfoque permite el estudio detallado del fenómeno de corrosión. Además, las curvas Tafel, utilizadas para analizar la polarización de la interfaz electroquímica, pueden obtenerse en condiciones tanto de alto como de bajo campo. Las curvas Tafel de alto campo involucran cambios sustanciales en el potencial, mientras que las de bajo campo se centran en perturbaciones menores al potencial de corrosión. Ambas representaciones proporcionan información esencial sobre la velocidad de corrosión y la cinética de las reacciones electroquímicas, contribuyendo a una evaluación completa de los procesos electroquímicos [5].

Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM). El principal inconveniente entre las técnicas LPR y EIS es que solo proporcionan los valores de resistencia a la corrosión R_{corr} , por lo que se requiere los parámetros Tafel para calcular la

corriente de corrosión I_{corr} y la velocidad de corrosión, Dado que la mayoría de las técnicas experimentales para determinar los parámetros Tafel requieren técnicas de polarización, se pueden asumir parámetros de frecuencia en el análisis de corrosión [6]. Esto conduce a un error significativo en el cálculo de la velocidad de corrosión. Una ventaja de la modulación de frecuencia electroquímica (EFM) es que permite la determinación independiente de la corriente de corrosión y los parámetros Tafel con una sola medición de bajo sobrepotencial. Ya que esta técnica no mide R_{corr} directamente, se utiliza I_{corr} y la amplitud del potencial aplicado para ser calculado, esto permite la comparar los resultados de LPR y EIS [7].

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) resulta beneficiosa en el análisis de la cinética de corrosión a diversas frecuencias, permitiendo la identificación de diversas etapas del proceso corrosivo. Por otro lado, la Resistencia Polarización Lineal (LPR) se enfoca en la evaluación directa de la resistencia a la polarización, proporcionando datos cruciales acerca de la velocidad de corrosión y la eficacia de los procesos de protección. En conjunto, estas técnicas ofrecen una evaluación integral de los procesos electroquímicos, facilitando la comprensión detallada de la corrosión y brindando información valiosa para la selección y diseño de materiales en entornos corrosivos. A pesar de que esta técnica es relativamente nueva, al ser una técnica no destructiva, se ha utilizado en la aplicación de sistemas controlados por activación [8], así como la cinética de

corrosión en diferentes inhibidores de corrosión [9–13].

Por lo anterior, en este trabajo, se propone a la técnica modulación de frecuencia electroquímica (EFM) como una técnica para estimar la velocidad de corrosión. Al emplear EFM, la suma dos formas de onda de AC en el electrodo de trabajo, las frecuencias de onda sinusoidales no deben tener relación entre sí ningún factor común, por lo que se utilizan frecuencias de 2 y 5 Hz, por lo tanto, la EFM proporcionará información de la velocidad de corrosión, constantes de Tafel y los factores de causalidad [14].

METODOLOGÍA

Preparación de muestra. En la **Figura 1** se muestra la superficie de cobre de 2 cm², para posteriormente, ser inmersa en una solución de NaCl 5 % peso.



Figura 1. Muestra de cobre

Se construyó una celda (ver **Figura 2**) que básicamente consiste en exponer una muestra de cobre con superficie de 2 cm² (en donde ocurrirá la corrosión, ánodo) y como cátodo se utilizó una malla de Pt, se conectó a un Potenciostato de la marca Autolab y se

ejecutaron las diferentes técnicas electroquímicas.

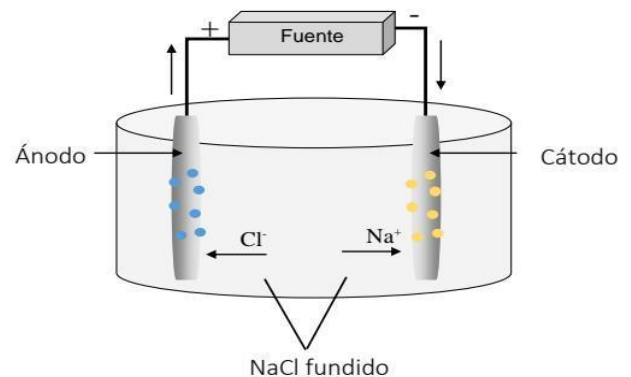


Figura 2. Celda electroquímica

Condiciones experimentales de las técnicas electroquímicas:

- Para la técnica LPR se utilizó un potencial de 100 mV a una velocidad de 2 mV/s.
- Para Tafel se utilizó 100 mV.
- Para EIS se aplicó una frecuencia en el rango de 10⁵ - 10⁻² Hz con un voltaje de perturbación de 10 mV.
- Para EFM se utilizó un multiplicador de frecuencia de 2 y 5 Hz, con 4 ciclos, la amplitud de excitación fue de 10 mV.
- Todas estas técnicas se realizaron mediante un potenciostato de la marca Autolab, provisto con el software Nova 2.2, con el cual se procesaron los datos para graficar, realizar los ajustes, cálculos y en caso de EIS, proponer el modelo de circuito equivalente (ver **Figura 3**). Todos los cálculos están fundamentados en las teorías respectivas [7,15–17].

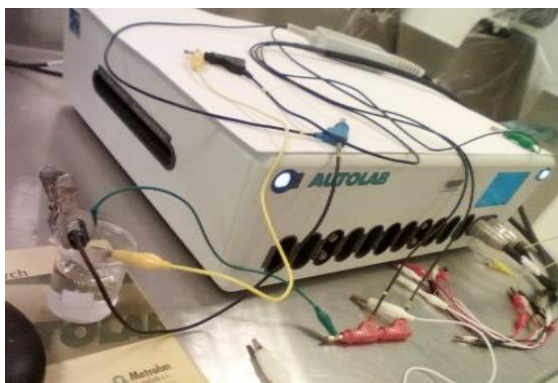


Figura 3. Potenciostato Galvanostato Autolab

extrapolación de las constantes catódicas (β_c) y anódicas (β_a), el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (CR), que se enlistan en la Tabla ya mencionada.

Tabla. 1. Extrapolación de Tafel.

i_{corr} (A)	$1.102 \cdot 10^{-5}$
E_{corr} (V)	-0.2688
B_a (V/década)	0.065561
B_c (V/década)	0.17229
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.1024

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extrapolación Tafel. En la Figura 4, se muestra la gráfica de los datos experimentales, además de mostrar las pendientes anódicas y catódicas, es posible apreciar la continuidad de las capas pasivas en el rango del potencial establecido. Así mismo, la Figura 4, muestra el ajuste realizado, y los resultados, de acuerdo con el software, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 1.

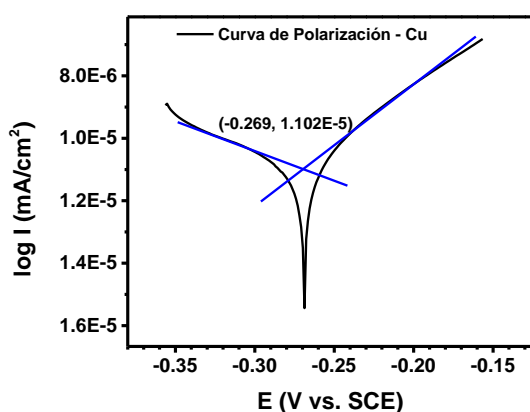


Figura 4. Curvas de polarización Tafel.

Estos parámetros electroquímicos se derivan del ajuste y posterior la

Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). La Figura 5 muestra las curvas de polarización potenciodinámica para las muestras de Cu mencionadas anteriormente, así como sus curvas de ajuste calculadas por el software Nova 2.2. Las líneas continuas del gráfico corresponden a los datos experimentales de la muestra mediante la técnica LPR.

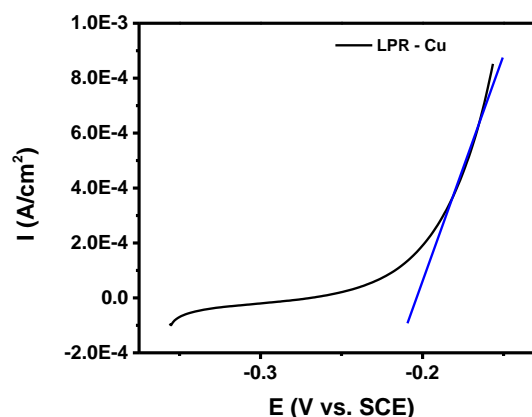


Figura 5. Gráfica de Resistencia a la Polarización Lineal.

El ajuste lineal de los datos experimentales es mostrado con líneas

discontinuas. A partir de las líneas experimentales ajustadas, se calcularon las velocidades de corrosión y las resistencias de polarización.

El cálculo de la velocidad de corrosión mediante la técnica LPR se basa en algunas suposiciones fundamentales, como que la velocidad de corrosión es uniforme, que tanto las reacciones anódicas como catódicas están bajo control de activación (control cinético), una resistencia de solución casi despreciable y, lo que es más importante, valores conocidos de las pendientes de Tafel.

Los parámetros obtenidos previamente a partir del análisis de las pendientes de Tafel catódicas (β_c) y anódicas (β_a) se utilizaron para calcular los valores enlistados en la **Tabla 2**. Que corresponden a la resistencia de polarización (R_p), el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (CR) utilizando el software Nova.

Tabla 2. Parámetros obtenidos de la pendiente.

i_{corr} (A)	$1.998 \cdot 10^{-5}$
E_{corr} (V)	-0.2688
B_a (V/dec)	0.065561
B_c (V/dec)	0.17229
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.1153
R_p (Ω)	980.83

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Se realizó el ajuste para el diagrama de Bode mostrado en la **Figura 6**, para esto, se utilizó el software Nova 2.2, empleando el circuito equivalente que se muestra en la **Figura 7**.

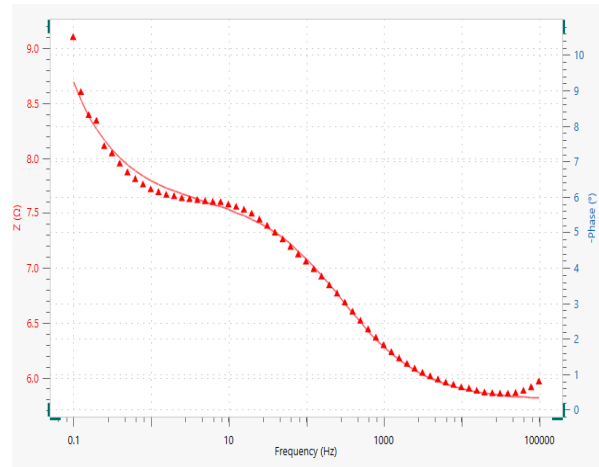


Figura 6. Gráfica de Espectroscopia de impedancia electroquímica.

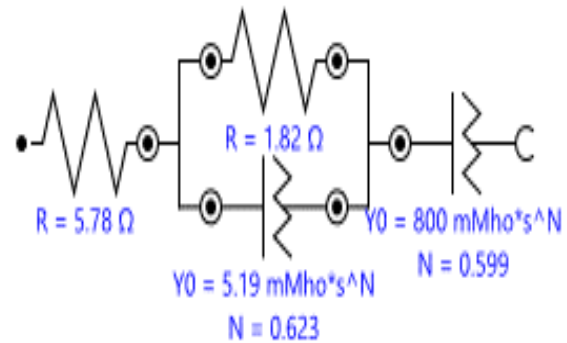


Figura 7. Circuito equivalente.

En la **Tabla 3**, se enlistan los diferentes elementos que componen al circuito equivalente. Donde R son las resistencias y Y0 corresponden a los valores de admitancia. Tomado en consideración estos datos y los valores de B_a (beta anódica) y B_c (beta catódica) calculados en la sección anterior. Teniendo estos resultados, fue posible encontrar el valor de densidad de corriente, para posteriormente encontrar el valor de velocidad de corrosión en mm/año, que corresponde a 0.0212 mm/año.

Tabla. 3. Elementos del circuito equivalente.

Elemento	Parámetro	Valor	Error (%)
R1	R	5.7829	0.553
R2	R	1.8189	4.532
Q1	Y0	0.0051917	25.450
	N	0.62341	5.516
Q2	Y0	0.79959	5.168
	N	0.59924	6.761
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.0212		
χ^2	0.012377		

Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM). En la **Figura 8** se observan los picos armónicos y de intermediación los cuales son claramente visibles y más altos que el ruido de fondo.



Figura 8 Gráfica de Modulación de Frecuencia Electroquímica.

Es decir, los picos más intensos. Es importante señalar que entre los picos casi no hay respuesta de la corriente. Los datos experimentales de EFM se trataron utilizando el modelo de activación. Esto significa que se ha resuelto un conjunto de tres ecuaciones no lineales, suponiendo

que el potencial de corrosión no cambia debido a la polarización del electrodo de trabajo.

En la **Tabla 4** se muestran los parámetros cinéticos de corrosión; densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), constantes de Tafel (β_a , β_c) y factores de causalidad (CF-2, CF-3).

Tabla. 4. Parámetros cinéticos de corrosión.

β_a (V/dec)	0.0190774
β_c (V/dec)	0.0232353
j_{corr} (A/cm^2)	1.71657E-6
i_{corr} (A)	3.43314E-6
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.0199
Resistencia a la polarización (Ohm)	1325.23
Factor de causalidad (2)	2.48809
Factor de causalidad (3)	3.23818

La ventaja que proporciona la técnica EFM es el factor de causalidad, que sirve como comprobación interna de la validez de la medición EFM. Los valores de los factores de causalidad obtenidos en este trabajo para las diferentes muestras se acercan a los valores teóricos de 2 y 3.

Comparación de los resultados de velocidades de corrosión. Estos resultados muestran una tendencia en los valores; similar para los valores de las técnicas entre sí donde se utiliza polarización y similares entre sí cuando se utilizan frecuencias al aplicar el potencial.

Los resultados de las cuatro técnicas electroquímicas diferentes se resumen en esta tabla. Las diferencias en los resultados de las técnicas no buscan una comparación directa entre ellas. Estos

resultados muestran una tendencia en los valores; similar para los valores de las técnicas entre sí donde se utiliza polarización y similares entre sí cuando se utilizan frecuencias al aplicar el potencial. Sin embargo, se considera que los valores de la velocidad de corrosión no mostraron una diferencia significativa entre las técnicas electroquímicas utilizadas para los ensayos, considerando que todas tuvieron el mismo orden de magnitud para cada superficie.

El balance general es que la tendencia es similar en todos los casos. Por lo tanto, los datos obtenidos (**Tabla 5**) de la extrapolación de Tafel, LPR y EIS están en buena concordancia con los resultados obtenidos de EFM.

Trabajo a futuro. Con la validación de la técnica Modulación de Frecuencia Electroquímica, es posible la implementación de esta en otros sistemas, como es el concreto armado, entre otros más.

Tabla. 5. Resultados de las cuatro técnicas electroquímicas.

<i>Técnica</i>	<i>Velocidad de corrosión (mm/año)</i>
LPR	0.1153
Tafel	0.1024
EIS	0.0212
EFM	0.0199

CONCLUSIONES

Utilizando cuatro técnicas electroquímicas de medición de la corrosión fue posible comparar los resultados, teniendo valores similares entre cada técnica.

Los valores de la velocidad de corrosión de los materiales ensayados muestran una tendencia análoga independientemente de la técnica.

Aplicando las frecuencias de entrada utilizadas en la técnica EFM (2 Hz y 5 Hz), es posible obtener resultados en menos de 2 min. Una ventaja de la técnica EFM frente a las técnicas LPR, EIS y Tafel, es que valida los datos obtenidos mediante los factores causales derivados de la relación de amplitudes de las frecuencias armónicas y de intermodulación.

También se verificó que la EFM es una técnica de medición de la corrosión no destructiva que puede dar directamente valores de la corriente de corrosión sin necesidad de conocer previamente las constantes de Tafel.

AGRADECIMIENTOS

A PRODEP por el financiamiento del proyecto con folio PRODECTI-2022-01/12. A los laboratorios de Semiconductores y Superficies y materiales por facilitar el acceso a sus instalaciones para realizar la parte experimental de este trabajo y a la maestra Anabel González Díaz y al Ing. Inocente Vidal Asencio por su apoyo.

REFERENCIAS

1. V. Maurice and P. Marcus, *Surface and Interface Science* 799 (2020).
2. P. Pedferri, *Engineering Materials Corrosion Science and Engineering* (2018).

3. D. A. Fischer, I. T. Vargas, G. E. Pizarro, F. Armijo, and M. Walczak, *Electrochim Acta* 313, 457 (2019).
4. B. Wei, J. Xu, J. Pang, Z. Huang, J. Wu, Z. Cai, M. Yan, and C. Sun, *Mater Today Commun* 32, 104047 (2022).
5. X. Wang, S. Hu, W. Li, and Y. Hu, *Constr Build Mater* 337, 127572 (2022).
6. A. Rauf and W. F. Bogaerts, *Corros Sci* 52, 2773 (2010).
7. I. B. Obot and I. B. Onyeachu, *J Mol Liq* 249, 83 (2018).
8. A. G. Gamarra, M. R. Ortiz, and R. V. Mejía, *Corrosion* 78, (2022).
9. A. G. Sayed, A. M. Ashmawy, W. E. Elgammal, S. M. Hassan, and M. A. Deyab, *Sci Rep* 13, (2023).
10. M. Zdravković, V. Grekulović, J. Suljagić, D. Stanković, S. Savić, M. Radovanović, and U. Stamenković, *Bioelectrochemistry* 151, (2023).
11. A. M. Ashmawy, A. M. El-Sawy, and H. F. Khalil, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 736, (2022).
12. A. S. Fouda, H. S. El-Desoky, M. M. Abdel-Galeil, and D. Mansour, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 58, (2022).
13. M. S. Almahdy, A. F. Molouk, A. El-Hossiany, and A. E. A. S. Fouda, *Biointerface Res Appl Chem* 13, (2023).
14. C. Verma, in *Handbook of Science & Engineering of Green Corrosion Inhibitors* (Elsevier, 2022), pp. 93–102.
15. P. R. Instrumentation, PINE Research 10086, (2016).
16. K. Kuratani, K. Fukami, H. Tsuchiya, H. Usui, M. Chiku, and S. I. Yamazaki, in *Electrochemistry* (2022).
17. Gramy Instruments Inc., Application Note Rev. 2.0 (2014).

