

DESCRIPCIÓN DE LA MODULACIÓN DE FRECUENCIA ELECTROQUÍMICA UTILIZADA PARA LAS MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

M. Mora¹, W. Aperador¹, E. Vera¹.

¹*Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia*

(Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado 2 de Abr. 2007; Publicado 23 de Abr. 2007)

RESUMEN

En este trabajo se presenta la descripción matemática de la nueva técnica electroquímica no lineal utilizada para la evaluación de la corrosión llamada Distorsión de Intermodulación (IMD) también conocida como Modulación de Frecuencia Electroquímica (EFM); esta es una técnica electroquímica en la cual dos potenciales de señal sinusoidal son sumados y aplicados a una muestra que se evalúa frente a la corrosión por un potenciostato. La corriente resultante es medida y los datos de dominio de tiempo son convertidos al dominio de frecuencia para medir la señal a las frecuencias fundamentales aplicadas, a los armónicos de las frecuencias fundamentales y a las frecuencias de intermodulación. Con la técnica EFM la velocidad de corrosión puede obtenerse instantáneamente, sin el conocimiento previo de los parámetros Tafel. Una ventaja especial de la técnica EFM es su capacidad de mando de validación de datos inherentes usando “factores de causalidad”. Con esto se muestra que la técnica EFM puede usarse con éxito en varios sistemas en los que se genere degradación del material.

Palabras claves: Técnicas electroquímicas, EFM, Velocidad de corrosión, factores de causalidad.

ABSTRACT

In this work, the mathematical description of the new non linear electrochemical technique is presented, which is used for evaluating the corrosion called intermodulation distortion (IMD), also well-know as electrochemical frequency modulation (EFM). It is an electrochemical technique where two potentials of sinusoidal signal are added up and applied to one sample that will be evaluated in face to corrosion by a potentiostat. The resulting current is measure and the data of time domain are turned to frequency domain for measuring the signal to applied fundamental frequencies, to harmonics of fundamental frequencies and the intermodulation frequencies. With the EFM technique, the rate corrosion can be obtained instantaneously without the previous knowledge of tafel parameters. A special advantage of EFM technique is his capacity of validation control of inherent data using “causality factors”. With this, it is shown the EFM technique can be used with success in several systems in those where material degradation is generated.

Key words: electrochemical techniques, EFM, corrosion rate, causality factors.

1. Introducción

La técnica modulación de frecuencia electroquímica EFM fue propuesta por Bogaerts, como una nueva técnica electroquímica que se utiliza para determinar la velocidad de corrosión en diferentes materiales analizados. [1] [2] Esta técnica utiliza dos señales de voltaje AC de entra-

da y tiene la cualidad de que cada señal tiene una frecuencia diferente, estas señales son aplicadas a la misma celda simultáneamente. Como la corriente es una función no lineal del potencial, el sistema responde de un modo no lineal a la excitación del potencial debido a que lo que obtenemos como respuesta es una medida de corriente, en dicha respuesta están conjuntamente involucradas las componentes de suma, diferencia y los múltiplos de las frecuencias de entrada. [3] 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, o en ocasiones se encuentran tabuladas.

2. Fundamentos De La Técnica “Modulación De Frecuencia Electroquímica (EFM)”

EFM es una técnica electroquímica en la cual dos potenciales de señal sinusoidal son sumados y aplicados a una muestra de corrosión por un potenciostato. La corriente resultante es medida y los datos de dominio de tiempo son convertidos al dominio de frecuencia para medir la señal a las frecuencias fundamentales aplicadas. El fundamento de esta técnica lo podemos observar con mayor detenimiento en la figura 1.

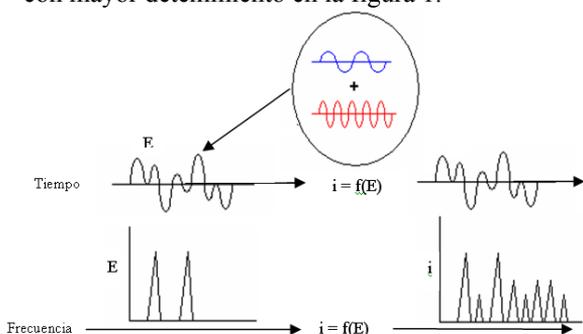


Fig.1 Principio de la técnica EFM.

El fundamento matemático de las técnicas no-lineales como la estudiada en este caso (EFM), parte de la ecuación fundamental de Butler-Volmer, dada por

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right] \quad (1)$$

Donde η , es el sobre-potencial, β_a y β_c , son los parámetros tafel anódico y catódico.

La ecuación (1), gobierna tanto la polarización catódica y anódica, en esta ecuación se tiene como variable dependiente la corriente (i) y como independiente el sobrepotencial (η), que corresponde a la cantidad de potencial extra que se agrega a partir del potencial de reposo. Esta ecuación es válida para un rango de potenciales máximo de -300mv con respecto al potencial de corrosión.

El potencial de perturbación esta dado de la siguiente manera:

$$\eta = U_0 \sin \omega_1 t + U_0 \sin \omega_2 t \quad (2)$$

U_0 es la amplitud del potencial de perturbación, ω_1 y ω_2 son las frecuencias de perturbación. Sustituyendo el potencial de perturbación ecuación (2), en la ecuación (1), obtenemos:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{U_0 \sin \omega_1 t}{\beta_a}\right) \exp\left(\frac{U_0 \sin \omega_2 t}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{U_0 \sin \omega_1 t}{\beta_c}\right) \exp\left(-\frac{U_0 \sin \omega_2 t}{\beta_c}\right) \right] \quad (3)$$

Luego usando la expansión en serie de Taylor para $\exp(x)$ al tercer orden, y por medio de algunos métodos matemáticos encontramos las siguientes ecuaciones donde se dan a conocer las componentes armónicas y de intermodulación.

$$i_{\omega_1} = i_{\omega_2} = i_{corr} \left(\frac{U_0}{\beta_a} + \frac{U_0}{\beta_c} \right) \quad (4)$$

$$i_{2\omega_1} = i_{2\omega_2} = \frac{1}{4} i_{corr} \left[\left(\frac{U_0}{\beta_a} \right)^2 - \left(\frac{U_0}{\beta_c} \right)^2 \right] \quad (5)$$

$$i_{3\omega_1} = i_{3\omega_2} = \frac{1}{24} i_{corr} \left[\left(\frac{U_0}{\beta_a} \right)^3 + \left(\frac{U_0}{\beta_c} \right)^3 \right] \quad (6)$$

De tal manera que al solucionar estas ecuaciones, para los parámetros i_{corr} , β_a y β_c , obtenemos los siguientes resultados, asumiendo que $\omega_2 \triangleright \omega_1$ y $\beta_a \triangleleft \beta_c$;

$$i_{corr} = \frac{i_{\omega_1, \omega_2}^2}{2\sqrt{8i_{\omega_1, \omega_2} i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (7)$$

$$\beta_a = \frac{i_{\omega_1, \omega_2} U_0}{i_{\omega_2 \pm \omega_1} + \sqrt{8i_{\omega_1, \omega_2} i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (8)$$

$$\beta_c = \frac{i_{\omega_1, \omega_2} U_0}{-i_{\omega_2 \pm \omega_1} + \sqrt{8i_{\omega_1, \omega_2} i_{2\omega_2 \pm \omega_1} - 3i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (9)$$

Las ecuaciones anteriores nos dan cuenta de la corriente de corrosión, así como también de los parámetros tafel anódico y catódico. La técnica trabaja mejor cuando los valores β_a y β_c son diferentes, esto es por lo general cuando la cinética es anódica o difusión catódica limitada. Entre las componentes de las ecuaciones (4 - 6), existe cierta relación que esta dada por:

$$i_{\omega_2 \pm \omega_1} = 2i_{2\omega_1} = 2i_{2\omega_2} \quad (10)$$

$$i_{2\omega_2 \pm \omega_1} = i_{2\omega_1 \pm \omega_2} = 3i_{3\omega_1} = 3i_{3\omega_2} \quad (11)$$

Es muy importante escribir esta relación ya que es la base para introducir los factores de causalidad, los cuales están dados como sigue:

$$\text{Factor de causalidad (2): } \frac{i_{\omega_2 \pm \omega_1}}{i_{2\omega_1}} \quad (12)$$

$$\text{Factor de causalidad (3): } \frac{i_{2\omega_2 \pm \omega_1}}{i_{3\omega_1}} \quad (13)$$

Los factores de causalidad se calculan del espectro de frecuencia de la corriente de respuesta. Si dichos factores difieren significativamente de los valores teóricos, de 2 y 3, puede deducirse que las medidas están influenciadas por ruido. Si los factores de causalidad son aproximadamente iguales a los valores predichos de 2 y 3, entonces se asume que los datos son fiables.

3. Conclusiones

- La modulación de frecuencia electroquímica es una técnica no destructiva que encuentra los valores de velocidad de corrosión y corriente de corrosión de diferentes materiales sin un conocimiento previo de las pendientes TAFEL anódica y catódica
- Esta técnica ofrece un control de validación de datos debido a la utilización de factores de causalidad.
- Una de las desventajas de esta técnica es que las frecuencias que se utilizan en las señales de entrada deben ser lo más pequeñas posible con el fin de evitar el comportamiento capacitivo de la doble capa
- Otra desventaja es que se deben realizar medidas de corriente de salida con gran exactitud debido que los valores de corriente de corrosión pendiente TAFEL catódica y anódica son calculados con dos o más valores de corriente de la señal de entrada las cuales a su vez tienen diferentes frecuencias

REFERENCIAS

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.

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

Esra Kus_, Florian Mansfeld, *Corrosion Science* 48 (2006) 965–979