

使用領域:腐食

ISO17463に基づく電気化学測定装置 Autolab PGSTATを用いた 金属上の有機被膜の評価 - 塗料およびワニス

キーワード

腐食、コーティング、ISO、標準、促進サイクリック電気化学技法

はじめに

国際規格ISO17463は、金属上の高インピーダンス有機保護被膜の防食特性測定について記載しています。これは、促進サイクリック電気化学（ACE）技術を活用することによって行われます。ISO17463規格の詳細については国際標準化機構（ISO）をご参照ください。

この技術は、電気化学インピーダンス分光法（EIS）測定、陰分極および電位緩和から構成されるサイクルを用います。陰分極は被膜の劣化のために適用されますが、EISと電位緩和は被膜とその性質の変化を監視します。ACE技法を用いて被覆の透過性を評価します。

実験設定

3つのPGSTATチャンネルと3つのFRA32Mモジュールを備えたMulti Autolab M204を使用しました。Multi Autolab M204は、最大12チャンネル、1チャンネルあたり1つのオプションモジュールを収容できます。最大6チャンネル、6モジュールです。Multi Autolab M204の典型的な例を図1に示します。6つのチャンネルと6つの異なるモジュールがあります。とは言いつつも、この実験は、Autolabのシングルチャンネルポテンシostatでも実行できます。



図1 Multi Autolab M204pgstat

電気化学セルとしてメトロームAutolab flatセルを使用し、17cm²までの大きさの平らな試料を測定するのに適していました（図2）。



図2 メトロームオートラボのフラットセル。

作用電極は金属基板であり、研究中の被膜で覆われていました。参照電極として、メトロームAg/AgCl3mol/L KClを選びました。最後に、メトロームAutolabフラットセルのステンレススチール対極を採用しました。

電解質としてはNaCl3.5%の水溶液を用いました。

初期EIS測定の後、コーティングの初期状態を決定するために、電気化学的測定のサイクルをn回適用します。各サイクルは陰分極とそれに続く緩和過程からなります。各サイクルの最後の段階はEIS測定であり、分極および緩和後のコーティングの状態を決定します。

ACEサイクルの3つの部分のより詳細を以下に提示します:

1. 陰分極

カソード分極の間、一定電位が印加されます。電位が十分に負であれば、水の電気分解が起こり得ます。結果として生じる水酸化物イオンおよび/または水素分子は、基板とコーティングとの間の剥離を引き起こし得ます。

この実験では、陰分極の電位を20分間-4Vに設定しました。

2. ポテンシャル緩和

緩和過程は新しい安定平衡の形成を可能にします。緩和過程での電位を記録することにより、コーティングと基板-コーティング界面についての付加的な情報を得ることができました。

緩和時間は180分としました。

3. EIS

EIS測定値は、コーティング特性に関する情報を読みだすために使用されます。EISデータのフィッティングにより、細孔抵抗と被覆容量の値を与えることができました。

100kHzから10mHzの周波数範囲が適用され、1桁あたり5ポイント、および20mV RMSの電位振幅で得られました。

結果と考察

図3では、異なるサイクルでの緩和時間中の電位のプロットが示されています。矢印はサイクル番号を示し、最初（矢印の尾）から6番目（矢印の先端）までを示します。

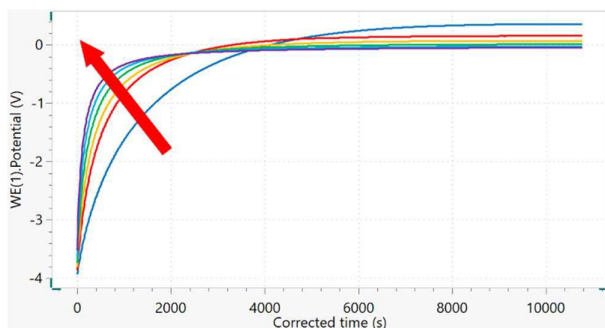


図3-緩和時間中に取った電位対時間のプロット。矢印はサイクル番号を示し、最初（矢印の尾）から6番目（矢印の先端）までのサイクル番号の数値変化を示します。

緩和時間前に適用し陰分極は、基板-被膜界面への剥離のような被膜への不完全性を誘起します。したがって、試料は、より貴電位が低くなりそしてより少ない時間で平衡に達します。陰極分極を繰り返すと、より多くの被覆破壊が誘起され、コーティングが老化劣化されます。

図4では、EIS測定値からのボード線図が異なるサイクルで示されています。矢印はサイクル数の増加を示します。

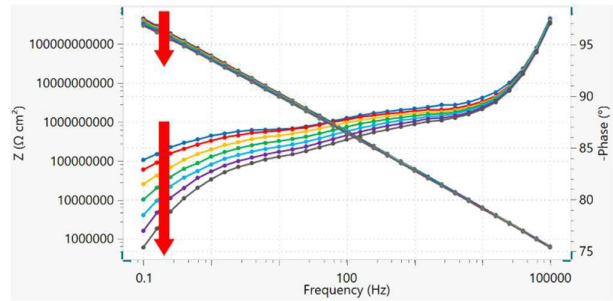


図4-6サイクルの前とその間に取られたボード線図。矢印はサイクル番号増加を示し、サイクルの前（矢印の末尾）から6番目（矢印の先端）までを示します。

ここで、周期数の増加に伴ってインピーダンスの絶対値が減少するのに対し、位相が増加している（逆相の値がプロットされています）ことに注目できます。これは、実験中にコーティング(水の吸入口)によって吸水された水によるものと考えられます。

EISデータは、図5に示す等価回路に適合させた。

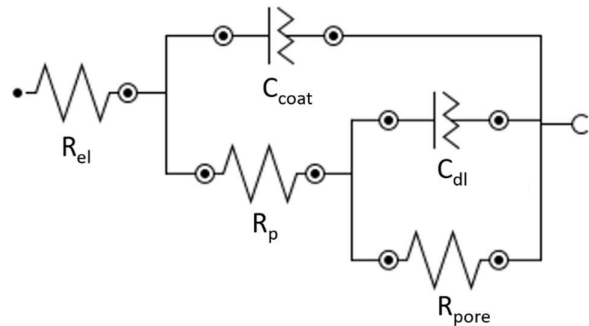


図5-EISデータのフィッティングに使用される等価回路。

適合結果から、サイクルあたりの細孔抵抗 R_{pore} (Ω) および被覆容量 C_{coat} (F) を抽出し、それぞれサイクル数、図6および図7に対してプロットしました。

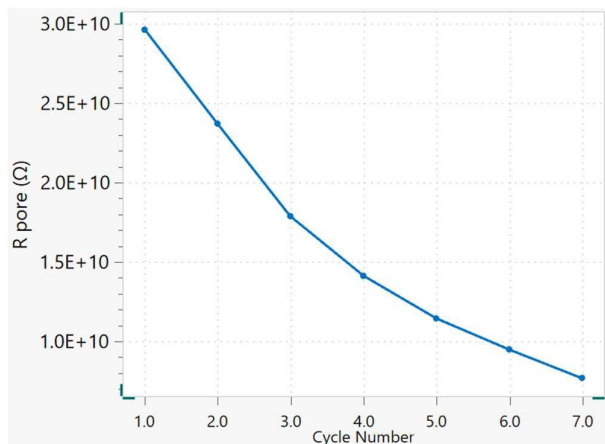


図6-分極ステップ（サイクル1）の前、および他のサイクル（サイクル2～7）で取られた細孔抵抗。

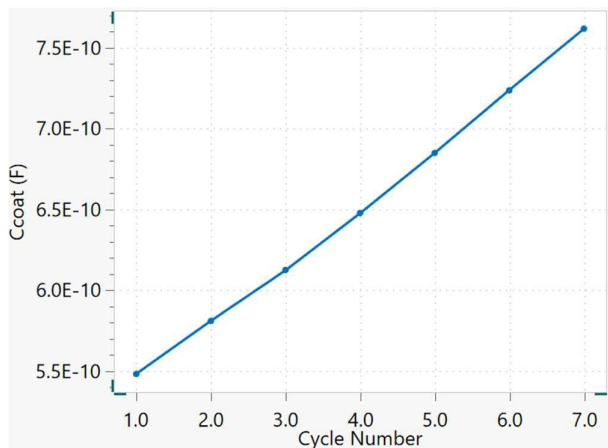


図7-分極ステップ（サイクル1）の前とその他のサイクル（サイクル2～7）でのコーティング静電容量。

ここで、間隙抵抗は各サイクル後に減少し、一方、被覆容量は増加することが分かります。これは、おそらく、実験中の被覆の吸水によるものです。

結論

このアプリケーションノートでは、メトロームオートラボPGSTAT M204およびフラットセルのISO17463規格への準拠を示しています。金属基板上のコーティングを電気化学インピーダンス分光法で分析し、続いてカソード分極、緩和時間および電気化学インピーダンス分光法でサイクルを形成しました。

電位対緩和時間のプロットおよびボード線図から、被覆の経年変化を監視し、その特性を評価することが可能です。

インピーダンス分光法データを適切な等価回路に適合させ、サイクル中の細孔抵抗およびコーティングキャパシタンスの値をモニターしました。

日付

2019年12月

AN-COR-018

詳細は

このアプリケーションノートおよび関連するNOVAソフトウェアの手順に関する追加情報は、以下より入手可能です

https://www.metrohm.com/ja_ip/products/electrochemistry.html