

腐食 ハート 3 - 分極抵抗の測定

前回の技術資料(アプリケーションノート)では、腐食速度の推定手順の概要を説明しました。この計算は、腐食反応が電荷移動制御下であり、反応メカニズムが既知であるという仮定の下で有効でした。しかし、現実には、腐食は複数の反応が起こった結果

であることが多く、反応メカニズムを事前に把握することは不可能です。このような場合、分極抵抗は、調査対象の金属の腐食に対する抵抗を測定するために使用することかてきます。

分極抵抗

電極は、その電位が開回路または腐食電位での値から強制的に離れると分極します。電極が分極すると

、電極表面での電気化学反応により電流が流れます。分極抵抗 R_p は式1で定義されます:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad 1$$

ここで、 ΔE (V)は腐食電位周辺での印加電位の変動、 Δi (A)は結果として生じる分極電流である。分極抵抗 R_p (Ω)は抵抗器のように振る舞い、腐食電位(OCP)における電流電位曲線の傾きの逆数を取ることによって計算することかてきます。電極の分極中

、電流の大きさは反応速度論と電極に向かう、または電極から離れる反応物の拡散によって制御されます。

ハトラー・ホルマーは、電流 i と過電圧 η を(式2)のように関係付けました。

$$i = i_{corr} \left(e^{2.303 \frac{\eta}{b_a}} - e^{2.303 \frac{\eta}{b_c}} \right) \quad 2$$

過電圧 η (V) = $E - E_{corr}$ は、印加電位 E と腐食電位 E_{corr} の差として定義されます。腐食電位 E_{corr} は、腐食金属の開回路電位です。腐食電流 i_{corr} とターフェル定数 b_a および b_c は実験データから測定でき

ます。小さな過電圧 η の場合、つまり腐食電位に近い電位の場合、上の方程式は次のようになります。

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \quad 3$$

あるいは、式を並へ替えた場合:

$$R_p = \frac{1}{2.303} \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad 4$$

ターフェル勾配がわかっている場合は、上記の式を使用して分極抵抗から腐食電流を計算できます。ターフェル勾配が不明な場合(たとえば、腐食メカニズムが不明な場合)、 R_p はさまざまな条件下で金属の

耐食性を比較するための定量的パラメータとして使用できます。 R_p が低い試験材料は高いものよりも腐食しやすくなります。

電気化学的手法による分極抵抗の測定

リニアスイープボルタメトリー (LSV)

図 1 に、海水に浸した鉄ネジに対して行った LSV 実験の結果を示します。 $E_{corr} = -0.319 \text{ V}$ での曲線の

傾きは、 $-10 \text{ mV vs. } E_{corr}$ および $+10 \text{ mV vs. } E_{corr}$ のデータに正接する線形回帰を行うことで計算できます。

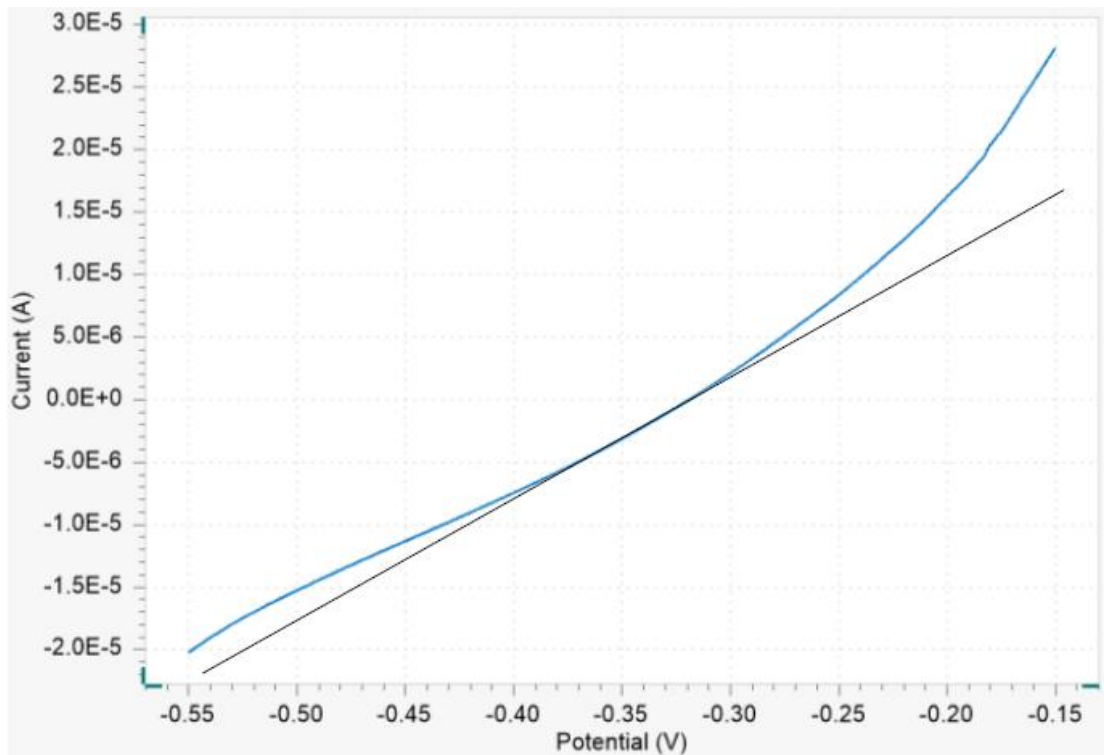


図 1. 海水中での鉄ネジの腐食のLSVデータ

回帰解析の結果を図 2 に示します。分極抵抗 R_p は傾きの逆数 (1/傾き) から計算され、9.489 k Ω であることがわかります。

Function description $y = 3.3767E-05 + 0.00010538x$
 Correlation coefficient 0.99891
 a 3.3767E-05
 b 0.00010538
 1/Slope 9489.3

図 2. 海水中での鉄ネジの腐食を計算した回帰直線式

電気化学インピーダンス分光法

分極抵抗は、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) で測定することもできます。ナイキストプロットが1つの半円を示す単純なシステムの場合、図3に示す等価回路を使用して R_p を推定できます。

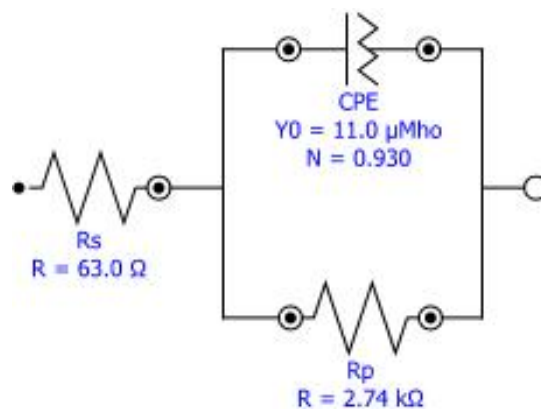


図3. ナイキストプロットに半円を当てはめるために用いられる等価回路

図4には、硫酸塩溶液中での鉄の腐食から得られたナイキストプロットが示されています。実線は、分

極抵抗 R_p を計算するために示した回路のフィットを表します。

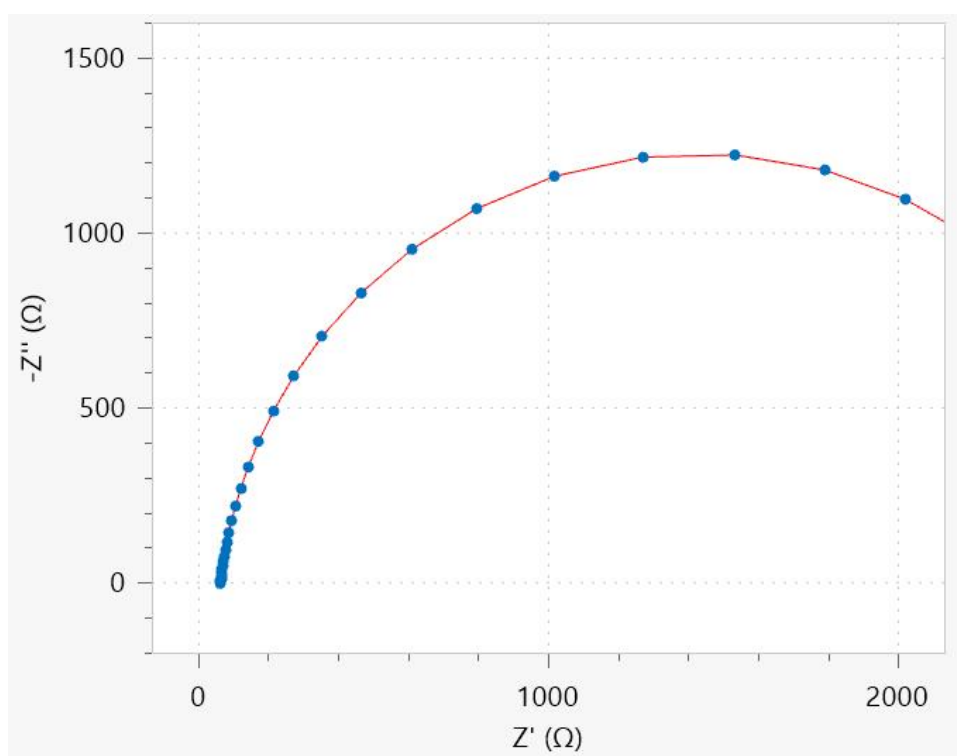


図4. EISを用いた海水中の鉄の腐食に対する R_p の推定

CONTACT

メトロームジャパン株式会
社

143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1

null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module.

The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.



Autolab PGSTAT302N

This high end, high current potentiostat/galvanostat, with a compliance voltage of 30 V and a bandwidth of 1 MHz, combined with our FRA32M module, is specially designed for electrochemical impedance spectroscopy.

The PGSTAT302N is the successor of the popular PGSTAT30. The maximum current is 2 A, the current range can be extended to 20 A with the BOOSTER20A, the current resolution is 30 fA at a current range of 10 nA.



1 l corrosion cell

The Autolab 1 l corrosion cell is suitable for corrosion measurements according to ASTM standards. The cell has a thermostatic jacket for temperature control and a series of openings for counter electrodes, pH sensor, thermometer, Luggin-Haber capillary and gas purging.

The 1 l corrosion cell has been designed to measure the corrosion properties samples with a diameter ranging from 14.7 mm to 16 mm and a thickness from 0.5 mm up to 4 mm. The exposed surface is 1 cm² and the seals are made out of natural rubber.



0.250 L Corrosion Cell

Complete cell for corrosion measurements, 250 mL.



Corrosion cell

The Autolab 400 ml corrosion cell is suitable for corrosion measurements. The cell has a thermostatic jacket for temperature control and a series of openings for counter electrodes, pH sensor, thermometer, Luggin-Haber capillary and gas purging.

The 400 ml corrosion cell has been designed to measure the corrosion properties of 14 mm diameter and 1 mm thick flat circular samples immersed in an electrolyte. The exposed surface area is 0.785 cm². The holder is made of Delrin with a Viton seal.



Flat Sample Platform

Complete Flat sample platform for large, flat samples.

Keywords: Corrosion cell, linear polarization, Tafel, corrosion rate, flat samples, salt spray