



Application Note AN-COR-003

分極抵抗の測定

ASTM G59およびその関連

各種金属および合金の腐食速度を異なる環境下で評価する手法として、ターフェル解析がアプリケーションノート [AN-COR-019](#) で取り上げられております。しかし、場合によっては反応機構が明確でなかったり、副反応やその他の電気化学現象の影響により、分極曲線から有意なターフェル傾斜を抽出できないことがあります。このような場合、ターフェル解析は実施不可能となります。

このような状況において、分極抵抗(R_p)は金属の耐食性を定量化する便利な手段を提供いたします。

R_p は迅速かつ容易に測定できるうえ、非破壊的手法としても評価されており、腐食解析における重要な指標として広く利用されております。

ASTM G59は、分極抵抗測定の実施方法を規定しておりますが、もともとは装置および試験セルが適切に応答していることを校正・確認する目的で開発された規格です。本アプリケーションノートでは、腐食研究における分極抵抗測定の方法論および実用的な応用について概要を説明いたします。

はじめに

電極は、その電位が開回路時の値、つまり腐食電位 (E_{corr}) から強制的に引き離されたときに分極したとみなされます。電極が分極すると、表面での電気化学反応により電流が流れます。分極曲線 (i vs E) は、

電極の電位を変化させたときの電流の変化を観測します。分極抵抗 (R_p) は、 $i = 0$ における分極の勾配として定義されます。

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{di} \right)_{i=0, \Delta E \rightarrow 0}$$

この式において、 ΔE は腐食電位付近の印加電位の変化 ($\Delta E = E - E_{corr}$) であり、 i は結果として生じる分極電流です。したがって、分極抵抗は腐食電位における分極曲線の傾きの逆数から計算できます。

分極過程における電流の大きさは、反応速度論と電極表面への拡散および電極表面からの拡散によって決定されます。バトラー・ボルマーの式は、電流と過電圧を関連付けています。

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

過電位 η (V) は、印加電位 E と腐食電位 E_{corr} の差として定義されます (つまり、 η (V) = $E - E_{corr}$)。

腐食電位 E_{corr} は、腐食する金属の開路電位 (OCP) 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。詳細については、[AN-COR-019](#) を参照してください。

過電位 η が小さい場合、つまり腐食電位に近い場合、前の式は次のように簡略化されます。

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

B はシュテルン・ギアリー定数 (Stern-Geary constant) として知られており、陽極および陰極の

ターフェル勾配と関連しています。

$$B = \left[\frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right]$$

ターフェル勾配が分かっている場合は、上記の式を使用して分極抵抗から腐食電流を計算することがで

き、これは次のように腐食速度と関連付けられます。

$$CR = 3.27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} E_w}{\rho}$$

ここで、 E_w は当量重量、 ρ は密度です。
ターフェル勾配が不明な場合(例えば、腐食メカニズムが不明な場合)でも、 R_p は様々な条件下での金属の耐食性を比較するための定量的なパラメータとして使用できます。 R_p が低いサンプルは、 R_p が高い

サンプルよりも腐食しやすくなります。
分極抵抗測定例は、ASTM G59 に記載されており、機器とセルが正しく設定されているかどうかを校正および検証する方法としても用いることができます。

サンプルと実験

a. ASTM G59: この実験では、サンプルを0.5 mol/L (1N) 硫酸水溶液に浸漬させ、対極には2本のステンレス鋼棒対極を用いました。参照電極には、メトローム社製のAg/AgCl 3 mol/L KCl参照電極を用い、セルはASTM準拠の容量1 Lのメトローム社製オートラボ腐食セルを用いました。

硫酸溶液は、溶存酸素を最小限に抑えるため、窒素ガスを1時間通気して脱気しました。実験開始前の窒素通気段階において、ディスクは合計55分間溶液に浸漬させました。実験中は、大気から溶液への酸素の拡散を防ぐため、溶液の上部に窒素ガスを供給していました。

実験結果と議論

ASTM G59

ASTM G59に記載され、ここで再現されている実験の手順は、最初にサンプルを電解液に5分間浸漬させた後、OCPを測定し、更に55分間浸漬させた後に再度測定するというものです。次に、55分間浸漬後に測定されたOCPから-30 mVの位置でLSV(リニアスイープボルタンメトリー)を開始し、OCPに対して+30 mVで終了します。ここで、スキャン速度は0.6 V/hrとしました。

挿入後 5 分で測定された OCP は -0.54 V、55 分後には -0.52 V でした。図 1 に、実験結果として得られた分極曲線と、-10 mV ~ +10 mV のデータに対する E_{corr} に対する線形回帰接線を示します。分極

回帰分析の結果、分極抵抗は、 $22 \Omega/\text{cm}^2$ となりました。この値はASTM規格で報告されている値よりもわずかに高くなっていますが、これはこの例では温度が 30°C に設定されていなかったことが原因と考えられます。

セルが付属するこのシステムは ASTM G59 に準拠しており、他の分極抵抗測定にも使用できます。

b. ターフェル分析: この実験では、ステンレス鋼サンプルを人工海水(3% NaCl)に浸漬させました。対電極として2本のステンレス鋼棒を用い、参照電極として、メトローム社製のAg/AgCl 3 mol/L KCl参照電極を用いました。セルはメトローム社製オートラボ腐食セル(250 mL)を用いました。

いずれの場合も、測定にはVIONICポテンショスタット/ガルバナスタットを用いました。操作とデータ処理は、INTELLOソフトウェアを用いて行いました。EISデータのフィッティングはNOVAソフトウェアを用いて行いました。

曲線は、分析に使用する範囲で線形である必要があります。したがって、使用する電位範囲は通常 $0.1 \times i_{ba}/c$ よりも小さくなります (通常は約 10 mV 以下)。正確な実験結果を得るには、測定された電流が腐食のみによるものであることを確認するように注意する必要があります。これは、抵抗降下の影響を最小限に抑える (iR 降下補正、電解質の導電率の向上、および/または電極サイズの縮小)、および容量性電流を最小限に抑える (非常に低いスキャン レート (約 0.1 mV/s) 階段状 LSV を使用) ことによって実現できます。

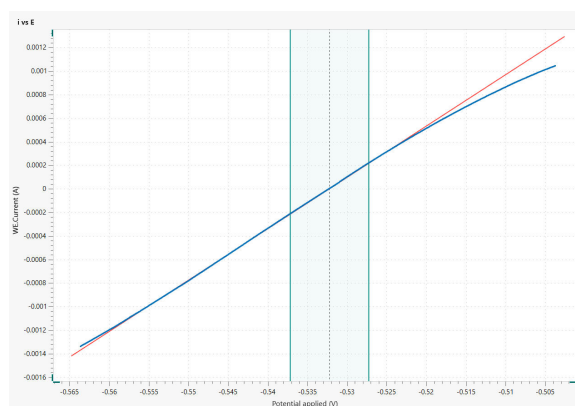


図 1. 0.5 mol/L 硫酸中のタイプ 430 ステンレス鋼サンプルの LSV スイープ (青) と接線 (赤)

ASTM G59では議論されていませんが、電気化学インピーダンス分光法(EIS)を用いて分極抵抗を計算し、適切な等価回路にフィッティングすることも可能です。図2は、先の実験で使用したステンレス鋼サンプルのナイキスト線図を示しています。

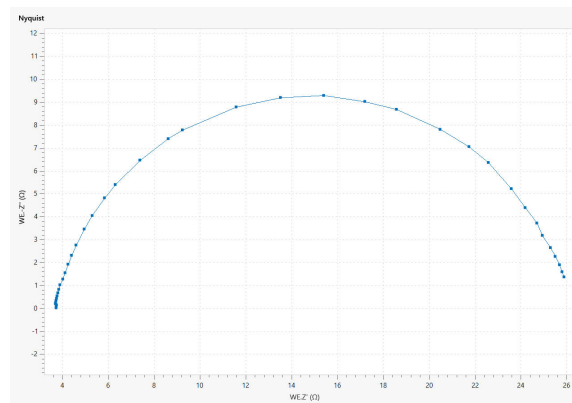


図 2. 0.5 mol/L 硫酸中のタイプ 430 ステンレス鋼サンプルの EIS (OCP で測定)

半円を単純な等価回路 (図 3 参照) に当てはめると、22.4 オーム/cm² という同等の値が得られます。

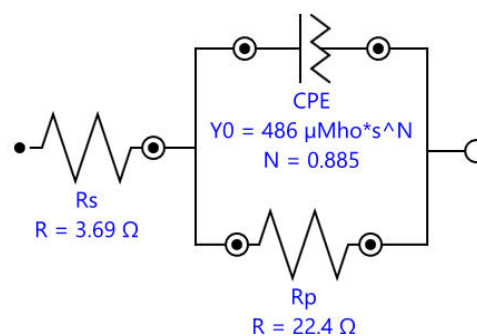


図 3. 図 2 のデータに適合させるために使用される等価回路

ターフェル分析と分極抵抗

上で説明したように、ターフェル法と分極抵抗分析を組み合わせ、2つの異なる方法から腐食速度を取得し、比較することができます。

この場合、OCP 測定が実行され、LSV 測定は OCP に対して -0.2 V で開始され、OCP に対して +0.2 V で終了しました。

ターフェル分析から得られた腐食速度は0.0013

mm/年と計算され、ターフェル勾配はそれぞれ173 mV/decと132 mV/decでした。これらの勾配を分極抵抗コマンドにコピーすると、腐食速度は0.0014 mm/年と計算されます。どちらの方法も非常に近い腐食速度を示すことから、腐食速度が正確であることが示唆されます。

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



VIONIC

VIONIC is our new-generation potentiostat/galvanostat that is powered by Autolab's new INTELLO software. VIONIC offers the most versatile combined specifications of any single instrument currently on the market. Compliance voltage: ± 50 V; Standard current ± 6 A; EIS frequency: up to 10 MHz; Sampling interval: down to 1 μ s; Also included in VIONIC's price are features that would usually carry an additional cost with most other instruments such as: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); Selectable Floating; Second Sense (S2); Analog Scan;



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