



Application Note AN-COR-019

INTELLOソフトウェアを用いた腐食速度の測定

Tafel analysis and more

ターフェル解析は、反応速度論を理解するために用いられる重要な電気化学的手法です。ターフェル勾配を研究することで、電極反応における反応速度を律速する要因が明らかになり、腐食や燃料電池の研究などの分野に役立ちます。この手法は、産業界がプロセスを最適化し、より高い効率を得るために材料や条件を調整することによってデバイスの性能を向上させるのに役立ちます。腐食に関しては、ターフェル解析により、様々な環境における各種金属の腐食速度とそのメカニズムに関する洞察を得ることができます。ターフェル勾配を調べることで、

研究者は分極抵抗と腐食速度だけでなく、腐食電流と腐食電位を測定することができ、材料が周囲環境とどのように相互作用するかを明らかにすることができます。構造物の寿命を延ばし、厳しい環境における金属部品の完全性を確保するために、この測定・解析は腐食を軽減させるための適切なコーティング剤、抑制剤、材料を選択する際に役立ちます。この技術資料(アプリケーションノート)では、人工海水中のアルミニウムを例にINTELLOソフトウェアを用いたターフェル解析について説明します。

実験

この研究のために、3電極腐食セル(250mL)を用いました。Ag/AgCl参照電極と2本のステンレスロッドを対極とし、試料ホルダーに取り付けたアルミニウム製ディスクを作用電極としました。電解液は人工海水(3.5% NaCl)を用いました。INTELLOソフト

ウェアのデフォルト設定(直線分極-ターフェル解析)を選択しました。最初に、開回路電位(OCP)の測定を行い、-30 mV vs OCPを印加した。20 mV vs OCPまでの直線掃引がプログラムされ、スキャン速度は50mV/sを使用しました。

測定結果・解析

直線分極実験の結果 (j vs E プロット) を図 1 に示します。デフォルトでは正規化された電流 (電流密度)

がプロットされていることに注意してください。

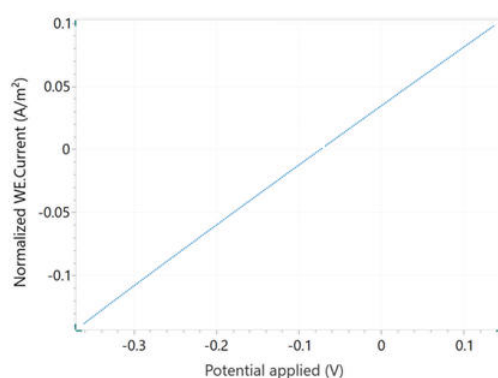


図 1. 人工海水中のアルミニウムの電流と電位のプロット

Log(i) vs E のターフェルプロットを図 2 に示します。

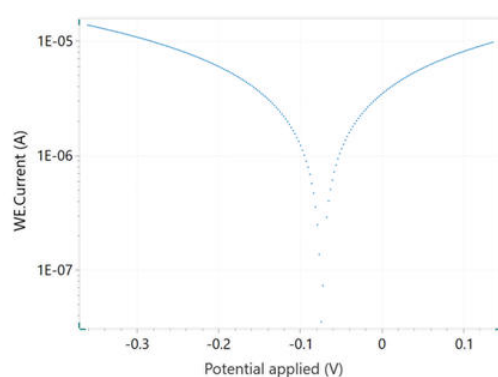


図 2. 図 1 に示す j vs E プロットに対応するターフェルプロット

ターフェル解析コマンドを選択すると、サンプルの密度、当量、表面積を指定することができます (図 3)。これらの変数がすでにわかっている場合は、実

験を開始する前にメイン パラメーター ウィンドウに追加することもできます。

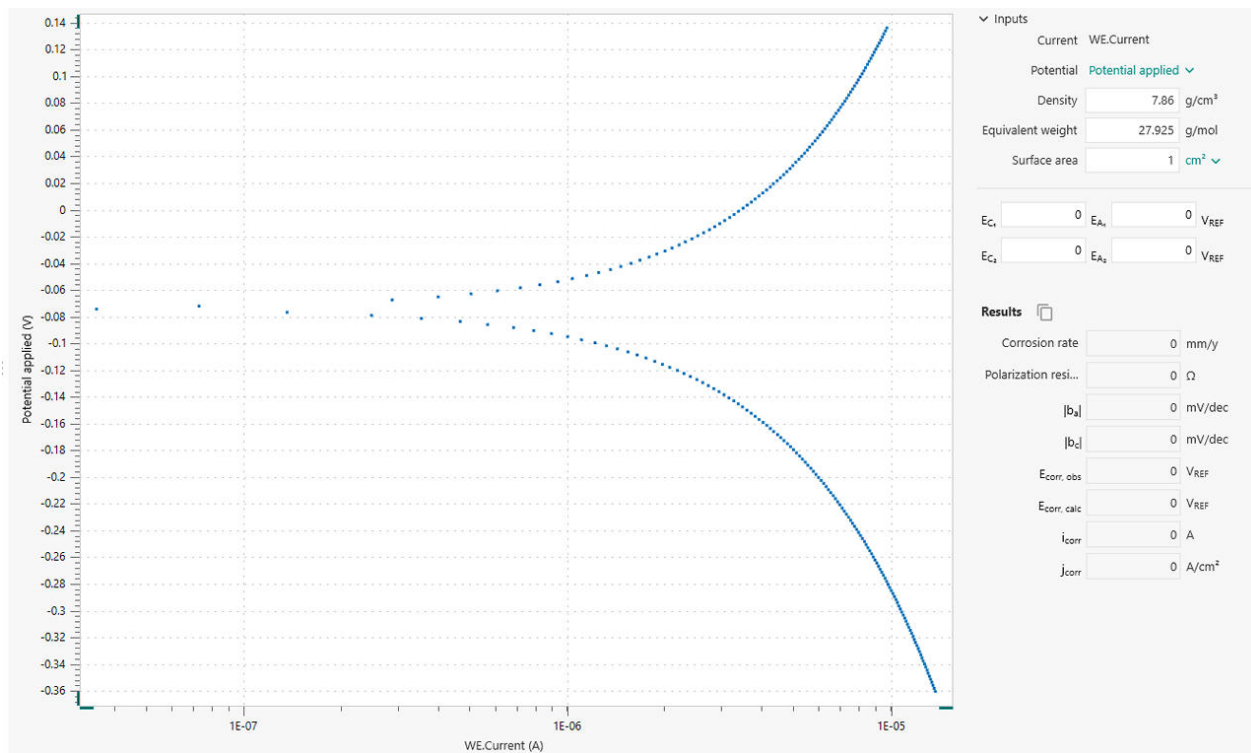


図 3. ターフェル分析ウィンドウ

腐食速度解析を実行するには、ターフェル プロットのアノード側とカソード側の線形領域を指定する必要があります。これは、アノード側とカソード側にそれぞれ 2 つずつ、計 4 つのマーカーを用いて行われます。このようなマーカーは、以下のターフェル方程式に従って、線形回帰直線を定義します。領域

を選択すると、線形回帰がプロットに表示されます。位置は、マーカーをプロット上の新しい位置にドラッグすることで再調整できます。腐食電位と腐食電流は、それぞれ 2 つの回帰直線の交点の X 座標と Y 座標に対応します (図 4)。



図 4. ターフェル解析ウィンドウ。水平マーカー間の影付き領域で識別される線形領域。緑色の斜線は線形回帰を示します。

腐食速度解析コマンドの結果を図5に示します。ターフェル解析では、腐食速度と分極抵抗をすばやく推定することができます。

Results	
Corrosion r...	0.024289 mm/y
Polarization...	28037 Ω
b _a	0.26199 mV/dec
b _c	0.31993 mV/dec
E _{corr, obs}	-0.070577 V _{REF}
E _{corr, calc}	-0.058915 V _{REF}
i _{corr}	2.2308E-06 A
j _{corr}	2.2308E-06 A/cm²

図 5. 腐食速度解析の結果

腐食速度 (R_M , mm/year) は、腐食電流 i_{corr} を用いて次の式で計算されます。

$$R_M = 3.17E - 9 \frac{M}{nF\rho A} i_{corr}$$

3.17E - 9: 変換係数 ($\text{cm s}^{-1} \rightarrow \text{mm year}^{-1}$)

M (g mol^{-1}): サンプル原子量

n : 反応中に交換される電子の数

ρ (g cm^{-3}): サンプル密度

F (96485 C mol^{-1}): ファラデー定数

A (cm^2): サンプル面積

M/n 比は、等価重量とも呼ばれます。

i_{corr} を計算するには、ここに示すように バトラー・ボルマーの式が用いられます。

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

i_{corr} : 腐食電流 (すなわち、腐食電位における電荷移動速度 E_{corr} のこと)

2.303: 常用対数 $\log_{10}$ と自然対数 $\ln$ の変換定数

η (V): 印加電位 E と腐食電位 E_{corr} の差として定義

されます。

b_a (V): アノード分岐のターフェル勾配

b_c (V): カソード分岐のターフェル勾配

大きなアノード過電圧の場合、

$$\left(\frac{\eta}{b_a} \gg 1 \right)$$

バトラー・ボルマーの式は、アノード反応のターフ

ェルの式に簡略化されます。

$$\eta = b_a \cdot \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right)$$

同様に、大きなカソード過電圧の場合、

$$\left(\frac{\eta}{b_c} \ll -1 \right)$$

カソード反応のターフェルの式は次のようになります。

$$\eta = -b_c \cdot \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right)$$

ターフェルの式は、電流と電位の対数の変化を直線で予測します。したがって、電流はターフェル プ

ロットとして知られる片対数プロットで示されることがよくあります。

ターフェル勾配解析の領域を選択するときは注意が必要です。ターフェル勾配の正確な推定は、直線状のターフェル領域 (図 3 の各マーカー ペア間の影付き領域) が少なくとも 10 年間の電流をカバーする場合にのみ可能です。

場合によっては、ターフェル勾配解析が不可能な場合があります。例えば、拡散制御下では、反応物質

はサンプル表面に到達するのが妨げられます(例えば、停滞した溶液中で)。その結果、アノード反応は起こらず、 $bc = \infty$ となります。

同様に、不動態化条件下では、サンプルの表面は保護層でコーティングされます。これによりカソード反応が起こらなくなり、 $ba = \infty$ となります。

結論

この技術資料(アプリケーションノート)では、人工海水中におけるアルミニウムディスクの直線分極実験の例を示しました。特に腐食電流、分極抵抗、腐食速度を取得するために、INTELLOソフトウェアを用いてターフェル解析を行いました。

VIONIC powered by INTELLOソフトウェアは、高いコンプライアンス電圧(最大50 V)や選択可能なフローティングモードなどのハードウェア機能を備え

た、腐食アプリケーションのための強力な組み合わせです。INTELLOソフトウェアは、ターフェル解析のための高速で直感的なインターフェースを提供し、より高いスループットサンプリングのためのバッチ分析も可能なオプションを備えています。

直線分極(ターフェル解析)ファイルは、こちらからダウンロードできます。

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;