電気化学インピーダンス法による塩酸を含む エタノール中での炭素鋼の腐食速度の推定

宮澤 正純*, 井上 博之**

* 三菱化学株式会社 水島事業所

** 大阪府立大学 大学院 工学研究科

Estimation of Corrosion Rate of Carbon Steel in Ethanol with Hydrochloric Acid by Electrochemical Impedance Method

Masazumi Miyazawa* and Hiroyuki Inoue**

* Mizushima Plant, Mitsubishi Chemical Corporation

** College of Engineering, Osaka Prefecture University

The charge transfer resistance R_{ct} and the electrode reaction impedance Z_0 of a carbon-steel electrode were measured in ethanol with 0.0064 to 0.13 mass% HCl and 2 mass% H_2O , in order to obtain basic data for applying on line corrosion-monitoring using electrochemical-impedance method in ethanol plants. The value of R_{ct} was estimated from the mass-loss of the carbon steel and the value of Z_0 was measured from the real-axis intersects of best-fitting curves to Nyquist plots. The ratio of Z_0 to R_{ct} was about 8 over the HCl contents examined in this study. The value of Z_0 could be approximated $0.5 \cdot (R_{0.1\text{ Hz}} - R_{1\text{ kHz}})$, under the conditions employed in this study; the value of $R_{1\text{ kHz}}$ and $R_{0.1\text{ Hz}}$ are the impedance measured by two-electrode method at 1 kHz and around 0.1 Hz, respectively. Thus, the corrosion rate i_{corr} of carbon steel under similar conditions examined in this study would be given from the $R_{1\text{ kHz}}$ and the $R_{0.1\text{ Hz}}$ measured in the field as follows.

$$i_{corr} = 2 \cdot 160 \text{ mV} / (R_{0.1\text{ Hz}} - R_{1\text{ kHz}}),$$

where 160 mV is an apparent Stern-Geary constant under the examined conditions.

Key words : ethanol, carbon-steel, electrochemical impedance method, corrosion monitoring, corrosion rate, charge transfer resistance

1. 緒 言

エタノールは有機化学製品の合成原料として広く使用されている。一般に、含水率 5% 以下のエタノール中では、鉄はほとんど腐食しない¹⁾。このため、エタノールを扱うプラントでは、装置の材料として炭素鋼が多用されている。しかし、微量の水分に加え、塩化物が不純物として含まれる場合には、その濃度がわずかに 0.001% (10 ppm) 程度であっても、エタノールは炭素鋼を激しく腐食させる^{2), 3)}。このためプロセス上、塩化物の混入が不可避なプラントでは、炭素鋼装置の腐食破損による機会損失を防ぐため、腐食モニタリングをおこなうことが望まれている。

現場で材料の全面腐食速度をモニタリングする手法としては、高感度電気抵抗法⁴⁾、電気化学インピーダンス (Electrochemical Impedance, EI) 法⁵⁾、電気化学ノイズ (Electrochemical Noise, EN) 法⁶⁾⁻⁹⁾ などがある。水溶液環境では、多くの条件下において、低周波数 (0.1 から 0.01 Hz 程度) での電極反応抵抗 Z_{LF} と腐食反応の電荷移動抵抗 R_{ct} が良い一致を示すことが知られている^{10), 11)}。この関係が成り立つ系では、EI 法あるいは EN 法を用いて電極の Z_{LF} を現場で測定すれば、式ならびにその定数 B

から電極と等価な材料の腐食電流密度 i_{corr} を推定できる。

$$i_{corr} = B / R_{ct} = B / Z_{LF} \quad (1)$$

なお、 R_{ct} が Z_{LF} に一致しない系であっても、必要な条件範囲において両者の比率が一定と見なせるならば、実用上は、見かけの Stern-Geary 定数 B' を介して、同じく測定した Z_{LF} から i_{corr} を推定できる。

$$i_{corr} = B (Z_{LF} / R_{ct}) / Z_{LF} = B' / Z_{LF} \quad (2)$$

本研究は、塩酸溶液が混入したエタノール中での炭素鋼の腐食速度を、高周波数と低周波数の 2 つの周波数のインピーダンス¹¹⁾ からモニタリングすることが可能か検討した。交流インピーダンスのナイキストプロットから得られた Z_{LF} と浸漬電極の質量減少から推定した R_{ct} とを比較することにより B' を求めた。また、得られたデータから、電極反応の等価回路を考察した。

2. 実 験

試料には、厚さ 2.0 mm の冷間圧延鋼板 (JIS G3141-SPCC) を用いた。この試料鋼板の化学組成は、C : 0.01, Mn : 0.16, S : 0.017, P : 0.012 mass% であった。試験液には、0.0064 ならびに 0.013, 0.064, 0.13 mass% の塩酸が添加されたエタノールを使用した。これらの試験液は、0.5 vol% の水を含むエタノール試薬 0.396 dm³ に、濃度が 0.1 ならびに 0.5, 1.0, 5.0 mass% の塩酸溶液を、それぞれ 0.004 dm³ ずつ添加して調製した。エタノールの比重は 0.7893 g/cm³ (20℃)¹²⁾ であるから、試験液中の含水量は 1.9 から 2.0 mass% となる。試験液は Ar ガスを吹き込んで脱気した後、素早く、密閉された試験槽に移し測定に

* 〒712-8054 倉敷市潮通 3-10 (3-10 Shio-dohri, Kurashiki, 712-8054 Japan)

** 〒599-8233 堺市学園町 1-1 (1-1 Gakuen-cho, Sakai, 599-8233 Japan)

Fig. 1 Placement of sample-electrodes for electrochemical impedance (EI) method. The electrodes were embedded in epoxy resin leaving the 60 mm² of exposed area. This configuration of electrode is usually used for a sensor for electrochemical noise (EN) method. In this study, the impedance between the WE1 and the WE2 was measured, and the center electrode was left as a dummy. Mass-loss measurement based on solution analysis was also conducted by using this sensor.

供した。試験液の液量は、いずれの測定でも 0.400 dm³ とした。測定中の試験液は、その温度を 20 ± 1℃ に制御するとともにマグネチックスターを用いて連続かく拌した。

交流インピーダンスの測定は 2 電極法でおこなった。試料電極には、Fig. 1 に示した電気化学ノイズ測定用の 3 電極型センサ（以下、単に「センサ」とする）を用い、外側の 2 電極（同図の WE1 と WE2）の間のインピーダンスを測定した。センサは、幅 30 mm の短冊状に切断された 3 枚の鋼板を、0.5 mm の等間隔でエポキシ樹脂中に埋め込んで作成した。樹脂が硬化した後、鋼板の断面方向に切断し、Fig. 1 の形状に加工した。露出した鋼板断面（試料電極面）は、エメリー紙で 600 番まで研磨仕上げした。各試料電極の表面積は 60 mm²、電極間の距離は 3.0 mm（電極の中心線を基準とすると 5.0 mm）となる。測定には、周波数応答解析装置（FRA）が内蔵されたポテンシostat（ソーラートン社製 1280B 型）を使用した。試料電極 WE1 と WE2 間に、10 kHz から 0.1 Hz 近傍までの周波数を持つ振幅 10 mV の正弦波の交流電圧を印加し、電解電流の周波数特性から電極間のインピーダンスを測定した。

腐食速度は、溶液条件ごとに、溶液分析と質量分析の 2 通りの方法で測定した。溶液分析では、Fig. 1 のセンサを試験液に 4 時間浸漬し、浸漬前後における試験液中の鉄イオン濃度の変化から、試料の腐食速度を測定した。溶液中の鉄イオン濃度の分析には、日本ジャーレルアッシュ社製の IRIS-AP 型 ICP 発光分光

析装置を用いた。質量分析では、センサの電極と同じ材料で表面積が 760 mm² の試料を試験液に 9 時間浸漬し、浸漬前後での質量変化から腐食速度を測定した。浸漬後における試料表面の腐食生成物は、アセトン中での洗浄で除去した。ワイヤブラシによるブラッシングなど機械的な除去は行わなかった。

3. 結果と考察

3.1 交流インピーダンス特性

Fig. 2 に、各塩酸濃度における交流インピーダンス線図を示す。周波数を 10 kHz から 1 ないし 0.1 Hz 程度まで変化させ、2 電極間のインピーダンスを測定した。EI 法を用いた腐食モニタリングでは、1 kHz 程度の高周波数ならびに 0.1 から 0.01 Hz 程度の低周波数域での 2 点の電極間インピーダンスから、腐食速度を推定する手法（2 周波数 EI 法）が多用されている¹¹⁾。この手法は、多くの水溶液環境において、1 kHz 前後のインピーダンスが、高周波数側でのインピーダンス軌跡の実数軸切片 R_s にほぼ一致し、0.1 から 0.01 Hz でのインピーダンスが、同じく低周波数側での切片 R_0 の近似値となることを利用している¹⁰⁾。Fig. 2 における最適近似曲線の高周波数側ならびに低周波数側での実数軸との交点 R_s , R_0 および中点 $Z_0 (= 0.5(R_0 - R_s))$ を Table 1 に示す。また、Fig. 2 に示した測定での 1 kHz ならびに下限の周波数（1.5 Hz から 0.1 Hz）でのインピーダンス（それぞれ $R_{1 \text{ kHz}}$, $R_{0.1 \text{ Hz}}$ とす

Fig. 2 Impedance diagrams for steel electrode under open-circuit conditions in ethanol solution containing of (a) 0.0064, (b) 0.013, (c) 0.064 and (d) 0.13 mass% of HCl. The fine lines through the data points show best-fitting curves to them. The dotted line indicate the semicircles whose diameter is equivalent to the impedance of the electrode process's Z_0 .

る)の R_s ならびに R_0 に対する偏差を同じく Table 1 に示した. いずれの塩酸濃度においても偏差は3%以下にとどまっている. これにより, 本実験の試験液と類似の環境では, 1 kHz ならびに 0.1 Hz 近傍の周波数の2電極間のインピーダンスである $R_{1\text{ kHz}}$ ならびに $R_{0.1\text{ Hz}}$ の中間値 Z_0 を, 電極反応のインピーダンスの代表値として取り扱うことが可能である.

$$Z_0 = 0.5(R_{0.1\text{ Hz}} - R_{1\text{ kHz}}) \quad (3)$$

3.2 腐食速度測定

Table 2 に試験液の溶液分析ならびに質量分析により試料の腐食速度を測定した結果を示す. 溶液分析では, 同じ条件で3回繰り返しておこない, その最大値ならびに最小値, 平均値を求めた. 浸漬後の試料の表面は, いずれの条件でも金属光沢を有していた. また, 孔食などの巨視的に不均一な溶解の痕跡も確認されなかった. したがって, 試験液の塩酸濃度にかかわらず, 試料の腐食形態は全面腐食であったと判断される. 溶液分析での平均の腐食速度と質量分析による測定値とを比較すると, いずれの塩酸濃度でも両者は良い一致を示している. 異なる方法での測定値に有意な差がないことから, 得られた腐食速度の信頼性は高いと考えられる. 以下では, 溶液分析での平均の腐食速度を各塩酸濃度での腐食速度とする.

3.3 電極反応インピーダンス Z_0 と質量減少量から推定した R_{ct} との比較

Table 3 に, Stern-Geary 式($i_{\text{corr}} = B/R_{ct}$)を用いて, 腐食電流密度 i_{corr} から R_{ct} を推定した結果を示す. なお各塩酸濃度における i_{corr} は, 溶液分析で測定した腐食速度の平均値 (Table 2) から, 腐食反応を Fe^{2+} の溶解と仮定し計算した. また Stern-Geary 定数 B は 20 mV とした. 推定した R_{ct} と Table 1 で示した Z_0 とを比較すると, いずれの塩酸濃度でも Z_0 の方が大きい値となっている (Table 4). ただし, 両者の比率 Z_0/R_{ct} は, 試験液の塩酸濃度が1桁以上異なるにもかかわらず, すべての溶液条件において, 8前後 (7.3~8.3) の一定の値となった. 室温付近での Stern-Geary 定数 B は, 一般に, 試料電極上での酸化還元反応の機構により 13 から 50 mV の範囲で変化する¹³⁾. 上記では B を 20 mV と仮定して計算したことから, R_{ct} の推定誤差は, 最大でも約2倍の範囲内にとどまる. つまり, 仮定した B が真値と異なっていたとしても, それだけで, Z_0 が R_{ct} に対して8倍も大きくなった (見かけの Stern-Geary 定数 B' が約 160

mV となる) 理由を説明することはできない.

Z_0 と R_{ct} の比が異常に大きくなった理由として, 試料の腐食速度が経時的に低下した可能性が考えられる. Fig. 2 の交流インピーダンス測定は, センサを試験液に浸漬後, 電極電位が安定するのを待って速やかに開始した. したがって, Table 1 の Z_0 は, 浸漬直後の値と見な

Table 1 (a) Real-axis intercepts of the best-fitting curves at the higher and the lower frequency for Nyquist plots shown in Fig. 2, R_s and R_0 , respectively. (b) Impedances at 1 kHz, $R_{1\text{ kHz}}$ and around 0.1 Hz $R_{0.1\text{ Hz}}$ in the figure, respectively, and their deviations from the R_s or R_0 . (c) The impedances of electrode process Z_0 that were calculated from the R_s and R_0 . (The diagrams in Fig. 2 were measured by two-electrode method, so that, Z_0 , or $0.5(R_0 - R_s)$ is equivalent to the impedance for individual electrode.)

HCl conc. / mass %	0.0064	0.013	0.064	0.13
(a) $R_s / \Omega \cdot \text{m}^2$	1.04	0.485	0.110	0.0701
(b) $R_{1\text{ kHz}} / \Omega \cdot \text{m}^2$	1.04	0.484	0.111	0.0703
(dev. from R_s)	0%	2%	0%	3%
(a) $R_0 / \Omega \cdot \text{m}^2$	1.35	0.674	0.221	0.160
(b) $R_{0.1\text{ Hz}} / \Omega \cdot \text{m}^2$	1.32 ^(b)	0.659 ^(a)	0.219 ^(c)	0.148 ^(a)
(dev. from R_0)	2%	2%	1%	0%
(c) $Z_0 = 0.5(R_0 - R_s) / \Omega \cdot \text{m}^2$	0.16	0.095	0.056	0.045

Impedances measured at (a) 1.0, (b) 1.59, and (c) 0.501 Hz

Table 2 Summary of the corrosion rate measurements by the solution and the gravimetric analysis. (For the solution analysis, the sensor shown in Fig. 1 was immersed for 4 hours and the change in iron-ion concentration was analyzed; the analysis was carried out for three-times in each condition. For the gravimetric analysis, the mass-loss of the samples for 9 hours' immersion was measured.)

HCl conc. / mass %			0.0064	0.013	0.064	0.13
Corrosion rate / $\text{mm} \cdot \text{year}^{-1}$	solution analysis	Max.	1.12	1.63	3.43	4.35
		Min.	0.98	2.05	3.24	4.24
		Ave.	1.06	1.81	3.36	4.31
	gravimetric analysis		0.80	1.46	3.12	4.05

Table 3 Summary of corrosion current i_{corr} as a function of HCl concentration and the charge transfer resistance R_{ct} estimated from the i_{corr} . (The i_{corr} was calculated from the average corrosion rate obtained from solution analysis, shown in Table 3, and the R_{ct} was estimated from the i_{corr} by following Stern-Geary equation with $B = 20\text{ mV}$)

HCl conc. / mass %	0.0064	0.013	0.064	0.13
Corrosion current, $i_{\text{corr}} / \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	0.92	1.56	2.89	3.72
Estimated $R_{ct} / \Omega \cdot \text{m}^2$	0.021	0.013	0.0069	0.0054

Table 4 Ratio of the impedance of electrode process Z_0 shown in Table 1, to the charge transfer resistance R_{ct} in Table 4.

HCl conc. / mass%	0.0064	0.013	0.064	0.13
Ratio of Z_0 to R_{ct}	7.6	7.3	8.1	8.3

せる。これに対し、Table 2 の腐食速度は、4 あるいは 9 時間の平均値である。腐食速度が経時的に低下したと仮定すると、実際の B は 20 mV であったとしても、見かけの係数 B' はより大きな値となる。この可能性の真偽を検証するため、浸漬後 9 時間の Z_0 の経時変化を、Table 1 ならびに 2 の実験と同じ条件下において測定した。1 時間ごとに、1 kHz と 0.1 kHz での電極インピーダンス $R_{1\text{kHz}}$ と $R_{0.1\text{Hz}}$ を順次、3 回連続して測定し、それぞれ式 (3) にしたがって Z_0 を求めた。3 回の測定における Z_0 の平均値ならびに最大値と最小値の範囲の経時変化を Fig. 3 に示す。塩酸濃度が最も低い、0.0064 mass% HCl 中では、経時的に Z_0 が低下する傾向が見られる。しかし、低下の割合は浸漬直後と比較し最大でも 30% に過ぎない。他の塩酸濃度でも、顕著な経時変化は見られない。Fig. 3 の測定における、9 時間全体での $R_{1\text{kHz}}$ ならびに $R_{0.1\text{Hz}}$ 、 Z_0 の平均値 ($\bar{R}_{1\text{kHz}}$, $\bar{R}_{0.1\text{Hz}}$, $\bar{Z}_0$) を計算した結果を Table 5 に示す。Table 1 との差はそれぞれ 10% 以内に過ぎない。以上より、8 倍もの Z_0 と R_{ct} の比は、腐食速度の経時変化に起因した見かけの誤差ではないと結論される。つまり、本実験系での等価回路は、二重層容量と R_{ct} の並列回路で示される単純な形式でなく、他の電荷移動抵抗が R_{ct} と直列回路を形成している複雑なものであると考えられる。次節では、本実験系での等価回路を検討し、 Z_0 と R_{ct} が大きく異なった理由を考察した。

3.4 腐食反応の機構ならびに等価回路の形式

塩酸水溶液中での鉄の腐食反応は、下記の機構にしたがって進行すると考えられている^{14), 15)}。

反応全体では、

となる。ここで、添え字“ads”は、電極面への吸着化学種であることを、“RDS”は律速段階の反応であることを意味する。式 (4) のような電荷移動をともなう吸着反応の等価回路は、一般に、吸着擬似容量 C_ϕ と擬似容量成分の形成に伴う電荷移動抵抗 R_ϕ の直列回路として表現される¹⁶⁾。律速段階である式 (5) の電荷移動抵抗を R_{ct} 、電極

Fig. 3 Time-record of Z_0 in 9 hours, which was measured under the same experimental conditions for the results shown in Fig. 2 and Table 3. The measurements were carried out three times every one hour consecutively.

Table 5 Mean values of impedances at 1 kHz and 0.1 Hz, $\bar{R}_{1\text{kHz}}$ and $\bar{R}_{0.1\text{Hz}}$, respectively, and $\bar{Z}_0 (= 0.5(\bar{R}_{0.1\text{Hz}} - \bar{R}_{1\text{kHz}}))$ in 9 hours.

HCl conc. / mass %	0.0064	0.013	0.064	0.13
$\bar{R}_{1\text{kHz}} / \Omega \cdot \text{m}^2$	0.974	0.486	0.113	0.0770
$\bar{R}_{0.1\text{Hz}} / \Omega \cdot \text{m}^2$	1.26	0.687	0.218	0.165
$\bar{Z}_0 = 0.5(\bar{R}_{0.1\text{Hz}} - \bar{R}_{1\text{kHz}}) / \Omega \cdot \text{m}^2$	0.143	0.101	0.0524	0.0441

間の溶液抵抗と電気二重層容量をそれぞれ R_s と C_{dl} とすると、式 (4) から (6) による腐食反応の等価回路は Fig. 4 となる¹⁶⁾。

溶液中の固体表面への化学種の吸着等温挙動は、一般に Freundlich 式に従う¹⁷⁾。

$$y = kc^{1/n} \quad (8)$$

Fig. 4 Equivalent circuit that represents an electrode reaction including an adsorption reaction accompanied by charge transfer.

R_s : solution resistance between the electrodes, C_{dl} : electrochemical double-layer capacitance, R_ϕ : charge-transfer resistance associated with formation of the C_ϕ , C_ϕ : adsorption pseudo capacitance, R_{ct} : charge-transfer resistance at the rate-determining step.

ここで、 c は溶液中の吸着化学種の濃度、 y はその固体表面での吸着量、 k と n は系によって決まる比例定数である。式(4)から(6)の反応によって式(7)の腐食反応が生じる場合、式(5)が律速過程であることから、反応の速度(すなわち腐食電流密度 i_{corr}) は、 $[\text{FeClOH}]_{\text{ads}}^-$ の吸着量に比例する。 $[\text{FeClOH}]_{\text{ads}}^-$ は、式(4)に示されたとおり、溶液中の塩化物イオンと鉄との酸化還元反応によって生成される。したがって、式(8)より、希薄な塩酸を含む水溶液中での鉄の i_{corr} は、塩酸濃度 c_{HCl} の $1/n$ 乗に比例する。

$$i_{\text{corr}} = k' c_{\text{HCl}}^{1/n} \quad (9)$$

本実験の溶媒は水ではなくエタノールである。しかし、脱気されておりかつ 2.0 mass% の塩酸水溶液を含むことから、塩酸水溶液中と同じく、上記の式(4)から(6)の機構で、鋼の腐食反応が進行している可能性がある。仮に、これらの機構に従って反応が進行しているとすると、本実験で測定された i_{corr} と c_{HCl} は、式(9)の関係を満たしていなければならない。Table 3 に示した i_{corr} を c_{HCl} の平方根に対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。図に示したとおり、各プロット点は、ほぼ原点をとる直線上に位置している。したがって、本実験で測定された i_{corr} と c_{HCl} は $n=2$ における式(9)の関係を満たしており、本系での鋼の腐食反応は塩酸水溶液と同様の機構で生じている可能性が高いと推察される。なお、式(8)の(すなわち式(9)の) n は、一般に、 $1 < n < 10$ となることが知られている¹⁸⁾。

前述したとおり、式(4)から(6)による腐食反応の等価回路は Fig. 4 となる。この等価回路が成立する場合、 R_ϕ と R_{ct} は直列であることから、電極反応のインピーダンス $Z_0 (= R_\phi + R_{\text{ct}})$ と R_{ct} との比は、腐食速度の大小にかかわらず一定の値となる。本実験の条件下では、Table 4 に示したとおり、塩酸濃度にかかわらず Z_0 と R_{ct} の比は約 8 となった。したがって R_ϕ と R_{ct} の比は 7 倍であったと推測される。

本測定で得られたインピーダンス軌跡は、Fig. 2 の各図に示したように、点線で示した Z_0 を半径とする半円とは一致せず、虚数側に大きく歪んでいる。このような偏平な半円のインピーダンス軌跡は、電極反応の等価回路が、時定数の近い CR 並列回路の直列あるいは並列結合で表現できる場合に現れる¹⁹⁾。本実験の系でも、Fig. 4 の等価回路 C_ϕ が C_{dl} に比較的近い値となったため、扁平な半円のインピーダンス軌跡になったと推測される。

3.5 EI 法を用いた腐食モニタリングへの展開

本実験で得られた結果を、試験液と類似の実機環境での腐食モニタリングに活用する観点から再整理する。本実験と同様の温度でかつ同程度の塩酸水溶液が混入した環境中においては、見かけの Stern-Geary の定数 B' を 160 mV (20 mV の 8 倍) とし、 Z_0 から i_{corr} を推定できる。

$$i_{\text{corr}} = B'/Z_0 = 160 \text{ mV}/Z_0 \quad (10)$$

実用的には、Table 2 の結果に基づく式(3)より、2 周波数での EI の測定結果から腐食電流密度をモニタリングできると考えられる。

$$i_{\text{corr}} = 2 \cdot 160 \text{ mV} / (R_{0.1 \text{ Hz}} - R_{1 \text{ kHz}}) \quad (11)$$

ただし、前節での反応機構に関する議論より、本実験の液温である 20℃ を大きく超える条件下では、あらかじめ

Fig. 5 Relation between the corrosion rates and the square root of the HCl concentrations shown in Table 4.

め B' の温度依存性を検討しておく必要があると推測される。

4. 結 論

微量の塩酸が混入したエタノール中での炭素鋼の実機腐食モニタリングに、電気化学インピーダンス (EI) 法を適用するための基礎データを得ることを目的として、約 2 mass% の水を含むエタノール中に 0.0064 から 0.13 mass% の HCl を添加した脱気された 20℃ の溶液中で、鋼電極の交流分極特性ならびに腐食速度を測定した。得られた結果を以下に示す。

(1) いずれの塩酸濃度の試験液においても、溶液抵抗成分を含まない電極反応抵抗 Z_0 は、試料の質量減少から Stern-Geary 定数 B を 20 mV と仮定し計算された電荷移動抵抗 R_{ct} の約 8 倍となった。

(2) 2 電極 EI 法により測定された 1 kHz ならびに 0.1 Hz 近傍の周波数での電極間インピーダンス $R_{1 \text{ kHz}}$ ならびに $R_{0.1 \text{ Hz}}$ は、いずれの塩酸濃度の試験液においても、ナイキストプロットの最適近似曲線と実数軸との切片から得られた R_s ならびに R_0 と、3% 以下の誤差範囲内で一致した。

(3) 腐食速度と塩酸濃度との関係から、本実験の試験液中での鋼の腐食反応は、塩酸水溶液中での鉄の腐食反応と同じ機構で進行している可能性が高いと考えられる。塩酸水溶液中での鉄電極の等価回路では、吸着擬似容量成分の形成に伴う電荷移動抵抗 R_ϕ と電荷移動抵抗 R_{ct} は直列回路を形成している。本実験の系でも同様な等価回路が構成されており、かつ R_ϕ が R_{ct} の 7 倍であったため、 $Z_0 (= R_\phi + R_{\text{ct}})$ と R_{ct} の比が約 8 になったと推測される。

(4) 以上の結果より、本実験の試験液と同様の環境中での鋼電極の腐食電流密度 i_{corr} は、不純物として含まれている塩酸の濃度にかかわらず、見かけの Stern-Geary 定数 $B' = 160 \text{ mV}$ を介して、次式により与えられると

$$i_{\text{corr}} = 2 \cdot B' / (R_{0.1 \text{ Hz}} - R_{1 \text{ kHz}})$$

参 考 文 献

- 1) S. Toshima, T. Tsuru, S. Haruyama, Y. Nakagawa and Y. Hirose, *J. Japan Inst. Metals*, **54**, 1018 (1990).
- 2) K. Hosoya and K. Sugimoto, *J. Japan Inst. Metals*, **59**, 646

- (1995).
- 3) K. Hosoya, *Fushoku Boshoku Bumon Iinkai Reikai Shiryo* (Nippon Zairyo Gakkai), **243**, 19 (2005).
 - 4) H. Iwawaki, *Fushoku Boshoku Bumon Iinkai Reikai Shiryo* (Nippon Zairyo Gakkai), **245**, 1 (2003).
 - 5) A. Nishikata, *Electrochemistry*, **62**, 582 (1994).
 - 6) A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci and F. Huet, *Corrosion*, **57**, 35 (2001).
 - 7) D. E. Eden, "Uhlig's Corrosion Hand book, 2nd. ed", Ed. by R. W. Revie, p.1227, John Wiley & Sons, Inc. (2000).
 - 8) H. J. DeBruyn, K. Lawson and E. E. Heaver : "On-Line Monitoring Using Electrochemical Noise Measurement in CO-CO₂-H₂O Systems", ASTM STP-1277, Ed. By J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, and J. L. Dawson, p.214, ASTM (1996).
 - 9) H. Inoue, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 444 (2003).
 - 10) S. Haruyama, T. Tsuru and M. Anan, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **27**, 449 (1978).
 - 11) T. Tsuru, S. Haruyama, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **27**, 573 (1978).
 - 12) "Rikagaku-jiten, 4th. ed.", Ed. By R.Kubo, S.Hasekura, H. Iguchi, H. Ezawa, p.127, Iwanami-shoten (1987).
 - 13) R. Cottis and S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise", p.48, NACE international (1999).
 - 14) R. J. Chin and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1457 (1972).
 - 15) J. O'M Bockris and S. U. M. Khan, "Surface Electrochemistry", p.763, Plenum Press N. Y. (1993).
 - 16) S. R. Taylor and E. Gileadi, *Corrosion*, **51**, 664 (1995).
 - 17) G. M. Barrow, "Physical Chemistry" 6th. ed., p.353, McGraw-Hill (1996).
 - 18) T. Keii, "Kyuuchaku (adsorption)", *Kyoritu-Zensyo* vol. 157, p.29, Kyoritu-shuppan (1965).
 - 19) S. Haruyama, "hyoumengijyutusha-no-tameno-denkikagaku" 2nd. ed., p.296, Maruzen (2005).

(Manuscript received November 5, 2005;
in final form April 20, 2006)

要 旨

本研究は、エタノールプラントの腐食モニタリングに、交流インピーダンス法の適用を検討するため、その基礎データを得るために行った。試験は、2 mass%の水分を含むエタノールに 0.0064 から 0.13 mass%の HCl を加えた溶液を用い、炭素鋼製の電極における電荷移動抵抗 (R_{ct}) と電極反応のインピーダンス (Z_0) を測定した。 R_{ct} は炭素鋼の質量減少量ならびにナイキストプロットの最適近似曲線の実数軸との交点から求められる Z_0 から推算した。HCl を含む本試験では、 Z_0 は R_{ct} に対して約 8 倍であった。今回の試験から Z_0 は、 $0.5 \cdot (R_{0.1 \text{ Hz}} - R_{1 \text{ kHz}})$ により求められることが確認できた。本研究で用いられた試験環境では、炭素鋼の腐食速度 (i_{corr}) は現地で測定された $R_{1 \text{ kHz}}$ と $R_{0.1 \text{ Hz}}$ から次のように与えられる。

$$i_{\text{corr}} = 2 \cdot 160 \text{ mV} / (R_{0.1 \text{ Hz}} - R_{1 \text{ kHz}})$$

本試験環境での見かけの Stern-Geary 定数は 160 mV となった。

キーワード エタノール, 炭素鋼, 交流インピーダンス法, 腐食モニタリング, 腐食速度, 電荷移動抵抗