「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol. 57, No. 11, pp. 1108-1113, Nov. 2008
論　　文

濃厚臭化リチウム水溶液中での炭素鋼の耐すきま腐食性に及ぼす酸化アルミニウムの影響†

野中　　篤*　山中秀文*　野中英正**

The Effect of Aluminium Oxide on Crevice Corrosion Resistance of Carbon Steel in Concentrated Lithium Bromide Solutions

by

Atsushi NONAKA*, Hidefumi YAMANAKA* and Hidemasa NONAKA**

In order to evaluate the effect of aluminium oxide on crevice corrosion resistance of carbon steel which is used as a regenerator vessel material in the absorption refrigeration cycle, immersion tests and electrochemical measurements of carbon steel in concentrated lithium bromide solutions were carried out. As a result, when there was mill scale on surface of carbon steel and there existed magnetite as impurity in concentrated lithium bromide solution, it was found that addition of aluminium oxide to the solution was very effective to protect crevice corrosion. It was inferred that aluminium oxide dissolved partially in concentrated lithium bromide solution at high temperature, and deposited into the surface oxide film of carbon steel. Therefore, cathodic reaction on the surface of carbon steel was restrained and the potential of carbon steel became less noble than repassivation potential of crevice corrosion.

Key words : Carbon steel, Aluminium oxide, Magnetite, Mill scale, Corrosion inhibitor, Crevice corrosion, Lithium bromide

1　緒　　言

オゾン層破壊，温暖化等の地球環境問題，夏期の電力ピーク需要の抑制問題等から，近年，作動媒体としてフロン類を使用しない吸収式冷凍機が見直されている．吸収式冷凍機では真空下で，腐食性のある濃厚な臭化リチウム水溶液（58mass% ～ 62mass%）が吸収液として使用されている．

これまで吸収式冷凍機における濃厚な臭化リチウム水溶液の腐食性の検討および，臭化リチウム水溶液中で用いられる各種腐食抑制剤（インヒビター）の防食効果の検討は，一般に臭化リチウム水溶液中にて各種の金属材料を浸漬した状態で行われてきた.[1)~7)]

しかしながら，従来より実験室レベルで用いられている試験法での結果と，実機での結果とでは，著者らの経験から必ずしも一致しない場合があることがわかってきた．この原因の一つとして，著者らは，実験室試験では試験面を研磨した試験片を用いていること，および溶液中の不純物の影響を考慮していないことであると考え，実機を想定して黒皮（圧延加工処理の際に鋼表面に形成される鉄酸化皮膜のこと）付きの試験片を用い，さらに溶液中の不純物として鋼の腐食生成物であるマグネタイトの影響を評価した.[8)]その結果，黒皮面および不純物粒子として溶液中に存在するマグネタイトの影響により炭素鋼の自然浸漬電位は研磨部の腐食すきま再不動態化電位よりも貴化し黒皮表面上に部分的に存在する研磨部においてすきま腐食の発生確率が増大することを明らかにした．また，この対策として亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加することが有効であることを明らかにした．今回は，還元剤以外に，このような黒皮およびマグネタイトが存在する条件であっても防食を可能とする新規インヒビターとして酸化アルミニウムの影響を検討した．

2　実　験　方　法

2・1　オートクレーブによるすきま腐食浸漬試験

実験に使用した装置を Fig. 1 に示す．試験容器として内容積が約 700ml であり内面をテフロンコーティングしたチタン製のオートクレーブを用いた．この中に 0.08mass% LiOH（アルカリ度 0.1N）+ 0.03mass%Li_2MoO_4 を添加し，さらに不純物として 0.57mass%Fe_3O_4 を添加した 500ml の 61mass%LiBr 水溶液を投入し，試験片を浸漬して密閉した．なお，Fe_3O_4 としてキシダ化学社製の化学用 (Chemical Pure) 試薬四三酸化鉄 (Fe (Ⅲ)/Fe (Ⅱ) = 2.5,

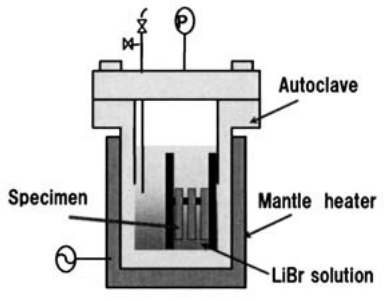


Fig. 1　Schematic diagram of the autoclave to test in immersed condition.

†　原稿受理　平成 20 年 3 月 10 日　Received Mar. 10, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan
*　大阪ガス㈱エネルギー技術研究所　〒554-0051　大阪市此花区酉島，Energy Tech. Lab., Osaka Gas Co. Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554-0051
**　正 会 員　大阪ガス㈱エネルギー技術研究所　〒554-0051　大阪市此花区酉島，Energy Tech. Lab., Osaka Gas Co. Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554-0051

平均粒径約 30μm．以下，マグネタイトと呼ぶ）を用いた．また，腐食抑制効果を高めるために還元剤である亜硫酸ナトリウム（試薬特級），さらに新規インヒビターとして酸化アルミニウム（試薬特級．以下，アルミナと呼ぶ），アルミン酸リチウム（試薬特級），水酸化アルミニウム（試薬特級）を用いた．

すきま腐食試験用供試材として穿孔（つり下げ用）した平板 ($50^w \times 80^l \times 5^t$mm) 試験片を用いた．試験片としては，上端部（幅 8mm）のみ #800 まで湿式研磨した黒皮付き炭素鋼（Fig. 2 参照．以下，黒皮付き鋼と呼ぶ）を一条件につき 2 ～ 3 枚用い，全部を 1 本のテフロン製丸棒につり下げた．平板の端面はシリコン樹脂でコーティングした．なお各平板が接触しないように各平板間にスペーサーとして短いテフロン管（外径 8mmϕ，長さ 5mm，肉厚 2mm）を挿入した．

このようにして，平板にすきま部（Fig. 2 における平板研磨部とテフロン管との接触部分）を形成した．用いた炭素鋼製試験片の化学組成は C : 0.11，Si : 0.05，Mn : 0.31，P : 0.018，S : 0.009 (mass%) であった．Hwang ら[9] は黒皮の主成分が Fe_3O_4 であることを報告しているが，本実験で用いた黒皮付き鋼についても X 線回折（XRD）による結晶構造解析を行い黒皮部が主に Fe_3O_4 であることを確認した．また，SEM-EDX を用いた形状拡大観察により黒皮の厚みを測定し約 3 ～ 5μm であることを確認した．[8]

これらの試験片について試験面はアセトン中で超音波洗浄した．また試験片は全浸漬状態とした．オートクレーブを密閉状態にし，オートクレーブの気相部を真空ポンプで真空に引いた後，99.999%Ar ガスを封入し溶液温度が 157℃（2 重効用機での高温再生器温度に相当）となるまで加熱した．試験は溶液温度が 157℃に達してから 720 時間行った．試験後，各試験片のすきま部（Fig. 4 参照）の腐食深さを光学顕微鏡（オリンパス社製 VANEX）による焦点深度法にて測定した．

2・2　電気化学試験

電気化学試験に用いた試験装置を Fig. 3 に示す．試験容器として **2・1** 節と同様のオートクレーブを用いた．この中に 0.08mass% (0.1N) LiOH + 0.03mass%Li_2MoO_4 + 0.57mass%Fe_3O_4 を添加した 500ml の 61mass%LiBr 水溶液を投入し，試験極，対極，照合電極を設置し密閉した．

試験極として，試験面以外をシリコン樹脂でコーティングした試験面の大きさ $15^w \times 15^l \times 2^t$mm の炭素鋼 SS400

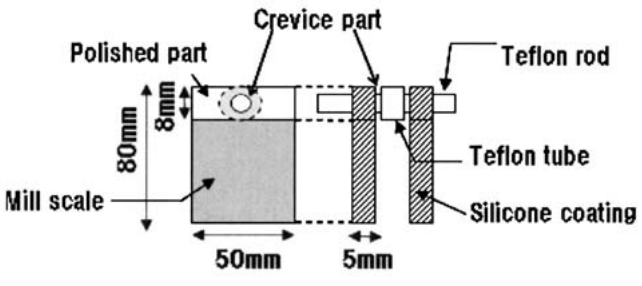


Fig. 2　Carbon steel with mill scale.

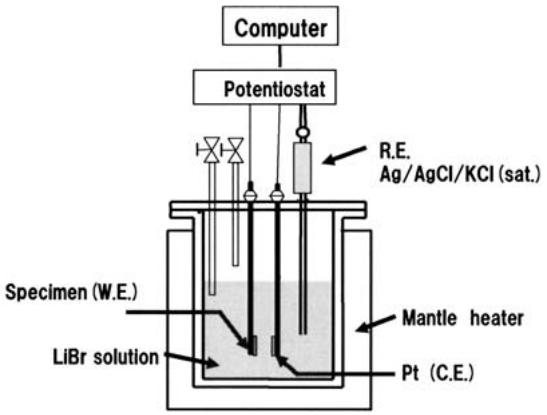


Fig. 3　Schematic diagram of the cell to examine electrochemical behavior of the specimen.

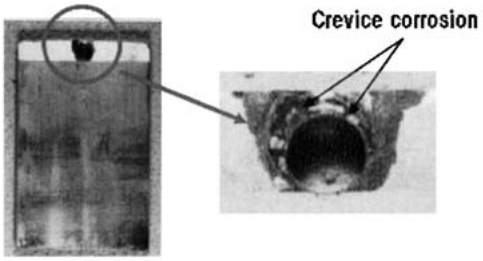


Fig. 4　Photograph of the carbon steel after 720 hours immersion test in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH and 0.03mass% Li_2MoO_4 with 0.57mass% Fe_3O_4.

(以下，研磨鋼と呼ぶ）および $30^w \times 30^l \times 2^t$mm の黒皮鋼（研磨部なし）を用いた．またコーティング処理を施さない $30^w \times 40^l \times 1^t$mm の白金板も用いた．研磨鋼については，試験面を #800 まで湿式研磨しアセトン中で超音波洗浄した．また，対極には大きさ $30^w \times 40^l \times 1^t$mm の白金板を，照合電極には Ag/AgCl/KCl（飽和）の圧力平衡型外部照合電極（20℃，東伸工業社製 UH 型）を用いた．以下，電位は全て Ag/AgCl/KCl（飽和）基準で示す．照合電極のルギン毛管として，内径 2mmϕ のテフロン管の中に臭化リチウム水溶液を含浸させたテフロン製の組み紐を挿入したものを用いた．

溶液温度は **2・1** 節と同様に 157℃，オートクレーブの空間部は 99.999%Ar で満たした．なお，試験開始前に 300ml/min の 99.999%Ar ガスで溶液の脱気を 30 分間行った．

2・2・1　自然浸漬電位の測定　試験極を種々の条件の水溶液中で 24 時間自然浸漬し，その間の電位を測定した．

2・2・2　分極曲線の測定　試験極を種々の条件の水溶液中で 24 時間自然浸漬した後，20mV/min の電位走査速度で試験極を自然浸漬電位からカソード側またはアノード側に分極した．

2・3　皮膜の表面分析

アルミナを添加した溶液にて **2・1** 節での浸漬試験を実施した後の研磨部の酸化皮膜について，電子線マイクロアナライザー（以下，EPMA と呼ぶ），X 線光電子分光法（以下，XPS と呼ぶ），X 線回折，電子線回折，反

射電子線エネルギー損失分光法（以下，反射 EELS と呼ぶ）による分析を行い，Al の化学状態を分析した．

3　実験結果および考察

3・1　オートクレーブによるすきま腐食浸漬試験結果

試験片として黒皮付き鋼を用い，マグネタイト 0.57 mass%（腐食トラブルが発生した機器での量に相当）を添加した溶液について，アルミナ添加量（0, 0.06, 0.6 mass%）による各試験面（試験片各 5 枚で試験面としては 10 面）の局部腐食深さの最大値を測定した．なお，アルミナの溶解量については試験温度である 157℃では確認していないが，80℃にて酸分解－ICP 発光分光分析法（80℃が測定限界温度）を用いて測定したところ，5ppm（0.6mass% 添加時），3ppm（0.06mass% 添加時）と微量ではあるが溶解していることを確認した．

Fig. 4 に 720 時間経過後のすきま腐食発生部位の写真を示す．また，比較としてアルミン酸リチウム，水酸化アルミニウムをアルミニウム換算でアルミナ 0.06mass% 相当量を添加した場合についても同様の試験を行った．結果を Fig. 5 に示した．

黒皮付き鋼でマグネタイトが添加されているものでは，100μm 以上の局部腐食が 3/10 の確率で発生した.[8]これらの局部腐食は試験面とテフロン管とのすきま部（研磨部）のみで発生し，自由表面では発生していない（Fig. 4 参照)[8]ため，すきま腐食と考えられる．

一方，アルミナが添加されているものでは，50μm 以上のすきま腐食は発生しなかった．このことから，アルミナの添加により黒皮付き鋼にてマグネタイトが存在する条件下でのすきま腐食の発生確率を抑制する効果が得られることが明らかとなった．なお，試験前後の重量減少測定結果から求めた腐食速度は 0.004 ～ 0.007mm/y であり，不動態化剤である Li_2MoO_4 の作用で全面腐食はほとんど問題にならないことを確認した.[8]

また，アルミン酸リチウムや水酸化アルミニウムをアルミニウム換算でアルミナ 0.06mass% 相当量を添加した場合でも，アルミナほどではないもののすきま腐食の発生を抑制する効果が得られた．このことから，アルミナだけでなく上記のアルミニウム化合物を添加することによってもすきま腐食の発生確率を抑制する効果が得られることがわかった．

3・2　自然浸漬電位，腐食すきま再不動態化電位の測定結果

試験片として黒皮鋼を用いて，アルミナ 0.6mass% または亜硫酸ナトリウム 0.03mass% を添加してマグネタイト存在時の自然浸漬電位を測定した．浸漬後 24 時間の電位の経時変化を無添加の場合と比較して Fig. 6 に示す．以前に，試験片として研磨鋼を用いてマグネタイト存在下の腐食すきま再不動態化電位を測定したところ，その値は–510mV であった[8]（腐食すきま再不動態化電位の測定法については前報[8]参照）．したがって，炭素鋼の電位は亜硫酸ナトリウム 0.03mass% 添加した場合でも再不動態化電位よりも卑な電位となるが，アルミナ 0.6mass% を添加した場合はさらに卑な電位に維持することが可能であり，すきま腐食の発生確率をより低減させることが可能であることが明らかとなった．

3・3　分極曲線の測定結果

試験極として研磨鋼，黒皮鋼を用いて，マグネタイト存在下のアルミナ 0.6mass% 添加有無によるカソード分極曲線を測定した．研磨鋼での測定結果を Fig. 7 に，黒皮鋼での測定結果を Fig. 8 に示す．研磨鋼，黒皮鋼ともにアルミナを添加するとカソード電流が減少していることがわかる．さらに白金板での測定も実施したが，同様の結果であった (Fig. 9)．ここでカソード反応として考えられるものは，①マグネタイトまたは黒皮中の Fe (Ⅲ) の還元反応，②水素発生反応，③インヒビター中の Mo (Ⅵ)の還元反応の 3 つであるが，Fig. 7 ～ 9 の結果からはすべての電位域にわたってカソード電流が抑制されていることがわかる（詳細は **3・4** 節で後述）．

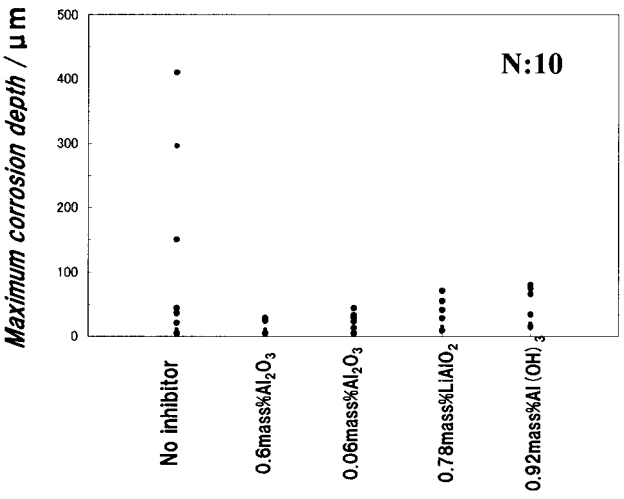


Fig. 5　Effect of corrosion inhibitors on the maximum corrosion depth of carbon steel with mill scale in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N)LiOH and 0.03mass% Li_2MoO_4 with 0.57mass% Fe_3O_4 (720h, 157℃).

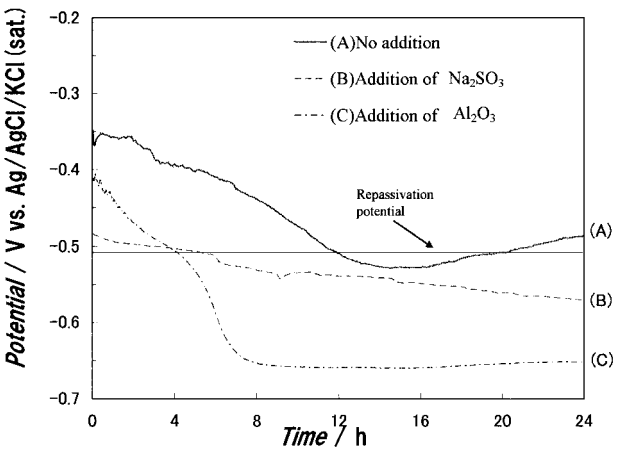


Fig. 6　Potential changes of carbon steel covered with mill scale in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH and 0.03mass% Li_2MoO_4 with 0.57mass% Fe_3O_4 (157℃).

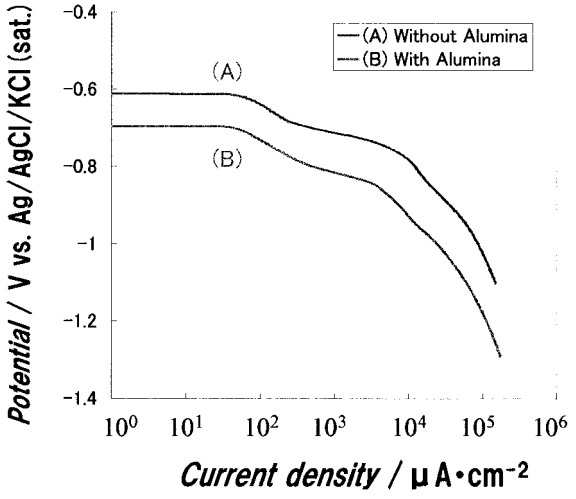


Fig. 7　Cathodic polarization curves of polished carbon steel in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH, 0.03mass% Li_2MoO_4, and 0.57mass% Fe_3O_4 with or without 0.6mass% Al_2O_3 (157℃, 20mV・min^{-1}).

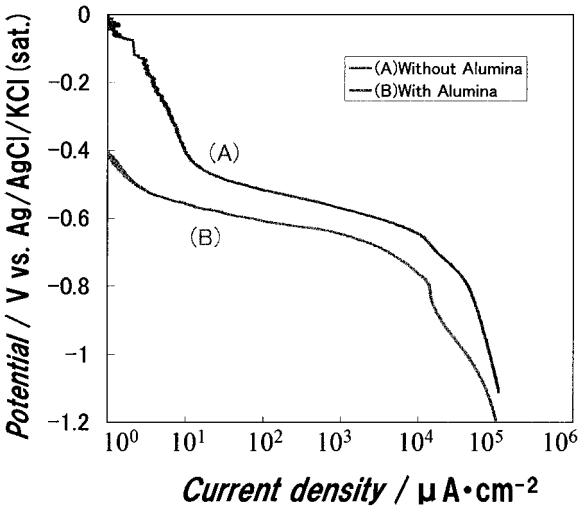


Fig. 9　Cathodic polarization curves of platinum plate in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH, 0.03mass% Li_2MoO_4, and 0.57mass% Fe_3O_4 with or without 0.6mass% Al_2O_3 (157℃, 20mV・min^{-1}).

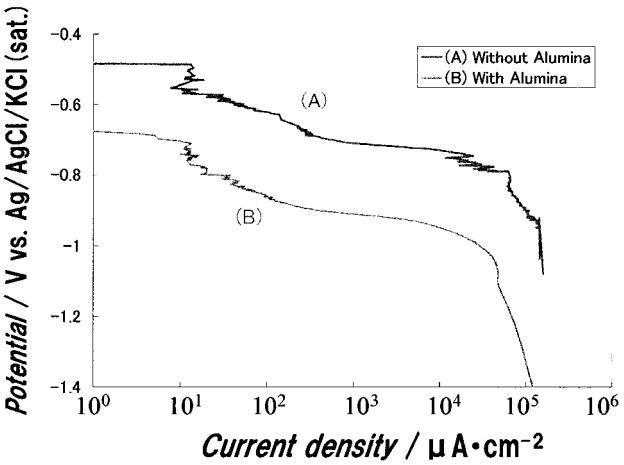


Fig. 8　Cathodic polarization curves of carbon steel covered with mill scale in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH, 0.03mass% Li_2MoO_4, and 0.57mass% Fe_3O_4 with or without 0.6mass% Al_2O_3 (157℃, 20mV・min^{-1}).

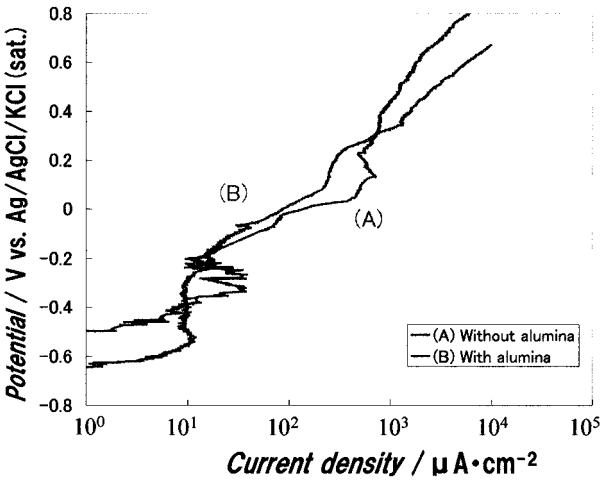


Fig. 10　Anodic polarization curves of carbon steel covered with mill scale in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH, 0.03mass% Li_2MoO_4, and 0.57mass% Fe_3O_4 with or without 0.6mass% Al_2O_3 (157℃, 20mV・min^{-1}).

次に，試験極として黒皮鋼を用いて，マグネタイト存在下のアルミナ 0.6mass% 添加有無によるアノード分極曲線を測定した．測定結果を Fig. 10 に示す．アルミナ添加によりアノード反応が活性化されることはなく，自然浸漬電位の低下に関してはアノード反応の寄与はあまり見られないことがわかった．

以上のことから，アルミナ添加によるすきま腐食抑制効果は，アルミナが試験片表面に作用し主にカソード反応を抑制させることによるものと考えられる．

3・4　浸漬試験片の表面分析

3・3 節の結果を確認するため，**3・1** 節の浸漬試験にてアルミナ 0.6mass% を添加した試験片（黒皮付き鋼）について試験後の表面分析を行った．Fig. 7, 8 より研磨鋼，黒皮鋼のどちらにおいてもカソード反応が抑制されていることから，分析を実施するに際しては分析結果の解析が比較的容易な研磨面について実施した．

まず，EPMA（日本電子製　JXA8500-F）を用いて定性・半定量分析を行った．結果を Table 1 に示す．Fe, Mo に加えて Al も 2mass% 程度ではあるが検出された．このことから，Al_2O_3 が一旦濃厚臭化リチウム水溶液中に溶解し，試験片表面に再析出しているかまたは，添加した Al_2O_3 が試験片表面にそのまま沈着していることが考えられる．

次に，Al の結合状態を調べるため XPS（PHI 社製 PHI　5700 ESCA System）による化学状態分析を行った結果，Al については酸化物のピークが得られることは確認できたが，α–Al_2O_3 および γ–Al_2O_3 のピークが非常

Table 1　Chemical composition of surface oxide film of carbon steel after immersion test with Al_2O_3.

Element	Concentration (mass%)
C	4.3
O	30
Al	2.2
Si	0.1
Ca	0.1
Mn	0.4
Fe	56
Mo	6.6

に近接しているため特定には至らなかった．このためX線回折（理学電機製RINT2400）を実施したが，測定されたピークから，結晶構造としてはFe_3O_4のみ検出された．このことから，Al酸化物はX線の波長域で評価する限りでは結晶性が低くアモルファス状態であるものと考えられる．

そこで，X線よりもさらに波長の短い電子線回折を実施した．まずTEMで表面酸化皮膜の断面組織を観察し，さらにEPMAでの半定量分析を行いFeが大部分を占める箇所（Fig. 11中のA）とMoおよびAlの濃縮が見られる箇所（Fig. 11中のB）の2箇所で電子線回折を実施した．AではFe_3O_4の回折像が得られたが，Bでは回折像は得られなかった．このことからAl酸化物の状態は電子線の波長域で評価しても結晶性が低い状態であることがわかった．

最後に反射EELS分析を行った．Alの化学状態を調べるため試料のAlのK殻損失端近傍スペクトルを測定した．別途実測した標準試料のγ–Al_2O_3および，シミュレーションにて求めたAl，Al_2O_3-Mo，α–Al_2O_3のスペクトル

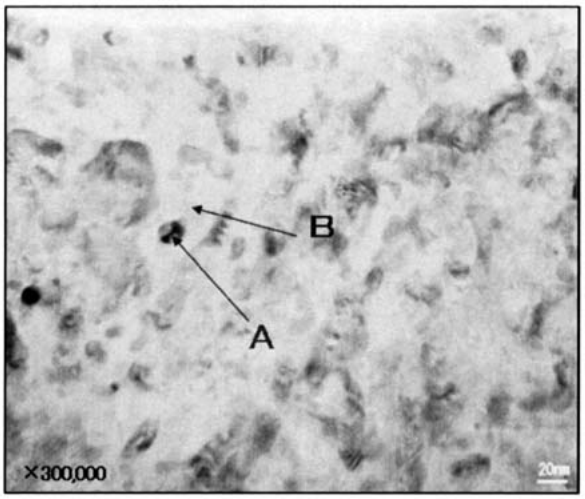


Fig. 11　TEM image of an oxide film of carbon steel after immersed in an aqueous solution of 61mass% LiBr containing 0.08mass% (0.1N) LiOH, 0.03mass% Li_2MoO_4, and 0.57mass% Fe_3O_4 with 0.6mass% Al_2O_3 (157℃).

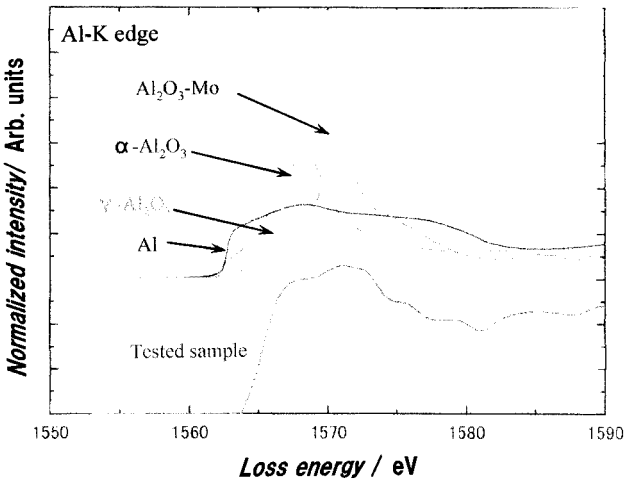


Fig. 12　EELS spectra at Al-K edge of surface oxide film of carbon steel after immersion test with Al_2O_3.

と併せてFig. 12に示す．この図より，α–Al_2O_3よりもγ–Al_2O_3に近いスペクトルであることがわかった．

以上の結果から，皮膜中に存在するAlの化学結合状態は結晶性の低いγ–Al_2O_3である可能性が高いと思われる．初期投入されたアルミナはα–Al_2O_3であるため，一旦濃厚臭化リチウム水溶液中に溶解したアルミナがγ–Al_2O_3として皮膜中に再析出しFe_3O_4の結晶のすき間を埋めるように存在していると考えられる．その皮膜の作用によってカソード反応が抑制されたと思われる．

4　結　　言

LiOHやLi_2MoO_4を添加した濃厚臭化リチウム水溶液中にマグネタイトが存在する場合における黒皮付き炭素鋼の腐食について，アルミナ添加によるすきま腐食抑制効果を検討した．その結果，以下の結論を得た．

(1)　黒皮面および不純物粒子として存在するマグネタイトの影響によって研磨部のすきま腐食の発生確率が増大することを抑制するのに，アルミナを添加することが有効である．

(2)　アルミナ添加により炭素鋼表面でのカソード反応が抑制され，自然浸漬電位が腐食すきま再不動態化電位より卑化するためにすきま腐食が抑制されるものと考えられる．

(3)　添加されたアルミナ（α–Al_2O_3）は一旦濃厚臭化リチウム水溶液中に溶解し，炭素鋼表面の酸化皮膜中に結晶性の低いγ–Al_2O_3として再析出するものと考えられる．また，その皮膜により，炭素鋼表面のカソード反応が抑制されるものと考えられる．

(4)　アルミナ粒子の他にアルミン酸リチウム，水酸化アルミニウム等を添加しても防食効果はやや劣るものの同様の効果が得られる．

本研究を遂行するにあたり，ご指導いただいた京都大学大学院工学系研究科教授小久見善八先生に深く感謝いたします．

参 考 文 献

1) H. Iizuka, "The Corrosion Inhibitors", Refrigeration, Vol.68, pp.713-719 (1993).

2) M. Ito, A. Minato, M. Aizawa and K. Tanno, "Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Cupro-Nickel by Lithium Molybdate in Concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature", Boshoku Gijutsu, Vol.33, pp.504-508 (1984).

3) K. Mabuchi, T. Kikuchi, H. Midorikawa and M. Aizawa, "Corrosion Inhibitor Mechanism of Carbon Steel by $LiNO_3$, Li_2MoO_4 and $LiNO_3/Li_2MoO_4$ Mixed Inhibitors in Concentrated LiBr Solutions at Elevated Temperature", Zairyo-to-Kankyo, Vol.45, pp.526-533 (1996).

4) M. Ito, M. Aizawa and K. Tanno, "Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Molybdate-Benzotriazol Mixed Inhibitor in Concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature", Boshoku Gijutsu, Vol.36, pp.142-147 (1987).

5) H. Kameda, Y. Kojima and S. Tsujikawa, "Kyusyushiki-Reionsuiki-yo Ekichu ni okeru Stainless Steel no Fushoku Kyodo", Proceedings of the 40th Japan Conference, pp.227-230 (1993) JSCE.

6) M. Itoh, H. Midorikawa, M. Izumiya, M. Aizawa and K. Tanno, "Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Lithium Molybdate in Concentrated LiBr Solutions at Elevated Temperatures", Boshoku Gijutsu, Vol.39, pp.298-302 (1990).

7) N. Uedono, H. Nonaka and Y. Sakaguchi, "The Development of Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in the High Temperature Concentrated Aqueous Solution of Lithium Bromide", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.50, pp.1042-1046 (2001).

8) A. Nonaka and H. Nonaka, "The Effect of Mill Scale and Magnetite on the Corrosion of Carbon Steel in Concentrated Aqueous Solution of Lithium Bromide", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.55, pp.998-1003 (2006).

9) K. C. Hwang, S. Lee and E. Lee, "Formation and Falling Mechanism of Black Oxide Layers in High Speed Steel Rolls during Hot Strip Milling", Tetsu-to-Hagane, Vol.83, pp.383-388 (1997).