高温濃厚臭化リチウム水溶液中におけるモリブデン酸塩-ベンゾトリアゾール混合インヒビターによる炭素鋼の腐食抑制*

伊藤 雅彦**, 相沢 道彦***, 丹野 和夫****

** 株式会社日立製作所日立研究所

*** 株式会社日立製作所土浦工場

**** 岩手大学工学部

Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Molybdate-Benzotriazol Mixed Inhibitor in concentrated Lithium Bromide Solution at Elevated Temperature*

Masahiko Ito**, Michihiko Aizawa*** and Kazuo Tanno****

** Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

*** Tsuchiura Works, Hitachi Ltd.

**** Faculty of Engineering, Iwate University

Sodium molybdate gives an excellent corrosion inhibition for carbon steel in the presence of lithium hydroxide in a solution of 12.45 mol/l lithium bromide at 160°C which is the operating condition of a two stage absorption refrigerator. However, in a low concentration, 0.001 mol/l, of sodium molybdate the effect decreases enormously. We have revealed that the low concentration of sodium molybdate mixed with benzotriazole gives an excellent corrosion inhibition for carbon steel in the same manner as the high concentration of sodium molybdate. In the presence of 0.15 mol/l lithium hydroxide, the most effective solution is the 0.001 mol/l sodium molybdate one added with 0.0015 to 0.0075 mol/l benzotriazole. In addition, this mixed inhibitor is also effective for galvanic and crevice corrosion inhibition. It is suggested that this corrosion suppression effect by the above mixed inhibitor is resulted from the complementary effect of the compact inner layer film composed of molybdate oxides mainly such as MoO_2 and Fe_3O_4 , and the outer layer film composed of molybdate compounds, Fe-benzotriazole and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ which are formed on the surface of carbon steel.

1. 緒 言

吸収式冷凍機は熱源の種類を問わないこと及び1台で冷暖房ができる上に小型で騒音が小さいこと等から、ビルディング等の空調用として需要が伸びている。同機は高温濃厚臭化リチウム水溶液を吸収液として用いるた

め、冷凍機構成材料の腐食が問題であり、その防止が重要な課題である。

防食方法としては、吸収液へのインヒビターの添加がおこなわれており、種々の無機及び有機インヒビターが検討されている¹⁾。筆者らは、吸収液用のインヒビターについて検討を続けており、ほう酸塩-ベンゾトリアゾール(BTA)系²⁾、モリブデン酸塩³⁾、BTA⁴⁾、ルテニウム塩⁵⁾の腐食抑制作用について報告した。

吸収液は濃厚臭化リチウム水溶液であるため、吸収液に対するインヒビターの溶解性が重要であり、低い濃度で効果の高いインヒビターの開発が必要である。モリブデン酸塩は高い腐食抑制作用を示す³⁾が、吸収液に対す

* 腐食防食'81 春期学術講演大会(於東京)で発表

** 〒319-12 日立市久慈町 4026 (4026, kuji-cho, Hitachi, 319-12 Japan)

*** 〒300 土浦市神立町 603 (603, kandatsu-cho, Tsuchiura, 300 Japan)

**** 〒020 盛岡市上田 4-3-5 (4-3-5, Veda, Morioka, 020 Japan)

る室温での溶解度が小さく、低濃度では炭素鋼に対する抑制効果が低下する。このため実用に際してはさらに抑制作用を向上させる必要がある。

既報²⁾で述べたようにほう酸塩に BTA を混合すると腐食抑制作用が向上することから、モリブデン酸塩と BTA を混合した場合について検討した結果、モリブデン酸塩が低濃度でも炭素鋼に対して極めて良好な抑制作用を示したので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片及び腐食試験液

試験片には 50×10×2 mm の炭素鋼板及び外径 16 mm、内径 14 mm、長さ 50 mm のパイプを半割りした 70/30 キュプロニッケルを用いた。その化学組成は前報²⁾と同じである。これらの試験片はすべてエメリー紙 #06 まで表面を研磨し、次いでアセトン中で超音波洗浄して乾燥後、実験に供した。また、異種金属接触及び隙間腐食の検討には Fig. 1 に示す 70/30 キュプロニッケルと炭素鋼板を接触させた試験片を用いた。

腐食試験液は市販の一般試薬 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ をイオン交

Fig. 1 Specimen for galvanic and crevice corrosion test.

換水に溶解し、実機使用条件を考慮して LiBr 濃度 12.45 mol/l に調整して、これにインヒビターを添加したものを用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 腐食試験及び腐食量の測定

腐食試験にはパイレックスガラス製の封管を用いた。試験片と腐食試験液を入れた底付きガラス管を真空ポンプに接続して内部を約 2 mmHg の減圧下で、管に超音波振動を与えながら 30 分間脱気後、管の口を融封して封管とした。炭素鋼試験片の場合は内径 14 mm、長さ 120 mm のパイレックスガラス管を、70/30 キュプロニッケル及び Fig. 1 の組合せ試験片では内径 22 mm、長さ 200 mm のパイレックスガラス管を用いた。試験液量は炭素鋼に対しては 10 ml、それ以外では 40 ml とした。

腐食試験は、この封管を所定温度に保持した恒温槽中で所定時間加熱した。腐食量は試験後の試験片を酸洗して腐食生成物を除去し、試験前後の重量変化から算出し

た。腐食量は同一条件で腐食試験した 2 個の試験片の平均値を用いた。酸洗条件は既報³⁾と同じである。

2.2.2 試験片皮膜の分析

腐食試験後の試験片の表面状態の観察には走査形電子顕微鏡を、腐食生成物皮膜の成分分析には回折格子型分光分析装置及びイオンマイクロアナライザー (IMA) を用いた。皮膜形態は X 線回折、電子線回折、赤外反射スペクトル測定及び X 線光電子分光分析により同定した。

2.2.3 BTA 消費量の測定

BTA の消費量は、所定時間腐食試験後の腐食試験液中の BTA を定量し、腐食試験前後の濃度差から算出した。BTA 濃度は腐食試験液中に過剰量の塩化パラジウム溶液を添加して BTA と反応させて沈澱分離し、未反応のパラジウムを原子吸光法により定量して間接的に求めた。

2.2.4 分極曲線の測定

炭素鋼について、白金を対極に、常温の飽和甘こう電極を参照電極とし、160°C の腐食試験液中でアルゴンガスを吹き込んで脱気しながら自然電位及びアノード分極曲線を電位走査速度 1 mV/S で測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食試験結果

既報³⁾で 12.45 mol/l LiBr 水溶液中に、アルカリ剤として LiOH 0.15 mol/l 添加した場合に炭素鋼の腐食抑制に好適であることを述べた。この条件をもとにして 3 種類、4 条件のインヒビターを添加して炭素鋼の腐食量を調べた結果を Table 1 に示す。

いずれのインヒビターも腐食抑制作用を示す。腐食形態は Li_2CrO_4 の場合に孔食が発生した以外は、 Na_2MoO_4 及び Na_2MoO_4 と BTA 混合インヒビター（以下、混合インヒビターと称する）とも全面腐食であった。 Na_2MoO_4 は 0.02 mol/l では良好な抑制効果を示すが、常温の 12.45 mol/l LiBr 水溶液における溶解度である 0.001 mol/l と低い濃度では効果が減少する。しかし、BTA を混合することにより腐食抑制効果が大

Table 1 Weight loss of carbon steel in lithium bromide solution with various inhibitors.

Inhibitor	Concentration (mol/l)	Average weight loss (mg/dm ²)
None	—	480
Li_2CrO_4	0.03	160
Na_2MoO_4	0.02	50
Na_2MoO_4	0.001	120
(Na_2MoO_4) BTA	(0.001) 0.0045	30

(12.45 mol/l LiBr and 0.15 mol/l LiOH)
160°C, 200 h

幅に改善され、 Na_2MoO_4 0.02 mol/l の場合よりも良好になる。インヒビターを添加しない場合は孔食が発生しやすく腐食量のばらつきが大きいため、この場合のみ10個の試験片の平均値を示した。Table 1 の結果から、 Na_2MoO_4 に BTA を混合することにより腐食抑制効果が著しく向上することが分かったので、以下、BTA 濃度、LiOH 濃度、腐食量の経時変化及び異種金属を組み合わせた場合について検討した。

Fig. 2 は腐食試験時間 200 時間における 0.001 mol/l Na_2MoO_4 に混合する BTA 濃度と炭素鋼の腐食量の関係を示す。 Na_2MoO_4 に BTA を混合することで腐食抑

Fig. 2 Effect of BTA concentration on corrosion of carbon steel in lithium bromide solution.

(12.45 mol/l LiBr, 0.15 mol/l LiOH and 0.001 mol/l Na_2MoO_4)

制効果が顕著になり、しかも BTA の有効濃度範囲が比較的広く、0.0015~0.0075 mol/l の添加で腐食量を 1/3 以下に軽減できる。既報^{2),3)}で述べたように BTA 単独の最適濃度 0.015 mol/l よりも低濃度で腐食抑制効果が得られるのは、モリブデン酸塩の寄与によるものと考えられる。

Fig. 3 は Na_2MoO_4 0.001 mol/l, BTA 0.0075 mol/l 一定とし、最適アルカリ濃度を調べた結果を示す。LiOH の最適濃度範囲が存在し、0.075~0.22 mol/l の範囲では腐食量を LiOH 無添加時の 1/4 程度に減少できる。この結果は、既報^{2),3)}の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -BTA 及び Li_2MoO_4 の結果とほぼ同じであり、LiOH 濃度は 0.15 mol/l 程度が適当である。

次に、 Na_2MoO_4 0.001 mol/l, BTA 0.0075 mol/l, LiOH 0.15 mol/l (溶液の pH 約 12) の条件で炭素鋼の腐食量の経時変化を調べた結果を Fig. 4 に示す。腐食量は、200 時間以後大きな変化は認められず、1000 時間後においても約 80 mg/dm² と少ない。腐食形態は全面腐食であり、腐食量が飽和する傾向を示す 200 時間から 1000 時間までの腐食量から求めた腐食速度は 0.004 mm/y と小さく、安定した腐食抑制効果を示す。

実機では 70/30 キュプロニッケル管は炭素鋼製管板と組合せて使用するため、炭素鋼側の異種金属接触及び隙間腐食が問題になる。そこで Fig. 1 に示した試験片を用いて混合インヒビターの腐食抑制効果を調べた。その結果を Table 2 に示す。 Li_2CrO_4 0.03 mol/l 及び Na_2MoO_4 が 0.001 mol/l と低濃度の場合は、炭素鋼と 70/30 キュプロニッケルの接触隙間部の炭素鋼側に溝状の局部腐食が生じた。混合インヒビターでは溝状の局部腐食は発生せず、腐食量も小さく、実用条件下において優れた腐食抑制効果を示した。

Fig. 3 Effect of lithium hydroxide concentrations on corrosion of carbon steel in lithium bromide solution.

(12.45 mol/l LiBr, 0.001 mol/l Na_2MoO_4 and 0.0075 mol/l BTA)

Table 2 Weight loss of carbon steel in lithium bromide solution with various inhibitors in a galvanic and crevice corrosion test.

Inhibitor	Concentration (mol/l)	Crevice corrosion	Average weight loss (mg/dm ²)
Li ₂ CrO ₄	0.03	Yes	82
Na ₂ MoO ₄	0.02	No	60
Na ₂ MoO ₄	0.001	Yes	250
(Na ₂ MoO ₄) (BTA)	(0.001) (0.0075)	No	55

(12.45 mol/l LiBr and 0.15 mol/l LiOH)
160°C, 200h

Fig. 4 Time variation of weight loss of carbon steel in lithium bromide solution with sodium molybdate and BTA.

(12.45 mol/l LiBr, 0.15 mol/l LiOH,
0.001 mol/l Na₂MoO₄ and 0.0075 mol/l
BTA)

3.2 混合インヒビター中の BTA 濃度の経時変化

低濃度の Na₂MoO₄ でも BTA と混合することにより、従来多用されている Li₂CrO₄ より良好な腐食抑制作用が得られることを述べたが、ここでは実用する際に重要な消耗量について調べた。モリブデン酸イオンの消耗量については既報³⁾で報告したので、ここでは BTA について述べる。

LiBr 12.45 mol/l, LiOH 0.15 mol/l の水溶液に Na₂MoO₄ 0.001 mol/l と BTA 0.0075 mol/l 混合インヒビターを添加して炭素鋼の腐食試験をした場合の BTA 消耗量の経時変化を Fig. 5 に示す。図にはインヒビターとして BTA を単独で 0.0075 mol/l 添加した場合も示した。炭素鋼の一定面積当たりの BTA 消費量は、混合インヒビターでは BTA 単独の場合よりも約 1 桁少ない上に経時変化が小さく、次第に飽和する傾向を示した。この結果及び Fig. 2 の結果から、混合インヒビター中の BTA は炭素鋼の表面積に対し 5×10^{-6} mol/cm² 以上に保持する必要がある。

Fig. 5 Time variation of BTA consumption in corrosion test of carbon steel.

(12.45 mol/l LiBr and 0.15 mol/l LiOH)

3.3 炭素鋼の皮膜生成物

LiBr 12.45 mol/l, LiOH 0.15 mol/l, Na₂MoO₄ 0.001 mol/l, BTA 0.0075 mol/l 水溶液中で 160°C, 200 時間腐食試験後の炭素鋼は光沢がなく黒褐色で比較的厚い外層皮膜と黒色で光沢のある薄い内層皮膜から成る 2 層皮膜で覆われていた。Fig. 6 に皮膜表面の SEM 写真を示す。外層皮膜は結晶性の比較的粗雑な腐食生成物が、内層は緻密な皮膜が観察される。外層皮膜は発光分光分析, X線回折から Mo 酸化物を含む α -Fe₂O₃ が主体であった。さらに IMA 分析結果では C と N が検出された。C と N は皮膜中に BTA が存在するためと考えられるので、この外層皮膜の赤外反射スペクトルを測定した。Fig. 7 に結果を示す。外層皮膜のスペクトルは既報⁴⁾で述べたように BTA の >N-H の振動による 2,800 cm⁻¹ の吸収がみられない。また -N=N- の振動による 1,215 cm⁻¹ の吸収が 1,150 cm⁻¹ 及び 1,180 cm⁻¹ に

Fig. 6 SEM micrographs of oxide films formed on carbon steel in lithium bromide solution with sodium molybdate and BTA.

Fig. 7 Infra-red spectra of BTA and the outer oxide film which was formed on carbon steel in lithium bromide solution with sodium molybdate and BTA at 160°C for 200 hours.

ずれている。Poling⁶⁾ は銅と BTA 化合物について同様の結果を得、Cu(I)-BTA の存在を述べていることから、本報の場合も Fe-BTA 化合物の存在が推定される。内層皮膜は電子線回折により Fe_3O_4 が同定され、さらに IMA 分析では Mo の存在が認められた。

Fig. 8 に内層皮膜の Fe, Mo, O の深さ方向の IMA 分析結果を示す。Mo は皮膜表面近傍で多く、Fe, O は逆に少ない。Fig. 9 に内層皮膜の Mo の X 線光電子スペクトルを示す。(A) は得られたスペクトル、(B) はこれを分離したスペクトルである。1G 及び 3G のピークは $\text{Mo } 3d^{5/2}$ 及び $\text{Mo } 3d^{3/2}$ 、2G 及び 5G は MoO_2 $3d^{5/2}$ 及び MoO_2 $3d^{3/2}$ のピークと一致する。4G は結合エネルギーが MoO_2 $3d^{5/2}$ と MoO_3 $3d^{5/2}$ の、また 6G は MoO_2 $3d^{5/2}$ と MoO_3 $3d^{5/2}$ のほぼ中間に位置することから酸化次数が MoO_2 と MoO_3 の間の酸化物が生成している可能性がある。

混合インヒビターは炭素鋼表面に MoO_2 などの Mo 酸化物を含む緻密な Fe_3O_4 からなる内層皮膜と Mo 酸化物及び Fe-BTA を含む Fe_2O_3 からなる外層皮膜の二重皮膜を形成し、その相補効果により良好な腐食抑制作用を示すものと推察される。

Fig. 8 Depth profile of ion intensity ratio in the inner oxide film which was formed on carbon steel in lithium bromide solution with sodium molybdate and BTA at 160°C for 200 hours.

Fig. 9 XPS spectra of Mo 3d electrons for the inner oxide film which was formed on carbon steel in lithium bromide solution with sodium molybdate and BTA at 160°C for 200 hours.

Fig. 10 Anodic polarization curves of carbon steel in deaerated lithium bromide solutions.

- 12.45 mol/l LiBr
- 12.45 mol/l LiBr and 0.15 mol/l LiOH
- 12.45 mol/l LiBr, 0.15 mol/l LiOH, 0.001 mol/l Na_2MoO_4 and 0.0075 mol/l BTA

3.4 炭素鋼の分極曲線

Fig. 10 に混合インヒビターを添加した場合の炭素鋼のアノード分極曲線を LiBr 単独及び LiBr に LiOH を添加した場合とともに示す。

LiBr のみの場合には不動態化は認められない。LiOH

を 0.15 mol/l 添加することにより自然電位が約 100 mV 卑側にずれ、 $-650 \sim -450$ mV 前後で不動態化を示す。さらに混合インヒビターを添加すると自然電位がわずかに貴側へずれて不動態化が強まる。

12.45 mol/l LiBr, 0.15 mol/l LiOH, 0.001 mol/l Na_2MoO_4 及び 0.0075 mol/l BTA 水溶液中で 160°C, 200 時間腐食試験後の炭素鋼の自然電位は -570 mV と不動態域にあり、腐食が抑制されている。これは前述した二層皮膜の寄与に加え、皮膜中に MoO_2 が存在することからカソードでは水素発生反応とともに MoO_4^{2-} の還元反応が生じるために電位が移行したものと推察される。

4. 結 論

二重効用吸収式冷凍機の運転条件に相当する 160°C の 12.45 mol/l LiBr 水溶液中における炭素鋼の腐食抑制について検討し、以下の結果を得た。

Na_2MoO_4 は LiOH との併用により良好な腐食抑制効果を示すが、0.001 mol/l と低濃度では抑制効果が低下する。この場合でも 0.001 mol/l Na_2MoO_4 に 0.0015 ~ 0.0075 mol/l BTA を混合することにより再び良好な抑制効果が得られる。腐食形態は全面腐食である。

Na_2MoO_4 と BTA 混合インヒビターは炭素鋼と 70/30 キュプロニッケルが接触する構造でも、異種金属接触腐食及び隙間腐食に対して良好な抑制効果を示す。

炭素鋼に対する Na_2MoO_4 と BTA 混合インヒビターの腐食抑制効果は、表面に Mo 酸化物、Fe-BTA を含む Fe_2O_3 からなる外層皮膜及び MoO_2 を主体とする Mo 酸化物を含む緻密な Fe_3O_4 からなる内層皮膜の二層皮膜が形成されるためと推察される。

終わりに、本研究の遂行にあたり終始御指導いただいた(株)日立製作所土浦工場杉本滋郎氏、日立研究所正岡功博士、佐々木良一博士並びに実験に御協力いただいた白土房男氏に感謝致します。

(Received August 28, 1986)

文 献

- 1) K. F. Dockus, R. H. Krueger & W. F. Rush: *ASHRAE J.*, **4**, 67 (1962).
- 2) 梅津芳生, 丹野和夫, 伊藤雅彦: 防食技術, **29**, 233 (1980).
- 3) 伊藤雅彦, 湊 昭, 相沢道彦, 丹野和夫: 防食技術, **33**, 504 (1984).
- 4) 丹野和夫, 斉藤四郎, 伊藤雅彦, 湊 昭: 防食技術, **33**, 516 (1984).
- 5) 丹野和夫, 斉藤四郎, 伊藤雅彦: 防食技術, **35**, 455 (1986).
- 6) G. W. Poling: *Corr. Sci.*, **10**, 359 (1970).