濃厚 LiBr 水溶液中における銅の腐食形態と腐食減少量の経時変化[†]

入江 智芳* 上原 伶祐** 北村 亮裕**
八鍬 浩* 春名 匠***

Transients of Corrosion Morphology and Weight Loss of Cu in Concentrated LiBr Aqueous Solution

by

Tomoyoshi IRIE*, Ryosuke UEHARA**, Akihiro KITAMURA**,
Hiroshi Yakuwa* and Takumi HARUNA***

This research aimed to investigate transients of corrosion morphology and weight loss of Cu in concentrated LiBr aqueous solution for understanding corrosion process of copper parts in an absorption heat pump. Cu plate specimens were immersed in an aqueous solution containing 65 mass% LiBr and 0.2 mass% LiOH at 353 K for various times, and then subjected to weight measurement tests and surface analyses. The specimen immersed in the solution suffered pit-like corrosion. The number of the pit increased linearly with an increase in an immersion time until 691.2 ks, and thereafter almost no pit was initiated. Each pit was semi-spheroid, and grew at a constant rate in each direction of horizontal and vertical. A corrosion weight loss showed an accelerated increase as an immersion time elapsed. The transients of the weight loss until 1728 ks was successfully simulated by assuming the corrosion process of the initiation and the growth of the pits. The simulation also revealed that a corrosion area was in good agreement with the whole specimen surface in around 1728 ks, and then that aspect of the corrosion shifted from pit-like corrosion to general corrosion. The empirical corrosion rate after 1728 ks obtained by the weight measurement test was also in good agreement with the vertical growth rate of the pit.

Key words:

Cu, concentrated LiBr aqueous solution, LiOH, Corrosion weight loss, Corrosion morphology,
Pit-like corrosion, General corrosion

1 結 言

近年のエネルギー問題や地球規模での環境破壊問題の観点から、地域冷暖房をはじめビル・空港等の空調システムとして吸収式冷凍機が脚光を浴び、広く使用されるようになった¹⁾。この吸収式冷凍機は高温の濃厚 LiBr 水溶液を使用することから、おもな構造材料である炭素鋼と銅に対する腐食対策が必要である。これまで、高温濃厚 LiBr 水溶液中における炭素鋼の腐食に関する研究が数多く行われ、LiOH の添加や Li_2MoO_4 を代表とする各種酸素酸塩のインヒビターの添加の効果が理解された²⁾⁻⁸⁾。これらには、当該水溶液に浸漬した炭素鋼の腐食減少挙動を把握する研究が多く^{2),6),9)}、電気化学的な腐食挙動の説明が最近精力的に行われている^{10),11)}。一方、当該水溶液中における銅の腐食挙動に関する研究は比較的少ない。例えば、 $12.45 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (62 mass%) LiBr + $0.145 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (0.2 mass%) LiOH 水溶液(433 K)中における炭素鋼、銅、キュプロニッケルの腐食を抑制するためには $0.03 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + $0.005 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ベンゾトリアゾールの添加¹²⁾や

$0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Li_2MoO_4 の添加¹³⁾が有効であることが示されている。その他にも、LiBr 液膜下での銅の腐食挙動¹⁴⁾、銅イオンおよび腐食生成物の除去技術¹⁵⁾、炭素鋼との異種金属接触腐食¹⁶⁾など、実機操業に有益な情報をもたらす研究のほか、室温における銅の腐食反応に及ぼす Br⁻の影響を理解するための理論的研究¹⁷⁾⁻¹⁹⁾が報告されている。そこで本報では、吸収式冷凍機の熱交換器伝熱管に使用されている銅に濃厚 LiBr 水溶液中での浸漬腐食試験を行い、その後の質量測定から、腐食減少量ならびに皮膜質量の経時変化を把握すること、ならびに銅試料の表面分析から得られる腐食形態の経時変化を調査することを目的とした。

2 方 法

2・1 試料および試験溶液

供試材である銅板(純度 99.96%, 厚さ 2 mm)を、質量測定試験用試料として 20 mm×20 mm に、表面分析用試料として 10 mm×20 mm に加工した。また、浸漬腐食試験に供するために、いずれの試料の端にも直径 3.25 mm の穴

[†] 原稿受理 令和 2 年 3 月 27 日 Received Mar.27, 2020 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* (株)荏原製作所 技術・研究開発統括部 〒251-8502 藤沢市本藤沢
Technologies, R&D, Division, Ebara Corporation, Honfujisawa, Fujisawa 251-8502.

** 関西大学 化学生命工学部 〒564-8680 吹田市山手町
Student, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Yamatecho, Suita 564-8680.

*** 正 会 員 関西大学 化学生命工学部 〒564-8680 吹田市山手町
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Yamatecho, Suita 564-8680.

を開けた。浸漬腐食試験の直前に、試料全面をエメリー研磨紙(#M~#6/0)で研磨し、エタノールで脱脂した。

試験溶液には、試薬特級 LiBr·H₂O と LiOH·H₂O を約 330 K の脱イオン水に溶解して調製した 65 mass% LiBr + 0.2 mass% LiOH 水溶液を使用した。以降 mass% を % に略記する。

2・2 浸漬腐食試験

試験溶液 800 g を約 330 K に保持しながらオートクレープに入れ、オートクレープを密閉するとともに、オートクレープの上蓋から懸架した研磨済み試料を試験溶液に浸漬した。その後、オートクレープをヒーターで 333 K に保持しながら油回転型真空ポンプ(ULVAC 製, G-505A)により減圧し、オートクレープと真空ポンプの間に設置した弁を閉じた。圧力センサー(横河電機製, FP201A-L31-L20AB)によって、オートクレープ内の圧力がその温度における試験溶液の飽和蒸気圧(1.2 kPa)に保持されていることを確認後、353 K まで昇温した。温度が一定になった後に、Ar ガスで大気圧まで加圧し、オートクレープ内に空気が侵入しないことを確認しながら 2592 ks までの所定の時間試料を連続して浸漬し続けた。

2・3 表面分析

浸漬腐食試験が終了した試料の表面および断面の形態の観察を、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)(JEOL 製, JSM-6060LV)によって行った。また、この試料の表面に形成した皮膜を X 線光電子分光分析(X-ray Photo-Electron Spectroscopy: XPS)(ULVAC-PHI 製, PHI5000 Versaprobe)装置によって分析した。元素分析用励起 X 線源には Al-K α 線を使用した。また Ar イオン銃の加速電圧は 4 kV、スパッタリング速度は SiO₂ 換算で 20 nm·min⁻¹ である。

2・4 質量測定試験

浸漬試験が終了した試料を純水およびエタノールで洗浄してエアースプレーで乾燥させた。その試料を 298 K の 0.1 kmol·m⁻³ H₂SO₄ 水溶液中に数回浸漬して、浸漬試験中に生成した皮膜(スケール)を徐々に溶解除去した。所定の

Fig.1 Schematic drawing of change in mass of the specimen during the descaling treatment.

Fig.2 Change in mass of the specimen during the descaling treatment after the immersion corrosion test for 2592 ks.

時間脱スケールを行った試料に、CCD カメラ(Charge Coupled Device Camera)による表面観察および電子天秤(AND 製, HR-120, 0.01 mg まで測定可能)による質量測定を行った。Fig.1 に脱スケール時間と試料質量の関係を表す模式図を示す。ここで W_a は浸漬腐食試験前の試料質量(時刻 0 の位置に示した●)、 W_b は浸漬腐食試験後(脱スケール開始前)の試料質量(時刻 0 の位置に記した○)を示している。試料に対して脱スケール処理、質量測定を繰り返すと(任意の脱スケール時間の○)、ある脱スケール時間までの試験片質量は、実線で示す直線に沿って減少し、その後は実線よりも傾きの小さい点線で示す直線に沿って減少した。一方、皮膜が存在しない浸漬腐食試験前の銅基板に本脱スケール処理を行うと、その質量は、処理時間の経過とともに直線的に減少した。また、その傾きで示される腐食速度は、Fig.1 に示す点線の傾きから求めた腐食速度とほぼ一致した。このことから、実線に沿って試験片質量が減少している区間では、腐食により銅基板表面に生成した皮膜が溶解し、点線に沿って質量が減少している区間では、銅基板が溶解していると考えられる。そこで、皮膜の溶解に関する直線(実線)と、銅基板の溶解に関する直線(点線)が重なる点を脱スケール終了点とした。 W_c は脱スケール終了点における試料質量、 ΔW は浸漬腐食試験による銅基板の腐食減少量、 W_{film} は皮膜質量をそれぞれ示しており、これらすべての評価質量は試料表面積で除した単位面積当たりの値で表した。

3 結 果

3・1 浸漬腐食試験後の試料の質量測定試験結果

353 K に保持した 65 % LiBr + 0.2 % LiOH 水溶液に 2592 ks 浸漬した試料に対する質量測定試験結果を Fig.2 に示す。Fig.1 に示した模式図を参照しながら Fig.2 を見ると、浸漬腐食試験後の試料質量(0 ks の位置に示した○)は浸漬腐食試験前の試料質量(0 ks の位置に示した●)から約 10 g·m⁻² 減少した。しかし、浸漬腐食試験前後の試料の表面変化は目視では確認できなかった。脱スケール処理を行

Fig.3 Changes in measured and calculated mass loss of the specimen during the immersion corrosion test.

Fig.4 Change in mass of film on the specimen during the immersion corrosion test.

うと、脱スケール時間の経過とともにわずかながら皮膜の溶解に関する直線(実線)に沿って質量が減少し、すぐに銅基板の溶解に関する直線(点線)と交わった。浸漬腐食試験前後の試料の質量差と比較すると、脱スケール処理によって得られた皮膜質量は極めて小さいことがわかった。

浸漬腐食試験時間の異なる試料に対して質量測定試験を実施した。その結果である、浸漬腐食試験による銅基板の腐食減少量の経時変化(図中の○印)を Fig.3 に示す。この図より、浸漬時間の経過とともに腐食減少量が加速度的に増加することがわかった。

一方、前記質量測定試験の結果得られた、浸漬腐食試験中の皮膜質量の経時変化を Fig.4 に示す。この図より、皮膜質量は浸漬時間の経過とともに徐々に増加し、1728 ks 以降は増加の勾配が大きくなることがわかった。しかし、2592 ks 浸漬腐食試験を行った試料に注目すると、皮膜質量(約 $0.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)が銅基板の腐食減少量(約 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)の約 1.5%と比べて小さいことから、長時間浸漬腐食試験を行っても皮膜はほとんど形成されないことがわかった。

Fig.5 Change of aspects of surface and cross-section of the specimen during the immersion corrosion test.

また、2592 ks における皮膜を CuBr と仮定すると、CuBr の密度($4.72 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)と皮膜質量から算出した見かけの皮膜厚さは約 32 nm となった。皮膜を CuBr と仮定した根拠は後述する。

3・2 浸漬腐食試験後の試料表面・断面分析結果

浸漬腐食試験中の試料表面形態および断面形態の経時変化を Fig.5 に示す。浸漬腐食試験前(0 ks)の試料表面には微細な研磨傷が確認され、浸漬時間の経過とともに白色部が点状に発生し、円に近い形状で拡大した。浸漬時間 691.2 ks の表面観察では、円に近い形状の白色部が点在しているが、1728 ks では点在していた円状の白色部が密集しはじめ、2592 ks では点在する白色部はほぼなくなった。

Fig.6 Changes in composition of the film on the specimen 2592 ks after the immersion corrosion test.

Fig.7 Changes in (a) depth, d , and (b) width, w , of pit-like corrosion sites on the specimen during the immersion corrosion test, and (c) relationship between d and a half of w . t_{ic} : $\circ$ 691.2, $\triangle$ 1728 and $\square$ 2592 ks.

断面観察からは、点状の白色箇所は孔状の腐食部であり、その孔がほぼ等方的に拡大することが確認された。

浸漬腐食試験後の試料に質量測定試験を行うと、Fig.4で示す通り極めて薄い皮膜の形成が確認されたので、XPS分析によって皮膜の調査を行った。2592 ks 浸漬腐食試験を行った試料表面からの深さと Cu, O, Br の原子組成比の関係を Fig.6 に示す。O は試料の最表面にのみ極端に多量に検出されたが、2 nm 以深ではほとんど検出されなかった。最表面にのみ O が多量に検出された理由は現在不明である。Br は最表面から 2 nm の位置で最大値を示し、その後 20 nm 程度まで検出され、それ以深ではほとんど検出されず、Cu のみが検出された。Br を含む皮膜としては CuBr と CuBr₂ が考えられるが、CuBr₂ は水への溶解度が大きく (55.7 g/100 g H₂O, 293 K)、CuBr は極めて小さい ($7.3 \times 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 298 K)²⁰⁾ ので、試料表面には、CuBr の皮膜が形成されていると考えられる。CuBr 皮膜が生成しているのであれば、XPS の測定値は Cu, Br とともに 50 at% になるべきである。しかしながら、実測値は Cu が約 80 at%, Br が約 20 % となっている。この結果は、皮膜厚さが光電子の脱出深さよりも薄く、皮膜下の銅基板の情報が重畳されたため得られたと考えられる。この状態でスパッタリングをさらに繰り返すと、皮膜厚さが減少するために Br の組成比が減少したと推察される。

4 考 察

Fig.3 に示した浸漬腐食試験中の試料の腐食減少量の経時変化と Fig.5 に示した試料表面・断面の腐食形態の経時変化との関連性について検討した。

浸漬腐食試験時間の異なる試料の断面写真から無作為に選んだ 3 か所の孔状腐食部の最大深さと表面での幅を

Fig.8 Changes in number of pit-like corrosion sites on the specimen during the immersion corrosion test.

測定した。その結果を Fig.7 に示す。腐食部の最大深さ(図(a))には浸漬時間の経過とともに直線的に増加する傾向が確認され、その進展速度は $6.4 \times 10^{-13} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。また、表面での腐食部の幅(図(b))にも浸漬時間の経過とともに直線的に増加する傾向が確認され、その進展速度は $23.1 \times 10^{-13} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。一方、Fig.5 に示した浸漬腐食試験後の試料の断面観察から、個々の孔状腐食部の形状は半球(半円体)であることが推察される。そこで、半球の一方の径である腐食部の幅の 1/2 と他方の径である最大深さとの関係を検討した。その結果を Fig.7(c) に示す。この図より、個々の腐食部は深さより幅の 1/2 の方が大きな半球であることに加えて、深さに対する幅の 1/2 の割合(アスペクト比)を 1.62 に保持しながら孔状腐食部が成長することがわかった。

さらに、浸漬腐食試験時間の異なる試料の表面写真から孔状腐食部の個数を測定した。具体的には、それぞれの時間浸漬した試験片について、 $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ の視野における腐食部の個数を 12 ヶ所測定し、単位面積当たりの個数に換算した。その結果を Fig.8 に示す。孔状腐食部の平均個数は、浸漬開始から 345.6 ks で $9.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ まで増加後、691.2 ks で $11.0 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ まで緩やかに増加し、1296 ks で $10.0 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ となった。691.2 ks 以降は個数の顕著な増加が確認されなかった。

これまでに確認した孔状腐食部の形状・進展速度・発生数の経時変化から、所定の時間浸漬した試料の腐食減少量を計算により求める。腐食減少量を求める時間は、浸漬開始後から 172.8 ks を最小単位(浸漬腐食試験の最長試験時間 2592 ks を 15 分割したもの)とする。浸漬開始から 172.8 ks までは腐食部の発生のみで、腐食部体積は 0 m^3 とする(発生時は微小な孔食)。172.8 ks に発生した腐食部が、345.6 ks まで進展速度に応じて成長した体積から 345.6 ks の腐食減量を計算する。このように、172.8 ks 毎に発生した腐食部(微小な孔食)が、進展速度に応じて成長した体積

Fig.9 Change in accumulated area of pit-like corrosion sites on the specimen during the immersion corrosion test.

を積算し、腐食減量を求める。まず、Fig.8に基づいて、腐食部の発生速度を3段階に設定する。すなわち0~345.6 ksでは 275×10^3 個 $\cdot$ mm 2 $\cdot$ s $^{-1}$ 、345.6~691.2 ksでは 42×10^3 個 $\cdot$ mm 2 $\cdot$ s $^{-1}$ 、691.2 ks以降では追加発生なしと仮定する。次に、腐食減量を求める時間での腐食部体積は、扁球の体積により求める。その体積は、扁球の長径の1/2を半径とする球の体積を短径に対する長径の比(アスペクト比)で除した値で表される。したがって、腐食部の形状と推定した扁球の半分の体積 V_{pit} は、その長径である試料表面での腐食部の幅 w とアスペクト比 γ を使用して、次式で与えられる。

$$V_{pit} = \pi w^3 / 12\gamma \quad (1)$$

Fig.7において、孔状腐食部の幅の進展速度とアスペクト比は浸漬腐食試験時間によらずほぼ一定値を示したので、腐食減量を求める時間における腐食部の体積は、腐食部発生からの経過時間と進展速度から得られる腐食部の幅 w を用いて(1)式から算出される。以上の手順で、172.8ks毎の腐食部発生数とその経過時間から腐食部の体積を求めることができ、基板銅の密度(8.96×10^6 g $\cdot$ m $^{-3}$)から172.8 ksの時間間隔で試料の腐食減少量が算出できる。その結果をFig.3に重ねて示す。Fig.3より、1728 ksまでは、実測値と計算値がほぼ合致しているの、孔状腐食の発生、成長に基づいた腐食減少量の計算方法に対する妥当性が示された。しかしながら、1728 ks以降では、実測値より計算値の方が大きな値を示した。前記腐食減少量の計算方法では無限の試料表面積を想定したが、実際には有限(943 mm 2)である。前記計算方法を利用して試料表面における腐食面積の経時変化を算出した。その結果をFig.9に示す。Fig.9より、1728 ks付近で腐食面積の計算値が実際の試料表面積に到達することがわかった。したがって、1728 ks以降では前記計算方法は利用できないことがわかった。一方、Fig.5(e)に示したように、1728 ksでは完全な

全面腐食になっていなかった。このことから、1728 ksでは、非腐食部に孔状腐食の発生、成長が引き続き起こっているが、すでに発生した腐食部が周囲の腐食部と連結していることも推定される。その結果、幅方向への進展に伴う腐食は抑制されると考えられる。Fig.3における浸漬腐食試験時間が1728 ksから2592 ksまでの実測腐食減少量が直線的に増加し、試料表面が全面均一に腐食したと仮定したときの銅基板の板厚減少速度は 6.21×10^{-13} m $\cdot$ s $^{-1}$ と算出され、Fig.7(b)から算出された腐食部の最大深さの進展速度 6.4×10^{-13} m $\cdot$ s $^{-1}$ とほぼ一致した。したがって、1728 ks近辺からの腐食減少量は、幅方向への腐食の寄与が無視できるほど小さく、互いに連結した腐食部の深さ方向への腐食によって得られたと考えられる。

ここで、LiBr水溶液中で銅が皮膜を形成しながら溶解することについて考察する。まず、銅がこの水溶液中で溶解することについて、板垣ら^{17,18)}はチャンネルフロー電極法などの電気化学測定技術を使用して、室温でのLiBr水溶液中におけるCuの溶解反応や銅の不均化反応機構などについて検討し、自然電位近傍のアノード電流密度がBr濃度の増加とともに増加することなどから、本系におけるCuの溶解反応を次のように提案した。

また、入江ら¹⁹⁾は353 Kの65% LiBr+0.05% LiOH水溶液中におけるCuの分極曲線に及ぼすCuBrおよびCuBr $_2$ 添加の影響を検討し、CuBrもしくはCuBr $_2$ を0.02~0.06%添加しても、自然電位近傍のアノード電流密度はCuBr濃度にもCuBr $_2$ 濃度にも影響を受けなかったことを明らかにした。この水溶液には65%のLiBrが溶解しているためにCuBrやCuBr $_2$ を0.06%添加してもBr濃度がほとんど変化しなかったことが板垣らの結果と異なる理由として挙げられ、本系におけるCuも(2)式に従ってアノード溶解することを指摘している。一方、カソード分極曲線において、CuBrもCuBr $_2$ も添加しない場合にはTafel勾配を持つ小さなカソード電流密度が観測されることを明らかにしている。これらの文献で得られた観測事実と今回行った浸漬腐食試験で観測された皮膜の存在を考慮すると、CuBrもCuBr $_2$ も添加しない本試験溶液中においては、自然電位において(2)式が疑似的に平衡な状態になって表面にCuBrが形成されるが、(3)式によってCuBrが溶解消失するために、(2)式を疑似的な平衡状態に保ちながら、Cuが溶解し続けることが考えられる。また、この場合における(3)式の反応速度が腐食部最大深さの進展速度である 6.4×10^{-13} m $\cdot$ s $^{-1}$ と推察される。試料に発生した孔状腐食部の数が691.2 ks以上浸漬腐食試験を行っても増加しなかった理由は現在不明である。

5 結 言

353 Kに保持された65% LiBr+0.2% LiOH水溶液中に0~2592 ks浸漬した銅試料に質量測定試験および表面分析を行った結果、以下の知見を得た。

- 本試験溶液中に浸漬した銅には孔状の腐食が発生し、成長した
- 試料に 691.2 ks までの浸漬腐食試験を行うと、腐食時間の増加とともに孔状腐食部の発生数が増加し、1296 ks まではほとんど増加しなかった。
- 孔状腐食部は半扁球状であり、短径および長径方向の進展速度はほぼ一定であった。
- 1728 ks までの試料の腐食減少量の実測値の経時変化は、孔状腐食部の発生数とその体積の経時変化を考慮した計算結果と一致した。
- 前記計算方法に基づいて算出された腐食面積は約 1728 ks で銅試料の全表面積と一致し、それ以降の実測質量減少速度から算出される試料厚さの減少速度は孔状腐食部の最大深さの進展速度とほぼ一致した。

参 考 文 献

- 1) S. G. Hyun, K. Saito and S. Kawai, "Dynamic characteristics of the generator for absorption refrigerator", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B, Vol.65, No.631, pp.256-263 (1999).
- 2) K. Tanno, M. Itoh, M. Aizawa, K. Mabuchi and H. Yashiro, "Development of corrosion inhibition technologies in absorption chiller heaters", Zairyo-to-Kankyo, Vol.52, No.5, 236-243 (2003).
- 3) K. Tanno, M. Itoh, H. Sekiya, H. Yashiro and N. Kumagai, "The corrosion inhibition of carbon steel in lithium bromide solution by hydroxide and molybdate at moderate temperatures", Corrosion Science, Vol.34, No.9, pp.1453-1461 (1993).
- 4) H. Yashiro, A. Sai, N. Kumagai, K. Tanno and K. Mabuchi, "Corrosion behavior of carbon steel in concentrated LiBr solutions up to 473K", Zairyo-to-Kankyo, Vol.48, No.6, pp.369-374 (1999).
- 5) K. Aramaki, "Introduction to corrosion inhibitors", Corrosion Engineering, Vol.25, No.11, pp.693-702 (1976).
- 6) Y. Kojima and S. Tsujikawa, "The critical depth for pits on carbon steel in the concentrated aqueous solution of lithium bromide containing chromate at elevated temperatures", Zairyo-to-Kankyo, Vol.47, No.1, pp.49-57 (1998).
- 7) Y. Kojima and S. Tsujikawa, "The critical depth for pits on carbon steel in the concentrated aqueous solution of lithium bromide containing nitrate at elevated temperatures", Zairyo-to-Kankyo, Vol.47, No.2, pp.117-123 (1998).
- 8) K. Mabuchi, T. Kikuchi, H. Midorikawa and M. Aiza, "Corrosion inhibition mechanism of carbon steel by LiNO_3 , Li_2MoO_4 and $\text{LiNO}_3/\text{Li}_2\text{MoO}_4$ mixed inhibitors in concentrated LiBr solutions at elevated temperature", Zairyo-to-Kankyo, Vol.45, No.9, pp.526-533 (1996).
- 9) 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, No.9, pp.1042-1046 (2001).
- 10) D. Morihashi, T. Irie, Y. Hirohata and T. Haruna, "Influence of concentrations of LiOH and Li_2MoO_4 on polarization curve of carbon steel in concentrated LiBr solutions", Zairyo-to-Kankyo, Vol.65, No.6, pp.264-268 (2016).
- 11) T. Irie, D. Morihashi, Y. Hirohata and T. Haruna, "Polarization curves of carbon steel in concentrated LiBr solutions containing LiOH and Li_2MoO_4 at different temperatures after short immersion", Materials Transactions, on reviewing (2020).
- 12) Y. Umetsu, K. Tanno and M. Itoh, "Corrosion inhibition of carbon steel, copper and 70/30 cupro-nickel by sodium tetraborate and benzotriazole in concentrated lithium bromide solution at elevated temperature", Corrosion Engineering, Vol.29, No.5, pp.233-238 (1980).
- 13) M. Itoh, 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", Corrosion Engineering, Vol.33, No.9, pp.504-508 (1984).
- 14) A. Nonaka and H. Nonaka, "Corrosion of copper in a thin-solution layer of concentrated aqueous solution of lithium bromide", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.51, No.11, pp.1218-1222 (2002).
- 15) K. Machizawa, K. Takenaka, Y. Hirata, M. Nagao, N. Ohnaka and M. Itagaki, "Removal techniques of corrosion products in absorption refrigerator", Zairyo-to-Kankyo, Vol.56, No.4, pp.158-164 (2007).
- 16) K. Mabuchi, T. Kikuchi and H. Takahashi, "Galvanic corrosion between carbon steel and soldering fluxes in a concentrated LiBr solution at high temperatures", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.49, No.8, pp.875-880 (1998).
- 17) M. Itagaki, Y. Hirata and K. Watanabe, "Anodic dissolution and disproportional reaction of copper in bromide solution investigated by channel flow electrode", Corrosion Science, Vol.45, No.5, pp.1023-1036 (2003).
- 18) M. Itagaki, Y. Hirata, K. Watanabe, T. Hishinuma and K. Machizawa, "Electrochemical reactions of copper and carbon steel in lithium bromide solution", Zairyo-to-Kankyo, Vol.53, No.6, pp.329-336 (2004).
- 19) T. Irie, H. Yakuwa, T. Oda, Y. Hirohata and T. Haruna, "Influence of environmental factors on corrosion behavior of copper in concentrated lithium bromide solution", Journal of Japan Institute of Copper, on reviewing (2020).
- 20) Edited by H. Freiser and Q. Fernando, Translated by T. Fujinaga and E. Sekido, "Ion heikou - Bunseki kagaku ni

okeru", p.250 (1967) Kagaku-dojin Pubublishing
Company, INC.