研究論文

臭化リチウム水溶液中での炭素鋼電極のインピーダンス

町澤健司*, 平田陽一*, 竹中浩一*, 板垣昌幸**, 渡辺邦洋**

*(株)日立ビルシステム(〒300-0027 茨城県土浦市木田余東台 1-9-1)

**東京理科大学 理工学部(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Electrochemical Impedance of Carbon Steel Electrode
in Lithium Bromide SolutionKenji MACHIZAWA*, Yoichi HIRATA*, Kouichi TAKENAKA*,
Masayuki ITAGAKI** and Kunihiro WATANABE**

*Hitachi Building Systems Co.,Ltd.(1-9-1, Kidamari-Higashidai, Tsuchiura-shi, Ibaraki 300-0027)

**Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

The electrochemical reactions of carbon steel in LiBr solution have been investigated by electrochemical impedance spectroscopy. Inductive and capacitive loops were described in the Nyquist plots of electrochemical impedance at low and high frequency regions, respectively. On the basis of observation by confocal laser microscope, it was found that the localized corrosion site increased with the electrode potential, and that the dissolution rate of carbon steel increases with the increase of the localized corrosion. The electrochemical impedance spectra can be simulated with the empirical equation of the localized corrosion site and the electrode potential and equivalent circuit for the dissolution model of carbon steel.

Keywords : Carbon Steel, Electrochemical Impedance, Localized Corrosion, Lithium Bromide

1. 緒 言

吸収式冷凍機には、水蒸気の吸収剤として高濃度の臭化リチウム水溶液が用いられている。臭化物イオンは大きな腐食性を持つので、金属材料の選定、装置の設計においては十分な腐食対策が不可欠である。吸収式冷凍機の構造材料の多くを占めている炭素鋼は、高濃度の臭化物イオンの存在により腐食する。炭素鋼の腐食・防食の研究は、多岐に渡って行われてきた^{1)~22)}。研究の大部分が主に実機の環境温度(433 K)を想定し、臭化リチウム水溶液中での炭素鋼の腐食を電気化学的に解析している。たとえば児島ら^{19),20)}はインヒビターとしてクロム酸塩または硝酸塩を加えたときの炭素鋼の孔食における臨界深さを電気化学的に評価した。他には、臭化リチウム水溶液中にインヒビターを添加し、炭素鋼の腐食の評価として分極曲線の測定が行なわれている^{4)~6),8),10),11)}。これらの研究では、炭素鋼の腐食・防食の評価が中心で、各環境下での炭素鋼の腐食反応メカニズムなどは必ずしも明らかにされていない。したがって炭素鋼の腐食メカニズムに関する研究がさらなる防食技術の一環として重要となる。板垣ら²²⁾は、分極曲線の測定および電気化学水晶振動子微量天秤法により臭化リチウム水溶液中での炭素鋼の溶解反応について検討した。298 K, 0.1~8 mol/dm³ 臭化リチウム水溶液中の炭素鋼は低過電圧で酸化皮膜形成、高過電圧では孔食にともなう炭素鋼の溶解が起きていると報告している。しかしながら分極曲線測定の定常電気化学測定だけでは炭素鋼の溶解素

反応を検討するには不十分であり、非定常電気化学測定により詳細な検討が必要である。非定常電気化学測定法の一つに、電気化学インピーダンス法(EIS)があり、Tanno ら¹²⁾は炭素鋼腐食の評価法として用いた。Tanno ら¹²⁾は電気化学インピーダンスの測定結果に対する等価回路を決定し、分極抵抗から腐食速度を求めているが、電気化学インピーダンスの測定より臭化リチウム水溶液中における炭素鋼の溶解反応を詳細に議論している報告例はない。そこで本報では臭化リチウム水溶液中での炭素鋼のインピーダンス測定を行い、炭素鋼の腐食形態との関係について議論する。

2. 実験方法

2. 1 臭化リチウム水溶液

任意の濃度の臭化リチウム(0.5~5 mol/dm³)を含む水溶液を電解液とした。アルゴンガスのバブリングにより電解液のガス雰囲気調整した。これらの電解液は、LiBr・H₂O(関東化学, 規格純度 98.0%)および2回蒸留水で調製した。試験温度は298 Kとした。

2. 2 電気化学インピーダンス測定

電気化学インピーダンスの測定は、三電極法を用いて行った。作用極には炭素鋼(SS 400)板を用いた。炭素鋼板に銅線をはんだ付けし、電着塗装後にエポキシ樹脂に埋め込んだ。樹脂硬化後、樹脂と銅線カバーの間をバスコークで覆った。試験面は、縦2 mm, 横5 mmの表面積10 mm²となるようにした。対極に白金, 参照極に飽和KCl塩化銀/銀電極

(SSE)を使用した。以下、本報中の電位はSSEを基準として表示する。作用極の前処理としてエメリー紙2000番まで研磨し、メタノールおよび2回蒸留水で洗浄した。電気化学インピーダンス測定には、ポテンシostat (HA-501 G, 北斗電工) および周波数応答解析装置 (FRA 5020, NF回路設計ブロック) を用いた。ポテンシostatとFRAはGP-IBインターフェイスを介してパーソナルコンピュータと接続し、それらの制御およびデータ解析をパーソナルコンピュータにより行った。インピーダンスは10 mHz から10 kHz までの周波数を一桁5点で高周波数から低周波数に対数掃引して測定した。印加した正弦波電位振幅(0-p)は10 mV とした。

3. 結果と考察

3. 1 臭化リチウム水溶液中での炭素鋼電極のアノード分極曲線

板垣ら²²⁾が行った臭化リチウム水溶液中における炭素鋼のアノード分極曲線を図1に示す。LiBr 濃度が1 mol/dm³ の場合のアノード分極曲線では、約-0.8 V より貴な電位でアノード電流が流れ、-0.4 V 付近まで微小電流となっている。この電位域(領域 AI)での反応機構は以下のように考察されている。丹野ら²¹⁾は式(1) - (3)に示すアノード反応を提案しており、臭化物イオンは中間体としてFe-Br⁻_{ad}を生成して、炭素鋼の溶解が加速される。

水酸化物イオンの存在は、0.1~10 mol/dm³ LiBr 濃度溶液中において炭素鋼の溶解を抑制する。

Fe-OH⁻_{ad}の生成を経て、不動態皮膜生成を促進するが、10~23 mol/dm³ LiBr 濃度溶液の高OH⁻濃度域では、むしろ溶解を促進する。

板垣ら²²⁾は炭素鋼上での皮膜生成は式(2)に示した反応に支配されるものと考察した。また水晶振動子微量天秤法の結果からも炭素鋼が自己不動態化していることが確認されている²²⁾。一方、図1に示した炭素鋼のアノード分極曲線において、-0.4 V 付近から電流が増加しており、分極曲線測定後の電極表面に食孔が見られた。したがって、電位領域 AII

Fig. 1 Anodic polarization curves of carbon steel in solution containing various concentrations of LiBr. The LiBr concentrations were 8 Mol/dm³ (—), 1 mol/dm³ (---), 0.1 mol/dm³ (- -).

は孔食発生に対応し、兒島らの報告²⁰⁾とも一致している。-0.4 V における電流増加は孔食に起因するものとして、この電位は孔食電位とみなすことができる。本報でも兒島ら²⁰⁾の報告と同様にLiBr水溶液中での炭素鋼の腐食を孔食として取り扱い、-0.4 V を孔食電位として定義する。一般的に孔食は金属表面上の一部で凹み状の金属溶解個所が拡大していく腐食形態である。それに対し、炭素鋼の孔食では、欠陥部で溶解が進行し凹み深さが大きくなるのと同時に、健全部の抵抗性が小さく微小な溶解も進行する。本報では、電気化学インピーダンススペクトルから欠陥部と健全部に起因する時定数を分離し、電極表面に存在する不均一な腐食との関連を詳細に調査する。

3. 2 臭化リチウム水溶液中での炭素鋼の電気化学インピーダンス

1 mol/dm³ 臭化リチウム水溶液中における各電位のナイキストプロットを図2に示す。ここでシンボル(○)が実験結果、(×)が実験結果に対するシミュレーション結果である。シミュレーション結果については次節で述べる。図2では電位が貴になるほどインピーダンスが小さくなっている。-0.4 V で測定された炭素鋼の電気化学インピーダンスのナイキストプロットを見ると高周波数側に容量性半円、中間周波数域に誘導性半円が観察される。高周波数側の容量性半円は電荷移動抵抗と電気二重層容量による緩和過程に起因し、誘導性半円はファラディックインピーダンスと呼ばれ、電極素反応により決定されるものである²³⁾。

さらに各電位において電気化学インピーダンスに対する臭化リチウム濃度の影響を検討した。溶液抵抗は臭化リチウムの濃度増加にともない小さくなった。また電荷移動抵抗は電位が-0.45 V および-0.4 V において臭化リチウム濃度が増加するとともに大きくなったが、-0.4 V より貴な電位では濃度依存が見られなかった。

3. 3 臭化リチウム水溶液中での炭素鋼の溶解機構

臭化リチウム水溶液中での炭素鋼のインピーダンス測定結果に基づき、炭素鋼の溶解機構について考察する。まず炭素鋼の腐食形態について検討を行うためにレーザー顕微鏡により表面観察を行った。各電位において1 mol/dm³ 臭化リチウム水溶液中に20分間保持した後の炭素鋼の表面状態を図3に示す。レーザー顕微鏡の結果では電位が貴になるほど炭素鋼の表面が粗くなり、食孔(マイクロピット)が多く見られた。ここでの局部腐食サイトは金属光沢が見られず暗い部分である。電位が-0.4 V (図3(d))および-0.3 V (図3(c))と卑な場合には、溶解の痕跡が見られるものの、前処理で研磨した際の傷が残っている程度の小規模な溶解であった。さらに貴な電位になると溶解が進行し、研磨傷が確認できないほど表面が粗くなった。以下の解析では、健全な炭素鋼表面から深さ方向30 μm以上の深さを局部腐食サイトとした。各臭化リチウム濃度(0.5~5 mol/dm³)における局部腐食サイト(θ)を電位(E)に対してプロットした結果を図4に示す。なお局部腐食サイト(θ)はレーザー顕微鏡の測定結果で求めたもので、表面粗さプロフィールでの腐食面積を全表面積に対する割合に換算したものである。図4のプロットを見ると臭化リチウム濃度が1 mol/dm³ の場合には約-0.3 V まで局

部腐食サイトがなだらかに増加し、 -0.3 V より貴な電位で局部腐食サイトが飽和となった。それぞれの溶液における局部腐食サイト (θ) と電位 (E) の関係について検討したところ、 θ と E の関係は幾何学的に次式で表せることを見出した。

$$\theta = \theta_0/2 \times (\tanh x + 1) \quad (4)$$

$$x = b_\theta (E - E_{1/2})$$

θ_0 は飽和局部腐食サイト、 b_θ は定数、そして $E_{1/2}$ は $\theta = \theta_0/2$ となる電位である。図4においてプロットが実験結果、実線が式(4)からフィッティングを行った結果である。局部腐食サイト (θ) の電位依存に対する明確な臭化リチウム濃度依存は見られなかったが、どの溶液でも局部腐食サイト (θ) は

-0.2 V より卑な電位でなだらかに増加し、さらに貴な電位で局部腐食サイト (θ) が飽和となった。

インピーダンス測定およびレーザー顕微鏡の観察結果より、臭化リチウム水溶液中での炭素鋼の腐食形態について考察する。図5(a)に示したように、炭素鋼が局部腐食サイトからの溶解と、局部腐食サイト外の小規模な溶解で構成されると仮定すると、炭素鋼の電極/溶液界面は図5(b)の等価回路で表現される。ここで R_{sol} は溶液抵抗、添字の1は局部腐食サイト外、2は局部腐食サイトを示している。CPEはconstant phase element、 Z はファラデーインピーダンスである。等価回路にCPE素子を用いているのは図2に示した

Fig. 2 The curve-fitting for the experimental results by Faradic impedance of the equations (6). Symbols $\bigcirc$ and $\times$ denote the experimental and curve-fitting results, respectively. The impedance Nyquist plots of carbon steel in 1 mol/dm^3 LiBr when electrode potential were (a) -0.5 V , (b) -0.45 V , (c) -0.4 V , (d) -0.3 V , (e) -0.25 V , (f) -0.1 V .

- (a) -0.5 V : $R_{sol} = 1.8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{p2} = 1.3 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2} = 1.1 \times 10^1 \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1} = 5.1 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $Q_1 = 1.0 \times 10^{-3} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1 = 0.6$, $Q_2 = 9.2 \times 10^{-1} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2 = 0.92$
 (b) -0.45 V : $R_{sol} = 1.3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{p2} = 8.0 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2} = 1.9 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1} = 2.1 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $Q_1 = 1.5 \times 10^{-4} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1 = 0.89$, $Q_2 = 8.0 \times 10^{-7} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2 = 1$
 (c) -0.4 V : $R_{sol} = 1.7 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{p2} = 1.0 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2} = 2.0 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1} = 1.1 \times 10^0 \Omega\text{cm}^2$, $Q_1 = 1.8 \times 10^{-4} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1 = 0.95$, $Q_2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2 = 0.8$
 (d) -0.3 V : $R_{sol} = 1.3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{p2} = 2.0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2} = 3.7 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1} = 2.0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $Q_1 = 2.1 \times 10^{-4} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1 = 1$, $Q_2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2 = 1$
 (e) -0.25 V : $R_{sol} = 1.3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $R_{p2} = 3.6 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2} = 3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1} = 2.8 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}^2$, $Q_1 = 6.5 \times 10^{-4} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1 = 0.95$, $Q_2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2 = 1$
 (f) -0.1 V : $R_{sol} = 9.5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, $R_{p2} = 7.0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2} = 5.0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1} = 3.2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}^2$, $Q_1 = 2.1 \times 10^{-4} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1 = 1$, $Q_2 = 7.5 \times 10^{-3} \text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2 = 1$

電気化学インピーダンスの高周波数側の容量性半円が潰れた形状になっており、この高周波数側の歪みを再現するためである²³⁾。CPEのアドミッタンス Y_{CPE} は式(5)により定義される。

$$Y_{CPE} = Q(j\omega)^{\alpha}$$

(5)

Q は CPE パラメーター ($\alpha=1$ のとき電気二重層容量に相当)であり、 α は -1 から 1 の値をとる乗数である。図2(b)に示した等価回路から電極の電気化学インピーダンス Z は次式で表される。

$$Z = R_{sol} \frac{1}{\frac{1}{Z_1(1-\theta)} + \frac{1}{Z_2\theta}}$$

(6)

$$\begin{aligned} 1/Z_1 &= j\omega Y_{CPE1} + 1/Z_{F1} \\ 1/Z_2 &= j\omega Y_{CPE2} + 1/Z_{F2} \\ Z_{F1} &= R_{ct1} \\ Z_{F2} &= R_{ct2} + (R_{p2} - R_{ct2})/(j\omega\tau + 1) \end{aligned}$$

ここで、 j は虚数単位、 ω は角周波数 ($=2\pi f$, f は周波数), R_{ct} は電荷移動抵抗である。 Z_{F2} に分極抵抗 R_{p2} を含めたが、溶解反応は局部腐食サイトが優勢であり、図2、6で見られるインピーダンスの誘導性半円を再現するためである。ここでは $R_{p2} - R_{ct2} < 0$, $\tau > 0$ なので、低周波数域で Z_{F2} の位相が正となり、誘導性挙動に対応する。式(6)を用いて、図2に示した電気化学インピーダンスの測定結果に対してカーブ

Fig. 3 Surface appearances of carbon steel in 1 mol/dm³LiBr when electrode potential were (a) -0.05 V, (b) -0.2 V, (c) -0.3 V, (d) -0.4 V, (e) the immersion potential, (f) before immersing.

Fig. 5 (a) Scheme of the corrosion form on surface of the carbon steel. (b) Equivalent circuits for the electrochemical impedance.

Fig. 4 The curve-fitting for the experimental results by the equations (4). The plots of the pitting corrosion site (θ) and potentials in solution of containing LiBr 0.5 mol/dm^3 ($\bigcirc$), 1 mol/dm^3 ($\bullet$), 3 mol/dm^3 ($\triangle$), 5 mol/dm^3 ($\blacktriangle$).

フィッティングを行うことで、炭素鋼の腐食形態を検討した。 1 mol/dm^3 臭化リチウム水溶液中における炭素鋼の電気化学インピーダンスの測定結果に対するシミュレーション結果を図2に測定結果と共に示す。また 0.5 mol/dm^3 臭化リチウム水溶液中のシミュレーション結果を図6に示す。測定結果はシンボル(○)で示し、フィッティング結果をシンボル(×)で示した。図2および図6を見ると、測定で得られた電気化学インピーダンスの形状(高周波数側に容量性半円, 中間周波数側に誘導性半円)をシミュレーション結果は再現しており、測定結果に対して良い一致を示している。この一致は、炭素鋼の腐食形態が局部腐食サイトと局部腐食サイト外から

の溶解反応で構成していることを示している。さらにフィッティングに用いた各パラメーターの臭化リチウム濃度および電位の影響について検討した。図7に各濃度($0.5\sim 5\text{ mol/dm}^3$)の臭化リチウム水溶液中における各パラメーター(図7(a)溶液抵抗(R_{sol}), (b)局部腐食サイトの電荷移動抵抗(R_{ct2})及び(c)分極抵抗(R_{p2}))の電位依存性を示す。各サイトそれぞれの反応速度の逆数は電荷移動抵抗に対応する。すなわち本解析では電荷移動抵抗を反応抵抗とみなして議論を進める。式(6)の分極抵抗 R_{p2} は、極低周波数域での抵抗(準定常での抵抗)を意味しており、誘導性挙動を示す反応系では入力電位信号により反応中間体の状態変化も含む抵抗であ

Fig. 6 The curve-fitting for the experimental results by the Faradic impedance of the equations (6). Symbols ○ and × denote the experimental and curve-fitting results, respectively. The impedance Nyquist plot of carbon steel in 0.5 mol/dm^3 LiBr when electrode potential were (a) -0.48 V , (b) -0.45 V , (c) -0.4 V , (d) -0.3 V , (e) -0.25 V , (f) -0.1 V .

- (a) -0.48 V : $R_{sol}=1.8\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{p2}=8.0\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2}=9.2\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1}=2.0\times 10^1\Omega\text{cm}^2$, $Q_1=9.0\times 10^{-3}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1=0.8$, $Q_2=1.2\times 10^{-4}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2=0.9$
 (b) -0.45 V : $R_{sol}=1.8\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{p2}=5.0\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2}=4.1\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1}=1.0\times 10^1\Omega\text{cm}^2$, $Q_1=9.0\times 10^{-4}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1=0.81$, $Q_2=1.2\times 10^{-4}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2=0.9$
 (c) -0.4 V : $R_{sol}=1.8\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{p2}=2.2\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2}=2.0\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1}=6.0\times 10^1\Omega\text{cm}^2$, $Q_1=6.2\times 10^{-4}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1=0.85$, $Q_2=9.0\times 10^{-3}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2=0.1$
 (d) -0.3 V : $R_{sol}=2.5\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{p2}=5.8\times 10^{-2}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2}=6.3\times 10^{-2}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1}=1.5\times 10^1\Omega\text{cm}^2$, $Q_1=2.1\times 10^{-3}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1=0.9$, $Q_2=9.0\times 10^{-3}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2=0.1$
 (e) -0.25 V : $R_{sol}=1.8\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{p2}=5.3\times 10^{-2}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2}=7.0\times 10^{-2}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1}=1.3\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $Q_1=2.1\times 10^{-3}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1=0.9$, $Q_2=9.0\times 10^{-3}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2=0.1$
 (f) -0.1 V : $R_{sol}=2.2\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{p2}=1.0\times 10^0\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct2}=8.0\times 10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, $R_{ct1}=5.0\times 10^{-2}\Omega\text{cm}^2$, $Q_1=9.0\times 10^{-4}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_1=1$, $Q_2=1.2\times 10^{-2}\text{Fcm}^{-2}\text{s}\alpha^{-1}$, $\alpha_2=0.5$

り、正確な反応抵抗には相当しない。臭化リチウム濃度を $0.5 \sim 5 \text{ mol/dm}^3$ と変化させているが、 R_{sol} は臭化リチウム濃度が大きいほど小さくなっており、電位依存を示していない。局部腐食サイトにおける R_{ct2} および R_{p2} は電位が貴になるとともに小さくなった。これは電位が貴になると局部腐食サイト当りの溶解速度が大きくなるためだと考えられる。電荷移動抵抗 R_{ct2} は臭化リチウム濃度に依存して若干大きくなるが、その依存性は顕著ではない。この結果は腐食速度が電荷移動抵抗よりも局部腐食サイト θ に支配されることを意味する。

Fig. 7 (a) The log plots of solution resistance (R_{sol}) and potentials, (b) the log plots of polarization resistance (R_{p2}) and potentials, (c) the log plots of reaction resistance (R_{ct2}) and potentials and potentials in various concentrations of LiBr. The LiBr concentrations were 0.5 mol/dm^3 (○), 1 mol/dm^3 (●), 3 mol/dm^3 (△), 5 mol/dm^3 (▲).

4. ま と め

臭化リチウム水溶液中における炭素鋼の電気化学インピーダンスから溶解反応機構を検討し、以下の結果を得た。

- 炭素鋼の溶解は局部腐食サイトの増加により加速される。
- 電気化学インピーダンスはナイキストプロット上に容量性と誘導性の半円を示した。
- 局部腐食サイトを仮定した等価回路により、電気化学インピーダンスのカーブフィッティングが行え、溶解反応に関するパラメーターを得た。

(Received September 1, 2005 ; Accepted February 22, 2006)

文 献

- 1) 伊与木茂樹, 植村 正; 冷凍, **53**, 1101 (1978)
- 2) 伊与木茂樹, 植村 正; 冷凍, **56**, 687 (1981)
- 3) 伊与木茂樹, 植村 正; 日本冷凍協会論文集, **3**, 27 (1986)
- 4) 梅津芳生, 丹野和夫, 伊藤雅彦; 防食技術, **29**, 233 (1980)
- 5) 伊藤雅彦, 湊 昭, 相沢道彦, 丹野和夫; 防食技術, **33**, 504 (1984)
- 6) 丹野和夫, 斉藤四郎, 伊藤雅彦, 湊 昭; 防食技術, **33**, 516 (1984)
- 7) 丹野和夫, 斉藤四郎, 伊藤雅彦; 防食技術, **35**, 455 (1986)
- 8) 伊藤雅彦, 相沢道彦, 丹野和夫; 防食技術, **36**, 142 (1987)
- 9) 伊藤雅彦, 伊藤和利, 泉谷雅清, 丹野和夫; 防食技術, **38**, 645 (1989)
- 10) 伊藤雅彦, 緑川平八郎, 泉谷雅清, 相沢道彦, 丹野和夫; 防食技術, **39**, 298 (1990)
- 11) 伊藤雅彦, 伊藤和利, 泉谷雅清, 丹野和夫; 材料と環境, **40**, 163 (1991)
- 12) K. Tanno, M. Itoh, T. Takahashi, H. Yashiro and N. Kumagai, *Corros. Sci.*, **34**, 1441 (1993)
- 13) K. Tanno, M. Itoh, H. Sekiya, H. Yashiro and N. Kumagai, *Corros. Sci.*, **34**, 1453 (1993)
- 14) 馬淵勝美, 菊池智子, 緑川平八郎, 相沢道彦; 材料と環境, **45**, 526 (1996)
- 15) 馬淵勝美, 菊池智子, 緑川平八郎, 相沢道彦; 材料と環境, **46**, 530 (1997)
- 16) 八代 仁, 斎 明彦, 熊谷直昭, 丹野和夫, 馬淵勝美; 材料と環境, **48**, 369 (1999)
- 17) 八代 仁, 斎 明彦, 熊谷直昭, 丹野和夫, 馬淵勝美; 材料と環境, **49**, 288 (2000)
- 18) 馬淵勝美, 菊池智子, 高橋英明; 表面技術, **49**, 875 (1998)
- 19) 兒島洋一, 辻川茂男; 材料と環境, **47**, 49 (1998)
- 20) 兒島洋一, 辻川茂男; 材料と環境, **47**, 117 (1998)
- 21) 丹野和夫, 伊藤雅彦, 相沢道彦, 馬淵勝美, 八代 仁; 材料と環境, **52**, 236 (2003)
- 22) 板垣昌幸, 平田陽一, 渡辺邦洋, 菱沼 崇, 町澤健司; 材料と環境, **53**, 329 (2004)
- 23) 板垣昌幸, 渡辺邦洋, 小浦延幸; 表面技術, **49**, 900 (1988)
- 24) M. Itagaki, A. Taya, K. Watanabe and K. Noda; *Anal. Sci.*, **18**, 641 (2002)