

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06051

研究課題名（和文）蒸気タービン材料の腐食挙動に及ぼす有機酸の影響の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the effect of organic acids on corrosion behavior of steam turbine materials

研究代表者

牛立斌 (NIU, LIBIN)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：20262694

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、模擬ボイラ水中に有機酸（ギ酸と酢酸）および典型的な腐食性化学種である塩化物イオンを組み合わせる添加した90の試験水における各種腐食試験および試験片の形成皮膜分析などを行い、有機酸が低圧蒸気タービン材料の腐食挙動に与える影響を調査した。塩化物イオン含有ボイラ水中のギ酸および酢酸はブレード材13Cr鋼の孔食等局部腐食の抑制挙動を示した。一方、ロータ材3.5NiCrMoV鋼に関しては、ボイラ水中のギ酸による長時間での腐食を促進する挙動が見られ、酢酸による腐食促進の影響が見られなかった。材料表面の形成皮膜の分析結果に基づき、蒸気タービン材料の腐食挙動に及ぼす有機酸の影響機構を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火力発電プラントボイラ給水・補給水には、ボイラなどの腐食や固形析出物によるスケール生成・堆積を防止するために、経験や実験データに基づき、アンモニアが代表的なpH調整用添加薬剤として使用されてきた。近年では、有機アミン類水処理薬剤を採用する傾向が見られている。しかしながら、国内外を問わず有機アミンの生成物として有機酸がプラント機器に与える影響などに関する基礎知見は不足している。低圧蒸気タービン材料の腐食挙動および不動態皮膜の形成と破壊に及ぼすこれらの有機酸の影響に関して、本研究の成果は火力発電プラントの信頼性確保などに貢献できる。

研究成果の概要（英文）：The effect of organic acids (formic acid and acetic acid) in simulated boiler water containing typical corrosive impurities of chloride ions on the corrosion behavior of low-pressure steam turbine materials was investigated using various corrosion tests and surface analyses. For 13Cr stainless steel of blade materials, the formic acid and acetic acid in chloride-containing boiler water showed suppression behavior of localized corrosion such as pitting corrosion. However, for 3.5NiCrMoV steel of rotor materials, formic acid in chloride-containing boiler water promoted corrosion in long-term corrosion tests, while acetic acid exhibited no obvious influence of accelerating corrosion. Based on the analysis results of the film formed on the material surface, the mechanism of influence of organic acids on the corrosion behavior of steam turbine materials was discussed.

研究分野：工学

キーワード：腐食 ボイラ水 蒸気タービン材料 有機酸 塩化物イオン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

火力発電プラントのボイラ給水・補給水には、pH 調整用添加薬剤として、アンモニアが使用されている。しかし、アンモニアは熱的に安定であるが、気液分配率が高いため、蒸気側へ移行しやすい性質がある。このため、稼働中にボイラ水の pH 値が低下し、排熱回収ボイラ部材等における流れ加速型腐食の発生がしばしば確認されている。この問題を解決するため、欧米の一部の火力発電プラントでは、pH 調整剤として給水・補給水に気液分配率の低いエタノールアミン(ETA)やシクロヘキシルアミン(CHA)などの有機アミン類薬剤をアンモニアと併用する傾向が見られる。

一方、ETA や CHA などの有機アミンは高温の水・蒸気系において不安定であり、熱分解により分子量の小さいギ酸や酢酸等の有機酸を生成し、低圧蒸気タービン材料の腐食要因になることが懸念されている。しかしながら、有機アミンの生成物としてギ酸、酢酸等有機酸が惹き起こすタービン材料の腐食破壊などの危険性に関する本質は不明であり、科学的根拠に基づいた実証は国内外で殆んどなされていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、水・蒸気系における有機アミンの生成物として有機酸(ギ酸、酢酸)が蒸気タービン材料の腐食挙動および不働態皮膜の形成と破壊機構に与える影響を解明することを目的とし、火力発電プラント低圧蒸気タービンロータ材とブレード材を用い、発電プラントボイラ給水の模擬水に有機酸(ギ酸や酢酸)および塩化物イオンなどの不純物を添加した試験水中における各種腐食試験および試験片の形成皮膜分析などを行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、火力発電プラント低圧蒸気タービンロータ材とブレード材に関して、有機アミン類水処理薬剤の生成物として有機酸(ギ酸や酢酸)や塩化物イオンなどの不純物を添加した各種模擬ボイラ水中における電気化学的腐食試験、浸漬腐食試験および形成皮膜分析などの一連の試験を行い、各種形態の腐食挙動および不働態皮膜の形成と破壊機構に及ぼす水・蒸気系に含まれる有機酸の影響を明らかにする。得られた成果に基づき、有機アミン類水処理薬剤採用のメリット・デメリットやタービン機器材料の腐食抑制対策を検討する。

### 4. 研究成果

低圧蒸気タービンロータ材の 3.5NiCrMoV 鋼およびブレード材の 13Cr 鋼、あわせてボイラ機器用一部の低合金鋼について浸漬腐食試験および電気化学的腐食試験などを実施した。試験には、火力発電プラントにおいて全揮発性物質処理(AVT)を行っているボイラ給水・補給水の模擬水(pH9.5、D0 < 7 ppb) に有機酸(ギ酸と酢酸)や塩化物イオンおよび硫酸イオンを組み合わせて添加した各種試験水を用いた。試験水の温度は 90 とした。また、各種の腐食試験後、走査型電子顕微鏡などによる材料表面の詳細観察や X 線回折などによる材料表面の形成皮膜の詳細分析を行った。

(1) 3.5NiCrMoV 鋼と 13Cr 鋼の隙間腐食挙動に対する典型的な腐食性化学種として塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )および硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )の影響を調査した。ボイラ水中の  $\text{Cl}^-$  は蒸気とともに蒸気タービンに搬入され、ブレード嵌め込み部の隙間部におけるブレード材およびロータ材の孔食を促進することを明らかにした。また、 $\text{SO}_4^{2-}$  は鋼表面の不働態皮膜を破壊し、ロータ材の全面腐食を促進することを確認できた。

(2)  $\text{Cl}^-$  とギ酸( $\text{HCOOH}$ ) の複合環境下において、低圧蒸気タービンブレード材 13Cr 鋼の孔食発生と成長挙動を電気化学的手法にて調査した。本研究では、図 1 に示すように、微量な  $\text{HCOOH}$  が 13Cr 鋼に発生した孔食の口部および内表面にクロムリッチ酸化皮膜の形成を促進し、孔食の成長を抑制する新規知見が得られた。

(3) 低圧蒸気タービンロータ材 3.5NiCrMoV 鋼の腐食挙動に及ぼすボイラ水中の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{HCOOH}$  の複合的な影響を調査した。自然浸漬電位測定の結果、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{HCOOH}$  を複合添加した水質における 3.5NiCrMoV 鋼は、急激な電位の卑化が見られ、 $\text{HCOOH}$  の添加量の増加に伴って電位の卑化が早くなる傾向が見られた。また、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{HCOOH}$  を複合添加した水質において、鋼表面形成された皮膜に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のほかに  $\text{FeCO}_3$  や  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$  等が含まれ、供試鋼の長時間の腐食に影響を与えたことが示唆された。

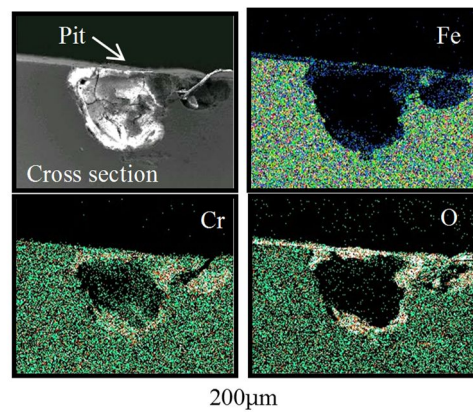
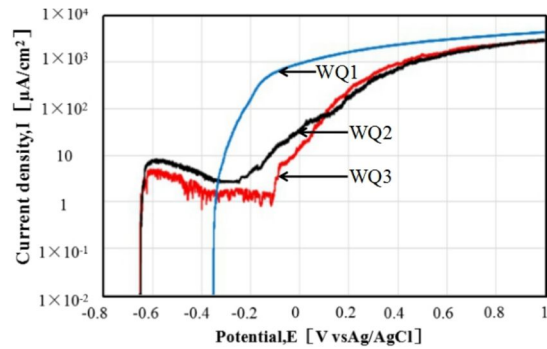


図 1. 13Cr 鋼の孔食断面 SEM 像および孔食の口部と内表面形成皮膜の EDS 分析結果

(4)  $\text{Cl}^-$ とギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) の複合環境下において、低圧蒸気タービンブレード材 13Cr 鋼のすきま腐食挙動を調査した。試験には、 $\text{Cl}^-$ と  $\text{HCOOH}$  を組み合わせて添加したボイラ水における 13Cr 鋼のすきま付与試験片について、自然浸漬電位測定およびすきま内表面皮膜破壊電位測定を行った。 $\text{Cl}^-$ 含有ボイラ水に  $\text{HCOOH}$  の存在は、13Cr 鋼すきま内部に孔食発生の抑制傾向を示した。隙間内表面形成皮膜の分析結果に基づき、孔食発生抑制のメカニズムを検討した。

(5)  $\text{Cl}^-$ 含有ボイラ水におけるボイラ機器用 STBA12 低合金鋼の腐食に及ぼす  $\text{HCOOH}$  の影響も併せて調査した。電気化学的腐食試験では、 $\text{Cl}^-$ のみを添加したボイラ水中よりも  $\text{Cl}^-$ と  $\text{HCOOH}$  の両方を添加したボイラ水中における供試材の腐食が激しく進行した。また、100h 浸漬腐食試験の結果、 $\text{Cl}^-$ 含有ボイラ水中における  $\text{HCOOH}$  の添加は供試材の腐食速度を向上させる効果を持つことが示唆された。

(6)  $\text{Cl}^-$ 含有ボイラ水における低圧蒸気タービンロータ材 3.5NiCrMoV 鋼の腐食に及ぼす酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の影響を調査するため、電気化学的腐食試験および形成皮膜の分析試験などを行った。 $\text{Cl}^-$ と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を組み合わせて添加した各試験水における 3.5NiCrMoV 鋼は、 $\text{Cl}^-$ のみを添加した試験水中より電位の貴化が見られ、発生した孔食数が減少したことが確認された。アノード分極測定の結果、図 2 に示すように、 $\text{Cl}^-$ 含有ボイラ水に  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の添加では不動態領域が現れ、孔食電位の上昇も確認された。ボイラ水中における  $\text{CH}_3\text{COOH}$  は  $\text{HCOOH}$  より熱的に安定であり、ロータ材表面の不動態化を促進する効果が認められた。



WQ1: 100 ppm  $\text{Cl}^-$

WQ2: 100 ppm  $\text{Cl}^-$  + 50 ppm  $\text{CH}_3\text{COOH}$

WQ3: 100 ppm  $\text{Cl}^-$  + 100 ppm  $\text{CH}_3\text{COOH}$

図 2.  $\text{Cl}^-$ と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を添加した試験水における 3.5NiCrMoV 鋼のアノード分極曲線

(7)  $\text{Cl}^-$ 含有ボイラ水における低圧蒸気タービンブレード材 13Cr 鋼の電気化学的腐食挙動に及ぼす酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の影響を調査した。 $\text{CH}_3\text{COOH}$  は上記のロータ材 3.5NiCrMoV 鋼だけでなく、ブレード材 13Cr 鋼についても不動態皮膜の安定性向上および孔食の発生抑制効果を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Niu Li-Bin, Okano Koji, Izumi Sakae, Shiokawa Kunio, Yamashita Mitsuo, Sakai Yoshihiro	4. 巻 132
2. 論文標題 Effect of chloride and sulfate ions on crevice corrosion behavior of low-pressure steam turbine materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 284 ~ 292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.corsci.2017.12.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Niu Li-Bin, Ishitake Hisamitsu, Izumi Sakae, Shiokawa Kunio, Yamashita Mitsuo, Sakai Yoshihiro	4. 巻 317
2. 論文標題 Stress Corrosion Cracking Behavior of Hardening-Treated 13Cr Stainless Steel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012073 ~ 012073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/317/1/012073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 牛 立斌
2. 発表標題 火力発電プラント水・蒸気サイクルにおける機器材料の腐食に対する有機アミンの影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成30年度湯川記念講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Li-Bin Niu, Shoichi Kosaka
2. 発表標題 Corrosion behavior of STBA24 steel and its weldment in the simulated boiler water added chloride ions and formic acid
3. 学会等名 17th Inter. Confer. on the Properties of Water and Steam (17th ICPWS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Li-Bin Niu, Yang Xiao, Sakae Izumi, Kunio Shiokawa, Mitsuo Yamashita, Yoshihiro Sakai
2. 発表標題 Corrosion resistance of modified heat-treated 16Cr-4Ni steel for geothermal steam turbine blades
3. 学会等名 18th Asian Pacific Corrosion Control Conference (APCCC18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 衣 偉東、牛 立斌
2. 発表標題 塩化物イオン含有ボイラ水中における3.5NiCrMoV鋼の腐食挙動に及ぼす酢酸の影響
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部日本鉄鋼協会北陸信越支部平成30年度連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾鷲宣和、峯村 希、牛 立斌
2. 発表標題 塩化物イオンおよびギ酸含有ボイラ水中における13Cr鋼のすきま腐食挙動
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部日本鉄鋼協会北陸信越支部平成30年度連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 牛 立斌
2. 発表標題 発電プラントボイラ機器材料および蒸気タービン材料の腐食に対する有機アミン類水処理薬剤の影響
3. 学会等名 ターボ機械協会 平成29年度第3回蒸気タービン技術向上分科会(基調講演)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 岡野光司、尾鷲宣和、牛 立斌
2. 発表標題 塩化物イオンおよびギ酸含有ボイラ水中における3.5NiCrMoV鋼のすきま腐食挙動
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成29年度連合講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 窪田隼人、鈴木真琳、牛 立斌
2. 発表標題 塩化物イオン含有ボイラ水中における13Cr鋼の孔食に及ぼすギ酸の影響
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成29年度連合講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 衣 偉東、窪田隼人、牛 立斌
2. 発表標題 塩化物イオン含有ボイラ水中における3.5NiCrMoV鋼の腐食挙動に及ぼすギ酸の影響
3. 学会等名 日本機械学会[No.187-1]北陸信越支部第55期総会・講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 早坂僚太、牛 立斌
2. 発表標題 塩化物イオン含有ボイラ水中における13Cr鋼の電気化学的腐食挙動に及ぼす酢酸の影響
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部日本鉄鋼協会北陸信越支部令和元年度連合講演会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Li-Bin Niu, Masato Nakayama, Keigo Kita
2. 発表標題 Effect of Formic Acid on SCC Susceptibility of LP Steam Turbine Blade Materials in the Water with Added Chloride Ions
3. 学会等名 2019 International Conference on Engineering Materials (ICEM 2019) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----