

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04158

研究課題名(和文) 発電プラントボイラ設備材料の腐食挙動に及ぼす有機アミンの影響の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the effect of organic amine additives on corrosion behavior of boiler equipment materials in power plants

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：火力発電プラントボイラ設備用STBA24、STBA12低合金鋼および低圧蒸気タービン用13Cr鋼を用い、各種有機アミンで調製した模擬ボイラ水および有機アミンの生成物として有機酸を添加した模擬ボイラ水における各種腐食試験を実施した。有機アミンを添加した場合は、従来のアンモニアと比較して低合金鋼の腐食速度が低下した。腐食表面の分析結果に基づき、有機アミンの腐食抑制機構を考察した。塩化物イオン(Cl-)含有ボイラ水中における13Cr鋼の孔食およびすきま腐食は酢酸および蟻酸の添加により抑制された。一方、蟻酸はCl-含有環境に長時間使用中のボイラ設備用低合金鋼の腐食促進因子であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火力発電プラントのボイラ給水・補給水には水処理薬剤として各種有機アミンを使用する傾向が見られる。しかし、これらの有機アミンはボイラ設備材料の腐食挙動に与える影響が不明である。さらに、これらのアミンは熱分解により有機酸の蟻酸や酢酸などを生成し、プラント設備材料腐食の一要因になることも懸念されている。本研究では、火力発電プラントボイラ設備材料ならびに低圧蒸気タービン材料の腐食挙動に及ぼすこれらの有機アミンおよび有機酸の影響を解明し、得られた研究成果は火力発電プラントの安全運転などに貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Various corrosion tests were carried out on STBA24, STBA12 low-alloy steels for boiler equipment and 13Cr steel for low-pressure steam turbine blades in the simulated boiler waters prepared with organic amines and the waters containing organic acids. Comparing with the conventional water treatment agent of ammonia, the corrosion rate of the low-alloy steels decreased in the simulated boiler waters added with the organic amines. Based on the analysis results of the corroded surfaces, the corrosion inhibition mechanism of the organic amine additives was discussed. Pitting corrosion and crevice corrosion of the 13Cr steel in chloride ions (Cl-) added boiler water was suppressed by the addition of acetic acid and formic acid into the test water. However, it is suggested that formic acid in chloride-containing boiler water is a factor that promotes the corrosion of STBA24 and its weldments over long-term service.

研究分野：工学

キーワード：腐食 ボイラ設備材料 ボイラ水 有機アミン 蟻酸 酢酸 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、アンモニアが一般的に使用されている。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、ボイラ設備材料(殆んど炭素鋼)等における流れ加速型腐食(FAC)の発生がしばしば確認されている。このため、ボイラ給水・補給水にエタノールアミン(ETA)やシクロヘキシルアミン(CHA)などの有機アミンを添加することで、ボイラ配管等における FAC が抑制されることが報告されている。一方、ETA や CHA などの有機アミンの使用による設備材料の腐食抑制に対する影響の本質はまだ解明されていない。さらに、これら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蟻酸や酢酸等の有機酸を生成し、蒸気系、復水系およびボイラ水系における設備材料の腐食要因になることが懸念される。しかしながら、国内外を問わず有機アミン類薬剤およびそれら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。特に、ボイラ設備材料の腐食挙動や、不動態皮膜の形成と破壊挙動に及ぼす有機アミンならびに有機酸の影響に関しては、そのメカニズムが未だ明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、火力発電プラントボイラ水系における有機アミン類水処理薬剤およびそれらの生成物として有機酸(蟻酸、酢酸)がボイラ設備材料の腐食挙動および不動態皮膜の形成と破壊挙動に与える影響を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、ボイラ設備材料の STBA24、STBA12 低合金鋼およびそれらの溶接部材、あわせて低圧蒸気タービンブレード材の 13Cr 鋼について電気化学的腐食試験、自然浸漬腐食試験および形成皮膜分析などの一連の試験を実施した。試験水は、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・補給水の水質(pH9.0~9.5、DO<7 ppb)を用いた。有機アミンの影響調査試験では、ETA、CHA、モルホリン(MOR) および比較として従来のアンモニア(NH₃)をそれぞれ添加することによって pH9.0 に調整した各種の試験水を用いた。有機アミンの生成物として有機酸の影響調査試験では、有機酸(蟻酸と酢酸) および腐食性化学種として塩化物イオン(Cl⁻)を組み合わせて添加した各種試験水を用いた。各種試験水の温度は 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。

4. 研究成果

ボイラ設備材料および比較として低圧蒸気タービン材料について、各種の有機アミンで調製した模擬ボイラ水および有機アミンの生成物として有機酸(蟻酸や酢酸)と Cl⁻を添加した模擬ボイラ水における各種腐食試験および形成皮膜の分析試験を実施した。

(1) 各種有機アミン類薬剤を添加した模擬ボイラ給水中におけるボイラ設備用 STBA24 低合金鋼の腐食抑制皮膜の形成と破壊に及ぼす有機アミン類薬剤の影響を調査した。模擬ボイラ水に有機アミン類薬剤を添加すると、アンモニア(NH₃)と比較した場合、供試材の腐食速度が低下した。形成皮膜分析では全ての水質でマグネタイト(Fe₃O₄)皮膜の形成が確認された。腐食速度が低下した要因は有機アミン類薬剤の極性基を持つ非共有電子対と鉄原子との化学吸着による結合が影響したと考えられる。また、異なるアミンを添加した場合は、自然浸漬電位の貴化または卑化が確認された。電位の貴化及び卑化の要因は腐食反応の抑制挙動が異なったためであると考えられ、これらが形成皮膜の形成や安定性に寄与していたと考えられる。

(2) 各種有機アミン添加ボイラ水中におけるボイラ設備用 STBA24 低合金鋼の浸漬腐食試験およびアノード分極測定を行い、鋼材の腐食速度ならびに腐食挙動を調査した。浸漬腐食試験は全ての水質で両供試鋼とも全面腐食となり孔食等が見られなかった。腐食速度は pH 調整薬剤の順で MOR<ETA<CHA<NH₃ となったが、質量損失に対する被膜形成に寄与した割合は ETA 及び MOR 添加水質で高く、CHA 添加水質ではそのほとんどが溶出した。自然浸漬電位測定結果、CHA 及び MOR 添加水質において電位は安定となったが、NH₃、ETA 添加水質で電位の振動が見られた。また、試験後の断面 SEM 像からは NH₃ 添加水質では厚く粗雑な皮膜、ETA 添加水質では薄く緻密な皮膜、CHA 添加水質では薄く粗雑な皮膜が見られた。これらの水質における皮膜の主成分は、XRD 測定においてマグネタイト(Fe₃O₄)と確認された。一方、MOR 添加水質では皮膜は観察されなかった。アノード分極測定では全ての水質でわずかながら不動態域が確認された。CHA 添加水質で不動態域での電流密度の低下が、MOR 添加水質で全領域での電流密度の顕著な低下が見られた。本試験における腐食抑制メカニズムは大きく金属表面へのアミンの吸着による腐食抑制と Fe₃O₄ 皮膜の形成による腐食抑制の 2 つが挙げられる。添加するアミンによって腐食抑制メカニズムに差異が生じたと考えられる。

(3) ボイラ設備用 STBA12 低合金鋼の腐食抑制に及ぼす有機アミンの影響を電気化学的手法並びに浸漬腐食試験により調査した。自然浸漬電位測定の結果、ETA 添加水においては試験時間中に電位が貴化した後に急激な卑化が確認された。MOR 及び CHA 添加水においては測定開始直後に急激に電位が卑化した後に安定した。このような結果の要因として、有機アミンの腐食抑制メカニズムの違いによるものであると考えられる。浸漬腐食試験により得られた質量損失

結果から腐食速度を算出した。各種薬剤を添加した試験水において NH_3 を単独添加した場合に比べ、腐食速度が小さくなる結果が得られた。中でも MOR 添加水において最も腐食速度が小さくなったため、複素環式構造は腐食抑制に有効な分子構造であると考えられる。

(4) Cl^- 含有ボイラ水中における蒸気タービンブレード材 ^{13}Cr 鋼の孔食の発生および成長挙動に及ぼす酢酸(CH_3COOH)の影響を電気化学的腐食試験及び腐食表面分析試験にて調査した。試験水に CH_3COOH の添加により孔食発生の抑制傾向が見られた。また、 CH_3COOH の添加量の増加に伴い、孔食成長の抑制傾向も確認された。 CH_3COOH による孔食の発生・成長抑制機構は不働態皮膜および孔食内表面に再不働態皮膜の形成に寄与したと考えられる。

(5) Cl^- 含有ボイラ水中における ^{13}Cr 鋼のすきま腐食に及ぼす CH_3COOH の影響を電気化学的腐食試験及び腐食表面分析試験にて調査した。 CH_3COOH の添加およびその添加量の増加に伴い、試験水中における ^{13}Cr 鋼すきま付与試験片は自然電位の上昇傾向を示した。本研究では、 CH_3COOH が Cl^- の活動から保護する効果があったと推察された。

(6) Cl^- 含有環境における ^{13}Cr 鋼の孔食挙動に及ぼすギ酸(HCOOH)の影響を調査した。自然浸漬電位測定および動電位分極測定では、 Cl^- のみ添加した水質と比較して、 Cl^- と HCOOH を複合添加した試験水において自然浸漬電位および孔食電位の貴化が見られた。得られた孔食電位での定電位分極測定を行った結果、 HCOOH を添加した試験水において発生した孔食の数が減少した。これらの結果は HCOOH により Cl^- による孔食の発生が抑制されたことを示唆した。これは、ギ酸イオン(HCOO^-)と Cl^- との競合吸着より孔食の発生が抑制されたと考えられる。さらに、定電位分極測定で発生した孔食の断面を SEM - EDS にて観察・分析した。 Cl^- のみを添加した試験水において発生した孔食は深く成長した様子を呈した。一方、 Cl^- と HCOOH を複合添加した試験水においては、孔食口部に腐食生成物のカバーが観察され、また孔食口部および孔食内表面においてクロム(Cr)、酸素(O)および炭素(C)の原子が多く検出された。酸化クロムを主成分とした不働態皮膜が孔食の口部および内表面に形成したことで孔食の成長が抑制されたと考えられる。

(7) Cl^- 含有模擬ボイラ水中におけるボイラ機器用 STBA24 低合金鋼およびその溶接部材の腐食挙動に及ぼす HCOOH の影響を、電気化学的腐食試験、浸漬腐食試験および腐食表面分析にて評価した。動電位分極測定の結果、 HCOOH は Cl^- 含有模擬ボイラ水中における STBA24 低合金鋼およびその溶接部材の短時間での孔食発生を抑制したことが確認された。一方、自然浸漬電位測定の結果、 Cl^- と HCOOH を複合添加した試験水における STBA24 低合金鋼およびその溶接部材のいずれも、数十時間浸漬経過後に電位の急激な卑下挙動が現れた。さらに、 HCOOH を添加した試験水中においては、 Cl^- のみを添加した試験水中に比べて試験片表面に割れやすいスケールが形成しやすく、腐食速度が増大することが確認された。本研究では、 HCOOH は Cl^- 含有ボイラ水環境に長時間使用中の STBA24 低合金鋼およびその溶接部材の腐食促進因子であることが示唆された。

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 0件）

1. 著者名 Niu Li-Bin, Kubota Hayato	4. 巻 63
2. 論文標題 Effect of Formic Acid on Pitting Corrosion of Steam Turbine Blade Material 13Cr Steel in Simulated Boiler Water Containing Chloride Ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1065 ~ 1071
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-C2022000	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, Kosaka Shoichi, Yoshida Masaki, Suetake Yusuke, Marugame Kazuo	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of Formic Acid on Corrosion Behavior of STBA24 Low-Alloyed Steel and Its Weldment in Simulated Boiler Water Containing Chloride Ions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1775 ~ 1781
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2020129	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村亮太、原颯杜、牛立斌
2. 発表標題 ボイラ設備用STBA12低合金鋼の腐食挙動に及ぼす有機アミンの影響
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4年度連合講演会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 大竹香菜、牛立斌
2. 発表標題 模擬ボイラ水中におけるSTBA24低合金鋼の腐食挙動に及ぼす有機アミンの影響
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4年度連合講演会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 和田竜太郎、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鋼のすきま腐食に及ぼす酢酸の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第185回春季講演大会学生ポスターセッション
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 大竹香菜、馬野雄矢、牛立斌
2. 発表標題 ボイラ設備用低合金鋼の腐食挙動に及ぼす有機アミンの影響
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3年度連合講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 ZHANG HAITANG、牛立斌
2. 発表標題 塩化物イオン含有環境における9CrMoV鋼の電気化学的腐食挙動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 令和3年度連合講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 和田竜太郎、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鋼のすきま腐食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3年度連合講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 馬野雄矢、牛 立斌
2. 発表標題 模擬ボイラ水中における有機アミン類薬剤によるSTBA12低合金鋼の腐食抑制機構の検討
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3年度連合講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 尾崎奈保、牛 立斌、吉田正樹、末武佑介、丸亀和雄
2. 発表標題 皮膜処理を施した炭素鋼の皮膜形成特性およびボイラ水中における耐食性
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3年度連合講演会
4. 発表年 2021年～2022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鋼の孔食の発生および成長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2年度連合講演会
4. 発表年 2020年～2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------