酸化性環境下における流れ加速型腐食挙動に及ぼす ヒドラジン添加効果*

橋本資教**, 藤原和俊**, 山根 豊***, 佐藤昭広***

** 一般財団法人電力中央研究所 材料科学研究所

*** 九州電力株式会社 技術本部 総合研究所

The Effect of Hydrazine Addition for the Behavior of Flow Accelerated Corrosion under the Oxidizing Environment*

Yoshinori Hashimoto**, Kazutoshi Fujiwara**, Yutaka Yamane*** and Akihiro Sato***

** Central Research Institute of Electric Power Industry, Materials Science Research Laboratory

*** Kyushu Electric Power Co. Inc., Research Institute Engineering Division

An all volatile treatment (oxidizing) (AVT (O)) is expected as countermeasures against flow accelerated corrosion (FAC) of carbon steel piping at a power plant. Dissolved oxygen (DO) in the feed water inhibits FACs while DO can cause local corrosions at high temperature. A hydrazine (N_2H_4) eliminates DO at high temperature. We discussed the FAC mitigation effect of AVT ($O+N_2H_4$) where N_2H_4 was added to the feed water under AVT (O) condition. From the corrosion test of carbon steel pipes in NH_3 solution at 150 °C under the high flow rate condition, FAC inhibition effect of DO at 15 $\mu g/L$ is indicated in the presence of N_2H_4 .

Key words : flow accelerated corrosion (FAC), all volatile treatment (AVT), dissolved oxygen (DO), hydrazine, corrosion rate, carbon steel, low alloy steel

1. 緒 言

発電用プラントの炭素鋼配管で生じる流れ加速型腐食 (Flow Accelerated Corrosion) による配管減肉はプラントの運転および保守管理上解決すべき重要な事象の一つである¹⁾。FACはその発生温度領域が 100 °C 以上と幅広く²⁾、水処理による対策が期待されている。FAC の抑制には溶存酸素 (DO) の添加が有効であることが知られている³⁾。FAC が発生する温度領域よりも高温域では、DO は局部腐食などの原因となることが懸念される。そこで我々は、酸化型全揮発性物質処理 (All Volatile Treatment (Oxidizing), 以降 AVT(O) と呼ぶ) 条件⁴⁾にヒドラジン (N_2H_4) を共存させる新水処理法 (以降, AVT($O+N_2H_4$) と呼ぶ) の検討を開始した。AVT($O+N_2H_4$) において、 N_2H_4 を共存させる目的は、高温域での DO の除去である。しかし、DO および N_2H_4 の共存下での FAC に関する知見は極めて少なく、AVT($O+N_2H_4$) の効果を実験的に評価する必要がある。そこで、既往の研究で FAC による腐食速度が最大となる温度領域である 150 °C における^{5), 6)}、AVT($O+N_2H_4$) の FAC 抑制効果を高流速条件下での腐食試験から評価した。また既存の水処理法である AVT(O) および還元型全揮発性物質処理 (AVT(Reducing), 以降 AVT(R) と呼ぶ) との腐食挙動を比較した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig.1 に本研究で使用した FAC 抑制法評価試験設備の概略を示す。本設備は、給水系統と薬注系統で水質を調整した試験水を試験部に供給する循環水ループである。本研究では、メインタンクの水を給水、試験部から脱気タンクに戻ってくる試験水を戻り水と呼ぶ。

給水は脱塩水を基本とし、メインタンクでアルゴンガス (純度 99.9%) とアルゴン+0.2% 酸素混合ガスの供給を連続的にオンオフ制御することにより、DO 濃度を <0.2 $\mu g/L$ 、10 および 15 $\mu g/L$ に制御した。また試験期間中は、給水を H^+ / OH^- イオン交換樹脂に通水し、電気伝導率を

Fig. 1 Flow drawing of a test system.

* 第 62 回材料と環境討論会 (福岡, 2015 年) で発表

** 〒 240-0196 横須賀市長坂 2-6-1 (2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, 240-0196 Japan)

*** 〒 815-8520 福岡市南区塩原 2-1-47 (2-1-47, Shiobaru, Minami-ku, Fukuoka, 815-8520 Japan)

< 0.02 mS/m に調整した。これを高圧ポンプにより試験水流量が $2.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (1.5L/min) となるように試験部へ送水した。試験部では、試験水が所定の温度 (150 °C) となるように、熱交換器および加熱器で加熱した。薬注タンク 1 あるいは 2 にアンモニアもしくはヒドラジン濃縮溶液 (濃縮率アンモニア 2000 ~ 4000 倍, ヒドラジン 500 倍) を調整し、薬注ポンプの流量を制御し、試験部のアンモニアおよびヒドラジン濃度を制御した。

Fig.1 の試験部に 4 本の試験プローブを直列に設置した。以下、上流側に設置した試験プローブから順に、試験プローブ A から D と呼ぶ。各試験プローブの減肉量は 2.4 節に述べる電位差法により随時測定した。試験部を通過した戻り水は、イオン交換樹脂で脱塩し、脱気タンクを介してメインタンクに戻し、再度試験部へと循環させた。試験部温度の温度は K 熱電対で測定した。給水および戻り水の DO 濃度および電気伝導率は、フローセル型検出器を使用しオンラインで連続測定した。

2.2 試験水質

Table1 に給水の目標値を示す。本研究では、次のように給水条件を段階的に変化させた 2 回の腐食試験を実施した。

- ・ Run1 : AVT(R) → AVT(O + N₂H₄) → AVT(O)
- ・ Run2 : AVT(R) → AVT(O + N₂H₄)

両試験ともに、FAC が生じやすい還元性条件からより酸化性の条件へと変化させた。給水 DO 濃度は AVT(R) では <0.2 μg/L とし、Table1 の濃度となるように調整した。AVT(O + N₂H₄) 条件での給水 DO 濃度を、Run1 では 10 μg/L, Run2 では 15 μg/L に設定し、FAC 抑制効果に対する給水 DO 濃度の影響を評価した。試験部からの戻り水を水質条件変更前後および各水質条件保持時に適宜サンプリングし、NH₃ 濃度と N₂H₄ 濃度をそれぞれイオンクロマトグラフ法と吸光光度法により測定した。

2.3 供試材および試験プローブ

供試材の化学組成を Table2 に示す。供試材は炭素鋼 (STPT480) および低合金鋼 (STPA20) である。なお、STPT480 は、Cr による腐食挙動への影響を排除するた

Table 1 Test conditions.

Condition		AVT(R)	AVT(O+N ₂ H ₄)	AVT(O)
Redox atmosphere		Reducing	Oxidizing + N ₂ H ₄	Oxidizing
Temperature		150		
Feed water	NH ₃ (pH _{25°C})	μg/L	500 (9.2)	
	N ₂ H ₄	μg/L	20	0
	DO	μg/L	<0.2	10(RUN1) 15(RUN2)
				10

Table 2 Chemical compositions of test materials (in weight %).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
STPT480 low Cr	0.25	0.24	0.8	0.017	0.01	0.001	<0.01	Balance
STPA20	0.16	0.28	0.52	0.019	0.009	0.66	0.51	Balance

Fig. 2 Schematic diagram of test sample.

Table 3 Conditions of test samples.

Position	Material	d_{i0} (mm)	Flow rate (m/s)	Mass transfer coefficient (m/s)	ECP measuring
A	STPT480	2.4	5.2	1.2×10^{-3}	○
B	STPT480	1.6	11.6	2.5×10^{-3}	○
C	STPT480	1.6	11.6	2.5×10^{-3}	×
D	STPA20	1.6	11.6	2.5×10^{-3}	×

めに Cr 濃度を 0.001 wt.% に調整した。

Fig.2 に試験プローブの寸法を示す。試験プローブは管状であり、未使用時の内径 (d_{i0}) を 1.6 および 2.4 mm とした。試験部に取り付けた試験プローブの材質、内径、流速、物質移動係数を Table3 に示す。試験水流量を $2.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ とすることにより、試験プローブ内部の線流速を内径 1.6 および 2.4 mm で、それぞれ 11.6 および 5.2 m/s とした。またそれぞれの試験プローブ内部での物質移動係数は、内径 1.6 および 2.4 mm でそれぞれ、 2.5×10^{-3} および $1.2 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ であり、本試験条件では流速に概ね比例している。試験に供する前に 3.5% HCl 水溶液で試験プローブ内面を洗浄した。さらに 150°C の中性純水を試験プローブ A は 5.2 m/s で、試験プローブ B から D は流速 11.6 m/s で通水し、加工時等に生じる初期皮膜を除去した。

2.4 減肉量、腐食速度および腐食電位の測定

4 本の試験プローブに対して、四端子電位差法⁷⁾によるオンライン減肉測定を行った。オンライン減肉測定部は、試験プローブの内径に対して 15 ~ 24 倍程度の助走区間を設定している。Fig.3(a) に四端子電位差法による肉厚測定の原理を示す。1 本の試験プローブに対して、直流電流用導線と電位差測定用導線の 2 対、合計 4 本の導線を接続した。直流電流用導線を直流電源に、電位差測定用導線をエレクトロメータに接続した。Run1 では、Fig.3(b) のタイミングチャートに従い直流電源より 0.5 A の直流電流 I_m (A) を試験プローブに流し、その際の電位差 V_m (V) を測定することにより、減肉測定部での電気抵抗値 R (Ω) を求めた。Run2 では、熱起電力の影響を排除するために、Fig.3(c) のタイミングチャートに従い直流電源より ± 0.5 A の直流電流を試験プローブに流した。こ

Fig. 3 Principle of an online thinning monitoring.
(a) Electric connections and geometry.
(b) DC current time chart for Run1.
(c) DC current time chart for Run2.

の際、電流の極性ごとに電位差 V_{p+} (V) および V_{p-} (V) を測定し、その平均値を試験プローブの電位差 ($V_m = (V_{p+} - V_{p-})/2$) とし、減肉測定部での R を求めた。

$$R = V_m / I_m \quad (1)$$

一方、試験プローブの抵抗率 ρ (Ωm)、電圧測定用導線間距離 L (m)、測定部の外径 d_o (m) および試験プローブ測定部の内径 d_i (m) より、 R は次式で表される。

$$R = 4\rho L / (\pi(d_o^2 - d_i^2)) \quad (1')$$

本試験に用いた供試材の抵抗率を測定した結果、STPT480 および STPA20 の 150°C における抵抗率はそれぞれ、 2.76×10^{-7} 、 $3.08 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ であった。 $I_m = 0.5 \text{ A}$ とし、式(1')を d_i について解くと、

$$d_i = (d_o^2 - 2\rho L / \pi V_m)^{0.5} \quad (2)$$

となる。初期の内径を d_{i0} (m) とすると、試験プローブの初期肉厚 W_0 (m) は、

$$W_0 = (d_o - d_{i0}) / 2 \quad (3)$$

となり、ある時刻 t (s) での内径を d_{it} (m) とすると、肉厚 W_t (m) は、

$$W_t = (d_o - d_{it}) / 2 \quad (4)$$

となる。本試験では(5)式の減肉量 W_{th} (m) を評価パラメータとして用いる。

$$W_{th} = W_0 - W_t = (d_{i0} - d_{it}) / 2 \quad (5)$$

なお、電位差法から得られた減肉量の測定精度は、 $d_{i0} = 1.6 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$ 、 $d_{i0} = 2.4 \text{ mm} \pm 0.005 \text{ mm}$ である。各試験プローブの腐食速度は各水質条件での終盤 48 時間分の減肉量を直線で回帰分析し、その傾きから求めた。

腐食電位 (ECP) の測定は、試験プローブ A および B に対して行った。参照電極には 0.1 mol/L KCl 水溶液を

用いた東伸工業製圧力平衡型外部参照 Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 腐食試験結果

3.1 Run1

3.1.1 水質の変化

Fig.4 に Run1 における温度、給水および戻り水の DO 濃度、 NH_3 および N_2H_4 濃度の変化を示す。AVT(O+ N_2H_4) 条件への移行初期に給水への酸素供給が安定しなかったが後半は安定した。これらの期間を除くと、給水の水質は試験期間を通してほぼ Table1 で設定した目標値に管理されている。戻り水は AVT(O+ N_2H_4) 条件に移行後、 $3 \mu\text{g/L}$ まで増加し、AVT(O) 条件では $9 \mu\text{g/L}$ まで増加した。

3.1.2 減肉量の時間変化

Fig.5 に試験プローブ A から D の減肉量の時間変化を示す。試験プローブ A から D の減肉量は AVT(R) 条件に移行後から 1 時間の平均の内径を d_{i0} として、式(5)より

Fig. 4 Test conditions for Run1.
(a) DO in the feed water and back water and test temperature.
(b) NH_3 and N_2H_4 concentration in back water.

Fig. 5 Wall thinning trend of test samples for Run1.

求めた。試験プローブ D は水処理条件の変化によらず減肉していない。試験プローブ A, B および C では, AVT(R) 条件下で減肉が進行している。AVT(R) 条件から AVT(O+N₂H₄) 条件に移行後, 試験プローブ A および B では, FAC が停止したが, 試験プローブ C は一時的に FAC が停止し再び減肉が進行した。AVT(O) 条件への移行後, すべての試験プローブで FAC が停止した。

3.1.3 水質条件による腐食速度

Fig.6 に各水質条件下での試験プローブ A から D の腐食速度を示す。炭素鋼製の試験プローブ A から C では, AVT(R) 条件での腐食速度は 1 から 2.5 mm/y 程度であったが, AVT(O+N₂H₄) に移行後, 試験プローブ A および B では 0.1~0.2 mm/y 程度まで低下し, FAC がほぼ停止したといえる。試験プローブ C においては, FAC の停止には至っていないが, 腐食速度は 5 割程度減少した。AVT(O) 条件への移行で試験プローブ C の FAC も停止し, 腐食速度はすべての試験プローブで 0.1 mm/y 程度となった。AVT(R) 条件において概ね腐食速度が流速に比例している。本試験条件では, 物質移動係数が流速にほぼ比例するためであり, 妥当な結果である。低合金鋼製の試験プローブ D の腐食速度はすべての水質条件で 0.1mm/y 程度であった。

3.1.4 腐食電位の時間変化

Fig.7 に試験プローブ A および B の腐食電位を示す。還元性条件の AVT(R) 条件から AVT(O+N₂H₄) 条件への移行により, 腐食電位が貴側にシフトし, AVT(O) 条件と同等の電位になることが確認できる。

3.2 Run2

3.2.1 水質の変化

Fig.8 に Run2 における試験部温度, 給水および戻り水の DO 濃度および試験部通過後の試験水中 NH₃ および N₂H₄ 濃度の変化を示す。試験水の水質は試験期間を通してほぼ Table1 で設定した値である。

Fig.8 より, AVT(O+N₂H₄) 条件に移行後, 給水の DO

Fig. 6 Corrosion rates of test samples for Run1.

Fig. 7 Electrode potentials of test sample A and B for Run1.

Fig. 8 Test conditions for Run2.

- (a) DO in the feed water and back water and test temperature.
(b) NH₃ and N₂H₄ concentration in back water.

濃度は 15 μg/L で一定に制御できている。また戻り水の DO 濃度は, AVT(O+N₂H₄) 条件に移行後に 5 μg/L まで増加した。

3.2.2 減肉量の時間変化

Fig.9 に減肉量の時間変化を示す。Fig.9 は試験開始から一時間の平均内径を d_{40} として, それぞれ式(5)より求めた。試験プローブ D は水処理条件の変化によらず減肉していない。試験プローブ A から C は AVT(R) 条件で観測される FAC による減肉が, AVT(O+N₂H₄) 条件に移行後には, ほぼ停止した。

3.2.3 水質条件による腐食速度

Fig.10 に各水質条件下での試験プローブ A から D の腐食速度を示す。炭素鋼製の試験プローブ A から C の腐食速度は, AVT(R) 条件では 1~2 mm/y 程度であったが, AVT(O+N₂H₄) 条件に移行後に明らかに減少し, 0.1 mm/y 以下になっていることが確認できる。AVT(R) 条件において腐食速度が流速に概ね比例している。本試験条件では, 物質移動係数が流速にほぼ比例するためであ

Fig. 9 Wall thinning trend of test samples for Run2.

Fig. 11 Electrode potentials of test sample A and B for Run2.

Fig. 10 Corrosion rates of test samples for Run2.

り、妥当な結果である。

3.2.4 腐食電位の時間変化

Fig.11 に試験プローブ A および B の腐食電位を示す。両試験プローブともに還元性環境である AVT(R) 条件下では腐食電位が卑側であるが、AVT(O+N₂H₄) 条件に移行後に著しく腐食電位が貴側にシフトした。

4. N₂H₄ 存在下での DO による FAC 抑制効果

本試験装置では、加熱器から試験部までの溶液の移動時間は、63.6 s である。既往の研究では、150℃における N₂H₄ の熱分解はほとんど生じないと報告されている⁸⁾。また N₂H₄ および O₂ の濃度をそれぞれ、C_{N₂H₄} (mol/L) および C_{O₂} (mol/L) とすると N₂H₄-O₂ の反応速度は、

$$-dC_{N_2H_4}/dt = -dC_{O_2}/dt = kC_{N_2H_4}C_{O_2}^{0.5} \quad (6)$$

で与えられる⁸⁾。ここで $k=0.34 \text{ mol}^{-0.5} \text{ L}^{0.5}/\text{s}$ である⁸⁾。初期濃度から見積もった反応速度は Run1 および Run2

でそれぞれ、 $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L/s}$ (3.8 ng/L/s)、 $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L/s}$ (5.4 ng/L/s) であり極めて小さい。そのため、150℃では、試験部に到達する以前に N₂H₄ と DO はほとんど反応しないと考えられる。

Fig.4 および Fig.8 に示す N₂H₄ 濃度より、試験部においても、ほぼ所定の濃度の N₂H₄ が存在しているといえ、上記計算結果とも一致する。Fig.5 に示すとおり、Run1 の試験プローブ A および B では、DO 濃度を 10 μg/L とした AVT(O+N₂H₄) 条件の腐食速度および腐食電位は AVT(O) 条件とほぼ同等であった。すなわち、150℃では N₂H₄ が共存する AVT(O+N₂H₄) 条件でも、DO による FAC 抑制効果が有効に働くといえる。また、この効果は 5.2 および 11.6 m/s の両流速条件で同様に働く。一方で試験プローブ C では AVT(O+N₂H₄) 条件で減肉が完全には停止しなかった。DO 濃度を 15 μg/L とした Run2 では、AVT(O+N₂H₄) 条件下ですべての試験プローブで FAC が停止し、FAC の抑制効果が認められた。既往の研究では、pH 9.2、140℃で STPT480 材に対して十分な FAC 抑制効果が得られる給水 DO 濃度が 10 μg/L 以上と報告されている⁹⁾。Run1 では給水 DO 濃度を 10 μg/L とし試験を実施しており下流側に取り付けられた試験プローブ C では、より上流側での腐食反応等により DO が消費され、わずかに DO 濃度が 10 μg/L を下回ったため FAC が完全には停止しなかったと考えられる。Run2 の給水 DO 濃度は 15 μg/L であり、Fig.4 と Fig.8 の比較から下流側の DO 濃度が Run1 よりも上昇していることは明らかである。このため、すべての試験プローブで DO 濃度が 10 μg/L 以上となり FAC が抑制されたといえる。

以上より、150℃では、AVT(O+N₂H₄) 条件での DO による FAC 抑制効果が確認でき、流速 5.2~11.6 m/s では、DO 濃度を 15 μg/L 以上とすることで FAC が停止するといえる。

5. 結 言

炭素鋼および低合金鋼に対して、150℃の高流速(5.2, 11.6 m/s)、NH₃ 水溶液(pH_{25℃} 9.2)中で AVT(R) 条件、

AVT(O+N₂H₄)条件およびAVT(O)条件と段階的に水質条件を変化させたFAC試験を実施し、以下の結果を得た。

- 1)AVT(R)条件からDOを10 µg/LとしたAVT(O+N₂H₄)条件へ変化させると、炭素鋼の腐食速度は減少し、上流側に配置する試験プローブではFACが停止した。下流側の試験プローブでは、DO濃度が低下したためFACの停止には至らなかったと推測された。
- 2)DO濃度を15 µg/LとしたAVT(O+N₂H₄)条件では、すべての試験プローブで腐食速度は0.1 mm/y以下となり、炭素鋼のFACは停止した。
- 3)AVT(O+N₂H₄)条件での炭素鋼の腐食電位は、AVT(R)条件と比較して、貴側にシフトし、AVT(O)条件と同等となった。
- 4)低合金鋼は水処理条件によらず減肉が認められず、腐食速度は0.1 mm/y以下であった。

以上より、AVT(O)にN₂H₄を添加させるAVT(O+N₂H₄)は、流速5.2 m/sから11.6 m/sの範囲でAVT(O)と同等のFAC抑制効果を有することが確認された。

今後はDOによる局部腐食が問題となる温度域で腐食試験を実施し、AVT(O+N₂H₄)によるFAC抑制効果を検証するとともに、AVT(O+N₂H₄)による抑制メカニズムを明らかにすることである。さらに給水酸電気伝導率に

よるAVT(O+N₂H₄)のFAC抑制効果への影響を調査する必要がある。

参 考 文 献

- 1) R. Barry Dooley, *Power Plant Chemistry*, 10, 68 (2008).
- 2) JSME S TB1-2009, Codes for Thermal Power Generation Facilities, Rules on Pipe Wall Thinning Management for Thermal Power Generation Facilities, p.5, JSME (2009).
- 3) W. Sugino and T. Arakawa, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, 79, 2626 (2013).
- 4) JIS B 8223-2006, Water conditioning for boiler feed water and boiler water, JIS (2006).
- 5) H. G. Heitmann and P. Schub, Proc. Third meeting Water Chemistry of Nuclear Reactor, BNES, p.243, London, UK (1983).
- 6) G. J. Bignold, K. Garbett and I. S. Woolsey, in Ph. Berge and F. Kahn, eds., *Corrosion-Erosion of Steels in High Temperature Water and Wet Steam* (France: Electricite de France, Les Renardieres), No. 12 (1982).
- 7) The fifth series of experimental chemistry, Vol. 2, p.19, Chemical Society of Japan (2003).
- 8) K. Ishida, Y. Wada, M. Tachibana, M. Aizawa, M. Fuse and E. Kadoi, *J. Nuclear Science and Technology*, 43, 65 (2006).
- 9) K. Fujiwara, M. Domae, K. Yoneda and F. Inada, Criepr report, Q09028 (2010).

(Manuscript received December 7, 2015;
in final form February 18, 2016)

要 旨

発電用プラントの炭素鋼配管で生じる流れ加速型腐食(FAC)の対策として、酸化型全揮発性物質処理(AVT(O))の導入が期待されている。給水中の溶存酸素(DO)はFACを抑制するが、高温域では局部腐食を誘発することが懸念される。よって、高温域でDOを除去するためにAVT(O)にヒドラジン(N₂H₄)を添加するAVT(O+N₂H₄)のFAC抑制効果を検討した。150℃の高流速NH₃水溶液中での腐食試験から、DO濃度を15 µg/Lとすれば、N₂H₄とDOが共存する条件でも、DOによるFAC抑制効果が示された。

キーワード 流れ加速型腐食, 全揮発性物質処理, 溶存酸素, ヒドラジン, 腐食速度, 炭素鋼, 低合金鋼