発電プラントボイラ給水における 炭素鋼の流れ加速型腐食に及ぼす皮膜性アミンの影響

山崎昇太¹⁾, 吉田正樹²⁾, 末武佑介²⁾, 丸亀和雄²⁾, 牛立斌^{3)*}

¹⁾ 信州大学大学院 総合理工学研究科

²⁾ 内外化学製品株式会社

³⁾ 信州大学学術研究院工学系

Effect of Film Forming Amine on Flow Accelerated Corrosion of Carbon Steel in Boiler Feed Water of Power Plants

Shota Yamazaki¹⁾, Masaki Yoshida²⁾, Yusuke Suetake²⁾, Kazuo Marugame²⁾ and Li-Bin Niu^{3)*}

¹⁾ Graduate School of Science and Technology, Shinshu University

²⁾ Naigai Chemical Products Co., Ltd.

³⁾ Academic Assembly Institute of Engineering, Shinshu University

*責任著者 (Corresponding Author) 〒380-8553 長野市若里 4-17-1 (4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553, Japan)
Email: niulibn@shinshu-u.ac.jp

Flow accelerated corrosion (FAC) tests on carbon steel in boiler feed water of power plants were carried out. The FAC of carbon steel was remarkably inhibited by adding film forming amines of Dodecylamine (DDA) and Octadecylamine (ODA) into the boiler water. Furthermore, the FAC inhibition mechanism of the film forming amines was investigated by polarization tests and zeta potential measurements. It was suggested that the film forming amines adsorbed on the steel surface and on the oxide film formed, inhibiting the corrosion reactions on the steel and protecting the oxide film, thereby the FAC was inhibited.

Key words : boiler feed water, carbon steel, flow accelerated corrosion, film forming amine, adsorption, polarization, zeta potential

1. 緒 言

火力・原子力発電プラントでは、ボイラ水の流れの乱れによって配管鋼材壁面近傍の物質移動が促進され、母材を保護する酸化皮膜の溶解ならびに鋼材の腐食が加速される流れ加速型腐食 (Flow accelerated corrosion; FAC) が懸念されている¹⁾。FAC に起因するボイラ用炭素鋼配管の破損による重大事故の発生事例も報告されている²⁾。そのため、発電プラントボイラ配管等における FAC の抑制は重要な課題となっている。

FAC の抑制のために流体力学、材料およびボイラ水の水質の各分野において様々な研究が行われている。流体力学の分野では、流れの物質移動への影響について数値流体解析による研究等が進められている³⁾。材料分野では、配管鋼材への表面処理による FAC の抑制効果が報告されている⁴⁾。また、JIS B 8223⁵⁾によってボイラ給水およびボイラ水の水質を規格化することにより、腐食および FAC の対策を行っている。一方、発電プラントにおける FAC を抑制するため、ボイラ水のさらなる改良が求められている。近年では、アミン類に代表される腐食抑制剤を用いたボイラ水の改良が注目されている⁶⁾。アミン類はその特性によって揮発性アミンと皮膜性アミンの2種類に分類される。揮発性アミンは、従来使用されてきたアンモニア (NH₃) に変わる pH 調整剤として使用され、FAC 抑制作用が報告されている⁷⁾。一方、皮膜性アミンは12個以上の炭素とアミノ基を持つ⁸⁾、水に難溶の有機化合物である。皮膜性アミンの腐食抑制効果

は、Hater ら⁹⁾や Banica ら¹⁰⁾などの研究によって確認されているが、FAC への影響は未だに不明な点が多い。

また、IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam)¹¹⁾によると、皮膜性アミンのボイラ給水への過剰添加はそれに由来する粘着物の形成をもたらす、配管の閉塞を引き起こすことが懸念されている。よって皮膜性アミンを実機に採用するためには、そのボイラ給水への添加濃度を最少にした上で FAC を抑制する必要がある。しかし、皮膜性アミンのボイラ給水への添加濃度に対する FAC 挙動への影響も殆ど調査されていない。

本研究では、ボイラ給水における炭素鋼の FAC を抑制するために必要な皮膜性アミンの最少濃度を調査するとともに、皮膜性アミンの FAC 抑制効果を評価した。さらに、電気化学的腐食試験およびゼータ電位測定試験を行い、皮膜性アミンが炭素鋼の母材および酸化皮膜に及ぼす影響を調査し、皮膜性アミンの FAC 抑制機構を検討した。

2. 試 験 方 法

2.1 FAC 評価試験

2.1.1 供試材および試験片

供試材には発電プラントボイラ用炭素鋼 SB410 (C<0.30, 0.15<Si<0.30, Mn<0.90, P<0.035, S<0.040, Fe bal. (%))を用いた。試験片は直径 16 mm, 厚さ 4 mm の円板状とし、試験片表面をエメリー紙で #2000 まで湿式研磨した。また、研磨後の試験片表面形状を 3D マクロス

コープ(キーエンス社製, VR-3000)を用いて測定し, 均一であることを確認した。試験前には, 純水およびアセトンを用いて試験片表面の洗浄・脱脂を行った。

2.1.2 試験水

試験水には発電プラントボイラに用いられる揮発性物質処理 [AVT(R)]⁵⁾ 水の模擬水を使用した。試験水の溶存酸素(DO)をヒドラジン(N₂H₄)の添加および窒素(N₂)ガス連続バブリングにより 7 μg/L 以下まで除去した。皮膜性アミンとしては、ドデシルアミン(DDA)およびオクタデシルアミン(ODA)をそれぞれ試験水に添加した。DDAおよびODAの分子式および構造式を Table 1 に示す。これらの皮膜性アミンは、エタノールを溶媒に用いて皮膜性アミン溶液を調製し、試験水に添加した。DDAの添加濃度は 0~750 μg/L、ODAの添加濃度は 0~850 μg/L とした。その後、試験水に NH₃ を添加することで pH9.0 に調製した。試験水温度は 150℃ とした。Table 2 に試験水の水質を示す。

2.1.3 FAC 評価試験

FAC 評価試験は隙間噴流法試験装置 (内外化学製品株式会社製) を用いて実施した。試験装置の概略および試験中における試験部の模式図を Fig. 1 に示す。試験水はポンプによって循環ループに供給され、試験片表面に対して垂直に供給された。なおノズルにおける試験水の圧力は 1 MPa, 流速は 5 m/s とした。試験時間は 40 h とした。

FAC 評価試験後、試験片表面を 3D マクロスコープにて外観観察を行い、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 装置を搭載した電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) にて試験片の表面ミクロ観察および元素分析を行った。また、微小領域 X 線回折 (IP-XRD) 装置にて形成皮膜の組成分析を行った。その後、試験片の脱皮膜処理を施し、3D マクロスコープを用いて表面の最大浸食深さ測定を行った。また、皮膜性アミンによる FAC 抑制効果 I_{FAC} [%] を式 (1) により算出した。

$$I_{\text{EAC}} [\%] = 100(1 - r/r^0) \quad (1)$$

ここで、 r , ρ は皮膜性アミン添加および無添加(添加濃度 $0\mu\text{g/L}$: Blank)の試験水における試験片の最大浸食深さである。なお、脱皮膜処理は JIS K 0100^[2] に従い、純水：特級塩酸(35.0-37.0%) = 1：1 の溶液に腐食抑制剤としてチオ尿素を 0.05% 加えた脱皮膜液中で、15 秒間超音波洗浄することで行った。

Table 1 Molecular formulas and structure formulas of the film forming amines used.

Dodecylamine (DDA)	$C_{12}H_{25}NH_2$ $CH_3(CH_2)_{10}NH_2$
Octadecylamine (ODA)	$C_{18}H_{37}NH_2$ $CH_3(CH_2)_{16}NH_2$

Table 2 Flow accelerated corrosion test waters.

	DDA	ODA
DO [$\mu\text{g/L}$]		< 7
pH		9.0
Film forming amine [$\mu\text{g/L}$]	0 ~ 750	0 ~ 850
Temp. [$^{\circ}\text{C}$]		150

P : pump
DO : dissolved oxygen monitor
FM : flow meter
PG : pressure gauge
TG : thermometer

(a) Flow chart

(b) Image of the test section

Fig. 1 Schematic of jet-in-slit testing apparatus.

2.2 電気化学的腐食試験

2.2.1 供試材と試験片

供試材には市販の炭素鋼 SPCC ($C < 0.15$, $Mn < 0.60$, $P < 0.100$, $S < 0.035$, $Fe \text{ bal.}(\%)$) を用いた。試験片は $30 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ の平板状とした。試験には表面研磨材および酸化皮膜処理材の 2 種類の試験片を使用した。

表面研磨材は試験片表面をエメリー紙で #800 まで湿式研磨し、純水及びアセトンで洗浄・脱脂を行うことで作製した。酸化皮膜処理材は、オートクレーブにて pH9.0、150℃ の模擬ボイラ水中に研磨材を 24 h 浸漬させ皮膜処理を施すことで作製した。なお、皮膜処理にて試験片に形成した皮膜を分析した結果、形成皮膜はマグネタイト (Fe_3O_4) で構成されていることが確認されている。

また、電気化学的腐食試験用試験片において 100 mm^2 の測定領域を残しシリコンにて絶縁被覆を行った。

2.2.2 試験水

電気化学的腐食試験に用いた試験水は発電プラントに用いられる揮発性物質処理 [AVT(R)]⁵⁾ 水の模擬水に塩化物イオン (Cl^-) を 100 mg/L 添加したものとした。試験水の DO を N_2H_4 の添加および N_2 ガス連続バブリングにより 7 $\mu\text{g/L}$ 以下まで除去し、 NH_3 を添加することで pH9.0 に調整した。試験水温度は 90℃ とした。なお、 Cl^- の添加には塩化ナトリウム (NaCl) を用いた。Table 3 に試験水の水質を示す。

2.2.3 分極測定

電気化学的腐食試験としてアノードおよびカソード分

極測定を行った。分極測定では項 2.2.1 で作製した表面研磨材および酸化皮膜処理材に加えて、これらの 2 種類の試験片に DDA または ODA の吸着皮膜を付与させたものを用いた。吸着皮膜の付与は、0.85 mass% 皮膜性アミンのエタノール溶液に 5 h 浸漬させ、その後試験片を乾燥させることで行った。なお、この手法の有効性は藤井ら¹³⁾によって確認されている。

測定には自動分極測定装置(北斗電工製, HZ-3000)を用い、参照電極に Ag/AgCl 電極(飽和 KCl)、対極に白金電極、作用極に試験片を接続した三電極方式を採用した。分極測定時に生じる IR 降下を最小にするため、ルギン細管付きの塩橋を用い、ルギン細管の先を作用極に近接して設置した。分極測定は 1,000 sec の自然電位測定で得た腐食電位 (E_{corr}) から開始した。アノード分極測定は +0.5 V(vs. Ag/AgCl) まで掃引し、カソード分極測定は -1.1 V(vs. Ag/AgCl) まで掃引した。掃引速度は 20 mV/min とした。

分極測定によって得られた分極曲線のアノードおよびカソードターフェル線の交点から腐食電流密度 (i_{corr}) を求めた。そして i_{corr} を用いて皮膜性アミンの吸着皮膜による腐食抑制効果 $I_{\text{corr}} [\%]$ を式 (2) により算出した。

$$I_{\text{corr}} [\%] = 100(1 - i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}^0) \quad (2)$$

ここで、 i_{corr}^0 は皮膜性アミンの吸着皮膜付与試験片および未付与 (Blank) 試験片の腐食電流密度である。

2.3 ゼータ電位測定試験

酸化皮膜に対する皮膜性アミンの吸着性を評価するためにゼータ電位測定を行った。測定対象としては、代表的な鉄イオン Fe^{3+} を含むコロイドである水酸化鉄(III)を選択した。これは皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着性が、酸化皮膜中の Fe^{3+} への吸着性に依存するためである。荒牧¹⁴⁾によると、有機インヒビターが金属酸化皮膜に化学吸着する際、その吸着点は金属酸化皮膜表面の金属イオンとなる。また、硬い塩基であるインヒビターは硬い酸である金属イオンに化学吸着しやすいと報告されている¹⁴⁾。そのため、硬い塩基である皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着性は、硬い酸である Fe^{3+} への吸着性に依存する。

ゼータ電位測定に用いた試験水の水質を Table 4 に示す。塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を溶解させ、それを沸騰させたイオン交換水に少量ずつ加えることで水酸化鉄(III)のコロイド溶液を調製した。水酸化鉄(III)の濃度は 219 mg/L とした。なお、水酸化鉄(III)の濃度は

Table 3 Electrochemical corrosion test water.

DO [$\mu\text{g/L}$]	< 7
pH	9.0
Cl^- [mg/L]	100
Electric conductivity [S/m]	0.032
Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	90

Table 4 Test waters for zeta potential measurement.

	DDA	ODA
Iron(III) oxide-hydroxide [mg/L]	<219	
pH	9.0	
Film forming amine [mg/L]	0 ~ 25	0 ~ 30
Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	25	

信頼性のある測定が出来る範囲であることをゼータサイザーのソフトウェアにて確認した。皮膜性アミンとしては DDA および ODA を添加した。これらの皮膜性アミンは、エタノールを溶媒に用いて皮膜性アミン溶液を調製し、試験水に添加した。DDA の添加濃度は 0~25 mg/L、ODA の添加濃度は 0~30 mg/L とした。その後 NH_3 を添加することで pH9.0 に調整した。試験水温度は 25 $^{\circ}\text{C}$ とした。なお、25 $^{\circ}\text{C}$ における皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着性は、前述の FAC 評価試験の試験水温度 150 $^{\circ}\text{C}$ におけるものとは異なる。但し、温度の変化によりゼータ電位が変わることは、試験水の粘性率および誘電率が変化するためであるとされている^{15), 16)}。本試験では、等しい温度変化であればいずれの試験水においても粘性率および誘電率の変化は等しいと考える。そのため、いずれの試験水においても等しい温度変化であれば、ゼータ電位の変化も等しいため、温度の変化による DDA および ODA のゼータ電位の変化傾向は殆んど変わらないと考える。

測定にはゼータサイザーナノ ZS (Malvern Panalytical 社製)を用いた。試験水を専用のキャピラリーセルに封入し、それを試験装置に設置することで測定した。同一条件においてゼータ電位は 10 回測定し、平均値を算出した。

3. 結果および考察

3.1 FAC 挙動

3.1.1 FAC による最大浸食深さ

Fig. 2 に DDA および ODA の各濃度の試験水における試験片の FAC による最大浸食深さを示す。皮膜性アミン無添加 (Blank) の試験水に対して、皮膜性アミンを添加した試験水では最大浸食深さは大きく減少した。DDA を試験水に添加した場合、FAC 抑制効果 I_{FAC} は 100 $\mu\text{g/L}$ の添加濃度で平均 69% を示し、それ以上の濃度では 70~80% とほぼ一定となった。その中でも I_{FAC} が最大となったのは 400 $\mu\text{g/L}$ の添加濃度で、80% を示した。一方 ODA を試験水に添加した場合、 I_{FAC} は 107 $\mu\text{g/L}$ の添加濃度で 46% を示した。そして、それ以上の濃度域では濃度の増加に伴って I_{FAC} が向上し、750 $\mu\text{g/L}$ で最大 96% を示した。この結果から、DDA は ODA よりも低い濃度で I_{FAC} が最大となるが、 I_{FAC} の最大値は DDA より ODA の方が高いことが明らかとなった。

Fig. 2 Maximum depth due to FAC in test waters at each concentration of film forming amine.

3.1.2 試験片表面分析結果

Fig. 3 に FAC 評価試験後の試験片の外観写真を示す。各試験片では中心から約 2 mm の場所に浸食環が観察された。この場所では流れの乱れが最も激しいため、FAC による浸食が進行したと推定される¹⁷⁾。Blank 試験水では、浸食環は母材が剥き出しになっている様子が観察された。一方、試験水に皮膜性アミンを添加した場合、DDA では 200 $\mu\text{g/L}$ 、ODA では 300 $\mu\text{g/L}$ 以上の濃度において浸食環に黒色皮膜が形成されている様子が観察された。

Fig. 4 に Blank 試験水および DDA または ODA を 400 $\mu\text{g/L}$ 添加した試験水における試験後の試験片の浸食環部の SEM 像を示す。Blank 試験水では凹凸のある表面が観察されるのに対し、DDA または ODA を添加した試験水では等軸粒子で構成される皮膜が観察された。また、XRD によって試験片の浸食環部の形成皮膜の組成分析を行った。例として Fig. 5 に Blank 試験水および DDA または ODA を 400 $\mu\text{g/L}$ 添加した試験水における試験後の試験片の分析結果を示す。試験水に皮膜性アミ

ンを添加した場合のみ、 Fe_3O_4 の回折ピークが確認された。このように Blank 試験水では、浸食環上に酸化皮膜が形成されなかったことに対し、皮膜性アミンを添加した試験水では、浸食環部に Fe_3O_4 で構成される酸化皮膜が形成したことが確認された。

Fig. 6 に Blank 試験水および DDA または ODA を 400 $\mu\text{g/L}$ 添加した試験水における試験後の試験片の浸食環部の表面元素の EDS 分析の結果を示す。EDS 分析では炭素原子(C)、酸素原子(O)、鉄原子(Fe)の3種類の原子の数の割合を調査した。Blank 試験水に対して、皮膜性アミンを添加した試験水では表面の炭素原子数および酸素原子数の割合が増加することが確認された。本試験において EDS にて検出される炭素原子は皮膜性アミンの試験片表面への吸着に起因したものであり、酸素原子の検出は Fe_3O_4 の酸化皮膜に起因したものと推測される。

以上の結果から、皮膜性アミンを試験水に添加することで FAC が抑制されたことは、炭素鋼表面への皮膜性アミンの吸着および、 Fe_3O_4 皮膜の形成または保護によるものと考えられる。

3.1.3 DDA および ODA 添加試験水における炭素鋼の FAC 挙動の差異について

Fig. 2 に示したように、DDA および ODA を添加した試験水において異なる FAC 挙動を示した。その理由としては下記の二つがあると考えられる。一つ目は、等しい質量濃度において試験水に添加された DDA および ODA の分子数の差異によるものと推測される。DDA および ODA の分子量はそれぞれ 185.36、269.52 であるため、等しい質量濃度の試験水において、それらの分子数は異

Fig. 3 Appearances of the specimen surfaces after FAC test.

Fig. 4 SEM images showing the annular corroded region of the specimens after FAC test.

Fig. 5 XRD pattern of the annular corroded region of the specimens after FAC test.

Fig. 6 EDS results of the annular corroded region of the specimens after FAC test.

なる。Fig. 7に試験片のFACによる最大浸食深さとDDAおよびODAの各モル濃度の関係を示す。試験水に添加された皮膜性アミンの分子数が等しくてもFAC挙動に差異が生じることが確認された。従って、等しい質量濃度の試験水における炭素鋼のFAC挙動に影響を与える因子は、DDAおよびODAの分子数の差異のみではないことが明らかとなった。

もう一つは、DDAおよびODAの異なる分子構造もFAC挙動の差異に関係したと考える。そこで第3.2以降では、皮膜性アミンの炭素鋼の母材および酸化皮膜への影響について調査し、DDAおよびODA添加時におけるFAC挙動の差異についてそれぞれの分子構造の観点で考察した。

3.2 電気化学的腐食挙動

3.2.1 表面研磨材の分極挙動

Fig. 8に表面研磨材のアノードおよびカソード分極測定の結果を示す。試験片の腐食電位(E_{corr})は、皮膜性アミンの吸着皮膜未付与(Blank)試験片、DDAの吸着皮膜付与試験片、ODAの吸着皮膜付与試験片の順に貴な値を示した。アノード分極曲線では、全ての試験片において不動態域は確認されず、式(3)の鉄の酸化反応によって活性溶解が進行したことが示された。

カソード分極曲線では、全ての試験片で E_{corr} 付近において、試験水中の微量の溶存酸素の還元反応(式(4))が起こったと考える。一方、DDAの吸着皮膜付与試験片では $-0.55 \sim -0.70$ V(vs. Ag/AgCl)、ODAの吸着皮膜付与試験片では $-0.50 \sim -0.70$ V(vs. Ag/AgCl)の電位域で

Fig. 7 Maximum depth due to FAC in test waters at each molar concentration of film forming amine.

Fig. 8 Polarization curves of the polished specimens.

電流値の増加が緩やかになった。これは皮膜性アミンの吸着皮膜による酸素の拡散限界¹⁸⁾の低下および試験片表面の酸化皮膜の還元反応¹⁹⁾の抑制に起因したものであると推測される。それより卑な電位域では式(5)の水素発生反応に起因した急激な電流値の増加¹⁹⁾が確認された。

また、Fig. 8に示したように皮膜性アミンの吸着皮膜によってアノード反応による電流値は大きく減少した。さらに、皮膜性アミンの吸着皮膜による腐食抑制効果 I_{corr} を算出した結果、DDAの吸着皮膜で63%、ODAの吸着皮膜で96%を示した。

この結果を踏まえて、皮膜性アミンによる腐食反応の抑制機構を検討した。皮膜性アミンは極性基であるアミノ基により鉄表面に吸着することが知られている。また、アミンは水素イオン(H^+)濃度 10^{-8} mol/L程度の液中では殆どアンモニウムイオンにならないため化学吸着すると報告されている²⁰⁾。本試験水において H^+ 濃度は 10^{-9} mol/Lであり、アンモニウムイオンになる皮膜性アミンは極めて少ないため、化学吸着すると推測される。また、アミン RH_2N は鉄表面に式(6)のような化学吸着をする²⁰⁾。吸着された鉄原子は水溶液中で水やイオンと結合するよりも安定する²⁰⁾ため、式(3)のアノード反応が抑制されたと考える。

一方、アルキル基を代表とする非極性基は酸素や水といったカソード反応因子の遮蔽効果および物質移動の抑制効果がある^{21), 22)}。本試験において、皮膜性アミンの吸着皮膜によってカソード反応も抑制されたと推測される。また、前述のように皮膜性アミンの吸着皮膜による I_{corr} は、ODAの方がDDAよりも高い。これは皮膜性アミンの分子構造に起因したものと考える。ODAとDDAの分子構造の差異は炭化水素基の長さであり、炭化水素基の長いODAはDDAよりも窒素原子の電子密度が高い。窒素原子の電子密度が高い方が鉄原子に非共有電子を提供しやすくなり化学吸着しやすいため、窒素原子の電子密度が高い方がアノード反応の抑制効果が高くなると報告されている²⁰⁾。また窒素原子の電子密度が高いほど吸着強度が高くなることが従来から知られている²³⁾。それゆえ、本研究で用いたODAはDDAよりも吸着皮膜の安定性が高くなり、 I_{corr} が高くなったと推測される。

3.2.2 酸化皮膜処理材の分極挙動

Fig. 9に酸化皮膜処理材のアノードおよびカソード分極測定の結果を示す。まず、皮膜性アミンの吸着皮膜未付与(Blank)試験片についてFig. 8の表面研磨材と比較すると、皮膜処理によって E_{corr} は貴化し、アノード反応における電流値が減少したことが分かる。よって、模擬ボイラ水中で形成した酸化皮膜は腐食に対して保護性をもつことが明らかとなった。

また、Fig. 9におけるアノード分極曲線では、Blank試験片および皮膜性アミンの吸着皮膜付与試験片のいずれも不動態域は確認されず、式(3)の鉄の酸化反応によって活性溶解が進行したことが示された。カソード分極曲線では、全ての試験片で $-0.4 \sim -0.8$ V(vs. Ag/AgCl)の電位域においてほぼ等しい電流値を示した。よって、全ての試験片において試験水中の微量の溶存酸素および試

試験片表面の酸化皮膜の還元反応がほぼ同様に進行したと推測される。

上記のように、酸化皮膜処理材への DDA および ODA の吸着皮膜は、カソード反応に対する影響は殆ど確認されなかったが、アノード反応による電流値を減少させた。特に ODA の吸着皮膜は、DDA のそれと比較してアノード反応による電流値を大きく減少させた。さらに皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着による I_{corr} を算出した結果、DDA の吸着皮膜では 19%，ODA の吸着皮膜では 55% を示した。

この結果を踏まえて、皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着による腐食反応の抑制機構を検討した。皮膜性アミンは物質移動を抑制する効果をもつ²²⁾。また、高温水中において Fe_3O_4 は Fe^{2+} との間で式(7)のような平衡関係にある²⁾。

皮膜性アミンによって Fe^{2+} の物質移動が抑制されると、 Fe_3O_4 -溶液界面の Fe^{2+} 濃度は増加する。そのため平衡は Fe^{2+} の濃度を減らす方向、すなわち左に移動し、 Fe_3O_4 の溶解が抑制される。前述のように、模擬ボイラ水中で形成される Fe_3O_4 の酸化皮膜は腐食に対して保護性をもつ。従って、本試験において皮膜性アミンは上記の機構で Fe_3O_4 の溶解を抑制することで酸化皮膜を保護し、アノード反応を抑制したと推測される。また、その効果は皮膜性アミンの吸着強度にも依存すると考える。

3.3 水酸化鉄(Ⅲ)粒子のゼータ電位

DDA および ODA の各濃度における、水酸化鉄(Ⅲ)粒子のゼータ電位測定の結果を Fig. 10 に示す。グラフに

Fig. 9 Polarization curves of the specimens with oxide film.

Fig. 10 Zeta potential of iron (Ⅲ) oxide-hydroxide in the test waters at each concentration of film forming amine.

プロットした値は 10 回の測定結果の平均値であり、標準誤差も併記した。ゼータ電位の絶対値は皮膜性アミンの濃度の増加に伴って小さくなり、0 mV に近づく傾向を示した。ゼータ電位はコロイド溶液の pH およびイオンや分子の吸着により依存する²⁴⁾。本試験では pH9.0 と一定のため、皮膜性アミンが水酸化鉄(Ⅲ)粒子表面に吸着することによって、ゼータ電位の絶対値が小さくなったことが示された。DDA を添加した試験水における水酸化鉄(Ⅲ)粒子のゼータ電位の絶対値は、5 mg/L で 9.7 mV まで小さくなり、それ以上の濃度では大きな変化はなかった。そのため、DDA は 5 mg/L で水酸化鉄(Ⅲ)粒子への吸着量が大きく増加し、それ以上の濃度でも吸着量は殆ど変わらないことが示された。一方、ODA を添加した試験水における水酸化鉄(Ⅲ)粒子のゼータ電位の絶対値は、10 mg/L まで皮膜性アミン無添加の試験水と殆ど変わらない値を示したが、15 mg/L で 8.0 mV まで小さくなった。また、それ以上の濃度域ではゼータ電位の絶対値は約 5 mV に収束した。そのため、ODA は 5~10 mg/L の濃度域では水酸化鉄(Ⅲ)粒子に殆ど吸着しなかったものの、10~15 mg/L の濃度域で ODA の吸着量は大きく増加したことが示された。

以上の結果から DDA は 5 mg/L で、ODA は 25 mg/L で水酸化鉄(Ⅲ)粒子すなわち Fe^{3+} への吸着が飽和することが示唆された。

3.4 皮膜性アミンによる炭素鋼の FAC 抑制機構について

FAC において、高温水-酸化皮膜界面およびバルク水中における鉄イオン Fe^{2+} の濃度差が駆動力となる¹⁾。従って、FAC は流れの乱れによる腐食反応の促進に起因するため、電気化学的腐食試験およびゼータ電位測定試験で得られた結果をもとに FAC 抑制機構を検討した。

表面研磨材の分極測定の結果から、母材表面への皮膜性アミンの吸着皮膜による I_{corr} は、ODA の方が DDA よりも大きいことが明らかとなった。但し FAC 評価試験において、皮膜性アミンを添加した試験水では試験片表面に酸化皮膜の形成が確認されたため、皮膜性アミンの吸着に及ぼす酸化皮膜の影響は無視できない。酸化皮膜処理材の分極測定の結果から、酸化皮膜表面への皮膜性アミンの吸着皮膜による I_{corr} は ODA の方が DDA よりも大きいことが明らかとなった。従って皮膜性アミンが炭素鋼に十分に吸着した場合、酸化皮膜の有無に関わらず、 I_{corr} は ODA が DDA よりも大きくなることが確認された。Table 5 に皮膜性アミンの吸着皮膜による I_{corr} および I_{FAC} の最大値を比較して示す。皮膜性アミンの吸着皮膜による I_{corr} は I_{FAC} の最大値の傾向と一致したため、皮膜性アミンの吸着皮膜による I_{corr} が高いほど、 I_{FAC} の最大値が高くなることが示された。よって、 I_{FAC} が最大値を示した DDA では 400 $\mu\text{g/L}$ 、ODA では 750 $\mu\text{g/L}$ 以

Table 5 I_{corr} due to adsorption films of film forming amines and the maximum value of I_{FAC} of film forming amines.

	I_{corr} (Polished specimen) [%]	I_{corr} (Oxide filmed specimen) [%]	I_{FAC} (maximum value) [%]
DDA	63	19	80
ODA	96	55	96

上の濃度の試験水では、皮膜性アミンによる吸着皮膜が十分に形成されたことによってFACが抑制されたことが示唆された。また、 I_{FAC} の最大値を示す濃度がDDAおよびODAにおいて異なることは、皮膜性アミンの濃度と吸着量に関係すると考える。ゼータ電位測定の結果より、DDAはODAよりも低い濃度で Fe^{3+} への吸着が飽和することが示唆された。従って、皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着が飽和する濃度が低いほど、 I_{FAC} が最大値を示す濃度は低くなることが示唆された。このため、 I_{FAC} の最大値を示す濃度がDDAの方がODAよりも低い理由として、皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着が飽和する濃度がDDAの方がODAよりも低いためであると考えられる。

4. 結 言

流れ加速型腐食(FAC)評価試験、電気化学的腐食試験およびゼータ電位測定試験を行うことにより、発電プラントボイラ給水中における炭素鋼のFACに対する皮膜性アミンの抑制効果を評価した。得られた知見は以下の通りである。

- (1) 皮膜性アミンのドデシルアミン(DDA)およびオクタデシルアミン(ODA)をボイラ給水に添加することによって炭素鋼のFACが顕著に抑制された。
DDAを添加した試験水では、 $100\mu\text{g/L}$ で69%のFAC抑制効果を示し、それ以上の濃度においても70~80%のFAC抑制効果を示した。ODAを添加した試験水では、 $107\mu\text{g/L}$ で46%のFAC抑制効果を示した。ODAの添加濃度が増加するにつれてFAC抑制効果が向上し、 $750\mu\text{g/L}$ で最大96%のFAC抑制効果を示した。
- (2) 鋼表面および形成した酸化皮膜表面への皮膜性アミンの吸着によって、試験水における腐食反応が抑制されたことが明らかとなった。
皮膜性アミンは鋼表面および形成した酸化皮膜表面に吸着し腐食反応を抑制することおよび酸化皮膜を保護することで、FACを抑制したと推察された。
- (3) FAC抑制効果の最大値を示す濃度がDDAの方がODAよりも低い理由として、皮膜性アミンの酸化皮膜への吸着が飽和する濃度がDDAの方がODAよりも低いためであることが示唆された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ゼータ電位測定に御助力を頂きました信州大学繊維学部技術部の安達悦子氏に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) H. Abe and Y. Watanabe, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, pp.290-295 (2012).
- 2) T. Shibata, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, p.9 (2008).
- 3) F. Inada, K. Yoneda, R. Morita, K. Fujiwara and M. Furuya, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, p.218 (2008).
- 4) M. Miyajima, M. Yoshida, K. Marugame and H. Takaku, *PowerPlant Chemistry*, **14**, pp.410-417 (2012).
- 5) Japanese Industrial Standards, JIS B 8223 (2015).
- 6) K. Agata, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, p.8 (2001).
- 7) T. Fukumura, K. Fukuya and K. Arioka, *Trans. At. Energy Soc. Jpn.*, **9**, pp.318-329 (2010).
- 8) I. Betova, M. Bojinov and T. Saario, Film-Forming Amines in Steam/Water Cycles-structure, properties, and influence on corrosion and deposition processes (2014).
- 9) W. Hater, P. Kraft and C. Foret, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **4**, pp.353-364 (2015).
- 10) C. -E. Banica, E. Czempik, C. Vogt and F. Schneider, *Materials and Corrosion*, **53**, pp.256-263 (2002).
- 11) IAPWS, Application of Film Forming Amines in Fossil, Combined Cycle, and Biomass Power Plants (2016).
- 12) Japanese Industrial Standards, JIS K 0100 (1990).
- 13) S. Fujii and R. Sugano, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **17**, p.375 (1968).
- 14) K. Aramaki, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **36**, p.445 (1987).
- 15) K. Shimao, *Jpn J Electroph.*, **41**, pp.1-11 (1997).
- 16) T. Murata and Y. Matsuda, *Carbons*, **99**, pp.125-129 (1979).
- 17) M. Yoshida, K. Marugame and H. Takaku, IAPWS Technical Meeting of Power Cycle Chemistry Working Group (2011) (Plzeň, Czech Republic).
- 18) M. Matsumura, Y. Isomoto and A. Yabuki, *Erosion-Corrosion Nyumon*, Nihon-Kogyo-Shuppan, pp.37-38 (2005).
- 19) T. Tsushima, M. Suzuki, N. Akao, N. Hara and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, p.92 (2003).
- 20) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, p.243 (2007).
- 21) S. Fujii, *Nihonengakkaishi*, **18**, pp.156-163 (1964).
- 22) K. Aramaki, *The Journal of the Metal Finishing Society*, **25**, pp.578-587 (1974).
- 23) N. Hackerman and A. C. Makrides, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, pp.523-527 (1954).
- 24) A. Kitahara, K. Furusawa, M. Ozaki and H. Oshima, *Zeta potential*, Scientist-Sha, p.119 (1995).

(Manuscript received December 24, 2018 ;
in final form February 7, 2019)

要 旨

発電プラントボイラ給水における炭素鋼の流れ加速型腐食(FAC)評価試験を実施した。皮膜性アミンのドデシルアミンおよびオクタデシルアミンをボイラ給水に添加することで炭素鋼のFACは顕著に抑制された。分極測定およびゼータ電位測定を行い、皮膜性アミンのFAC抑制機構を検討した。皮膜性アミンは鋼表面および形成した酸化皮膜表面に吸着し、腐食反応を抑制することおよび酸化皮膜を保護することで、FACが抑制されたことが示唆された。

キーワード ボイラ給水, 炭素鋼, 流れ加速型腐食, 皮膜性アミン, 吸着, 分極, ゼータ電位