

皮膜形成アミンによる蒸気配管保護皮膜の構造と形成機構

(Structure and Formation Mechanism of Protective Coatings on Steam Piping Composed of Film-Forming Amines)

吉田 健*

(K. Yoshida)

皮膜形成アミンは、金属表面に疎水性膜を形成することで水-蒸気サイクルの腐食防止に高い効果を発揮する新規な添加剤として近年世界的に注目を集めている。しかし、その最も重要な作用機構は未知であった。筆者らは、最近、溶液中の分子解析に強力なNMRとICP-AESによる定量分析と界面の構造解析に強力な方法論としての顕微反射IR、XPS、AFMによる表面分析を相補的に融合した新規なアプローチにより、アミン分子の金属表面への会合体形成機構と皮膜の構造を世界に先駆けて解明したので紹介する。多核NMRによる高温水中でのアミンの分解反応の解析についても紹介する。

Film-forming amines (FFAs) have attracted worldwide attention as novel additives that prevent corrosion in water-steam cycles by forming hydrophobic films on metal surfaces. However, their most important mechanism of corrosion protection has remained unknown. The author and co-workers have recently elucidated the formation mechanism of the FFA films on metal surfaces and their structure by developing a unique approach that combines quantitative analysis due to solution NMR and ICP-AES with powerful surface analysis methods such as microscopic reflection IR, XPS, and AFM. Here I also report our recent study on the decomposition reaction of amines in high-temperature water by multinuclear NMR.

1. はじめに

火力ならびに原子力発電の水-蒸気サイクルの腐食防止に高い効果を持つ新規な薬剤として、皮膜形成アミン (film forming amine, FFA; 皮膜性アミンとも呼ばれる) に近年高い関心が集まっている^{(1)~(5)}。火力発電は今日、風力や太陽光などの再生可能エネルギーによる変動電源の接続を受け、一段と頻繁な停止や起動を必要としている。停止期間中には酸素や二酸化炭素が取り込まれるため、経済性を高めつつ安全性向上も図るうえで、腐食対策の抜本的な強化が新たな重要課題となる。再生可能エネルギーの増加に伴う需給調整のためのボイラの発停頻度が特に高い欧米ではプラント実機への適用試験も進んでおり、皮膜形成物質 (アミン以外も含む) に関する国際会議⁽⁶⁾ や国際水・蒸気性質協会 (The International Association for the Properties of Water and Steam, IAPWS)⁽⁷⁾ を中心に活発な情報交換がなされている。FFAの適用範囲は、近年では発電事業用のみならず、化学プラント、地域暖房、製紙プラントなど、さまざまな産業用蒸気発生装置にも広がっている⁽⁸⁾。

FFAは1個または2個のアミノ基と炭素数が20程度の疎水性の炭化水素鎖を持ち、金属表面にはつ (撥) 水性の皮膜を形成することができる。皮膜形成アミンの吸着による保護皮膜層が形成された炭素鋼製のテストクーポンの表面は、**図1**の右のように撥水性を示す⁽⁹⁾。代表的なFFAとして使用されている3種の直鎖状アミンの分子構造を**図2**に示す。FFAの腐食防止効果は、アミノ基が金属表面に吸着し、疎水基が水相・蒸気相に向く単層薄膜が形成され、疎水基の撥水性により金属が水相や気相の腐食性物質から遮蔽されるためであると説明されることが多い。しかしながら、このような防食機構と膜構造についての推論は、分子・原子のレベルのミクロな現象を捉えた実験的観測による裏付けが十分になされているとはいえない状況にあった。筆者らの研究グループでは最近、NMR、顕微反射IR、XPS、AFM、ICP-



図1 皮膜形成アミンによる防食皮膜処理を施したテストクーポンの撥水性。左が無処理、右が皮膜処理したもの。

*徳島大学

(Tokushima University)

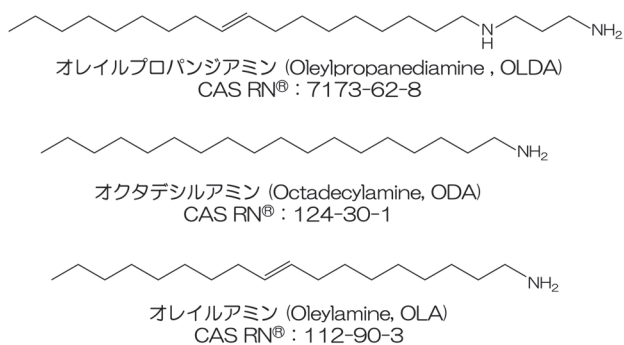


図2 代表的な皮膜形成アミンの分子構造

AESを組み合わせた多角的アプローチにより、アミン皮膜の構造と形成機構を詳細に解明した⁽¹⁰⁾。本稿ではその国際学術誌に発表した内容を中心に紹介する。FFAにはオレイルプロパンジアミン (OLDA) を用いた。OLDAは金属への吸着性や水への懸濁性が高く、FFA普及への最有力候補である。

FFAの応用に関するもう一つの懸念事項は、高温高圧条件下でのFFAの安定性と水熱分解による生成物である^{(2), (8), (11)}。FFAはいずれも類似した分子構造を持つ脂肪族アミン類であるにもかかわらず、分解温度に関しては、80℃から影響があるとする報告から300℃までは分解しないとする報告まであり、見解が分かれている⁽²⁾。ギ酸や酢酸の生成を報告する文献もあるが、反応物であるアミンからの反応経路や反応式に言及のない報告例が圧倒的に多い。筆者らは、FFAの代表的な構造である直鎖アルキルアミンを用いた超臨界水分解反応のNMR解析を行った⁽¹²⁾ので、ここで併せて紹介する。エチルアミン (EtA) とブチルアミン (BuA) を皮膜形成アミンのモデル物質に用い、超臨界水中での分解反応の初期過程に注目して調べた。皮膜形成アミンの分子構造 (図2) において、炭化水素鎖は水熱条件下でも比較的安定であることが知られており、特にアミンからの直接の反応に焦点を当てるうえでは、アミノ基の反応を解析する必要がある。この目的には、結果と考察の項目に示す通り、炭化水素鎖の短いアミンの反応を解析することが有効である。反応経路と分解速度の決定要因については水密度の影響から考察した。さらには、反応がpHに与える影響の観点については、微量に生成する有機酸はアミノ基の脱離により生成するアンモニアによって中和されることも明らかにした。

2. 皮膜形成アミン適用の動向

これまで日本国内の産業用発電ボイラでは、一般に、①脱酸素剤、②給水復水系pH調整剤 (アンモニア、アミン) 及び③清缶剤 (リン酸ナトリウム塩) の3種類の薬剤による水処理が一般的に行われてきた。これらの水処理方法においては、設備的な制約などによる潜在的に避けがたい課題がある。たとえば、①伝熱面での金属酸化物スケールの付着速度の抑制、②給水復水系の流れ加速型腐食 (Flow Accelerated Corrosion : FAC) による配管などの減肉低減、③リン酸塩の沸騰伝熱面での析出・再溶解 (ハイドアウト・ハイドアウトリターン) に伴う腐食低減などへの対応が求められるケースがあった^{(13), (14)}。

欧米を中心とするFFA適用の先行事例では、脱酸素剤及び清缶剤は使用されず、FFAと中和性アミンからなる単一の液体薬品で処理する場合が非常に多くなっている^{(15), (16)}。欧州では、火力発電プラントにとどまらず、加圧水型原子炉の二次冷却水系の事例が報告され、原子力発電に関してもIAPWSなどでの国際的なガイドライン制定に向けた動きがある⁽¹⁷⁾。一方、国内でも、産業用発電ボイラにおいて適用が開始された⁽¹⁸⁾。FFA皮膜処理は、とりわけ発停頻度が高いボイラに対して、停止時に酸素などの腐食因子と鋼材表面との直接接触が遮られることでの腐食抑制に高い効果がある。この結果、起動時における水-蒸気サイクル内の鉄濃度の調整のためのブローやフラッシングなどが不要となり、起動時の水と熱の損失を低減でき、省エネルギーに寄与したとの報告事例もある⁽¹⁹⁾。また、FFA処理によりアンモニア及びアミンを含む揮発性物質だけで処理することが可能となるので、ボイラ水中の各種薬剤成分の濃度を下げ、ブロー量を低減できるという副次的なメリットもある。加えて、FFAによって作られた皮膜により腐食が抑制されることで、ボイラにもち込まれる金属イオンの濃度も同時に低く抑えることができる⁽²⁰⁾。

さらなるメリットとしては、脱酸素剤又は清缶剤の濃度管理が不要となるため、従来の処理よりも水質管理の簡易化が可能とある。特に、脱酸素剤が不要となることは、発がん (癌) 性のリスクのあるヒドラジンの使用を回避できることになり、作業環境の安全性の向上を図ることもできる。pH調整剤としてアンモニアを使用すると、蒸気温度が540℃級の場合でも蒸気や復水の酸電氣

伝導率が 0.03 mS m^{-1} 以下と低くなり、微量の海水漏洩やキャリーオーバー等の検知を妨げることが少ないとの報告例もある⁽²¹⁾。近年FFAの有効性がこのように広く認められてきた現状を受けて、昨年改正されたJIS B 8223:2021においてもFFA処理に関する記述が追加された^{(22), (23)}。

3. 実験手法

3.1 皮膜の形成過程と構造の解析

3.1.1 吸着量の定量NMR分析

OLDAの吸着量は溶液の核磁気共鳴(NMR)分光法により求めた。OLDAの D_2O 溶液 2.0 mL と銅板($5.0 \times 40.0 \times 0.3\text{ mm}^3$)をホウケイ酸ガラス管(内径 6.0 mm , 外径 8.0 mm)に封入し、 150°C の電気炉で所定の時間加熱し、水冷により反応を停止した。吸着量は ^1H NMRで正確に算出した。濃度表記には常温での容量モル濃度($M = \text{mol dm}^{-3}$)を用いた。

3.1.2 表面構造分析

水熱処理後に銅板上に形成したOLDA皮膜を反射吸収赤外分光法(RA-IR)による2次元マッピング測定で分析した。IRマッピングは、1箇所につき、1区画が $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ のグリッド100個からなる集合領域(計 $600 \times 600\ \mu\text{m}^2$)を測定した。平均値の算出のため、1枚の銅板に対して5箇所の集合領域のマッピング測定を行った。IRによるOLDAの定量にはC-H逆対称伸縮振動の吸収強度を用い(Lambert-Beerの法則)、NMRで求めた吸着量に基づいて物質質量に変換した。皮膜中の元素組成はX線光電子分光(XPS)で分析した。アルゴンガスクラスタイオンビーム(Ar-GCIB)エッチングを併用して、深さ方向への依存性も解析した。皮膜表面の形状分析として、皮膜の厚さと表面粗さを原子間力顕微鏡(AFM)で測定した。皮膜中に銅原子が含まれているか否か、さらに、含まれる場合の量を計測するために、皮膜を溶解した水溶液中の銅原子をICP発光分光分析法(ICP-AES)により定量した。銅板上に形成された皮膜の疎水性は接触角測定により評価した。なお、本文に示す図の水熱処理条件は、特に指定のない限り、 150°C , 48時間、OLDAの初濃度は 1.0 mM のものである。

3.2 水熱反応解析

反応解析には石英ガラス製の耐圧セルを用いた高温高圧実験手法を用いた。この方法は、反応容器を開封することなく生成物と反応物のNMR分析による定量と同定

が可能であることが大きな利点である^{(24), (25)}。エチルアミン(Ethylamine, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, EtA)またはブチルアミン(Butylamine, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, BuA)の H_2O 溶液を石英ガラス管(内径 2.0 mm , 外径 4.0 mm)に封入し、電気炉内で 400°C に加熱して超臨界水反応を行った。超臨界温度における密度は 0.2 および 0.4 g cm^{-3} (圧力はそれぞれ 26.4 および 31.2 MPa)とした。常温常圧で反応容器内を占める溶液の体積により超臨界密度を制御した。反応物と生成物の同定と定量には ^1H および ^{14}N 核(アミノ基に関する定量的反応解析に威力を発揮する)のNMR測定を行った。 ^1H NMR測定は、石英反応容器をNMR管(内径 4.2 mm , 外径 5.0 mm)に、 ^{14}N NMR測定ではNMR管(内径 9.0 mm , 外径 10.0 mm)に3本の反応容器を入れ、反応容器とNMR管の間は DMSO-d_6 で満たして測定を行った。揮発性低分子の気相NMR測定は、反応容器を上下反転させて測定した。

4. 結果および考察

4.1 吸着量の定量NMR分析

^1H NMRにより、OLDAの銅板への吸着量と膜厚を定量評価した結果を図3に示す。銅板がある場合、約20%のOLDAが銅板に吸着し、約10%が水相に残留した。銅板を入れた容器内壁にはOLDAの約50%が吸着しているが、銅板を入れない場合の参照実験(約90%)より明確に少ない。これは、OLDAが銅板に優先的に吸着することを示す。また、物質収支は100%(誤差なし)から誤差15%以内に保持されており、以下の議論に十分な精度で吸着量を決定したことを確認した。

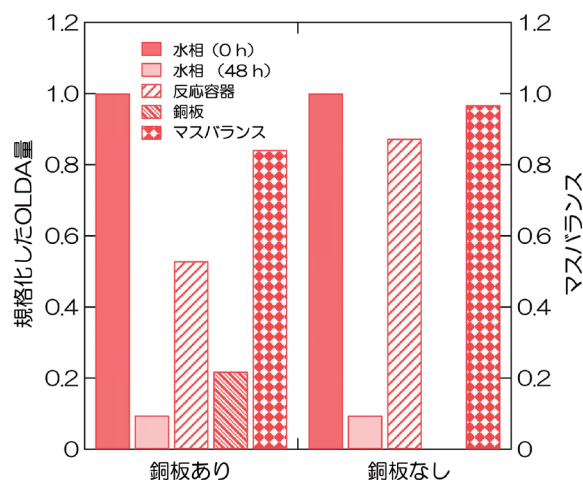


図3 高温水処理後のOLDAの吸着量と水相残存量。物質質量はOLDAの水相中の初期値で規格化した値で示す。

4.2 顕微反射IR分析

図4はRA-IR測定で得られた代表的な膜厚のグリッドのスペクトルである。波長2918~2926 cm^{-1} にピークを持つC-H伸縮の逆対称振動の積分強度から局所的なOLDAの吸着量を定量した。得られたOLDAの分布を図5に示す。最も興味深い特徴は、位置により吸着量に最大で20倍程度の差があることである。1 nm^2 あたりのOLDA分子の吸着量は、 $10^2 \sim 10^3$ 個であり、膜が薄い部分であっても多層皮膜を形成するのに十分な吸着量が確認された。1 nm^2 あたりの平均のOLDAの吸着量は 7.7×10^2 個である。この値をもとに、皮膜中のOLDAの密

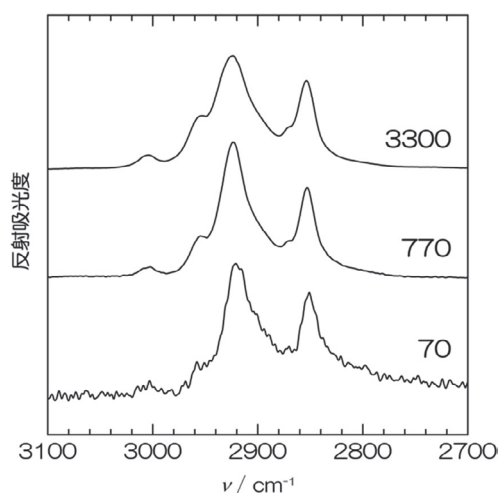


図4 銅表面上のOLDAの顕微反射IRスペクトルのC-H伸縮振動領域。各スペクトルに示された値は、そのスペクトルが測定されたグリッドにおける面積あたりのOLDAの吸着数(単位は分子数 nm^{-2})である。3つのスペクトルは、膜厚が最大の箇所、平均の箇所、最小の箇所に対応する。なお、スペクトル形状の比較を容易にするため、C-H伸縮振動バンドの積分強度が等しくなるように各スペクトルの強度を規格化した。

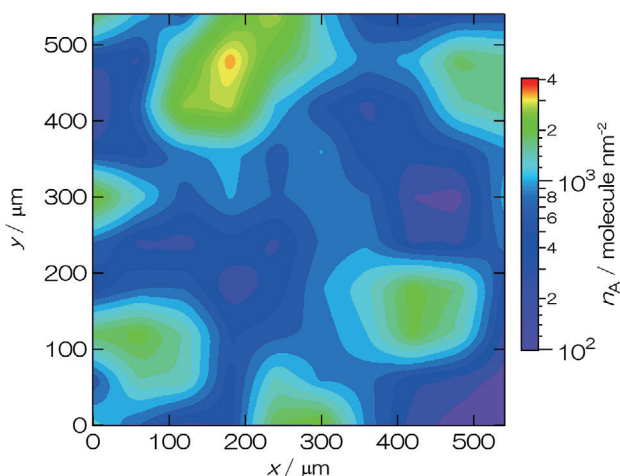


図5 顕微IRで測定した銅板表面の面積あたりのOLDA吸着量分布。

度を常温常圧での純液体としてのOLDAの密度(0.84g cm^{-3})と近似的に同じであるとして膜厚を計算すると、平均で $0.5 \mu\text{m}$ となる。この厚さは、後で述べるAFMの測定結果とよく一致する。この膜厚を層数に換算するにはOLDA分子の配向を仮定する必要がある。粗く見積ってみると、平均で約600層、薄い部分でも数10~100層程度の層数に相当することがわかった。

アルキル鎖の構造と配向について、IR信号の詳細な解析から以下の興味深いことが明らかになった。C-H伸縮振動の波数は、アルキル鎖の構造情報を反映することが知られている。C-H結合の立体構造が全てトランス型(C-H結合の省略された図2のアルキル鎖において、着目したC-C結合の右端と左端のC-C結合は空間的に反対の向き、すなわち、アンチの配置にある。C-H結合についても同様である。これをトランス型と呼び、鎖は直線的に伸びる)の場合には秩序的な構造をとり、C-H伸縮の逆対称振動の波数は 2918cm^{-1} となる。一方でゴーシュ配座(図2にあるトランス型と違って、C-C結合の右端と左端のC-C結合が、C-C結合を軸とする回転により同じ空間側に立体配置するとき、これをゴーシュ配座と呼ぶ。鎖は曲がり、丸まり、秩序度を下げる)に変化すると、 2926cm^{-1} へとシフトする。C-H伸縮の波数と膜厚の関係を調べるため、RA-IRで観測した各グリッドの波数を、各グリッドのOLDA吸着量に対してプロットすると、明確に相関があることが見出された(図6)。膜が薄い部分の波数は全トランスの直線的秩序構造に対応する。これは、銅板に直接吸着する皮膜の1層目のOLDAはアミノ基を銅板側に向けて配列し、そ

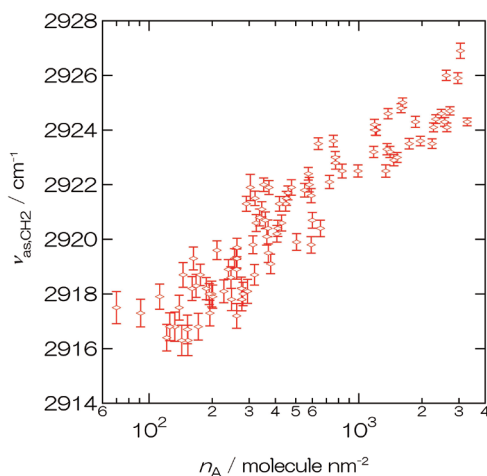


図6 逆対称C-H伸縮振動の波数の、面積あたりのOLDAの吸着量に対する依存性。

の上に積み重なる層はラメラ構造様の層秩序相関を保持することを示唆している。膜が厚い箇所での水・蒸気相側の最外部表面層は、内側の金属表面近傍の秩序を保った層からは距離があるため構造相関は弱まり、局所的なミセル/逆ミセル状会合体の形成などによりゴーシュ配座に富むランダムな構造を取ると理解される。

4.3 多層膜形成の機構

上で示したような多層膜が形成するメカニズムについて、銅板から溶出した銅イオンとOLDAの錯形成が寄与する可能性に注目した。皮膜が実際に銅原子を含有するかどうかをICP-AESにより調べたところ、皮膜の単位面積 (1nm^2) あたり平均 1.3×10^2 個の銅原子が含まれることが分かった。これは皮膜中のモル比にすると銅原子:OLDA分子が1:6となる。Ar-GCIBエッチング法を併用したXPS分析からも皮膜表面層に銅が含まれることを見出した。皮膜をクロロホルムに溶解させて ^1H NMR測定を行なったところ、OLDAのアミノ基近傍のメチレン基の信号が選択的に広幅化することも見出した。これは、皮膜内部の疎水的なマイクロ環境を模する有機溶媒中でOLDAのアミノ基が銅へ配位することを示す。錯体形成、さらには錯体ポリマー状の構造形成がOLDAの積層を促進する膜形成機構が示唆される。

4.4 表面構造と膜厚との関係

表面構造と膜厚は、AFM, XPS, Ar-GCIBエッチングを組み合わせて検証した。Ar-GCIBエッチングは、XPSにより元素の存在比の変化を確認しながら行なった。図7に、XPS信号強度から算出した元素存在比をエッチングの照射時間に対してプロットした。エッチングをしていない場合(照射時間0分)は、最外部表面層についての情報が得られる。その結果は、OLDAに起因するCとNが元素の大部分を占めた。エッチングの進行に伴い、CとNの比率は減少し、Cuの比率が増加することが分かった。これは、エッチングによって皮膜のOLDA分子が段階的に除去され、銅板の露出面積の寄与が大きくなっているためである。エッチングが60分以降で、Cの比率は銅板に強く結合したものを残して下げ止まり、他方Cuの比率は頭打ちになったことを確認した。この試料について、エッチングした箇所としていない箇所の境界部分をAFMで測定し、銅板表面に垂直方向の高さを解析した。AFMの平面図と断面図を図8に示す。皮膜がAr-GCIBで除去されて露出した銅板表面はほぼ一定の高さであり、微細凹凸は銅板自体の表面

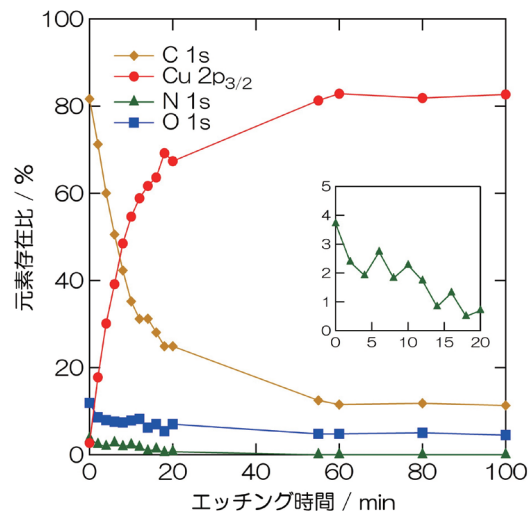


図7 XPSで測定したOLDA膜中の元素分布のエッチング時間依存性。

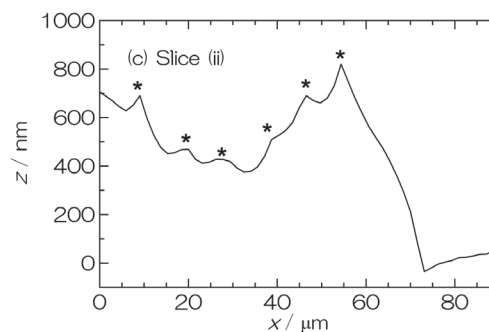
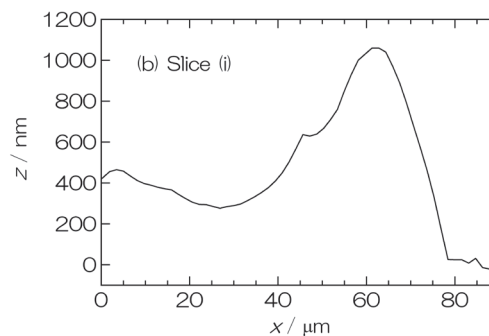


図8 (a) OLDA膜を被覆した銅板の100分エッチング後の2次元AFM像、(b)、(c) エッチング領域と非エッチング領域の境界におけるAFM結果の典型的な断面プロット図。(b)、(c)のスライス位置は(a)の横線で示されている。

形状に由来する。皮膜が残る部分と銅板表面との間には明確に高さの差がみられた。皮膜には水平方向に数十 μm の凹凸が存在することを確認した。銅板表面と皮膜部分の高低差を広範囲のスライスに対して平均して求めた平均膜厚は $0.4\mu\text{m}$ であり、顕微RA-IRと定量NMRより得た結果と非常に良く一致した。皮膜の表面では、比較的滑らかな部分もあるが(図8(b)), 先鋭な先端をもつ箇所も見られた(図8(c), *印で示す箇所)。後者については、アルキル鎖による疎水効果に加え、蓮の葉効果と呼ばれる構造による撥水効果も付与すると考えられる。

4.5 皮膜の撥水性

皮膜の撥水性をOLDAの初濃度と処理時間を変えて系統的に調べた。接触角の測定結果を表1に示す。OLDAの初濃度が高いほど撥水性が高く、水熱処理時間が長いほど皮膜全体の均一性が向上することが分かった。溶液中のOLDA濃度が高いほど、OLDA分子が液相から皮膜表面に近づきエネルギー的に安定な構造をとるまでに他のOLDA分子と衝突する頻度が高くなる。こうした状況では、複数のOLDA分子の疎水基が集まりランダムな準安定構造を形成すると考えられる。高濃度で凝集体が形成された場合には、高温水中の親水環境/疎水環境の微視的な不均一化に誘導されることによりOLDA分子は水相側に疎水基を向けた構造で配向することで皮膜に撥水性が生じると考えられる。長時間の処理は、疎水性の表面が占める箇所を拡大することが分かった。すなわち、皮膜は十分な膜厚に加え、不均一な凹凸構造と疎水的な表面を持つことで、腐食防止効果を発揮していると考えられる。

表1 さまざまなOLDA初濃度と水熱処理時間における耐水接触角。接触角の分布幅は95%信頼限界により示されている。

初濃度 / mM	水熱処理時間 / 時間	接触角 / °
1.0	16	74 ± 36
1.0	48	75 ± 10
10.0	16	91 ± 26
10.0	48	97 ± 9

4.6 アルキルアミンの水熱反応

最後に、FFAのモデル分子としてのアルキルアミンの分解反応の解析結果について紹介する。EtAの水熱分解を、 400°C 、密度 0.2g cm^{-3} で72時間まで ^1H NMR観測で追跡したところ、EtAの減少とエタノール(EtOH)

の生成が観測された。以上の観察結果から、反応初期にはEtAの加水分解が進行すると示唆された：



生成物のアンモニア(NH_3)は、水とのプロトン交換により ^1H NMRでは観測できないので、低周波核用特殊プローブ(JEOL T10L)を用い、 ^{14}N NMR測定により同定・定量したところ、反応後は NH_3 のピークが新たに現れた。これはEtAの超臨界水反応で NH_3 が生成されることの明確な証拠である。反応物、生成物の経時変化を図9に示す。EtAの減少と NH_3 の生成が反応時間とともに連続的に起こっており、EtAの減少量と NH_3 の生成量は、ほぼ一対一に対応することがわかった。EtAが半減するまでに約40時間かかる。一般に反応速度は温度が 10°C 下がれば速度がほぼ半減することを考慮すると、 300°C での分解は数ヶ月単位の長時間を必要とする。安全性のためのFFA分子の長期安定性に関する研究はまだ十分ではないが、かなりの安定性が期待できることは間違いない。 100°C 付近以下では分解は無視できることも分かる。亜臨界および超臨界プラントへの皮膜形成アミンの適用にあたっては、薬品の使用量および分解生成物の詳細な解析も含め、総合的な観点からどの程度の分解速度まで許容されるのか判断する必要がある。この点については今後の課題である。

EtA分解速度は水密度による影響を顕著に受けることもわかった。密度が 0.2 から 0.4g cm^{-3} へと2倍に増えると、反応速度定数は (5 ± 2) 倍に増加した。これは加

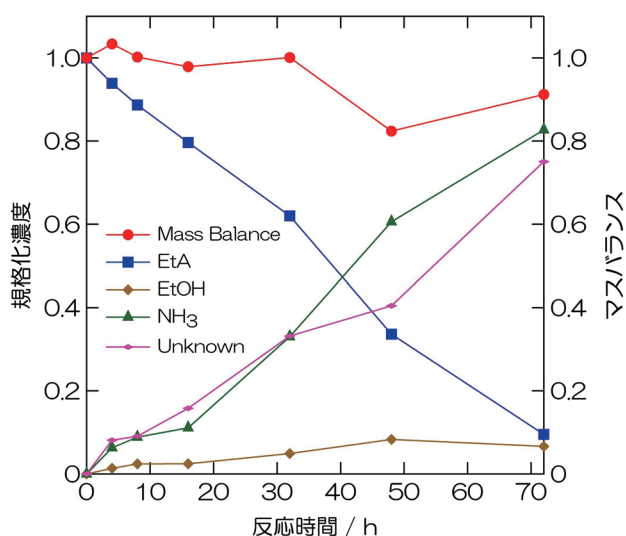


図9 400°C 、 0.20g cm^{-3} でのエチルアミンの反応における反応物および生成物濃度の経時変化。濃度は反応物の初濃度で規格化した値で示す。

水分解反応において、反応物の周りに水分子が集まることで、アミノ基の切断が促進されるためであると考えられる。このことは遷移状態が極性またはイオン性の状態であることを示唆しており、密度が高いほど反応障壁が静電相互作用により低くなると考えられる。

400℃, 0.40g cm⁻³で4, 8, 16時間の反応後の試料の常温でのpHの値は、それぞれ11.9, 12.0, 10.7であった。この条件では16時間において反応物の約80%が分解されるが、十分に塩基性の状態を維持していることがわかる。反応式(1)で生成するNH₃によるpHの制御が腐食抑制に有効であることが示された。

5. まとめ

本稿では、発電所や産業用蒸気発生装置の水-蒸気サイクルに高い効果を持つ新規な腐食防止剤として注目されるFFAの有効性と安全性を調べることを目的とした多角的かつ包括的な最近の研究を紹介した。

溶液NMRによる定量評価と表面分析を、個々を断面的にはなく、総合的に同一の試料に対して行なったことが重要である。既往の報告例には、個別の測定手法からの一面的な観点から考察がなされたものが多く見られ、そのため皮膜の形成と構造の全体像が捉えられてなかった。定量NMRで見積もった層の平均厚さ(0.5 μm)は、Ar-GCIBでOLDAを銅板表面に達するまで除去して得た高低差のAFM測定結果から求めた平均厚さ(0.4 μm)と非常によく一致した。皮膜がこのような十分な厚さを持つことは、腐食防止に有効であると考えられる。

今後必要なことは、皮膜形成の速度論と平衡、各種FFA分子の異なる構造の役割、温度やFFA濃度などの熱力学的条件の影響、さらには分解反応の速度論と長時間の生成物などを系統的に調べる研究である。このような科学的知見は、FFAを用いた水・蒸気技術の安全性と効率性を向上にむけて、JIS規格を代表とする実用的ガイドラインを開発・改良するための基礎データとして不可欠である。本稿が今後一層求められる基礎研究から応用への融合/橋渡しへの一助となれば幸甚である。

6. 謝辞

本稿の執筆にあたっては、文献⁽¹⁰⁾の共著者である吉岡春香氏(徳島大学・栗田工業)、野口直樹氏(徳島大学)、植木智之氏(徳島大学)、村井啓一郎氏(徳島大学)、渡

邊一也氏(栗田工業・徳島大学)、中原勝氏(京都大学)の各氏に有益な助言をいただいた。皮膜形成アミン適用の動向等に関し、森信太郎氏(栗田工業)、椿崎仙市氏(火力原子力発電技術協会)をはじめとする日本水・蒸気性質協会の会員の諸氏に有益な意見をいただいた。ここで紹介した研究は、科学研究費補助金(課題番号17K05754, 17H06456, 20K04131, 20K05433)および日本水・蒸気性質協会からの研究助成金によって実施された。

参考文献

- (1) I. Betova et al., VTT Technical Research Centre of Finland research report, VTT-R-03234-14 (2014)
- (2) IAPWS Technical Guidance Document TGD8-16 (2019) "Application of Film Forming Substances in Fossil, Combined Cycle, and Biomass Power Plants"
- (3) 山崎昇太ら, 材料と環境, Vol. 68, pp. 98-104 (2019).
- (4) 井田憲幸ら, 電力中央研究所報告, Q19011 (2020).
- (5) W. Hater, PowerPlant Chem., Vol. 23, pp. 162-175 (2021).
- (6) International Conference on Film Forming Substances, <https://filmformingsubstances.com> (参照2022年3月31日)
- (7) The International Association for the Properties of Water and Steam, <http://www.iapws.org> (参照2022年3月31日)
- (8) IAPWS Technical Guidance Document TGD11-19 (2019) "Application of Film Forming Substances in Industrial Steam Generators"
- (9) 森信太郎, ペトロテック, Vol. 41, pp. 406-409 (2018)
- (10) H. Yoshioka et al., J. Phys. Chem. C., Vol. 126, pp. 6436-6447 (2022).
- (11) D.H. Moed et al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 54, pp. 2606-2612 (2015).
- (12) K. Yoshida et al., Chem. Lett., Vol. 50, pp. 316-319 (2021).
- (13) 水野孝之, 火力原子力発電, Vol. 43, No. 9, pp. 1034-1043 (1992)
- (14) 椿崎仙市ら, 三菱重工技報, Vol. 50, No. 3, pp.

- 43-48 (2013)
- (15) B. Smith et al., PowerPlant Chem., Vol. 19, pp. 129-140 (2017).
- (16) 火力発電プラントにおける水質管理ハンドブック, 火力原子力発電技術協会, pp. 51-67 (2018).
- (17) The Minutes of 2021 IAPWS Annual Meetings, <http://www.iapws.org/minutes/2021.html> (参照 2022年4月14日)
- (18) 平野秀朗ら, 火力原子力発電, Vol. 72, No. 3, pp. 158-191 (2021)
- (19) 平野秀朗ら, ボイラー年鑑 2019年版, 第1章 第7節 pp. 39-49 (2019)
- (20) S. Weerakul et al., Corrosion, Vol. 76, pp. 217-230 (2020).
- (21) W. Hater et al., PowerPlant Chem., Vol. 20, pp. 136-144 (2018).
- (22) JIS B 8223:2021 “ボイラの給水, ボイラ水及び蒸気の質” (2021)
- (23) 椿崎仙市, 火力原子力発電, Vol. 73, No. 2, pp. 125-134 (2022)
- (24) 中原勝ら, 高圧力の科学と技術, Vol. 20, pp. 40-49 (2010).
- (25) 吉田健, 高圧力の科学と技術, Vol. 22, pp. 153-163 (2012).