UDC 620.193:621.482

地熱発電プラント用材料の腐食試験

Corrosion Test of Materials for Geothermal Power Plant

森田益夫 * Masuo Morita

I. まえがき

地熱流体は一般に腐食性の不純物を含むため，これを利用する地熱発電プラントでは使用する材料の腐食に対する対応が最も重要な課題の一つとなる。このため富士電機では数年前から地熱発電プラント用の材料に関して各種の腐食試験を実験室やプラント建設地点において実施し，材料の選定や検証，許容応力や寿命など使用条件の決定，新しい材料や材料の処理方法の開発などに役立ててきた。その結果，現在では材料の選定や使用条件については一応の基準の確立を見るに至っている。

以下に地熱流体による材料の腐食の問題点と今までに行ってきた現地における腐食試験の概要を紹介する。

実験室における試験については既に紹介されている[1]のでそれを参照されたい。

II. 地熱流体による腐食

1. 地熱流体中の不純物

地中から噴出した地熱流体は，ガス状及び非ガス状の不純物やドレン及び地殻からの固形物を含んでいるのが普通である。ドレンや固形物はかなりの部分が分離器によって除去されるとはいえ，ガス及び蒸気に溶解した不純物がそのまま蒸気とともに発電プラント機器に流入することは避けられない。地熱流体中の不純物の成分は量的には地域によって大きな差があるが，蒸気中に最大5%程度含まれるガス状不純物の大部分は炭酸ガスであり，次いで多いのは硫化水素である。そのほか窒素，アンモニア，メタン，水素などが含まれることが多い。これらは非凝縮性のガスで，作動流体として不適当であるばかりでなく，腐食作用を持つものが多い。蒸気に溶解している不純物としては塩素，硫酸根など復水中で腐食作用を起こすものや，シリカ，ナトリウム，カルシウムなどのように温度，圧力の変化で析出・付着して，パイプの閉塞，蒸気流路面積の減少などプラント機能の低下を起こすものがある。また，蒸気中のドレンや固形物はエロージョン・コロージョンの原因となる。

2. 蒸気中の各因子が腐食に及ぼす影響

1) 水素イオン濃度（pH）

炭素鋼及び低合金鋼の全面腐食の速度はpHが下がるにつれて急増する。特にpH 5以下で顕著である。また，多くの合金の不働態皮膜の形成はpHに依存しているので，pHの低下による不働態皮膜の破壊は孔食，すきま腐食，応力腐食割れなどの原因となる。

2) 塩素イオン（Cl^-）

不働態皮膜を破壊して孔食，すきま腐食，応力腐食割れの原因となる。この作用は12% Crステンレス鋼に対して顕著である。Cl^-は全面腐食も促進するが，この作用は一般にあまり重要でない。

3) 硫酸イオン（SO_4^{2-}）

Cl^-に比較して一般に影響は小さいと考えられる。しかし全面腐食に対しては硫酸酸性の方が塩酸酸性よりも腐食性が激しいことがある。

4) 金属イオン

濃度が低い場合にはその作用ははっきりしない。銅や水銀はアルミ合金の腐食に悪影響を及ぼすと考えられる。

5) 硫化水素（H_2S）

銅やアルミニウムの合金に対して影響は最も大きい。高強度鋼に対しては硫化物応力腐食割れや水素ふくれの原因となる。酸素が混入した場合には硫化水素の酸化によってpHが低下し，腐食性が急激に増加する。

6) 炭酸ガス

酸性領域では炭素鋼の全面腐食を加速する。地熱流体のpHはCO_2によりかなり影響を受ける。

7) アンモニア

銅合金の応力腐食割れを引き起こす。また，軟鋼の全面腐食を加速することがあるが，その影響はあまり大きくはない。

8) 酸素

普通は高温の地熱流体中には含まれていないが，少量でも混入した場合には，通常では耐食性のある材料に対しても著しい局部腐食，応力腐食割れを引き起こす。炭素鋼，低合金鋼に対しては微量でも腐食を急激に増加させる。

III. 現地腐食試験

地熱発電プラントが世界各地に建設されるのに従い，実際の地熱流体を用いた腐食試験も各地で行われ，地熱流体及び材料の腐食特性もかなり明らかになってきたが，地熱流体の性状は地域により，また地熱井によっても異

*（株）富士電機総合研究所 製造技術研究所

第1表　地熱蒸気の化学組成
Table 1. Chemical composition of geothermal steam

区分	成分＼試験場所 単位		鬼首	ケニア Olkaria	エルサルバドル Ahuachapan	フィリピン Palimpinon	カリフォルニア Geysers
蒸気組成	H_2O	重量%	99.49		99.8		99.51
	非凝縮性ガス		0.51		0.2		0.39
ガス状不純物の組成	CO_2	ppm	2,848	2,611	2,580	2,335	3,443
	H_2S		2,030	283	114	74.1	107
	NH_3				1.0		28.4
	CH_4		199				198
	H_2		23	0	0.2		26.7
	N_2				26.3		46.7
復水の組成	K	ppm	6.8		0.07	18	<0.1
	Na		43.9		0.22	2.8	<0.1
	Ca				0.84	0.4	
	Mg				0.07	0.03	
	Cl		500		3.10	2.8	<1
	CO_2		24.2			15	20.9
	SO_4		33		2.15	12	6
	SiO_2				0.38	86	<1
	H_2S		128				
	NH_3		43.9			21	6.1
	B		4.3		1.65	<2	<0.1
	pH		4.3	4.6	5.85	6	7.4

なるので，材料の腐食については最終的には依然として各プラントごとに確認しておくことが望まれる。このため富士電機では現在までに，次に示す世界各地で現地腐食試験を行ってきた。

(1) 宮城県鬼首地区
(2) ケニア Olkaria 地区
(3) エルサルバドル Ahuachapan 地区
(4) フィリピン Palimpinon 地区
(5) 米国カリフォルニア Geysers 地区
(6) アイスランド Keflavik 地区

これら各地の地熱蒸気の組成を第1表に示す。

以下に上記各地における試験について総括して説明する。

1. 試験方法

地熱流体発生地点に試験装置を設置し，これに連続的に試験流体を流す。試験装置の容器の中に試験片を置き，一定期間後にこれを取り出して調査する。試験環境への曝露期間は最長12か月とした。試験は地点によって次に示す各種流体の一部又は全部について行った。

(1) 蒸気
(2) 高速蒸気
(3) 復水
(4) 曝気復水
(5) 湿分分離器ドレン
(6) 循環水

第1図にエルサルバドル Ahuachapan 地区に設置した腐食試験装置の系統図を，第2図に米国カリフォルニア Geysers 地区に設置した試験装置の外観写真を示す。

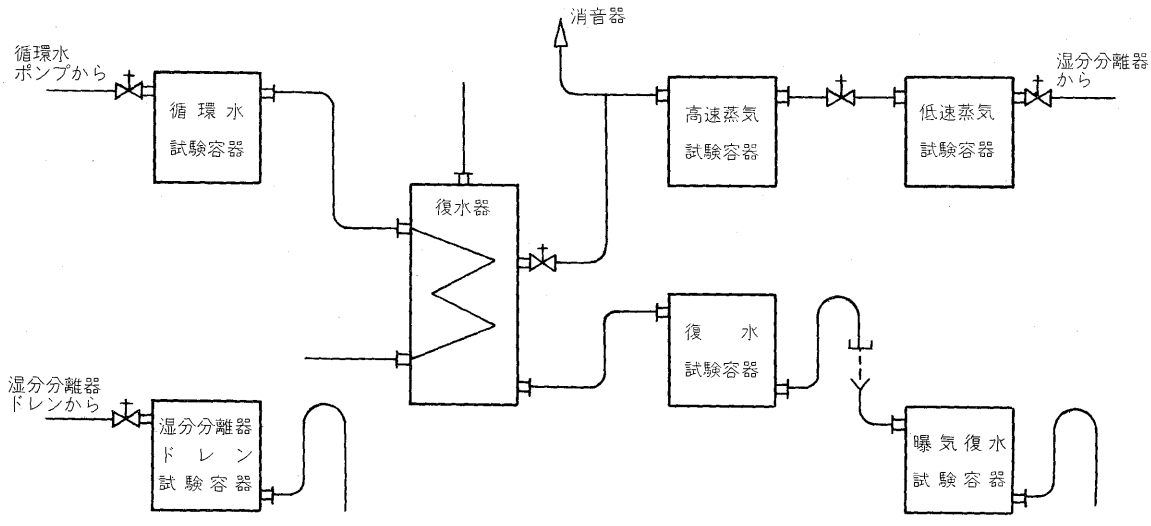
このほか，実機プラント中に試験片を置いて実機の腐食状態をモニタすることも行っている。第3図はタービンケーシングの内壁に取り付けられた試験片を示す。

試験の種類は次のとおりである。

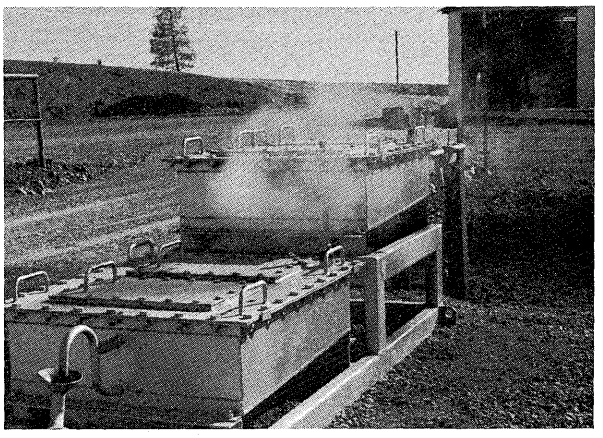
(1) 腐食試験
(2) 応力腐食割れ試験
(3) 腐食疲労試験
(4) 引張り試験
(5) エロージョン・コロージョン試験

試験地点によってこれらのうちの一部又は全部を実施した。

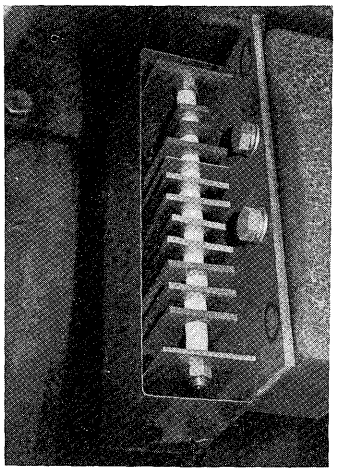
腐食試験は一般的な腐食の状態を調査するためのもので，腐食による重量変化を測定して平均的な肉厚減少量を表す侵食度を求め，また肉眼や顕微鏡で観察して全面腐食，孔食，粒界腐食などの腐食の形態を評価する。必



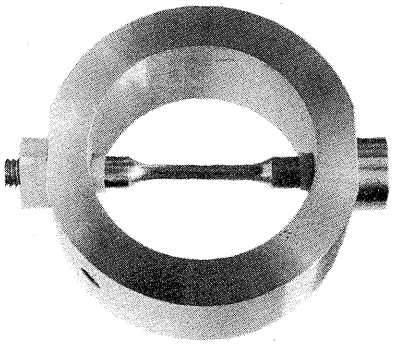
第1図　エルサルバドル Ahuachapan 地区に設置された腐食試験装置の系統図
Fig. 1. Schematic diagram of corrosion test device in Ahuachapan, El Salvador



第2図　カリフォルニア Geysers 地区に設置された腐食試験装置の外観
Fig. 2. Corrosion test device installed in Geysers, California



第3図　タービンケーシング内に取り付けられた試験片
Fig. 3. Test specimens installed in a turbine casing



第4図　応力腐食割れ試験及び負荷用器具
Fig. 4. Stress corrosion test specimen with stress ring

要に応じて腐食生成物の分析を行う。

地熱環境には硫化水素，塩素など応力腐食割れの原因となる因子が多く含まれ，また一般に高強度鋼やオーステナイト系のステンレス鋼は応力腐食割れに対する感受性が高いとされているので，これらの材料が多く用いられている地熱発電プラントでは，これに対する試験は特に重要と考えられる。試験としては試験期間中，試験片に一定の応力をかけておく必要があり，腐食環境下にあっても長期間にわたり任意の大きさの安定した荷重が試験片に働くよう特に工夫したリング状の負荷用治具を用いた。これを第4図に示す。

腐食疲労試験は本来腐食環境下で繰返し応力をかけて行うべきであるが，このような試験を多くの地点で行うことは困難であるので，現地で試験環境に曝露してあらかじめ腐食を起こさせた試験片に大気中で繰返し応力をかけて試験する方法を採った。

エロージョン・コロージョン試験は湿り蒸気をノズルで絞って加速した後試験片に当て，その減量，損傷の形態などを調べるものである。

2. 供試材料

試験した材料は次のとおりである。

(1) 炭素鋼
(2) 1％CrMoNiV 鋼
(3) 2.8％NiCrMoV 鋼
(4) 普通鋳鉄
(5) 12％Cr ステンレス鋼
(6) 硬化させた12％Cr ステンレス鋼
(7) ステライトをろう付けした12％Cr ステンレス鋼
(8) オーステナイト系ステンレス鋼
(9) ステンレス鋼溶接継手
(10) アルミ合金
(11) チタン合金
(12) 銅合金
(13) 被覆銅線
(14) コーティングなど

1％CrMoNiV 鋼はロータ材として地熱タービンでは広く使われているものであるが，低圧ロータ材として一般的な2.8％NiCrMoV 鋼についても試験を行った。12％Cr ステンレス鋼は，主にタービンの動・静翼として用いられるもので，炭素量の異なるもの，Ni，Mo，V，Al などの合金元素を含むものなどについても試験を行った。また，熱処理を変えて硬度を上げたものや，エロージョン・シールドとして用いられる高硬度・耐食性のステライトをろう材の種類を変えてろう付けしたもの，あるいは溶射などによりコーティングを施したものなども試験した。12％Cr ステンレス鋳鋼についても試験を行った。

オーステナイト系ステンレス鋼は，鋳鋼を含む数種類について試験を行った。ステンレス鋼溶接継手では母材及び溶接棒の種類の異なる数種類について試験が行われた。コーティングに関してはエポキシ樹脂，ゴムなどでコーティングされた材料の試験を行った。

3. 試験結果

主な試験の結果について述べる。

1) 腐食試験

試験結果の一例としてエルサルバドル Ahuachapan 地区におけるものを第2表に示す。また，代表的な材料についての各試験場所での比較を第3表に示す。腐食の挙動は材料の種類によって異なるが，試験場所・試験環境

第2表　Ahuachapan 地区における試験による侵食度（mm/年）
Table 1. Corrosion rate (mm/year) obtained by test in Ahuachapan

材料	腐食形態	侵食度（mm/年）				
		蒸気	復水	曝気復水	気水分離器ドレン	循環水
1％CrMoNiV 鋼	全面腐食	0.133	0.219	0.254		
2.8％NiCrMoV 鋼	全面腐食	0.123	0.242	0.228		
炭素鋼	全面腐食	0.159	0.228	0.303	0.660	
普通鋳鉄	全面腐食					0.160
12％Cr ステンレス鋼	孔食	0.008	0	0.028	0.339	
12％Cr ステンレス鋼，硬化	孔食	0.005	0.001	0.006	0.224	
12％Cr ステンレス鋼，ステライト銀ろう付け	孔食	0.047	0.002	0.069	0.378	
Al 入り12％Cr ステンレス鋼	孔食	0.033	0	0.037	0.476	
オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 347	孔食	0.006	0	0	0.115	
オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316L			0	0		0
オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304L						0
オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 316						0
炭素鋼，エポキシコーティング			0.003			
鋳鉄，エポキシコーティング						0
鋳鉄，ゴムライニング						0

注）(1) 曝露期間6か月の値

(2) 侵食度の計算は次式による。

$$\frac{\text{重量減少(g)}}{\text{表面積(cm}^2\text{)}\times\text{密度(g/cm}^3\text{)}}\times\frac{365}{\text{曝露日数}}\times 10$$

(3) ステライトろう付けの試験片ではステライトの表面積は計算から除外した。

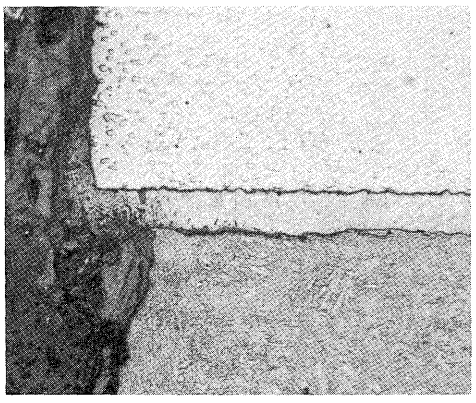
第3表　侵食度（mm/年）の比較
Table 3. Corrsion rate (mm/year) in several geothermal fields

材料＼試験場所 ／ 試験環境		鬼首	ケニア Olkaria	エルサルバドル Ahuachapan	フィリピン Palimpinon	米国カリフォルニア Geysers
1％CrMoNiV 鋼	蒸気		0.001	0.133	0.192	0.152
	曝気復水			0.254	0.018	0.078
炭素鋼	蒸気			0.159	0.384	0.292
	曝気復水			0.303	0.030	0.082
12％Cr ステンレス鋼	蒸気	0.011	0	0.008	0.006	0.012
	曝気復水			0.028	0.001	0.005
オーステナイト系ステンレス鋼	蒸気		0	0.006	0.002	0
	曝気復水			0	0.002	0

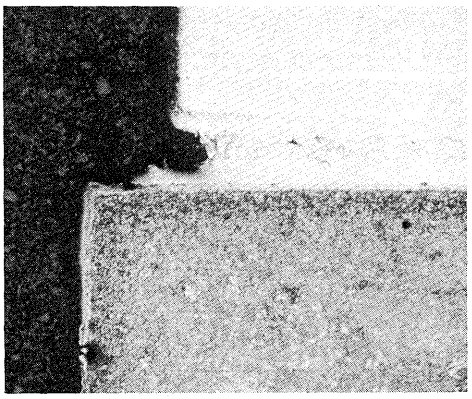
注）曝露期間は鬼首が12か月，他は6か月。

による違いはほとんどなかった。すなわち，炭素鋼やタービンロータとして用いられる1％CrMoNiV 鋼，2.8％NiCrMoV 鋼などの低合金鋼並びに普通鋳鉄は，いずれの場合も全面腐食を示した。全面腐食に対しては腐食の程度は侵食度で評価できる。

一方，12％Cr 系ステンレス鋼ではいずれも孔食が主で，平均的な腐食の程度を示す侵食度は小さい。孔食の深さは気水分離器のドレン中及びケニア Olkaria 地区における例を除いて曝露期間にほとんど無関係に最大0.2 mm 程度であった。強い腐食性を示す気水分離器ドレン中では孔食が発達してほぼ全面に及んでいる。Olkaria 地区における試験では孔食は軽微で最大深さは0.05mm 程度であった。銀ろうを用いてステライトをろう付けした12％Cr ステンレス鋼では，ろう材及び境界部の腐食のために腐食減量はやや多くなっている。これに対してニッケルろうを用いたものでは腐食は極めて軽微であった。ステライトの部分は全く侵されていない。この状況を第5図の顕微鏡写真に示す。オーステナイト系ス



(a) 銀ろうでろう付けしたもの



(b) ニッケルろうでろう付けしたもの

第5図 ステライトをろう付けした12%Crステンレス鋼

Fig. 5. 12% Cr stainless steel with stellite

テンレス鋼は気水分離器ドレン中でやや顕著な孔食を示すほかは，極く軽微な孔食を示すか，あるいは全く侵されなかった。

溶接継手では母材，溶接金属ともそれぞれの材料単独の場合とほぼ同様の腐食挙動を示したが，炭素鋼と組み合わせたオーステナイト系ステンレス鋼の溶着金属では大きな希釈を受けた部分に腐食が見られたものがあった。このような場合には，溶接金属としてはインコネルなどの高合金が適当であった。

エポキシ樹脂，ゴムなどでコーティングした試験片は，被膜が機械的に破壊されない限り腐食されることはなかった。

試験環境による腐食程度の違いをみると，Ahuachapan地区における試験を除いては，曝気復水中の腐食は蒸気中のそれよりも小さい。これは曝気復水中では温度が低いこと，溶存酸素はあるにしても，腐食性の溶存ガスは少ないことが原因と考えられる。曝気しない復水中での腐食は更に少ない。Ahuachapan地区の場合は，試験の中断があった影響と考えられる。気水分離器ドレンは熱水成分を多く含み，腐食性成分も多いために腐食性が高い。電気伝導度も他に比べて1けたないし2けた高かった。

Olkaria地区で一般に腐食が軽微であったのを除けば，試験場所による違いは明りょうに表れていない。また，蒸気成分との関連も明らかでない。

2) 応力腐食割れ試験

試験結果を第4表に示す。1% CrMoNiV鋼，2.8% NiCrMoV鋼はすべてかなり高い試験応力でも応力腐食割れによる破断を起こさなかった。しかし2.8% NiCrMoV鋼はAhuachapan地区の復水中及びフィリピンPalimpinon地区の蒸気中で，すべての応力レベルで第6図に見られるように応力の方向に直角な微細割れが認められており，Niを含むこの鋼が地熱環境中ではCrMoNiV鋼に比べて影響を受けやすいことを示している。

12% Crステンレス鋼は，標準熱処理のものは高い応力にも耐えたが，硬化させたものはこれより低い応力で

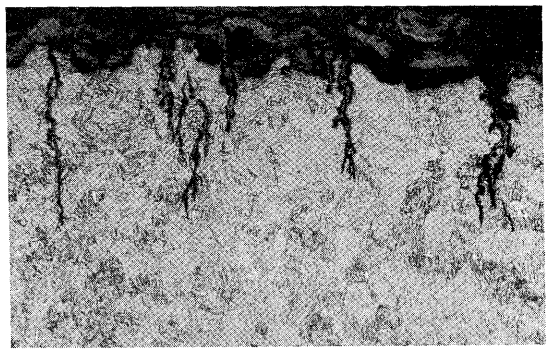
第4表 応力腐食割れ試験の結果

Table 4. Result of stress corrosion cracking test

試験場所 / 材料 ＼ 試験環境	鬼首 蒸気	鬼首 復水	ケニア Olkaria 蒸気	エルサルバドル Ahuachapan 蒸気	Ahuachapan 復水	Ahuachapan 曝気復水	Ahuachapan 気水分離器ドレン	Ahuachapan 循環水	フィリピン Palimpinon 蒸気	Palimpinon 曝気復水	米国カリフォルニア Geysers 蒸気	Geysers 曝気復水
1% CrMoNiV鋼			○ 19	○ 57	○ 57				○ 57	○ 57		
2.8% NiCrMoV鋼			○ 19	○ 57	○ 57				○ 57	○ 57		
12% Cr鋼	○ 38	○ 70	○ 30	○ 57	○ 57	○ 57	○ 57		○ 57	○ 57	○ 57	○ 57
12% Cr鋼，切欠付き	○ 38								○ 38	○ 38		
12% Cr鋼，硬化	○ 19 × 38	○ 100	○ 22	○ 19 × 19	○ 57	○ 38 × 38	× 19					
12% Cr鋼，ステライト銀ろう付け	○ 57	○ 70		○ 57	○ 57	○ 38 × 57	○ 57		○ 57	○ 57	○ 57	○ 38 × 57
Al入り12% Cr鋼				○ 15	○ 15		○ 15					
オーステナイト系ステンレス鋼			○ 30	○ 36	○ 36	○ 36		○ 36				

注) (1) ○印の付いた数字は曝露期間中に破断しなかった最高応力（kg/mm²）を，×印の付いた数字は曝露期間中に破断した最低応力（kg/mm²）を表す。

(2) 曝露期間は鬼首の蒸気中が1年，復水中が3か月の外はすべて6か月。



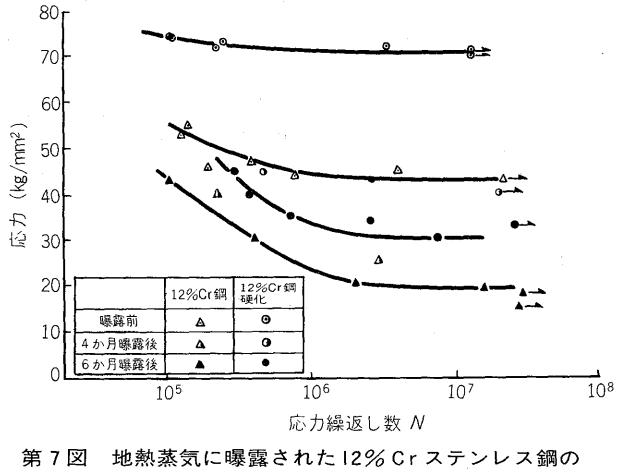
第6図　2.8% NiCrMoV 鋼の応力腐食割れ
Fig. 6. Stress corrosion cracks of 2.8% NiCrMoV steel

破断した。高強度材は応力腐食割れに対する感受性が高いことを示している。

しかし，一般に高強度材を除いては通常の使用応力では応力腐食割れが材料の使用限界を決めるものとはならないと考えられる。

3）腐食疲労試験

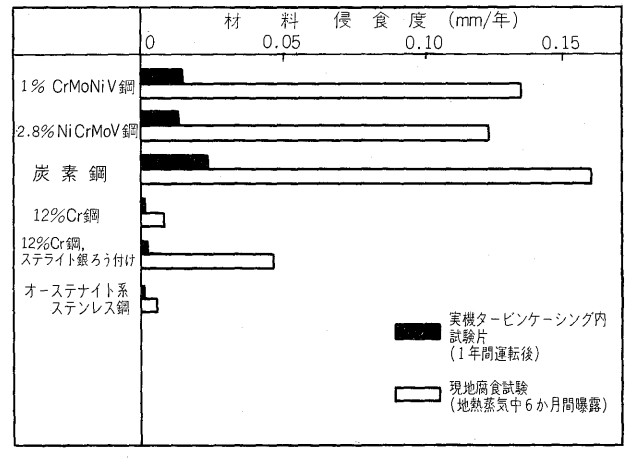
S-N線図の一例を第7図に，10^7回疲労強度を第5表に示す。12% Cr 鋼では蒸気中及び復水中の疲労強度は少なくとも腐食前の約半分であった。疲労強度の低下は孔食による切欠きに原因する。孔食の程度の軽微であったOlkaria地区の場合は腐食後の疲労強度が他に比べて高い。ステライトをろう付けした12% Cr 鋼の接着部のせん断疲労強度は低下していない。これは接着部が孔食の影響を受けないからである。



第7図　地熱蒸気に曝露された12% Cr ステンレス鋼の S-N 曲線
Fig. 7. S-N diagram of 12% Cr stainless steel exposed to geothermal steam

4. 実機試験の結果

タービンケーシングの中に取り付けた試験片の，Ahuachapan 地熱発電プラントにおける1年間運転後の試験の結果を第8図に示す。同地点における試験装置による試験の結果に比較して侵食度が著しく小さく，腐食が軽微であることがわかる。この違いは実機が安定して連続運転され，試験片が途中で空気に触れる機会がなかったためと考えられる。応力腐食試験の結果もすべて良好であった。



第8図　Ahuachapan 実機タービンケーシング内試験片及現地腐食試験による侵食度
Fig. 8. Corrosion test in an actual turbine casing in Ahuachapan

IV. 試験結果のまとめ

炭素鋼，低合金鋼は全面腐食を示したが，腐食量は今までに報告された世界各地で実施された腐食試験の結果に比して同等かむしろ小さい。これに対しては適当な腐食代を設けることで対応できる。2.8% NiCrMoV 鋼が

第5表　腐食疲労試験の結果（10^7 回疲労強度，単位 kg/mm²）
Table 5. Result of fatigue corposion test

材料 ＼ 試験場所 ＼ 環境	ケニア Olkaria		エルサルバドル Ahuachapan				フィリピン Palimpinon		
	腐食前	蒸気	腐食前	蒸気	復水	気水分離器ドレン	腐食前	蒸気	曝気復水
12% Cr鋼	43	35	43	19	20	11	43	30	31
12% Cr 鋼，硬化			71	30	55	14			
12% Cr 鋼，ステライト銀ろう付			7.1	7.1	8.4	6.3			

注）(1) 12% Cr 鋼及び硬化12% Cr 鋼は両振り曲げ疲労強さを示す。
(2) ステライト銀ろう付け12% Cr 鋼は引張疲労試験による接着面のせん断疲労強さを示す。
(3) 曝露期間はいずれも6か月。

かなり低い応力でも応力腐食割れを起こしたのは注目される。1％CrMoNiV鋼ではこのような問題はなかった。12％Crステンレス鋼は孔食を生じ，疲労強度が低下する。設計上これを考慮に入れることが必要である。しかし孔食は腐食性成分と酸素とが共存した場合に顕著であり，地熱環境であっても酸素の影響を排除すればより安全であるといえる。ステライトを銀ろう付けした12％Crステンレス鋼ではろう付け部に腐食が見られる。試験期間内では疲労強度を低下させる程のものではなかったが，これが寿命を低下させる可能性は否定できない。より過酷な条件に対しては，これに代わるものの開発が必要である。Niろうでろう付けしたものは耐食性がより優れていた。

オーステナイト系ステンレス鋼は一般に良好な耐食性を示したが，特に過酷な環境では孔食を生じたものがあった。薄肉の部材では注意が必要である。炭素鋼とステンレス鋼の溶接継手では，合金成分の希釈に対する考慮が必要である。

以上の現地試験や別に行われた実験室における試験によって我々は，試験の対象となった地熱流体の性状の範囲では十分実用に供しうる材料の選択，使用条件の決定を行うことができ，またこれらに対する基準を確立することができたと考える。

この分野の研究を進展させて，より過酷な環境・条件に対応できるようにし，また信頼性，経済性をより高めることが今後の課題である。

参考文献

(1) 湖崎一俊：地熱発電設備，富士時報，**53**，7，pp.450～449（1980）

＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。