

ボイラ蒸発管の水素侵食に関する  
損傷の選択性と損傷条件に関する研究

2023年2月

千葉大学大学院 工学研究科  
共生応用化学専攻 共生応用化学コース

市原 太郎

(千葉大学審査学位論文)

ボイラ蒸発管の水素侵食に関する  
損傷の選択性と損傷条件に関する研究

2023年2月

千葉大学大学院 工学研究科  
共生応用化学専攻 共生応用化学コース

市原 太郎

## 概 要

ボイラ蒸発管の水素侵食の防止、および発生した場合の対策は重要な課題である。ボイラ蒸発管で水素侵食が発生すると、蒸発管で広範囲にわたって管の強度が極端に低下するため、補修範囲は広範囲となり、補修復旧には長期間を有することとなり、場合によっては工場の生産性が低下し、多大な経済的損失につながる。

ボイラ蒸発管の水素侵食については、長きにわたって研究・実機損傷事例の調査が行われ、発生メカニズムに関する理解が進み、現在ではボイラ水処理の徹底による未然防止の対策が確立されている。しかしながらボイラ水の水質の予期せぬ悪化と、その際の対応の不備が重なることにより、現在でもしばしばトラブルが発生しているのが実態である。また実機については、ボイラの運用条件と損傷程度の関係や、水質が悪化した場合に水素侵食が発生しやすい位置など、現在でも不明な点が多く、そのために水素侵食が発生した場合の損傷範囲の調査・特定、復旧範囲の判断には、規則性を十分に見いだせない状態での地道な作業を行うことになり、時間と手間を要しているのが実情である。

このような状況に鑑み、本研究ではボイラ蒸発管の水素侵食の規則性を見出すことを目標に取り組んだ。まず、これまでの先人が実施した研究・過去の損傷事例を調査し、最新の知見を理解し、現状の課題を抽出した。続いて、直近で発生した2件の実機の水素侵食事例について、詳細な調査を実施した。その結果、実機においては、水質悪化時点の管内面の皮膜の特性がその後の侵食の進展に影響を及ぼすこと、また蒸発管内部の特定の沸騰状態・流動状態が管内面の腐食を促進し、その結果、水素侵食発生位置の分布に影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、石油化学業界で頻繁に用いられ、高温水素侵食 (HTHA: high-temperature hydrogen attack) の速度評価手法のボイラ蒸発管への応用に取り組んだ結果、ボイラの運転圧力と蒸発管の熱負荷条件により、ボイラ水の水質悪化からボイラ蒸発管で水素侵食が発生するまでの時間を簡便に予測することのできる実用的な手法を開発した。

本研究によって、万一のボイラ水の水質悪化の際に損傷が優先的に発生しやすい位置を従来よりも精度よく予測することが可能となり、また水質悪化の際には、ボイラの運転圧力・種類に応じて決定した時間内での緊急停止により、水素侵食の進行を確実に阻止できることが示された。本研究により得た知見は、ボイラの安定運用のための、蒸発管の水素侵食の進行リスクを回避する指針を策定するにあたっての根拠として有用となる。

# 目 次

## 第 1 章 序論

1.1	研究の背景	1
1.1.1	炭素鋼の高温水素損傷	1
1.1.2	ボイラ蒸発管の内面腐食	2
1.1.3	ボイラ蒸発管の水素侵食に関する研究	3
1.1.4	日本国内における動向	6
1.2	現状考えられる, ボイラ蒸発管の水素侵食・損傷のプロセス	6
1.3	現状の課題	6
1.4	本研究の目的	7
1.5	本論文の構成	7
図		9

## 第 2 章 近年のボイラ蒸発管の水素侵食事例の調査

2.1	緒言	14
2.2	調査方法	14
2.3	調査結果	14
2.4	結言	15
表		16

## 第 3 章 蒸発管の内面状態が水素侵食に及ぼす影響

3.1	緒言	21
3.2	損傷状況	21

3.3	調査方法	22
3.4	調査結果	23
3.4.1	1st failure の損傷状況	23
3.4.2	2nd failure の損傷状況	25
3.4.3	蒸発管内面のスケール・堆積物の評価	25
3.4.4	溶接線近傍の損傷状況	26
3.4.5	酸洗浄試験	27
3.5	考察	28
3.5.1	1st failure および 2nd failure の事象・関係に関する解釈	28
3.5.2	電縫部における選択的侵食に関する解釈	29
3.5.3	堆積物による母材表面の保護効果に関する解釈	30
3.5.4	ケーシング側の腐食に関する解釈	30
3.5.5	酸洗浄による水素侵食表面の選択的腐食に関する解釈	31
3.6	結言	32
図		33
表		48

## 第4章 蒸発管内部の流動・伝熱条件が水素侵食に及ぼす影響

4.1	緒言	50
4.2	水素浸食発生の背景	50
4.3	損傷調査	51
4.3.1	調査方法	51
4.3.2	調査結果	51
4.4	蒸発管内面の熱流体力学的状態の評価	52
4.4.1	計算理論	52
4.4.1.1	ボイラの循環流動解析	52
4.4.1.2	沸騰状態の定量化	54
4.4.1.2.1	実クオリティの推算	54

4.4.1.2.2	沸騰伝熱面の熱流体力学パラメータの推算	55
4.4.2	解析結果	55
4.4.2.1	管の内部流体の流動特性	55
4.4.2.2	熱流束とクオリティの関係	56
4.4.2.3	熱伝達率と実クオリティの関係	56
4.4.2.4	壁面温度と実クオリティの関係	57
4.4.2.5	$q_b/q$ と実クオリティの関係	57
4.5	考察	58
4.5.1	ボイラ水処理方式による影響	58
4.5.2	開口部の選択的損傷の原因	58
4.5.3	垂直上昇管の沸騰状態と損傷の関係	58
4.5.4	熱流束と損傷の関係	59
4.5.5	沸騰状態が伝熱面の耐腐食性に及ぼす影響	59
4.6	結言	60
図		61
表		79
Nomenclature		87

## 第5章 ボイラ水質悪化時の水素侵食発生リスクの予測手法の構築

5.1	緒言	89
5.2	炭素鋼の HTHA の速度論に関する研究の経緯	89
5.3	本研究での計算の理論	90
5.3.1	反応場のモデル	90
5.3.2	ボイラ蒸発管の内面温度の計算	90
5.3.3	炭素鋼の HTHA の潜伏期間の計算	91
5.4	計算結果	92
5.4.1	ボイラ蒸発管の内面温度 $T$ の推定	92
5.4.2	潜伏期間 $t$ と水素分圧 $P_{H_2}$ の関係の推定	92

5.5 考察	93
5.6 結言	94
図	95
表	97

## 第6章 総括

6.1 研究結果のまとめ	98
6.2 今後の課題	99
参考文献	100
付記	109
謝辞	110

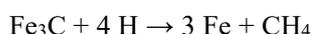
# 第 1 章 序論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 炭素鋼の高温水素損傷

水素を含む高温・高圧ガスが乾き条件で金属に接触する系で、炭素鋼の損傷が進行することが古くから知られ、水素損傷（HA : hydrogen attack）と呼ばれる。

水素損傷は、水素（鋼中の水素の存在状態については未だに議論があり、明らかになっているとは言い難く、ここでは原子状水素 H と仮定する）が鋼材に拡散し、



の化学反応により、水素が鋼材中のセメンタイト（ $\text{Fe}_3\text{C}$ ）と反応してメタン（ $\text{CH}_4$ ）を生成、メタンガスの膨張力により鋼材中に粒界亀裂を破損させる損傷形態であり、主に化学装置・石油業界において、高温水素損傷（HTHA : high temperature hydrogen attack）と呼ばれ、知られている。なお、水素損傷は、鋼材中に粒界亀裂を発生する非可逆的な事象であり、金属が水素を吸蔵することで脆性を帯びる可逆的な水素脆性（HE : hydrogen embrittlement）とは異なる。

炭素鋼の HTHA は、アンモニア合成の工業化において問題となり、ハーバー・ボッシュ法の確立にあたって、開発者であるドイツ BASF 社の Bosch が課題に直面し克服したことも知られている。アンモニア合成塔や高圧水素導管などで生じることが 1930 年代から学会で報告され、1947 年に Schuyten によって事例集がまとめられた<sup>[1]</sup>。さらに、1949 年には、高温高圧化されたアンモニア合成、メタノール合成、石油精製などの化学反応容器装置における多くの損傷事例を経て、鋼材に対する温度と水素分圧を指標とした使用限界を表す最初の Nelson 線図が、Nelson によって提案された<sup>[2]</sup>。Nelson 線図は米国石油協会（API : American Petroleum Institute）において規格化され、その後、実機の数多くの損傷事例を踏まえ、見直しを経て、炭素鋼以外の合金鋼も包含し、高温高圧機器の材料選定基準に広く利用されている。しかしながら水素損傷に起因する事故は近年でも発生しており、2010 年に米国の製油所で発生した爆発事故は、従業員 7 名が死亡する大惨事となった<sup>[3]</sup>。

最新の Nelson 線図（2016 年改正版）と、炭素鋼・低合金鋼の使用限界を図 1-1 に示す<sup>[4]</sup>。Nelson 線図から読み取れる、一般的に重要な知見は以下の通りである。

- ・炭素鋼は、約 200℃以下の温度条件では、水素圧力を高めても、セメンタイトの分解

は進行しないため、水素暴露下でも安全に使用できる。

- ・水素損傷に対する高温での耐久性を高めるためには、炭素鋼に代わって合金鋼（Cr, Mo, V, W などを含む）を採用する。

### 1.1.2 ボイラ蒸発管の内面腐食

ボイラは、化石燃料の持つ化学エネルギーを、熱エネルギーに変換し、熱エネルギーから高温水・蒸気を発生する装置である。自然エネルギー・再生可能エネルギーへの代替が進む現代においても、ボイラはエネルギー供給の主力として、社会活動を支える必要不可欠な役割を担っている。

ボイラを構成する機器のうち、蒸気を発生する場が蒸発管である。図 1-2 に自然循環ボイラの模式図を示す。蒸発管（「火炉壁」や「水冷壁」と言われる）はバーナによって発生する火炎を取り囲むようにボイラの壁を構成する主要機器であり、従って、蒸発管の健全性の維持は、ボイラを安定して継続運転するうえで、極めて重要な課題であると認識されている。ボイラ内の水・蒸気系統の流れとしては、ボイラに送られた給水はまず節炭器で温められ、ドラムへと送られる。ドラムに集められた給水は下降管を通りボイラ下部管寄せに送られ、蒸発管を通り上昇し、飽和温度まで昇温した後、再びドラムに集められる。その際に飽和水と飽和蒸気に分けられ、飽和水は再び下降管へと送られ、飽和蒸気は過熱器群へと送られさらに昇温し、過熱蒸気となりボイラの後流へと送られる。

ボイラ運転中の蒸発管の内面は、高温・高圧の水が接触・沸騰し、腐食が進行しやすい環境にある。従来、ボイラの補給水には主に河川水・湖沼水が用いられ、補給水にはシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）、カルシウム（Ca）塩、マグネシウム（Mg）塩が大量に含まれていた。これによって、ボイラ蒸発管の内面にスケールが付着することは避けられず、スケール付着抑制（シリカの溶解・硬度成分のスラッジ化）のために、ボイラ水に強塩基性の水酸化ナトリウム（NaOH）を添加し、高い塩基性条件（pH 11 程度）に維持することが一般的に行われていた。

一方でボイラの製造技術は、溶接技術の革新に合わせて進歩し、大型化・高圧化が進んだ。その結果、米国では 1930 年代に入ってアルカリの濃縮による腐食（アルカリ腐食）が顕在化した。アルカリ腐食の発生する位置は、ボイラ蒸発管内で局所的に蒸気ブランケットが形成されて伝熱阻害により僅かに内面温度が上昇しており、このような条件下では、ラウールの法則に基づき、伝熱面にはアルカリ成分が局所的に極端に濃縮しうるため（水

への溶解度の高い NaOH の場合、表面濃度はバルク濃度の 10 万倍程度まで到達)、腐食が進展すると解釈されている<sup>[5]</sup>。

一方、ボイラ蒸発管の酸腐食による水素侵食 (HD : hydrogen damage) は、欧米において、純水製造技術の確立による補給水の清浄化に伴って顕在化した。なお、ボイラ蒸発管での損傷は、腐食を伴うことから、上記の「高温水素損傷 (HTHA)」とは区別し、広義での「水素侵食 (HD)」と称されている。

ボイラの大容量化・高圧化に伴い、ボイラのスケール対策として補給水に純水を使用するニーズが高まり、1938 年にドイツ、次いで 1940 年に米国で、イオン交換樹脂の工業生産が開始され<sup>[6]</sup>、イオン交換による軟水製造・純水製造の技術がボイラの補給水処理に適用されるようになった。この結果、スケール付着対策としての高濃度のアルカリ添加が不要となり、高圧ボイラへのアルカリ薬剤の注入量の低減が図られ、一部では不揮発性のアルカリ薬剤を添加しない運用も開始された。ボイラ水のアルカリ濃度の低減によって、アルカリ濃縮による損傷の事例は減少した。一方で、純水装置のトラブル・復水器の冷却水に海水を用いているユニットでの海水混入等による、非定常な酸性不純物の混入により、しばしばボイラ水が酸性化し、酸腐食による水素侵食が発生した。初期の 1949 年の Hall の報告では、当時は原因が明確でなく「腐食脆化 (corrosion embrittlement)」と称され<sup>[7]</sup>、当時は腐食には、酸成分よりもむしろ銅や溶存酸素が大きく関与していると考えられていた。

図 1-3 にアルカリ腐食の事例を、図 1-4 に酸腐食による水素侵食の事例を示す<sup>[8]</sup>。アルカリ腐食の場合、損傷は局所的にえぐられた形状を示す場合が多いが、酸腐食による水素侵食の場合は広範囲で発生し、アルカリ腐食に比べて母材の損傷が激しい傾向がある。

### 1.1.3 ボイラ蒸発管の水素侵食に関する研究

ボイラ蒸発管の水素侵食は、水素の発生が母材金属の腐食によること、また高圧の水溶液中での反応が関与する点で、気相中に比べてより複雑な系となっている。この背景から、主に腐食分野の技術者・研究者主導で検討が進められてきた。

ボイラ蒸発管の水素侵食が顕在化し、事態を重く見た米国機械学会 (ASME: The American Society of Mechanical Engineers) は、1963 年にボイラの水素侵食に特化したシンポジウム「Symposium on hydrogen damage in boilers」を開催し、それらの報告を 1964 年の Transactions of the ASME 誌の特集にまとめた<sup>[9-19]</sup>。その中で Partridge<sup>[12]</sup>は、米国における調査で、1938

年から計 27 プラントで水素侵食と思われる事象が確認され、それらの事例を精査した結果、主に以下の知見を得たとしている。

- ・すべての場合の共通点として、厚く生成した酸化鉄の下側に発生している。
- ・熱を受ける側で発生するが、最も熱負荷が高い位置で起こるわけではない。
- ・ボイラ水処理薬品（水処理方法）によらず発生している。
- ・化学的・機械的・冶金学的など、複数の要因が関与している。
- ・450～2700 psi (3.1～18.6 MPa)の圧力範囲で発生している。
- ・600～950 °F (316～510°C)のメタル温度範囲で発生していると推定される。
- ・炭素をほぼ含まない軟鋼（C：42 ppm）では、発生しない。
- ・熱処理を実施したり、酸素が混入したりした低炭素鋼では進行しにくい。
- ・Cr を 3%，および Mo, V, W を少量含む低合金鋼では進行しにくい。
- ・冷間加工した炭素鋼では進行しやすい。

この Partridge の報告に関する討論<sup>[13]</sup>で、フランス電力公社（EDF：Électricité de France）の Rath は、フランスにおける過去 10 年間の損傷調査事例を提示し、フランスでの損傷は主にアルカリ腐食であり、酸腐食による水素侵食はほとんど確認されていないと認識していることを述べた。英国中央電力庁（CEGB：Central Electricity Generating Board）の中央電力研究所（CERL：Central Electricity Research Laboratories）に所属する Potter は、水素侵食は英国でも過去 15 年間で 600～2500 psi (4.1～17.2 MPa)の間でかなりの数のボイラで発生し、600 psi (4.1 MPa)ではほとんど発生しないが 1600 psi (11 MPa)ではしばしば発生していること、水素侵食の進展には酸化鉄膜（マグネタイト）の形成の状態が重要な役割となると考えられることなどを述べた。当時、経験がない中での手探りの各国の調査事情であるが、以降の研究に役立つ有用な知見である。

シンポジウムの 2 年後の 1965 年、ASME は研究プログラム「A Research Study on Internal Corrosion of High Pressure Boilers」を立ちあげ、3350 psi (23 MPa)までの高圧条件での評価が可能な実験用ボイラで研究を行い、1969 年までに、高圧ボイラの蒸発管内面の腐食に関する不純物混入の影響・沸騰熱伝達条件の影響等について、多くの知見を得た<sup>[20-23]</sup>。酸腐食に関する知見を中心に要約すると、以下の通りである。

- ・リン酸ナトリウムは、伝熱面でその溶解度の限界まで濃縮された場合でも腐食性は低く、潜在的な冷却水混入の場合でも酸腐食から守り、カルシウムおよびマグネシウム化合物の堆積を最小限に抑えられる、最も効果的なボイラ水処理物質である。一方ア

ンモニアのみを使用する揮発性物質処理は、アルカリ濃縮による腐食のリスクは解消されるが、高温水中での中和作用がほぼ無いため、汚染物質の濃度が低くても蒸発管内面に酸腐食環境が形成されやすい可能性がある。

- ・蒸発管内面へのプレボイラ腐食生成物の堆積は、水化学、熱流束、質量速度、および圧力の同一条件で、蒸気クオリティが大きいほど大きかったが、外部からの混入不純物の堆積には蒸気クオリティとの相関は見られなかった。同様に熱流束のみを変化させたところ、プレボイラ腐食生成物・混入不純物ともに熱流束が大きい方が堆積量は大きい結果となった。
- ・内面の汚れ（堆積物）が多いほど、水質悪化の際に堆積物内の温度が上昇し、それによって腐食性物質の濃度が高くなるため、内面の腐食が進行しやすくなる。

英国では CEGB が、蒸発管の内面腐食の理解のためには腐食進展時に形成する酸化鉄皮膜の研究が重要であると位置付け、1960 年代前半から、運転中の蒸発管内面の条件を模擬した、炭素鋼を含む鋼の、腐食進展の際の酸化鉄皮膜の形成挙動に関する研究を活発に実施した<sup>[13,24-29]</sup>。Potter と Mann は、試験片の浸漬による脱酸素・高温水条件での酸腐食の試験を行い<sup>[24]</sup>、主に以下の知見を得ている。

- ・低酸素条件下、塩酸溶液で処理すると、炭素鋼の腐食によりマグネタイトが生成する。マグネタイトは炭素鋼表面からバルク側に向かって成長する。
- ・この腐食条件で生成するマグネタイト膜は、数百  $\mu\text{m}$  の厚さまでは時間とともに成長し、成長速度が低下しない。このことは、腐食に必要な陰イオンが鉄表面に継続的に供給されていることを意味し、高温アルカリ条件で（堆積により）生成するマグネタイト膜とは異なり、保護性がないことを示している。
- ・腐食により生成したマグネタイト皮膜に保護性がない理由は、マグネタイト成長時の体積の増加（鉄がマグネタイトに酸化されると容積は 2 倍になる）などによる歪みにより、常に鉄表面とマグネタイトの間に応力が発生し、密着性が生じず、微細な空孔が生成することが避けられないためと推定された。

以上のように、ボイラ蒸発管の水素侵食の事象とその要因に関する知見は蓄積され、トラブルの事例は減少した。しかしながら 1990 年代以降でも、実機のトラブルはしばしば文献で報告されており<sup>[30-39]</sup>、現場においては、未だに重要な課題として認識されている。

#### 1.1.4 日本国内における動向

日本においては、欧米よりやや遅れてボイラの高圧化・純水装置の導入が進み、1956年に主蒸気圧力 10 MPa（九州電力/苅田発電所 1 号機）、1957年に同 12.45 MPa（東京電力/千葉 1 号機）、1959年に同 16.57 MPa（東京電力/千葉 3 号機）のドラム型ユニットが運転を開始し、1967年には同 24.12 MPa（東京電力/姉崎 1 号機）の超臨界圧ボイラが運転を開始した<sup>[40]</sup>。

この状況と並行して、1958年頃から高圧ユニットのボイラ蒸発管の腐食事例が確認され、1960年代に入って多くの報告がなされた。1966年までの報告<sup>[41-45]</sup>は、アルカリ腐食の報告に限られており、例えば 1964年の国内の蒸発管損傷事例の調査報告<sup>[44]</sup>によると、14例の損傷事例のうち、粒界腐食や水素侵食と思われるのは3例で、すべてがアルカリ腐食と認められた。これは、日本において高圧ボイラを運用するのは主に電力会社であり、国内の電力会社においては、ボイラ水の水質監視計器の適正な設置・手分析の徹底により、ボイラ水をアルカリ性に確実に維持し、ボイラ水の酸性化（pH 低下）を防止できていたことが背景にあると考えられ、上述のフランス電力庁の事情<sup>[13]</sup>と類似していたと推察される。

酸腐食による水素侵食の事例・研究については、1968年頃から、海外の動向が紹介されるようになり<sup>[46-50]</sup>、1970年には国内の水素侵食事例が紹介された<sup>[49]</sup>。しかしその後の国内での蒸発管損傷に関する報告<sup>[51-53]</sup>では、酸腐食による水素侵食は取り上げられていない。これは、国内においては酸腐食がほぼ未然防止されており、それによって水素侵食の研究に対するニーズが少なかったことが背景にあると考えられる。

しかしながら、公知文献では発表されないものの、水質悪化による蒸発管の腐食の事例はしばしば経験され、近年においても、蒸発管の水素侵食はしばしば発生している。

### 1.2 現状考えられる、ボイラ蒸発管の水素侵食・損傷のプロセス

ボイラ蒸発管の水素侵食事象の解釈は、過去の文献<sup>[8, 12, 23, 24, 28]</sup>に詳しく記載されている。それら過去の解釈と、本研究で得た知見（後述）を踏まえて、ボイラ水の pH が低下した場合の、ボイラ蒸発管の水素侵食・損傷のプロセス（推定）を図 1-5 にまとめた。

### 1.3 現状の課題

上述のように、ボイラ実機における蒸発管の水素侵食の発生条件・位置については、先人の研究・経験により傾向は徐々に明らかになっているものの、未だに不明な点が多い。

これは、実験用ボイラによる詳細な調査研究が行われ「蒸発管の水素侵食」という現象のメカニズムと理解は進み、それによって未然防止のための水質管理手法も確立されたが、ボイラ実機においては、損傷が発生した場合の調査が水素侵食であることの特異・位置の把握程度であり、一つの損傷事例に対してボイラ全体の水素侵食の傾向をつかむほどの、十分に深い調査がなされていないことが一つの理由であると考えられる。

このような事情により、現代においても、不運にもボイラ実機で補給水の水質が著しく悪化し、ボイラ水の pH が低下して管理値を維持できない状況に陥ってしまった場合に、実機の水素侵食による損害を最小限に抑えるために具体的にどのような対策を講じる必要があるかは明確ではない。そのため、水質悪化後に広範囲にわたって水素侵食が進展し、調査・復旧に時間を要し、長期間の計画外停止を余儀なくされる場合がしばしば発生しており、水素侵食発生リスクに対して、現代でも善処できているとは言い難い。

#### 1.4 本研究の目的

以上の現状の課題に鑑み、課題の解決のため、以下を目的として本研究に取り組んだ。

- ・ボイラ実機の水素侵食に関して、従来知られていなかった損傷法則を見出す。具体的には、ボイラ全体で損傷しやすい位置と損傷しにくい位置に関する情報が充実すれば、万一水素侵食が進行した場合でも、進行範囲を従来よりも短い時間で特定し、最短での対策・復旧を行うことが可能となる。
- ・水素侵食による損傷のリスクの定量化に役立つ知見を得る。ボイラ水質を悪化させない方法についての対策は現在でも明確であるが、万一ボイラの水質が悪化した場合に、どの程度の水素侵食のリスクが存在するかについての知見は十分ではない。不明確である水質悪化時の水素侵食リスクを明確にするための知見を得、ボイラ実機の損傷リスクを低減するための新たなリスク管理手法を構築する。

#### 1.5 本論文の構成

本論文は以下の 6 章から構成されている。以下に各章の概要を簡単にまとめる。

##### 第 1 章 「序論」

本研究の背景として、関連分野（炭素鋼の高温水素損傷、ボイラ蒸発管の内面腐食、ボイラ蒸発管の水素侵食）の国内外の動向を示し、それらを踏まえて現状の課題を提起し、本研究の目的を明確にした。

## 第2章 「近年のボイラ蒸発管の水素侵食事例の調査」

ボイラ水の水質が悪化した場合の、筆者らの知見・経験を整理することにより、現代におけるボイラ蒸発管の水素侵食の実態を把握し、直近に解決すべき課題を具体的に示した。

## 第3章 「蒸発管の内面状態が水素侵食に及ぼす影響」

近年発生した、特徴的な損傷形態を示したボイラ実機の水素侵食トラブルの事例に関して調査を行い、蒸発管の内面状態が水素損傷の発生・進展に影響を及ぼす現象を明らかにした。

## 第4章 「蒸発管内部の流動・伝熱条件が水素侵食に及ぼす影響」

ボイラ火炉で広範囲に水素侵食が発生したトラブルの事例に関して、損傷範囲を把握し、シミュレーション解析により求めた蒸発管内部の流動・伝熱条件（熱流体力学的状態）と照らし合わせることにより、それらの相関関係に関して知見を得た。

## 第5章 「ボイラ水質悪化時の水素侵食発生リスクの予測手法の提案」

ボイラ実機の損傷調査結果に基づき、ボイラ水の水質悪化の期間と、ボイラ蒸発管の水素侵食の進行度合いに関する関係を定量的に評価・推定する方法を検討した結果、新たな手法を確立するに至った。

## 第6章 「総括」

本研究で得られた結果をまとめ、得られた研究結果の今後の展開と、今後の課題を明示した。

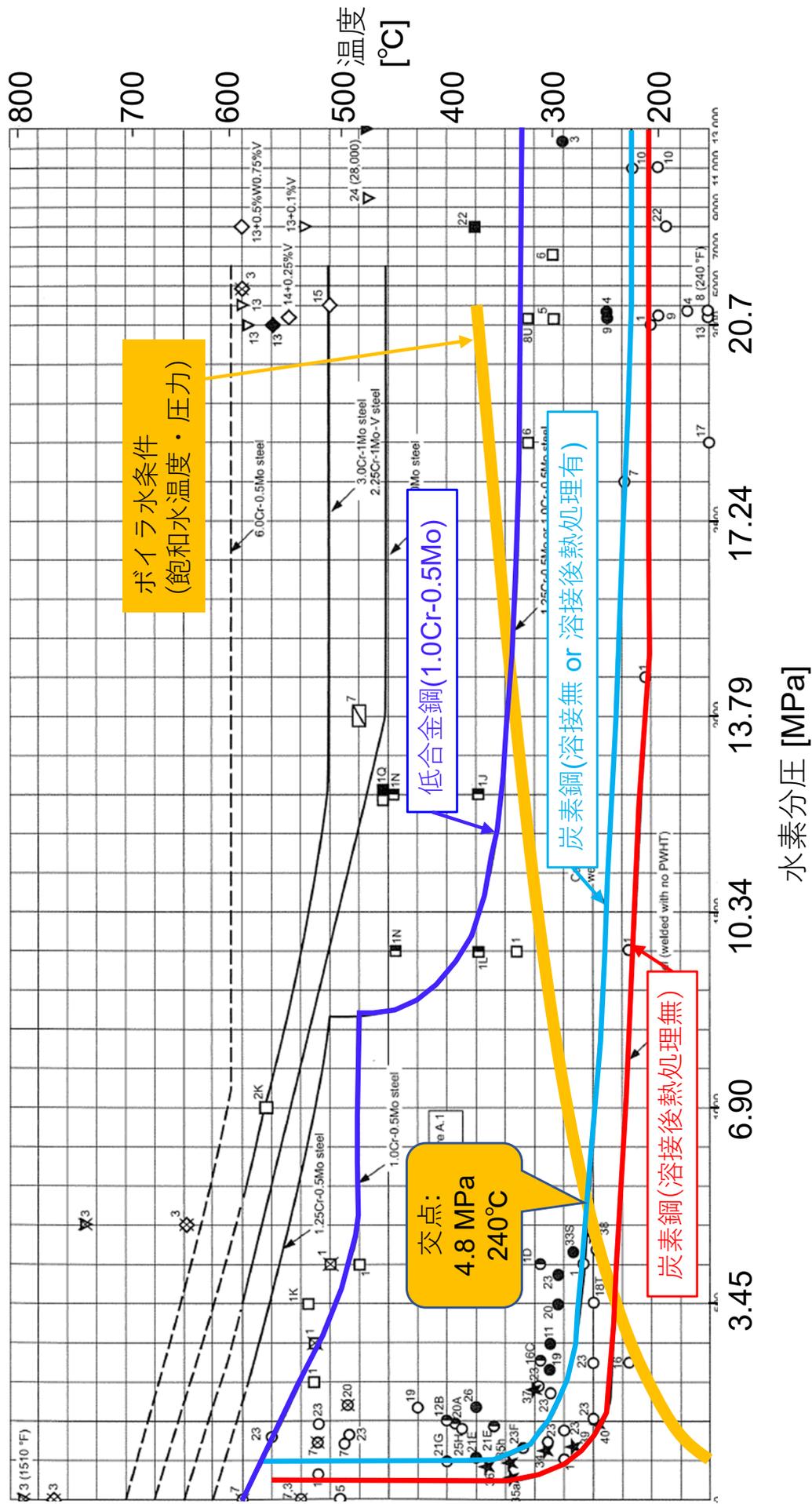


図1-1 Nelson線図で示される炭素鋼・低合金鋼の使用限界  
(参考文献[4]より転載した図に著者が追記して作成)

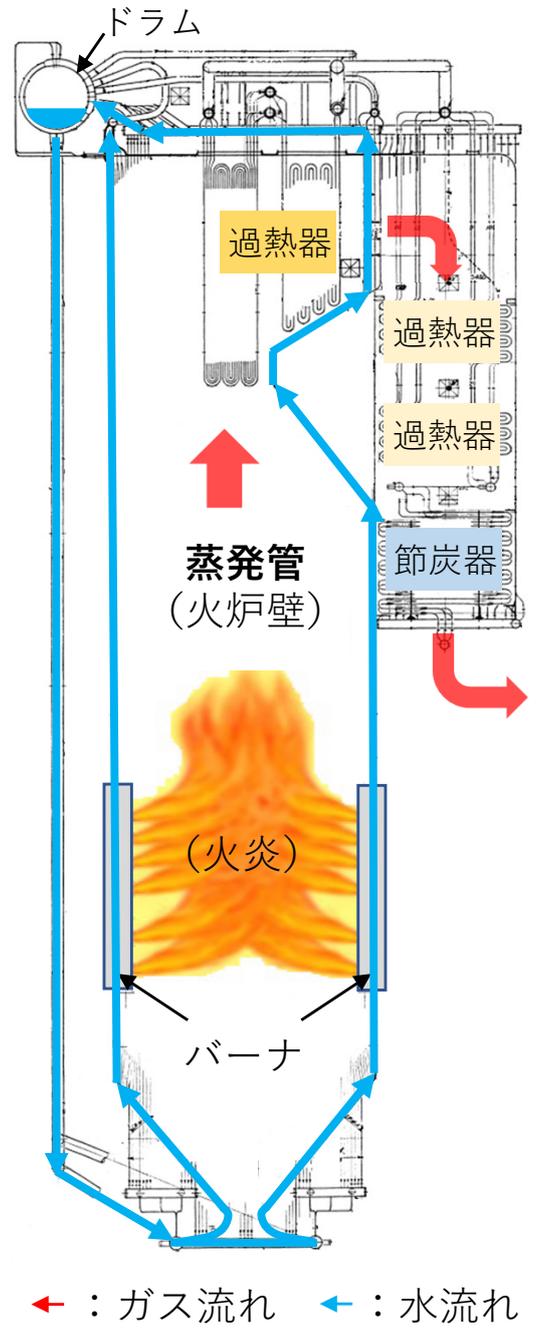
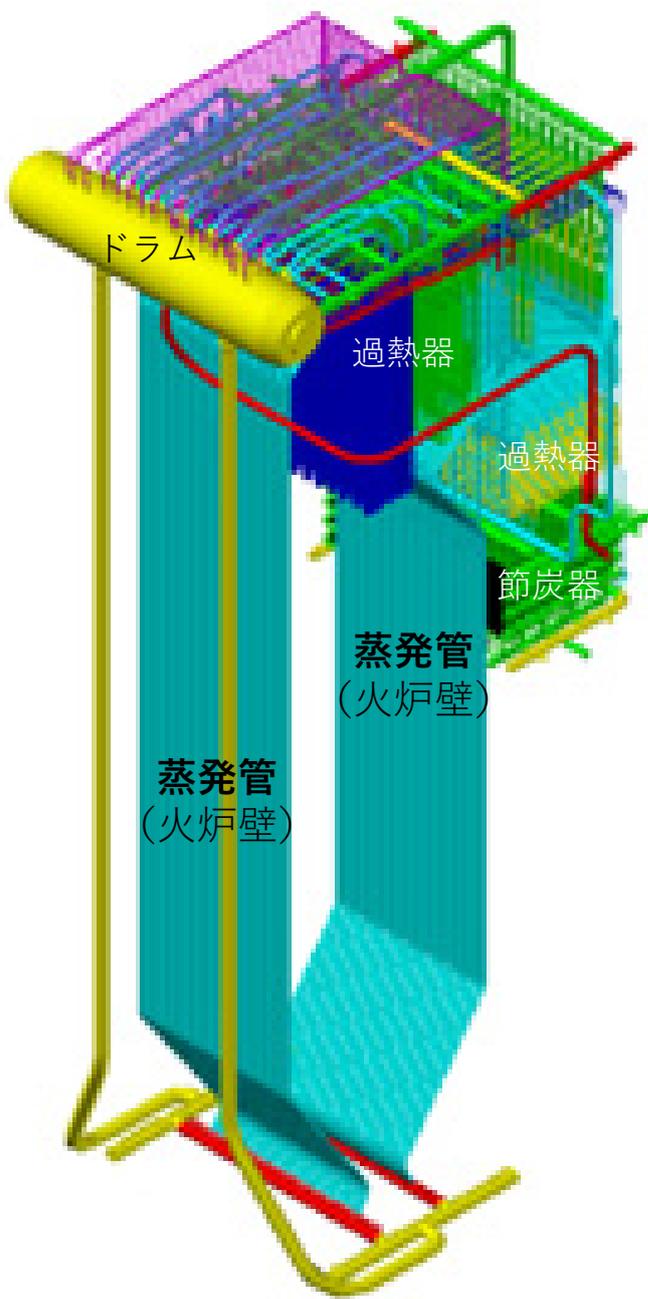
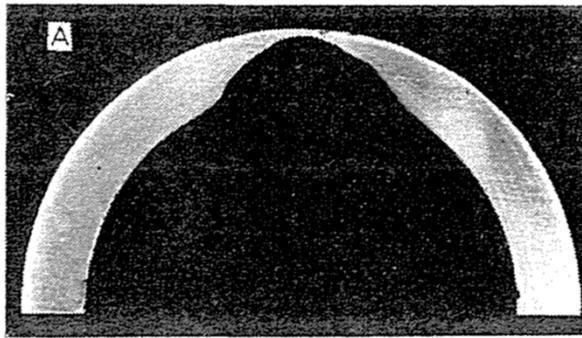
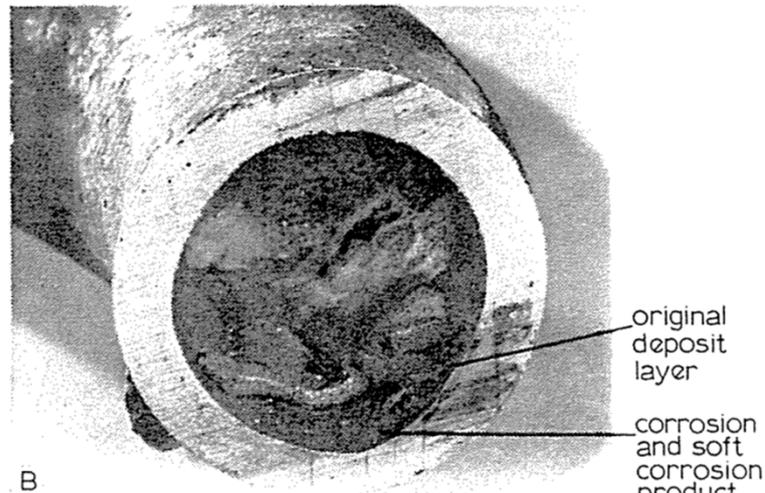


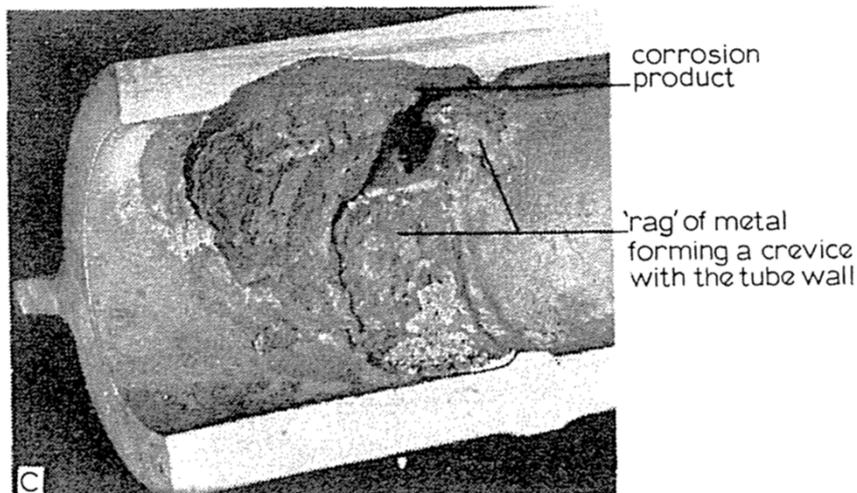
図1-2 自然循環ボイラの模式図



A: 上方から加熱された水平に近い管の天側に形成した蒸気ブランケットでの濃縮・腐食 管外径4 cm

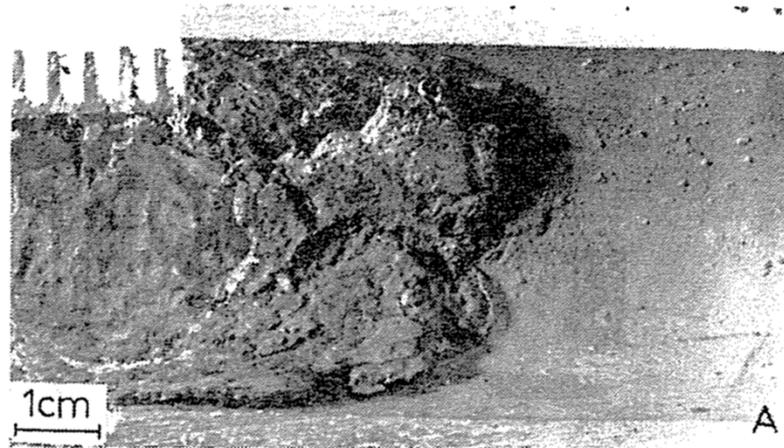


B: ボイラ管曲げ部の下流側の酸化物層の下側での濃縮・腐食 管外径6 cm

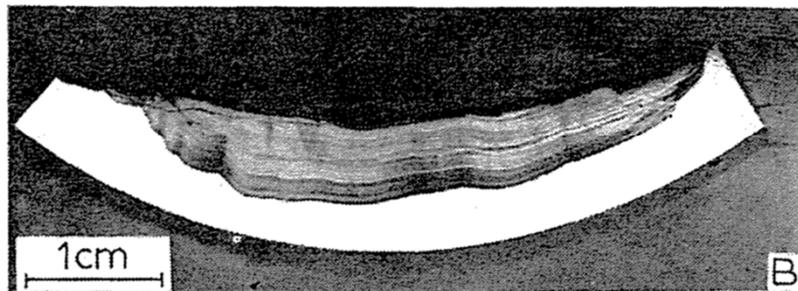


C: 溶接で形成された割れ部の下での濃縮・腐食 管外径5.5 cm

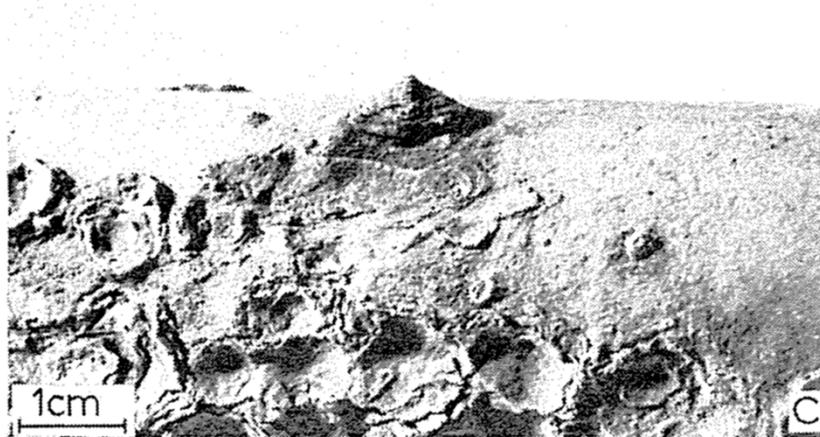
図1-3 アルカリ腐食による高圧ボイラの水素侵食の事例<sup>[8]</sup>



A: 水平管内面の天側における濃縮による事例

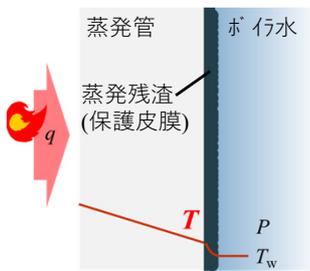


B: 海水がボイラに混入した後に形成される典型的な孔食部の断面写真



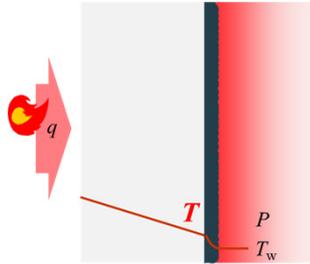
C: アルカリ溶液中に溶存する酸素と塩化物イオンによる孔食

図1-4 酸腐食による高圧ボイラの水素侵食の事例<sup>[8]</sup>



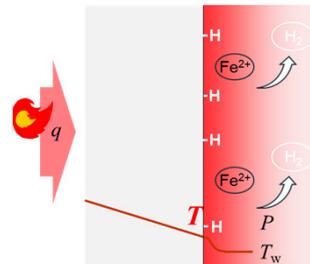
### (1) 通常状態

ボイラ水のpHは弱塩基の添加により弱アルカリ性で管理され、その結果伝熱面も弱アルカリ性に保たれている。母材表面には長期間運転を継続した間に蒸発残渣が堆積し、緻密な保護皮膜を形成している。保護皮膜の主成分は、脱酸素かつ弱アルカリ性条件で安定なマグネタイトである。



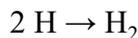
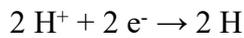
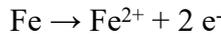
### (2) 水質悪化・保護皮膜溶解

ボイラ水に酸成分が混入し、pHが低下。伝熱面においては水の蒸発により酸成分が濃縮し、pHが極度に低下、厳しい酸腐食環境が形成される。これにより緻密な保護皮膜の酸溶解が始まる。

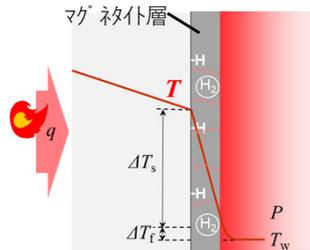


### (3) 保護皮膜破壊完了・管材の腐食開始

緻密な保護皮膜が溶解し、管材が露出すると、管材の腐食が始まる。表面で発生した分子状水素 $H_2$ は、バルクに拡散する。



※保護皮膜が部分的に残存している場合も考えられる

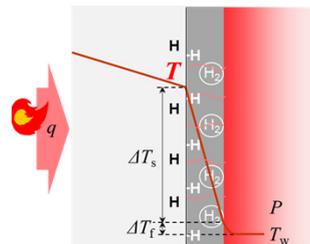


### (4) 腐食生成物であるマグネタイト層( $Fe_3O_4$ )の成長

腐食生成物 $Fe^{2+}$ はバルクへ拡散するが、脱酸素・高温条件下で速やかに $Fe_3O_4$ として析出する。この際、隙間(イオンの拡散性)を維持しながらバルクに向かって層を形成しながら成長する。

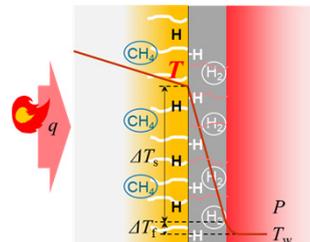


マグネタイト層(管材金属に比べて熱伝導性に乏しい)の成長に応じて伝熱が阻害され、管内面温度は上昇する。



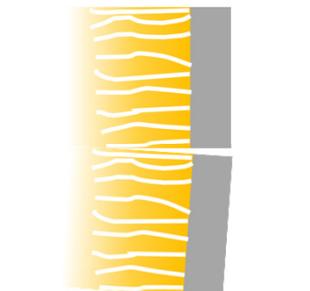
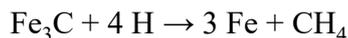
### (5) 管材側へのHの侵入

$Fe_3O_4$ 層が厚くなると、分子状水素 $H_2$ のバルクへの拡散が阻害されて、表面の分子状水素 $H_2$ と原子状水素Hの濃度が上昇する。さらに管内面温度の上昇により、表面に吸着した原子状水素Hの一部は母材金属側へ拡散しやすくなる。



### (6) 高温水素損傷(HTHA)発生

母材金属内に侵入した原子状水素Hは高温条件下でセメントタイト( $Fe_3C$ )と反応してメタン( $CH_4$ )を生成、分子サイズが大きいメタンは金属内を拡散できず金属粒界に気体として濃縮、圧力が上昇すると粒界を物理的に押し広げ、空洞(ポイド)・割れ(クラック)を発生する。



### (7) 管の損傷の進行・破断・漏洩

割れの進展に伴い、母材金属の強度が低下する。また微小割れには濃縮した酸性のボイラ水が浸透し、入り組んだ構造のため、隙間腐食が進行しやすい状況となり、さらに割れは進展しやすくなる。管温度の上昇に応じ、母材金属のクリープ損傷も並行して進行する。母材金属の強度が低下し、管としてフープ応力に耐えられなくなると、管が破断し、ボイラ水が漏洩する。

図1-5 ボイラ蒸発管の水素侵食・損傷のプロセス (推定)

## 第2章 近年のボイラ蒸発管の水素侵食事例の調査

### 2.1 緒言

高圧ボイラの蒸発管の腐食トラブルを受け、1960年代以降、世界的に高圧ボイラの水処理方法の最適化が検討された。その結果、水酸化ナトリウムよりも塩基性の低いリン酸ナトリウムを用いる水処理方法が確立され、安定してボイラ蒸発管内面を弱アルカリ環境に維持することが可能となり、アルカリ腐食・酸腐食による水素侵食ともに収束の方向に向かった。水質管理技術が進歩した現代では、ボイラは、通常の運転状態で、ボイラ水への酸の混入の防止を徹底し、ボイラ水を常時かつ確実に弱アルカリ性に維持できていれば、高圧ボイラにおいても水素侵食が進展する可能性はほぼないと考えてよい。

このように、対処法は確立されている現代においても、未だにボイラ水の水質の予期せぬ悪化と、その際の対応の不備が重なることにより、酸腐食による水素侵食はしばしば発生しているのが実態である。すなわち、ボイラにおける水素侵食は、ボイラ水の水質が管理範囲を逸脱した、異常時の非常問題であると言える。本章では、筆者らが経験した、ボイラ水の水質悪化（水素侵食が進展する可能性がある）が確認された事例を抽出して調査し、現代における水素侵食の実態を把握した。

### 2.2 調査方法

筆者が所属する組織が保有している情報について、ボイラの仕様（運転圧力、飽和温度）、水素侵食発生の有無と確認位置、ボイラ水の水質悪化の経緯、損傷状況等を調査した。

### 2.3 調査結果

調査結果を表 2-1 に示す。1980年代から現在までに発生した計 29 件の事例を抽出した。表 2-1 中に示したボイラ水 pH 低下の要因のリストを表 2-2 に示す。

pH 低下事例 29 件に対し、半数強の 15 件で水素侵食が発生していた。整理すると、次のようにまとめられる。

- (1)水素侵食発生部位別では、①火炉壁のバーナ燃焼の影響を直接受ける熱負荷が大きい部分（5 件）が最も多く、②火炉壁上部・後部煙道の熱負荷が大きい高温ガス接触部（3 件）、③火炉壁バーナ近傍の非受熱部から受熱部へ出た部位（4 件）、④炉底から側壁へと立ち上がった受熱開始部位（3 件）である。水素侵食が発生しやすい部位は、

熱負荷が大きい部位と受熱を開始する部位に特徴が見られ、後者は局所構造の影響を受けていると思われる。

(2)ボイラ圧力クラス別では、5 MPa 以下 (0 件/1 件)、5～10 MPa (5 件/8 件)、10～15 MPa (8 件/17 件)、15 MPa 超 (2 件/3 件)。必ずしも圧力が高いほど発生確率が高いというわけではない。

※ ( ) 内は件数で、分母は母数、分子は水素侵食発生件数を示す。以下同様。

(3)ボイラ水の pH 低下期間別では、不明 (8 件/9 件)、12 時間以下 (0 件/4 件)、12～24 時間 (2 件/6 件)、24～48 時間 (0 件/4 件)、48 時間超 (5 件/5 件)。もっとも長期間である 48 時間超の場合は全ての事例で水素侵食が発生しているが、pH 低下期間と発生確率の明確な相関は見出せない。また pH 低下直後にボイラ停止に至らない背景としては、ボイラ蒸発管の水素侵食事象および発生した場合の不利益が、運転関係者に十分に周知・理解されていないという現場の事情があると思われる。

(4)ボイラ水の pH 低下要因別では、純水装置からの塩酸 (HCl) 混入が 9 件と最も多い。純水装置は通常は自動運転であるが、装置に何らかの不具合が発生して手動運転に切り替えざるを得なくなり、そこに人為的ミスが重なることで発生している場合が多い。

## 2.4 結言

以上の調査の結果、ボイラ蒸発管の水素侵食の事象には、①熱負荷の大きさと受熱位置との関係、②ボイラ圧力や pH 低下度合い (pH 値と低下の期間) など複数の条件が水素侵食にどのように寄与するか、などの解明すべき課題があることが明確になった。

また、ボイラ蒸発管の水素侵食が、運転関係者に周知・理解されるためには、水素侵食事象の更なる解明のための研究を進めるとともに、研究成果が一般に理解されるような、より丁寧な説明が求められると思われる。

表2-1 ボイラ水の水質異常・水素侵食事例調査結果

事例 No.	発生時期	ボイラ仕様		水素侵食の発生		ボイラ水pH低下期間	水質悪化の経緯・損傷状況等	ボイラ水pH低下要因分類 (表2-2)
		運転圧力 [MPa-G]	飽和温度 [°C]	有無	確認位置			
1	1980年代	13.4	334	有	火炉壁管 (熱負荷が比較的大きいと思われる範囲)	(1回目) pH 7以下3日 (2回目) pH 7以下1.5日	繰り返し噴破事例(2.5か月間で5回)。初回:典型的な水素侵食による脆性的な破壊が主体。450 mmに亘る開口部が縦に2分割されて炉底に落下。他に、過熱膨出による破壊もあり。2～4回目:過熱膨出による破壊。5回目:水素脆化割れ。 純水装置(混床塔)再生時の塩酸逆流が原因と判明。1回目水質低下:初回の損傷直前。pH 7以下3日, 最小pH 5.2。 2回目水質低下(2か月後):5回目の噴破の直前。pH 7以下1.5日, 最小pH 5.1。	①
2		13.9	337	有	火炉左側壁コーナー管バーナ上部	(不明)	破孔部は、管軸方向120 mm, 円周方向に40 mm。2片に割れて炉底に落下。開口部はほとんど変形なく、管内面に硬質スケール生成。スケールが剥離した金属面に無数の亀裂。局所的に粒界亀裂。粒界へのCl浸透。水素侵食により脆性的に破壊。 復水器で海水漏洩頻発。	②
3		10.7	317	無	—	合計11時間 pH 3.5:7時間 pH 3.5→7:4時間	塩酸漏洩事故。運用上の問題はなしとの記録。	①
4		6.0	277	無	—	約1か月	ボトムフロー水の変色(赤色)確認。給水のpH低下による給水系配管からのFe流入と推定される。 軟水使用。 詳細な水質データ残っていないが、1か月間の給水pHが6.66～7.35。缶水の最小pH 7.7。	⑩
5	1990年代	11.3	321	有	後部煙道後壁管(熱負荷が比較的大きいと思われる位置)	約10日	補給水からHClが混入。石炭後燃えにより受熱が多くなった後部煙道後壁管の受熱部内面に酸化鉄が堆積し、堆積物下でClが濃縮して水素侵食が発生。粒界亀裂が発生し、内圧で噴破。スケール厚さ0.8 mm。 厚く内面スケールが生成し、スケールと母材の界面にClを検出。破孔部近傍に多量の水素を検出。破面は、脆性的な粒界破面。 事故前1年半の間に、一回当たり3日程度のHCl混入が4回あった。pH 7以下になった推定日数10日程度。補給水からHCl混入。ユーザの水質データは残っていない為詳細は不明。	①
6		0.79	175	無	—	約3時間	純水装置の再生時にHClがリーク。純水がpH 3.3まで低下(3時間程度)。直ちに停止してボイラを水洗。pH 4.5となった時点でNaOHを注入してボイラ起動。ボイラ水フローとNaOH注入。約1日経過後にpH 10まで回復。蒸発管の損傷確認されず(pH低下数年後に確認調査実施)。ボイラ圧力が低いためか即停止の効果か。	①
7	2000年代	12.9	331	有	火炉前壁および後壁管	(不明)	初回の損傷は、膨出破孔。破面近傍の管内面に水素侵食が認められる。1 mmの厚い層状スケール堆積し、ケーシング側でも0.6 mm。スケール除去のため化学洗浄。2回目の損傷は化学洗浄後の起動直後に発生。内面の二重管化による管冷却不足で、高温クリープ破壊。 損傷範囲が広範囲にわたり、更新範囲を確定するため、ボイラ全体の水素侵食範囲の判定調査を実施。 原水性状が不安定(全有機炭素(TOC)多く変動大)。プリント基板の洗浄水が復水に混入。不定期にpH低下を繰り返していたとの記録あり。	⑥⑦

表2-1 ボイラ水の水質異常・水素侵食事例調査結果（続き）

事例 No.	発生時期	ボイラ仕様		水素侵食の発生		ボイラ水pH低下期間	水質悪化の経緯・損傷状況等	ボイラ水pH低下要因分類(表2-2)
		運転圧力 [MPa-G]	飽和温度 [°C]	有無	確認位置			
8	2000年代	10.1	313	有	火炉前壁管	(不明)	管周継手直上から135 mmの範囲で、円周の1/3程度が窓開き状に開口。破面は脆性的。あばた状に減肉、かさぶた状の厚いスケール生成が認められ、その直下に水素侵食が認められる。クラックにClが侵入していた。 ボイラ水pHが昼夜で変動していた。pH 7.7 ~ 9.6。Fe溶解・Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 結晶化の繰り返しでヒラキ葉状の結晶スケールが生成したと推定。pH調整は運転員が手動で薬液投入量を調整して行っていた。 復水ラインに除鉄装置を設置したが、夜間停止したため有機物が混入し、夜間のみpH低下。	⑦
9		9.3	307	有	火炉側壁管11本(炉底~2 m)前壁管炉底付近	(不明)	定検時に多数の漏洩箇所を確認。最大長さ45 mmのひび割れ状の小さな開口。5 mmを超える分厚いスケール。スケール中にClを検出。スケール直下の水素侵食。 純水装置ホリッパ塔の弁の組込み不良により、再生薬注時の塩酸混入がしばしば発生していた模様。	①
10		17.3	354	無	—	(不明)	海水混入(pH低下の程度は不明)。その後蒸発管の化学洗浄を実施したが、二重管化などの異常腐食は発生していない。	②
11		6.0	277	無	—	20時間	工場製造プロセスの強酸性の洗浄水(有機物・塩酸塩を含む)が給水タンクに混入(給水タンクのTOC40 ppm, 電気伝導率150 μS/cmまで上昇)。ボイラ水pH 4 ~ 5の状況で20時間運転後、pH回復し運転継続。	⑦
12	2010年代	8.9	304	有	火炉側壁管下部炉底から立上り部	(不明)	損傷位置は、ストークスボイラの熱負荷の高い部分に相当する。 スケール面分析の結果、りん酸ナトリウムの濃縮が確認され、その下部に厚い層状スケールの生成と腐食減肉があり、管材が水素侵食。 2 mmを超える内面スケールの堆積。スケール中間層に比較的多量のCu, Zn, Ca, Cが検出。Cu, Znは熱交換器から、Ca, Clは原水からの流入と考えられる。有機物の流入があったと推定される。	⑧⑨
13		11.8	324	無	—	20時間	化学洗浄後の起動時、ボイラ水のpHが上昇せず、20時間程度pH 7以下、最小pH 4.7を経験した。原因は特定できていないが、化学洗浄液の残存の可能性の疑い。その後損傷は確認されていないとの情報。	⑩
14		12.2	326	無	—	1時間	純水装置再生時に誤ってHCl混入。 ボイラ水pH 9.0弱→8.0未満程度まで低下。低下時間約1時間。 ボイラ水ブロー率を上昇させて対処。漏洩なし。	①
15		17.1	353	有	バーナ下部後壁管ほか火炉広範囲	5.5日	幅40 mm×長さ460 mmの破孔。 5.5日間海水がボイラ系内を循環(電気伝導率10 μS/cmを超過、pHは低下とのみ記録あり)。推定海水流入量5 ~ 10 m <sup>3</sup> /15時間。火炉の広範囲で損傷し、復旧に1年程度の長期間を要した。ボイラ水処理はAVTで、りん酸塩処理に比べて酸の混入に対する耐性に劣る。	②

表2-1 ボイラ水の水質異常・水素侵食事例調査結果（続き）

事例 No.	発生時期	ボイラ仕様		水素侵食の発生		ボイラ水pH低下期間	水質悪化の経緯・損傷状況等	ボイラ水pH低下要因分類（表2-2）
		運転圧力 [MPa-G]	飽和温度 [°C]	有無	確認位置			
16	2010年代	12.9	331	有	火炉前壁管	18時間	大きく開口して噴破。減肉のない脆性的な割れ。フィンの付根でも折損。水素侵食が認められる。損傷位置は水質悪化直前の更新位置に限定されている。長期間使用した管はスケールによる保護効果で損傷を回避できたと推定。 エロージョン更新部が1年で噴破。スケール溶解試験で二重管現象（鋼薄膜形成）を確認し化学洗浄不可。ボイラ水pH 4.2以下。pH 8以下での運転約18時間。ボイラ水TOC濃度が上昇しており、プロセスからの酸性の有機物の混入の疑い。	⑦
17		11.8	324	有	火炉側壁ハート近傍	(不明)	膨出・漏洩1箇所。水素侵食＋クリープ。 発生位置は、熱負荷は小さいが、初めて受熱する部分。長時間かけてスケールが堆積したと思われる。 内面スケールの局所堆積（炭素Cを多く含む）。局所的な水素侵食。損傷部の黒鉛化確認。 受熱部への遷移領域。りん酸塩の濃縮痕あり、ボイラ水の水質悪化ではなく局所的な濃縮が原因と推定。	⑧⑨
18		14.5	340	無	—	30.5時間	ボイラ水pH 8.5未満が30.5時間持続。最低pH 7.7（ボイラ運転温度330°Cでは、pH 5.5相当）。 高圧給水加熱器を更新した際、管外面に付着していた油性の防錆剤が混入し、硫酸・ギ酸・プロピオン酸・酢酸等が生成して、pHが低下したと推定。	⑦
19		9.6	309	有	火炉の広範囲および後壁管下部の炉底から立上り部	(1回目) pH 7以下 59時間 (2回目) pH 7以下 38時間	火炉炉底近くの後壁蒸発管の受熱開始部で漏洩が発生。調査の結果、火炉蒸発管の広範囲で内面に厚いスケールの生成・水素侵食の発生が確認された。内面スケールには最大で14%のCが含まれていた。漏洩の直前、化学プラントからの復水にHClが混入し、ボイラ水のpH 7以下（最小pH 4）で計38時間運転されていた。 過去の運転履歴を確認した結果、漏洩の1年半前に、純水装置の樹脂が混入することにより、ボイラ水がpH 7以下（最小pH 4）で計59時間運転されていた。スケール中のCはこの時点でボイラに持ち込まれた可能性も考えられた。	③⑦
20		9.6	309	有	火炉の広範囲	(不明)	火炉の複数個所で漏水を確認。漏水部にはき裂と、内面に水素侵食が確認された。水素侵食のき裂内にClが確認されたが、混入源は未特定。 漏洩直前に顕著な水質悪化はないが、数年前からボイラ水でClがしばしば確認されていた。過去に水素侵食が発生し、その後数年をかけてクリープ損傷が進んだ可能性がある。	⑩
21		14.2	339	無	—	29時間	計器不具合による緊急停止の後の再起動の際、ボイラ水pHが低下、29時間pH 7以下、最小pH 4を経験した。この間給水pHに変化はなく、pH低下の原因は未特定。その後化学洗浄を実施しているが、不具合が確認されたとの報告はない。	⑩
22		10.3	314	無	—	32時間	自然災害発生により工業用水供給系統に海水が混入、純水装置が処理しきれず給水系統に海水が侵入。ボイラ水が低下しpH 6以下で32時間運転した。ボイラ停止後サンプル抜管調査を行ったが、管内面腐食の痕跡はなかった。	②

表2-1 ボイラ水の水質異常・水素侵食事例調査結果（続き）

事例No.	発生時期	ボイラ仕様		水素侵食の発生		ボイラ水pH低下期間	水質悪化の経緯・損傷状況等	ボイラ水pH低下要因分類（表2-2）
		運転圧力 [MPa-G]	飽和温度 [°C]	有無	確認位置			
23	2010年代	10.3	314	有	火炉側壁バーナ近傍	90時間	漏洩発生の8日前からpH低下・電気伝導率の上昇が確認され、pHは8.9まで低下、電気伝導率は28 μS/cmまで上昇、水質悪化は約90時間継続。ボイラ水処理は揮発性物質処理(AVT)で、りん酸塩処理に比べて酸の混入に対する耐性に劣る。 水素侵食による開口位置はバーナ近傍の曲管であったが、同時にバーナレベルより下方の熱負荷の比較的小さい位置にも水素侵食による損傷が発生し、一定の範囲で膨出が確認された。	③
24	2020年代	10.8	317	無	—	9時間	純水装置(混床塔)再生時の工程不具合で再生薬品である塩酸が混入。給水タンク共通の複数のボイラでボイラ水のpH低下を確認。 給水pH・ボイラ水pHともにレンジオーバー(5.6以下)し、ボイラ水は約6時間レンジオーバー。pH 7以下を9時間経験。	①
25		5.7	273	無	—	24時間	ボイラ起動後、補給水の供給に伴ってボイラ水pHが低下し、ボイラ水pH 8.0以下で24時間運転。最小pH 7.8まで低下。この間給水pHに変化はなし。pH低アラーム発生(pH 9.0以下)の44時間後にボイラ強制停止。pH低下が比較的小さいため、シカもしくは有機物の混入が推定されるが原因は未特定。	⑪
26		8.9	303	有	ボイラ水管および火炉壁管の一部	(不明)	ボイラ水管(熱負荷は火炉に比べて小さい)で漏洩発生、内面に水素侵食を確認。周辺管では損傷が見られず、他の事例に比べて特異。 直近の目立った水質悪化は確認されなかったことから、漏洩の約半年前に発生した水質悪化(純水装置からの塩酸混入)の際に水素侵食が進展していた可能性も考えられた。	⑪
27		17.0	353	有	火炉側壁管バーナ下方レベル	24時間	運転中に漏洩発生。右側壁のバーナ下方レベルで水素侵食を伴う割れと膨出傾向が確認された。損傷位置は熱流束が低めで火炉の下方に位置。 漏洩の20日前、復水器の冷却管の漏洩によって給水に海水が混入し、ボイラ水のpH 6.0以下で24時間運転。ボイラ水Cl <sup>-</sup> 9 mg/lが確認されており、その際に水素侵食が進展していたと推定。	②
28		10.2	313	無	—	26時間	純水装置(混床塔)再生時の工程不具合で再生薬品である塩酸が混入。給水pH低下、ボイラ水pH 7未満が26時間持続。 pH低下事象発生の4か月後、ボイラ計画停止に合わせて蒸発管内面のファイバ観察・抜管調査を行い、内面の腐食・水素侵食の傾向は無いことを確認。	①
29	13.2	333	無	—	7.5時間	純水装置(混床塔)再生時の工程不具合で再生薬品である塩酸が混入。ボイラ水pHが低下し、pH5.7以下に到達して7.5時間経過後にボイラ強制停止。	①	

表2-2 ボイラ水のpH低下の要因

要因分類 No.	要因	酸生成・pH低下プロセス	損傷の特徴
①	純水装置の再生時の取扱不良などによるHClリーク	・HClのボイラ水への流入	<p>・酸性環境の形成により火炉管が腐食され、厚い酸化鉄膜が生成するとともに、酸化鉄膜と管母材の界面で水素が発生して水素侵食が発生する</p> <p>・腐食反応が促進される熱負荷の高い火炉管での損傷が多い。扉を開くような形状で脆性的に破孔することが多い</p>
②	復水器などでの海水リーク	<p>・海水がボイラ水へ混入し、海水に含まれるMgCl<sub>2</sub>が高温条件下で加水分解しHClが生成</p> $\text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl}$	
③	イオン交換樹脂の混入、イオン交換樹脂劣化による溶融物の混入	<p>・カチオン樹脂のスルホン基(-SO<sub>3</sub>H)の脱離、混入</p> <p>・カチオン樹脂の酸化進行によるポリスチレンスルホン酸の溶出</p>	
④	アニオン樹脂の劣化に伴うアニオンのリーク	<p>・強解離性アニオン(塩化物イオン、硫酸イオン)のボイラ水中への混入</p> <p>※凝集沈殿・濾過で用いられる</p> <p>・PAC(ポリ塩化アルミニウム)はアニオン樹脂の劣化を促進する</p>	
⑤	SiO <sub>2</sub> の混入(特にコロイダルシリカ)	<p>・ボイラ内で溶解して珪酸イオンとなり、ボイラ水中のアルカリ成分を消費</p> <p>・イオン状シリカは純水装置で容易に除去されるが、コロイダルシリカは除去が困難</p>	
⑥	給水タンク内の生物汚れ(スライム)の混入	・復水処理水(アミン類)が栄養となり、温度の低い復水・給水系統で繁殖した微生物がボイラ内で分解して有機酸が生成	・炉内立上り部・バーナ開口部など、受熱が大きくなる開始伝熱面での局所的な損傷が多い
⑦	工場の製造プロセスなどからの酸・有機物リーク	・化学・石油精製等の工場送気先で復水に化学物質が混入、ボイラ内で加水分解して有機酸を生成	・有機物が固着・堆積して、管温度上昇の要因となるとともに、有機物が分解して有機酸腐食が発生すると推定されている
⑧	原水中の有機物の混入(主にアミン質)	・高分子有機物はボイラ内で加水分解してより低分子の有機酸を生成	・スケールが生成するとともに、直下のスケールと管母材の界面で水素が発生して水素侵食が発生する
⑨	pH調整用りん酸ナトリウムの濃縮(PO <sub>4</sub> の選択的ハイドアウト)	・りん酸ナトリウムのハイドアウトにより酸性りん酸塩が生成し、負荷低下時の溶出により局所的に低pH条件を形成	<p>・りん酸ナトリウムがハイドアウトし易い受熱が大きくなる伝熱面での局所的な損傷が多い</p> <p>・堆積物内部で酸性りん酸塩が生成することで局所的に酸性化して腐食が発生し、水素侵食が発生する</p>
⑩	化学洗浄後の水洗不足	・化学洗浄液に含まれる酸(塩酸・クエン酸等)が十分に除去されないまま起動した際にボイラ水のpHが低下	・これまで損傷の事例は確認されていない
⑪	その他の水質悪化	水質悪化原因が不明	—

## 第3章 蒸発管の内面状態が水素侵食に及ぼす影響

### 3.1 緒言

近年発生したボイラ実機の水素侵食トラブルの事例に関して、徹底した調査を行い、その結果、蒸発管の内面状態が水素損傷の発生・進展に影響を及ぼす現象を明らかにし、損傷しやすい範囲の予想・損傷発生時の迅速な対処を可能とする有用な知見を得た。

### 3.2 損傷状況

蒸発量 180 t/h, 運転圧力 12.9 MPa-G, 過熱蒸気温度 544°C, 石炭焚きのボイラにおいて、某年の1月、商用運転開始18年経過後の運転中、大きな開口を伴う蒸発管の漏洩が発生した（これを1st failureと定義する）。さらにその翌年の1月、運転中に、1st failureとは異なる位置で1st failureよりは小さい開口を伴う漏洩が確認された（これを2nd failureと定義する）。

損傷位置と更新の履歴、および調査サンプルの採取位置を図3-1に示す。2回の漏洩はともにボイラの前壁で発生した。1st failureは、地上から+15850 mmに位置するNo.3ウォールデスラガ（蒸気の噴射により管表面に付着した灰を除去する装置）の近傍で、前壁のボイラ前から見て右から29番目の管で発生した。2nd failureは、地上から+19500 mmに位置するNo.9ウォールデスラガの近傍で、同じく前壁の左から23番目の管で発生した。強調すべきは、両漏洩位置ともに、ウォールデスラガ作動時のアッシュエロージョンによる経年的な外面減肉のため、1st failureの発生するほぼ1年前の定期整備で、新しい管に交換されていたことである。なお漏洩位置およびその近傍では、外面腐食の進行の形跡は見られなかった。

1st failureの発生以前の、ボイラ水の水質データを図3-2に示す。1st failureのほぼ3カ月前、漏洩前年の9月26日～27日にかけて、深刻な水質悪化が発生した。ボイラ水のpHが約14時間にわたってpH7を下回り、最小でpH4.2まで低下していた。なおボイラ水処理の一般的な知見では、蒸発管の酸腐食防止のためには、ボイラ水はpH9.0 at 25°C以上に維持すべきであるとされ<sup>[54]</sup>、これを下回るとボイラ蒸発管の酸腐食による損傷のリスクが高まるとされている。ボイラ水の電気伝導率は約630  $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで上昇し、ボイラ水の全有機体炭素（TOC : total organic carbon）濃度は約18 mg/Lまで増加している。ボイラ水処理はりん酸塩処理で、ボイラ水サンプルのリン酸イオン（ $\text{PO}_4^{3-}$ ）濃度を0.5～3 mg/Lで管理

されていたが、pH 低下の間、 $\text{PO}_4^{3-}$ 濃度は管理値以下まで低下していた。これは注入したリン酸根が、管の腐食により溶解した鉄と反応し、リン酸鉄化合物として沈殿したためと考えている。工場の運用実績を調査したところ、同時期に隣接する化学工場から流入する復水ドレンに、有機化合物他を含む汚染物質（物質の同定にまでは至らなかった）が混入していたことが明らかになっている。これらの状況から、一時的ではあるが汚染物質の流入による水質の悪化により、ボイラ水が強い酸性条件となり、ボイラ蒸発管の内面の腐食が激しく進行したものと考えられた。炭素鋼の腐食を加速する塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) などの強解離性のアニオンの分析は行われていなかったため、存在状況は不明である。なおこの水質悪化以降、ユーザは復水ドレン系統の不純物混入の監視を強化（pH・電気伝導率・酸電気伝導率の連続監視、毎日の TOC 分析）している。1st failure 発生までの間、少なくとも2年間は、9月26日～27日の深刻な水質悪化以外に、水質の悪化の傾向はなかったことを確認し、なお1st failure 後の起動から2nd failure 発生までの間も、水質悪化の傾向はなかった。

化学洗浄による蒸発管内面の酸化鉄スケールの除去は、営業運転開始後から1st failure 発生までの18年間、一度も実施されていなかった。

### 3.3 調査方法

損傷した管およびその周辺管を切り出したものをサンプルとし、一般的な冶金学的手法を中心としたオーソドックスな手法で調査を行った。

調査対象は直径 63.5 mm、肉厚 5.5 mm の火炉蒸発管である。材質は炭素鋼で、日本産業規格（JIS: Japanese Industrial Standard）で規定された STB410 である。一般的に漏洩が発生した部位は、漏洩に伴う二次的損傷により、漏洩原因に関する証拠が喪失している可能性がある。このことを考慮して、漏洩が発生した部位に加えて、類似な環境であると考えられる、漏洩部近傍で漏洩が発生していない位置も調査の対象とした。

調査手法と調査に使用した分析・測定機器は表 3-1 に示す通りである。断面の観察は、サンプルを切断して研磨用硬化樹脂に埋め、エメリー研磨紙で鏡面まで研磨したものを試料とした。断面の金属組織観察は、研磨後にナイトル液でエッチングを行ったものを試料とした。スケールの元素分析は、ステンレス製のスパチュラを用いて注意深く管内面からスケールを掻き出したものを、メノウ製の乳鉢で粉碎したものを試料とした。元素分析は、電導性を付与する為、表面に白金を蒸着したものを試料とした。

図 3-3, 図 3-4 にそれぞれ 1st failure・2nd failure 発生後に採取したサンプルの外観・調査位置・調査項目を示す。1st failure の発生時は、応急復旧を最優先として、調査は損傷部位を中心に行った。2nd failure 発生時は、1st failure の調査で得た知見を踏まえて、選択的な損傷のメカニズムの解明を視野に入れて、損傷が見られない既設管、および溶接線近傍も入念に調査した。

腐食によって生成した酸化鉄スケールの、酸洗浄による除去試験を行った。洗浄液として、腐食抑制剤および還元剤、銅イオン封鎖剤を適量添加した酸洗浄用の 10%塩酸溶液を用い、液温を 60°C に保持した循環条件で、6 時間サンプルを処理した後、内面の目視確認で表面状態を評価した。なおこの洗浄液は、ドラム型ボイラの化学洗浄に一般的に使用されているものである。

### 3.4 調査結果

#### 3.4.1 1st failure の損傷状況

No.29 管の開口端部を、フィンを境に炉内側とケーシング側に分割し、外観を撮影した。写真を図 3-5 に示す。管は炉内側で管軸方向に長く割けた開口形状を示している。管内面には貫通した亀裂 (A) と、その延長上に未貫通の亀裂 (B) が確認され、亀裂の外面側には管軸方向の未開口部に凹み (C) が確認された。外面側には亀裂は確認されなかった。なお炉外側については、管内面・外面ともに、外観上の異常は確認されなかった。

No.29 の開口部と、隣接管である No.30 を合わせて確認したマクロ組織観察結果を図 3-6 に示す。No.29 はフィン付け根で割れて大きく開口している。蒸発管は電気抵抗溶接 (ERW : electric resistance welding) で製作された電縫管であり、その開口位置は、後述するミクロ組織観察の結果、電縫管の製造時に形成された電縫部 (ERW part) に対応することが判明した。電縫部は管軸方向に存在することから、No.29 の管軸方向の未貫通の亀裂は、電縫部に沿って発生していることを示している。一方で漏洩していない No.30 の電縫部は No.29 とは異なり、炉外側に位置していた。No.29 のフィン溶接部近傍・開口位置ともに、主に脆性的な破壊の様相を呈していた。

開口部では管内面からほぼ垂直に進展してきた割れが外表面近くで 45°方向に曲がり、外表面が凹んでいた。開口部の外面側は、フェライト+パーライト組織の伸びが確認されるとともに、加工硬化の影響と考えられる大きい硬度 (183 ~ 215 HV) が確認されたこと

から、塑性変形していると考えられる。これらの観察結果は、脆性的に破壊してきた亀裂が外表面で塑性変形を伴う剪断破壊に移行したと考えられる。これはナイフエッジのような主に塑性変形の痕跡を示す過熱損傷とは異なるものである。

No.29 管の開口位置から約 100 mm 下方の、未開口の電縫部の観察結果を図 3-7 に示す。

炉内側の内面の組織には、微細な亀裂が粒界に沿って確認されており、これは水素侵食による損傷の特徴である。水素侵食部位は塩酸溶液に浸すと暗い染みのような色を呈することが知られており<sup>[11, 15]</sup>、エッチングによる変色の具合から、管内面側は約 2 mm 程度の深さにわたり、水素侵食による微細な亀裂が形成していると推定される。開口位置には電気抵抗溶接によるメタルフローの痕跡が認められ、亀裂はほぼメタルフローに沿って発生している。この組織の特徴から、開口部は管の製造時に形成された電縫部に一致することが特定された。一般部と比較して電縫部が選択的に減肉し、幅 1 mm 深さ 3 mm 程度の比較的大きな未貫通の亀裂を形成していた。

表面には緻密で厚いスケールが確認されている。この厚いスケールは、過去の水素侵食の事例でも報告されており<sup>[10, 11]</sup>、母材の腐食により溶出した Fe イオンが沖合に移動し、pH 上昇に伴う Fe の溶解度の低下により酸化物として堆積したものと考えられ、表面で母材の腐食が進行したことを示唆している。厚い酸化鉄スケールには亀裂が確認され、スケールのき裂は母材の亀裂の位置と概ね対応しているが、これは母材の亀裂が進展するよりも前に酸化鉄スケールが厚く成長していた可能性を示唆していると考えられる。スケールの亀裂/母材の亀裂のペアは内面側に多数確認された。亀裂部の硬度は、102~105 HV であり、本鋼種である STB410 の一般的な値(引張強さ 410 MPa 以上から換算した、硬さ 126 HV 以上)に比べて有意に小さい値となっていた。

No.30 管のケーシング側の電縫部の観察結果を図 3-8 に示す。母材に微細な亀裂は確認されなかった。硬度は 129~131 HV であり、健全な STB410 の一般的な値であった。炉内側の電縫部(図 3-7)とは対照的に、母材の電縫部にも微細な亀裂は確認されなかった。なお、図 3-8 から読み取れるもう一つの重要な事実は、場所によってスケールの厚さが微妙に異なっており、スケールの厚さが厚いほど、接触している母材の減肉量が大きい傾向があることである。これは、表面に形成されたスケールの成分が、バルク水から持ち込まれて堆積したものではなく、母材表面で溶解した鉄に由来する可能性を示す確かな証拠と考えられる。以上のように、ケーシング側の内面においては、母材の腐食は確認されたものの、水素侵食の進展は確認されなかった。

### 3.4.2 2nd failure の損傷状況

図 3-4 から明らかなように、2nd failure の開口部 (No.23 管) は、1st failure の開口部 (No.29 管) より小さく、1st failure のような長手方向の割れは見られなかった。No.23 の開口部のマクロ観察結果を図 3-9 に示す。1st failure では電縫部に沿って開口していたが、2nd failure では炉内側の電縫部でない位置で漏洩し、電縫部と漏洩位置の相関はない。一方、炉内側は膨出し、膨出部の内面に多数の微細割れが確認された。

No.23 管の開口部のミクロ組織観察結果を図 3-10 に示す。図 3-7 に示す 1st failure の開口部近傍と同様、粒界に沿って微細な亀裂が確認され、また、厚いスケールと多数のスケールの割れを伴う母材の亀裂が確認された。このことから、水素侵食による損傷が進展したと判断された。さらに、炉内に面する外面側のミクロ組織を詳細観察すると、水素侵食部とは異なり、高温条件に暴露されたことによるパーライトの劣化 (黒色の色あせ)を確認した。以上のように、No.23 の炉内側においては、総じて水素侵食が進展しており、かつ、開口部で高温劣化の様相が認められることを確認した。

### 3.4.3 蒸発管内面のスケール・堆積物の評価

図 3-11 に、各管の炉内側・ケーシング側各々の内面スケール・堆積物の付着状況を比較した結果を示す。管の交換時期の違いにより、スケール生成の様相が全く異なることが明らかになった。No.25 管を除く 5 つのサンプルで、ボイラ水の深刻な水質悪化を経験している。No.23 管と No.30 管の炉内側・ケーシング側両方、および No.29 管のケーシング側は、1st failure の前に更新され僅か 1~2 年しか使用されていないにもかかわらず、400  $\mu\text{m}$  を超える厚いスケールが生成している。No.29 管の炉内側ではスケール・堆積物ともに確認されていないが、これはおそらく、漏洩時に発生した噴流により開口部付近に形成されていたスケールが物理的に剥離したためと考えられる。驚くべきことに、No.22 管と No.31 管は、これら 3 つの管とは全く異なる様相を示した。18 年以上の長期にわたる使用にもかかわらず、火炉側・ケーシング側ともに水素侵食を示す母材の微細割れ・厚いスケールが確認されていない。1st failure 発生後に新管に更新された No.25 管においても、腐食の痕跡はなく、スケール・堆積物の厚さは、炉内側・ケーシング側ともに 40  $\mu\text{m}$  以下と極めて薄い。この No.25 管の健全な状況は、1st failure と 2nd failure の間は、ボイラ水の水質が適正に維持され、そのような状況では母材の損傷は進行しないことを明示している。

2nd failure で採取した No.22, 23, 25 各管の炉内側断面の元素分布を図 3-12 に示す。母

材の腐食・水素侵食が進行していなかった No.22 管の表面は、Fe, Mn (炭素鋼由来), Cu, Zn (おそらく復水器冷却管由来), Ca, Mg (おそらく補給水由来), P (ボイラ水処理薬品由来) が層状を成しており、これらは主に、ボイラ水中の成分が蒸発残渣として、運転中に徐々に堆積したものであると考えられる。一方で、水素侵食による腐食が進行していた No.23 管の表面は、下層 (母材側) のスケールはほぼすべてが Fe 酸化物であり、Fe 酸化物スケールの上層に Mn, Na, P が、さらに上層に Cu, Zn, Ca, Mg が確認される。この状況から、腐食によって母材から溶け出した Fe が、蒸発残渣堆積物の下層に、マグネタイトとして堆積・成長していることが想像される。なお、母材および亀裂部分において、Fe と Mn 以外の成分濃度は検出限界以下であった。なお、1st failure 後に更新された No.25 については、厚さは薄いですが、No.22 と同様、蒸発残渣堆積物が表層に形成されている。

損傷した No.29 管と、損傷していないオリジナルの No.31 管の成分を分析して比較した結果を表 3-2 に示す。No.29 管と No.31 管はともに STB410 の規格範囲内であり、成分に有意な差は確認されなかった。このことは、管の成分が今回確認された腐食の選択性に影響を及ぼす可能性は、極めて低いことを示している。

#### 3.4.4 溶接線近傍の損傷状況

上述の通り、オリジナル管と更新管で、内面の腐食損傷の状況が異なることが明らかになった。そのため、それらオリジナル管と更新管の溶接部の状況を調査した。

1st failure 発生前に施工した No.23 の溶接部の調査結果を図 3-13 に示す。溶接金属を境に、上方が 1st failure 発生前に更新した管、下方がオリジナル管であり、火炉側の頂部を長手方向に切断した断面である。マクロ写真 (A) からわかるように、溶接金属から下方のオリジナル管の一部で、1000  $\mu\text{m}$  程度のスケール生成と、それに対応すると思われる 500  $\mu\text{m}$  程度の減肉が確認された。これは先の水素侵食事例で、軟鋼・低合金鋼の腐食によって生成したマグネタイトは金属の 2 倍の容積になるとの報告<sup>[24,28]</sup>と整合する。減肉部の表面を拡大すると (B)、図 3-11 の No.23 管と同様、水素侵食による損傷の特徴である厚いスケール (厚さ約 1200  $\mu\text{m}$ ) と母材側に無数の亀裂が確認された。上方の更新管 (C) でも水素侵食による損傷が確認され、オリジナル管の減肉部の表面と同様のスケール厚さであった。一方、オリジナル管でも、溶接線から約 15 mm 下方の位置よりさらに下の位置では (D)、図 3-11 の No.22 管と同様、蒸発残渣堆積物で被覆され、厚いスケールおよび減肉は確認されなかった。この奇妙なオリジナル管の減肉範囲について調査した結果、溶接接手の開先

加工時に、バフ研磨によって内面のスケールを除去した範囲とほぼ対応することが判明した。

さらに、1st failure 発生後に施工した、No.25 の溶接部を調査した。結果を図 3-15 に示す。図 3-14 と同様、溶接線を境に上方が更新管、下方がオリジナル管であるが、図 3-14 とは異なり、buffing によって内面のスケールを除去した範囲で、厚いスケールおよび減肉は確認されず、更新管の内面と同様、表面スケールの厚さは 20  $\mu\text{m}$  程度と僅かであった。上述の通り、1st failure 発生後から 2nd failure 発生までの間、ボイラ水の水質は良好に保たれていたことを考慮すると、バフ研磨された表面でも水質悪化がなければ、運転中健全な表面状況を維持できることが確認された。

なお、フィンの溶接部や管を接合した際の溶接線のように、施工時に熱影響を受けた部位は腐食に対する感受性が強く、選択的に腐食しやすいとの報告がある<sup>[12,15]</sup>が、今回の調査の範囲では、一般部と熱影響部で、腐食の進展性の差は確認されなかった。

### 3.4.5 酸洗浄試験

母材の腐食によって蒸発管内面に生成した厚い酸化鉄スケールは、蒸発管のメタル温度の過昇温の原因となるため、蒸発管を継続して使用するためには除去する必要がある。1st failure の開口部周辺のサンプルを使用して、酸洗浄によるスケール・堆積物の除去を検討した結果を図 3-15 に示す。運転開始から約 18 年間使用されてきたオリジナルの No.31 管は、炉内側およびケーシング側ともにスケール・堆積物は完全に除去され、母材表面も異常は確認されなかった。一方で、漏洩した No.29 管では、酸化鉄スケールは完全に除去されたものの、薄い金属箔の剥離が確認された。金属箔の剥離は、火炉側全面 (A) と、ケーシング側のフィン溶接部近傍にかけて (B) 確認された。これは酸化鉄の皮膜ではなく、間違いなく内面の金属が剥離したものであり、通常のボイラ蒸発管の洗浄試験では決して見られない事象である。さらに、2nd failure の図 3-14 と類似の、1st failure 発生前に施工した溶接部のサンプルについても試験を行ったところ、酸化鉄スケールは完全に除去されたが、溶接線よりオリジナル管側にまで金属箔の剥離が確認された。

溶接部の洗浄試験後のサンプルの、炉内側とケーシング側の頂部を切り出し、内面状態を詳細に観察した結果を図 3-16 に示す。溶接金属を境に、上方が 1st failure 発生前に更新した管、下方がオリジナル管であり、同様の関係にある図 3-13 の炉内側サンプルと比較すると理解し易い。炉内側の内面で奥行方向に白色に見える部分 (A) は、母材が減肉して表

面が荒れている，すなわち酸洗浄による腐食損傷が進行したことを示している。ケーシング側の内面は，全範囲で奥行方向に灰色を呈しており（B），母材の損傷は確認されない。炉内側の溶接線より下側の損傷は，バフ研磨によって内面のスケールを除去した範囲と概ね相関があると考えられる。白色に見える部位の断面を拡大観察すると，表面の母材に空隙が多数出現している（C, D）。これらの空隙の出現は，水素侵食発生後の酸洗浄の結果，母材の腐食損傷が，水素侵食により生成したき裂に沿って進行した<sup>[55]</sup>ことを示していると考えられる。

### 3.5 考察

以上の調査によって明らかになった蒸発管の特性と損傷状態の関係について，表 3-3 にまとめた。理解を容易にするため，損傷状態を 4 つのステージに分類している。表 3-3 を念頭に置いて考察を進める。

#### 3.5.1 1st failure および 2nd failure の事象・関係に関する解釈

1st failure および 2nd failure は共に，開口部に水素侵食が確認されており，これは 1st failure のほぼ 3 カ月前に確認されたボイラ水 pH の低下が原因であることは，おそらく間違いのないであろう。一方で各々，ボイラ水 pH 低下で水素侵食が発生してから failure に至るまでにはある程度の時間を要しており，また failure に至る時間は各々異なっている。これら 2 つの failure の事象を以下の通り解釈した。

1st failure の開口部は，電縫部と一致していた。電縫管は板材を円弧状に曲げて溶接して製造するため，電縫部は管軸方向に沿って形成される。ミシン目を施した紙が容易にちぎれるように，管軸方向に沿って電縫部の強度低下による“ミシン目”が形成され，ある場所がフープ応力に耐えられずに破断すると，そこを起点に管軸方向に破断しやすいことは容易に理解できる。電縫部の強度低下は主に，内面側の水素侵食による脆化と，フープ応力を受けての外面側の塑性変形による薄肉化の複合効果であると考えられる。その後の外面側の塑性変形は，ボイラ水 pH 低下後の約 3 カ月間をかけて進展し，未貫通の大きな亀裂を生じたものと推定される。大きな未貫通の亀裂は，図 3-7 に示されるように，厚いスケールに覆われていないため，過熱を逃れた可能性がある。

一方の 2nd failure の開口部は電縫部ではなく一般部で，開口形状は 1st failure のような管軸方向の指向性がみられない上，1st failure に比べて狭い。このことは，強度低下は不規

則かつ局所的に進展し、またその強度低下の程度は、1st failure よりも著しいことを示している。図 3-10 に示される通り、開口部近傍の管外面のマイクロ組織は高温劣化の様相を呈していることから、腐食により表面に生成した緻密で厚い酸化鉄スケールが管の伝熱を阻害し、メタル温度の過昇を招き、それによる材料のクリープ損傷が経時的に進行したものと推測される。従って、開口部の強度低下は主に、1st failure と同様の内面側の水素侵食による脆化と、外面側のクリープ損傷の複合効果であると考えられる。外面側にかかる応力は、水素侵食による内面側の強度低下により、損傷のない管の状態に比べて大きくなっているはずである。この状況下、メタルの過昇によるクリープ損傷は、温度によるが、1 年程度の時間で進行することは合理的であるかもしれない。なお、水素侵食で生成する多数の微小な亀裂（空隙）も伝熱阻害を助長する可能性が考えられるが、空隙の発生状態に規則性を見いだすことは困難であり、したがってクリープ損傷による強度低下に規則性を見いだすことも困難と思われる。

### 3.5.2 電縫部における選択的侵食に関する解釈

1st failure の調査の結果から、火炉蒸発管で使われることの多い電縫管の電縫部が、水素侵食のリスクが高い、留意すべき位置であることが明らかになった。図 3-7、図 3-8 から明らかのように、電縫部は圧延された板状炭素鋼板を丸めて、端部を高周波誘導加熱で圧接して製造されるため、表面に平行に形成されたフェライト/パーライトバンド（図中のマイクロ組織で黒く連なって見える部分）が、肉厚方向に直角に折れ曲がる。水素侵食は主に、パーライト中の炭化物であるセメンタイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) と水素が反応してメタン ( $\text{CH}_4$ ) が生成することによる、空洞化による材質劣化であることから、バンドが水素侵食し易い経路となり、電縫部においてはバンドが表面に垂直に整列していることから、フープ応力による効果も加わり、管の一般部に比べて、管の内面から外面に向かっての水素侵食による亀裂損傷が進行しやすいと考えられる。なお、電縫部の水素侵食の進展が確認されたのは炉内側のみであり、図 3-8 で見られるように、ケーシング側では、内面の腐食が進行した部位でも水素侵食は進行していなかった。このことは、水素侵食が進行しない条件では、表面の腐食が進行しても、電縫部の選択的な損傷の心配はないことを示している。

電縫部の選択的な水素侵食による漏洩のリスクを回避する方法として、電縫管の代わりにシームレス管（電縫部がない）を採用することが現実的である。また一般論として、Nelson 曲線<sup>[4]</sup>で示唆されるように、蒸発管の材料として炭素鋼の代わりに低合金鋼を採用するこ

とで水素侵食のリスクが低減される。ただしシームレス管や低合金鋼の採用は材料コストの上昇・溶接施工の煩雑化が避けられないため、採用可否はメーカー・ユーザと協議の上、判断されるべきものである。なお、電縫管を使用して電縫部をケーシング側に配置するよう管理するアイデアは一見妙案ではあるが、(1)製造現場での電縫部の位置の把握の徹底が困難であること、(2)曲げ部を含めた設計の最適化が必要となる という欠点があり、実用的ではないと思われる。

### 3.5.3 堆積物による母材表面の保護効果に関する解釈

今回の調査結果を総合すると、約 18 年以上使用されたオリジナル管で、かつ過去に内面の蒸発残渣スケールを除去した履歴のない表面においてのみ、腐食の兆候が確認されなかった。図 3-12 の No.22 管（約 19 年間使用）の元素分析結果によると、オリジナル管の内面スケールには、酸化鉄以外に、銅、カルシウムアパタイト、マグネシウムアパタイトなどが分散して存在している可能性が示唆されており、それらの化学的物性が、耐酸腐食性をより強化しているかもしれない。すなわち、長期間の健全な運転を経た蒸発管内面には、時間をかけて進行した堆積により、ミクロ的に緻密な、かつ耐酸腐食性を有する皮膜が形成され、それらが保護皮膜として機能している可能性を示している。一方、図 2 に示されたように、直近の定期検査（3 月 2 日～20 日）で更新した水素損傷管は、ボイラ水の深刻な pH 低下（9 月 26 日～27 日）までは 6 ヶ月間しか使用されていなかった。これらの知見を踏まえると、“更新・補修してから時間が経過していない管は、蒸発残渣堆積物による保護の恩恵を受けられないため、ボイラ水の水質悪化の際、腐食および水素侵食のリスクが高くなる”ということが容易に想像できる。ボイラの建設直後や化学洗浄の直後も、同様の理由で水素侵食のリスクが高くなると考えられる。

### 3.5.4 ケーシング側の腐食に関する解釈

多数の過去の事例から、ボイラ蒸発管内面の水素侵食は、同じボイラ蒸発管でも特に熱負荷が大きい（単位面積当たりの水の蒸発量が多い）位置で発生しやすい<sup>[18]</sup>ことが知られている。今回の調査の結果、水素侵食（表 3-3 のステージ III）が確認されたのは炉内側のみであり、ケーシング側では一切確認されなかった。この明確な傾向は、過去のいくつかの報告<sup>[9, 15, 18]</sup>と整合するものである。一方で、図 3-8 で確認されるように、ケーシング側でも、水素侵食は確認されないものの、母材の腐食および減肉は進行し、厚い酸化鉄スケ

ールが生成している（表 3-3 のステージ II）。今回のような、炉内側の水素侵食と並行してケーシング側の腐食（および厚い酸化鉄スケールの生成）が確認・言及された事例の報告は少なく、貴重な例であると考ええる。

ケーシング側で水素侵食が進行しなかったのは、次の通りに解釈できる。ボイラ火炉壁管の精密な熱流束および温度の研究結果<sup>[56]</sup>によると、ケーシング側は、フィン近傍のみ若干の入熱があるのみであり、ケーシング側の頂部付近の内面のメタル温度は、熱移動はなく、飽和水の温度とほぼ等しいとみなすことができる。また熱移動がないことは、表面でのボイラ水の蒸発・濃縮が進行しないことを意味しており、ケーシング側表面の水質はバルク水（ボイラ水サンプル）と概ね変わらない。この条件では、腐食反応の速度は、ボイラ水の蒸発・濃縮が活発な炉内側表面に比べて明らかに小さい。この状況では、腐食（表 3-3 のステージ II）によって水素（H<sub>2</sub>）は発生したものの、表面近傍での分子状または原子状水素の濃度が、水素侵食（表 3-3 のステージ III）が進行するまでに上昇しなかったであろう。

### 3.5.5 酸洗浄による水素侵食表面の選択的腐食に関する解釈

図 3-15、図 3-16 で確認された通り、水素侵食が進展した表面を酸洗浄した場合、酸化鉄スケールは除去される一方で、水素侵食層が異常に侵食し、一部で薄い金属箔の剥離が確認された。管と金属箔の間には隙間が形成されており、このような状態で運転すると、伝熱不良によるオーバヒートが発生するリスクが極めて高いと考えられる。実際に我々は過去に、水素侵食発生後に酸洗浄を実施したボイラで、洗浄後の起動時にオーバヒートによる漏洩を経験したことがあり、同様の事象であると考えられる。

Settle らの研究<sup>[55]</sup>により、水素侵食が発生した層の異常腐食現象を説明する、次のように明確なメカニズムが提示されている。すなわち、水素侵食により金属に発生する微細なクラックが“分子のふるい”として機能し、腐食抑制剤の浸透速度に差が生じる（比較的大きな分子と、小さな分子の差）。その結果、腐食抑制剤が物理的に迅速に浸透することができない母材のより下側の層において、金属の酸腐食が進行する。なお現在、ボイラの酸洗浄には、疎水基と親水基を有する比較的大きな分子である表面吸着型の腐食抑制剤が一般的に使用されている。

これら表面吸着型の腐食抑制剤は優れた性能を有しており、代替となる移動性の大きい抑制剤は未だ発見されておらず、この種の異常腐食は避けられない状況である。別の見方

をすれば、表面吸着型の腐食抑制剤を含む酸洗浄液を用いた酸洗浄試験は、微細亀裂発生の有無の確認・水素侵食範囲の可視化の手法として有用であると言える。

### 3.6 結言

同一のボイラ実機で、2回の損傷が発生した事例について、冶金学的手法を中心として、詳細な調査を実施した。その結果、ボイラ蒸発管の水素侵食に関する以下の知見が得られた。これらの知見はボイラの安定運用の達成のために極めて有効である。

- ・不幸にも、ボイラ水の pH が管理値を下回った状態で一定期間運転した場合、漏洩が確認されなくとも水素侵食は進展している可能性がある。水素侵食発生部位では母材の強度が低下している上、厚い酸化鉄スケールが生成していることから、伝熱阻害によりメタル温度が高い状況にある。この状態で運転を継続すると、時間の経過とともに塑性変形・クリープ損傷が進行し、一定期間経過後に突然の漏洩に至るケースが多いため、可能な限り早急に運転停止し、検査を行うことが推奨される。なお、水素侵食が進展しているリスクが高い位置として、“熱負荷が最も大きい管”と“直近で更新・補修した管部位”を選定し、優先的に抜管調査・更新が検討されるべきである。
- ・検査の結果、水素侵食が確認されたボイラは、安易にスケール除去のための酸洗浄を行うべきではない。なぜなら、酸洗浄により内表面の酸化鉄スケールの除去は可能であるが、水素侵食を受けた母材が洗浄薬液により選択的に腐食して空隙を生成し、伝熱阻害によるオーバヒートを助長する可能性が高いためである。従って、水素侵食が確認されたボイラで酸洗浄を行う場合は、水素侵食が進行した範囲をあらかじめ新管で更新しなければならない。

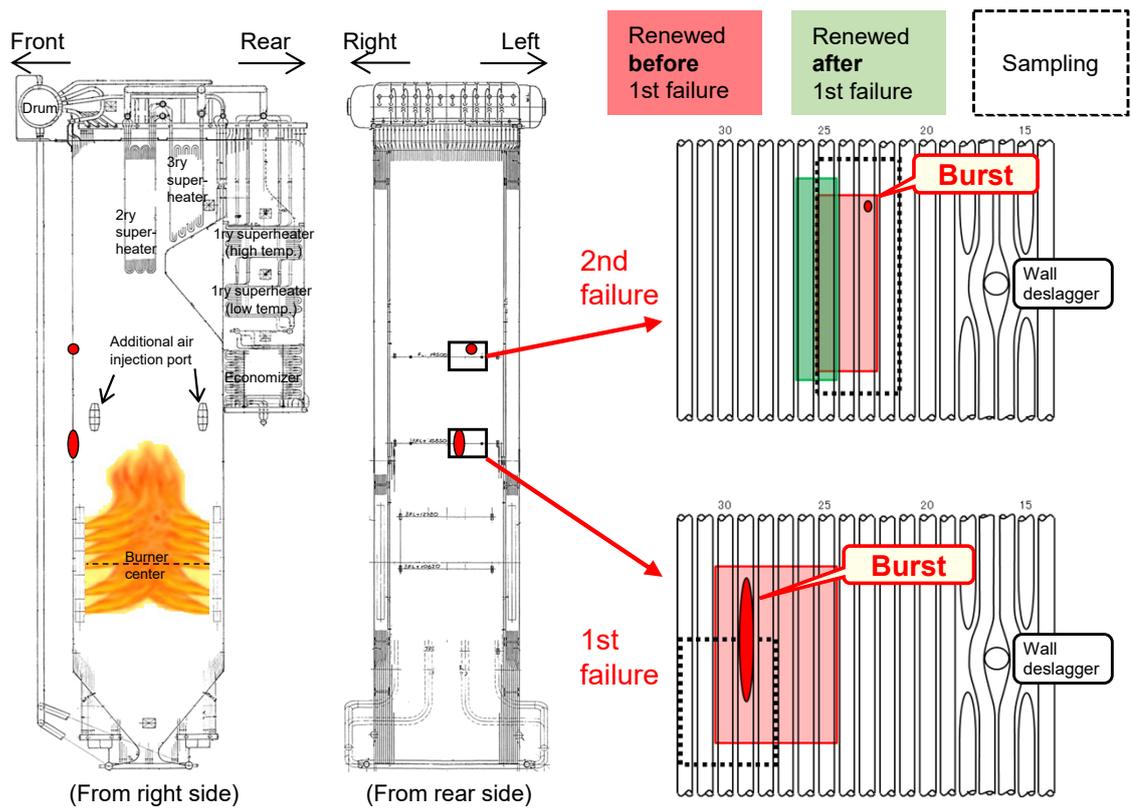
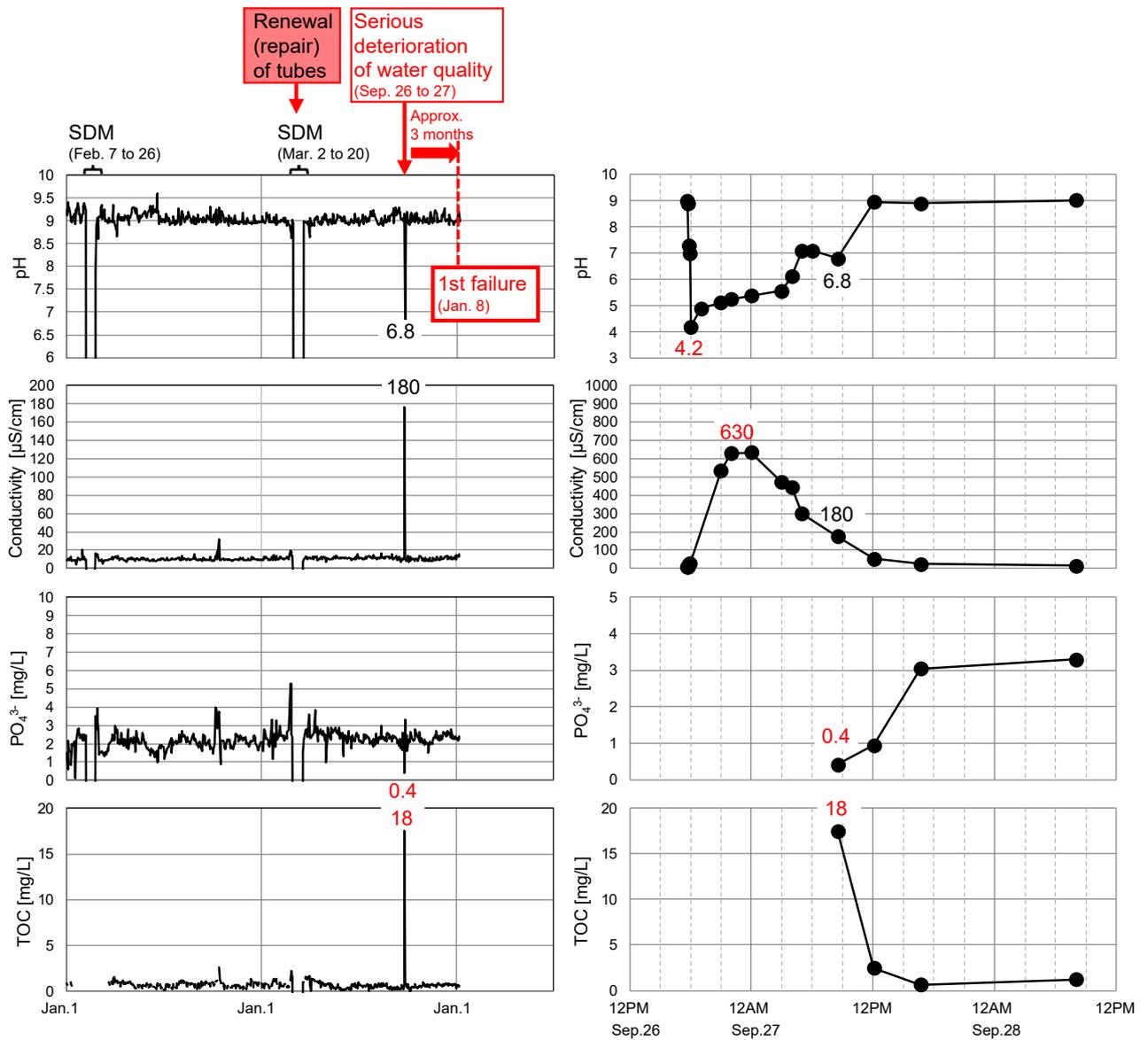


図3-1 損傷位置と更新の履歴，および調査サンプルの採取位置



左：1st failure発生以前 約2年間

右：水質悪化時（9/26～28）2日間

図3-2 ボイラ水の水質データ

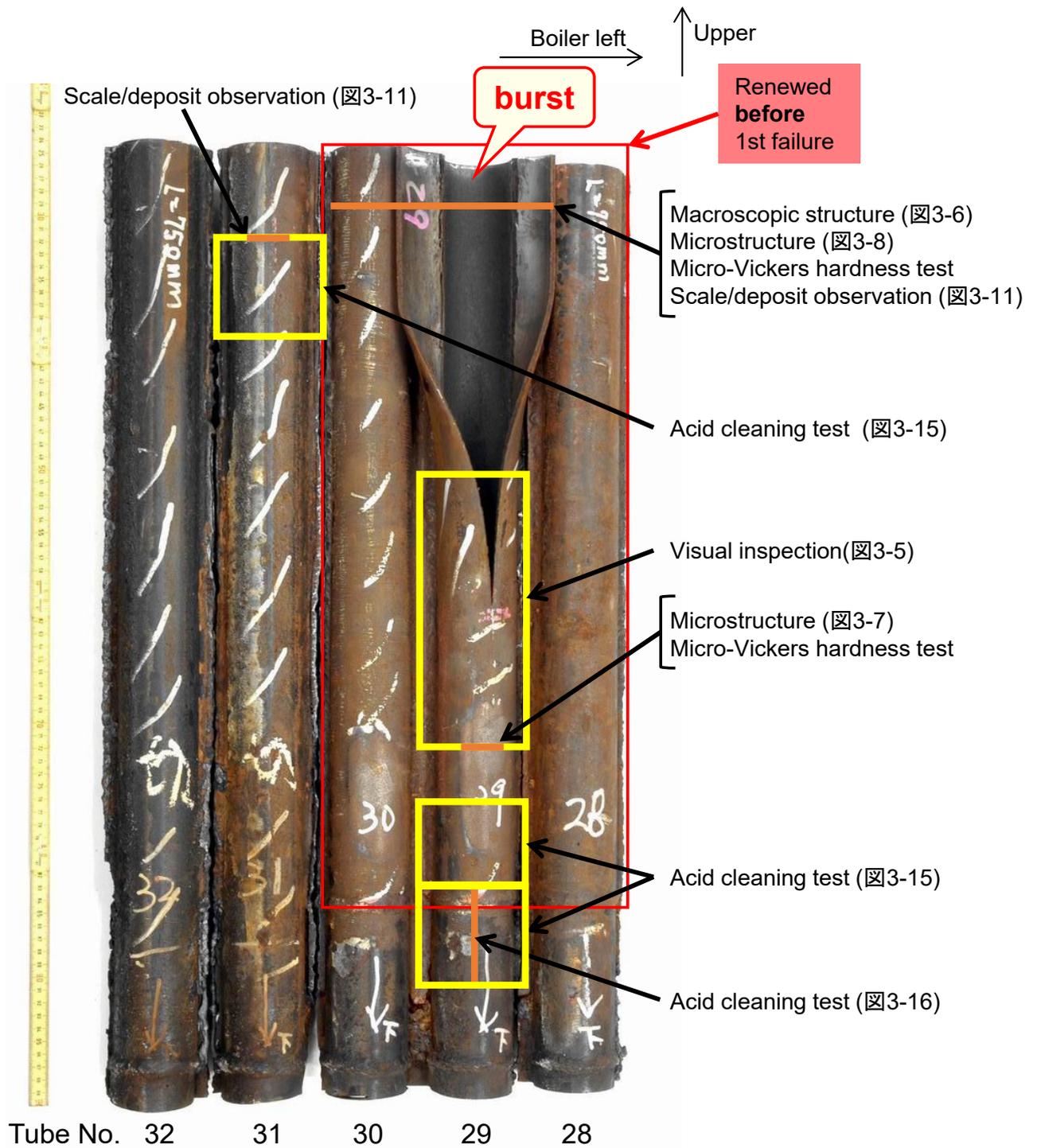


図3-3 1st failureサンプルの外観・調査位置・調査項目

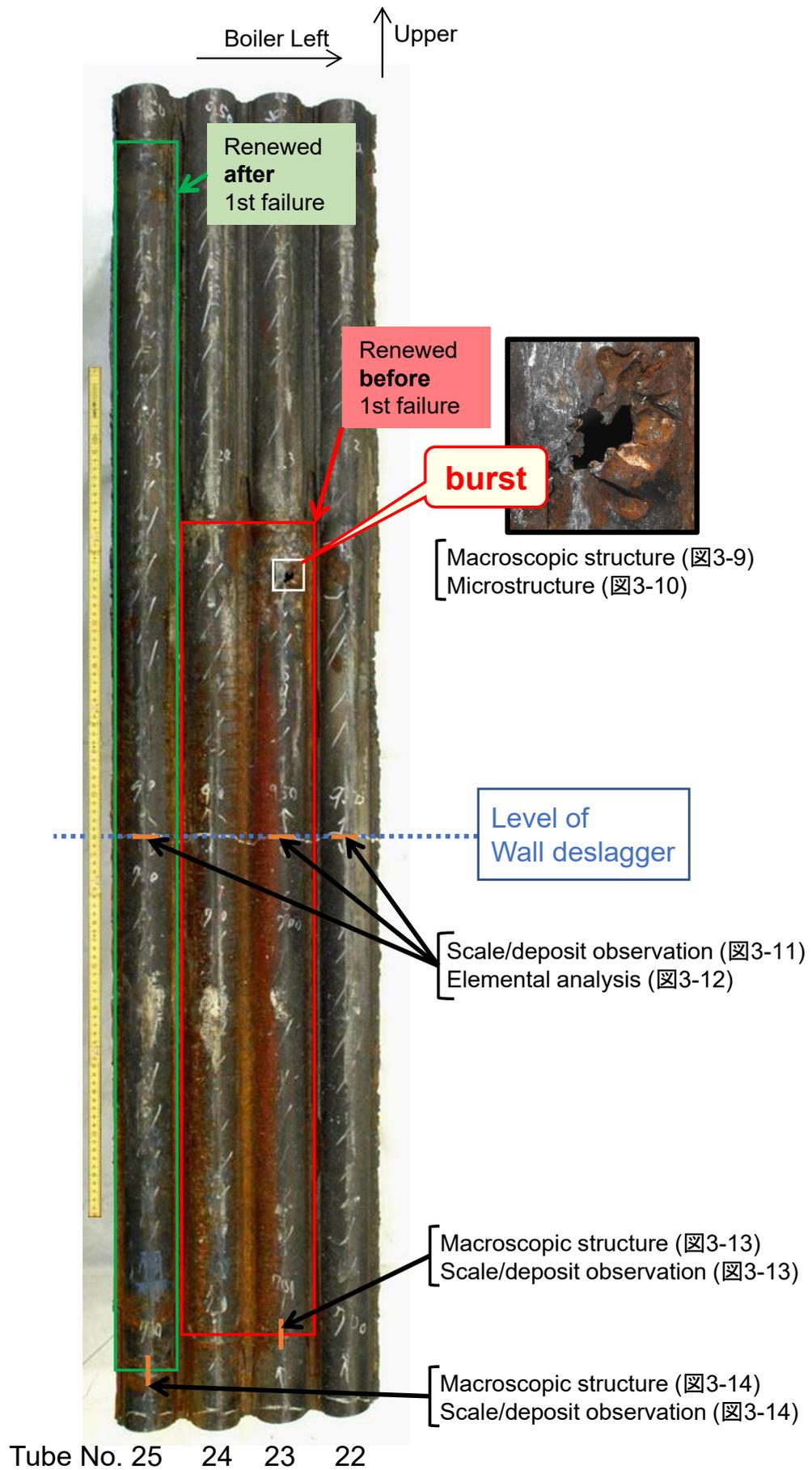


図3-4 2nd failureサンプルの外観・調査位置・調査項目

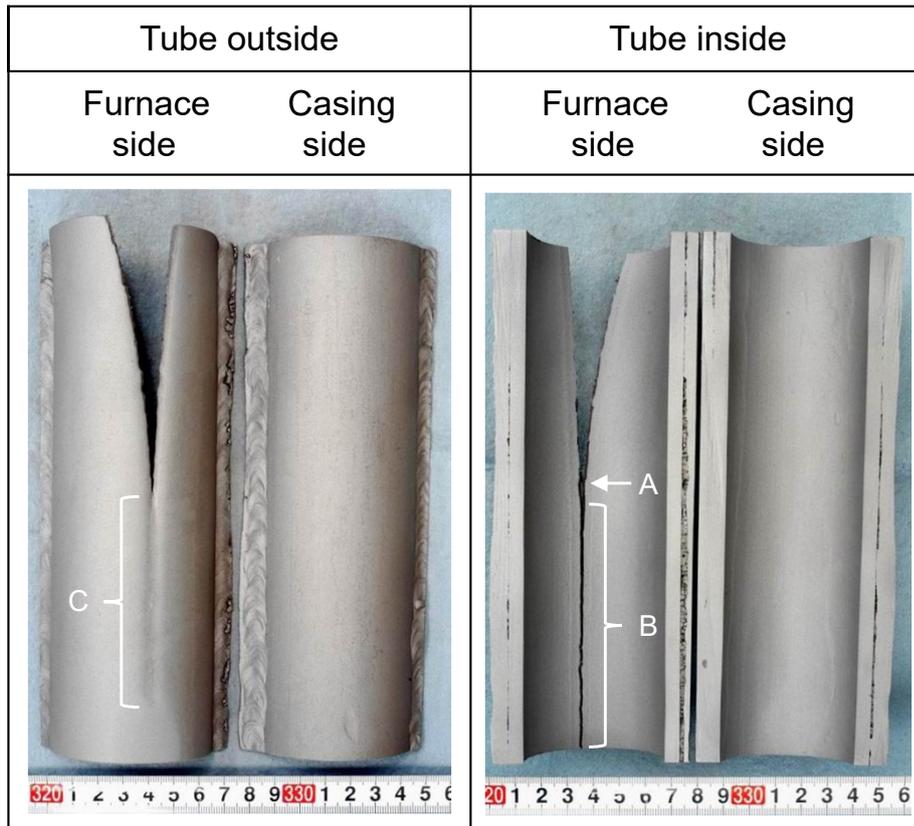


図3-5 No.29管の外観観察結果（ブラスト処理後）

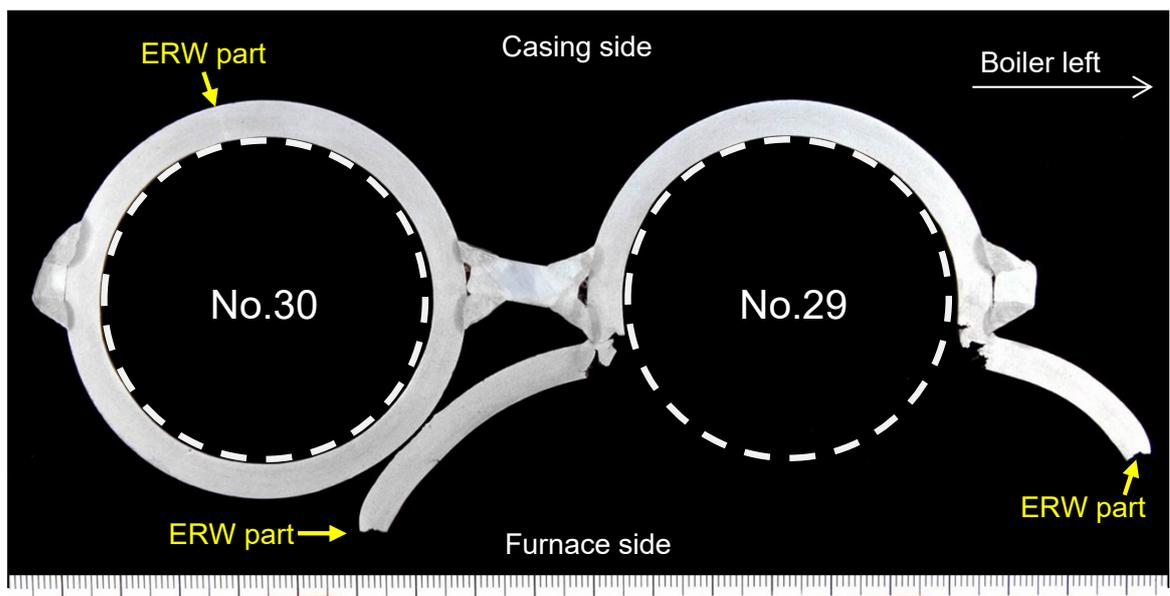


図3-6 No.29管およびNo.30管のマクロ組織観察結果

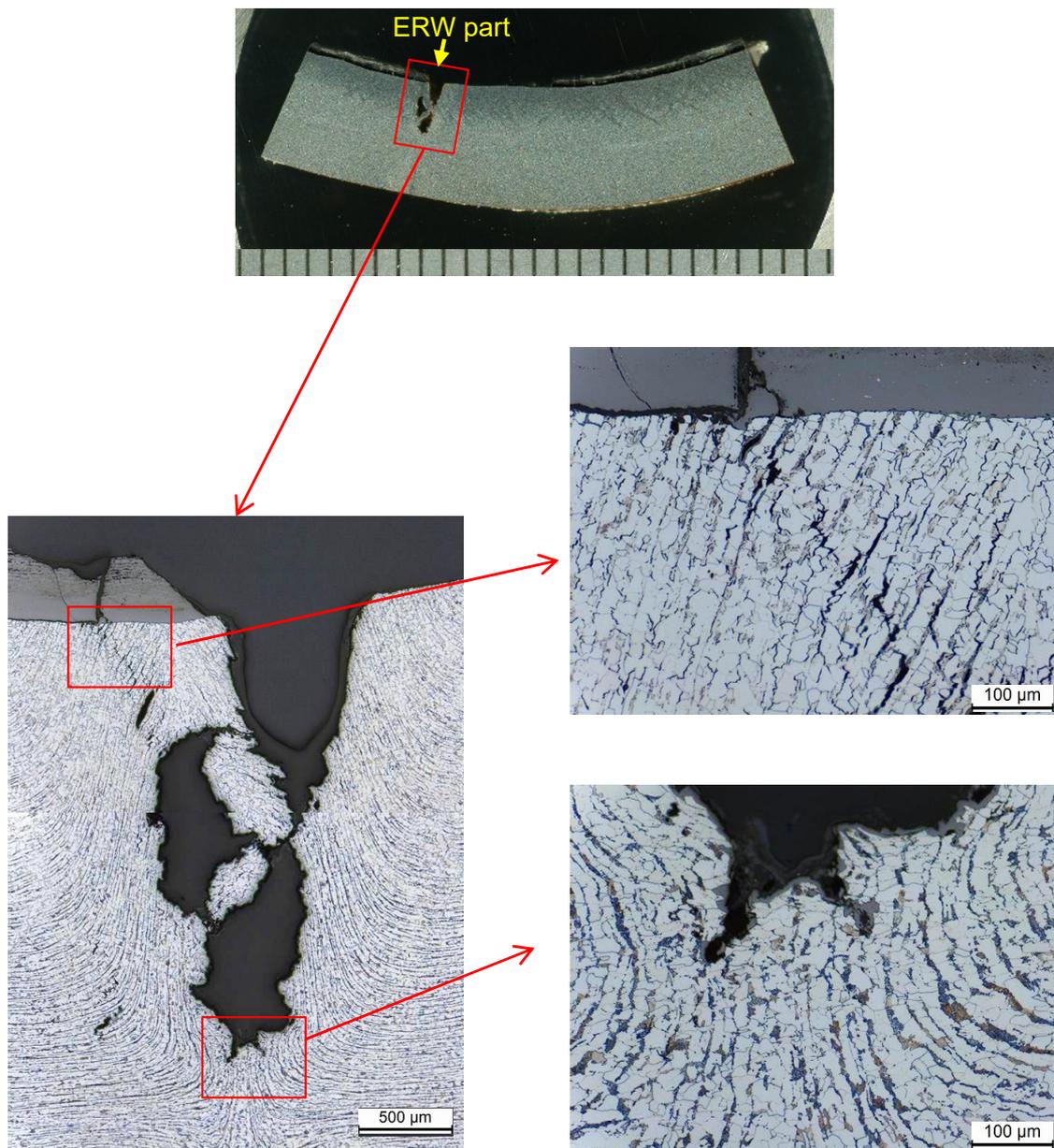


図3-7 No.29管の炉内側未開口部のマイクロ組織観察結果

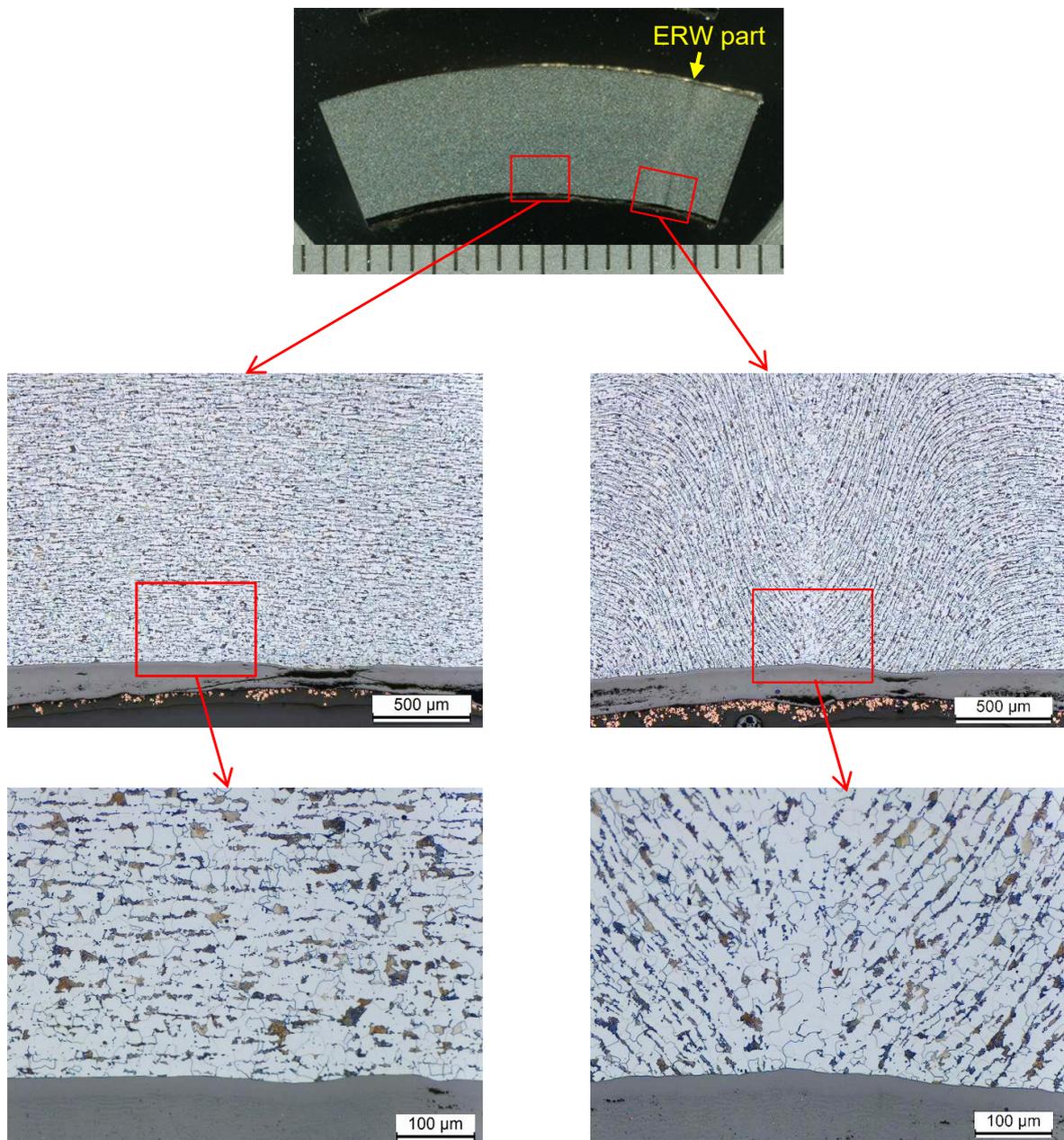


図3-8 No.30管のケーシング側のマイクロ組織観察結果

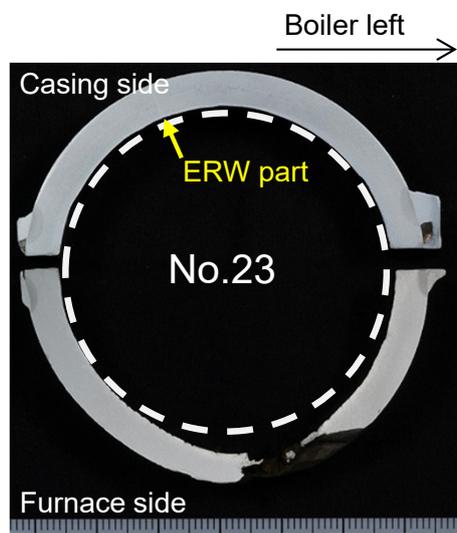


図3-9 No.23管のマクロ組織観察結果

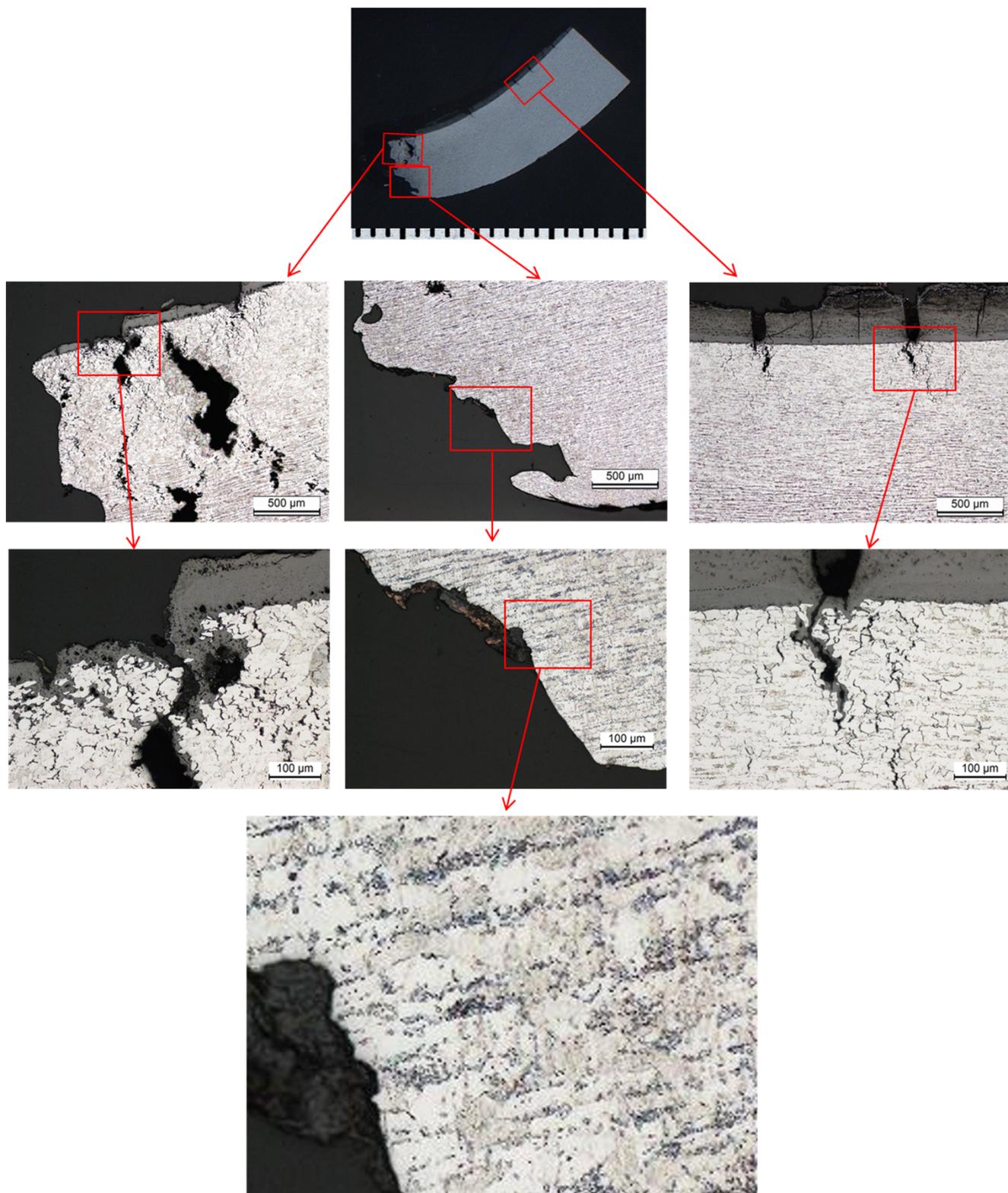


図3-10 No.23管の開口部のマイクロ組織観察結果

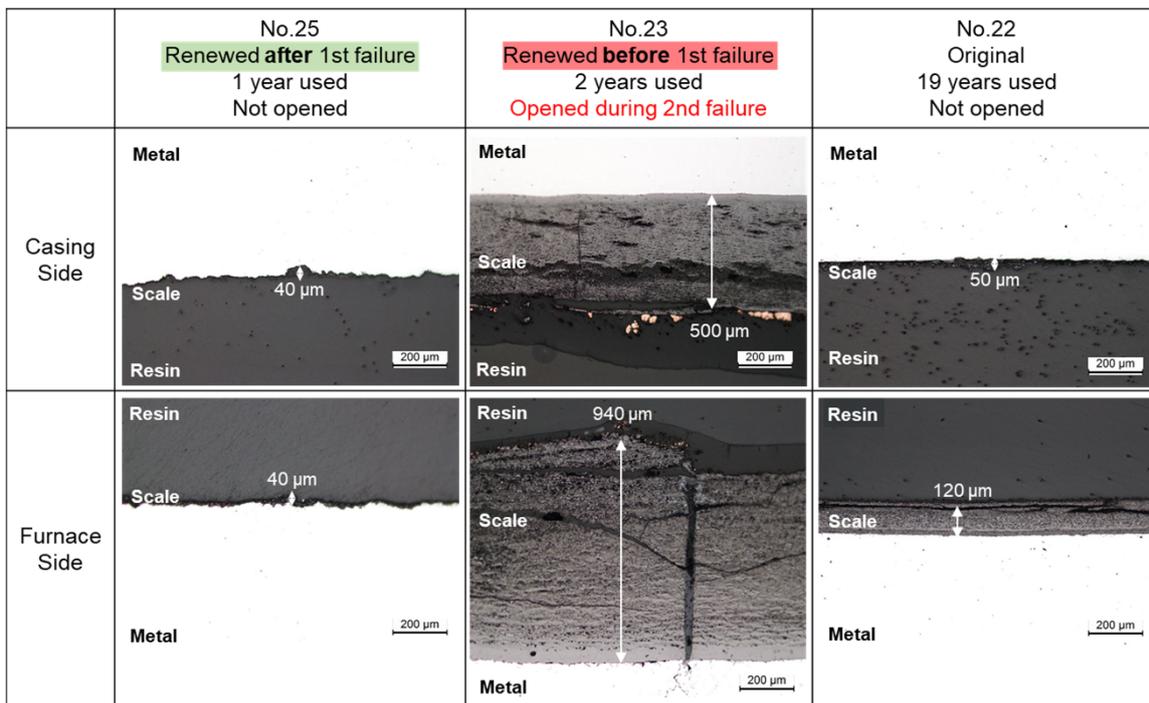
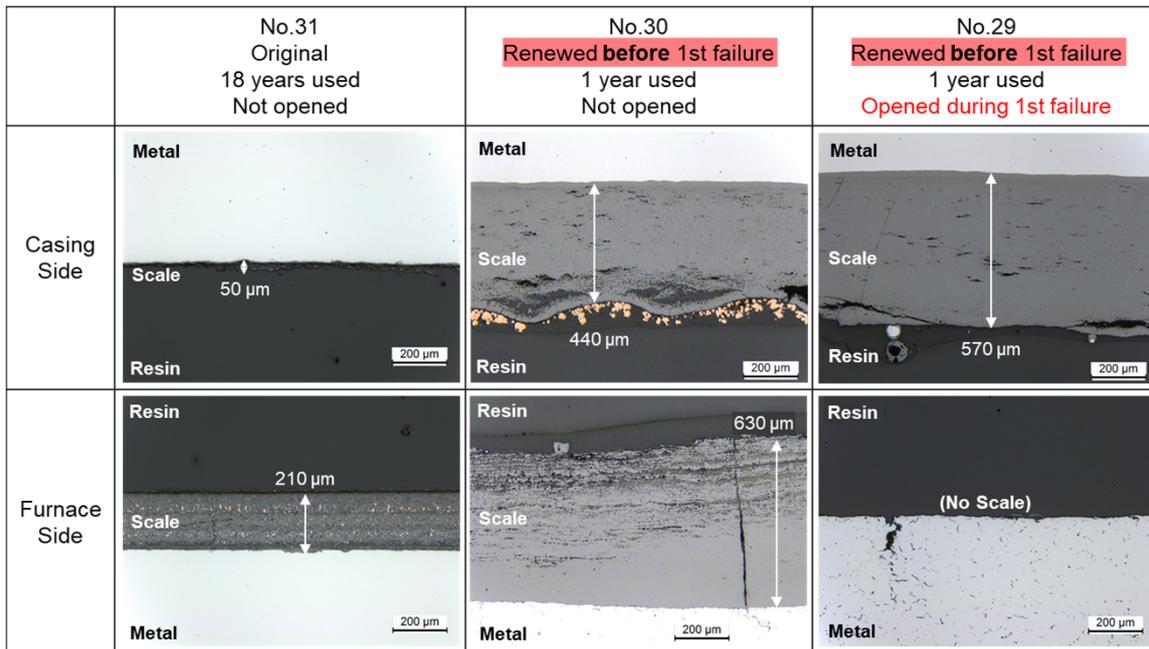


図3-11 各管の内面スケール・堆積物の付着状況

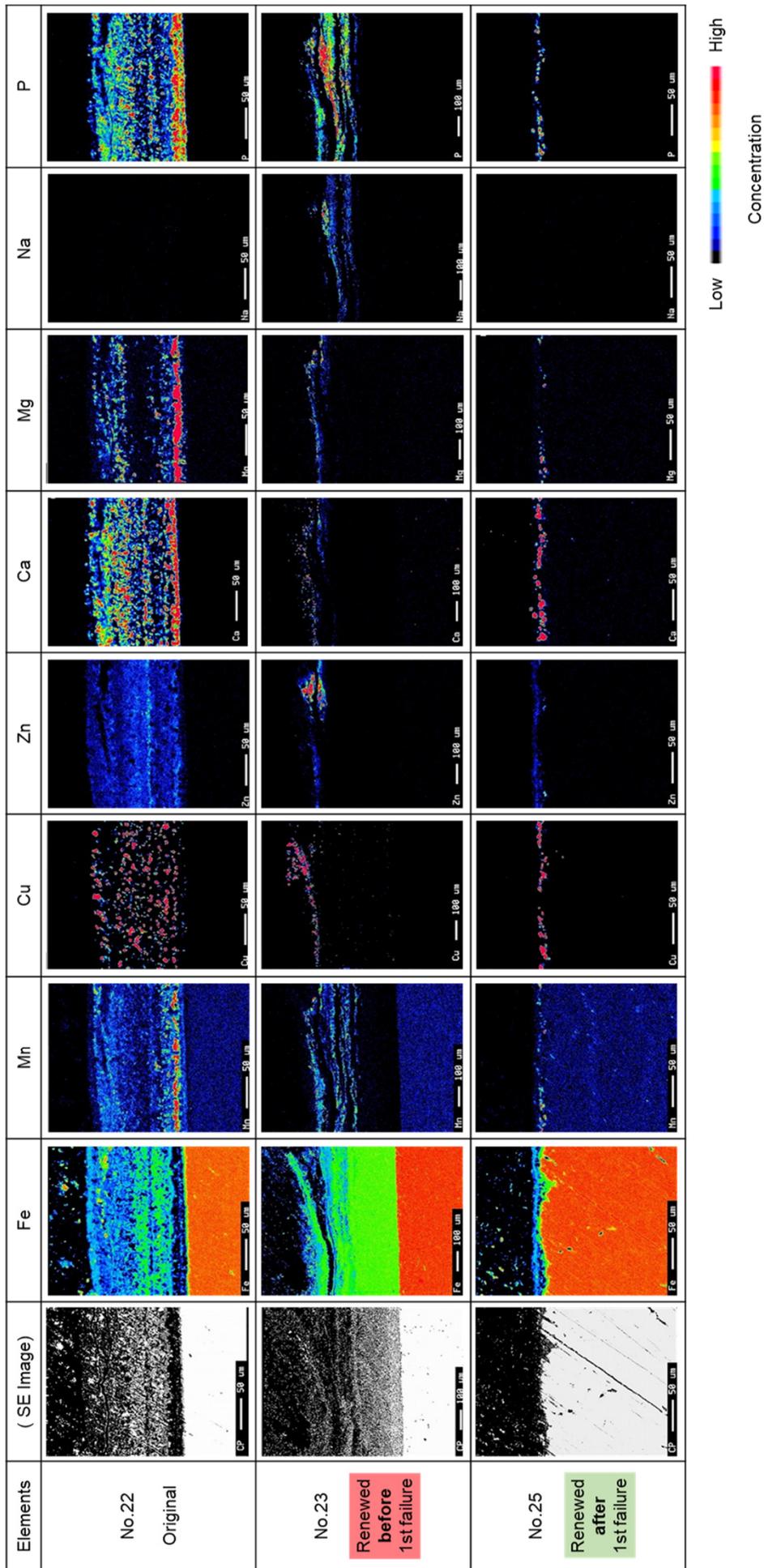


図3-12 No.22, 23, 25各管の炉内側断面の元素分布

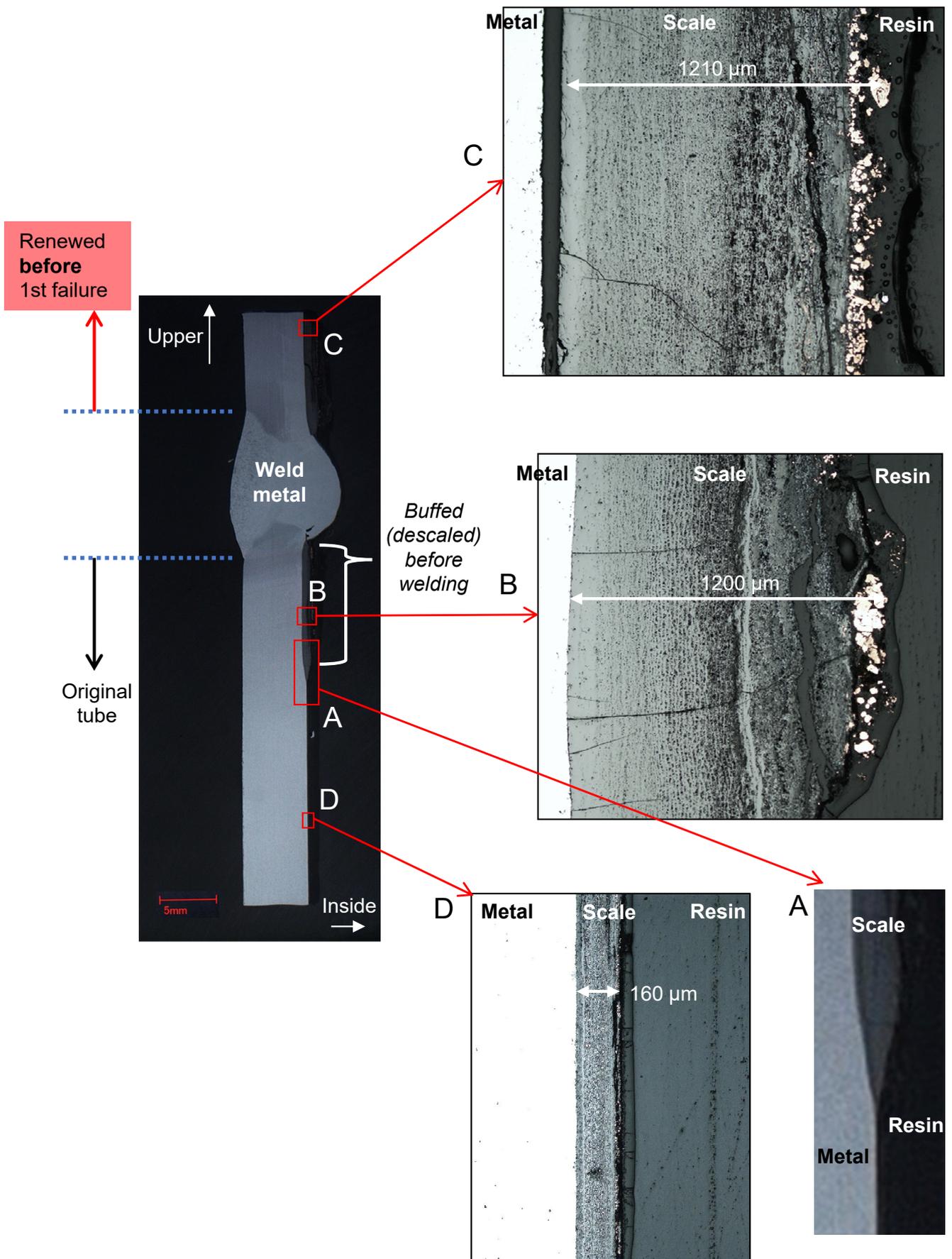


図3-13 No.23管の溶接部の調査結果  
(1st failure発生前に施工)

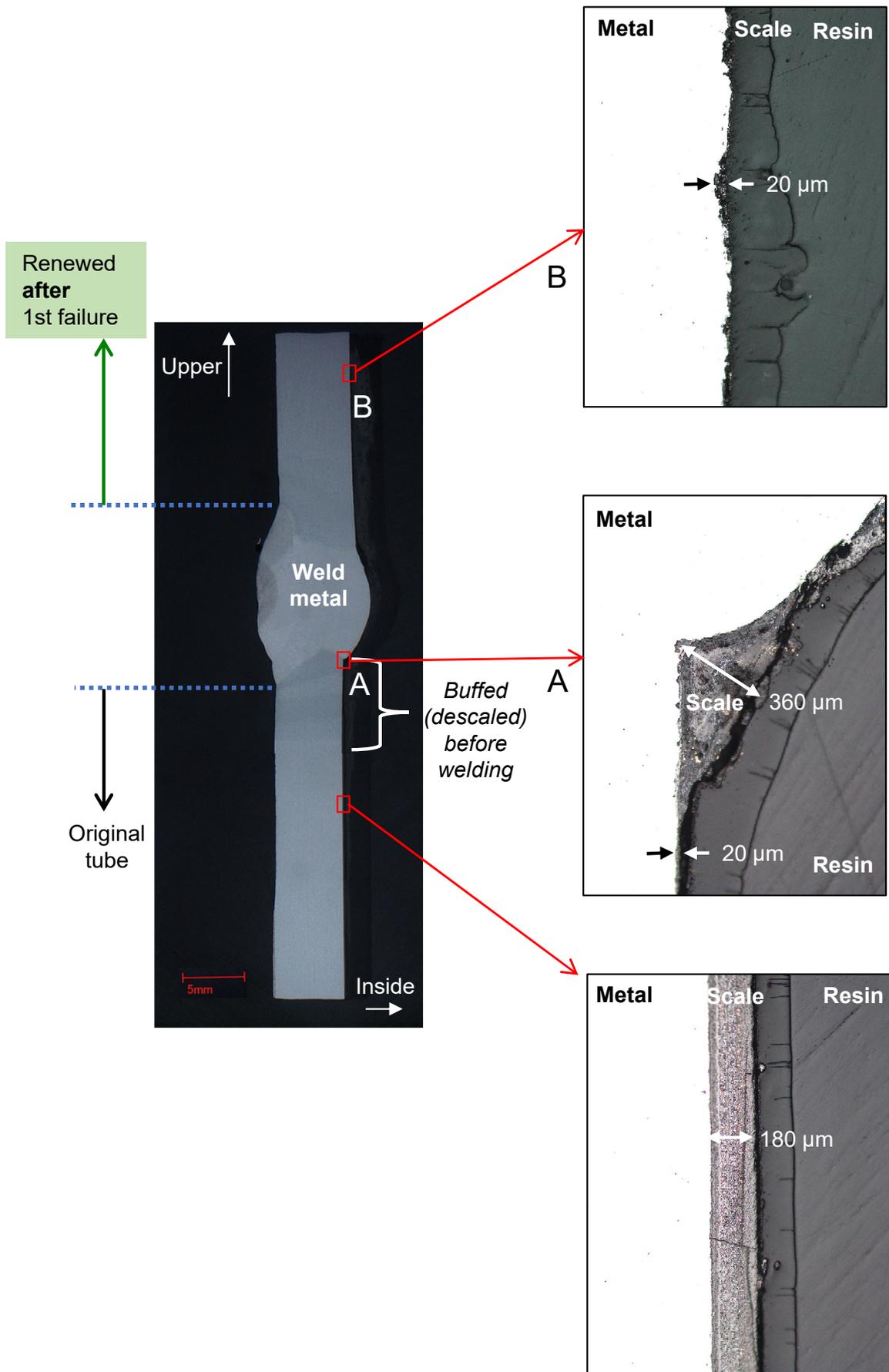


図3-14 No.25管の溶接部の調査結果  
(1st failure発生後に施工)

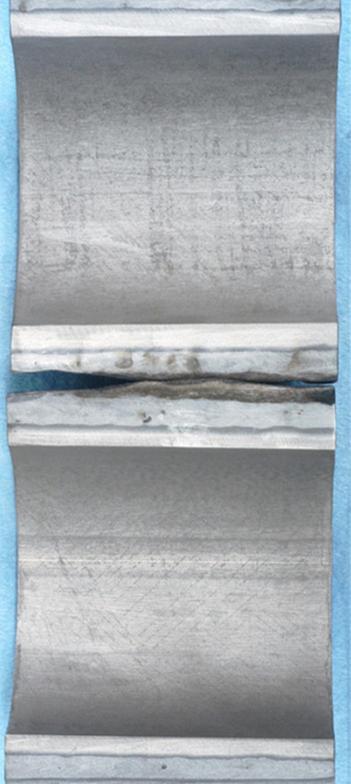
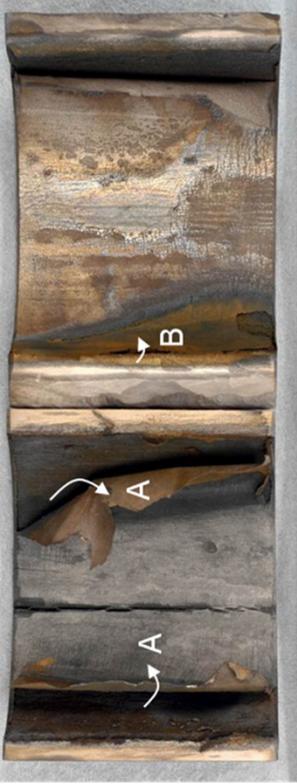
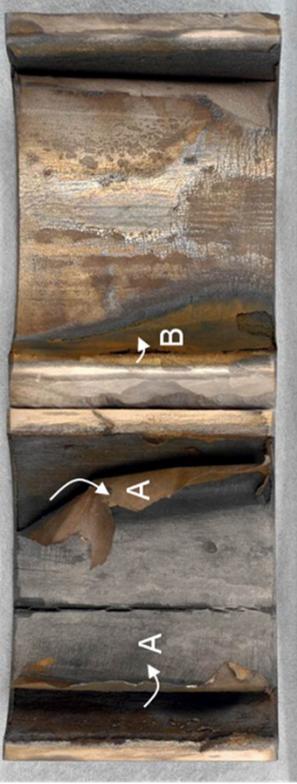
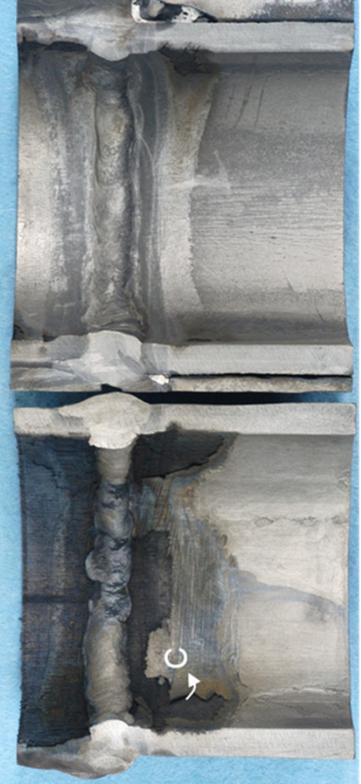
		Before cleaning		After cleaning	
		Furnace side	Casing side	Furnace side	Casing side
No. 31	Original				
No. 29	Renewed before 1st failure				
	Welded part				

図3-15 No.31管およびNo.29管の酸洗浄試験結果

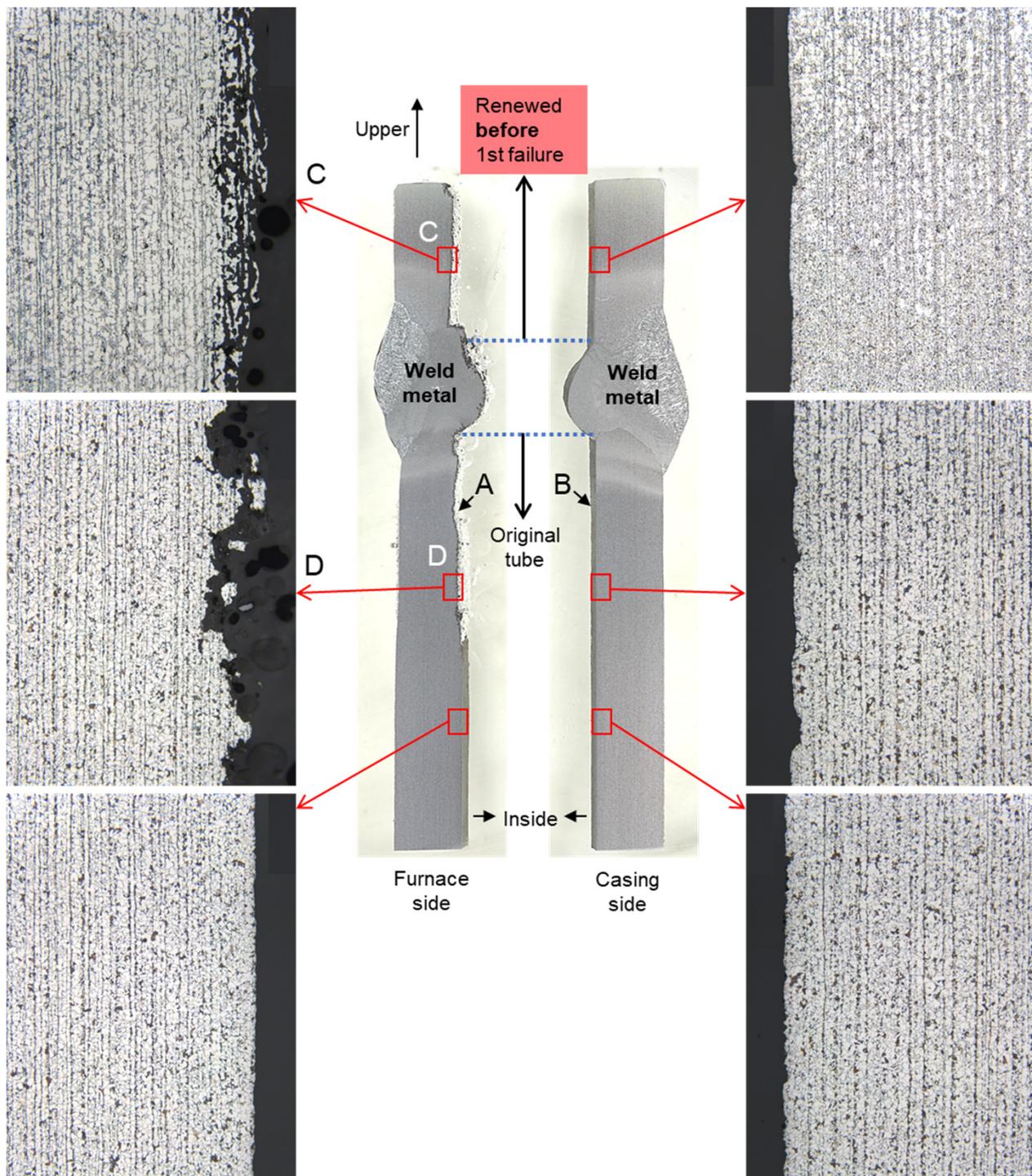


図3-16 酸洗浄試験後のNo.29管の溶接部の調査結果

表3-1 調査手法および分析・測定機器

Analytical method	Equipment	Model of equipment (Manufacturer)
Microscopic inspection	System metallurgical microscope	BX51M (OLIMPUS)
Hardness test	Micro-Vickers hardness tester	HMV-2TADW (SHIMADZU)
Elemental analysis	EPMA : electron probe micro analyzer	JXA-8100 (JEOL)

表3-2 No.29管およびNo.31管の成分分析結果

Elements	[wt. %]				
	C	Si	Mn	P	S
No.29 (damaged tube)	0.22	0.17	0.67	0.010	0.001
No.31 (non-damaged, original tube)	0.21	0.20	0.65	0.013	0.002
Criteria of STB410	Max. 0.32	0.10 ~ 0.35	0.30 ~ 0.80	Max. 0.030	Max. 0.030

表3-3 損傷の選択性のまとめ－管の特性と損傷状態の関係

Stage of damage		Casing side		Furnace side			
		Original non-buffed	Renewed before 1st failure	Original non-buffed	Original buffed before 1st failure	Renewed before 1st failure	
						non-ERW part	ERW part
I	Destruction of deposit scale	No damage	X	No damage	X	X	X
II	Corrosion of steel and formation of thick magnetite layer		X		X	X	X
III	<b>Hydrogen damage</b>		X		X	<b>X 1st failure</b>	
IV	Creep damage by overheating		X		<b>2nd failure</b>		

## 第4章 蒸発管内部の流動・伝熱条件が水素侵食に及ぼす影響

### 4.1 緒言

水質管理上の問題でボイラ水の pH が低下した場合に、蒸発管の水素侵食が発生し得る検査位置を迅速に特定するために、水素侵食発生リスクが高い位置をあらかじめ把握しておくことは重要である。

ボイラ蒸発管の水素侵食は、一般的に、アルカリ濃縮による腐食と同様、ボイラの中でも特に熱流束の大きな位置で発生しやすい傾向があるとされており<sup>[18,22,23]</sup>、実機で不具合が発生した場合の対処の参考にされてきた。しかし、熱流束が必ずしも大きくはないと考えられるバーナより下側の領域でスケールが成長し、水素侵食による損傷が発生した事例が確認された。この理由として蒸発管内部の流動状態が及ぼす影響を考え、損傷位置と、シミュレーション解析により求めた蒸発管内部の流動・伝熱条件（熱流体力学的状態）との関係に着目して検討した。

### 4.2 水素侵食発生の背景

最大蒸発量 85 t/h、運転圧力 10.3 MPa gauge、過熱蒸気温度 505°C、ガス焚のボイラが運転中に、バーナ失火による主燃料遮断（MFT : master fuel trip）で緊急停止した。停止後に炉内を点検した結果、図 4-1 に示す通り、左側壁の後側バーナ傍の曲管部に大きな開口が確認され、開口部の部材が消失していた。バーナ装置の目視点検で異常（変形や損傷）は確認されず、また運転記録からも燃焼異常（炎の偏りや揺らぎなど）の兆候は確認されなかった。この状況から、運転中の突然の開口による大量の水の漏洩が、バーナ失火の原因と特定された。また後述の通り、開口部の管内面の損傷状況から、水素侵食による管の脆化が開口の原因であることが判明した。

ボイラ水の水質データを図 4-2 に示す。漏洩発生の 8 日前から pH 低下・電気伝導率の上昇が確認され、pH は 8.9 まで低下、電気伝導率は 28  $\mu\text{S}/\text{cm}$  まで上昇しており、水質悪化は約 90 時間継続した。ユニット停止後のボイラ水からは、強解離性の塩化物イオン、 $\text{Cl}^-$  : 1 mg/L が検出された。これらの事実は、軽微ではあるが、強解離性の酸が混入した痕跡があることを示している。この状況から、酸成分が混入し、その後ボイラ水質悪化状態が長時間継続したことが、水素侵食の原因と推定された。ボイラ給水は脱酸素条件(溶存酸素 7 mg/L 未満)であり、溶存酸素による管内面腐食の促進の可能性はないと判断した。な

お、水質悪化の原因となる不純物アニオン混入の早期検知に有効な、酸電気伝導率計によるボイラ水の連続監視は、本ユニットでは実施されていなかった。

ボイラは管の漏洩の 42 年前に商業運転を開始し、断熱材下の腐食による外面減肉のため、左側壁管は漏洩の 18 年前に全更新されていた。管の更新から 18 年間、管内の酸化鉄スケールを除去するための化学洗浄は一度も行われていなかった。

### 4.3 損傷調査

#### 4.3.1 調査方法

調査は、非破壊検査（NDI：non-destructive inspection）と冶金学的手法を組み合わせで行った。調査対象は直径 76.2 mm、肉厚 5.2 mm の火炉蒸発管である。材質は炭素鋼で、JIS で規定された STB410 である。表 4-1 に蒸発管の化学成分および機械的強度の規格値を示す。

最初に、ボイラ内の水素侵食の範囲を迅速に把握するために、NDI として、ボイラ炉壁全体の目視点検と、超音波探傷試験（UT：ultrasonic testing）を実施した。目視点検は、内面の腐食による厚いマグネタイト膜の生成・浮き上がりによる管材の過熱で発生した、蒸発管外面の変色や膨出などの異常を探すことを目的として行った。熟練点検員による目視点検によって、管外径 1 mm 未満の僅かな膨出も概略検出できる。UT は、肉厚測定と同じプローブを使用して、反射波の減衰<sup>[57]</sup>を検知することによって、管内面の水素侵食による損傷を迅速・簡便に検出できる。

NDI によって損傷の可能性があるかと判断された位置について、実際に損傷していることを確認するため、いくつかの代表位置を抜き出し、冶金学的調査を実施した。調査方法は第 3 章で述べた通りである。NDI で水素侵食の異常が示された代表位置は、破壊検査によって、全て水素侵食が進行していることが確認された。

#### 4.3.2 調査結果

消失した開口部の破片は、ボイラの底部で発見された。発見された破片の外観写真と、破片の断面の金属組織の観察結果を図 4-3 に示す。大気中に放置されたことで、破片の表面には茶色の錆が生成していた。破片の断面は脆性破壊の様相を示しており、内面側のエッチングによる変色の具合から、水素侵食による微細亀裂が進行していたと判断された。

なお侵食範囲は内面から約 3 mm の深さにまで達し、最大厚さは肉厚の半分以上を超えていた。侵食厚さはボイラ後側のほうが厚い傾向があり、侵食の深さに偏りがあることが特徴的である。

ボイラ全体の調査の結果、ボイラの前・後・左・右の各壁で、蒸発管の損傷が確認された。詳細な評価を行った、左側壁の調査結果を図 4-4 にまとめて示す。管の膨出は、厚いスケールが内面に生成し、温度が異常上昇したことを示している。損傷位置の抜管サンプルの内面観察例を図 4-5 に示す。元素分析の結果（表 4-2）から、厚いスケールの主成分は酸化鉄であると考えられ、腐食による厚いマグネタイトスケールの生成と、水素侵食により管のき裂が進展したと推定された。損傷位置は、バーナ位置と比較して、全体的に下方に集中していた。一方で、開口部を除き、炉底から+2500 mm を超える位置では、管の損傷は確認されなかった。

#### 4.4 蒸発管内面の熱流体力学的状態の評価

図 4-4 の損傷位置の分布を勘案すると、熱流束が大きい位置に集中しているとは考えにくい。一方で、損傷位置は下方に集まっており、何らかの規則性があると考えられた。なお開口部を除き、損傷位置はすべて垂直上昇管であり、この系は古くから伝熱・流動の研究対象とされ、多くの知見が蓄積されている。また今回、詳細な現地調査により、左側壁の垂直上昇管で多くの損傷/非損傷のサンプルが得られている（水素侵食発生部 37 点、健全部 91 点の合計 128 点）。このような状況に鑑みて、本研究では、シミュレーションにより垂直上昇管の内面の熱流体力学的状態を推定して、その熱流体力学的状態と損傷状態の間の相関性を見いだすことは有意義であると判断し検討を行った。

##### 4.4.1 計算理論

###### 4.4.1.1 ボイラの循環流動解析

図 4-6 に、本研究で対象とした、自然循環ボイラの循環経路を模式的に示す。低温の給水が蒸気ドラムに供給され、蒸気ドラム内の飽和水と混合してサブクール水または飽和水となる。これらは気泡を含まず比重が大きいため、下降流を形成するよう働く。下降管およびそのあとに通過する上昇管では、受熱によって液の一部が蒸発し、蒸気が発生する。発生した飽和蒸気および飽和水は、蒸気ドラムに集められる。飽和蒸気は一部がドラムで

給水と混合し、飽和蒸気の殆どはドラムから過熱器に流出する。加熱管のうち受熱量が比較的大きい管は、管内を流れる液体と蒸気のうち蒸気の割合が大きくなるため、平均密度が小さく上昇流となる。一方で、相対的に受熱量が小さい管は、液体の割合が大きくなるため、平均密度が大きく下降流となる。どの管が上昇管でどの管が下降管となるかはボイラ全体の熱流束分布によって定まり、循環流動計算によって求められる。

循環流動計算に用いる蒸発管の熱流体力学的モデルを図 4-7 に示す。垂直上昇管を例として示している。管内径  $d$  の管において、管内を質量流量  $G$  の管軸方向の一次元の流れと仮定する。状態 1 にある流体は、熱量  $Q$  を受けて、状態 2 へと変化すると考える。状態 1 から状態 2 への状態変化において、管断面平均の比エンタルピ  $i_m$  は増加する。また、後述の壁面摩擦や静水頭により、管軸方向への移動に応じて管内圧力  $P$  が変化する。これにより、管内の流体が液単相の場合には、温度  $T$  や密度  $\rho$  が変化する。 $i_m$  および熱流束  $q$  が一定値以上の場合、壁面で沸騰が生じて液の一部が蒸気となる。これにより、管断面平均のクオリティ  $x$  やボイド率  $\alpha$ 、二相流の平均密度  $\rho_m$ 、スリップファクター  $\gamma$  が変化する。ボイド率  $\alpha$  は、気液二相流が流れる流路の断面において、気相の存在する面積割合として定義される。局所のボイド率は空間的に分布があり、時間的にも変動するが、ボイラの循環流動計算では、流路断面上の面積平均、時間平均値として取り扱う。同様に、管断面平均のクオリティ  $x$  は、熱力学的平衡状態を仮定した場合の熱平衡クオリティ  $x_e$  に等しいとして計算する。

蒸発管の循環流動モデルは、実際の経路に合わせて、いくつかの管群に集約し、それらがヘッドおよびドラムで合流する構成とした。各管群モデルは、管群の長さ・管径・本数は実際の値を採用し、曲管部には経験に基づく圧力損失を付与した。管群には、バーナの火炎・燃焼ガスからの放射・対流伝熱を考慮した、熱流束  $q$  の分布を付与した。計算の精度に影響を与えない範囲でのモデルの簡略化のため、ボイラ水の系外へのブロー量を 0 (実際の運用では給水量の 1%未満) とし、また蒸発管から外気への放熱は無いものとした。これによって、入熱はすべて、水および蒸気のエンタルピの上昇に寄与し、給水の質量流量と蒸気の質量流量は等しいと見做すことができる。ボイラの循環流動計算において設定した、ボイラ運転パラメータの境界条件を表 4-3 に示す。

流動モデルとして、一次元の均質スリップ流モデルを採用した。一連の計算式を表 4-4 に示す。式(4-1)~(4-3)を離散化し、回路網モデルの各合流点で各保存則を満たすような各壁または各管の流動方向および  $G$  を求める。具体的には以下の手順で計算される。

Step 1: 経験に基づき、循環経路内の各管の状態量の初期値を設定する。

Step 2: 境界条件として蒸発管に  $Q$  を与え、表 4-4 の一連の式から各管の出口圧力を求める。

Step 3: ヘッダやドラムなど、全ての合流点において各管の出口圧力が等しいかどうかを確認する。異なる場合には、Step 1 で設定した各管の流量の配分を変更して、再度各管の出口圧力を計算する。

合流点での各管の出口圧力が一致（収束）するまで Step1 ~ 3 を繰り返す。

以上の反復計算により、定常状態における各蒸発管の各部位の熱流体力学的状態量を求めることができる。

#### 4.4.1.2 沸騰状態の定量化

蒸発管内面の沸騰状態は、水に溶解している化学種の濃縮に影響を与えられ、従って腐食や堆積の観点から、沸騰状態を推定することは興味深い。循環流動計算により求められた各位置の状態量から、損傷位置の蒸発管内面の沸騰状態を定量的に推定した。

漏洩が発生した位置は、ボイラの下方であり、沸騰が開始する位置に近い。そこで、これらの位置がサブクール沸騰から初期の核沸騰にかけての領域であると想定し、その領域での沸騰状態を評価するのに最適な手法を検討した。最新の総説<sup>[62]</sup>によると、この領域の沸騰状態の記述には様々な評価式がある。

##### 4.4.1.2.1 実クオリティの推算

サブクール沸騰から飽和沸騰にかけての沸騰開始領域では、循環流動計算で求められた熱平衡クオリティ  $x_e$  と、実際に生成している蒸気のクオリティ（実クオリティ  $x_a$ ）は異なる。サブクール沸騰領域においては、管断面の平均温度は飽和温度未満であるが（ $x_e < 0$ ）、壁面近傍では温度が局所的に上昇し、沸騰が生じている状態である。沸騰状態の推定には、実クオリティ  $x_a$  の推算が必須である。

本研究では、Sekoguchi らの計算法<sup>[63]</sup>を採用した。一連の計算式を表 4-5 に示す。Sekoguchi らの計算法を採用した理由は、以下の 2 点である。

- ①自然循環ボイラにおいては上昇管入口温度が飽和温度に近いいため、沸騰開始点（ONB: onset of nucleate boiling）と正味の蒸気発生位置（NVG: net vapor generation）の間の領域は無視できる。

②計算方法が簡易であるが計算精度が比較的大きく、かつ適用範囲が今回のすべての検査位置を網羅している。

#### 4.4.1.2.2 沸騰伝熱面の熱流体力学パラメータの推算

沸騰伝熱面の状態を記述する状態量としては、熱伝達率や伝熱面温度等が考えられる。一連の計算式を表 4-6 に示す。本研究では、Sekoguchi らの計算法<sup>[64]</sup>を採用した。理由は以下の通りである。

発達したサブクール沸騰領域の熱伝達の評価方法について、通常は熱平衡クオリティ  $x_e = 0$  における壁面過熱度  $T_s - T_{sat}$  を熱流束  $q$  と圧力  $P$  のみで実験的に整理した式が用いられる<sup>[67, 68]</sup>。Sekoguchi ら<sup>[64]</sup>は、サブクール沸騰から低クオリティ領域における熱伝達率  $h$  を正確に記述する方法を検討した。彼らは壁面過熱度が質量流量  $G$  や熱平衡クオリティ  $x_e$  によって変化するという実験結果に基づいて、強制対流沸騰伝熱による熱流束  $q$  が、沸騰効果による熱流束  $q_b$  と強制対流効果による熱流束  $q_c$  とから構成されると仮定した。この方法を用いることで、本研究の対象である沸騰領域において、管ごとの実クオリティ  $x_a$  や質量流量  $G$  の違いが、蒸発管内の熱流体力学的特性に与える影響を詳細に評価することができる。

一連の計算のフローダイアグラムを図 4-8 に、各計算式の入力/出力の一覧を表 4-7 に示す。

### 4.4.2 解析結果

#### 4.4.2.1 管の内部流体の流動特性

図 4-9, 図 4-10, 図 4-11 に、損傷調査部位の流動特性を、熱平衡クオリティ  $x_e$  との関係として示す。 $x_e$  は熱吸収によるエンタルピの増加とともに増加するため、各図の左側が垂直上昇管の上流側（下方）、右側が管の下流側（上方）と見做すことができる。

バルク水温度  $T_w$  (図 4-9) は、サブクール沸騰領域 ( $x_e < 0$ ) では、管の下流側に進むにつれて上昇し、飽和沸騰領域 ( $x_e \geq 0$ ) では、飽和温度と一致する。なお飽和沸騰領域でわずかに減少傾向を示すのは、下流に進むに従って流体圧力が低下するためである。

質量流量  $G$  (図 4-10) は、管ごとに異なる。同一の管では内径が一定であるので、その値は流れ方向（すなわち  $x_e$ ）によらず、一定値を示す。損傷調査部位では、 $G$  は 353~487

kg/m<sup>2</sup>の範囲であった。

全体積流量  $Q_t$  (図 4-11) は、管の下流側に進むにつれて上昇する。これは管の下流側ほど、沸騰により発生した気体（蒸気）の割合が大きくなるためである。

#### 4.4.2.2 熱流束とクオリティの関係

図 4-12 に、損傷調査部位の熱流束  $q$  と熱平衡クオリティ  $x_e$  の関係を示す。128 点の調査データのすべてが NVG 点よりも右側に位置しており、全ての調査部位の内面は沸騰状態にあると推定される。損傷部の  $x_e$  は -0.011 ~ 0.004 の範囲に集まっており、サブクール沸騰から飽和沸騰に遷移する領域に位置していると推測される。なお損傷部の  $q$  は  $1.27 \sim 2.10 \times 10^5 \text{ W/m}^2$  の範囲である。なお健全部では、 $x_e$  は -0.014 ~ 0.052,  $q$  は  $0.30 \sim 2.15 \times 10^5 \text{ W/m}^2$  と広範囲に分散している。図 4-13 に、蒸発管内の沸騰状態（液体温度・ボイド率）と、健全部・損傷部の関係のイメージを示す。

核沸騰離脱（DNB : departure from nucleate boiling）は、蒸発管内面の濃縮および腐食の原因としてよく知られている。各損傷部位において、熱流体力学特性から DNB 発生の限界熱流束を計算したところ、熱流束の 2 倍以上と十分大きい値であった。従って、今回検討した系統において、DNB 発生のリスクは無視できる。

図 4-14 に、損傷調査部位の熱流束  $q$  と実クオリティ  $x_a$  の関係を示す。図中に線で示すように、実クオリティは、 $q$  や熱平衡クオリティ  $x_e$  に加えて質量流量  $G$  によって変化するが、図 4-12 と同様にサブクール沸騰から飽和沸騰に遷移する領域に位置している。損傷部の  $x_a$  は 0.007 ~ 0.022 の範囲で、やはり遷移点の近傍に集まっている。

なお、以降の計算結果は表面近傍の沸騰状態での評価のため、全て実クオリティ  $x_a$  との関係として示す。

#### 4.4.2.3 熱伝達率と実クオリティの関係

図 4-15 に、損傷調査部位の熱伝達率  $h$  と実クオリティ  $x_a$  の関係を示す。損傷部の  $h$  は  $1.6 \sim 3.7 \times 10^4 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$  の範囲にあり、健全部は  $0.91 \sim 3.8 \times 10^4 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$  の範囲にある。損傷部と健全部を比べると、 $x_a$  が同一の場合、損傷部の方が、 $h$  が大きめの領域に集中しており、 $h$  が大きいほど損傷が発生しやすい可能性が考えられる。

#### 4.4.2.4 壁面温度と実クオリティの関係

内面が沸騰状態にある蒸発管の壁面温度は、主流の温度より高い状態にある。従来、ラウールの法則に基づいて、“壁面温度とバルク水温度の温度差が大きいほど、沸騰伝熱面の濃縮到達濃度が大きくなるため腐食が進行しやすい”と考えられてきた<sup>[5]</sup>。図4-16に、壁面温度とバルク水温度の差  $T_s - T_w$  と、実クオリティ  $x_a$  の関係を示す。バルク水温度  $T_w$  は管断面における液相（水）と気相（蒸気）の混合物の平均温度である。 $T_s - T_w$  は、式(4-30)および(4-49)に示すように、熱流束  $q$  を熱伝達率  $h$  で除して求められる。さらに図4-17に、損傷調査部位の壁面過熱度  $T_s - T_{sat}$  と実クオリティ  $x_a$  の関係を示す。壁面過熱度は、壁面温度  $T_s$  と飽和温度  $T_{sat}$  の差であり、上述の  $T_s - T_w$  とサブクール度（飽和温度  $T_{sat}$  とバルク水温度  $T_w$  の差）の差で求められる。 $T_s - T_w$  については、損傷が発生していない沸騰開始点に近いほど大きい結果である。 $T_s - T_{sat}$  はすべての調査部位で  $5.7 \sim 5.9^\circ\text{C}$  の狭い範囲にあり、差は見られない。

#### 4.4.2.5 $q_b/q$ と実クオリティの関係

沸騰伝熱面での濃縮には、水の蒸発が必要不可欠である。一方で沸騰伝熱面では、強制対流も生じており、物質拡散の観点から、沸騰効果に比べて強制対流効果が大きいほど、濃縮を抑制する効果があると考えられる。沸騰効果と強制対流効果の割合が濃縮に影響している可能性を考え、沸騰効果による熱流束  $q_b$  が全熱流束  $q$  に占める割合  $q_b/q$  を評価した。図4-18に式(4-26)、(4-43)から算出した、 $q_b/q$  の計算結果を示す。損傷部の  $q_b/q$  は  $0.67 \sim 0.84$  であり、健全部の  $0.40 \sim 0.84$  に比べると、大きめの値に集中している結果となった。 $q_b/q$  が小さいほど、沸騰効果に対して強制対流効果が大きく、定性的には物質拡散が進みやすいと考えられる。逆に  $q_b/q$  が大きいほど、壁面近傍の物質拡散が小さくなり、それにより壁面近傍の局所的なクオリティが大きくなり、結果として化学種が壁面近傍に濃縮する傾向となると考えられる。図中左側の沸騰開始点に近くクオリティの小さい領域は、ボイラ火炉の底部付近に相当し、 $q$  自体が小さく沸騰による気泡発生量が少ないため  $q_b/q$  が小さい。図中右側のクオリティの大きい領域は、気泡の成長による増速・攪拌効果で対流伝熱効果が大きくなり、またボイラ火炉の上方に位置し  $q$  が小さい領域に到達するため沸騰効果が小さくなり、 $q_b/q$  が減少に転じていると解釈できる。

## 4.5 考察

### 4.5.1 ボイラ水処理方式による影響

本ボイラのボイラ水の pH 調整は、給水への揮発性アミン（ここでは 2-アミノエタノール）の注入のみで行われており、いわゆる揮発性物質処理（AVT : all volatile treatment）であった。AVT では、不揮発性の酸性成分がボイラ水に混入して伝熱面に濃縮した場合、酸と同時に濃縮できるアルカリが存在せず、不揮発性の酸を中和することができない。従って AVT では、ボイラ水に非揮発性のアルカリを添加するりん酸塩処理に比べて、伝熱面の酸の濃縮は顕著となり、腐食が進行しやすいと報告されている<sup>[31,69]</sup>。このような事情のため、今回のボイラ水の水質悪化は他の事例に比べて比較的軽微で、ボイラ水に溶解する酸の濃度が小さかったにも関わらず、伝熱面に酸腐食環境が形成されたと推測される。

### 4.5.2 開口部の選択的損傷の原因

今回の開口部は、バーナの設置スペースを設けるために曲げられた部位である。開口部はバーナ近くに位置しているが、複数バーナからの放射を受ける火炉壁中心部に比べると、熱流束は小さい。周囲の管との明らかな違いは、曲管部であり、直管部にはない流れの偏り・乱れが存在していることである。曲管内部の流れは複雑であり、今回の解析対象とした垂直上昇管の解析結果との定量的な比較はできないが、曲げにより偏流が生じると、垂直上昇管の内面と比べて、局所的に表面の物質拡散が抑制された濃縮しやすい部位が生じる可能性があることは容易に想像できる。従来、曲管部は濃縮による腐食が起り易い場合があるとされ<sup>[69]</sup>、今回の開口部も、同様の事象であると考えられる。

### 4.5.3 垂直上昇管の沸騰状態と損傷の関係

今回判明した損傷位置は、サブクール沸騰から飽和沸騰に遷移する領域にあることが明らかとなった。この領域では、沸騰により発生した気泡は壁面近傍に存在するが、主流の気泡の含有量は少なく、巨視的に、バルク水の流動は“穏やか”であり、そのため表面の“すすぎ効果”は小さいと推測される。加えて、損傷位置は一定以上の大きい熱流束  $q$ ,  $q_b/q$  を持つ、すなわち、表面の対流が抑えられた条件で、液の沸騰が比較的活発に進行する領域にある。従って、このように伝熱面の物質拡散が小さくかつ沸騰が活発な条件が重なる位置において、表面への酸の濃縮が進行しやすく、場合によっては母材の腐食が進行し、水

素侵食に至りやすいと解釈した。

損傷位置より下流側（上方）の位置では、主流での気泡の成長による増速・攪拌効果で、表面の物質拡散は活発になる。その結果、伝熱面での濃縮は緩和され、 $q$ が同等でも伝熱面の濃縮のリスクは低下すると考えられる。さらに上方では、バーナからの距離が大きくなることで  $q$ は小さくクオリティの増加による増速・攪拌効果も重なって、伝熱面の濃縮のリスクはさらに低下する。なおこの解釈は、このボイラの  $q$ の分布に起因する特性であり、垂直上昇管全般に当てはまるものではないことを強調しておきたい。

#### 4.5.4 熱流束と損傷の関係

今回、水素侵食が確認された部位の熱流束  $q$ は  $1.27\sim 2.10\times 10^5 \text{ W/m}^2$  の範囲にあった。上述の考察に基づくと、 $q$ は、沸騰濃縮による表面の腐食環境の形成のために必要であり、その必要最小量は、表面の流動（物質拡散効果）が小さいほど少ないと解釈できる。

また、後の第5章で述べる通り、 $q$ は高温水素損傷（HTHA）の潜伏期間を短縮する要因である。HTHAは伝熱面で腐食が進行してマグネタイトスケールが生成した後に進行するもので、 $q$ は管内面のメタル温度上昇に寄与する。例として、今回の損傷部で最小の熱流束である  $1.27\times 10^5 \text{ W/m}^2$  の伝熱面において、腐食によって  $700\ \mu\text{m}$  の厚さのマグネタイトスケールが形成したと仮定すると、管内面のメタル温度は飽和温度に対して約  $90^\circ\text{C}$  上昇し、約 80 時間以内に HTHA が発生する可能性があると思積られる。

#### 4.5.5 沸騰状態が伝熱面の耐腐食性に及ぼす影響

前の第3章で、ボイラの蒸発管内面に形成された、安定な保護性の高い皮膜が、ボイラ水質悪化時の蒸発管内面の腐食を抑制することを明らかにした。加えて、伝熱面が多孔性の堆積物で被覆されていると、wick-boiling 機構により、堆積物内で極度の塩類の濃縮が進行するため、水質悪化時に堆積物が溶解しやすく、伝熱面の腐食が進行しやすいとの報告がある<sup>[69]</sup>。これらの知見を踏まえると、今回損傷が確認された部位は、管更新後の 18 年間の運転の間、流れが比較的穏やかなことによって粒子の堆積が継続するなどして、表面に多孔性の堆積物が形成され、安定な保護性の高い皮膜の形成が達成できていなかった可能性もあるかもしれない。

#### 4.6 結言

ボイラ水の pH 低下により、ボイラ蒸発管の水素侵食が発生した事例について、蒸発管内面の損傷位置と熱流体力学的状態との相関関係を調査・検討し、以下の知見を得た。これらの知見は、ボイラ水質の悪化により水素侵食の発生が懸念される場合の、対応方針の決定に有用である。

- ・本研究において、垂直上昇管内面の水素侵食による損傷は、サブクール沸騰から飽和沸騰に遷移する領域に位置していた。熱流体力学的解析の結果、この領域は、完全な飽和沸騰領域に比べて、流れが穏やかで、伝熱面への化学種の濃縮が進行しやすい環境となっている可能性が示唆された。加えて、このような環境では、伝熱面が多孔性の堆積物で被覆され、wick-boiling による濃縮が進行しやすく、水質悪化時に表面が侵食されやすい可能性がある。

- ・上記の知見に基づくと、もしボイラ水質の悪化後の損傷調査で、バーナレベルおよびより下方の炉壁に、蒸発管内面の腐食痕（例えば堆積物膜の剥離、厚いスケールの生成）が確認された場合は、本研究と類似の事象である可能性がある。この場合、損傷位置より上方に進むほど、核沸騰による表面の物質拡散の増進効果により伝熱面の濃縮が緩和されるとともに、熱流束が小さくなる傾向があるため、水素侵食発生のリスクはより小さくなる。

- ・ボイラ火炉に面した曲管には、一定量以上の熱流束が存在し、かつ内部流体の偏りによって特に濃縮しやすいポイントが形成される可能性があるため、ボイラ内で特に水素侵食が進展しやすい位置として注目しておくべきである。

- ・伝熱面の濃縮環境の形成のためには、一定量以上の熱流束が必要である。熱流束はまた、腐食が進展し伝熱面にマグネタイトスケールが形成された後の、高温水素損傷（HTHA）の速やかな進展に寄与していると考えられる。

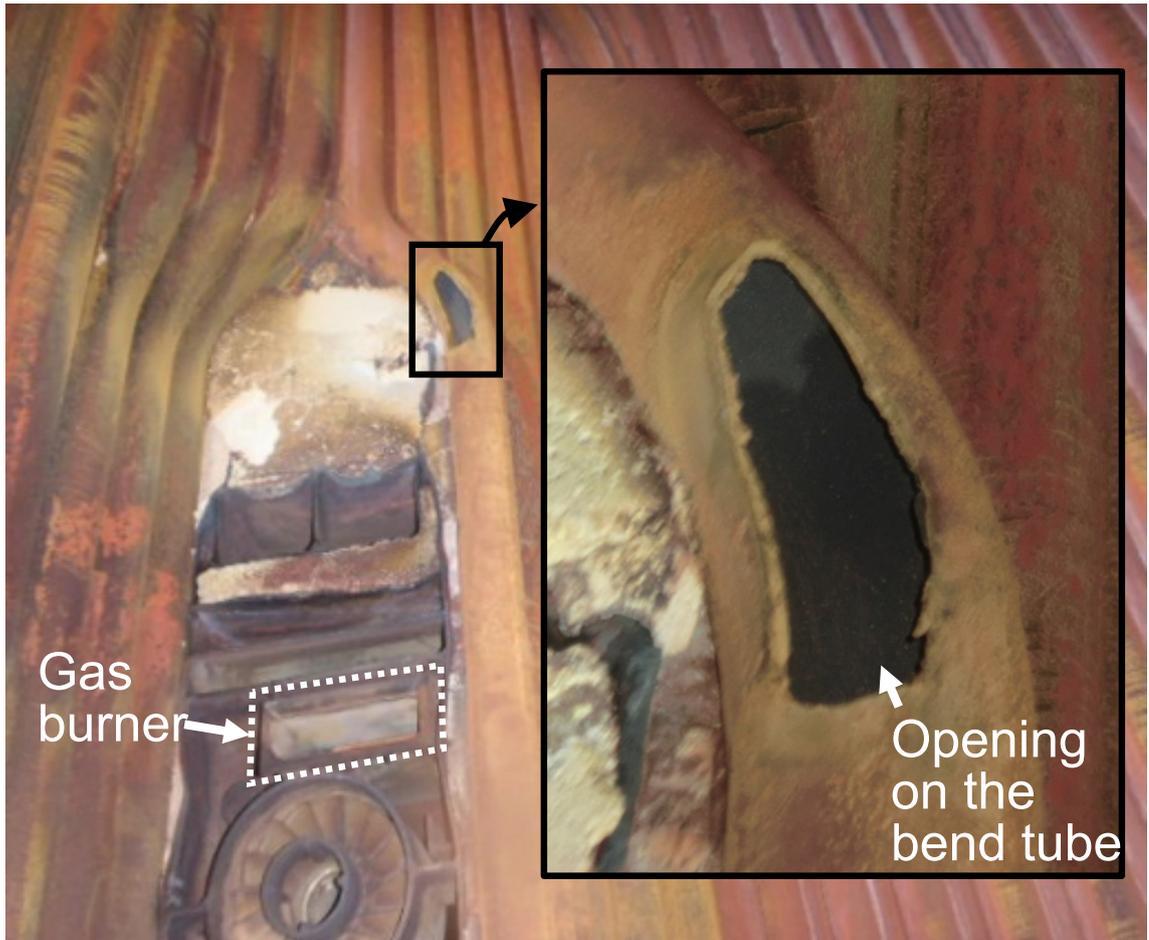


図4-1 開口部写真（バーナ近傍蒸発管）

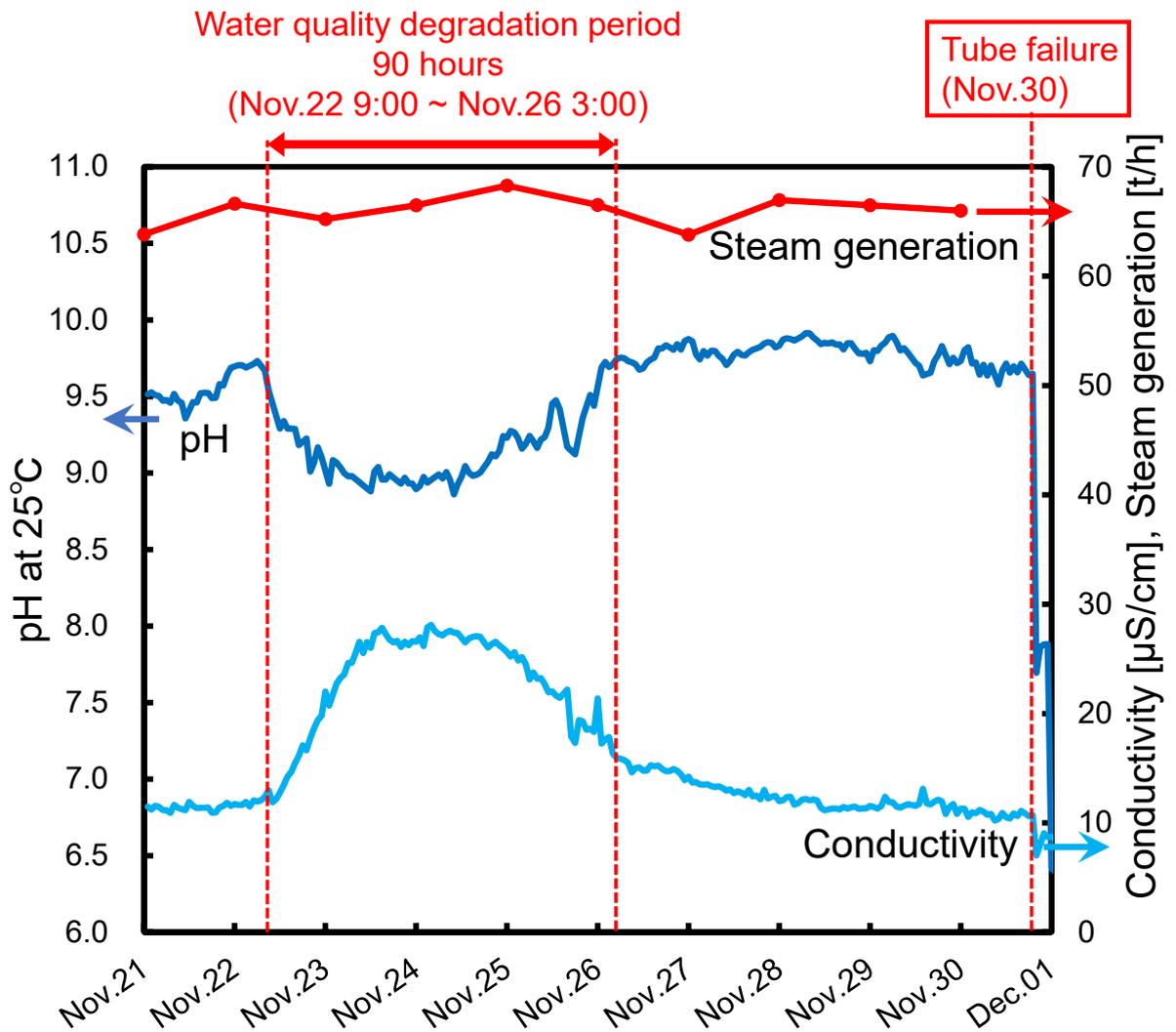


図4-2 漏洩発生前のボイラ水の水質データ

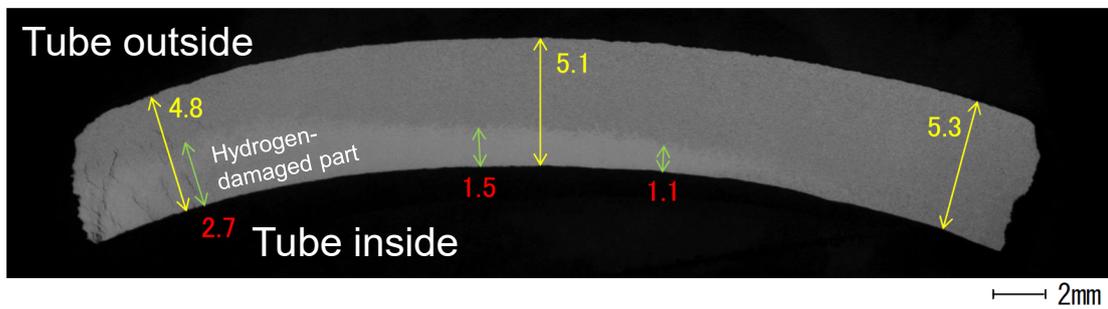


図4-3 飛散した破片の外観写真および断面観察結果

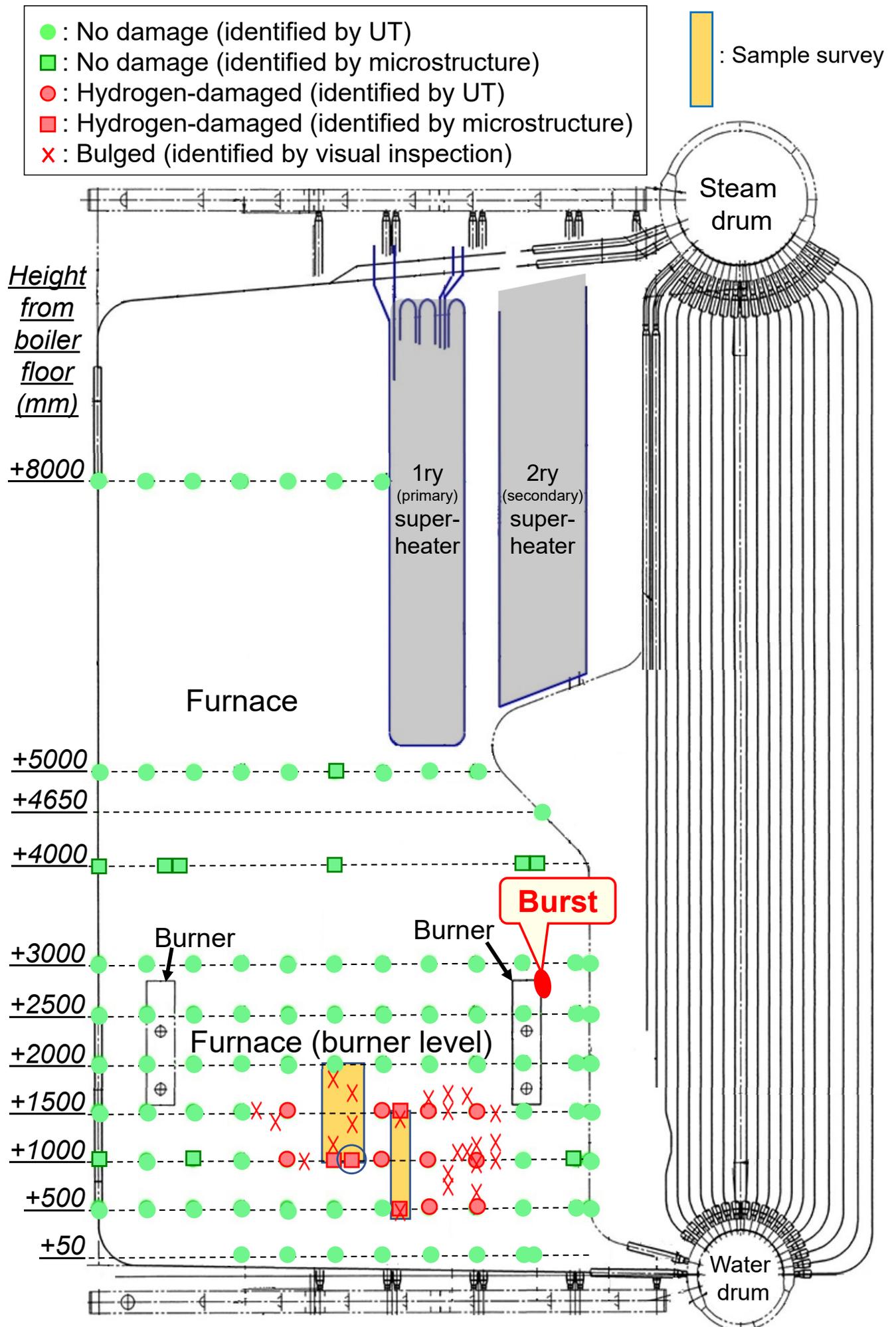


図4-4 ボイラ蒸発管の損傷調査結果（左側壁）

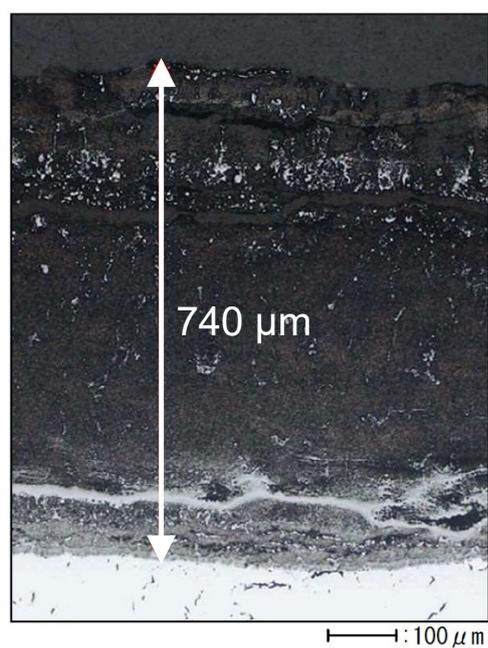
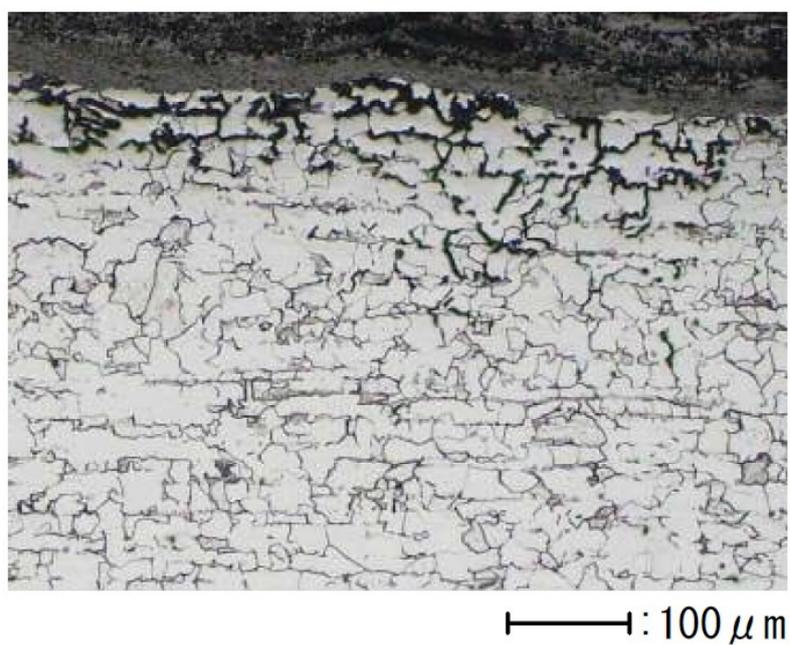


図4-5 損傷位置（図4-4中○印）の抜管サンプルの内面観察結果  
（上：金属組織観察 下：内面スケール観察）

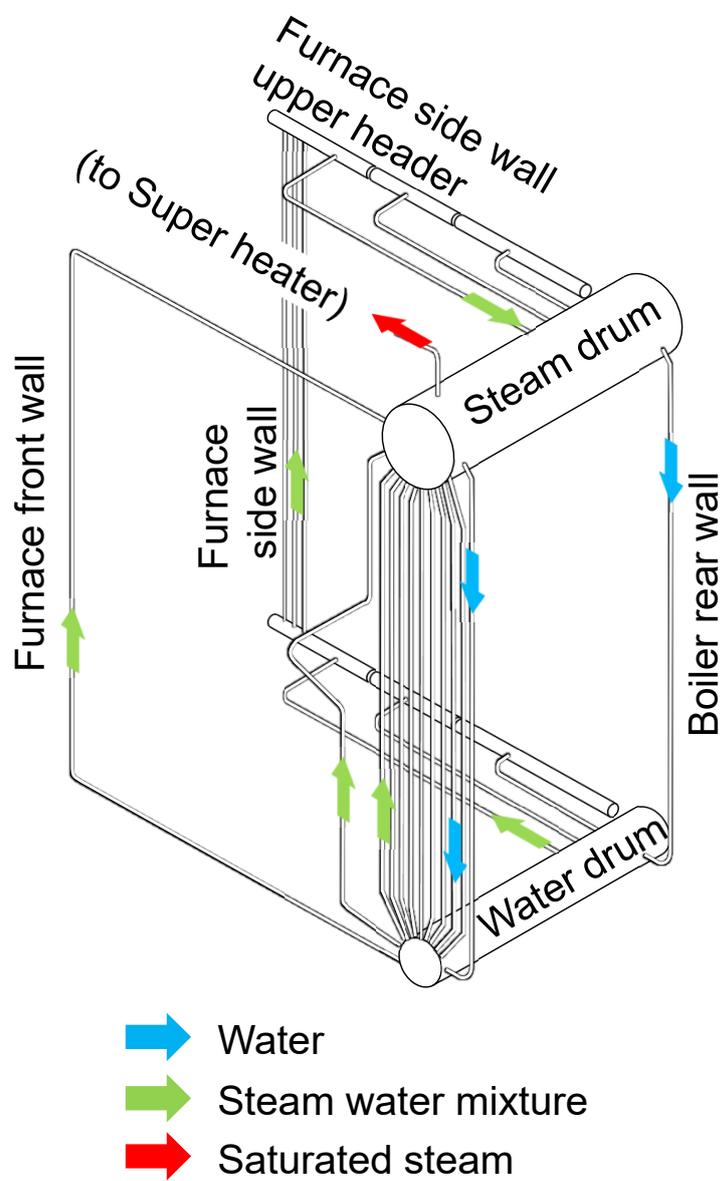


図4-6 対象ボイラの循環経路の模式図

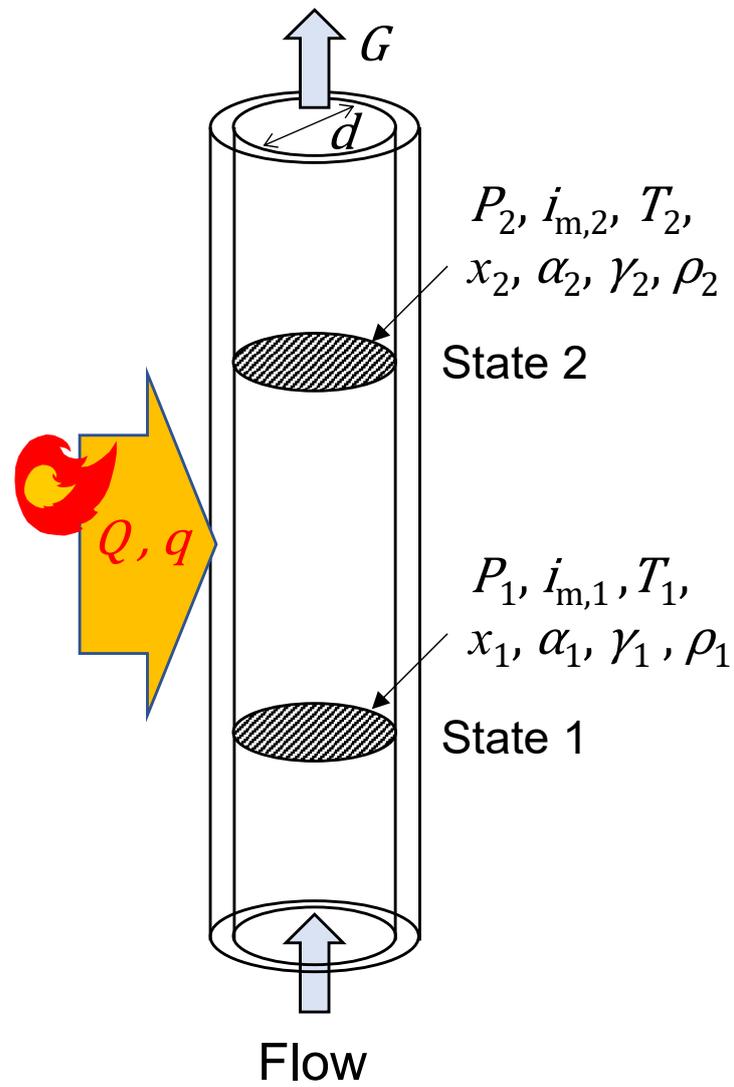


図4-7 ボイラ蒸発管の伝熱・流動モデル

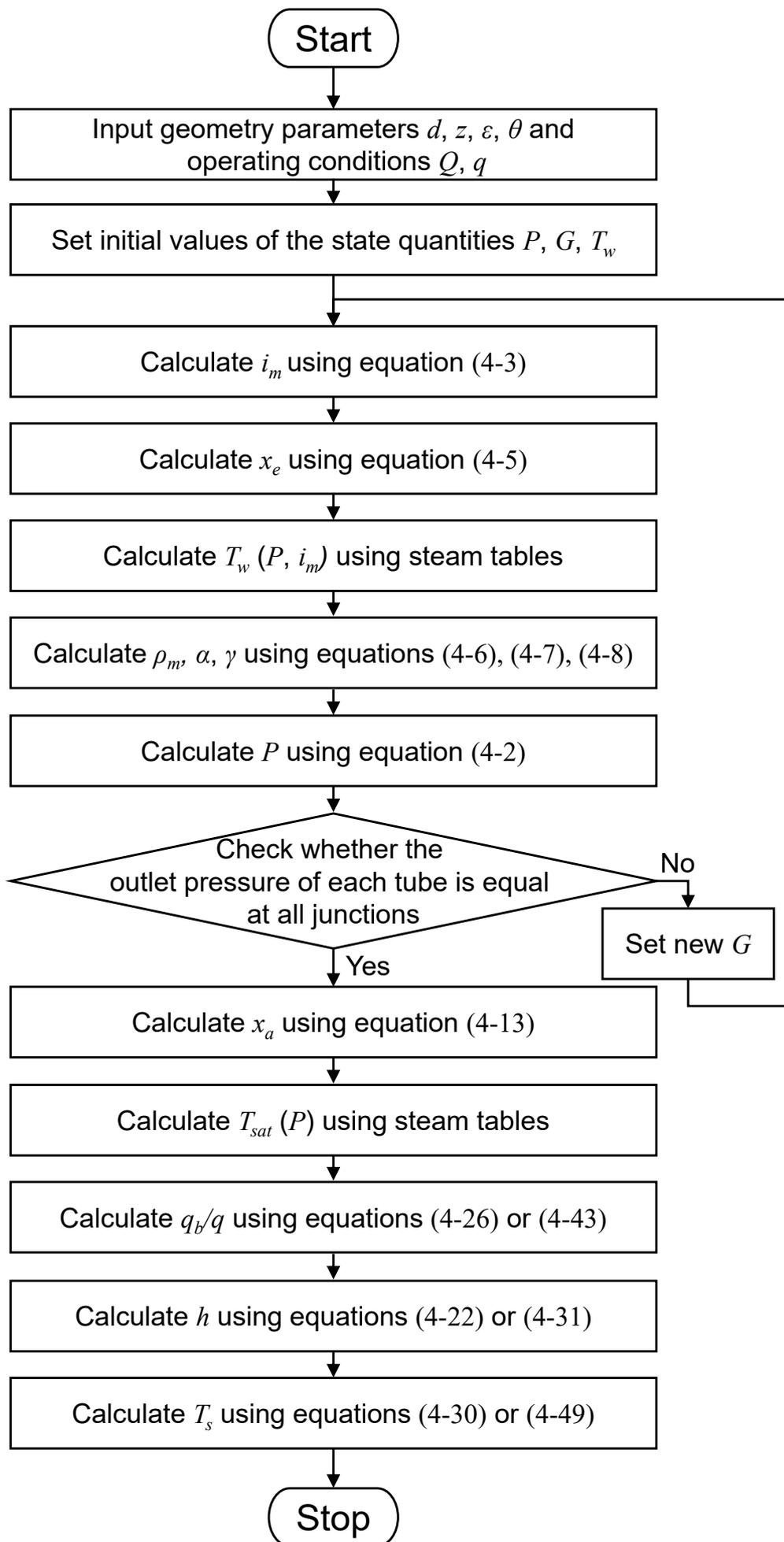


図4-8 一連の計算のフローダイアグラム

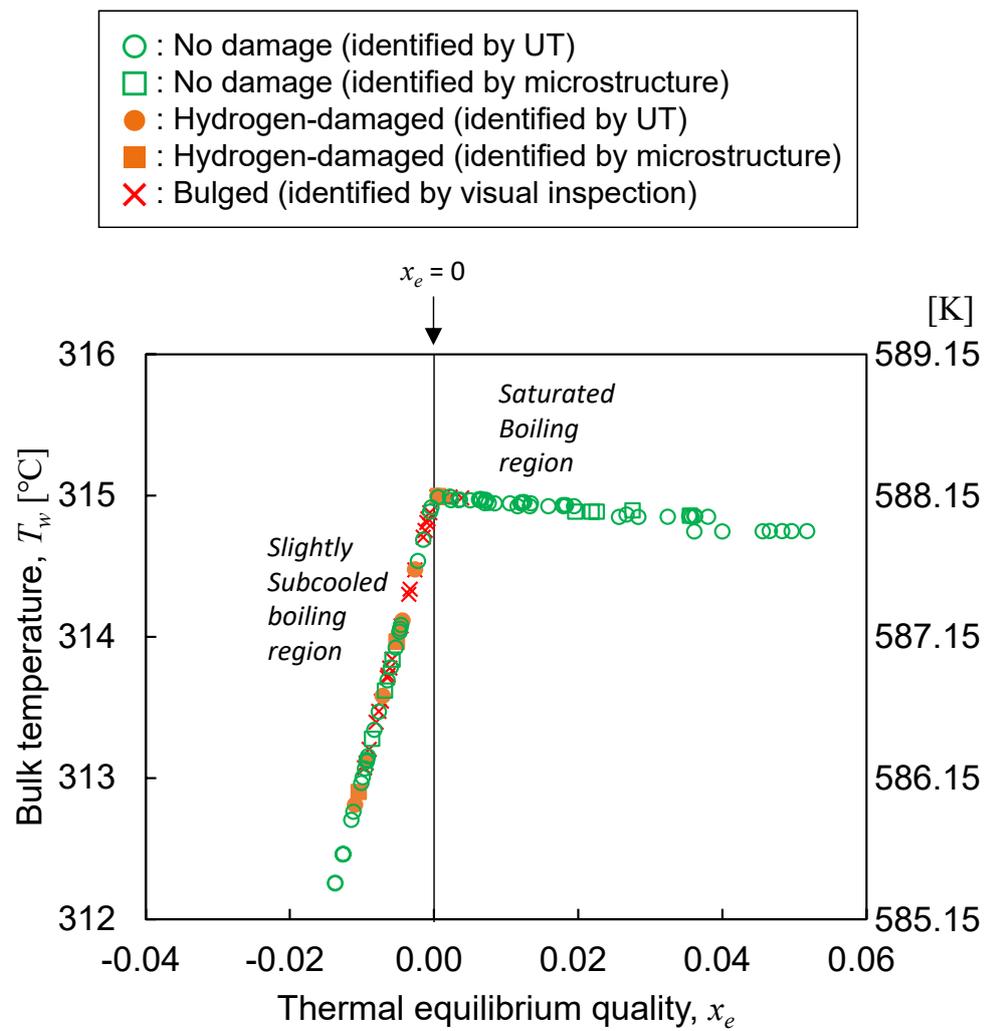


図4-9 バルク水温度  $T_w$  と熱平衡クオリティ  $x_e$  の関係

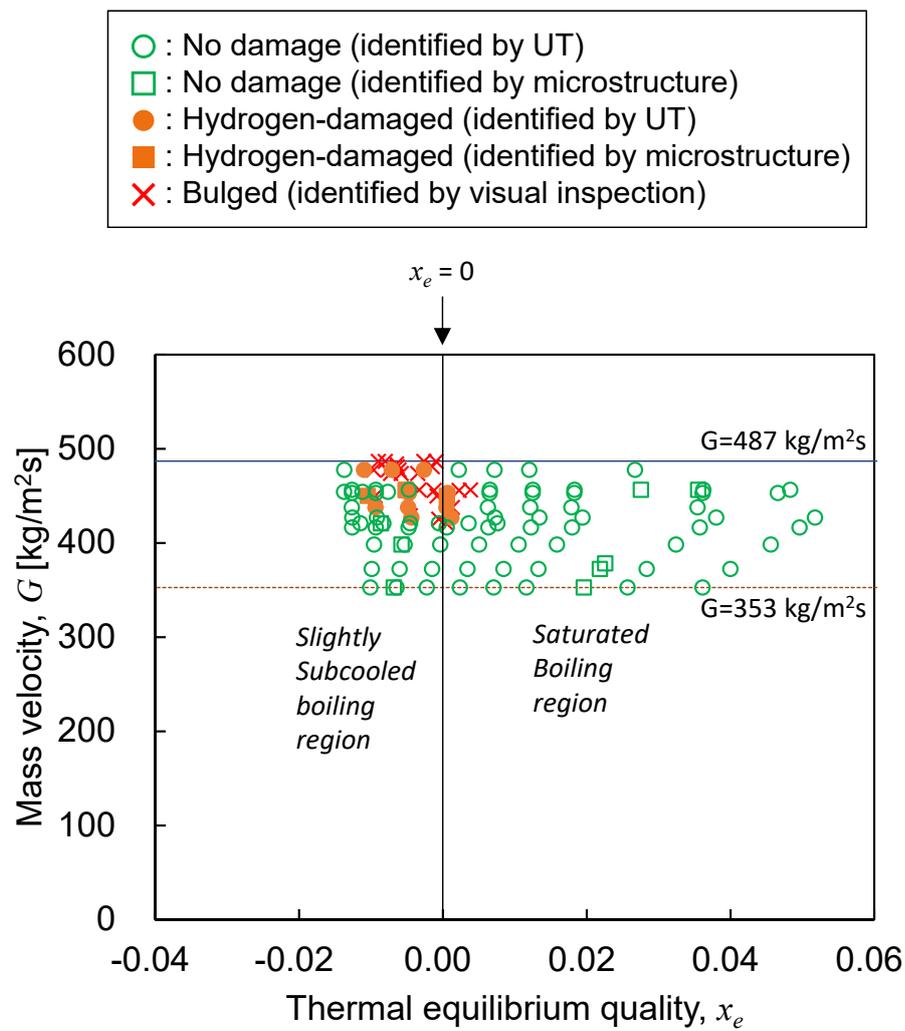


図4-10 質量流量  $G$  と熱平衡クオリティ  $x_e$  の関係

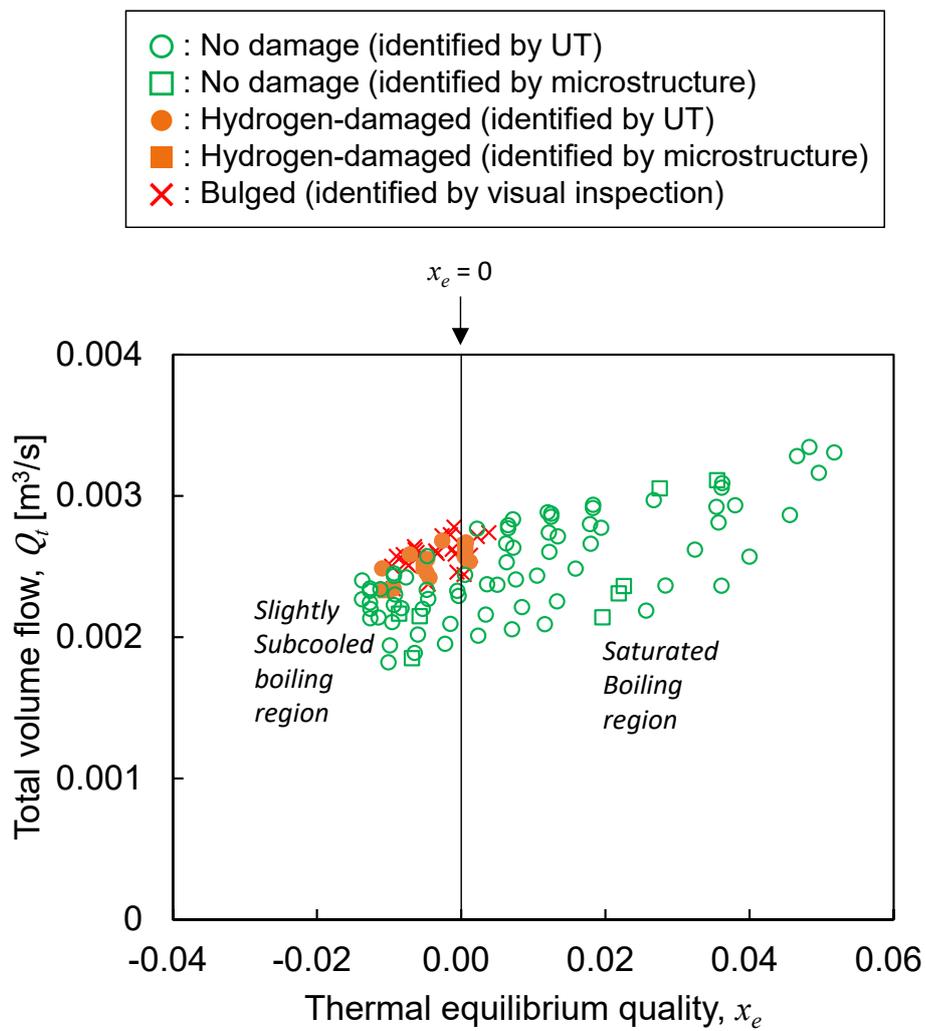


図4-11 全体積流量  $Q_t$  と熱平衡クオリティ  $x_e$  の関係

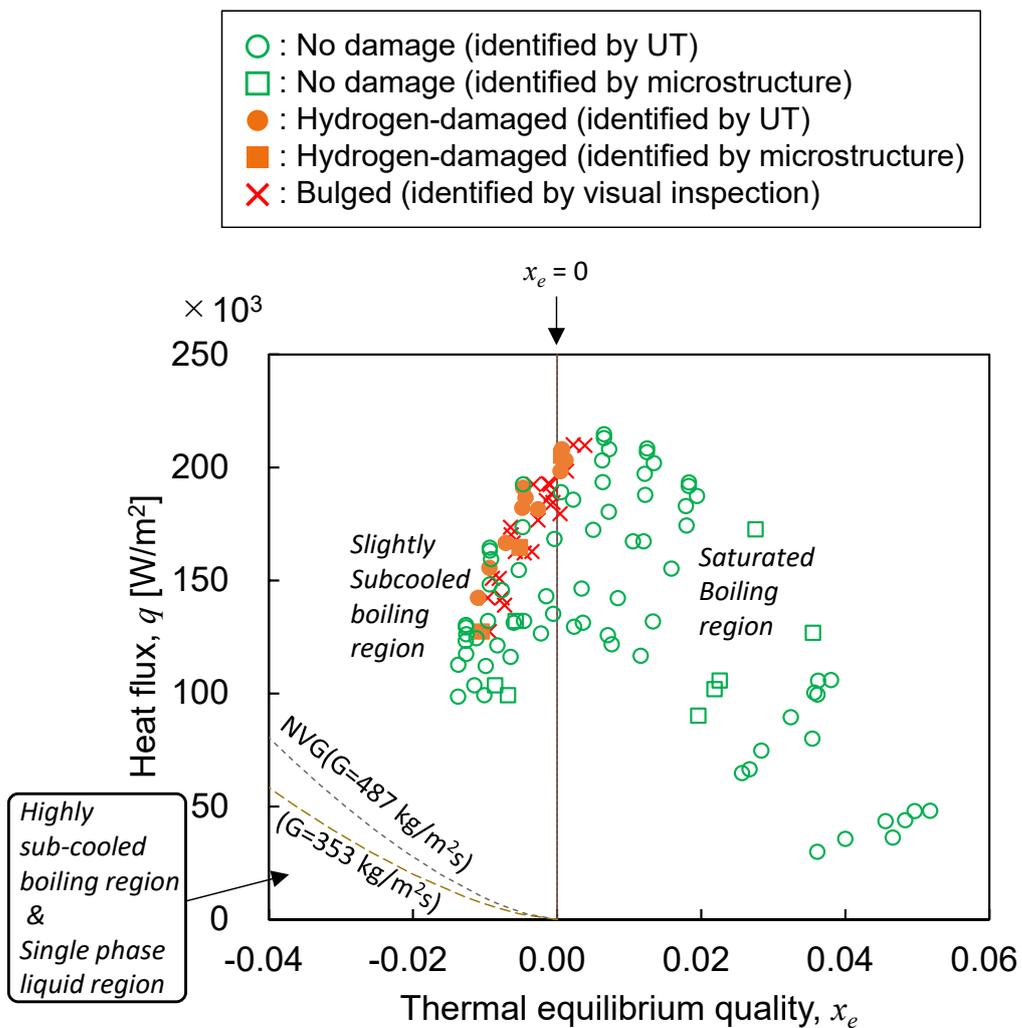


図4-12 熱流束  $q$  と熱平衡クオリティ  $x_e$  の関係

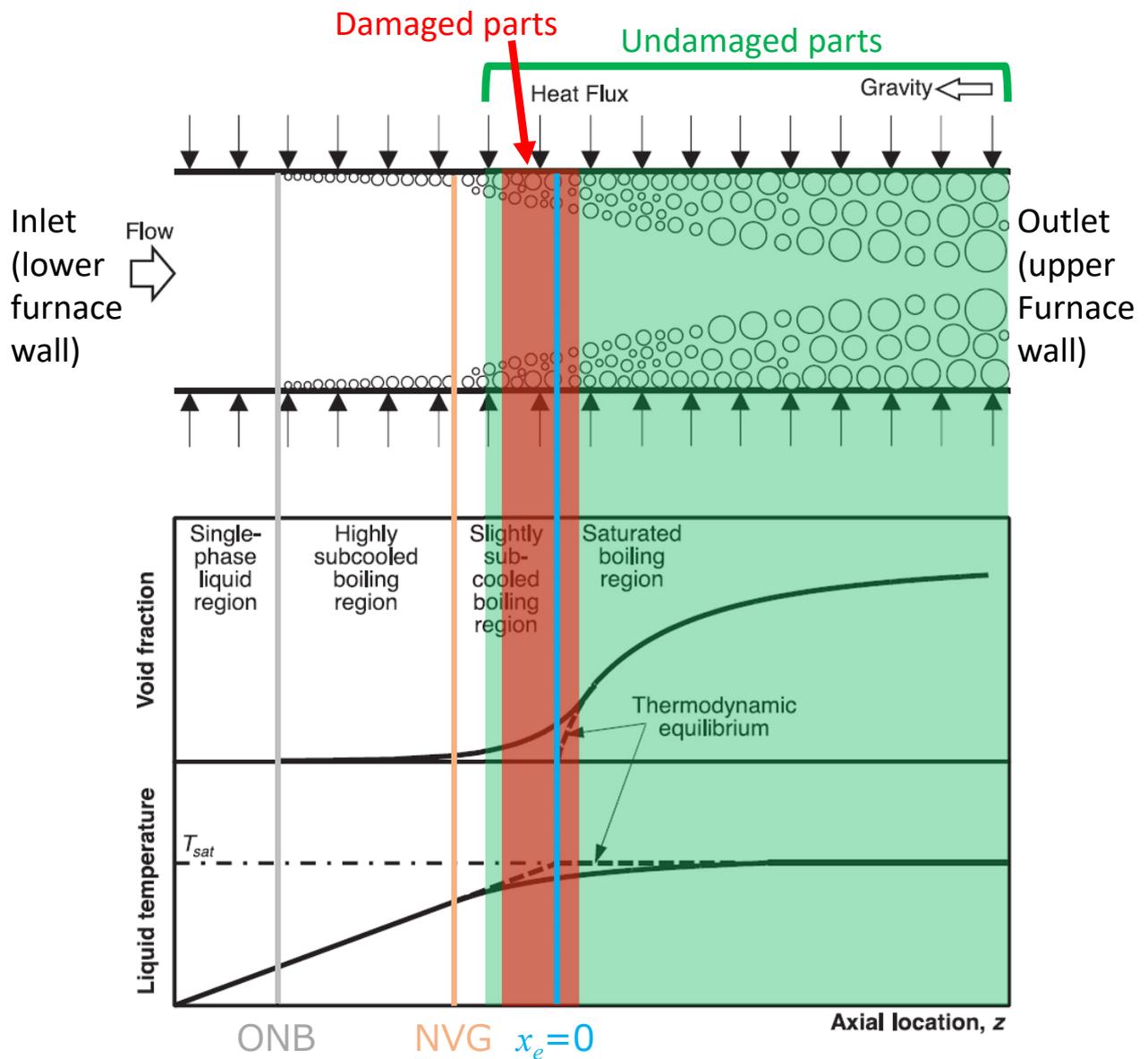


図4-13 蒸発管内の沸騰状態（液体温度・ボイド率）と健全部・損傷部の関係のイメージ図  
 （参考文献[62]より転載した図に筆者が追記して作成）

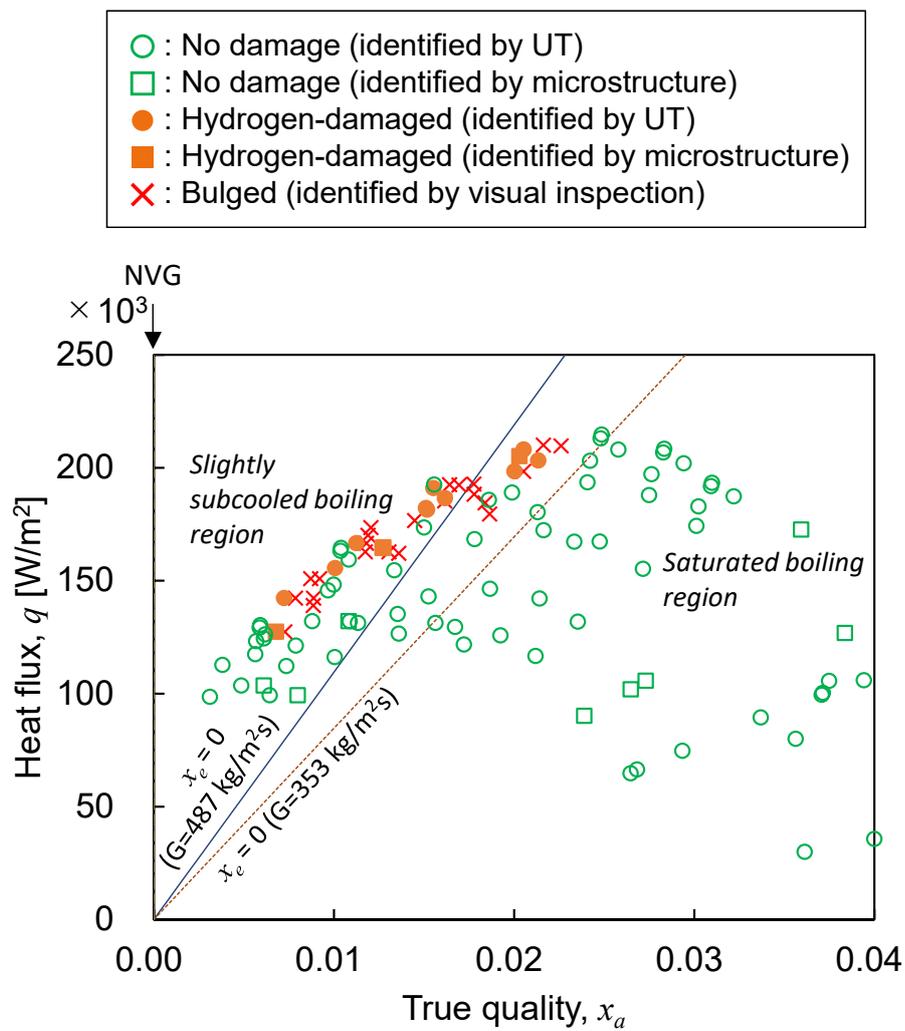


図4-14 熱流束  $q$  と実クオリティ  $x_a$  の関係

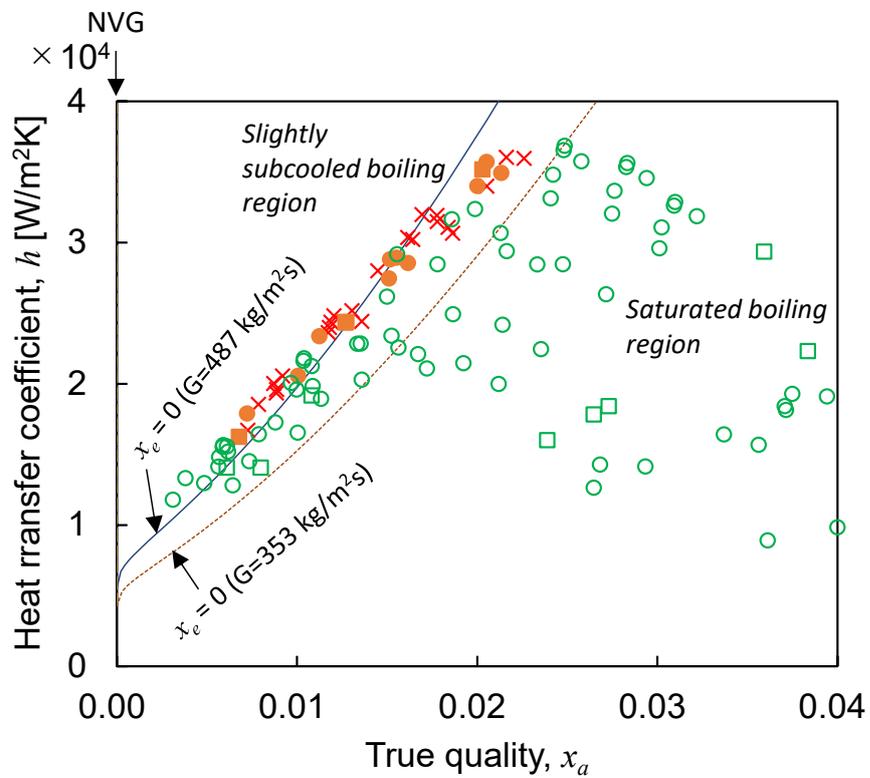
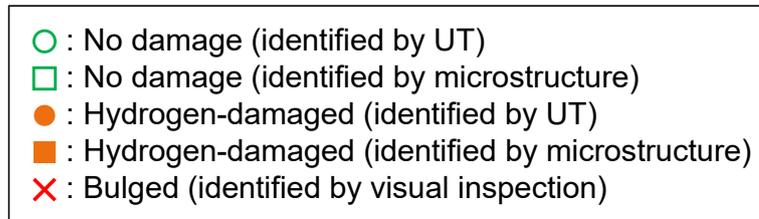


図4-15 熱伝達率  $h$  と実クオリティ  $x_a$  の関係

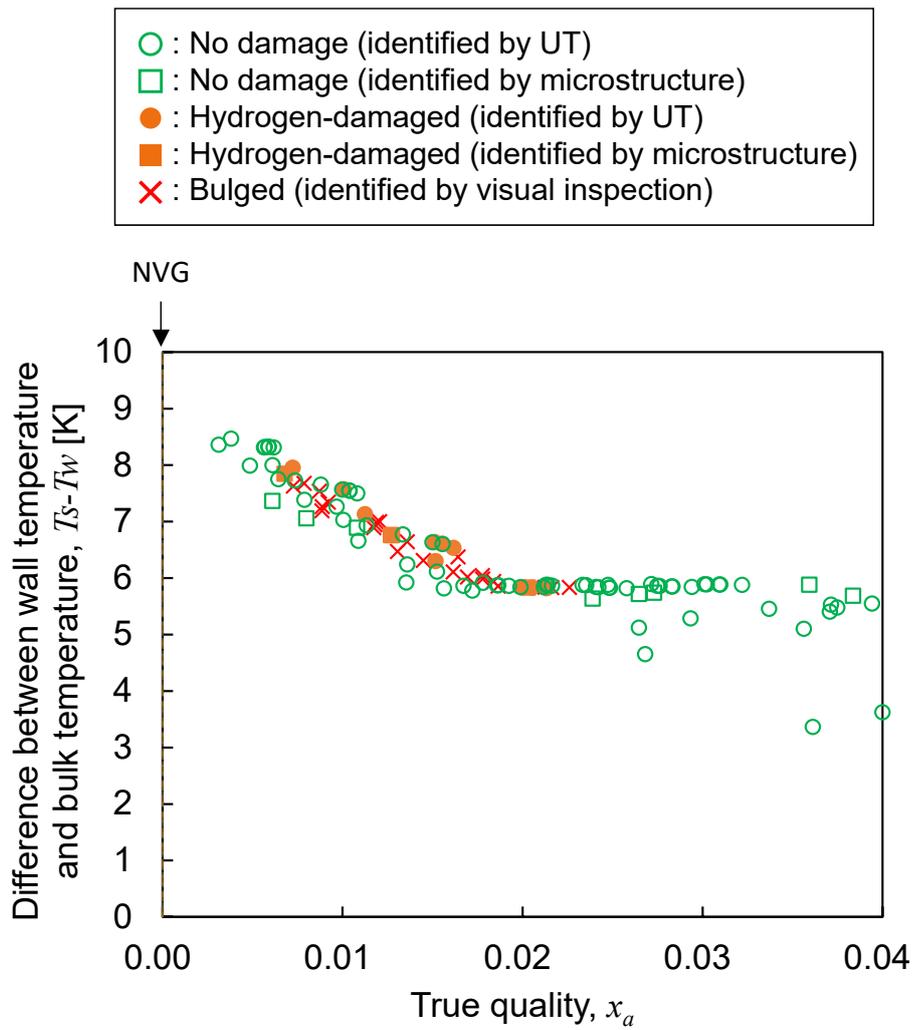


図4-16 壁面温度とバルク水温度の差  $T_s - T_w$  と実クオリティ  $x_a$  の関係

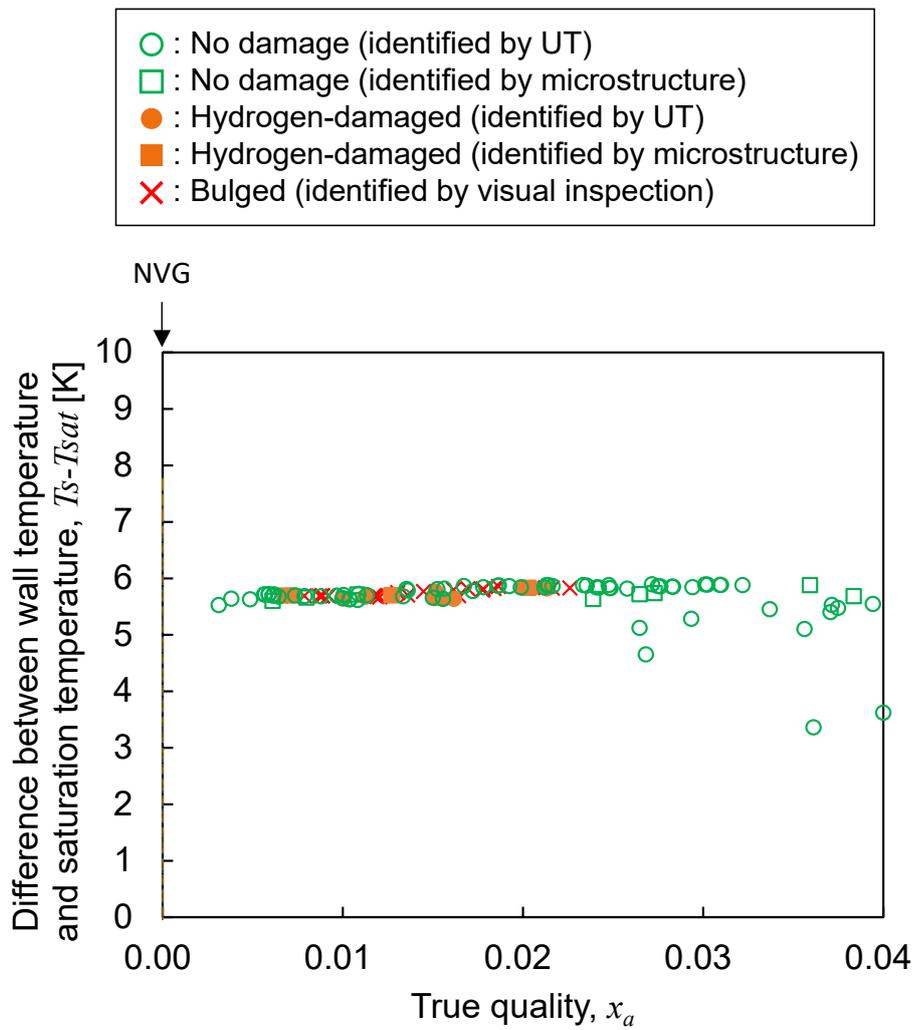


図4-17 壁面過熱度  $T_s - T_{sat}$  と実クオリティ  $x_a$  の関係

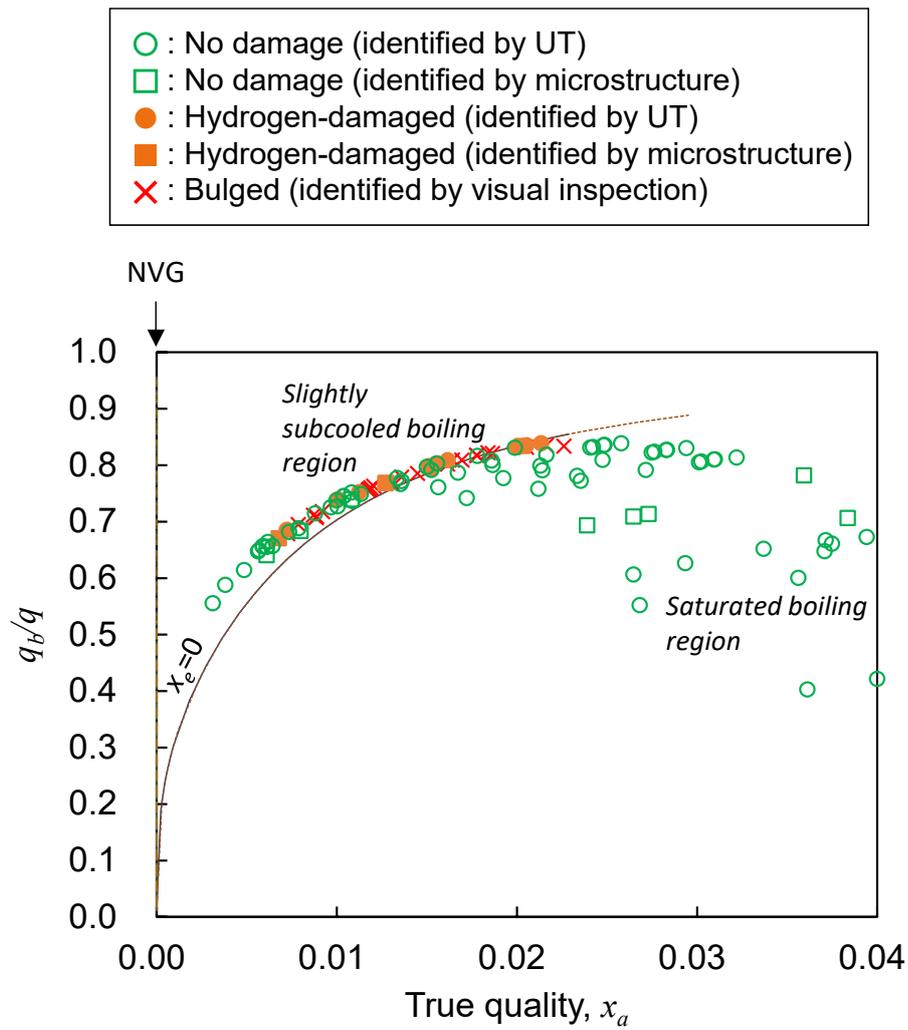


図4-18  $q_b/q$ と実クオリティ  $x_a$ の関係

表 4-1 蒸発管の化学成分および機械的強度の規格値

C	Elements [wt. %]				Tensile strength	Yield strength	Elongation
	Si	Mn	P	S	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]
Max. 0.32	0.10 ~ 0.35	0.30 ~ 0.80	Max. 0.035	Max. 0.035	Min. 410	Min. 255	Min. 25

Tube specification: STB410, 76.2 mm diameter, 5.2 mm thickness

表 4-2 生成した厚い皮膜の蛍光 X 線分析結果

Elements [wt. %]							
Fe	Mn	Cl	Si	Cr	Ni	P	Cu
98.1	1.4	0.3	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表 4-3 ボイラ運転パラメータの境界条件

Parameter	Value
Drum pressure [MPa abs.]	10.4
Feedwater flow rate at economizer outlet [kg/h]	68000
Feedwater temperature at economizer outlet [°C]	190

表 4-4 ボイラ循環計算の計算式

Formulae	Remarks
$\frac{\partial G}{\partial z} + \frac{\partial \rho_m}{\partial t} = 0$	(4-1) Meyer [58] (1960) Mass conservation equation $\partial \rho_m / \partial t = 0$ for steady flow
$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ G^2 \left\{ \frac{(1-x)^2}{(1-\alpha)\rho_f} + \frac{x^2}{\alpha\rho_g} \right\} \right] = -\frac{\partial P}{\partial z} - F_w - \rho_m g \sin\theta$	(4-2) Meyer [58] (1960) Momentum conservation equation $\partial G / \partial t = 0$ for steady flow
$\left[ \{\rho_f x + \rho_g(1-x)\} \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right] \frac{\partial i_m}{\partial t} + G \frac{\partial i_m}{\partial z} = Q$	(4-3) Meyer [58] (1960) Energy conservation equation $\partial i_m / \partial t = 0$ for steady flow
$x = x_e$	(4-4) In case of boiler circulation
$x_e = \frac{i_m - i_f}{H_{fg}}$	(4-5) Definition formula of thermal equilibrium quality
$\rho_m = \alpha\rho_g + (1-\alpha)\rho_f$	(4-6) Meyer [58] (1960)
$\alpha = \frac{x}{x + (1-x)/\gamma}$	(4-7) Thom [59] (1964)
$\frac{1}{\gamma} = 0.93 \left( \frac{\rho_f}{\rho_g} \right)^{-0.89} + 0.07 \left( \frac{\rho_f}{\rho_g} \right)^{-0.439}$	(4-8) Winterton [60] (1981)
$F_w = \frac{\lambda G^2}{2\rho d}$	(4-9) Darcy-Weisbach Equation for $x \leq 0$ (liquid single phase)
$F_w = \frac{\lambda_f G^2}{2\rho_f d} \cdot r_3$	(4-10) Thom [59] (1964) for $x > 0$ (two-phase flow, for vertically upward and horizontal flow)
$\lambda = -2 \log \left( \frac{\varepsilon}{3.71d} + \frac{2.51}{Re\sqrt{\lambda}} \right)$	(4-11) Colebrook [61] (1939)
$Re = \frac{ud}{\nu} = \frac{Gd}{\mu}$	(4-12) Definition formula of Reynolds number

表 4-5 真のクオリティ  $x_a$  の計算式

Formulae	Remarks
$x_a = C_2 \frac{x_d - x_e}{x_d} \exp\left(-C_1 \frac{x_d}{x_d - x_e}\right)$	(4-13) Sekoguchi et al. [63] (1980)
$x_d = -13.5Bo^{0.65}$	(4-14) Sekoguchi et al. [63] (1980)
$C_1 = -\frac{x_d}{x_{a0}} \exp(-1)$	(4-15) Sekoguchi et al. [63] (1980)
$C_2 = x_{a0} \exp(C_1)$	(4-16) Sekoguchi et al. [63] (1980)
$x_{a0} = 4.4Re^{0.2} Pr^{2/3} Bo$	(4-17) Sekoguchi et al. [63] (1980)
$Bo = \frac{q}{GH_{fg}}$	(4-18) Sekoguchi et al. [63] (1980)
$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{c_p \mu}{k}$	(4-19) Definition formula of Prandtl number
$Q_t = \frac{\pi d^2 G}{4} \left\{ \frac{(1-x_a)}{\rho_L} + \frac{x_a}{\rho_G} \right\}$	(4-20) Total volume flow

表 4-6 沸騰伝熱面の熱流体力学パラメータの推算式

Formulae	Remarks
Subcooled boiling region ( $x_e < 0$ )	
$q = q_c + q_b$	(4-21) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$h = h_L \left( \frac{1 - x_a}{1 - \alpha} \right)^{0.8} \left( 1 - \frac{q_b}{q} \right)^{-1}$	(4-22) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$Nu = \frac{h_L d}{k_L} = 0.023 \left( \frac{Gd}{\mu_L} \right)^{0.8} Pr_L^{1/3}$	(4-23) Colburn [65] (1933)
$\alpha = \left[ 1 + \varphi \frac{\rho_g}{\rho_f} \left( \frac{1}{x_a} - 1 \right) + (1 - \varphi) \frac{\rho_g}{\rho_f} \left( \frac{1}{x_a} - 1 \right) \times \left\{ \frac{\rho_f / \rho_g + \varphi(1/x_a - 1)}{1 + \varphi(1/x_a - 1)} \right\}^{1/2} \right]^{-1}$	(4-24) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\varphi = 0.4$	(4-25) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\frac{q_b}{q} = \frac{\xi}{1 + \xi}$	(4-26) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\xi = 60\zeta_a^{*1.6} + 2.6\zeta_a^{*0.4}$	(4-27) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\zeta_a^* = \left( 1 + \frac{x_e}{Bo^*} \right)^4 Bo^* Pr_L^{-1}$	(4-28) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$Bo^* = Bo \left( \frac{Pr_L^{2/3}}{0.023\mu_L^{0.2}} \right) \left( \frac{1 - x_a}{1 - \alpha} \right)^{-0.8}$	(4-29) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$h = q / (T_s - T_w)$	(4-30) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
Saturated boiling region ( $x_e \geq 0$ )	
$h = h_L \left( \frac{1 - x_a}{1 - \alpha'} \right)^{0.8} \left( 1 - \frac{q_b}{q} \right)^{-1}$	(4-31) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$Nu = \frac{h_L d}{k_L} = 0.023 \left( \frac{Gd}{\mu_L} \right)^{0.8} Pr_L^{1/3}$	(4-32) Same as (4-23)
$\alpha' = \left[ 1 + \varphi' \frac{\rho_g}{\rho_f} \left( \frac{1}{x_a} - 1 \right) + (1 - \varphi') \frac{\rho_g}{\rho_f} \left( \frac{1}{x_a} - 1 \right) \times \left\{ \frac{\rho_f / \rho_g + \varphi'(1/x_a - 1)}{1 + \varphi'(1/x_a - 1)} \right\}^{1/2} \right]^{-1}$	(4-33) Sekoguchi et. al. [64] (1982)

表 4-6 沸騰伝熱面の熱流体力学パラメータの推算式(続き)

Formulae	Remarks
$\varphi'^* = (\varphi' - 0.4)/0.6$	(4-34) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\varphi'^* = (\alpha^{*2}/2 + \alpha^* + 1)e^{-\alpha^*}$	(4-35) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\alpha^* = \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha - \alpha_0} - \frac{1 - \alpha_{crit}}{\alpha_{crit} - \alpha_0} \right) / K$	(4-36) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$K = 3 \times 10^{-6} Re = 3 \times 10^{-6} Gd / \mu_f$	(4-37) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\alpha = \left[ 1 + \varphi \frac{\rho_g}{\rho_f} \left( \frac{1}{x_a} - 1 \right) + (1 - \varphi) \frac{\rho_g}{\rho_f} \left( \frac{1}{x_a} - 1 \right) \times \left\{ \frac{\rho_f / \rho_g + \varphi(1/x_a - 1)}{1 + \varphi(1/x_a - 1)} \right\}^{1/2} \right]^{-1}$	(4-38) Sekoguchi et. al. [64] (1982) Same as (4-24)
$\varphi = 0.4$	(4-39) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\alpha_0 = \alpha _{x_e=0}$	(4-40) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\alpha_{crit} = \alpha _{x_e=x_{crit}}$	(4-41) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$x_{crit} = A q^{-1/8} G^{-1/3} (d \times 10^3)^{-0.07} e^{BP}$	(4-42) Kon'kov [66] (1966)
$\frac{q_b}{q} = 1 - (\zeta^*/\zeta_{bs}^*)^n$ , for $\zeta_0^* \leq \zeta^* \leq \zeta_{bs}^*$	(4-43) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\frac{q_b}{q} = 0$ , for $\zeta^* > \zeta_{bs}^*$	
$\zeta^* = Bo^* Pr_L^{-1}$	(4-44) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$n = \ln(1 - q_{b0}/q) / \ln(\zeta_0^*/\zeta_{bs}^*)$	(4-45) Sekoguchi et. al. [64] (1982) $\zeta_{bs}^*$ is the value of $\zeta^*$ at $(1 - q_b/q) = 1$
$n/(\zeta_{bs}^*)^{0.4} = -4.2$	(4-46) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$\zeta_0^* = Bo^* _{x_e=0} Pr_f^{-1}$	(4-47) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$1 - q_{b0}/q = (1 + 60\zeta_0^{*1.6} + 2.6\zeta_0^{*0.4})^{-1}$	(4-48) Sekoguchi et. al. [64] (1982)
$h = q/(T_s - T_w)$	(4-49) Same as (4-30)

表 4-7 各計算式の入力／出力の一覧

Formulae	Input (calculated by)	Output (plugged into)
(4-1)	$G, z$	—
(4-2)	$F_w(4-9, 4-10), G, g, x(4-4), z, \alpha(4-6), \theta, \rho_f, \rho_g, \rho_m(4-6)$	$P(4-22)$
(4-3)	$G, Q, z$	$i_m(4-5)$
(4-4)	$x_e(4-5)$	$x(4-2, 4-7)$
(4-5)	$H_{fg}, i_f, i_m(4-3)$	$x_e(4-4, 4-13, 4-28)$
(4-6)	$\rho_f, \rho_g, \alpha(4-7)$	$\rho_m(4-2)$
(4-7)	$x(4-4), \gamma(4-8)$	$\alpha(4-2, 4-6)$
(4-8)	$\rho_f, \rho_g$	$\gamma(4-7)$
(4-9)	$d, G, \lambda(4-11), \rho$	$F_w(4-2)$
(4-10)	$d, G, \lambda_f(4-11), \rho_f, r_3$	$F_w(4-2)$
(4-11)	$d, Re(4-12), \varepsilon$	$\lambda(4-9, 4-10)$
(4-12)	$d, G, \mu$	$Re(4-11, 4-17)$
(4-13)	$C_1(4-15), C_2(4-16), x_d(4-14), x_e(4-5)$	$x_a(4-20, 4-22, 4-24, 4-29, 4-31, 4-33, 4-38)$
(4-14)	$Bo(4-18)$	$x_d(4-13, 4-15)$
(4-15)	$x_{a0}(4-17), x_d(4-14)$	$C_1(4-13, 4-16)$
(4-16)	$C_1(4-15), x_{a0}(4-17)$	$C_2(4-13)$
(4-17)	$Bo(4-18), Pr(4-19), Re(4-12)$	$x_{a0}(4-15, 4-16)$
(4-18)	$q, G, H_{fg}$	$Bo(4-14, 4-17, 4-29)$

表 4-7 各計算式の入力／出力の一覧(続き)

Formulae	Input (calculated by)	Output (plugged into)
(4-19)	$c_p, k, \mu$	$Pr(4-17, 4-23, 4-28, 4-29, 4-32, 4-44, 4-47)$
(4-20)	$d, G, x_a(4-13), \rho_L, \rho_G$	$Q_t$
(4-21)	$q, q_b(4-26, 4-43)$	$q_c$
(4-22)	$h_L(4-23), \frac{q_b}{q}(4-26), x_a(4-13), \alpha(4-24)$	$h(4-30)$
(4-23)	$d, G, k_L, Pr_L(4-19), \mu_L$	$h_L(4-22)$
(4-24)	$x_a(4-13), \rho_f, \rho_g, \varphi(4-25)$	$\alpha(4-22, 4-29)$
(4-25)	—	$\varphi(4-24)$
(4-26)	$q, \xi(4-27)$	$q_b(4-21), \frac{q_b}{q}(4-22)$
(4-27)	$\zeta_a^*(4-28)$	$\xi(4-26)$
(4-28)	$Bo^*(4-29), Pr_L(4-19), x_e(4-5)$	$\zeta_a^*(4-27)$
(4-29)	$Bo(4-18), Pr_L(4-19), x_a(4-13), \alpha(4-24), \mu_L$	$Bo^*(4-28, 4-44, 4-47)$
(4-30)	$h(4-22), q, T_W$	$T_s$
(4-31)	$h_L(4-32), \frac{q_b}{q}(4-43), x_a(4-13), \alpha'(4-33)$	$h(4-49)$
(4-32)	$d, G, k_L, Pr_L(4-19), \mu_L$	$h_L(4-31)$
(4-33)	$x_a(4-13), \rho_f, \rho_g, \varphi'(4-34)$	$\alpha'(4-31)$
(4-34)	$\varphi'^*(4-35)$	$\varphi'(4-33)$
(4-35)	$\alpha^*(4-36)$	$\varphi'^*(4-34)$
(4-36)	$K(4-37), \alpha(4-38), \alpha_0(4-40), \alpha_{crit}(4-41)$	$\alpha^*(4-35)$

表 4-7 各計算式の入力／出力の一覧(続き)

Formulae	Input (calculated by)	Output (plugged into)
(4-37)	$d, G, \mu_f$	$K(4-36)$
(4-38)	$x_a(4-13), \rho_f, \rho_g, \varphi(4-38)$	$\alpha(4-36, 4-40, 4-41)$
(4-39)	—	$\varphi(4-38)$
(4-40)	$\alpha(4-38)$	$\alpha_0(4-36)$
(4-41)	$\alpha(4-38), x_{crit}(4-42)$	$\alpha_{crit}(4-36)$
(4-42)	$A, B, d, G, P(4-2) q$	$x_{crit}(4-41)$
(4-43)	$n(4-45), q, \zeta^*(4-44), \zeta_0^*(4-47), \zeta_{bs}^*(4-46)$	$q_b(4-21), \frac{q_b}{q}(4-31)$
(4-44)	$Bo^*(4-29), Pr_L(4-19)$	$\zeta^*(4-43)$
(4-45)	$\frac{q_{bo}}{q}(4-48), \zeta_0^*(4-47), \zeta_{bs}^*(4-46)$	$n(4-43, 4-46)$
(4-46)	$n(4-45)$	$\zeta_{bs}^*(4-43, 4-45)$
(4-47)	$Bo^*(4-29), Pr_f(4-19)$	$\zeta_0^*(4-43, 4-45, 4-48)$
(4-48)	$\zeta_0^*(4-47)$	$\frac{q_{bo}}{q}(4-45)$
(4-49)	$h(4-31), q, T_W$	$T_s$

## Nomenclature

$A$	Kon'kov <sup>[66]</sup> により定義されたパラメータ
$a$	thermal diffusivity, $\text{m}^2/\text{s}$
$B$	Kon'kov <sup>[66]</sup> により定義されたパラメータ
$Bo$	boiling number
$Bo^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$C_1, C_2$	表 4-5 で定義されたパラメータ
$c_p$	specific heat, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
$d$	tube inner diameter, $\text{m}$
$F_w$	friction loss, $\text{Pa}/\text{m}$
$G$	mass flux, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$
$g$	gravitational acceleration, $\text{m}/\text{s}^2$
$H$	height, $\text{m}$
$H_{fg}$	latent heat of vaporization, $\text{J}/\text{kg}$
$Ho$	heat transfer coefficient at $x_e = 0$ , $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
$h$	heat transfer coefficient, $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
$i$	specific enthalpy, $\text{J}/\text{kg}$
$K$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$k$	thermal conductivity, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
$Nu$	Nusselt number
$n$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$P$	pressure, $\text{Pa}$
$Pr$	Prandtl number
$Q$	heat absorption, $\text{W}/\text{m}^3$
$Q_t$	total volume flow, $\text{m}^3/\text{s}$
$q$	heat flux, $\text{W}/\text{m}^2$
$q_b$	boiling effect component of heat flux, $\text{W}/\text{m}^2$
$q_c$	convective effect component of heat flux, $\text{W}/\text{m}^2$
$Re$	Reynolds number
$r_3$	two-phase multiplier
$T$	temperature, $\text{K}$
$t$	time, $\text{s}$
$u$	velocity, $\text{m}/\text{s}$
$x$	quality

$x_a$	true quality
$x_{a0}$	true quality at $x_e = 0$
$x_{crit}$	critical quality
$x_d$	thermal equilibrium quality at net vapor generation point
$x_e$	thermal equilibrium quality
$z$	length, m

### *Greek symbols*

$\alpha$	void fraction
$\alpha', \alpha^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$\alpha_0$	void fraction at $x_e = 0$
$\alpha_{crit}$	void fraction at $x_e = x_{crit}$
$\gamma$	slip factor
$\varepsilon$	mean height of roughness, m
$\zeta^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$\zeta_0^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$\zeta_a^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$\zeta_{bs}^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$\theta$	inclination angle of tube, rad
$\lambda$	Darcy friction factor
$\mu$	viscosity, Pa·s
$\xi$	表 4-6 で定義されたパラメータ
$\rho$	density, kg/m <sup>3</sup>
$\nu$	kinetic viscosity, m <sup>2</sup> /s
$\varphi, \varphi', \varphi'^*$	表 4-6 で定義されたパラメータ

### *Subscripts*

$b$	boiling
$c$	convection
$f$	saturated liquid
$g$	saturated vapor
$L$	liquid
$m$	mixture
$s$	tube inner surface
$sat$	saturated
$w$	bulk

## 第5章 ボイラ水質悪化時の水素侵食発生リスクの予測手法の構築

### 5.1 緒言

第3章では、水素侵食が発生した実機の蒸発管サンプルを詳細に調査し、蒸発管内面の腐食および水素侵食が選択的に発生する事象およびその理由を明らかにしたが、図3-2から読みとれる通り、考えられる水質悪化の時間は僅かに18時間程度であった。我々は本当にこのような短時間で水素侵食（表3-3の損傷ステージIII）が進展しうるのか、強く興味を抱くとともに、事実であれば短時間で進行することが妥当であることの検証が必要であると考えた。しかしながら、我々の知る限りでは、ボイラ水の水質悪化の期間と、ボイラ蒸発管の水素侵食の進行度合いに関する関係を、定量的に評価あるいは推定した事例は、これまでに存在しない。

炭素鋼の水素侵食は複雑な現象で、そのメカニズムは不明な点も多く、現在でも研究が行われている<sup>[70-72]</sup>。たとえば、Djukicら<sup>[70,73,74]</sup>は最近、蒸発管の損傷調査をもとに、高温水素侵食（HTHA）と水素脆化（HE）の複合メカニズムを提案している。一方従来、炭素鋼の水素侵食の速度論については、Shewmonと彼の同僚ら<sup>[75-79]</sup>による研究結果が、実地的に有用であり、石油化学業界にて応用されている。そこで本研究においては、Shewmonの速度論モデルと、従来一般的に実用されているボイラ蒸発管の伝熱モデルを組み合わせ、新しい定量評価手法を検討した。

### 5.2 炭素鋼のHTHAの速度論に関する研究の経緯

第1章で説明した、鋼材に対する温度と水素分圧を指標とした使用限界を表すNelson線図は、提案された当時、実用的ではあるものの、損傷経験に基づく線図であり、また許容時間に関する情報が含まれていないという問題があった。そこで1961年、Weinerは炭素鋼のHTHAの速度論に関する研究結果を発表し、そこで「潜伏期間（incubation time）」という概念を提唱した<sup>[80]</sup>。Weinerは温度800～1100°F（427～593°C）、水素分圧450～950psi（3.1～6.6MPa）、乾燥条件で暴露試験を行い、試験後のサンプルの組織の劣化状況を冶金学的調査で詳細に調査し、水素侵食率（H.A.率）として水素侵食の進行の時間変化を示し、合わせて機械的性質の変化を測定している。実験結果に基づき、HTHAは、ある時間 $t_0$ 経過した後に急速に進行しはじめ、比較的短時間に飽和し、引張強さおよび降伏点の強度低下状況と良く一致することを示し、その時間 $t_0$ は、1000°F（538°C）以下の温度範囲

で、アレニウス型の式(5-1)で記述できることを示した。

$$t_0 = 1390000 P_{H_2}^{-3} \exp\{14600 / (R T)\} \quad \dots \quad (5-1)$$

ここで,  $t_0$ : 潜伏期間, h

$P_{H_2}$ : 水素分圧, psi

$R$ : 気体定数, 1.98 cal/(mol K)

$T$ : 反応場の温度, K

Weiner の報告は、その後の HTHA のメカニズム・速度論研究の礎となった。1975 年, Raj と Ashby<sup>[81,82]</sup>は、高温での金属の粒界破壊（炭素鋼の水素侵食に限らない）について、応力存在下でのクリープバブルの成長機構を提案したが、Shewmon<sup>[75]</sup>はその翌年, Raj と Ashby のクリープバブル成長機構を炭素鋼の HTHA の系に適用し、メタン気泡の核発生・成長と、続く粒界への拡散による進行メカニズムを提唱した。その後 Shewmon らのグループは研究を重ね、1981 年, McKimpson と Shewmon<sup>[78]</sup>は、炭素鋼を温度 350~475°C, 水素分圧 1~20 MPa の条件で暴露試験を行い、その際の膨張率  $\Delta\varepsilon / \Delta t$  が、水素分圧  $P_{H_2}$  と反応場の温度  $T$  のアレニウス型の関数で記述できることを示した。

Weiner の研究<sup>[80]</sup>と, McKimpson と Shewmon の研究<sup>[78]</sup>は、ともに米国石油協会 (API) の技術資料<sup>[83]</sup>において、炭素鋼の HTHA の速度を論じる際の根拠として使用されている。

### 5.3 本研究での計算の理論

#### 5.3.1 反応場のモデル

第 3 章から明らかである通り、ボイラ蒸発管で水素侵食が進展する反応場は、内面スケールが生成したボイラ蒸発管のメタル内表面である。水素侵食が進展するボイラ蒸発管内面の反応場の概念図を図 5-1 に示す。内面スケールには微細な亀裂・空隙が存在するため、溶液を介してのバルクとの物質移動が可能であり、メタル/内面スケールの界面は、濃縮した溶液が存在している。また、潜伏期間（HTHA による微細亀裂の発生までの期間）は、溶液が母材の亀裂へ侵入することは無い、すなわち、少なくとも潜伏期間に限っては亀裂の進展に溶液反応は関与しないと仮定した。

#### 5.3.2 ボイラ蒸発管の内面温度の計算

メタル内表面の温度  $T$  は、伝熱の原理に基づいて、ボイラ水の飽和温度  $T_w$  からの温度

上昇分の和として、式(5-2)で計算される。

$$T = T_w + \Delta T_f + \Delta T_s \quad \dots (5-2)$$

ここで、 $T$  :      メタル内表面温度, K

$T_w$  :      ボイラ水飽和温度, K

$\Delta T_f$  :     境膜伝熱抵抗による温度上昇, K

$\Delta T_s$  :     スケールの伝熱抵抗による温度上昇, K

ボイラ蒸発管の伝熱は通常、核沸騰条件で行われ、核沸騰条件での  $\Delta T_f$  は、Jens-Lottes の式<sup>[67]</sup>で記述でき、SI 単位系で示すと式(5-3)で記述される。

$$\Delta T_f = 0.79 q^{1/4} / \exp(P / 6.2) \quad \dots (5-3)$$

ここで、 $q$  :      熱流束, W/m<sup>2</sup>

$P$  :      運転圧力, MPa

$\Delta T_s$  は、式(5-4)で記述される。

$$\Delta T_s = (q \delta) / \lambda_s \quad \dots (5-4)$$

ここで、 $q$  :      熱流束, W/m<sup>2</sup>

$\delta$  :      スケール厚さ, m

$\lambda_s$  :     スケールの熱伝導率, W/(m K)

### 5.3.3 炭素鋼の HTHA の潜伏期間の計算

McKimpson と Shewmon<sup>[78]</sup>は、精密なその場測定が可能な膨張計を装備した実験装置を製作し、水素圧力 1 ~ 20 MPa、温度 350 ~ 475°C の条件で炭素鋼の暴露試験を行い、試験片の膨張率  $\Delta \varepsilon / \Delta t$  を評価した。試験結果を分析し、膨張率  $\Delta \varepsilon / \Delta t$  は、次のアレニウス型の式(5-5a)および(5-5b)で記述できることを見出した。

$$(\text{低圧} \cdot \text{高温側条件}) \Delta \varepsilon / \Delta t = 51.6 P_{\text{H}_2}^{1.9} \exp\{-115000 / (R T)\} \quad \dots (5-5a)$$

$$(\text{高圧} \cdot \text{低温側条件}) \Delta \varepsilon / \Delta t = 1.56 \times 10^{10} P_{\text{H}_2}^{0.62} \exp\{-210000 / (R T)\} \quad \dots (5-5b)$$

ここで、 $\Delta \varepsilon / \Delta t$  : 膨張率, h<sup>-1</sup>

$P_{\text{H}_2}$  :    水素分圧, MPa

$R$  :      気体定数, 8.3145 J/(mol K)

$T$  :      反応場の温度, K

彼らは、多数の粒界亀裂と離散した気泡の生成を呈する「急速な損傷」が、約  $5 \times 10^{-4}$  (0.05%) の線膨張歪みの後に開始すると述べている。この考えに基づくと、いわゆる「HTHA 発生

までの潜伏期間」 $t$ は、金属に  $5 \times 10^{-4}$  の線膨張歪みが発生するまでの時間と定義され、次の式(5-6)で表される。

$$t = 5 \times 10^{-4} / (\Delta \varepsilon / \Delta t) \quad \dots \quad (5-6)$$

ここで、 $t$ ： HTHA 発生までの潜伏期間、h

式(5-5a), (5-5b), および(5-6)から、潜伏期間  $t$  は以下の通り、水素分圧  $P_{H_2}$  と反応場の温度  $T$  の関数となる。

$$(\text{低圧・高温側条件}) \quad t = 5 \times 10^{-4} / [51.6 P_{H_2}^{1.9} \exp\{-115000 / (R T)\}] \quad \dots \quad (5-7a)$$

$$(\text{高圧・低温側条件}) \quad t = 5 \times 10^{-4} / [1.56 \times 10^{10} P_{H_2}^{0.62} \exp\{-210000 / (R T)\}] \quad \dots \quad (5-7b)$$

## 5.4 計算結果

### 5.4.1 ボイラ蒸発管の内面温度 $T$ の推定

式 (5-2)~(5-4)を用いて、第3章で確認された 1st failure・2nd failure の各開口部近傍のメタル内表面の温度  $T$  を推定した結果を表 5-1 に示す。

蒸発管内面スケールの熱伝導率 $\lambda_s$ の計測値は、多くの報告があるが、スケールの成分・空隙率等の性状・測定条件の違いによって異なる値になると考えられており、例えば給水加熱器が鉄系材料のプラントで  $1.5 \sim 2 \text{ kcal}/(\text{m h } ^\circ\text{C})$  ( $1.75 \sim 2.33 \text{ W}/(\text{m K})$ )、給水加熱器に銅系材料を含むプラントで  $2.0 \sim 2.5 \text{ kcal}/(\text{m h } ^\circ\text{C})$  ( $2.33 \sim 2.91 \text{ W}/(\text{m K})$ ) との報告<sup>[84]</sup>や、鉄のほか銅・ニッケル・亜鉛等を含む様々な化学組成のスケールで  $0.76 \sim 4.03 \text{ kcal}/(\text{m h } ^\circ\text{C})$  ( $0.88 \sim 4.67 \text{ W}/(\text{m K})$ ) との報告<sup>[85]</sup>がある。これらの報告を踏まえて、本研究では実効的な $\lambda_s$ を  $1 \sim 2 \text{ W}/(\text{m K})$  ( $0.86 \sim 1.72 \text{ kcal}/(\text{m h } ^\circ\text{C})$ ) として計算した。

ケーシング側は、熱流束  $q$  はほぼゼロとみなすことができ、内面温度  $T$  は、スケール厚さ  $d$  によらず、飽和温度  $T_w = 604 \text{ K}$  ( $331^\circ\text{C}$ ) と同等とみなせると考えられる。一方で炉内側は、1st failure の開口部近傍で  $T = 674 \sim 743 \text{ K}$  ( $401 \sim 470^\circ\text{C}$ )、2nd failure の開口部近傍で  $T = 663 \sim 720 \text{ K}$  ( $390 \sim 447^\circ\text{C}$ ) と推算された。

### 5.4.2 潜伏期間 $t$ と水素分圧 $P_{H_2}$ の関係の推定

表 5-1 で求めた  $T$  を式(5-7a), (5-7b)に代入し、HTHA 発生までの潜伏期間  $t$  と水素分圧  $P_{H_2}$  の関係を求めた結果を図 5-2 に示す。図 3-2 の水質データからボイラ水の pH が低下し

て腐食環境にあった期間を 18 時間とし、管内表面の水素分圧の最大値は運転圧力  $P = 13.0 \text{ MPa}$  に等しいと仮定すると、想定される暴露条件の領域は、図 5-2 中の薄い灰色で示される。図 5-2 から明らかなように、1st failure・2nd failure のカーブは、熱伝導率  $\lambda_s = 1 \text{ W/(m K)}$  の場合で、暴露条件の領域に入っており、18 時間以内で水素侵食が発生する可能性があるとして評価できる。なお炉内側の表面近傍は、ボイラ水の蒸発により酸が高度に濃縮することで腐食速度は大きいことから、腐食で発生した水素が充満して、水素分圧  $P_{\text{H}_2}$  は実効的に、運転圧力  $P = 13.0 \text{ MPa}$  とほぼ等しい状況にあると考えるのは妥当であろう。水素分圧  $P_{\text{H}_2} = 13.0 \text{ MPa}$  での潜伏期間  $t$  は、1st failure で 9~123 h、2nd failure で 16~229 h と推定された。一方でケーシング側のカーブは、灰色で示された想定される暴露条件の領域からかなり外れた上方に位置し、水素分圧  $P = 13.0 \text{ MPa}$  での潜伏期間  $t$  は 9458 h と推定された。

## 5.5 考察

蒸発管の炉内側の水素侵食の進展については、反応場温度すなわちメタル温度の影響が大きいことが示された。ボイラにおける水素分圧の上限は、最も高い亜臨界圧のドラム型ボイラで 18 MPa 程度であるが、メタル温度は、スケールの成長により運転圧力に関係なく上昇する。圧力の低いボイラでも、内表面の腐食が深刻で厚い腐食生成物が形成された場合は、水素侵食の発生は十分にあることが明示された。

一方、ケーシング側は熱流束  $q$  が実質ゼロとみなせることから、腐食速度は遅く、それによって水素の表面近傍への濃縮は炉内側と比べて進行しにくいと考えられる。従って表面の実効的な水素分圧  $P_{\text{H}_2}$  は運転圧力  $P$  に比べて十分低い状況にあり、実質的には灰色で示された想定される暴露条件の領域のより左側に位置し、潜伏期間  $t$  はさらに長いと考えられる。従って酸腐食環境に長時間さらされたとしても、ケーシング側で水素侵食が発生する可能性はほぼないと考えてよい。

以上の知見は、万一ボイラ水の pH が極端に低下した場合、水質の改善を行わずとも主燃料遮断 (MFT) でボイラを緊急停止させることで、炉内側の内面温度が飽和温度に向かって速やかに低下するため、火炉側の水素侵食を防止できることを意味していると考えられる。なお筆者らは、ボイラユーザに対して、酸成分の系統への混入等によってボイラ水の pH を 8.5 at 25°C 以上に維持できない場合、速やかなボイラ停止を推奨している。

## 5.6 結言

ボイラ水の水質悪化の期間と、ボイラ蒸発管の水素侵食の進行度合いに関する関係を、定量的に推定する手法の構築を試みた。Shewmon の速度論モデルと、従来一般的に実用されているボイラ蒸発管の伝熱モデルを組み合わせて、新しい定量評価手法を検討した結果、以下の知見が得られた。

- ・構築した手法を用いて、第3章で述べた水素侵食損傷位置の潜伏期間を計算したところ、実際の水質悪化期間と概ね整合する結果が得られた。

- ・ケーシング側と炉内側の潜伏期間の違いと、表面の水素の濃縮の状態の違いを踏まえて考察した結果、ケーシング側については、短時間での水素侵食の発生リスクはないこと、また水質悪化時には、水質悪化の度合いによらず、速やかなボイラ停止によって、炉内側の水素侵食を防止できる可能性があることが定量的に示された。

以上の知見は、水素侵食の進展リスクの対策を、すべてのボイラに対して一様ではなく、ボイラの運転圧力・伝熱面の熱負荷に応じて、適正に行うことができることを明確に示すものであり、ボイラ水質が悪化した際の行動指針や、ボイラ停止までの猶予時間を策定するための定量的な判断指標として役立つものであると考えられる。

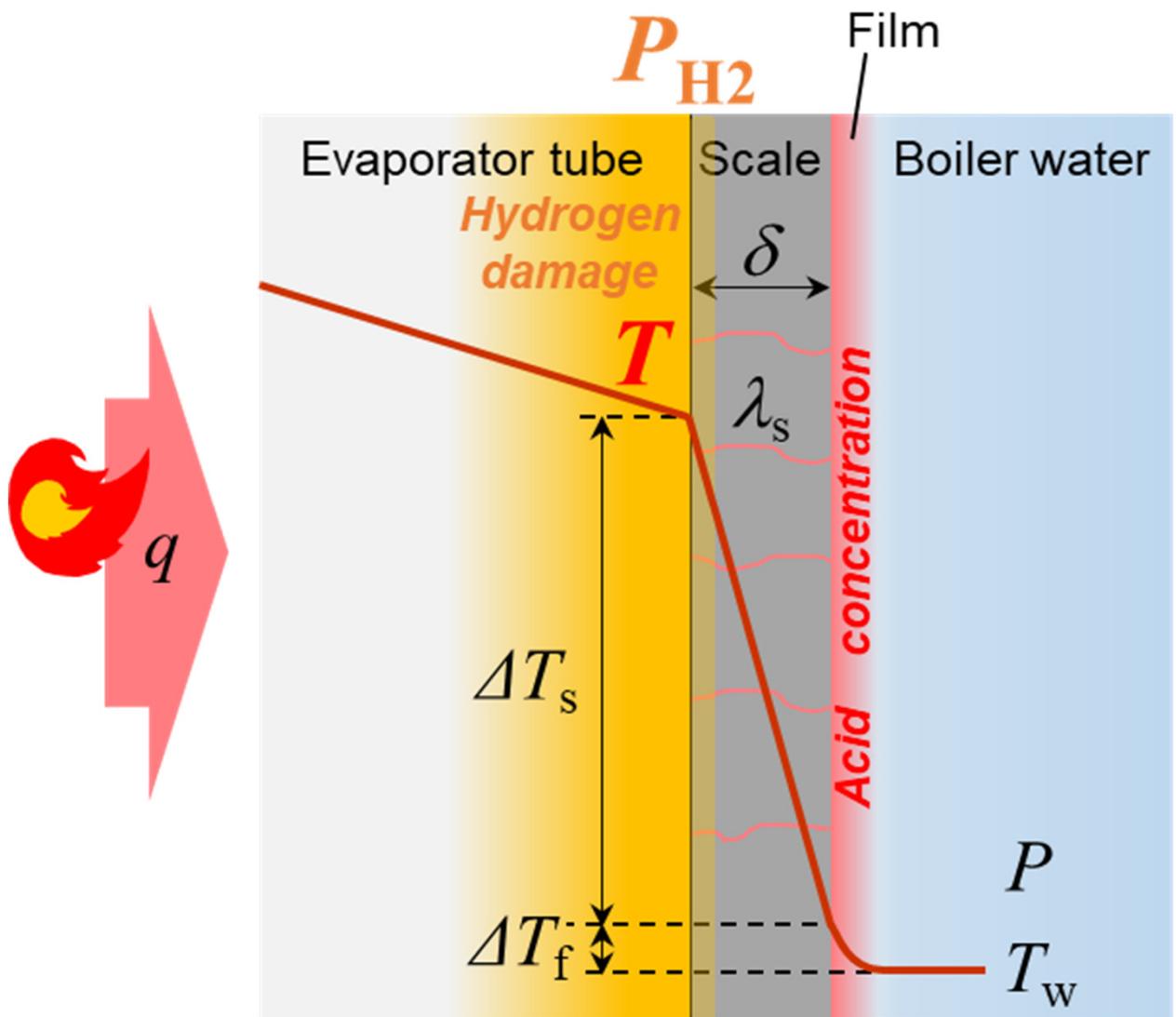


図5-1 水素侵食が進展するボイラ蒸発管内面の反応場の概念図

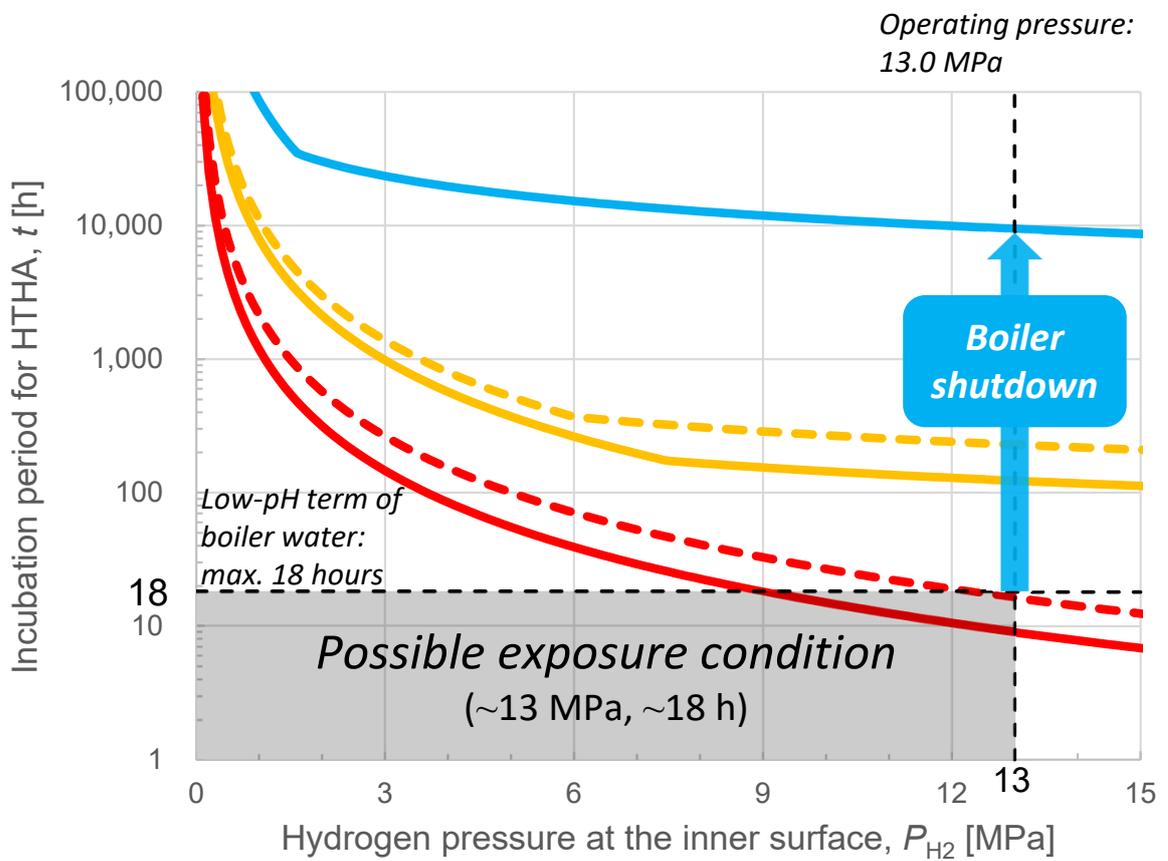
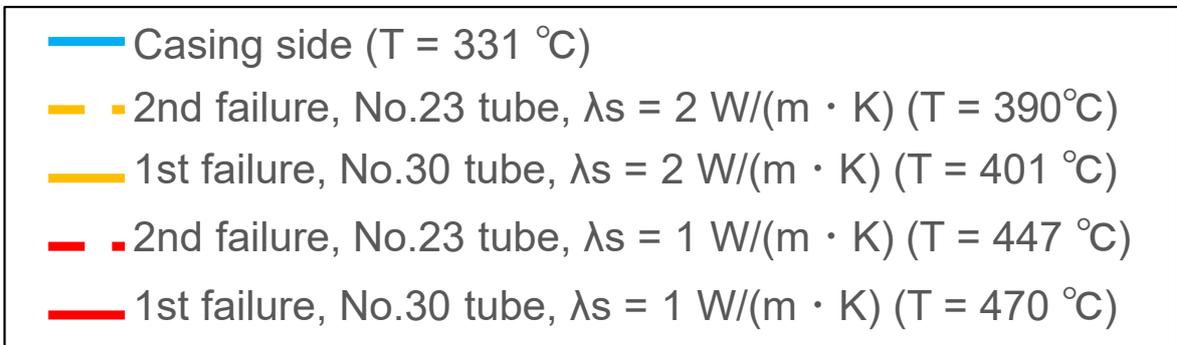


図5-2 1st failure・2nd failureの各開口部近傍のHTHAの潜伏期間  $t$  と水素分圧  $P_{H_2}$  の関係

表5-1 1st failure・2nd failureの各開口部近傍の  
メタル内表面の温度  $T$  の推算結果

Location		$q$	$P$	$\delta$	$\lambda_s$	$T_w$	$\Delta T_f$	$\Delta T_s$	$T$
		[W/m <sup>2</sup> ]	[MPa]	[m]	[W/(m K)]	[K]	[K]	[K]	[K]
No.30 (1st failure)	Furnace side	217000 <sup>a</sup>	13.0	0.000630 <sup>b</sup>	1 ~ 2	604	2	68 ~ 137	674 ~ 743
	Casing side	0	13.0	0.000440 <sup>b</sup>	1 ~ 2	604	0	0	604
No.23 (2st failure)	Furnace side	121000 <sup>a</sup>	13.0	0.000940 <sup>b</sup>	1 ~ 2	604	2	57 ~ 114	663 ~ 720
	Casing side	0	13.0	0.000500 <sup>b</sup>	1 ~ 2	604	0	0	604

Note: <sup>a</sup> Estimated value by boiler manufacturer

<sup>b</sup> Measured by scale/deposit observation

## 第6章 総括

### 6.1 研究結果のまとめ

本研究は、火力発電プラントの主要機器であるボイラ設備の、火炉壁を構成する蒸発管の損傷トラブルである水素侵食に焦点をあて、そのメカニズムの解明を目的として実施した。その結果、ボイラ実機で水素侵食の発生しやすい部位とその損傷の選択性に関する新たな知見を得るとともに、水素侵食による損傷のリスクの定量化に役立つ知見を得た。第2章から第5章より得られた知見は以下の通りである。

#### 第2章

ボイラ水の水質悪化事例について、水素侵食の発生有無を調査し、水素侵食発生部位別・ボイラ圧カラス別・ボイラ水のpH低下要因別に事象を整理した。その結果、熱負荷の大きさとの関係、受熱開始位置で発生しやすい理由、ボイラ圧力との関係、pH低下度合い（pH値と低下の期間）との関係がいまだに明確でなく、それらの解明のための調査・研究の必要性を明確にした。

#### 第3章

同一のボイラ実機で、2回の漏洩が発生した事例について、冶金学的手法を中心として調査を実施した結果、ボイラ蒸発管の水素侵食の選択性に、管内面の蒸発残渣堆積物による保護性が大きな影響を与えることが示された。これに基づき、水素侵食が進展しているリスクが高い位置として、“熱負荷が最も高い管”と“直近で更新・補修した管部位”を選定し、優先的に抜管調査・更新が検討されるべきであるとのボイラ保守における明確な方針を示すに至った。

#### 第4章

ボイラ蒸発管の水素侵食は、一般的に熱流束との相関があると考えられていたが、そのメカニズムについては不明な点が多かった。バーナより下側の領域でスケールが成長し、水素侵食による損傷が発生した事例が確認され、損傷位置と、シミュレーション解析により求めた蒸発管内部の流動・伝熱条件（熱流体力学的状態）との関係に着目して検討した。その結果、この事例ではボイラの垂直上昇管内面の水素侵食による

損傷は、サブクール沸騰から飽和沸騰に遷移する領域に集中し、この領域は、完全な飽和沸騰領域に比べて、流れが穏やかで、伝熱面への化学種の濃縮が進行しやすい環境となっている可能性が示唆された。また、そのような環境では、伝熱面が多孔性の堆積物で被覆され、wick-boilingによる濃縮が進行しやすく、水質悪化時の表面の耐食性が劣っていた可能性も示された。

## 第5章

ボイラ水の水質悪化の期間と、ボイラ蒸発管の水素侵食の進行度合いに関する関係を、定量的に推定する手法の構築を試みた。高温水素損傷 (HTHA) の速度論モデルと、ボイラ蒸発管の伝熱モデルを組み合わせて、新しい定量評価手法を構築した。その原理に基づき、ボイラ水質悪化時のボイラ燃料遮断が水素侵食の進展停止に有効であることを明示し、ボイラ水質が悪化した際の行動指針や、ボイラ停止までの猶予時間を策定するための定量的な判断指標として役立つ知見を得た。

### 6.2 今後の課題

本研究で得た知見をもとに、水素侵食発生時の具体的な対応指針をまとめるとともに、トラブル発生時の実機調査を継続して進め、知見の蓄積を継続する。

## 参考文献

- [1] J. Schuyten, Hydrogen attack on metals at high temperatures and pressures, *Corrosion and Materials Protection* 4 (1947) 13–19
- [2] G. A. Nelson, Hydrogenation plant steels, *API 1949 Proceedings*, 29M (1949) 163–174
- [3] Catastrophic rupture of heat exchanger (Seven fatalities), U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, *Investigation Report* (2014)
- [4] *API recommended practice 941*, 8th edition (2016)
- [5] R. E. Hall, A new approach to the problem of conditioning water for steam generation, *Trans. ASME* (1944) 457–488
- [6] 草野裕志, イオン交換樹脂技術の系統化調査, 国立科学博物館産業技術史資料情報センター 編 (2014)
- [7] S. T. Powell, L. G. Von Lossberg, Unusual corrosion in high pressure boilers, *Corrosion* 5 (1949) 71–78
- [8] G. M. W. Mann, History and causes of on-load waterside corrosion in power boilers, *British Corrosion Journal* 12 (1977) 6–14
- [9] D. J. Esposito, R. T. Harrington, Case history: Hydrogen-damage experience in a boiler, *Journal of Engineering for Power*, *Trans. ASME* 86, 3 (1964) 299–304
- [10] M. F. Nielsen, Hydrogen embrittlement—A case history, *Journal of Engineering for Power*, *Trans. ASME* 86, 3 (1964) 305–306

- [11] H. E. Bacon, E. L. Knoedler, Case histories of hydrogen damage in boilers, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 307–310
- [12] E. P. Partridge, Hydrogen damage in power boilers, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 311–320
- [13] E. C. Potter, R. Rath, Discussion: "Hydrogen damage in power boilers", *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 320–324
- [14] T. J. Finnegan, Embrittlement in one of four boilers, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 325–326
- [15] I. B. Dick, Experiences with hydrogen embrittlement in the consolidated edison system, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 327–340
- [16] E. E. Galloway, Hydrogen damage in a 1250-psi boiler, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 341–343
- [17] R. H. Cook, Hydrogen damage to no.2 boiler at armstrong power station, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 344–346
- [18] W. C. Ames, Jr., R. I. Smith, Hydrogen embrittlement at linden generating station, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 347–349
- [19] D. E. Simon, II, A case history of hydrogen damage, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 86, 3 (1964) 350–352
- [20] H. A. Klein, J. K. Rice, Research study on internal corrosion of high-pressure boilers, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 88, 3 (1966) 232–238

- [21] P. Goldstein, I. B. Dick, J. K. Rice, Internal corrosion of high-pressure boilers, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 89, 3 (1967) 378–394
- [22] P. Goldstein, A research study on internal corrosion of high-pressure boilers, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 90, 1 (1968) 21–37
- [23] P. Goldstein, C. L. Burton, A research study on internal corrosion of high-pressure boilers - final report, *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 91, 2 (1969) 75–101
- [24] E. C. Potter, G. M. W. Mann, The fast linear growth of magnetite on mild steel in high-temperature aqueous conditions, *British Corrosion Journal* 1 (1965) 26–35
- [25] M. C. Bloom, G. M. W. Mann, T. F. Marsh, D. R. Holmes, E. C. Potter, J. K. Rice, S. F. Whirl, P. Cohen, Discussion: "A fresh look at the mechanism of corrosion in boilers", *Journal of Engineering for Power*, Trans. ASME 88, 3 (1966) 381–387
- [26] P. L. Surman, The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressures — I. Hydrogen/water vapour, *Corrosion Science* 13 (1973) 113–124
- [27] J. H. Ashford, R. Garnsey, G. M. W. Mann, Corrosion of mild steel under heat transfer in high-temperature aerated sodium chloride solutions, *Corrosion Science* 14 (1974) 515–525
- [28] R. Garnsey, The chemistry of steam-generator corrosion, *Combustion* 8 (1980) 36–44
- [29] J. Robertson, The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel, *Corrosion Science* 29 (1989) 1275–1291
- [30] D. E. Hendrix, Hydrogen attack on waterwall tubes in a high pressure boiler, *Materials Performance* 34(8) (1995) 46–51

- [31] I. Chattoraj, A. K. Das, B. Ravikumar, D. K. Bhattacharya, Corrosive degradation and failure of vertical furnace wall tubes of a boiler, *Engineering Failure Analysis* 4(4) (1997) 279–286
- [32] T. Pike, I. Cotton, D. B. Dewitt-Dick, Reliability improvement in high-pressure of boilers, *Materials Performance* 43(9) (2004) 38–42
- [33] M. A. Sohail, A. I. Mustafa, M. A. Gafur, Boiler tube failures (BTFs) in natural circulation high pressure drum boiler of a power station, *Journal of Scientific & Industrial Research* 68(1) (2009) 61–65
- [34] R. B. Dooley, A. Bursik, PPChem 101 - boiler and HRSG tube failures lesson 4: Hydrogen damage, *PowerPlant Chemistry* 12(2) (2010) 122–127
- [35] J. Ahmad, J. Purbolaksono, Hydrogen damage in a rear riser water wall tube of a power plant, *Engineering Failure Analysis* 17 (2010) 1239–1245
- [36] J. Ahmad, J. Purbolaksono, Hydrogen embrittlement due to mild condensate contamination by sea water ingress through condenser tube leakages: A case study, *Desalination* 274 (2011) 302–307
- [37] M. B. Djukic, V. S. Zeravcic, G. Bakic, A. Sedmak, B. Rajcic, 20th european conference on fracture (ECF20) Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel, *Procedia Materials Science* 3 (2014) 1167–1172
- [38] A. S. Kustiawanl, B. A. Dwiyanoro, Hydrogen damage in water wall tube boiler of coal power plant, *AIP Conference Proceedings* 2262 (2020) 070007
- [39] Y. S. Kim, W. C. Kim, J. Jain, E. W. Huang, S. Y. Lee, Hydrogen embrittlement of a boiler water wall tube in a district heating system, *Metals* 12 (2022) 1276–1286

- [40] (一社)火力原子力発電技術協会, 我が国の汽力発電最大ユニット容量の変遷, 火力原子力発電必携 改訂第7版 (2008) 349-350
- [41] 福井三郎, 厚川麻須美, ボイラにおけるアルカリ腐食について, 火力発電 11 (1960) 537-542
- [42] 黒沢辰雄, 高圧ボイラの蒸発管腐食の問題について, 防蝕技術 10 (1961) 61-67
- [43] 福井三郎, 白川精一, 工藤良夫, ボイラにおけるアルカリ腐食の研究 - 燐酸カリによる腐食について, 防蝕技術 13 (1964) 163-167
- [44] O. Nakazawa, K. J. Onimura, On the boiler tube corrosion, Journal of the Society of Materials Science, Japan 13 (1964) 517-526
- [45] 山崎正男, 火力プラントにおける腐食問題, 金属表面技術 17 (1966) 103-110
- [46] 石塚寛, 千葉隆一, 高温高圧容器用鋼材の水素アタックについて, 高圧力 6 (1968) 1481-1493
- [47] 石塚寛, 千葉隆一, 高温高圧水素による鉄鋼の脆化, 鉄と鋼 56 (1970) 93-111
- [48] 木脇充明, 船用高圧ボイラにおける蒸発管の腐食について, 日本船用機関学会誌 5 (1970) 617-629
- [49] 大田雅夫, 高圧ドラム形ボイラにおける管内腐食, 日立評論 52 (1970) 1033-1036
- [50] 小若正倫, ボイラの伝熱面における腐食, 防蝕技術 20 (1971) 305-313
- [51] 原田一行, 黒沢辰雄, 火力および原子力プラントの蒸気発生用伝熱管の水側における腐食, 防食技術 24 (1975) 375-386

- [52] 西山英輔, 火力発電所における腐食について, 防食技術 31 (1982) 473–480
- [53] 丹野和夫, 湊昭, 火力および BWR 発電プラントにおける腐食による障害と水処理, 日本金属学会会報 22 (1983) 809–818
- [54] Volatile treatments for the steam-water circuits of fossil and combined cycle/HRSG power plants, IAPWS Technical Guidance Document, IAPWS TGD4-11 (2015)
- [55] C. Settle, P. J. Mitchell, D. Fisher, The effect of acid cleaning solutions on hydrogen damaged boiler tubes, Corrosion Science 6 (1966) 33–36
- [56] J. Taler, D. Taler, P. Ludowski, Measurements of local heat flux to membrane water walls of combustion chambers, Fuel 115 (2014) 70–83
- [57] M. H. Loper, R. D. Shoemaker, J. A. Strump, Mitigating forced outages by selective replacement of boiler tubes, Proc. of the EPRI Conf. on Failures and Inspections of Fossil-Fired Boiler Tubes: 1983 Conference and Workshop, Electric Power Research Institute (EPRI) CS-3272 (1983) 6-35– 6-52
- [58] J. E. Meyer, Conservation laws in one-dimensional hydrodynamics, Bettis Technical Review, WAPD-BT-20, Westinghouse Electric Company (1960) 61–72
- [59] J. R. S. Thom, Prediction of pressure drop during forced circulation boiling of water, Int. J. Heat Mass Transf. 7 (1964) 709–724
- [60] R. H. S. Winterton, Thermal Design of Nuclear Reactors CHAPTER 5 - Boiling Heat Transfer, 73, Pergamon Press (1981) 67–83

- [61] C. F. Colebrook, Turbulent flow in pipes, with particular reference to the transition region between the smooth and rough pipe laws, *Journal of the Institution of Civil Engineers* 11 (1939) 133–156
- [62] C. Cai, I. Mudawar, H. Liu, X. Xi, Assessment of void fraction models and correlations for subcooled boiling in vertical upflow in a circular tube, *Int. J. Heat Mass Transf.* 171 (2021) 121060
- [63] K. Sekoguchi, O. Tanaka, S. Esaki, T. Imasaka, Prediction of void fraction in subcooled and low quality boiling regions, *Bulletin of JSME* 23 (1980) 1475–1482
- [64] K. Sekoguchi, O. Tanaka, T. Ueno, M. Yamashita, S. Esaki, Heat transfer characteristics of boiling flow in subcooled and low quality regions, *International Heat Transfer Conference* 7 4 (1982) 243–248
- [65] A. P. Colburn, A method of correlating forced convection heat transfer data and a comparison with fluid friction, *Trans. AIChE J.* 29 (1933) 174–210
- [66] A. S. Kon'kov, Experimental study of the conditions under which heat exchange deteriorates when a steam-water mixture flows in heated tubes, *Thermal Engineering*, 13 (1966) 77–82
- [67] W. H. Jens, P. A. Lottes, Analysis of heat transfer, burnout, pressure drop and density data for high-pressure water, *USAEC Report* (1951) ANL-4627
- [68] J. R. S. Thom, W.M. Walker, T.A. Fallon, G.F.S. Reising, Boiling in sub-cooled water during flow up heated tubes or annuli, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 180-3C (1966) 226–246.
- [69] H. G. Masterson, J. E. Castle, G. M. W. Mann, Waterside corrosion of power station boiler tubes, *Chemistry and Industry* 6 (1969) 1261–1266

- [70] M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcic, A. Sedmak, B. Rajcic, Hydrogen embrittlement of industrial components: prediction, prevention, and models, *Corrosion* 72, 7 (2016) 943–961
- [71] M. Dadfarnia, M. L. Martin, D. E. Moore, S. E. Orwig, P. Sofronis, A model for high temperature hydrogen attack in carbonsteels under constrained void growth, *International Journal of Fracture* 219 (2019) 1–17.
- [72] R. J. Mosterta, T. W. Mukaratia, C. C. E. Pretoriusa, V. M Mathoho, A constitutive equation for the kinetics of high temperature hydrogen attack and its use for structural life prediction, *Procedia Structural Integrity* 37 (2022) 763–770
- [73] M. B. Djukic, V. S. Zeravcic, G. M. Bakic, A. Sedmak, B. Rajcic, Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model, *Engineering Failure Analysis* 58 (2015) 485–498
- [74] M. B. Djukic, G. M. Bakic, V. S. Zeravcic, B. Rajcic, A. Sedmak, R. Mitrovic, Z. Miskovic, Towards a unified and practical industrial model for prediction of hydrogen embrittlement and damage in steels, *Procedia Structural Integrity* 2 (2016) 604–611
- [75] P. G. Shewmon, Hydrogen attack of carbon steel, *Metallurgical Transactions A* 7A (1976) 279–286
- [76] R. Pishiko, M. McKimpson, P. G. Shewmon, The effect of steelmaking on the hydrogen attack of carbon steel, *Metallurgical Transactions A* 10A (1979) 887–894
- [77] G. Sundararajan, P. G. Shewmon, The hydrogen attack of HSLA steels, *Metallurgical Transactions A* 11A (1980) 509–516
- [78] M. McKimpson, P. G. Shewmon, Initial hydrogen attack kinetics in a carbon steel, *Metallurgical Transactions A* 12A (1981) 825–834

- [79] G. Sundararajan, P. G. Shewmon, The kinetics of hydrogen attack of steels, *Metallurgical Transactions A* 12A (1981) 1761–1775
- [80] L. C. Weiner, Kinetics and mechanism of hydrogen attack of steel, *Corrosion* 17, 3 (1961) 137t–143t
- [81] R. Raj, M. F. Ashby, Intergranular fracture at elevated temperature, *Acta Metallurgica* 23 (1975) 653–666
- [82] R. Raj, H. M. Shih, H. H. Johnson, Correction to: "Intergranular fracture at elevated temperature", *Scripta Metallurgica* 11 (1977) 839–842
- [83] The technical basis document for API RP 941, API Technical Report 941-A (2019)
- [84] (財) 電力中央研究所ボイラ化学洗浄懇談会, ボイラ化学洗浄時期の適正化, 火力原子力発電 26 (1975) 1319–1334
- [85] 高橋毅, 須原繁雄, 石川浩, 福田貢, 三輪良平, 残留スケールのボイラ蒸発管への熱的影響—大気圧飽和沸騰条件における実験検討—, 電力中央研究所報告: 研究報告 280038 (1981)

## 付 記

本論文に関連する誌上発表論文および学会発表講演の一覧を下記に記す。

### 【論 文】

1. T. Ichihara, Y. Amano, M. Machida: Hydrogen damage in a power boiler: A study of damage selectivity and conditions, Engineering Failure Analysis 143 (2023) 106842  
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106842>
2. T. Ichihara, R. Koike, Y. Watanabe, Y. Amano, M. Machida: Hydrogen damage in a power boiler: Correlations between damage distribution and thermal-hydraulic properties, Engineering Failure Analysis (2023) 107120  
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107120>

### 【学会発表】

1. 市原太郎, 天野佳正, 町田基 : 産業用ボイラ蒸発管の水素侵食—選択的損傷の事例, (公社) 腐食防食学会 第 69 回材料と環境討論会  
2022 年 10 月 4 日
2. 市原太郎, 天野佳正, 町田基 : ボイラ蒸発管の水素侵食—損傷の選択性に関する研究, 日本水・蒸気性質協会 2022 年度第 2 回全体会議  
2022 年 10 月 21 日
3. T. Ichihara, Y. Amano, M. Machida: Hydrogen damage in a power boiler: A study of damage selectivity and conditions, Internal association for the properties of water & steam (IAPWS), 2022 Annual Meeting, Nov. 29, 2022 Rotorua, New Zealand

## 謝 辞

本研究の遂行，ならびに本論文および学術論文の執筆にあたり，終始に渡り多大なる御指導，御鞭撻を賜りました，千葉大学大学院工学研究院 町田基教授に，厚く御礼申し上げます。

主査の同 佐藤智司教授，副査の同 岸川圭希教授，副査の同 上川直文教授，副査の同 天野佳正准教授には，お忙しい中，本論文の査読をお引き受け下さり，また論文執筆において有益なご助言を戴き，厚く御礼申し上げます。

三菱重工パワーインダストリー株式会社顧問 牧浦秀治氏には、同氏が社長在任時から，業務と研究の両立の意義を説かれ，研究推進のご支援・叱咤激励いただき、深く感謝いたします。同社スペシャリスト・エキスパート 江刺弘之氏，同社サービス事業部長 加藤新一氏，同社サービス事業部 サービス推進部長 石川博章氏には，業務と研究の両立を図るため便宜を図っていただき，深く感謝いたします。直属の上司である同社サービス事業部サービス推進部ソリューショングループ長 花田直哉氏には，ご多忙にもかかわらず研究の意義を理解の上，実務の負担・グループ内の調整を下さり、多大なご支援を頂きました。重ねて感謝申し上げます。

三菱重工業株式会社総合研究所 渡辺悠太氏，三菱重工パワーインダストリー株式会社 小池諒氏には，ボイラ蒸発管の損傷と蒸発管内部の熱流動特性の関係の研究にあたっての共同研究者として，有益なご討論・ご助言をいただき，深く感謝いたします。同社 國信祐樹氏には，損傷サンプルの冶金学的調査において多大なご協力をいただき，深く感謝いたします。同社技師長 栢川正義氏には，論文の執筆に際し，有益な御助言をいただき，深く感謝いたします。

元 三菱重工業株式会社横浜研究所主幹研究員 出口明雄博士には，本研究の礎となる損傷調査・事故解析の方法論・進め方について，格別なご指導を頂き，深く感謝申し上げます。

最後に，長期にわたった本研究の期間、毎日，私を支え続けてくれた妻 弥生に感謝します。