

火力発電プラントにおける 水処理技術の高度化

2015 年 3 月

岩手大学大学院工学研究科
フロンティア物質機能工学専攻

廣田 守

目次

第1章	序論	
1. 1	背景	1
1. 2	従来の研究と問題点	3
1. 3	本研究の目的と論文の構成	4
第2章	揮発性物質処理(還元型)における腐食問題	
2. 1	緒言	11
2. 2	実験方法	12
2. 2. 1	供試材及び試験装置	12
2. 2. 2	試験条件及び腐食試験方法	13
2. 3	結果及び結果の検討	13
2. 3. 1	試験後の表面状況観察と評価試験条件の検討	13
2. 3. 2	FACの減肉に及ぼす水質の影響	15
2. 3. 3	FACの減肉に及ぼす脱酸素剤の影響	16
2. 3. 4	FACの減肉発生メカニズムについて	17
2. 5	結言	19
第3章	揮発性物質処理(酸化型)による腐食抑制	
3. 1	緒言	36
3. 2	実験方法	36
3. 2. 1	供試材及び腐食試験方法	36
3. 3	結果及び結果の検討	38
3. 3. 1	AVT(0)環境における不純物の影響検討	38
3. 3. 2	AVT(0)適用時における最適DO濃度の検討	39
3. 3. 3	AVT(0)の腐食抑制効果について	42
3. 5	結言	43
第4章	複合中性水処理による腐食抑制	
4. 1	緒言	56
4. 2	実験方法	56
4. 2. 1	供試材	56
4. 2. 2	腐食試験条件及び腐食試験方法	56
4. 3	結果および結果の検討	57
4. 3. 1	CWT最適水質に関する検討	57
4. 3. 2	CWT適用による腐食抑制効果について	60

4. 4 結言	61
第5章 複合中性水処理適用後のスケール付着による伝熱障害	
5. 1 緒言	76
5. 2 実験方法	77
5. 2. 1 スケール層の熱伝導率測定原理	77
5. 2. 2 スケール層の熱伝導率測定方法	78
5. 3 結果および結果の検討	80
5. 3. 1 模擬スケール層の熱伝導率測定結果について	80
5. 3. 2 実機ボイラでのパウダー状スケール層の熱的影響	82
5. 4 結言	83
第6章 総括	95
参考文献	97
謝辞	103

第1章 序論

1. 1 背景

2011年の東日本大震災以後の我が国の総発電量に占める火力発電の割合は、震災以前の6割から約9割へと高くなっている現状があり、火力発電の重要性は増す一方である。電力の安定供給には火力発電プラントの信頼性確保は重要な課題の一つである。そして、火力発電プラントの信頼性確保にはプラント材料の健全性を長期にわたり保つ必要があり、それには高度な水処理技術が必要不可欠である。

Fig. 1.1 は火力発電プラントの概要を示す¹⁾。火力発電プラントは復水に水処理薬品を添加した給水を、低圧給水加熱器、高圧給水加熱器、ボイラ、過熱器で加熱した蒸気で蒸気タービンを回転させて発電する。それら火力発電プラントの構成材料には、復水出口からボイラまでは、主に炭素鋼及び低合金鋼が用いられている²⁾。過熱器および再熱器は高温となるためCr濃度が高い材料やステンレス鋼が用いられる。一般的に炭素鋼や低合金鋼はステンレス鋼に対して安価であるが耐食性や耐熱性が乏しいため、プラント寿命が約40年と長い火力発電プラントでは、炭素鋼及び低合金鋼の腐食を抑制するための水処理技術が非常に重要である。

Fig. 1.2 はボイラの概要を示す¹⁾。ボイラを大きく分類すると、ドラム型と貫流型に大別され、一般的なドラム型ボイラにはボイラの上部と下部にドラムがそれぞれ設置され、上部と下部のドラムに接続された伝熱管を缶水が循環しながら加熱され上部のドラムから蒸気を取り出す。ドラム内の缶水は蒸発によって時間とともにボイラに供給された給水中の微量な不純物が濃縮するため、定期的に系外へ排出して不純物が一定濃度以上に濃縮しないように管理する必要がある³⁾。そのため、ドラム型ボイラは給水と缶水それぞれに水処理薬品を添加して水質を制御している。缶水の水処理は不揮発性のリン酸塩処理(Phosphate treatment, 以下PT)や揮発性物質処理(還元型)(All volatile treatment(Reducing), 以下AVT(R))が、給水の水処理にはAVT(R)が適用されている。また、ドラム型ボイラは水を循環させる必要があるため亜臨界圧ボイラにしか適用できない。

一方、貫流型ボイラは伝熱管だけで構成され、給水から入った水は全て伝熱管の表面で蒸気となる。したがって、給水の純度は高く保つ必要があり、給水の水処理は揮発性物質のAVT(R)が適用されている。また、貫流型ボイラは保有水が少なく起動時間が短い特徴があり、超臨界圧ボイラ^{4)~6)}にも適用できる。

ここで、国内における電力発電の歴史について触れると¹⁾、外国技術の導入によって1887年に国内最初の火力発電所が設置された。以後、火力発電を主とし水力発電を従として1911年までその比率は続いた。その後、水力発電の大型化によって1962年まで水主火従となり、1963年以降は短期建設が可能な火力発電の開発が進み再び火主水従となった。その後は原子力発電も加わり、その割合は3割程度まで増すが火力の比率は6割と依然として高いままであった。そして2015年においては、前述した通り2011年の震災以降の火力の比率は9割となっている。

Fig. 1.3は蒸気温度の変遷を示す¹⁾。蒸気条件が亜臨界(～374℃, ～22.56 MPa)から超臨界(374℃～, 22.56 MPa～), 超々臨界(593℃～, 22.56 MPa～)へと変化し、それに伴って発電効率は上昇し、現在では汽力発電で発電効率が43%以上の火力発電プラントも建設されるようになった。このような蒸気条件の変化によって、火力発電プラントでは多くの腐食トラブルも経験し、それに対応してボイラの水処理も改良されてきた^{7～15)}。当初の火力発電プラントは亜臨界圧のドラム型ボイラで、そのドラム水の水処理方法はリン酸塩に水酸化ナトリウムを加えたアルカリ処理であった。

しかし、蒸気温度が高くなると伝熱管でアルカリ腐食が発生することから¹⁶⁾、水酸化ナトリウムを使用しないリン酸イオンとナトリウムイオンのモル比(Na/PO_4)を3としたリン酸塩処理へと変更された。さらに、リン酸塩処理ではボイラの高負荷運転時によりリン酸イオンだけが消滅する「ハイドアウト」現象によってpHの制御が難しくなった。そのため、リン酸濃度の低濃度化や、リン酸イオンとナトリウムイオンのモル比(Na/PO_4)を2.6に下げて管理する平衡リン酸塩処理へと移行してきた。

また、イオン交換樹脂を用いた純水製造技術が急速に普及し、高純度水が容易に得られるようになると、商業用大型発電ボイラでは起動時間が短い貫流型ボイラが建設されるようになった。貫流型ボイラは、ドラムが存在しないため給水水質は高純度で揮発性の物質のみを使用する必要がある。そのため、給水にアンモニアとヒドラジンを添加して弱アルカリに管理して、腐食を促進させる溶存酸素濃度(Dissolved Oxygen, 以下DO濃度)を極力低くするAVT(R)が適用された¹⁾。このAVT(R)の適用によって、給水系やボイラでの腐食トラブルは大幅に減少させることができた。

1. 2 従来の研究と問題点

AVT(R)は揮発性のアンモニアと脱酸素剤のヒドラジンを添加して、酸素濃度を極力低く制御している。このような高温水中の環境で炭素鋼を用いると、水の流れが変化するオリフィスや配管のベンド部において著しい減肉が発生する場合がある。この水の流れによって生じる腐食現象は流れ加速腐食(Flow Accelerated Corrosion, 以下FAC)と称され¹⁷⁾、その腐食発生メカニズムはエロージョン・コロージョンに似ている。Fig. 1.4はFACによって配管が減肉した表面の例を示す¹⁷⁾。その表面はエロージョン・コロージョンと同様に鱗片模様を呈している。このようなエロージョン・コロージョンについては古くから検討されてきた^{18~44)}。しかし、水の流れが1 m/s以下と従来ではエロージョン・コロージョンが発生しないような比較的緩やかな流速においても減肉が生じることがある^{45), 46)}。近年では、このような比較的緩やかな流速における減肉現象をFACとして、エロージョン・コロージョンとは区別して論ずるようになってきた。

Fig. 1.5は一般的な金属材料における流速と侵食度の関係を示す¹⁸⁾。図は流速がAやBの領域では酸化皮膜が存在するためほとんど減肉が発生しないが、流速がCの領域に達すると酸化皮膜が水の流れによって破壊されて、減肉が大きくなることを示している。しかし、酸化皮膜が生成されにくい水質環境ではBの領域において、Cの流速に達する以前に金属の溶出が加速されて減肉が大きくなるのがFACの発生原理である。したがって、FACの対策としては緻密な酸化皮膜を生成させて保持することが重要となるが、AVT(R)は水中の酸素を極力取り除き、さらに脱酸素剤のヒドラジンを添加することによって酸素が殆ど存在しないため、酸素との直接反応による酸化皮膜を生成し難い。このため、実機ではアンモニアを添加してpHを上げることで鉄の溶出を抑制してFACの発生を防いできた。しかしながら、pHを上げると復水脱塩装置の再生頻度の増加や樹脂の劣化が進み、発電コストが増す問題がある。

一方、AVT(R)が適用された貫流型ボイラでは、蒸発管の内面に生成したマグネタイト(Fe_3O_4)がFig. 1.6に断面を示すように波状の形をしたスケールとして生成される⁴⁷⁾。この波状スケールが形成されると蒸発管内面の流動抵抗が増し、ボイラ差圧(節炭器入口から気水分離器ドレンタンクまでの差圧)が上昇すると給水ポンプを駆動させるために大きなエネルギーが必要となり発電コストが上昇する問題がある。

さらに、波状スケールを含むマグネタイトスケール層の成長速度は大きく、数年間の運

転で伝熱管内面に 100 μm 以上の厚さに達する⁴⁷⁾。そのマグネタイトスケール層の熱伝導率は金属材料である蒸発管より小さいため、マグネタイトスケール層が許容厚さ以上になると伝熱管が過熱されクリープ損傷が発生する。そのために、貫流型ボイラでは定期的にマグネタイトスケール層を除去する必要がある。このマグネタイトスケール層の除去は国内では有機酸による化学洗浄が一般的に実施されているが、その費用は大きな火力発電プラントでは1回当たり1億円程度必要であり発電コストが上昇する問題がある。

以上のように AVT(R)が適用された火力発電プラントで発生している問題に対処するために考えられた方法として、給水中に微量の酸素とアンモニアを添加する複合中性水処理(Combined Water Treatment, 以下 CWT)がある。給水中に微量の酸素を添加する中性酸素処理(Normal Water Treatment, 以下 NWT)は^{48) ~54)}、沸騰水型の原子炉で適用され、給水中の Fe 濃度が低下する結果が得られており⁵⁵⁾、火力プラントでも有効である可能性がある。また、ドイツやロシアでは火力発電プラントにおいて CWT や脱酸素剤を添加しない水処理法である揮発性物質処理(酸化型)(All volatile treatment(Oxidizing), 以下 AVT(O))適用による良好な結果が紹介され^{56), 57)}、AVT(R)で問題となっている FAC 対策やマグネタイトスケールに関する問題に対して有効に働く可能性がある。しかし、国内の火力発電プラントとはシステムや配管材料等が異なり、CWT や AVT(O)の導入効果や最適な水質等を明らかにする必要がある。

そこで、国内の電力各社およびプラントメーカーで CWT の最適水質等を検討⁴⁷⁾した。そして 1987 年の 8 月に国内で初めて超々臨界圧の火力発電プラントに適用され、以後幾つかの火力発電プラントにおいて CWT の有効性が報告^{58~62)}されている。その後、CWT を導入するプラント数は増え、現在では国内の 54 プラントにまで広く適用されるに至っている。しかし、CWT 導入後はパウダー状スケールと称される微小なヘマタイトスケールが、運転時間とともに伝熱管の内面に付着堆積して、伝熱管が過熱損傷するトラブルが続発した^{63), 64)}。このため、このパウダー状スケールによる損傷メカニズムを早急に明らかにすることが求められている。

1. 3 本研究の目的と論文の構成

本研究は火力発電プラントの水処理技術に関わり、火力発電プラントの腐食によるトラブルによる計画外の停止を防ぎ稼働率向上のために、信頼性の高い水処理技術を開発する

ことを研究の目的とする。

第1章は序論で、本研究の背景、動機と必要性、従来の研究と問題点並びに解決すべき課題について示した。

第2章では揮発性物質処理(還元型)における腐食問題について検討した。給水にヒドラジンを添加すると酸化還元電位は大きく低下し、炭素鋼の減肉速度はヒドラジンが存在しない場合に比較して2~3倍加速される。さらに、流れ加速腐食による減肉はpHが高くなるほど低下し、 $\text{pH} > 9.0$ の場合、給水中のDO濃度が20 ppb以上で抑制されたことから、流れ加速腐食は酸素によって酸化皮膜が生成されることで抑制されることが考えられた。

第3章では揮発性物質処理(酸化型)による腐食抑制について検討した。海水リークが発生しても揮発性物質処理(還元型)と同等の耐食性を有する。また、揮発性物質処理(酸化型)の溶存酸素濃度は5~20 ppbで管理する必要がある、pHは9.2以上が最適である。さらに、揮発性物質処理(酸化型)では母材の表面に Fe_3O_4 が生成し、その表面を溶解度が小さい $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が覆うことでFeの溶解が抑制されることが考えられた。

第4章では複合中性水処理による腐食抑制と実機への適用性について検討した。溶存酸素濃度50~100 ppb, $\text{pH} 8.0 \sim 9.0$, 酸電気伝導率 $< 0.15 \mu\text{S}/\text{cm}$, 流速 $> 0.7 \text{ mm}/\text{s}$ にすることで、複合中性水処理は従来の揮発性物質処理(還元型)よりも腐食が抑制できる。また、複合中性水処理においては下層の Fe_3O_4 で形成された酸化皮膜の欠陥を溶解度が小さな $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が補うように生成することで腐食が抑制されることが考えられた。

第5章では伝熱管にパウダー状スケールが付着した際の熱的影響について検討した。実機環境である超臨界水における空隙率0.7~0.8のパウダー状スケール層の熱伝導率は、 $0.65 \sim 1.1 \text{ W}/(\text{m K})$ と硬質酸化スケールに比較して大きく低下すると推算された。そのため、複合中性水処理が適用された実機ボイラで生じている伝熱管の熱損傷は、空隙率の大きなパウダー状スケールが伝熱管の内面に付着し、伝熱管の温度が設計温度から大幅に上昇することによって損傷が発生すると考えられた。

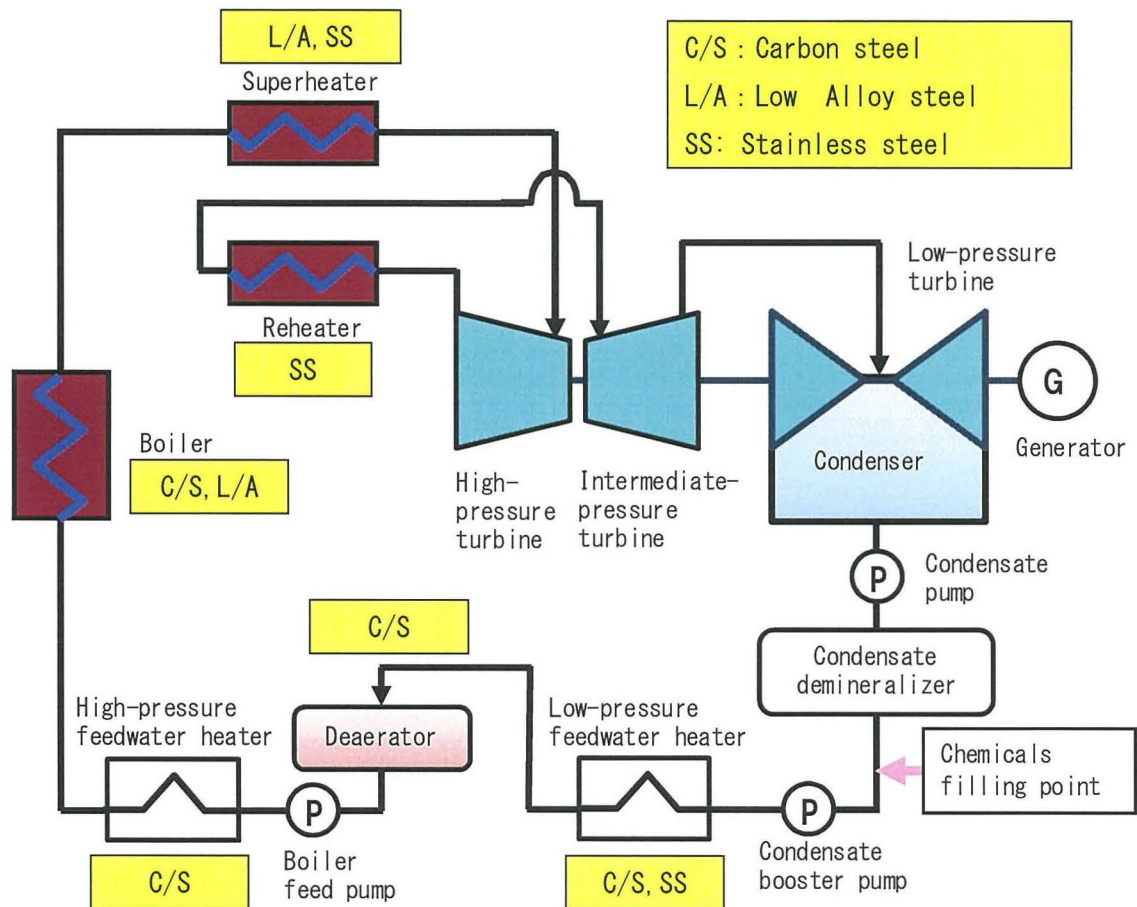


Fig. 1.1 Schematic of thermal power plant system

	(a)Duram boiler		(b)Once-through boiler
Boiler water (Chemicals)	PT (Phosphate+Sulfite sodium)	AVT(R) (Ammonia,Hydrazine)	-
Boiler feed water	AVT(R)		AVT(R)

PT: Phosphate Treatment AVT(R) : All-Volatile Treatment

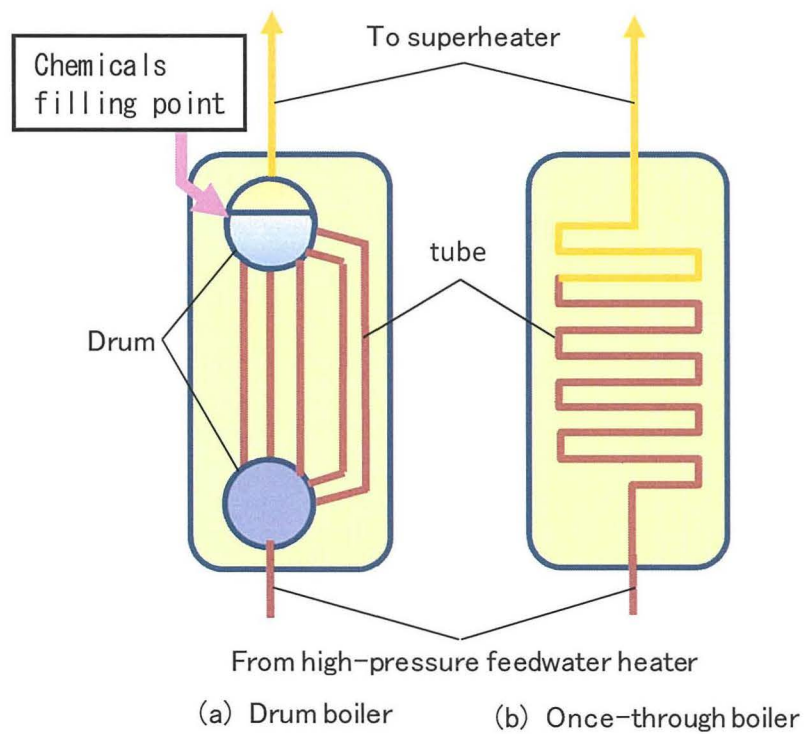


Fig. 1.2 Schematic of boiler

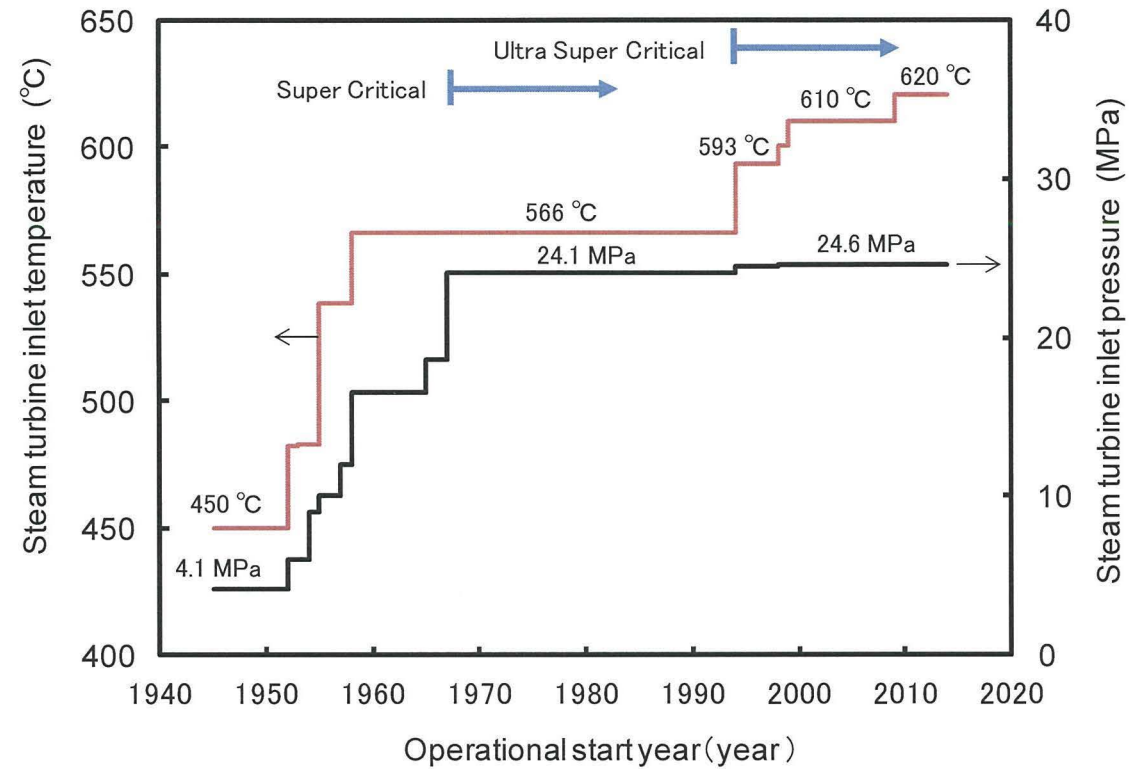


Fig. 1.3 Change of the steam condition

142°C, 0.93 MPa, 2.2 m/s, pH 8.6-9.3, DO <5 ppb, Carbon Steel, 185700 h

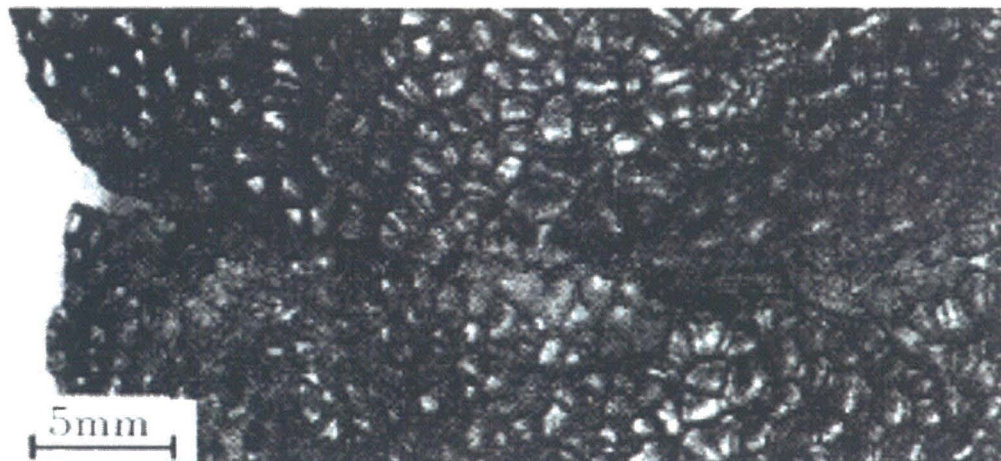


Fig.1.4 Surface which was eroded by FAC

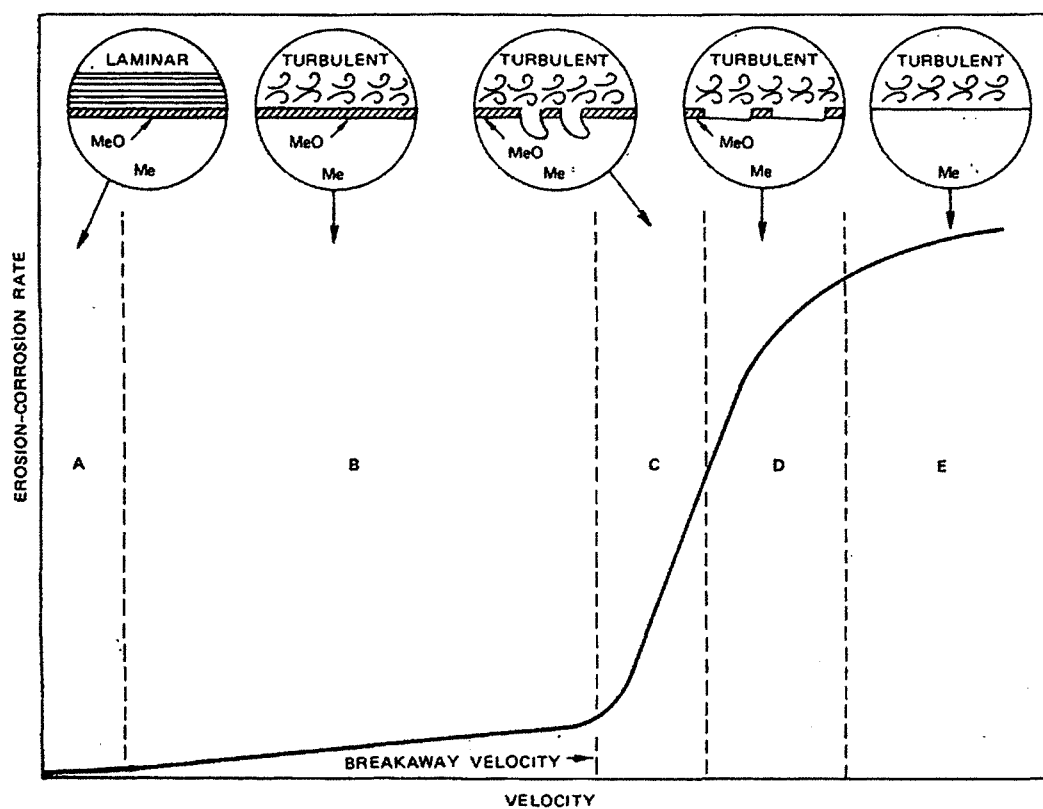


Fig. 1.5 Schematic of the changes in erosion-corrosion mechanism with increase of velocity

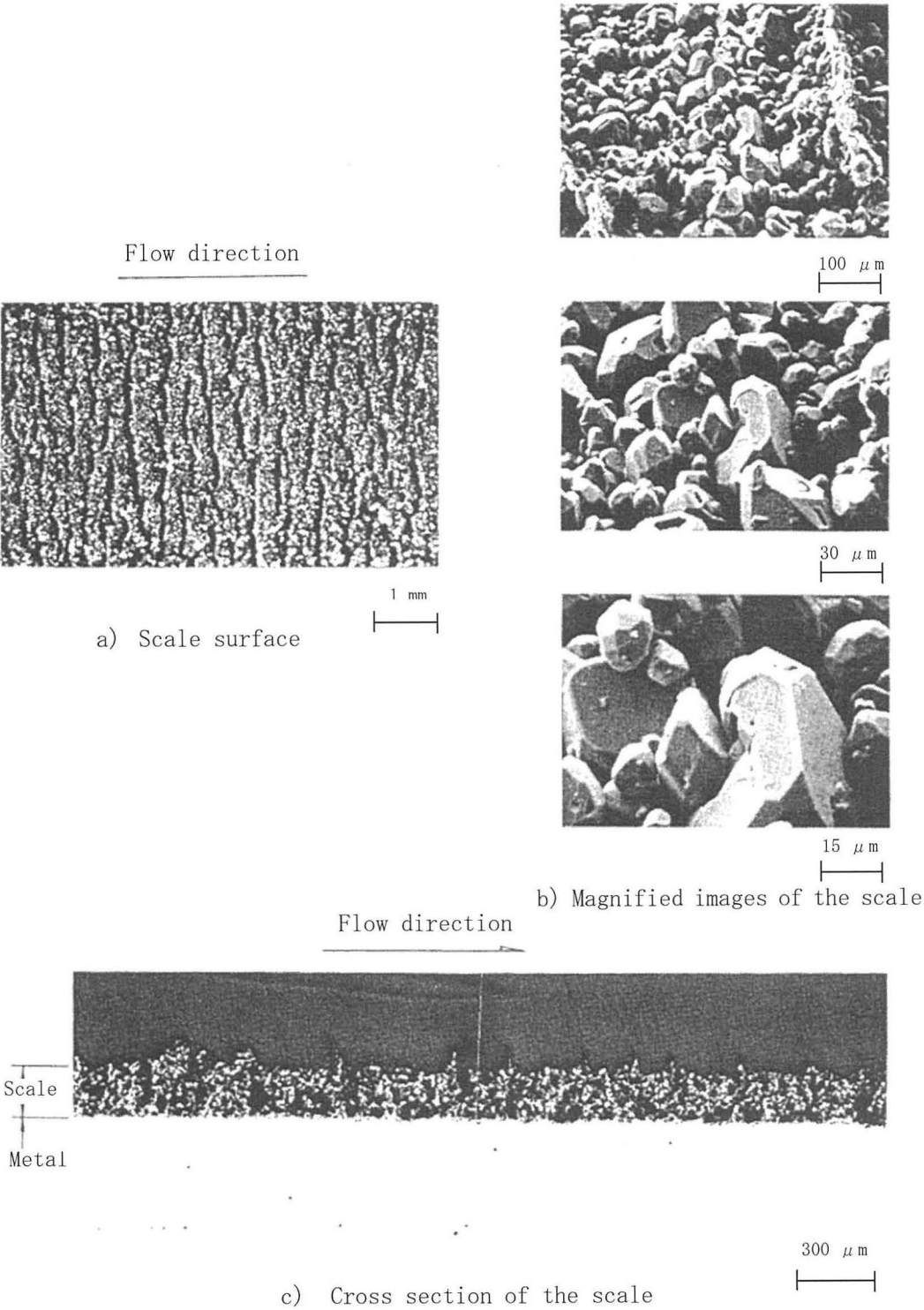


Fig. 1.6 Wavy scale in an actual plant

第2章 揮発性物質処理(還元型)における腐食問題

2. 1 緒言

火力発電プラントの給水系の水処理は、そのほとんどが揮発性物質処理(還元型)(以下 AVT(R))によって運用されている。しかし、AVT(R)が適用されたプラントでは、流れ加速腐食(以下 FAC)により配管或いは熱交換用チューブの著しい減肉が発生するため大きな問題となっている。FAC は比較的新しい言葉で、「いわゆるエロージョン・コロージョン」や「流れ誘起腐食」と称される。FAC とエロージョン・コロージョンの最も大きく違う点は、流速が数 m/s と小さくエロージョンによる影響が全く無いにもかかわらず減肉が発生することである。エロージョン・コロージョンについては古くから検討されており^{18)~44)}、高温水中における炭素鋼についてまとめると、pH については pH 9.5 以上で減肉の抑制に非常に有効で、酸素については DO 濃度 15 ppb 以上の添加で減肉の抑制に有効である。温度については 150~160℃で減肉のピークをとる。また、配管形状についてはストレート管、エルボ等の形状により影響する係数が求められている⁶⁵⁾。流速については指数関数的に流速とともに増加する傾向をとり、材質については耐食性の高い材料(Cr, Mo 添加で影響大)ほど損傷を受けにくい等が明らかにされている⁶⁵⁾。高温水中の鉄濃度や衝突角度に関する試験結果は乏しいが、スラリーエロージョン・コロージョンについては水流の衝突角度と含有粒子の影響についても検討されている¹⁹⁾。それらによると、衝突角度については硬さにより変化し硬い材料は垂直で最も損傷を受け易く、軟らかい材料は 30° 程度の角度でもっとも損傷を受け易い。また、粒子濃度については濃度が高いほど損傷を受ける傾向にある。炭素鋼について、これらエロージョン・コロージョンの評価をする試験方法としては大きく三種類に分けられ、試験片をある環境中で回転させる方法、試験片に水流を衝突させる方法、実際の管形状で水を流す方法がある¹⁹⁾。試験片に水を衝突させる方法は衝突角度を任意に設定でき電気化学測定も可能である。さらに、試験片に水流を衝突させる方法には、気相中で試験する自由噴流法、水中で試験する水中噴流法、隙間内で噴流する隙間噴流法がある。FAC においては、流速の変化が大きな個所で減肉が発生していることから、水中噴流法或いは隙間噴流法が良く模擬できるとの報告がある⁴³⁾。今回の試験では試験片の腐食電位測定及び、衝突角度、ノズル隙間を自由に設定できることから、水中噴流法を採用し評価した。本

研究では高温水中における炭素鋼の FAC に対する影響を明らかにし、その対策を確立することを目的としている。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材及び試験装置

試験片は一般的にボイラの伝熱管に用いられている炭素鋼管である STB340(C : 0.18 % 以下)を短冊状 (20×40×2 mm) に加工したものをを用いた。試験片はエメリー #800 番まで研磨し、アセトンにて脱脂して試験に供した。なお、試験前に試験中の減肉厚さを表面形状の違いから求めるため、予め試験前の試験片表面の凹凸を粗さ計(Mitutoyo 製 Suvftest 500)で計測した。

Fig. 2.1 は試験装置の概要を示す。本実験では FAC を評価する試験装置を新たに開発した。本試験装置では高温高压水を内径 $\phi 1$ mm のノズルから水中噴射し、試験片へ衝突させることで FAC の影響を評価した。試験装置は水質を制御可能なループ式の循環ラインと試験片を設置するオートクレーブからなる。ループ式の循環ラインは調整タンク、高压ポンプ、予熱器、冷却器で構成している。ループ式の循環ラインでは試験水の水質を調整タンク内で調整し、高压ポンプ (~ 10 MPa) により予熱器を通してオートクレーブに高温水 (~ 300 °C) を供給する。さらに、試験後に冷却器へ送られ調整タンクへ戻る。試験片はオートクレーブ中央に設置し、噴射ノズル(内径 $\phi 1.0$ mm) から高温水を試験片へ噴射する。試験片と噴射ノズルの隙間はノズルが可動できるため自由に調整できる。なお、試験片設置はオートクレーブとの接触を避けるため金属と触れる部分は PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) で絶縁した。高温水中における試験片の電位測定は外部参照電極(Ag/AgCl/0.1M KCl 東伸工業製)と電位差計を用いて、試験片の腐食電位を測定した。また、水の酸化還元電位(Oxidation Reduction Potential 以下 ORP)を評価するため、高温高压水中で白金の電位も測定した。Fig. 2.2 は試験装置の外観を示す。オートクレーブには噴射ノズルに対し左右 45° にサファイヤ製の窓がついている。Fig. 2.3 は試験中にサファイヤ製の窓から試験片表面を観察した状況を示す。サファイヤ製の窓があることで試験片の設置状況及び試験片表面の外観を試験中でも観察できる構造になっている。

2.2.2 試験条件及び腐食試験方法

Table 2.1 は FAC 基礎評価試験条件を示す. 試験は温度 150 °C, D0 濃度 <5 ppb の条件で流速 0.8~11.5 m/s, pH 7.0~9.5, ノズル隙間 0.5~2.0 mm に変化させ 22~95 h 試験した. Table 2.2 は不純物の影響評価試験条件を示す. 試験温度は 150°C, pH 7~9.8, 流速 0.8~11.5 m/s, D0 濃度 <5 ppb~50 ppb, ヒドラジン (N_2H_4) 0~500 ppb, 亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 0~395 ppb, 塩化ナトリウム (NaCl) 0~500 ppb, 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 0~650 ppb (SO_4^{2-}) の条件で水質を変化させた条件とした. Table 2.3 はヒドラジン評価試験条件を示す. 試験は温度 150 °C, D0 濃度 <5 ppb, pH 9.0, 流速 0.8~6.0 m/s でヒドラジン濃度を 0~150 ppb と変化させた条件とした.

試験後に外観及び SEM (Scanning Electron Microscope) で試験表面を観察し, 脱スケール (5 %硫酸, 0.5 %インヒビタ, カソード電解 0.5 A/cm², 25 °C: 1 min) した. また, 脱スケール後に減肉量を測定するために試験片表面を粗さ計で試験後の表面の凹凸を計測し, 試験前との表面形状の比較で減肉厚さを評価した.

2.3 結果及び結果の検討

2.3.1 試験後の表面状況観察と評価試験条件の検討

Fig. 2.4 は試験後の表面酸化物の SEM 写真を示す. 試験条件は温度 150 °C, pH 9.5, D0 濃度 <5 ppb, 流速 3.0 m/s, ノズル隙間 0.5 mm, 試験時間 95 h である. 左のカラー写真は試験後の外観で (a)~(c) はそれぞれ, (a): 比較部, (b): ノズル中心部, (c): ノズル中心から 2 mm 程度離れた部分を示している. 右の SEM 写真は (a)~(c) の観察した結果を示している. (a) の比較部は外層に 1 µm 程度の酸化物が見られ, その下には内層の酸化皮膜が形成されている. (b) のノズルの中心部分では外層の酸化物は全く見られなかった. (c) のノズル中心部と比較部の境界域では, 面積比で約 50 %程度に外層酸化物の形成が見られた. これらのことから水流の影響を受けて減肉している部分は内層の酸化皮膜だけしか存在せず, 通常外層に形成される酸化物結晶が形成されないことが分かった.

Fig. 2.5 は 150 °C, pH 7.0, D0 濃度 <5 ppb, 流速 11.5 m/s で 22 h 試験し表面の酸化物を除去した後の表面 SEM 写真を示す. 写真左側にノズルの中心を白丸で示し, ノズルの内径を白色点線で示した. また, 写真中の白色スケールは 1 目盛り 0.5 mm に相当する. ノズルの中心は比較的滑らかであるが, 中心から 0.3 mm 以上離れると放射状にディンプル状の損

傷が3 mm 程度まで広がっている。水流の影響を受けない場合は写真右のように圧延方向に微小な縦方向の縞が見られる。このディンプル状の損傷形態は典型的なエロージョン・コロージョンである。ノズル中心付近が滑らかな状態である理由は、水流が中心部分で水の入れ替えが起こらない滞留域或いは循環流となっているためと思われる。なお、流速3.0 m/s未満で同様な観察をするとディンプル状の損傷形態は見られず、ノズル中心付近の変色部と他の部分で形状の違いは全く見られなかった。

Fig. 2.6 はFAC 評価試験後の表面凹凸を調べた結果の一例を示す。試験片表面の形状はノズル近傍で減肉が発生し、ノズルの外径に相当する中心部から1.6 mm の位置で最大減肉が発生していた。そして、表面凹凸の測定結果から最大減肉深さを測定すると2.4 μm であった。また、最大減肉が発生する位置は、他の試験条件でもほぼ同一の位置で発生していた。

Fig. 2.7 は平板衝突試験後の外観写真を示す。試験片中央の丸く変色している分部が高温水により減肉を受けた場所である。条件により変色部の模様の違いが見られ、ヒドラジン濃度0ppb の条件で最も広範囲にわたって変色しており、その大きさは約14 mm となっている。これに対しヒドラジン添加条件における変色部の大きさは約8 mm と明らかに違いが見られる。最も減肉が大きな部分ほどの試験条件も直径3.6 mm の部分で、外観写真と照らし合わせると中心の黒い部分の外側に相当する。中心の黒い部分の直径は約2.0 mm 程度であり減肉せずに酸化皮膜が残っている部分である。

一連の影響を確認するためにはノズル隙間の影響を決定する必要がある、ノズル隙間を0.5~2.0 mm で変化させた試験を行った。Fig. 2.8 は150 $^{\circ}\text{C}$, pH 7.0, D₀ 濃度<5 ppb, 流速3.0 m/s 以下で噴射ノズルと試験片の隙間を変化させた時の最大減肉量に及ぼすノズル隙間の影響を示す。縦軸に試験前後の表面粗さから求めた最大減肉量を横軸に試験時間を示す。流速3.0 m/s でノズル隙間が0.5~2.0 mm に変化してもほぼ等しい減肉量となっている。また、流速1.6 m/s でノズル隙間0.5 mm でもほぼ変化は見られない。これらの結果を年間の運転稼働時間で平均減肉速度に換算すると0.45 mm/7 kh となる。時間的な経過についてはほぼ0h を通過するリニアな直線で近似できる。一般にエロージョン・コロージョンの時間的な経過を見ると試験初期には潜伏期間が存在し、その後リニアな直線となる。

Fig. 2.8 の試験結果では時間と共に減肉量が増加し潜伏期間は見られない。この挙動の違いはエロージョン・コロージョンでは酸化皮膜を破壊するのに、ある程度時間を有するのに対

し、FAC は皮膜上層の酸化皮膜のみを除去し、さらに除去する時間は非常に短いものと考えられる。以上の結果から以後の水質の影響はノズル隙間を最も小さい 0.5 mm とした。

2.3.2 FAC の減肉に及ぼす水質の影響

Fig. 2.9 は温度 150 °C, pH 7.0~9.5, DO 濃度<5 ppb, ノズル隙間 0.5 mm で流速を変化させたときの各 pH における減肉速度に及ぼす流速の影響を示す。減肉速度は 3 m/s 以下の流速に対し緩やかに増加しているが、5.5 m/s 以上では 3 m/s 以下よりもその増加が著しい。この結果は Fig. 4 の脱スケール後の表面 SEM 写真で流速が 5.5 m/s を超えると、母材表面にディンプル状の損傷が見られたことと対応している。つまり、5.5 m/s 以上では下層の酸化皮膜が剥ぎ取られ母材にまで損傷が至っているものと推測される。いずれにせよ、流速 3.0 と 5.5 m/s の間で腐食速度の異なる事象が生じていることは明らかである。また、pH について比較するとどの流速においても pH が高い方が減肉速度は小さく、流速 11.5 m/s で pH 7.0 と pH 9.5 を比較すると pH 9.5 の方が pH 7.0 の 1/6 と小さい。

Fig. 2.10 は炭素鋼の減肉速度に及ぼす NaCl 濃度の影響を示す。pH 7.0 の条件では減肉速度が Cl⁻濃度の上昇と共に大きくなり、Cl⁻濃度 500 ppb では 3.4 mm/7 kh の減肉速度となった。pH 9.0 でも同様な傾向をとり、Cl⁻濃度 500 ppb で 1.7 mm/7 kh の減肉速度となった。これに対し、pH 9.2 では Cl⁻濃度に関わらず減肉速度は<0.1 mm/7 kh でほぼ一定であった。

Fig. 2.11 は炭素鋼の減肉速度に及ぼす Na₂SO₄濃度の影響を示す。pH 9.0 についてみると Na₂SO₄が存在しない場合の減肉速度が 0.32 mm/7 kh であるのに対して Na₂SO₄が存在すると 1.68 mm/7 kh と減肉速度が加速されている。pH 9.2 でも Na₂SO₄が存在しない場合は 0.06 mm/7 kh であるのに対し Na₂SO₄が存在すると 0.37 mm/7 kh に減肉速度が加速されている。それに対し、pH 9.3 では両者の差は殆ど無くなっている。

これらのことから、NaCl や Na₂SO₄が存在すると全面腐食や孔食と同様に FAC による減肉現象が加速されることが確認できた。しかし、NaCl による影響は pH が 9.2 以上で、Na₂SO₄による影響は pH 9.3 以上でそれらの影響が完全になくなることが確認できた。実機プラントの水質条件をみると、給水中の Cl⁻または SO₄²⁻濃度は海水リーク等の異常な水質以外では殆ど含まれない。しかしながら、ドラム水では濃縮して数~数十 ppb は存在すると思われる。したがって、ボイラ水は pH を 9.3 以上にすることで FAC は完全に抑制できるはずである。

2.3.3 FACの減肉に及ぼす脱酸素剤の影響

Fig. 2.12 は炭素鋼の減肉速度に及ぼすヒドラジンの影響を示す。縦軸は減肉速度を示し横軸はヒドラジン濃度を示す。pH 9.0 でヒドラジン濃度 0 ppb の条件では減肉速度は 0.23 mm/7 kh であるのに対し、ヒドラジン濃度 10 ppb では 0.68 mm/7 kh とヒドラジンが存在しない条件に比較して約 2-3 倍減肉速度が大きくなっている。更に、ヒドラジン濃度を 30, 50 ppb と高くするとやや減肉速度が大きくなり、ヒドラジン濃度が 150 ppb になると若干低下し 50 ppb 付近でピークを示す傾向にある。pH 9.3 の試験結果についてみると、ヒドラジンが存在しない場合の減肉速度は 0.1 mm/7 kh であるのに対しヒドラジンを 50 ppb 添加すると減肉速度は 0.3 mm/7 kh と 3 倍大きくなっている。

また、pH 9.3 と pH 9.0 の結果を同一のヒドラジン濃度で比較すると、pH 9.0 の試験結果は pH 9.3 の 2~3 倍大きな値となっている。試験流速 0.8 m/s、ヒドラジン濃度 50 ppb の結果を見ると減肉速度は 0.02 mm/7 kh と非常に小さな値を示している。実機で減肉が問題とならない減肉速度はチューブ肉厚とプラント寿命から約 0.05 mm/7 kh 以下と計算でき、流速 0.8 m/s では減肉は殆ど問題にならないレベルであると言える。

Fig. 2.13 は炭素鋼の減肉速度に及ぼす pH の影響を示す。無添加条件の pH 9.0 における減肉速度は 0.3 mm/7 kh であるのに対し、pH が 9.2 になると 0.06 mm/7 kh と非常に小さくなる。また、 N_2H_4 50 ppb 添加時は pH が高くなるほど減肉速度は直線的に低下し、pH を 9.7 まで上昇させると殆ど減肉が見られなくなることがわかる。次に、不純物の影響についてみて見る。pH 9.0 で Cl^- が 20, 500 ppb 添加された条件では減肉速度がそれぞれ 1.3, 1.8 mm/7kh と無添加の場合に比較して著しく大きい。無添加の場合と同様に pH が 9.2 に上昇すると減肉が殆ど認められない。 Na_2SO_4 添加条件では pH 9.0, 9.2, 9.3 のそれぞれの条件で減肉速度は 1.7, 0.4, 0.03 mm/7 kh と pH が高くなるほど小さくなり、pH 9.3 ではほぼ無添加条件と同じになっている。

更に、 N_2H_4 が共存した場合についてみて見る。 Cl^- 500 ppb + N_2H_4 50 ppb が添加された条件で pH が 9.0, 9.2, 9.4 でそれぞれの減肉速度は 1.9, 1.0, 0.24 mm/7 kh となり、pH が高くなるほど小さくなり pH 9.4 以上で減肉速度が N_2H_4 単独と同等となり NaCl の影響が見られなくなっている。次に、NaCl と Na_2SO_4 がそれぞれ Cl^- 500 ppb, SO_4^{2-} 650 ppb 混在し N_2H_4 を 50 ppb 添加した条件では pH 9.4 で 1.5 mm/7 kh と大きい。pH 9.5 で N_2H_4 単独の値と同じになっている。これらの結果から NaCl, Na_2SO_4 , N_2H_4 が存在すると炭素鋼の減肉速度は上

昇し、FAC に対する影響を完全に抑制するには pH を 9.7 まで上げて運転する必要がある。実際、鉄濃度の抑制の観点から pH 9.7 まで上げて運転しているプラントが存在しているが、その鉄溶出は FAC による鉄溶出を抑制していることによる効果もあると考えられる。

Fig. 2.14 は炭素鋼の減肉速度に及ぼす溶存酸素(DO)の影響を示す。pH 7 では DO 濃度 20 ppb ではそれほどではないが DO 濃度 50 ppb では減肉速度が著しく低下している。pH 9.0 では DO 濃度 10 ppb では低下しないが、DO 濃度が 20 ppb になると減肉速度がほぼ 0 となっている。pH 9.0 で流速を 11.5 m/s に増加させても減肉は生じなかった。しかし、pH を 8.5 低下させると減肉速度がやや増加するが、減肉速度は 0.1 mm/7 kh 以下と非常に小さい。これらの結果から、pH を上げることと酸素を上げることは同等の効果が得られ、pH が高いほど少ない酸素によって FAC が抑制できることがわかる。

以上の結果から実機プラントにおける FAC の発生を水質の面で完全に抑制するには、 N_2H_4 が存在しない場合は pH を 9.3 以上に、ヒドラジンを添加した条件では pH を 9.7 以上にする事で FAC を完全に抑制することができることが確認できた。また、酸素により FAC を抑制する場合は、pH 9.0 以上で 20 ppb 以上の酸素を添加すれば FAC を完全に抑制できることを確認した。

2.3.4 FAC の減肉発生メカニズムについて

酸化剤或いは還元剤を添加すると水の酸化還元電位(以下 ORP)は大きく変化する。ORP はその溶液が物質を酸化しやすい状態にあるのか、還元しやすい状態にあるのかを表す指標である。この値がプラスで大きければ酸化力が強く、マイナスで大きければ還元力が強いことを示す。Fig. 2.15 はヒドラジン添加時の ORP 測定結果を示す。縦軸は ORP(mV SHE)を横軸はヒドラジン濃度である。150 °C, DO 濃度<5 ppb の条件ではヒドラジン濃度 0 ppb において-30 mV であるが、ヒドラジン濃度が 10 ppb では-220 mV まで低下する。更にヒドラジン濃度が 35 ppb に増加すると-370 mV まで低下するが、それ以降はヒドラジン濃度が上昇しても変化ない。150 °C, DO 濃度 50 ppb の条件ではヒドラジンの有無に関わらず DO 濃度<5 ppb の結果よりも 100 mV 程度高い値を示している。25°C, DO 濃度<5 ppb についてみると傾向としては他の 2 条件と殆ど同じで、温度による差はあまり見られない。

このことから、ヒドラジンを僅かでも添加すると ORP は-30 mV から著しく低下し、また平板衝突試験の結果から、ヒドラジンの添加で減肉速度は 2~3 倍加速された。このことか

ら両者には相関があると考えられ、脱酸素剤であるヒドラジンの存在が金属表面の酸化皮膜生成を阻害しているものと考えられる。そして、ORP の測定結果から ORP を -30 mV よりも電位を高くすると FAC による減肉が抑制可能と考えられた。このことは、水中に酸素を添加すると ORP は急激に上昇し、FAC が発生しないことにも対応している。

ところで、試験結果のデータはノズル内の流体速度を試験流速として示したが、実際の試験片表面の流速は不明であった。そこで、試験片表面の流速を計算により求めた。Fig. 2.16 は計算に用いた試験部の概要を示す。図中の試験片表面の斜線部は試験片に発生した減肉の大まかな形状を示しており、どの条件でも最大減肉の発生する位置は中心から 1.5 mm 付近で変化が殆どなかった。

Fig. 2.17~2.21 はノズル内の流速 0.8, 3.0, 6.0, 11.5, 22.9 m/s で計算したときのそれぞれの結果を示す。図中の赤い部分が流速の最も高い場所で、青くなるほど流速が遅いことを示している。どの流速においてもノズル先端の平坦部(中心 0.5~1.0 mm)で流速が比較的速く、最大減肉を示す位置(中心から 1.5 mm)では流速がノズル内の流速よりも明らかに遅くなっている。Fig. 2.22 はノズル中心から 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 mm 離れた位置における計算により求めた試験片表面流速を示す。計算により求められた流速は試験片表面から 0.1 mm 離れた場所の流速である。流速 22.9 m/s の結果を見ると、中心から 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 mm は離れた位置での試験片表面の流速はそれぞれ 17.8, 16.9, 12.3, 7.1 m/s となり距離が遠くなるほど流速が低くなっている。その他の流速でも同様な低下傾向を示している。

Fig. 2.23 は試験ノズルから出た水流がどのように流れるか示したものである。また、今回試験した減肉形態の代表的な形状も記載した。内径 $\phi 1$ mm のノズルから出た試験水は試験片に当たることで流れが約 90° 変化し流速が試験流速から一気に低下する。中心部には水の入れ替わりが起こりにくい循環流が発生し、断面で見ると 2 つの輪が出来ていると思われる。水の流れを矢印で示すようにノズルの内径 $\phi 1$ mm よりも外に出ると急激に低下すると推測される。その部分では減肉量が最大値を示し、中心からの距離にすると約 1.4~2.0 mm 程度である。このようなノズルから水を壁面に当てた際に生じる損傷形態を銅合金の腐食試験から松村ら²⁶⁾は以下のように述べている。減肉部中央はノズルから噴射された水が垂直に近い角度で当たる場所で純粋なせん断力しか生じないが、それに対して、その周辺では水によるせん断力とさらに圧力変動が極大になるために酸化皮膜を除去する力が最大になるとしている。同様の現象が今回の高温水中の炭素鋼においても生じているものと思

われ、流速 3 m/s 程度では酸化皮膜を壊すほどのせん断力は生じないと思われるので、この減肉形態の殆どが流速の急激な低下等による水の圧力変動による影響と推測される。また、ノズルの中心部が試験後に、減肉量が小さい理由は循環流と循環流の間に挟まれているために水の流れが活発で無いためと思われる。今後、最大減肉が生じている部分でどのような振動或いは力が生じているか調べるのも興味深い項目である。

Fig. 2. 24 は炭素鋼の酸化皮膜断面の模式図を(a)FAC 未発生時と(b)FAC 発生時で分けて記載した。(a)は炭素鋼が DO 濃度<10 ppb の高温水中で腐食した場合に内層酸化皮膜と外層酸化皮膜を形成することを示している。外層に形成される酸化物は内層酸化皮膜の欠陥から溶出してきた鉄イオンが酸化して酸化物を形成することにより保護作用が増す。これに対し(b)FAC 発生時は水流が当たる部分で酸化物になる前のイオン状態、もしくは酸化物になると直ちに液中に拡散され外層の酸化皮膜を形成できないものと思われる。また、損傷部は内層の酸化皮膜厚さも薄く欠陥部の内径も大きくなり、Fe 溶出がより加速されると思われる。したがって、エロージョン・コロージョンと FAC の区別は内層の酸化皮膜の有無で判定できると考えられる。

2. 5 結 言

本章では高温水中における炭素鋼の FAC について検討し、以下の結論を得た。

- 給水にヒドラジンを添加すると酸化還元電位は大きく低下し、炭素鋼の減肉速度はヒドラジンを添加しない場合に比較して 2~3 倍加速される。
- FAC による減肉は、pH が高いほど減少し、pH>9.0 では DO 濃度が 20 ppb 以上で抑制され、酸素によって酸化皮膜が生成されることで抑制すると考えられる。
- 給水中の不純物である NaCl 及び Na₂SO₄ が存在すると FAC は加速される。
- ヒドラジンが添加された AVT (R) において pH を 9.7 以上にすることで FAC の発生は抑制される。

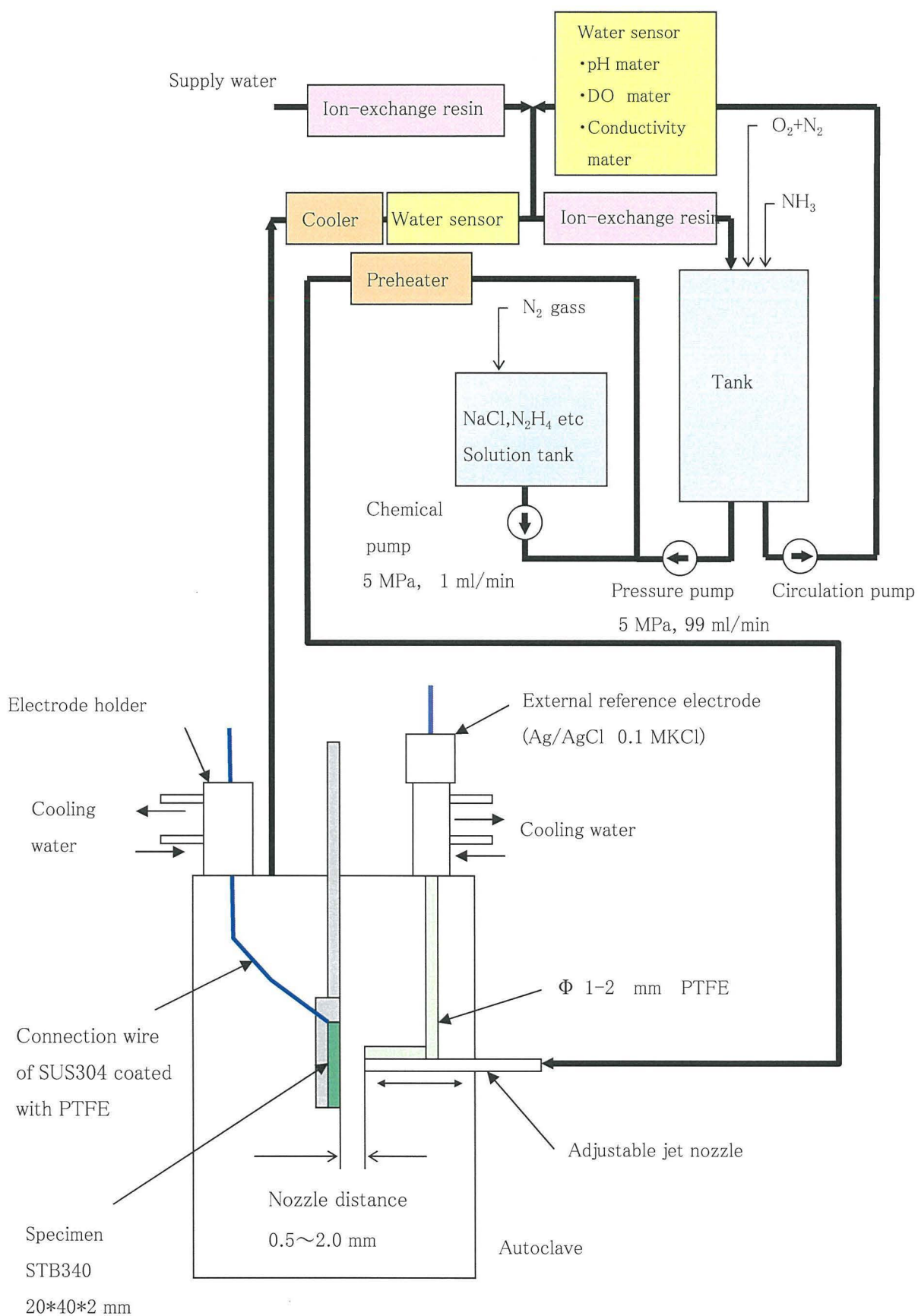


Fig. 2.1 Experimental apparatus

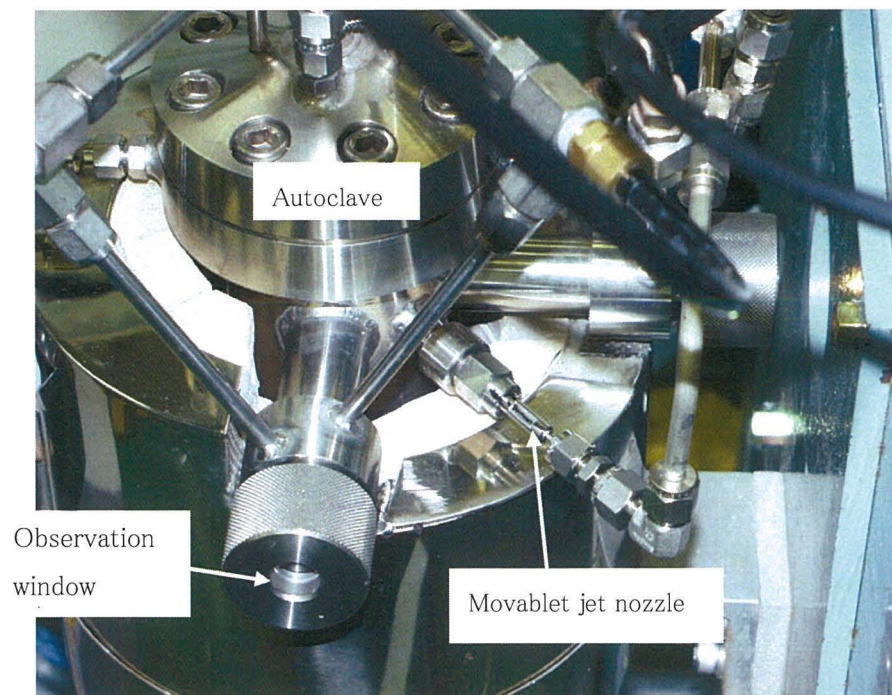


Fig. 2.2 Appearance of the autoclave

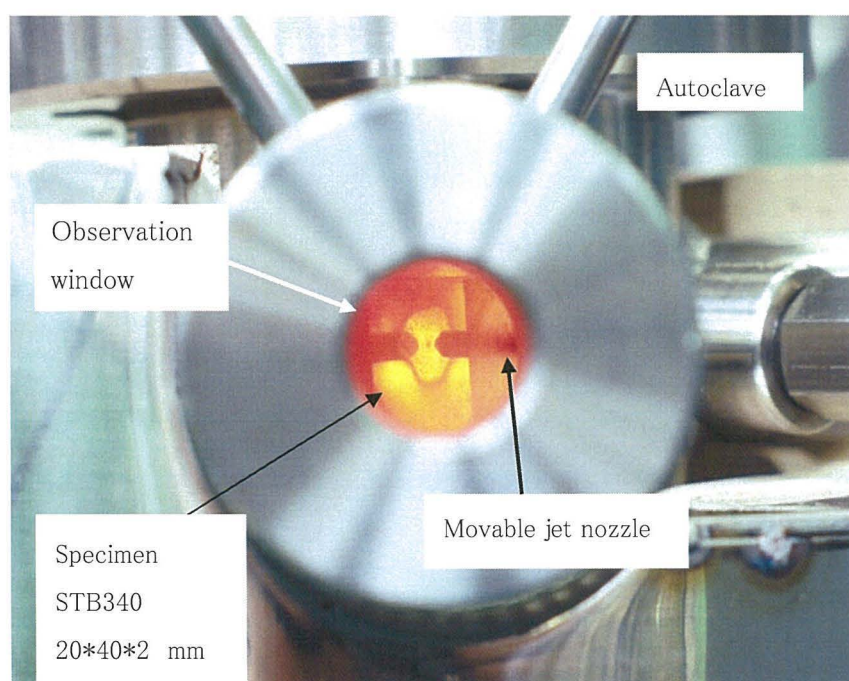


Fig. 2.3 A view of the specimen from the observation window

Table 2.1 Basic experimental conditions

Temp. (°C)	DO (ppb)	Nozzle velocity (m/s)	pH	Nozzle distance (mm)	Fe (ppb)	Time (h)
150	<5	0.8~11.5	7.0~9.7	0.5~2.0	0	22~95
		3	9.5		500	

Table 2.2 Experimental conditions with impurities

Temp. (°C)	pH 25°C	DO (ppb)	NaCl (Cl: ppb)	Na ₂ SO ₄ (SO ₄ :p pb)	N ₂ H ₄ (ppb)	Na ₂ SO ₃ (ppb)	Nozzle distance (mm)	Nozzle velocity (m/s)	Time (h)
150	7~	<5~	0~	0~	0~	0~	0.5	0.8~	45~
	9.8	50	500	650	500	395		11.5	90

Table 2.3 Experimental conditions with oxygen scavenger(N₂H₄)

Temp. (°C)	DO(ppb)	Nozzle velocity (m/s)	pH	N ₂ H ₄ (ppb)	Nozzle distance (mm)	Time (h)
150	<5	6.0	9.0	0~150	0.5	90
		6.0	9.3	0~50		
		0.8	9.0	50		

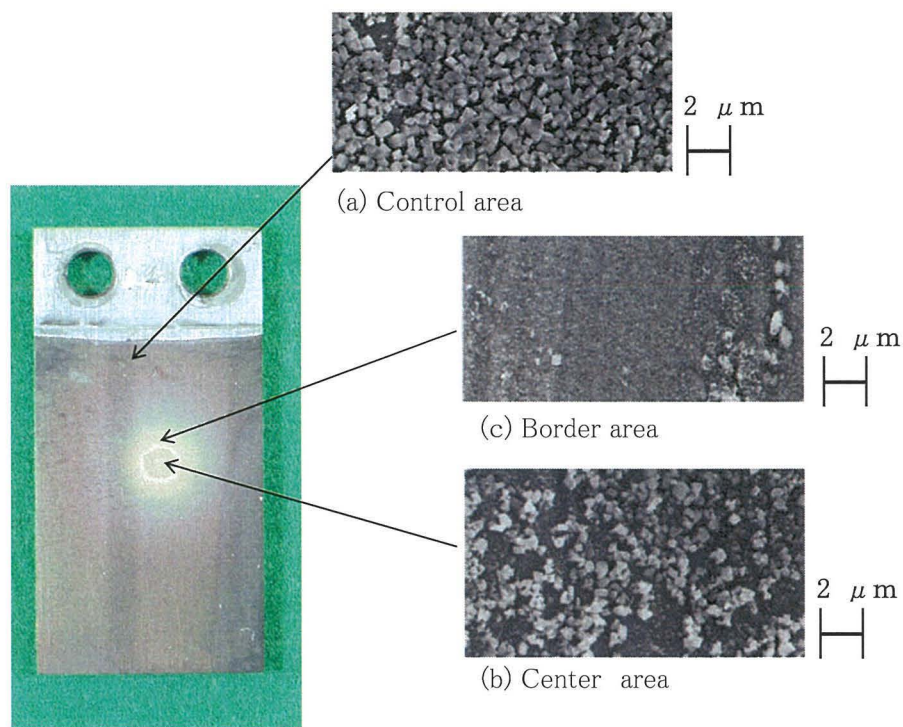


Fig. 2.4 Specimen surface after the test

(150 °C, pH 9.5, DO <5 ppb, 3.0 m/s, Nozzle distance 0.5 mm, 95 h)

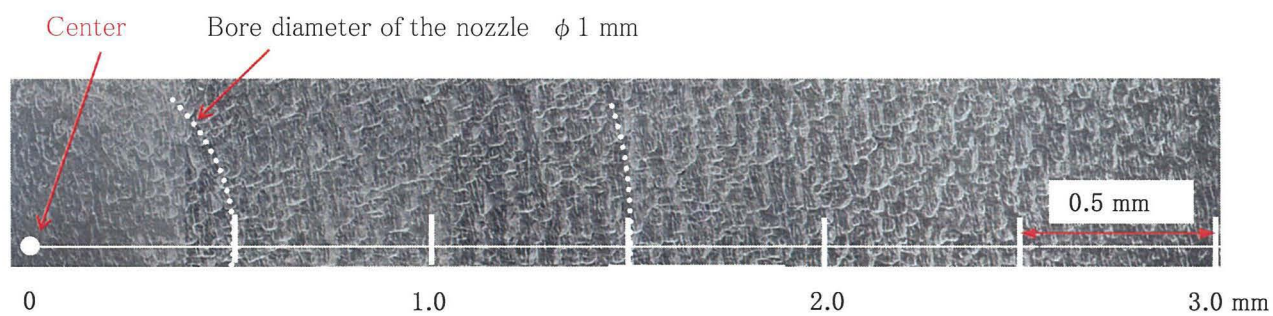


Fig. 2.5 Surface SEM image after removal of scale

(150°C, pH7.0, DO<5 ppb, 11.5 m/s, Nozzle distance 0.5 mm, 22 h)

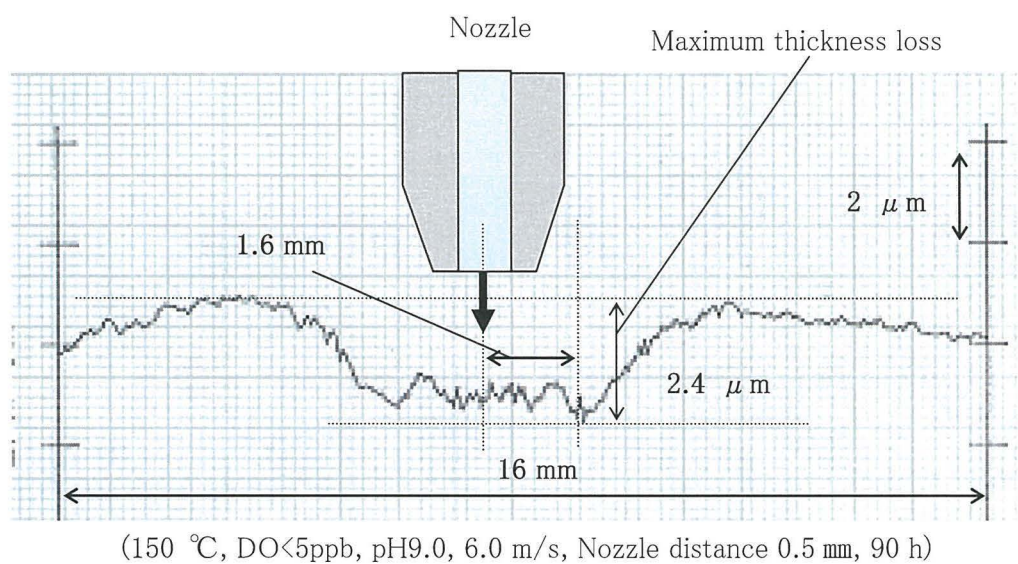


Fig. 2.6 Cross-section after the test



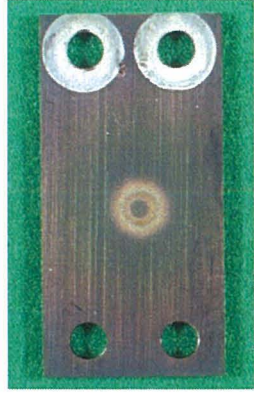




			
pH 9.0, 6.0 m/s, N ₂ H ₄ 0ppb	pH 9.0, 6.0 m/s, N ₂ H ₄ 10ppb	pH 9.0, 6.0 m/s, N ₂ H ₄ 30 ppb	pH 9.0, 6.0 m/s, N ₂ H ₄ 50 ppb
			
pH 9.0, 6.0 m/s, N ₂ H ₄ 150 ppb	pH 9.3, 6.0 m/s, N ₂ H ₄ 50 ppb	pH 9.0, 0.8 m/s, N ₂ H ₄ 50 ppb	

Fig. 2.7 Specimen after the test
(150 °C, DO <5 ppb, Nozzle distance 0.5 mm, 90 h)

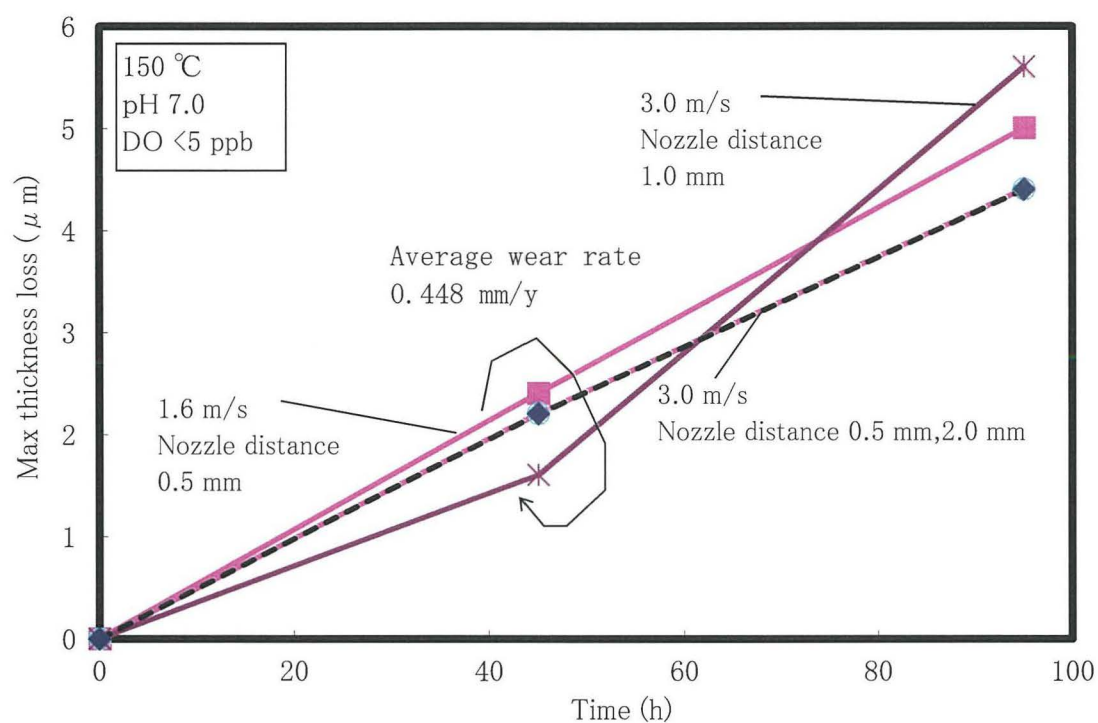


Fig. 2.8 Effect of nozzle distance on the maximum thickness loss

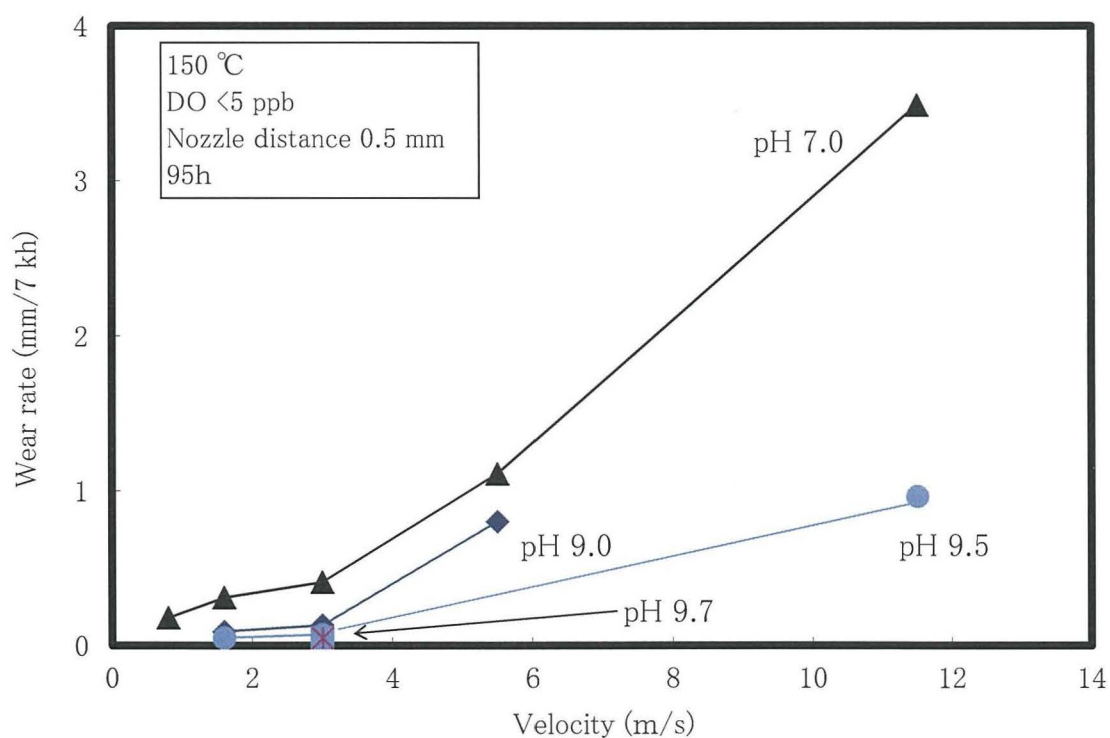


Fig. 2.9 Effect of flow velocity on the wear rate at various pHs

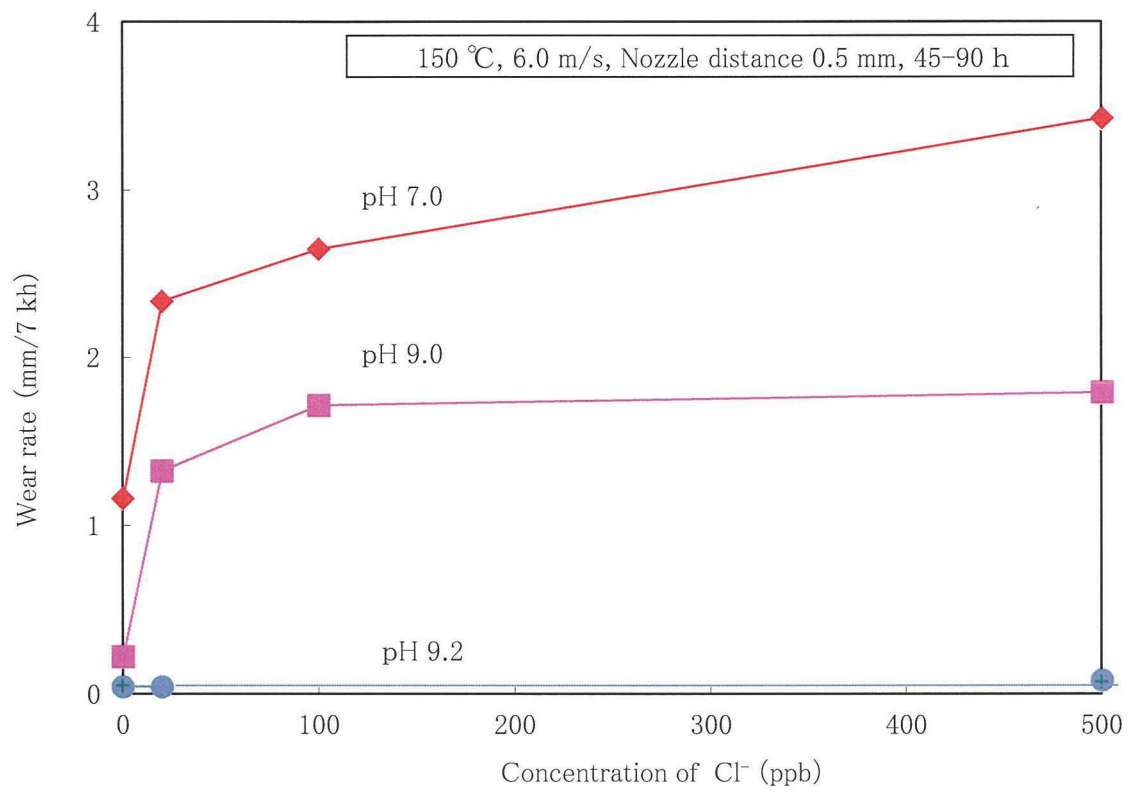


Fig. 2.10 Effect of NaCl concentration on the wear rate

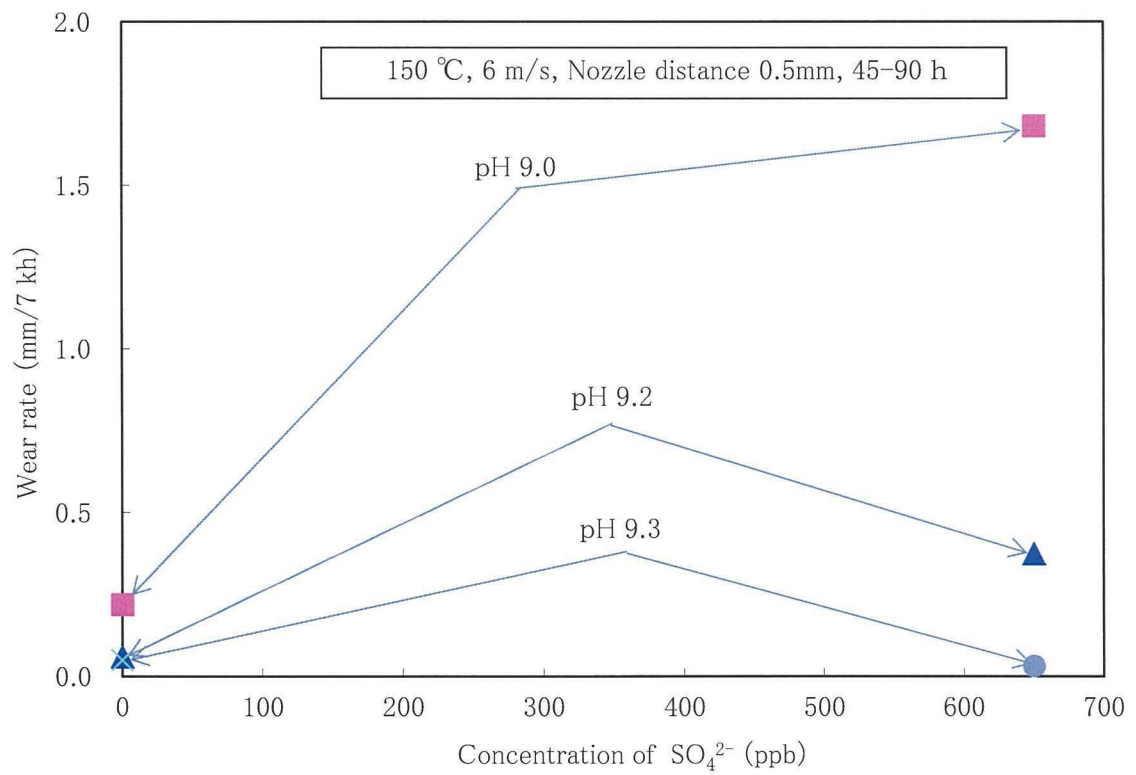


Fig. 2.11 Effect of Na_2SO_4 concentration on the wear rate

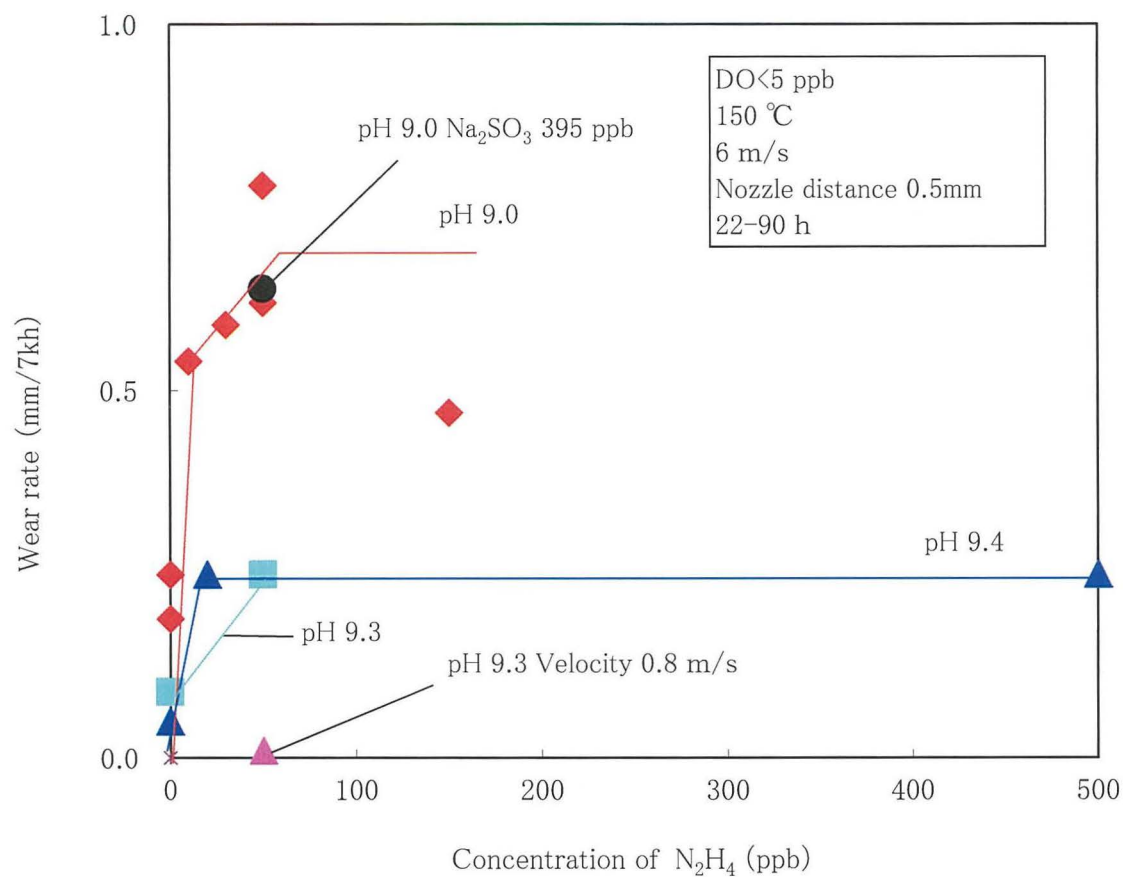


Fig. 2.12 Effect of N_2H_4 concentration on the wear rate

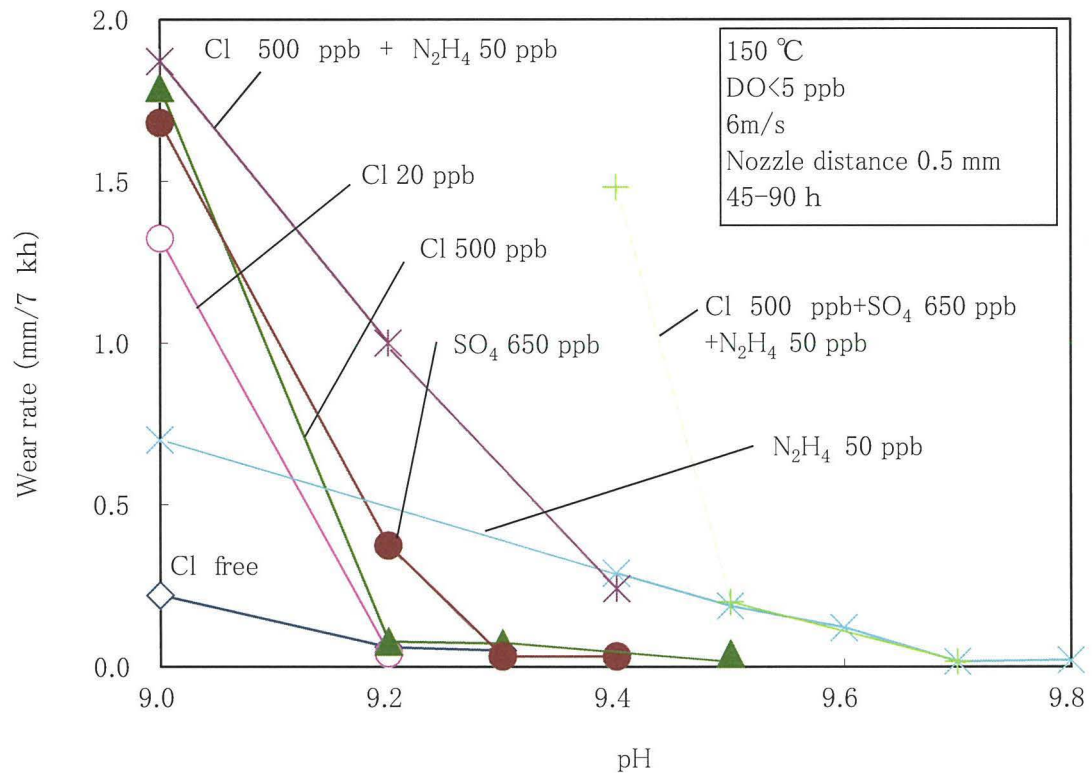


Fig. 2.13 Effect of pH on the wear rate

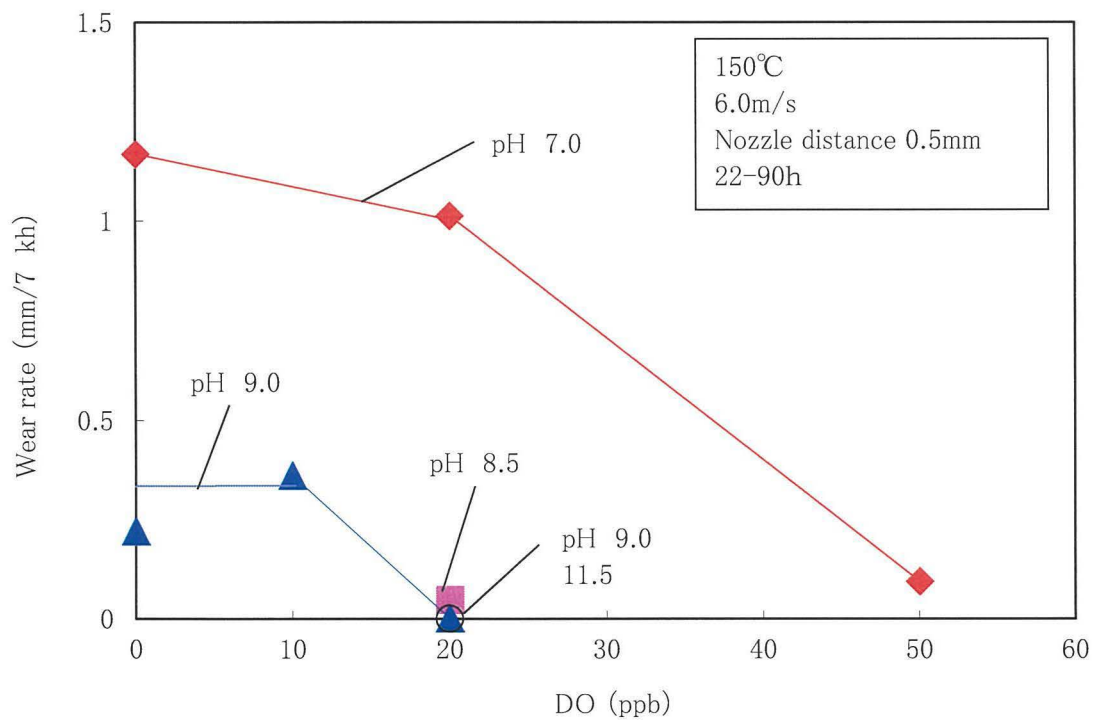


Fig. 2.14 Effect of DO concentration on the wear rate

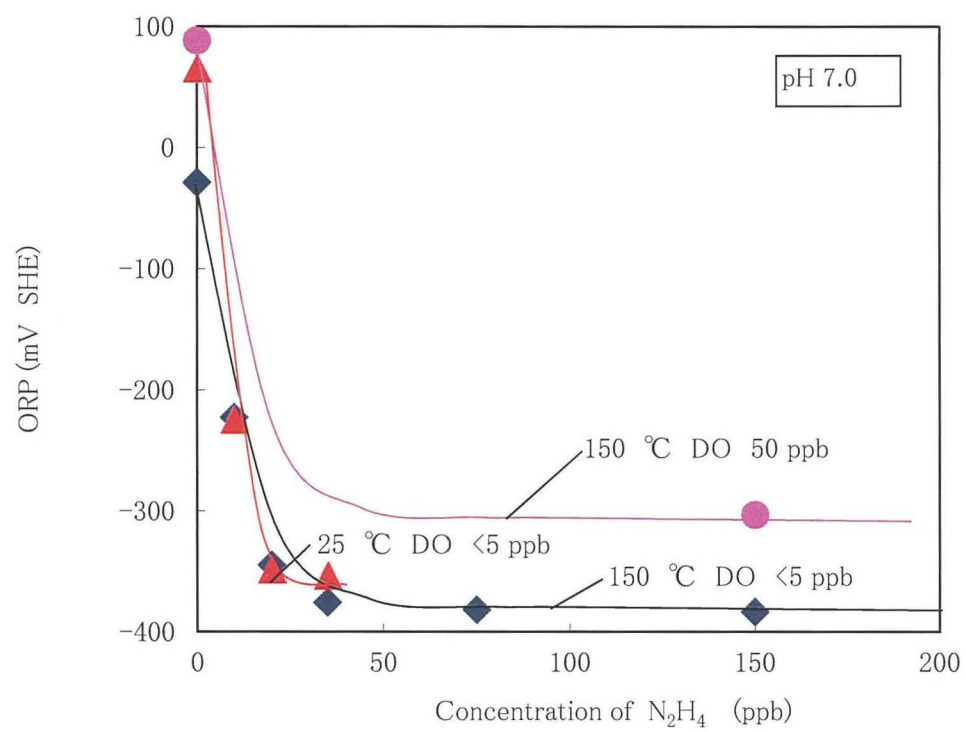


Fig. 2.15 Effect of N_2H_4 concentration on ORP

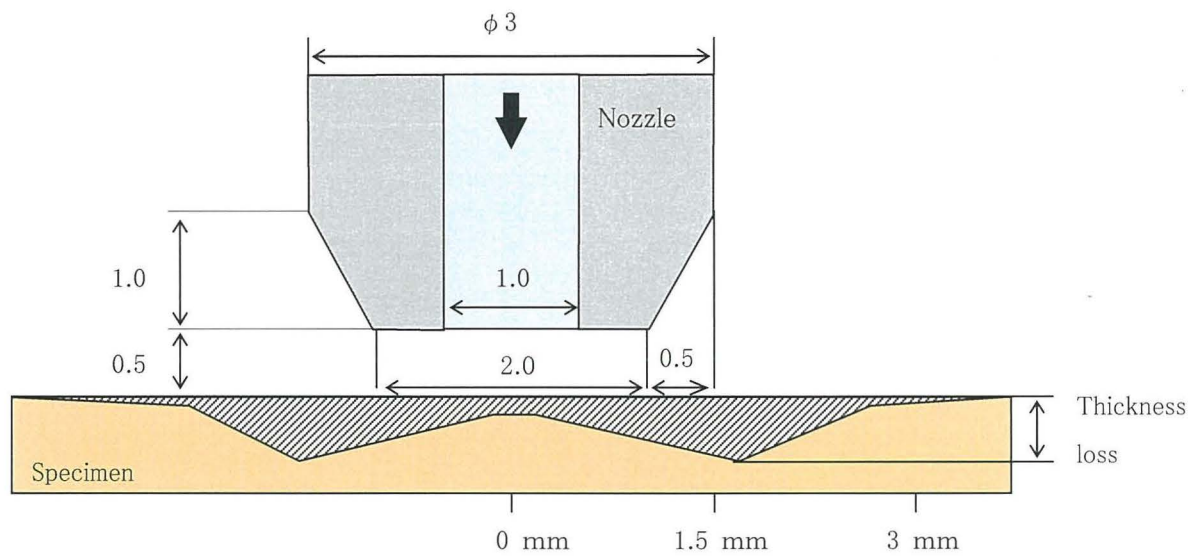


Fig. 2.16 The detail of the top of the nozzle

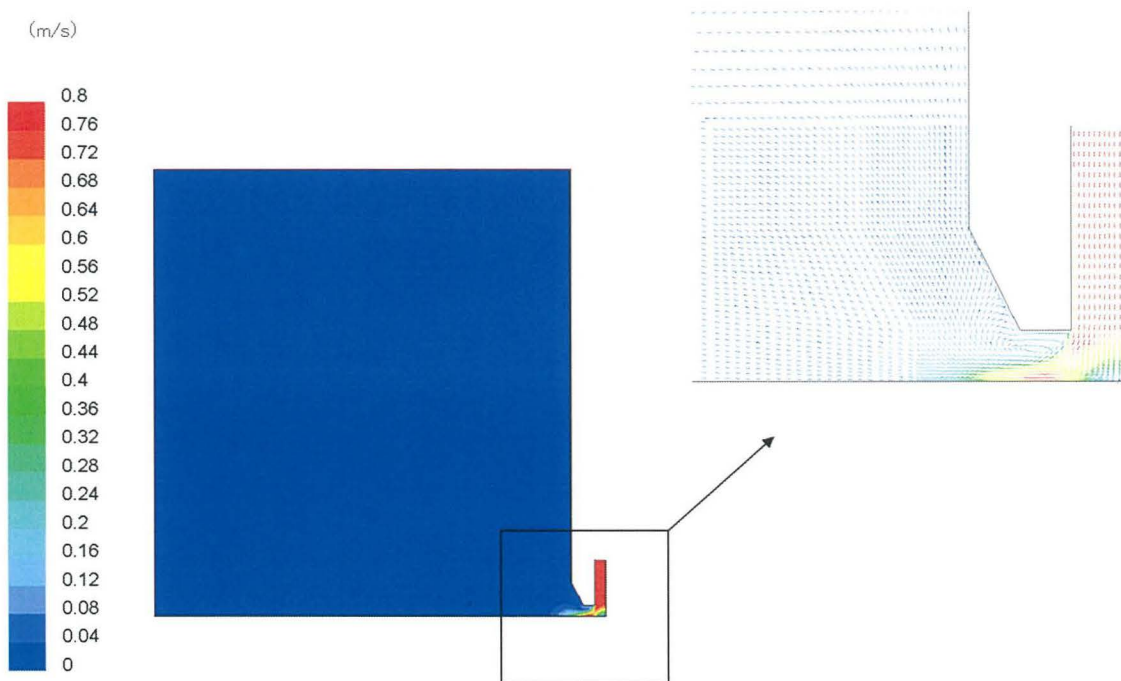


Fig. 2.17 Distribution of the flow velocity (0.8m/s)

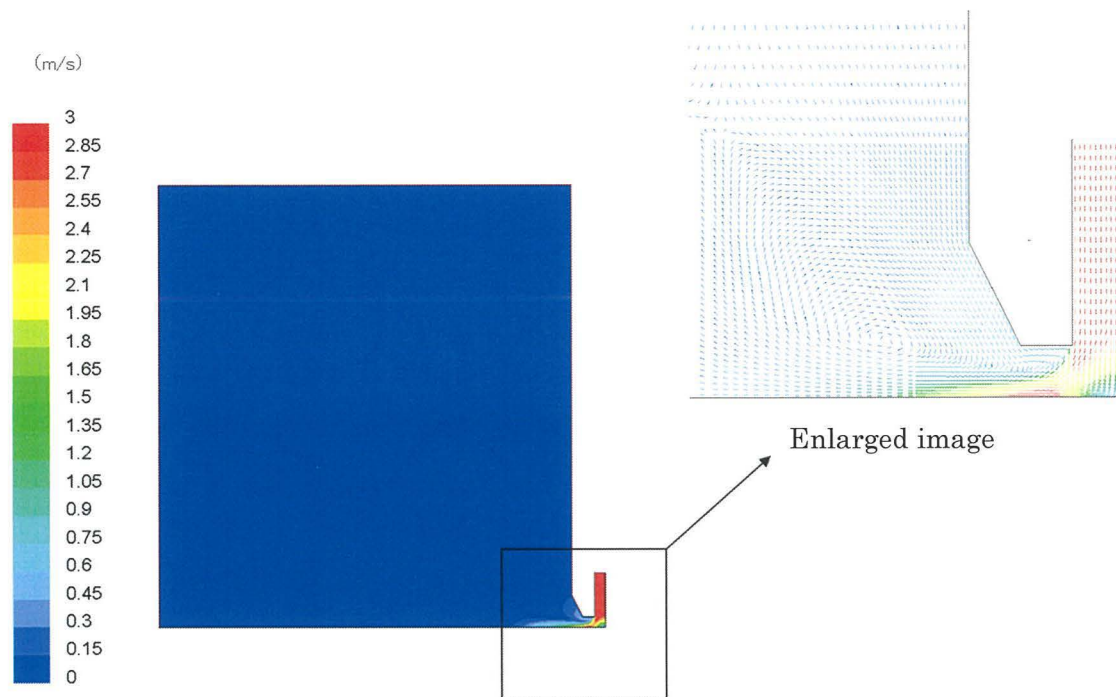


Fig. 2.18 Distribution of the flow velocity (3.0 m/s)

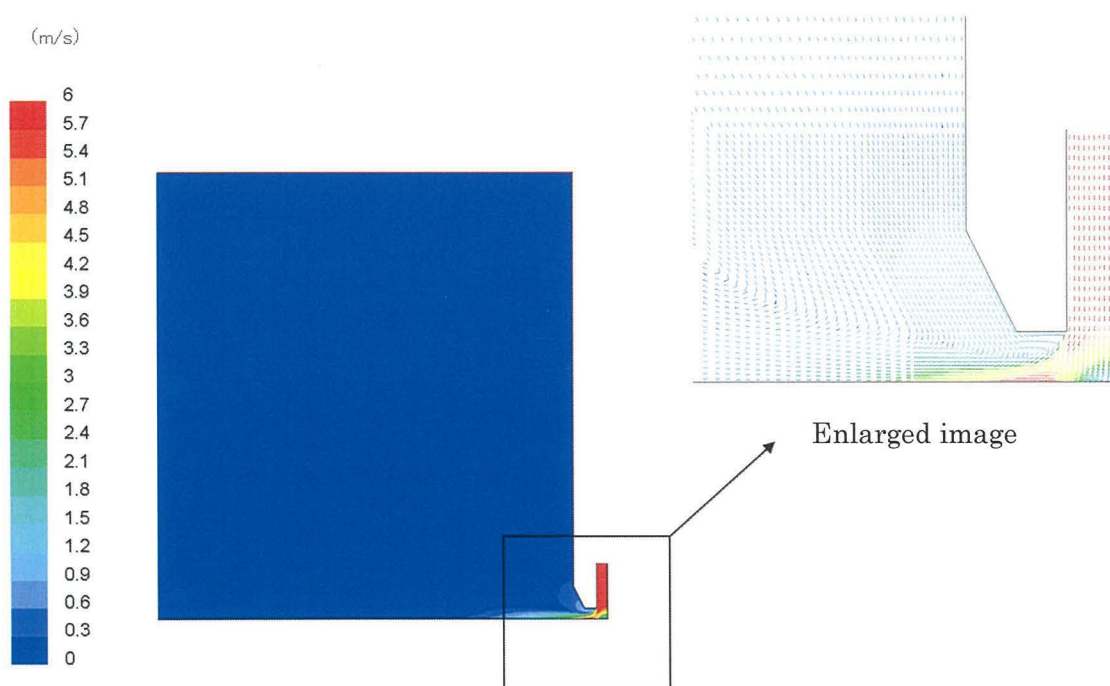


Fig. 2.19 Distribution of the flow velocity (6.0 m/s)

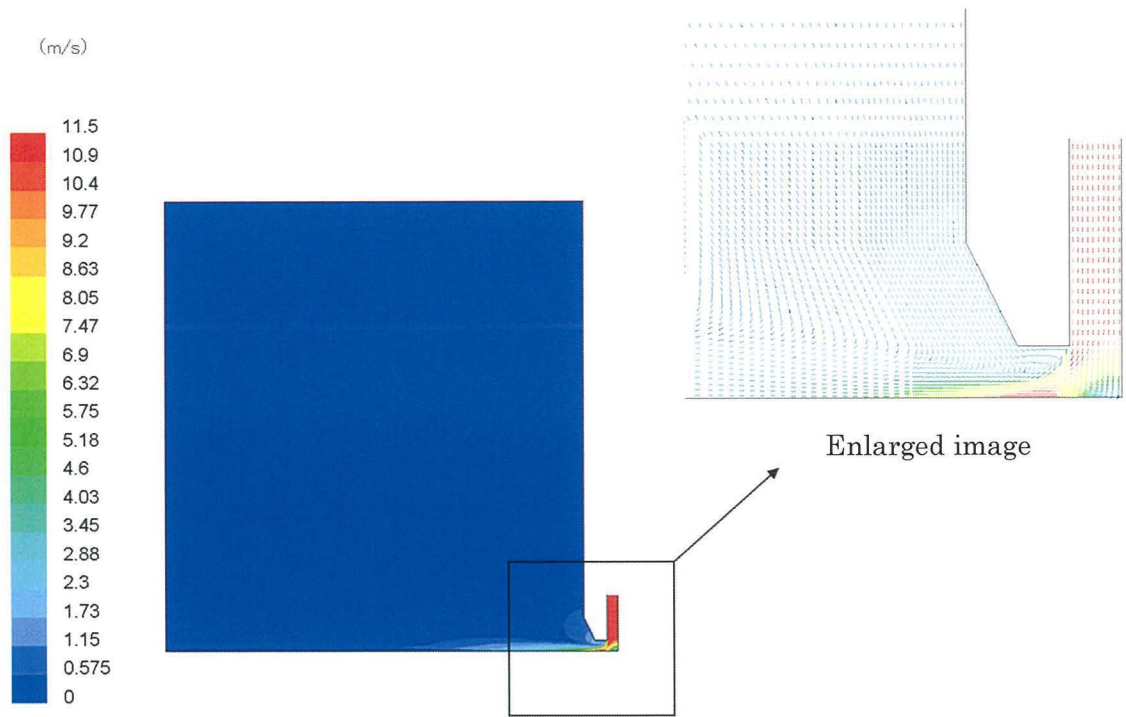


Fig. 2.20 Distribution of the flow velocity (11.5 m/s)

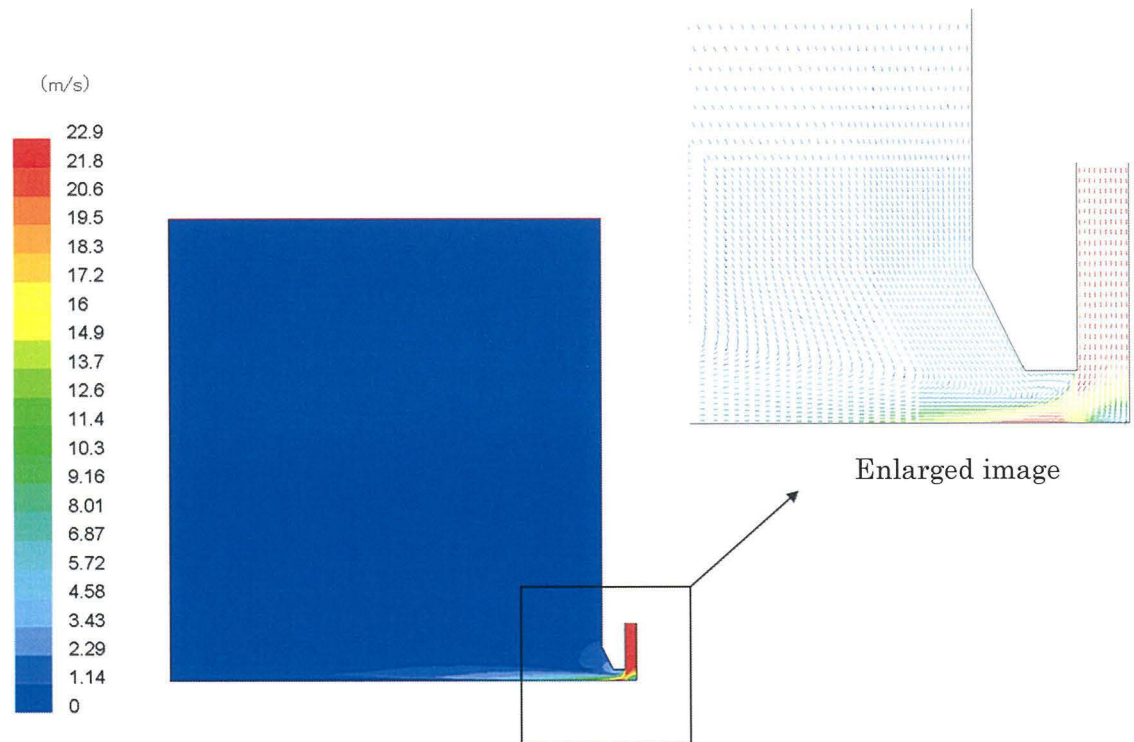


Fig. 2.21 Distribution of the flow velocity (22.9 m/s)

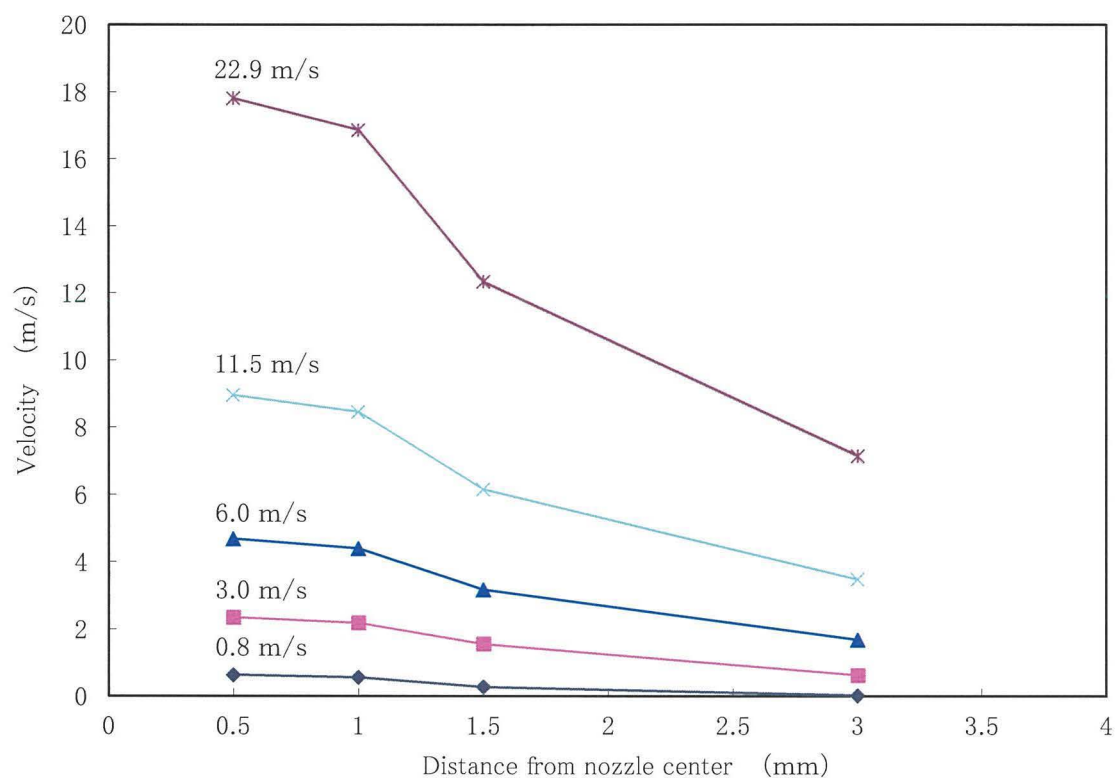


Fig. 2.22 Relation between distance from nozzle center and flow velocity at the position of 0.1 mm of apart from the specimen surface

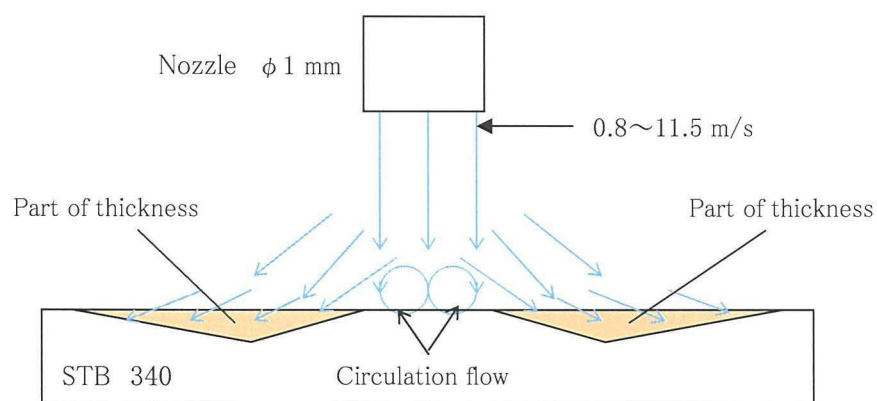
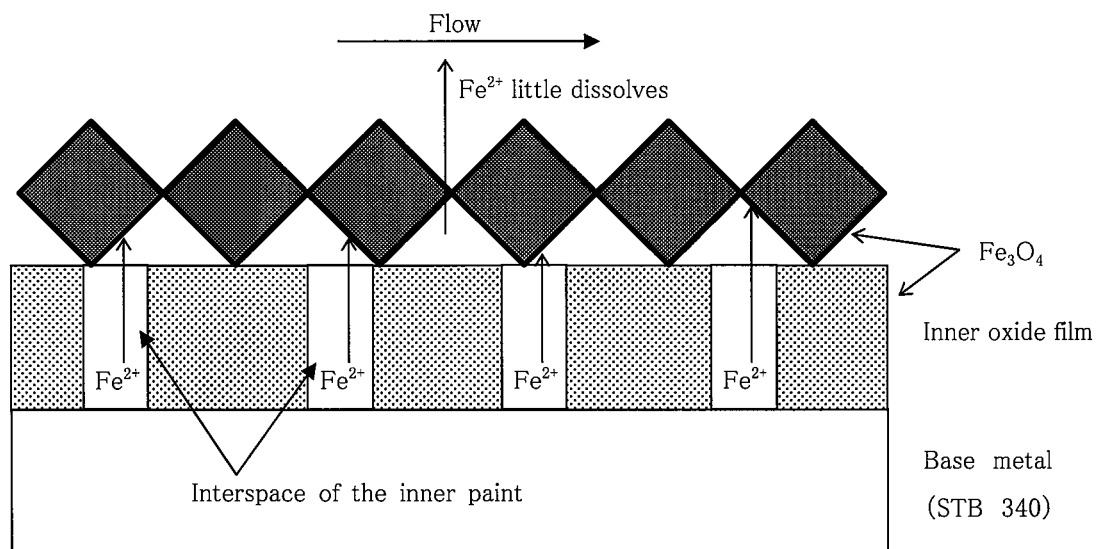
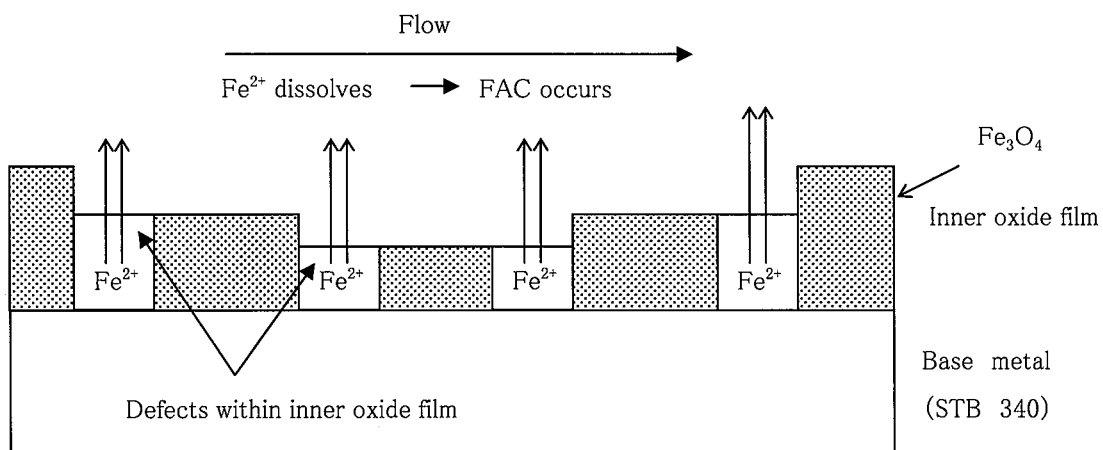


Fig. 2.23 Flow pattern at the testing area



(a) FAC does not occur



(b) FAC occurs

Fig. 2.24 Model of the FAC incidence

第3章 揮発性物質処理(酸化型)による腐食抑制

3. 1 緒言

現在、火力発電プラントの給水系の水処理は、揮発性物質処理(還元型)(以下 AVT(R))或いは複合中性水処理(以下 CWT)の水処理法が適用されている。AVT(R)は揮発性物質のアンモニアを添加して給水の pH を 9.0 以上に高め、復水器の真空を利用することにより復水を脱気して DO 濃度を <7 ppb にしている。さらに、脱酸素剤であるヒドラジンを給水に 10 ppb 以上添加することで、給水中の酸素を完全に取り除きプラント材料の腐食を抑制している。それに対し、CWT は揮発性物質のアンモニアを添加して給水の pH を 8.0 以上に高め、給水に酸素を添加することで DO 濃度を 30~150 ppb に制御してプラントの腐食を抑制している。AVT(R)と CWT で腐食の発生状況が最も異なるのが、FAC に対する抑制効果である。FAC の発生は水質に大きく依存し、DO 濃度及び pH が高いほど発生し難い⁴⁵⁾。CWT は DO 濃度が 30 ppb 以上であり FAC は皆無に等しい。それに対して、AVT(R)は pH を高くして FAC を抑制しているが、復水器に銅合金を使っている場合はアンモニアにより銅合金が腐食するため、FAC を完全抑制できる pH まで高めることができない。更に、AVT(R)で添加されている脱酸素剤のヒドラジン添加により、FAC を加速することは前章で述べたとおりである。

また、ヒドラジンの毒性に関して、2006 年に厚生省から「がん等健康障害を生じるおそれがある」物質に指定されている⁶⁶⁾。これらの FAC 対策などの理由から、欧米のプラントではヒドラジンを添加しない揮発性物質処理法(酸化型)(以下 AVT(O))が既に適用されており、国内の電力会社及びプラントメーカーでも導入が検討されている⁶⁷⁾。しかし、AVT(O)を適用するにあたっては、海水リーク時等の不純物が存在した時の腐食への影響や、最適な DO 濃度の上限値及び下限値、ならびに適用時の皮膜構造や腐食抑制メカニズムを明らかにする必要がある。そこで、本報告では、AVT(O)環境における腐食試験を実施して、AVT(O)適用時の不純物の影響及び最適 DO 濃度ならびに、酸化皮膜の構造及び腐食抑制メカニズムについて検討した。

3. 2 実験方法

3.2.1 供試材及び試験方法

低流速及び高流速腐食試験及び腐食電位測定用の供試材には、一般的なボイラ熱交換器用炭素鋼鋼管である STB340(C : 0.18 %以下)を用いた。試験片の形状は 10×20×2 t mm の短

冊状とし、長手方向の一方の上部に吊り下げ用の穴開け($\phi 3$ mm)加工を施した。試験片は機械加工後にエメリーで#800番まで研磨し、アセトン中で超音波洗浄して脱脂して試験に用いた。

Fig. 3.1 は低流速腐食試験装置の概要を示す。低流試験装置は試験片を設置するオートクレーブと試験水の水質を一定に保つためのイオン交換樹脂、純水タンク、昇圧ポンプ等から構成されている。試験水 pH の調整はアンモニアを使用した。DO 濃度は純水タンク内に、 O_2 ガスと N_2 ガスを交互にバブリングさせて所定の濃度にした。 N_2H_4 及 $NaCl$ は予め所定の濃度に調整した薬注タンクから、薬注ポンプで高圧ポンプの出口に添加した。試験水は高圧ポンプからオートクレーブへ送水され、試験後の DO 濃度(東亜 DKK 製 DO 濃度 32 A)及び電気伝導度(東亜 DKK 製 CDIC-1)を測定した。また、試験片の腐食電位及び酸化還元電位(Oxidation-reduction Potential 以下 ORP と記載)の測定においては、オートクレーブの蓋に取り付けた外部参照電極($Ag/AgCl/0.1$ M KCl : 東伸工業社製)と腐食電位測定用試験片及び白金に PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) 製チューブを被覆した 1 Φ のリード線(SUS304)の信号を腐食電位測定装置(ポテンショスタット 2000: 東邦技研社製)2 台で測定し、デジタル記録計で記録した。低流速腐食試験ではオートクレーブ内に試験片を設置して 96 h 浸漬後に試験片を取り出し、試験片の外観観察、孔食の発生状況の調査、酸化皮膜の XRD, XPS 分析を行い、さらに試験後の重量変化から腐食量を算定した。腐食量は、試験前と脱スケール後の質量の差から求めた。試験片の脱スケールは、常温の純水に 5 %硫酸及び 0.5 %ヘキサメチレンテトラミンを添加した水溶液中で電流密度 0.25 A/cm² にて 3 分間のカソード電解をして実施した。腐食試験後に孔食の発生が見られた試験片については、孔食の深さを光学顕微鏡($\times 400$)により目視で焦点距離の差から測定し、最大孔食深さを評価した。

Fig. 3.2 は高流速腐食試験装置の概要を示す。高流速腐食試験は低流速腐食試験装置において腐食試験片を PTFE 製の円筒形治具内に設置することで、流速を最大で 0.21 mm/s まで高めることができる。試験中は低流速腐食試験と同様に腐食電位を測定して記録し、試験後に酸化皮膜の XRD, XPS 分析を実施した。

Table 3.1 は低流速腐食試験条件を示す。試験 No. 1 は AVT (O) 環境に塩化ナトリウム($NaCl$)を $0 \sim 152$ ppm (Cl^-) 添加した条件である。試験 No. 2 は AVT (R) (ヒドラジン濃度 20 ppb) 環境に $NaCl$ を $0 \sim 152$ ppm (Cl^-) 添加した条件である。試験 No. 3 は AVT (O) 環境で流速を 8.3 mm/s とし、 $NaCl$ を 0.06 ppm (Cl^-) 添加した条件である。

Table 3.2 は高流速腐食試験条件を示す。試験 No. 1 は DO 濃度を変化させた条件である。試験 No. 2 は DO 濃度を 2 ppb として流速を 0.65 mm/s で 50 h の経過した後、24 h 毎に流速を 2.1 mm/s, 21 mm/s と増加させて合計で 98 h の浸漬とした条件である。試験 No. 3 は DO 濃度を 5 ppb として流速を 0.65 mm/s で 50 h の経過した後、24 h 毎に流速を 2.1 mm/s, 21 mm/s と増加させ 500 h まで試験を継続した条件である。

3. 3 結果及び結果の検討

3. 3. 1 AVT(0)環境における不純物の影響検討

Fig. 3.3 は Cl⁻濃度 152 ppm を含んだ 150 °C 高温水中で腐食試験した後の STB 340 鋼の外観写真を示す。AVT(0)における鋼の外観は黒色の厚い酸化皮膜に覆われたのに対し、AVT(R)ではやや白みがかった色をしており両者に明瞭な差が見られた。

Fig. 3.4 は 150 °C 高温水中で腐食試験した後の表面 SEM 写真を示す。上段は 150 °C の AVT(0)を下段は AVT(R)での結果を示し、左側が×2000、右側が×5000 の写真である。上段の 150 °C の AVT(0)での結果を見ると、酸化物が針状結晶をしていた。それに対して 150 °C の AVT(R)では Fe₃O₄ の結晶である正八面体をしているが、その結晶の大きさは NaCl を添加しない 150 °C の高温水中で生成する一般的な結晶に比べて 10 倍程度大きい。針状の鉄の酸化物としては α-FeOOH があるが、本実験環境では DO 濃度も低く温度も 150°C と高いことから α-FeOOH が生成しているとは考え難い。今回の試験条件では比較的高濃度の NaCl を添加しているため、酸化物の生成時に影響を与えた可能性がある。特に、表面酸化物は一旦溶解した鉄イオンが再度析出するので、その影響が大きいと考えられる。

Fig. 3.5 は 150 °C の高温水中における炭素鋼の全面腐食速度に及ぼす Cl⁻濃度の影響を示す。AVT(0)、AVT(R)両方とも Cl⁻濃度 0~50 ppm の範囲では、腐食速度は 0.03~0.04 mm/7 kh で推移して有意な差は無かった。しかし、AVT(0)では Cl⁻濃度が 152 ppm になると腐食速度は急激に増加して 0.1 mm/7 kh となり、Cl⁻濃度 50 ppm 以下の条件と比較すると 3 倍になった。それに対し、AVT(R)では増加は小さく Cl⁻濃度 152 ppm において 0.045 mm/7 kh であり、Cl⁻濃度 50 ppm 以下と比較すると 1.3 倍に増加した程度であった。以上の全面腐食評価の結果では、通常運転時(酸導電率<0.05 μS/cm)と水質悪化時(酸導電率<60 μS/cm)に AVT(0)と AVT(R)で有意な差は見られなかった。しかし、海水リーク(酸導電率=180 μS/cm)を模擬した環境では AVT(0)は AVT(R)に比較して腐食速度が 2 倍に加速されることがわかつ

た。

Fig. 3.6 は 150 °C 高温水中で試験した後の最大孔食深さに及ぼす Cl^- 濃度の影響を示す。AVT(0) は Cl^- 濃度 0.05 ppm 以上で 7~10 μm の孔食が発生した。AVT(R) では Cl^- 濃度 0 ppm 以上で 5~11 μm の孔食の発生が見られた。 Cl^- 濃度 152 ppm では AVT(0)、AVT(R) 共に著しい全面腐食となり表面の凹凸が大きく明瞭な孔食は見られなかった。

これらの試験結果から、実機プラントの運用水質と照らし合わせて AVT(0) に必要な水質を検討する。まず、プラント設計において AVT(0) を適用した場合に、復水脱塩装置の必要性の有無が非常に重要な問題となる。ここで、実プラントでは酸導電率を常時監視し、一定の基準値以下にするように管理されている。AVT(R) では基準値の酸導電率は $< 0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$ で、この基準値を守る事が可能なプラントにおいては復水脱塩装置が不要である。AVT(0) も同じ酸導電率では腐食に関して有意な差は無かった。したがって、AVT(0) でも AVT(R) と同様に酸導電率は $< 0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$ で、この基準値を守る事が可能なプラントにおいては復水脱塩装置が不要である。

次に海水リークが発生した場合について考えると、その時の酸導電率は $180 \mu\text{S}/\text{cm}$ で非常に大きな値であるが、通常運転時の管理が問題なくなされていれば、今回の試験時間である 96 h の間、海水リークが継続されることは無いと考えられる。しかし、AVT(0)、AVT(R) 両者とも、海水リークと同時に DO 濃度が上昇した場合は孔食が発生しやすいといえる。

3.3.2 AVT(0)適用時における最適 DO 濃度の検討

Fig. 3.7 は AVT(0) の環境で酸素濃度を変化させて腐食試験した時の試験後の試験片の外観写真を示す。 DO 濃度 10, 20 ppb で両者に違いは見られず、試験片全体は黒色の薄い均一な酸化皮膜に覆われていた。 DO 濃度 25 ppb の条件は、黒色の酸化皮膜に灰色っぽく変色している部分が見られた。 DO 濃度 35 ppb の条件では全体的に均一なやや灰色っぽい酸化皮膜に覆われていた。外観写真から DO 濃度が 25 ppb 以上と高くなると、皮膜の構造が明らかに変化しているようである。

Fig. 3.8 は炭素鋼の腐食速度に及ぼす DO 濃度の影響を示す。腐食速度は DO 濃度が上昇するに従って低下し、 DO 濃度 10 ppb で $0.04 \text{ mm}/7 \text{ kh}$ から DO 濃度 35 ppb で $0.008 \text{ mm}/7 \text{ kh}$ に低下した。酸素濃度が増加するほど腐食量が低下する理由は、本実験条件のような高純度水を用いる場合、水中に酸素が存在すると炭素鋼表面に不動態皮膜が生成するため腐食

速度が低下したものと考えられる。AVT(O)或いはAVT(R)とCWT(DO濃度 20 ppb 以上)を比較するとCWTの方が腐食速度は数分の一程度に小さくなっている。

ここで、AVT(O)適用時におけるDO濃度の管理値について、上限と下限に分けて考えてみる。まず、DO濃度の上限値を考えた場合、DO濃度が高いほど炭素鋼の腐食が抑制されることは先に述べたとおりである。しかし、DO濃度が高い高温水中にCl⁻等の不純物が存在すると、酸素が全く無い場合に比較して腐食が加速されることは古くから経験されていることである。また、酸素が殆ど無い環境の全面腐食と酸素がある場合の孔食の腐食速度を比較すると、全面腐食よりも孔食の方がはるかに大きい。従来の火力プラントでは腐食速度の大きな孔食の発生を避けるため、多少の不純物が混入しても孔食が発生しないように、給水中の酸素を取り除き、更に還元剤であるヒドラジンを添加するAVT(R)を採用してきた。

したがって、AVT(O)を適用するに当たっては、DO濃度の上限値を設定することは孔食発生抑制のために重要であり、かつ、DO濃度の上限値は孔食が発生しない範囲に設定することが必要である。実機において最も孔食が発生し易いのは、復水器から海水がリークした場合である。

そこで、海水リークが発生した環境で、AVT(O)におけるDO濃度の上限値を評価する必要がある。なお、海水リークの模擬環境としては、実機における運用でプラントが停止せずに運転される最高のCl⁻濃度である0.06 ppmとなる。Fig. 3.5に示したように、DO濃度 20 ppbにおいてはCl⁻濃度が0.06 ppmであっても孔食の深さが他の条件よりも浅い。したがって、AVT(O)のDO濃度上限値としては20 ppbとすることが可能であると判断することができる。なお、DO濃度が20 ppbを超えるとCWTの水処理基準が適用されることになる。

次に、AVT(O)のDO濃度下限値について検討する。Fig. 3.9は温度 150 °C、pH 9.0における炭素鋼の腐食電位に及ぼす流速の影響を示す。DO濃度 2 ppbにおける腐食電位は試験流速 0.65 mm/s で-590 mVであるが、流速を2.1 mm/s、21 mm/sとしても腐食電位は-530 mV、-520 mVと若干上昇した程度であった。それに対して、DO濃度 5 ppbにおける腐食電位は試験流速 0.65 mm/s で-580 mVであるが、流速 2.1 mm/s では-250 mVと α -Fe₂O₃の生成電位まで上昇した。さらに、流速 21 mm/s とすると、腐食電位は-150 mVに上昇した。流速を上げると炭素鋼の腐食電位が上昇する現象は、炭素鋼の表面に酸化剤である酸素の供給量が増えるためと考えられる。このことから、流速が2.1 mm/s 以上で、DO濃度 5 ppb あれば α -Fe₂O₃が生成する可能性が示唆された。

Fig. 3.10 は DO 濃度 2 ppb で 98 h 試験した後の酸化皮膜表面を XRD で分析した結果及び標準物質の回折ピークパターンを示す。回折結果から同定された物質は母材の Fe と Fe_3O_4 であり、酸化皮膜は Fe_3O_4 単層であることが確認できる。この結果は、Fig. 3.9 で示した DO 濃度 2 ppb の腐食電位測定結果において $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成電位よりも卑で、 Fe_3O_4 しか生成していない結果と一致した。

Fig. 3.11 は DO 濃度 5 ppb で 500 h 試験した後の酸化皮膜を XRD で分析した結果及び標準物質の回折ピークパターンを示す。回折結果から同定された物質は母材の Fe と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 であり、酸化皮膜は複数の酸化物から成ることが確認できた。この結果は、Fig. 3.9 で示した DO 濃度 5 ppb の腐食電位測定結果において $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成電位よりも貴で、 Fe_2O_3 が生成している結果と一致した。

Fig. 3.12 は DO 濃度 5 ppb で 500 h 試験後の酸化皮膜表面を SEM で観察した結果を示す。酸化皮膜の表面には結晶性の酸化物が生成しており、結晶粒が $0.4\ \mu\text{m}$ 程度の大きな粒径の結晶は正八面体となる。一方、結晶粒が $0.1\ \mu\text{m}$ よりも小さな酸化物の結晶の形状はあまり明瞭ではない。多角形の酸化物の外見から酸化物の化学形態を判定するのは、水質変化で結晶の形が微妙に変化することから断定が難しい場合が多い。しかし、少なくとも僅かな酸素を含んだ水と接している外層は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が最も生じやすいと考えると、SEM 観察領域の大半は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と考えられる。また、表面の凹凸は比較的大きく、最表面から酸化物の底面とみられる写真で暗い部分までの深さは、大きな結晶粒が 2~3 個分となる。したがって、大きな結晶粒が $0.4\ \mu\text{m}$ とすると $1.0\ \mu\text{m}$ 程度の厚さがあり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の酸化皮膜厚さは $1\ \mu\text{m}$ 程度あると推測される。

Fig. 3.13 は DO 濃度 5 ppb で 500 h 試験した後の酸化皮膜の断面を SEM で観察した結果を示す。写真上部から埋め込樹脂、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Fe の順となっており、酸化皮膜の厚さは約 $5\ \mu\text{m}$ であった。皮膜断面の表面から $1\ \mu\text{m}$ までは他の皮膜部分よりも白色であり、他の部分とは異なった酸化物が生成していると考えられ、 Fe_2O_3 の可能性がある。表面に生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が $1\ \mu\text{m}$ 程度とする理由としては、表面 SEM 像において隙間の深さが $1\ \mu\text{m}$ 程度あると考えられたこと及び、断面の表面部が白色を呈していたためである。表面では水中の微量な O_2 により酸化が進行し部分的に Fe^{3+} が生成する割合が増加し、 Fe_3O_4 よりもより酸化された Fe_2O_3 が形成されることが考えられる。

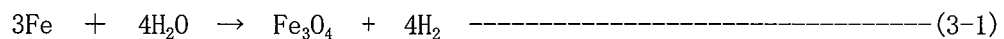
AVT(0)において DO 濃度が高いほど腐食が抑制されるが、それは皮膜の構造が Fe_3O_4 単層

の酸化皮膜から Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の複層酸化皮膜に変化することが関連すると考えられている。この腐食抑制メカニズムについてはあとで詳細に述べるが、ここでは D0 濃度の下限値を決めるにあたって、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がどの程度の D0 濃度が維持されれば生成されるかに着目して判断する。これまでの炭素鋼の腐食電位や、酸化皮膜の分析の結果からすると、D0 濃度 5 ppb 以上であれば Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の複層酸化皮膜が形成される。したがって AVT(0) における D0 濃度の下限値としては $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成される限界値である D0 濃度 5 ppb が妥当との結論に至った。

3.3.3 AVT(0)の腐食抑制効果について

Fig. 3.14 は鉄の電位-pH 図に AVT(0) 条件範囲を概念的に記載したものを示す。先に AVT(0) の D0 濃度の下限値は 5 ppb で上限値は 20 ppb を基準値とすること、及び炭素鋼の腐食電位を -347 mV よりも貴にすることで腐食が抑制されることを確認した。また、前述のように D0 濃度 5ppb で腐食電位は -347 mV よりも高い電位を示し、生成した酸化皮膜は Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であった。以上の結果から、AVT(0) の領域は Fe_3O_4 の安定域よりも高い電位で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定域に存在し、赤色で示した領域となる。以上のことから、AVT(0) 適用時は腐食電位をモニタすることによる水質管理で腐食抑制が可能であると考えられる。

次に、AVT(R) と AVT(0) におけるそれぞれの酸化皮膜の生成メカニズムについて考察する。鉄酸化物の生成は古くから多くの研究者により研究されており^{68)~72)}、それらの研究結果を基に考察する。まず、酸素をほとんど含まない AVT(R) における酸化皮膜は、式(3-1)に示すように母材の Fe が H_2O と直接反応して生成する Fe_3O_4 である。

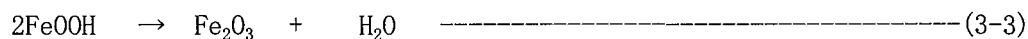


生成した Fe_3O_4 の皮膜は鉄の溶出を抑制し、さらに AVT(R) においてはアンモニアの添加により pH を高め Fe_3O_4 自身の溶解も抑制する。このように脱酸素と弱アルカリとする水処理法が AVT(R) の考え方で、長年国内の火力プラント及び PWR の二次冷却水系で実施されてきた。

これに対して、AVT(0) は皮膜の XRD 結果から、酸化皮膜は Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で構成されている。 Fe_3O_4 の生成は AVT(R) と同様に式(3-1)で進むと考えられる。しかし、 Fe_3O_4 は僅かながら水中に溶解して Fe^{2+} となり、式(3-2)により FeOOH に酸化される。



生成した FeOOH は、高温水中では直ちに式(3-3)の脱水反応により Fe_2O_3 となる。



Fe_2O_3 が生成される位置は、 Fe_3O_4 の上層で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶となると考えられている⁶⁸⁾。これは、水中から酸素が供給されるため酸素分圧が母材に近づくにつれて低下するためである。

Fig. 3.15 は AVT (0) における皮膜モデルを示す。高温純水中の腐食は表面に生成される酸化物の溶解度と、酸化皮膜の欠陥から溶出する鉄に依存する。前述した通り高温純水中で AVT (0) でも酸素が高いほど腐食速度は低下する。それは、 Fe_3O_4 の溶解度が Fe_2O_3 に比較して大きく、 Fe_3O_4 の表面を溶解度が小さい Fe_2O_3 で覆うことで腐食を抑制するためと考えられる。Fig. 3.16 は 25℃において Fe^{2+} および Fe^{3+} の沈殿生成物の平衡溶解度と pH の関係を示す⁷³⁾。 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の溶解度を pH 8 付近で比較すると、10 桁ほど $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の方が小さい。また、 Fe_2O_3 の粒径は Fe_3O_4 の粒径よりも小さく、 Fe_3O_4 皮膜の欠陥部から溶出する Fe^{2+} は直ちに酸化して Fe_2O_3 となり、 Fe_3O_4 の皮膜欠陥を補修して腐食を抑制する。その効果は DO 濃度が高いほど進みやすいため、DO 濃度が高いほど腐食が抑制されると考えられる。なお、Fig. 3.13 の酸化皮膜の断面 SEM 像においては Fe_3O_4 皮膜の欠陥部に相当する部分を確認できない。その理由は、実際の皮膜欠陥は非常に微細で、断面 SEM 等では観察することが難しいものと考えられる。

3. 5 結言

本章では揮発性物質処理(酸化型)による腐食抑制について検討し、以下の結論を得た。

- 海水リークを想定した AVT (0) 環境における腐食挙動は AVT (R) の場合と同等であり、特に復水脱塩装置を必要としない。
- 腐食評価及び皮膜の解析から、AVT (0) の DO 濃度は 5～20 ppb で管理することが必要で、pH は 9.2 以上が最適である。
- AVT (0) では母材との境界に Fe_3O_4 が生成し、その表面をより溶解度が小さい $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が覆うことで Fe の溶解が抑制されると考えられる。

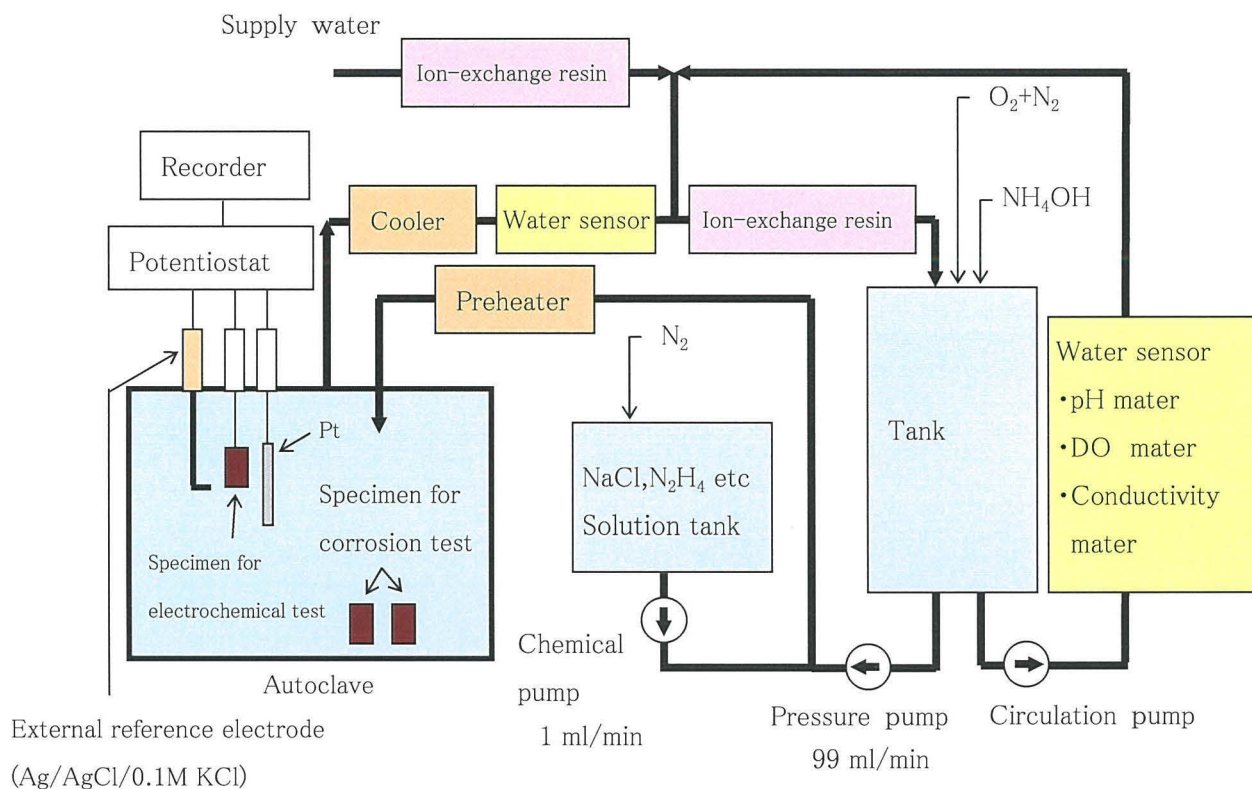


Fig. 3.1 Experimental apparatus for corrosion test at lower flow velocities

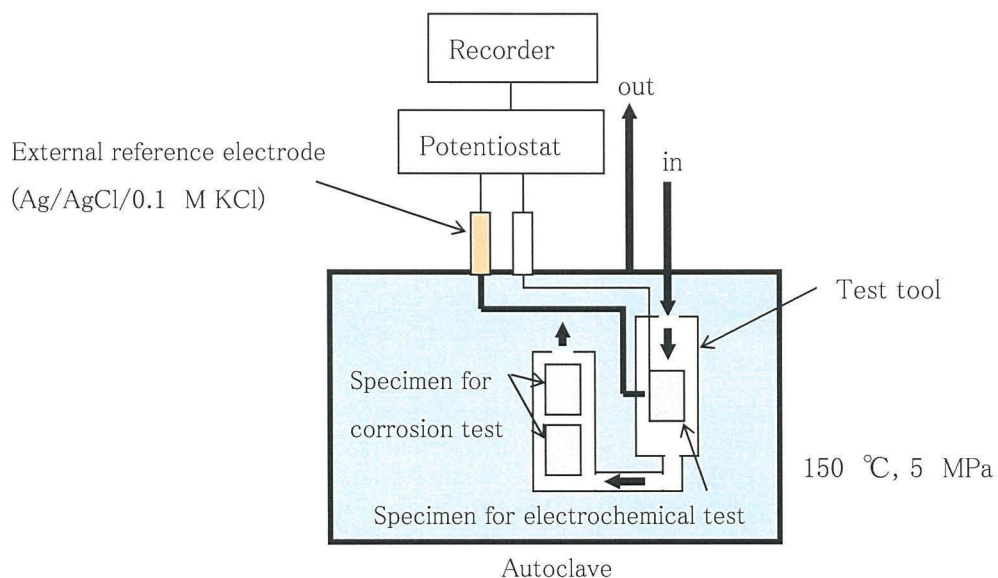


Fig. 3.2 Experimental apparatus for corrosion test at higher flow velocities

Table 3.1 Test conditions at lower velocity

No.	Temp. (°C)	pH	DO (ppb)	Cation conductivity (μ S/cm)	Cl (ppm)	N ₂ H ₄ (ppb)	Flow velocity (mm/s)	Time (h)
1	150	9.0	7.0	0.06~1800	0~152	0	0.18	96
2			0			20		
3			20	0.66	0.06	0	8.3	

Table 3.2 Test conditions at lower velocity

No.	Temp. (°C)	pH	DO (ppb)	Cation conductivity (μ S/m)	Flow velocity (mm/s)	Time (h)
1	150	9.0	10~35	0.06	0.18	96
2			2		0.65, 2.1, 21	50+48(98 h)
3			5			50+48+402(500 h)



150℃ pH 9.0 Cl 152 ppm		
	AVT(O) DO 7 ppb	AVT(R) DO 0 ppb N ₂ H ₄ 20 ppb

Fig. 3.3 Appearances of the test specimen after the corrosion test

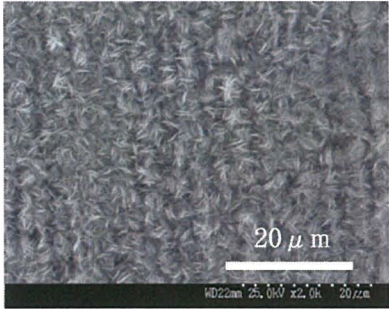
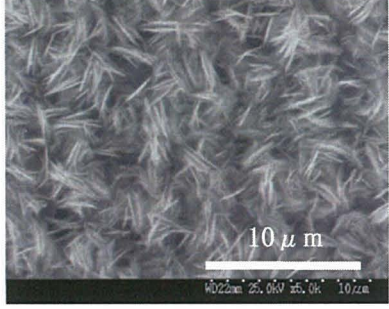
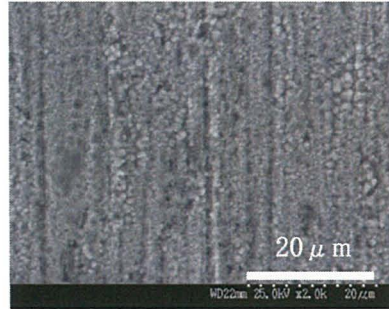
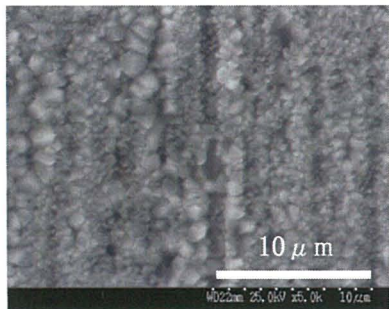
150℃ pH 9.0 Cl 152 ppm 96h		
		
	AVT(R) N ₂ H ₄ 20 ppb DO 0ppb	

Fig. 3.4 SEM images after the corrosion test

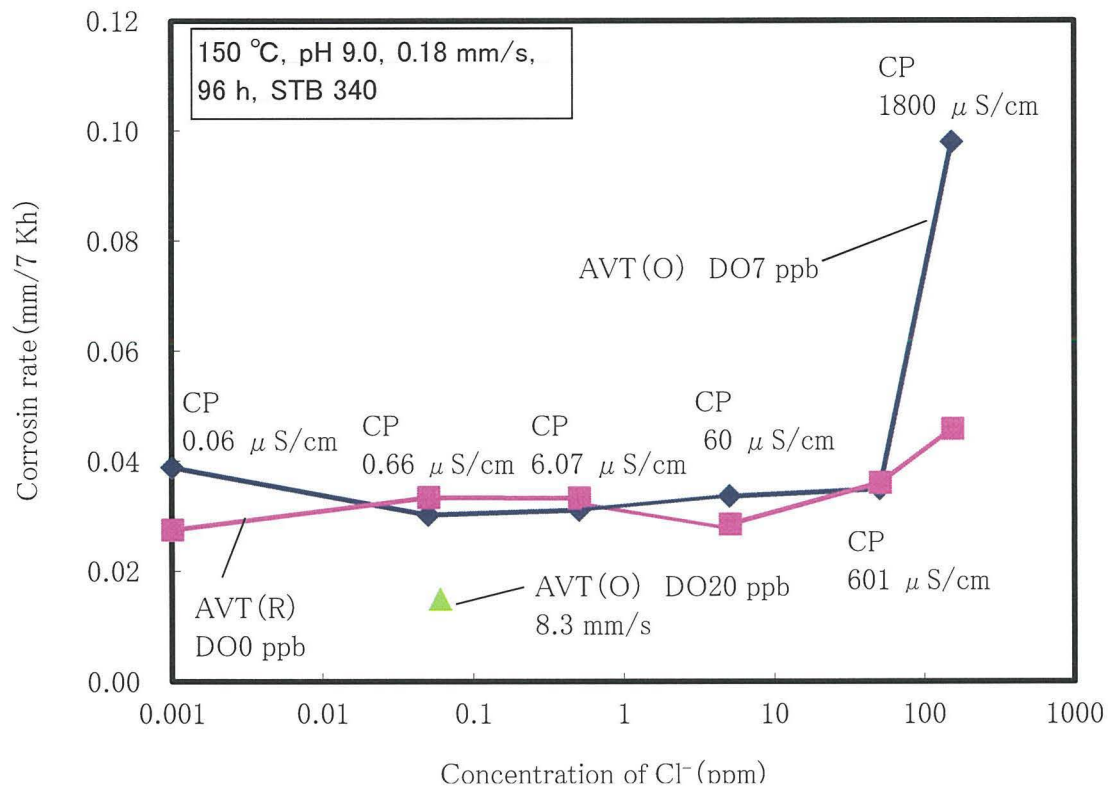


Fig. 3.5 Effect of Cl^- concentration on the corrosion rate

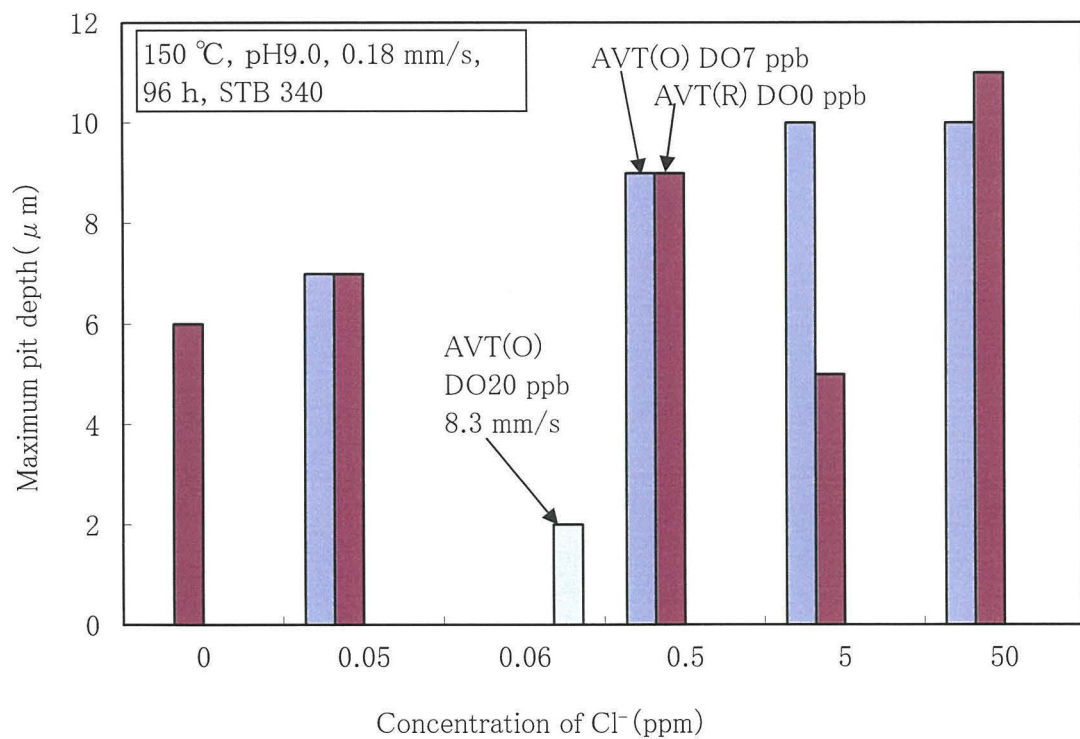


Fig. 3.6 Effect of Cl^- concentration on the maximum pit depth

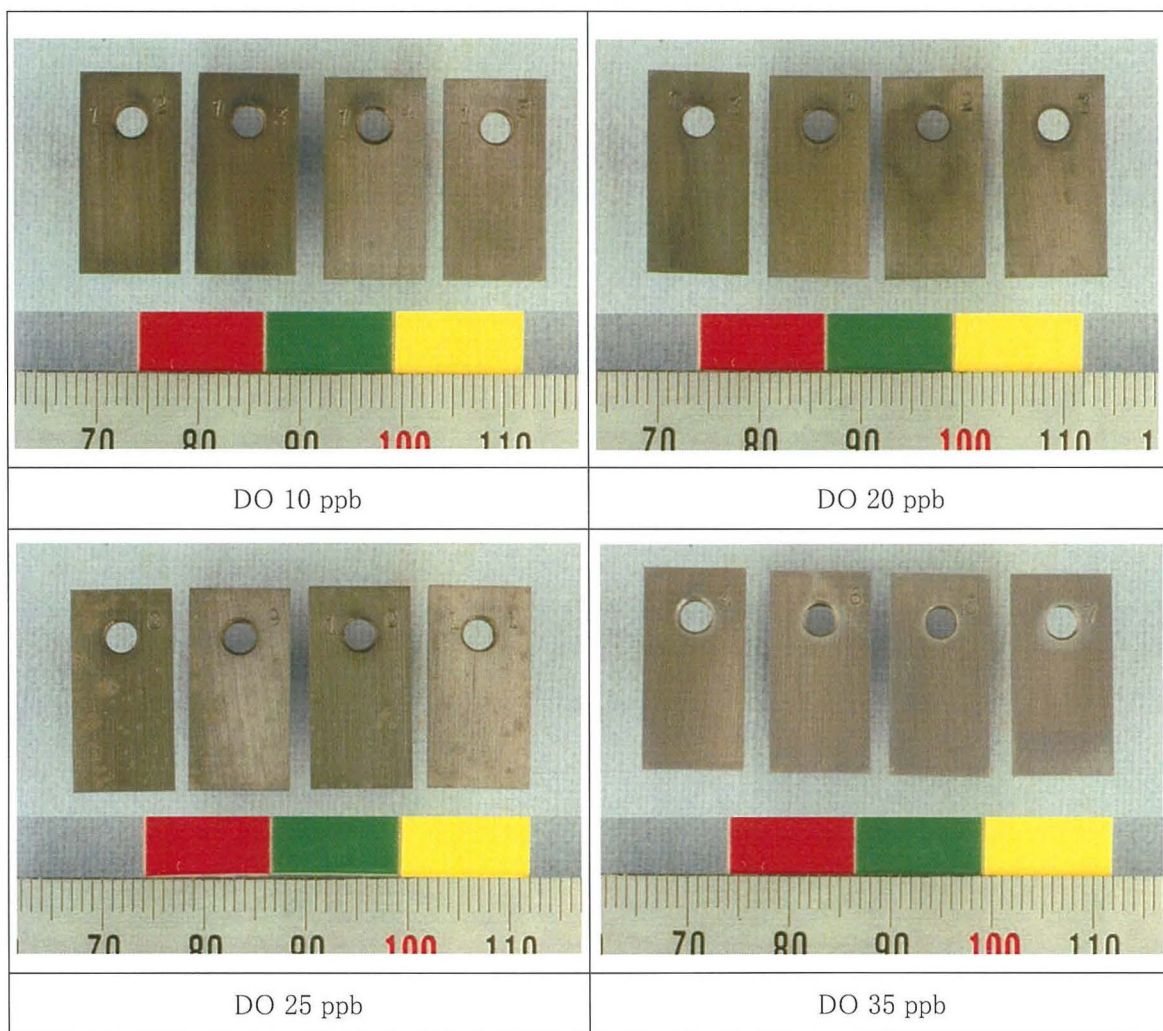


Fig. 3.7 Appearances after the corrosion test at low velocity
(150 °C, pH 9.0, 0.18 mm/s, STB 340,96 h)

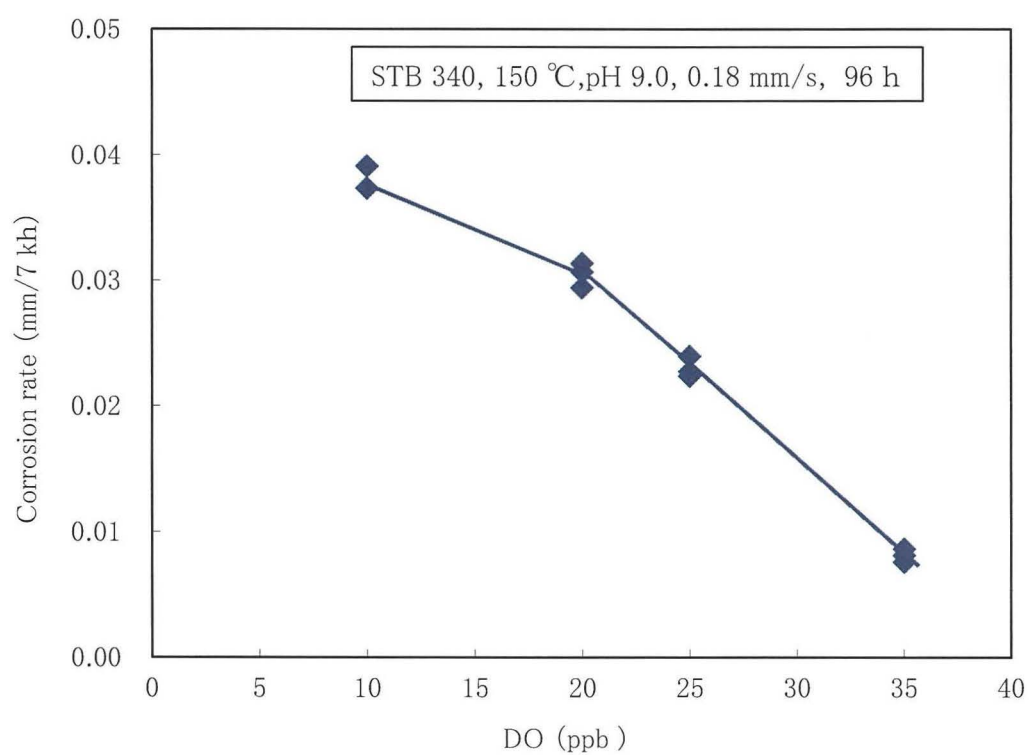


Fig. 3.8 Effect of DO concentration on the corrosion rate

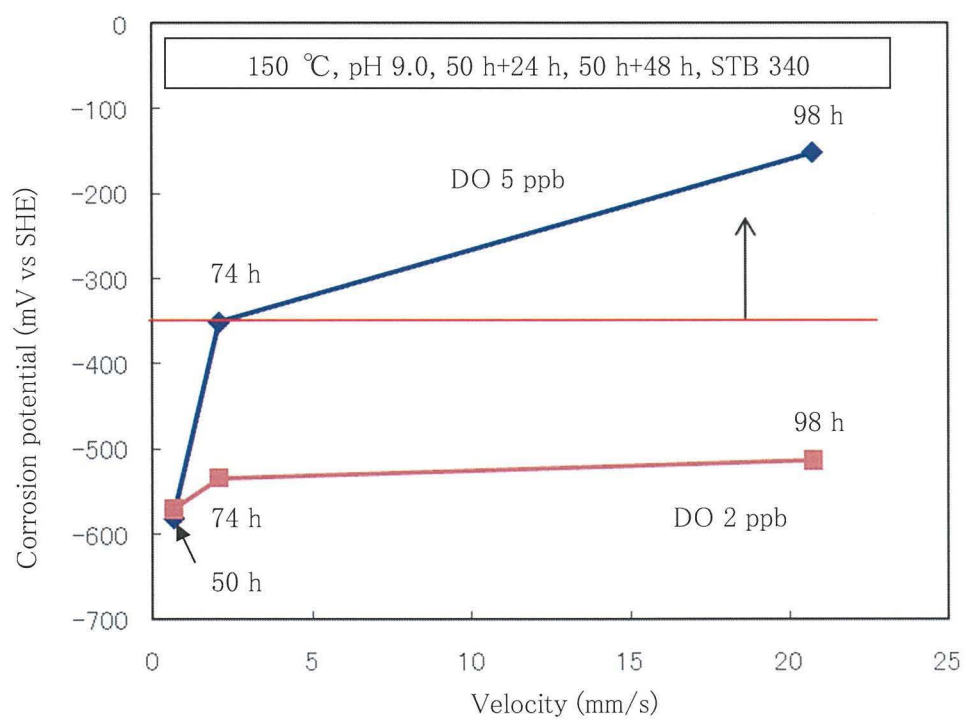


Fig. 3.9 Effect of flow velocity on the corrosion potential

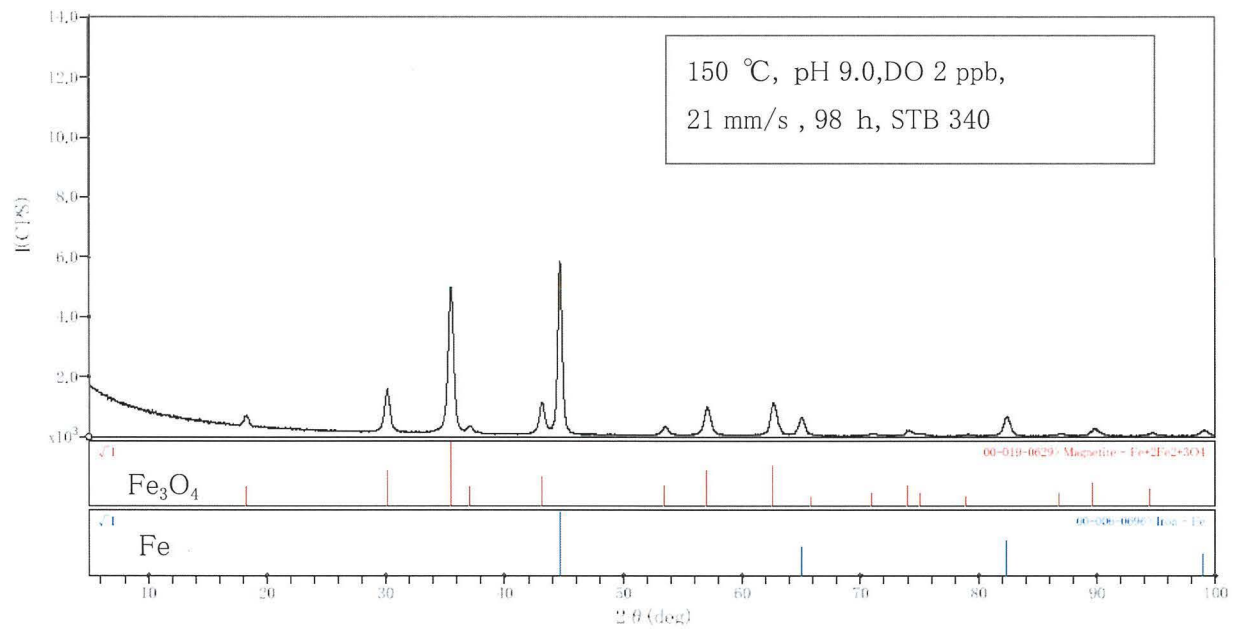


Fig. 3.10 X-ray diffraction(XRD)pattern of the oxide film after the corrosion test

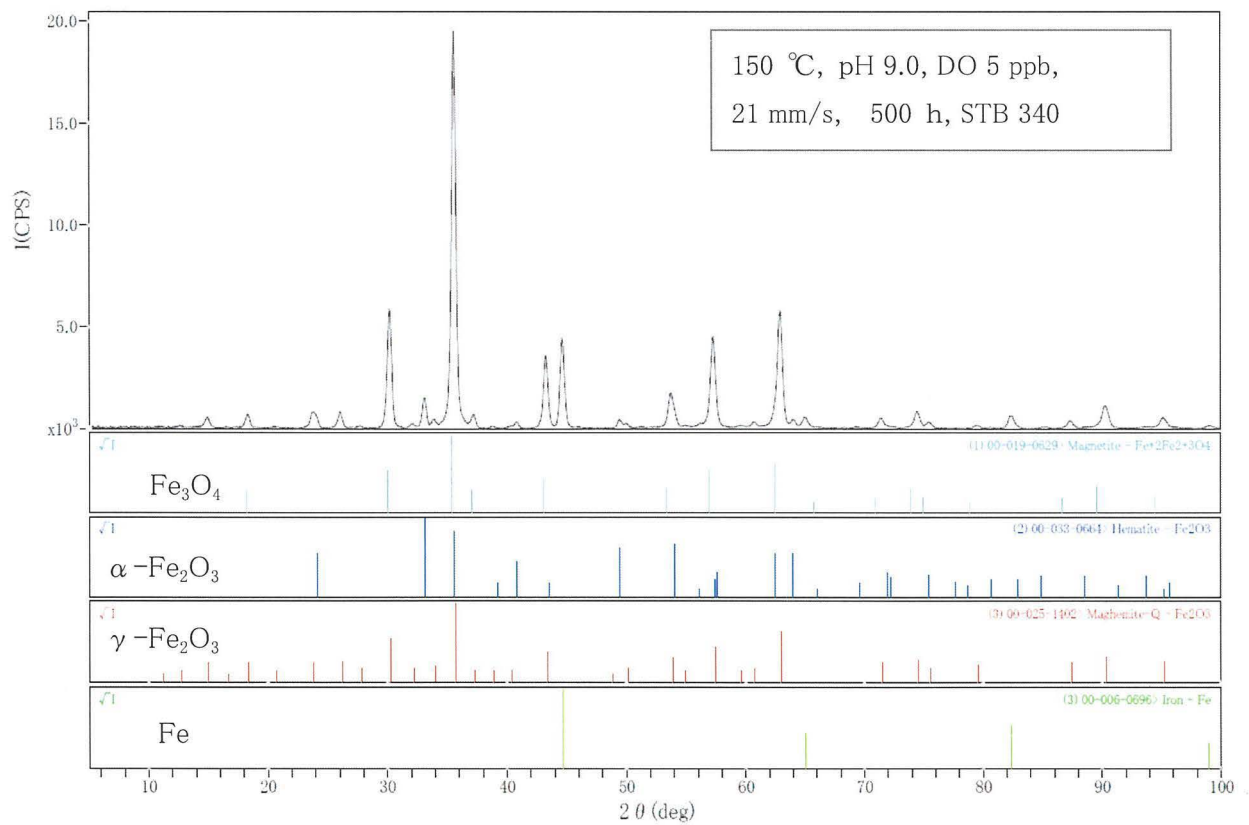


Fig. 3.11 X-ray diffraction(XRD)pattern of the oxide film after the corrosion test

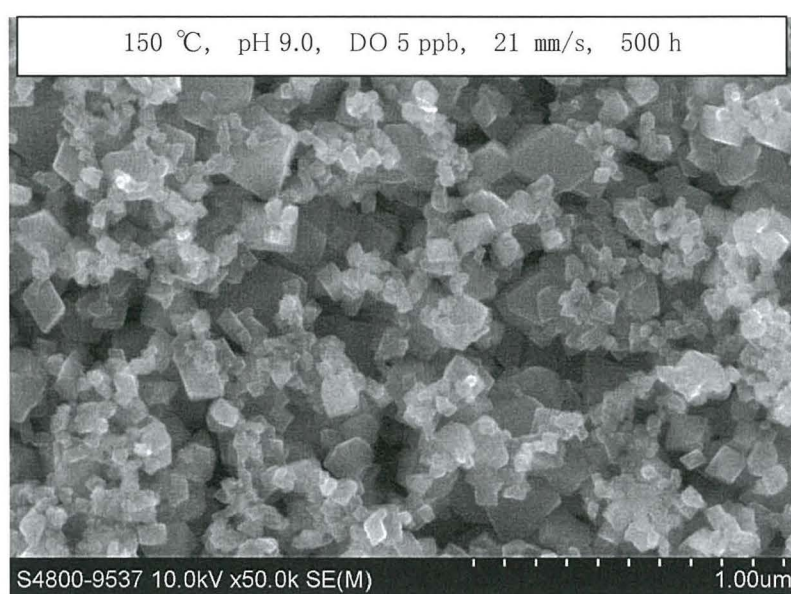


Fig. 3.12 SEM image after the corrosion test

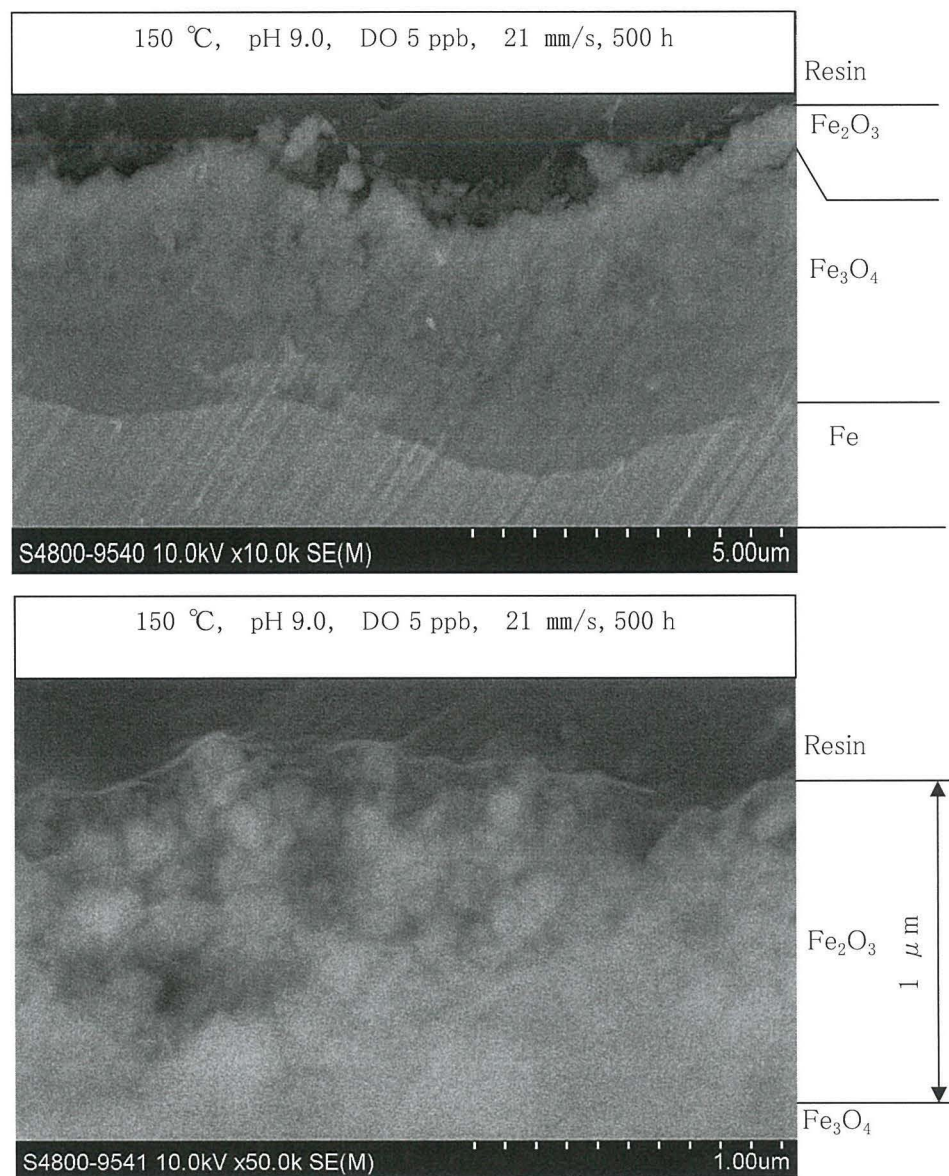


Fig. 3.13 Cross sectional SEM image after the corrosion test

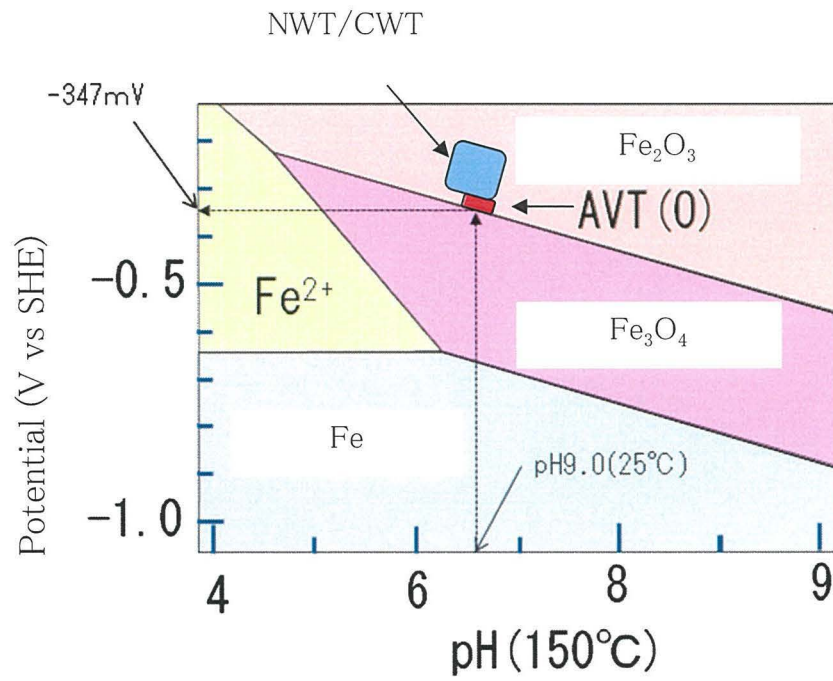


Fig. 3.14 Potential -pH diagram for Fe-H₂O system

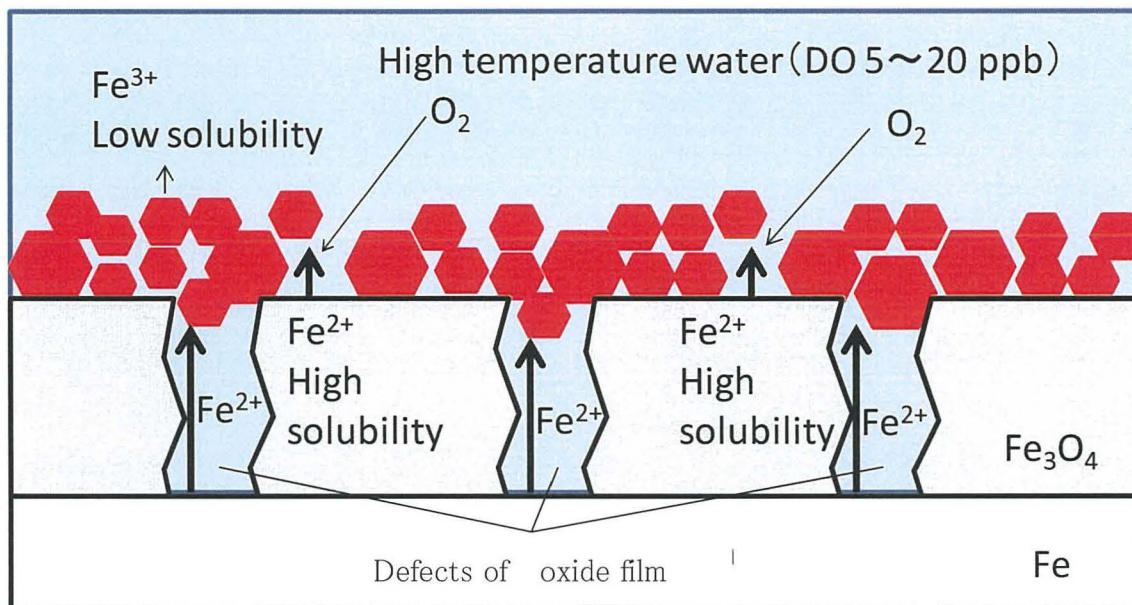


Fig. 3.15 Oxide film model for AVT (O)

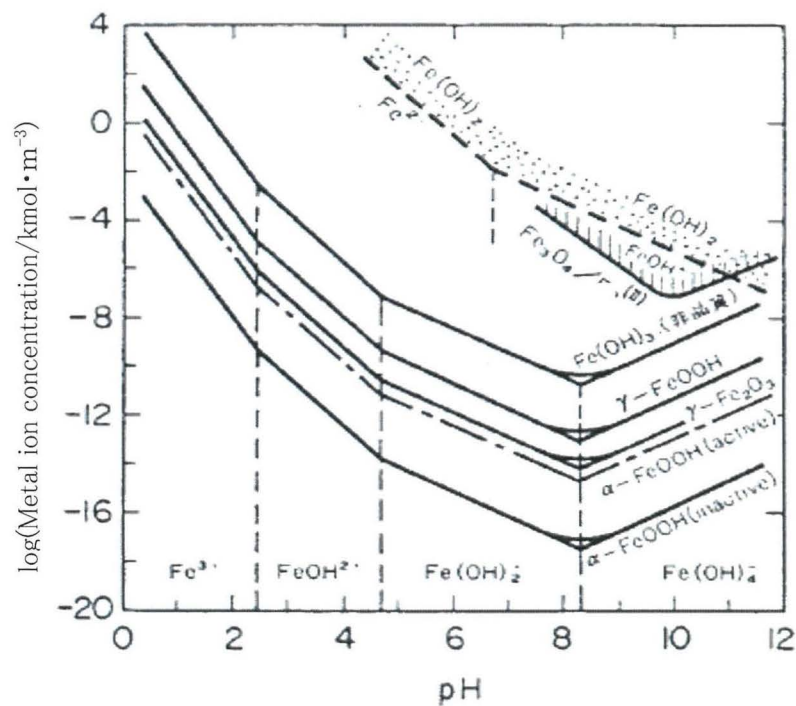


Fig. 3.16 Solubility of Fe²⁺ and Fe³⁺ as a function of pH at 25 °C

第4章 複合中性水処理による腐食抑制

4. 1 緒言

国内の商業用大型発電ボイラは貫流型であり、その水処理には揮発性物質処理(以下 AVT(R))が適用されている。AVT(R)では給水にアンモニアを添加して pH を 8.5~9.7 に、脱酸素剤であるヒドラジン(N_2H_4)を 10 ppb 以上添加して DO 濃度を 7 ppb 以下に管理している。しかし、運転中にボイラの伝熱管表面に前述の Fig. 1.6 に示したような波状スケールが生成されポンプの駆動損失が上昇するため、配管の化学洗浄頻度が増すという問題がある⁴⁷⁾。これら課題に対する有効な水処理方法として給水中にアンモニアと微量の酸素を添加する複合中性水処理(以下 CWT)の導入が検討されているが、海外では適用実績はあるものの国内での実績は全く無く、プラント材料に対する腐食の影響や最適な CWT の水質環境も明らかでない。そこで、ボイラ用鋼管である炭素鋼、低合金鋼を対象に CWT 環境での腐食挙動を明らかにし、最適な CWT の水質環境について検討した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 供試材

Table 4.1 は実験に供した試験片の化学組成を示す。炭素鋼(STB-340)及び低合金鋼(STBA-24)は国内の火力発電に使用されている代表的なボイラ用鋼管材である。試験片の形状は短冊状に(40×20×2 mm)とした。試験片はエメリー #600 番まで研磨後、アセトン中で超音波洗浄した後に実験に供した。

4. 2. 2 腐食試験条件及び腐食試験方法

CWT 環境下での腐食に対する流速及び電導度の影響を検討するため、炭素鋼及び低合金鋼を Table 4.2 に示す条件で浸漬した。試験 No. 1, 2 は pH, DO 濃度, 温度の影響を調べるために、pH 8.0~9.5, DO 濃度<10~400 ppb, 80~300℃とした。No. 3 は流速の効果を調べるために、pH 8.0, DO 濃度 100 ppb, 流速 0.0058~6.2 mm/s とした。No. 4 は停滞部での DO 濃度の影響を調べるために、流速 0.0058 mm/s, DO 濃度<10~400 ppb とした。No. 5 は NaCl の影響を調べるために、160℃, pH 8.5, DO 濃度 100 ppb, Cl^- 濃度 0~27 ppb とした。

浸漬試験には Fig. 4.1 に示す高温高圧水循環ループを用いた。試験循環水は調整タンク内で pH, DO 濃度を所定の条件に設定した。pH はアンモニア溶液を電気伝導度の測定値によ

って制御しながら注入した。D₀濃度は窒素及び窒素-酸素混合ガスを溶存酸素計の測定値をもとに制御しながら調整タンク内にバブリングさせ所定の条件にした。試験部の流速は高圧ポンプのストロークで調整した。NaCl注入時は薬液タンクから定量ポンプで高圧ポンプ入り口に注入した。

浸漬試験が終了した後は、腐食量の測定及び酸化皮膜の表面SEM観察、酸化皮膜のX線回折分析を実施した。なお、腐食量は、試験前と脱スケール後の質量の差から求め、溶出量は試験後の質量から脱スケール後の質量から求めた。試験片の脱スケールは、常温の純水に5%硫酸及び0.5%ヘキサメチレンテトラミンを添加した水溶液中で電流密度0.25 A/cm²にて3分間のカソード電解により実施した。

4. 3 結果及び結果の検討

4. 3. 1 CWT 最適水質に関する検討

Fig. 4.2は炭素鋼及び低合金鋼を40~300℃, pH 8.0, D₀濃度100 ppb, 0.18 mm/sで100 h浸漬したときの腐食量に及ぼす温度の影響を示す。炭素鋼の腐食量は低合金鋼の腐食量よりもすべての温度範囲で大きかった。炭素鋼の腐食量は40℃~80℃で大きな変化はなく、160℃で極大を示した後に、再び300℃で増加した。低合金鋼の腐食量も炭素鋼と同様に160℃で僅かに腐食量の増加が見られた。一方、試験後の表面観察において、炭素鋼で160℃の試験条件のみに孔食の発生がみられた。したがって、孔食の発生が160℃で極大を示したことに影響している可能性が高い。

Fig. 4.3は炭素鋼を80~300℃, pH 8.0, D₀濃度<10~400 ppb, 0.18 mm/sで100 h浸漬したときの腐食量に及ぼすD₀濃度の影響を示す。(a)は腐食量とD₀濃度の関係、(b)は溶出量とD₀濃度の関係である。(a)の腐食量についてみると、80℃ではD₀濃度<10 ppbで最も腐食が大きく酸素が存在するほうが腐食量は小さい。160℃ではD₀濃度100 ppbまでD₀濃度とともに腐食量も増加し、D₀濃度200 ppbで一旦低下し、D₀濃度が400 ppbになると再び増加している。200℃ではD₀濃度が増加すると単調に腐食量が小さくなっている。300℃ではD₀濃度の変化に対し腐食量は、ほとんど変化していない。(b)の溶出量についてみると、160℃では大きく乱高下している。それに対して、80, 200, 300℃では溶出量がD₀濃度<10 ppbで最も多く、D₀濃度が増すほど若干溶出量が減少傾向にある。このように、腐食量や溶出量において160℃では他の温度と比較して挙動が異なっている。これは、炭素鋼は

160℃で D0 濃度 50 ppb 以上の環境においては孔食が発生していることに関係していると考えられる。したがって、全面腐食の評価をする際は 160℃の結果を除いて考える必要がある。そこで、160℃を除いた温度で D0 濃度の影響について考えてみると、80℃や 200℃では D0 濃度が増えるほど腐食量は低下し、溶出量も低下している。300℃において腐食量は一定であるが、溶出量は D0 濃度が増えるほど低下している。

これらのことから、炭素鋼の腐食は酸素が 50 ppb 以上存在すると、全面腐食を抑制されと考えられる。したがって、火力発電プラントへの CWT の適用は、炭素鋼の全面腐食の抑制に対しては有効であると考えられる。しかしながら、160℃においては酸素によって孔食が誘発されたと考えられ、CWT を適用するには孔食が発生しない環境を維持する必要があると考えられた。

Fig. 4.4 は低合金鋼を pH 8.0, 80~300℃, 0.18 mm/s の環境で 100 h 浸漬したときの腐食量に及ぼす D0 濃度の影響を示す。(a)は腐食量と D0 濃度の関係、(b)は溶出量と D0 濃度の関係である。(a)の腐食量についてみると、200℃以下では D0 濃度の上昇と共に腐食量は小さくなっている。300℃では炭素鋼と同様に D0 濃度変化に対し殆ど影響を受けていない。(b)の溶出量についてみると、どの温度においても $D0 < 10$ ppb に比較して D0 濃度が 50 ppb 以上存在する方が溶出量は低下している。

これらのことから、低合金鋼の腐食も炭素鋼と同様に、D0 濃度 50 ppb 以上において全面腐食が抑制されることが考えられる。

Fig. 4.5 は炭素鋼及び低合金鋼を 160~300℃, D0 100 ppb, 0.18 mm/s, pH 8~9.5 で 100 h 浸漬したときの腐食量に及ぼす pH の影響を示す。(a)は炭素鋼の腐食量と pH の関係、(b)は低合金鋼の腐食量と pH の関係である。(a)の炭素鋼の腐食量についてみると、160℃では pH が高くなるに従い小さくなっている。200℃では僅かに pH 上昇によって腐食量は小さくなっているが、300℃では pH に影響されずほとんど一定になっている。160℃で pH の影響が顕著である理由は、孔食の発生に影響されているようである。外観観察から、pH 9.5 よりも pH が低い条件では孔食の発生がみられ、pH 9.5 では孔食の発生はみられず腐食量と一致していた。したがって、pH の上昇は孔食の発生を抑制することがわかる。(b)の低合金鋼についてみると、160, 200℃では pH を高くすることで僅かに腐食量が小さくなっているが、300℃ではほとんど変化していない。

これらの腐食に対する pH の影響から、pH を高くすることで孔食の抑制には大きな効果が

見られ、さらに全面腐食の抑制の観点からも pH を高くすることによる効果が見られた。

Fig. 4.6 は 160°C, pH 8.0, DO 濃度 100 ppb, 0~6.5 mm/s で 100 h 浸漬したときの腐食量に対する流速の影響を示す。炭素鋼は流速が 0.1 mm/s 以下の低流速では孔食が発生し、腐食量が大きい。0.7 mm/s 以上になると孔食の発生は見られず、腐食量も大きく低下している。低合金鋼では低流速においても孔食の発生は見られないが腐食量はやや大きく、0.7 mm/s 以上では変化は見られない。炭素鋼が低流速において孔食が発生した理由は、金属表面に供給される酸素が不均一となり、全面腐食ではなく局部腐食となった可能性が考えられる。酸素の供給が不均一になると酸素の供給が不足する部位で鉄の溶出が発生し、その状態が継続されるとその部分で孔食が発生すると考えられる。

Fig. 4.7 は 160°C, pH 8.0, DO 濃度 <10 ppb~400 ppb, 0.0058 mm/s で 100 h 浸漬したときの腐食量に対する DO 濃度の影響を示す。炭素鋼は DO 濃度 <10 ppb 以下では孔食の発生は見られず、腐食量も低合金鋼と同程度になっている。しかし、DO 濃度が 50 ppb 以上になると孔食が発生し、腐食量が著しく増加している。低合金鋼は DO 濃度が 50, 100, 400 ppb と増加しても腐食量はほぼ一定で DO 濃度による影響は見られない。これらのことから、プラントの停滞部において DO 濃度が高いほど孔食の発生が懸念されることがわかる。

Fig. 4.8 は 160°C, pH 8.5, DO 濃度 100 ppb, 1.4 mm/s, Cl⁻濃度 0 ppb~27 ppb で 100 h 浸漬したときの腐食量に及ぼす Cl⁻濃度の影響を示す。炭素鋼及び低合金鋼とも Cl⁻濃度が高くなるにしたがい腐食量は上昇傾向にある。炭素鋼においては Cl⁻濃度が 12 ppb 以上で孔食の発生が見られたが、低合金鋼では孔食の発生は見られなかった。このことから CWT の実機での運用を考えると、局部的に深くなる孔食の発生を回避するため、Cl⁻濃度は 12 ppb を超えないように管理する必要があると考えられる。

Fig. 4.9 は炭素鋼を 200°C, pH 8.0, DO 濃度 <10 ppb~400 ppb, 0.18 mm/s で 100 h 浸漬したときの試験片表面の SEM 画像を示す。DO 濃度 <10 ppb では粒径 0.1 μm 程度の酸化物が表面を覆っており、全体的に粗雑なようである。DO 濃度 50 ppb では表面全体を覆う酸化皮膜と、その上に結晶性の酸化物が生成しているようにみえる。そして DO 濃度が 100, 200, 400 ppb と上昇すると、酸化皮膜上にある結晶性の酸化物が下地の酸化皮膜に埋まるような皮膜となっている。DO 濃度が 50 ppb において結晶性の酸化物が見られたが、その酸化物は下部の酸化皮膜表面から溶出した Fe²⁺イオンが、その皮膜上で再度析出して成長したと考えられる。これは、水中に酸素がほとんど無い場合 (DO 濃度 <10 ppb) は、溶出した Fe²⁺イオンは直

には酸化されないために、酸化皮膜上に結晶が成長することなくそのまま溶出する。しかし、DO 濃度が 50, 100 ppb と増加すると酸化皮膜から溶出する Fe^{2+} イオンは、酸化皮膜の近くで酸化されるために酸化皮膜の上部に付着し、さらに DO 濃度が 200, 400 ppb になると酸化皮膜の極近傍で酸化されるために、酸化皮膜と一体になるように存在すると考えられる。以上のことは Fig. 4.3(b) や Fig. 4.4(b) の溶出量に対する DO 濃度の影響において、 $\text{DO} < 10$ ppb において溶出量が大きいことから考え方は一致する。

Table 4.3 は炭素鋼を $80 \sim 300^\circ\text{C}$, pH 8.0, 0.18 mm/s の環境で 100h 浸漬した酸化皮膜の構造を X 線回折分析及び SEM 像から同定した結果を示す。全ての条件下で Fe_3O_4 (マグネタイト) が検出され、 80°C では非結晶の水酸化物 FeOOH が生成していることが SEM 像から確認された。また $160, 200^\circ\text{C}$ では DO 濃度が 200 ppb 以上で、 300°C では DO 濃度 100 ppb 以上の環境で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) が確認され、高温高 DO 濃度ほど $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成しやすいことがわかる。

4.3. 2 CWT 適用による腐食抑制効果について

高温水中における金属の全面腐食挙動は、その表面に生成される酸化皮膜に依存する。pH 8.0 のアルカリ高温水中で炭素鋼の表面に生成される酸化物は Fe_3O_4 が主体であることは X 線回折の結果から明らかである。Fig. 4.10 は Fe_3O_4 の溶解度に及ぼす温度と pH の影響を示す⁶¹⁾。いずれの温度においても pH 10 までは pH が高くなるほど溶解度が低下する傾向にあるのがわかる。Fig. 4.10 から pH 8.0 における溶解度の温度依存性を作図したものを Fig. 4.11 に示す。図から pH 8.0 における溶解度は 150°C で極大値を示すことがわかる。このことから、炭素鋼及び低合金鋼の腐食量が 160°C で極大をとった理由は、酸化皮膜の主成分である Fe_3O_4 の溶解度が 150°C 近傍で最も高いために生じると考えられる。また、Fig. 4.5 に示したように pH が高くなるにつれ腐食量が僅かに小さくなったが、これは Fe_3O_4 の溶解度が pH の上昇によって小さくなったためと考えられる。なお、 300°C では腐食量に及ぼす pH の影響は小さかったが、このことも Fe_3O_4 の溶解度が 300°C で pH の変化に対して小さいことによると考えられる。以上のことからいずれの温度においても炭素鋼の全面腐食は酸化皮膜の溶解度によって腐食の傾向を考えることができることがわかる。

一方、腐食試験においては、Table 4.3 に示したように高温高 DO 濃度の領域で Fe_3O_4 に加え $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成が確認された。そして、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の溶解度は Fe_3O_4 よりも小さいことが知

られており、高温高 DO 濃度では溶解度の小さな酸化物で覆われるため保護性が増すと考えられる。このことは Fig. 4.9 の SEM 像の観察において、DO 濃度が高くなるほど表面の結晶性の酸化物が無くなったのは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が酸化皮膜の溶出しやすい部分で生成され酸化皮膜を補修し、 Fe^{2+} イオンの溶解を抑制したためと考えられた。これらのことから DO50 ppb 以上で腐食量が小さくなるのは、酸化皮膜上に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成することで Fe^{2+} イオンの溶出を抑制するものと考えられる。

Fig. 4.12 は高温水中 300℃における炭素鋼の腐食電位及ぼす DO 濃度の影響を示す⁷⁴⁾。DO 濃度が 1 ppb では腐食電位が -850 mV と低い、DO 濃度が 10 ppb 付近で急激に上昇しそれ以後も DO 濃度の増加とともに高くなっている。この結果と Fig. 4.13 に示す (300℃での) $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系電位-pH 図から CWT, NWT 及び AVT 環境で Fe がどの領域にあるか調べてみる。まず中性の脱気条件では腐食電位が約 -800~-850 mV で図中の A に相当し Fe_3O_4 の安定領域にある。NWT 環境では中性水で溶存酸素濃度が 50~200 ppb であることから電位は約 -200 mV となり Fe は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定領域中の B に移る。AVT 環境では脱気条件で pH (25℃) 9.5 は pH(300℃) では pH 7.6 に相当するため A から C の部分に変わるが安定な酸化物は中性脱気と同じ Fe_3O_4 である。同様に弱アルカリで酸素を注入する CWT では pH(25℃) 8.5 は pH(300℃) 7.0, DO 50 ppb では A から D の位置に変化して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定領域に入る。つまり酸素注入下である NWT や CWT では Fe の酸化物が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の安定領域にあることがわかる。以上のことから AVT と NWT, CWT を比較すると、AVT は酸素を極力取り除くことで酸素によるカソード反応を抑制する一方で、pH を高くして酸化皮膜の主成分である Fe_3O_4 の溶解度を小さくすることで腐食を抑制している。これに対し NWT や CWT では酸素を溶存させることで、 Fe_3O_4 の皮膜の表面を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で覆うことで腐食を抑制しており、本研究の結果から復水器からボイラまでの温度 40℃から 300℃において、炭素鋼及び低合金鋼においては AVT よりも CWT の方が腐食を抑制する効果が大きいと結論された。

4. 4 結言

複合中性水処理環境下におけるプラント材料の腐食挙動について検討し、以下の結論を得た。

- ・ 複合中性水処理は DO 濃度 50~100 ppb, pH 8.0~9.0, 酸電導度 < 0.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 流速 > 0.7 mm/s にすることで、揮発性物質処理よりも全面腐食を抑制することを明らかにし、複合

中性水処理を実機プラントに適用可能な見通しを得た。

- ・ 複合中性水処理における防食効果は、下層の Fe_3O_4 を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が欠陥を補うように生成することでえられると考えられた。

Table 4.1 Chemical composition of the sample materials (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
STB 340	0.09	0.19	0.42	0.22	0.015	–	–	Bal
STBA-24	0.1	0.32	0.50	0.017	0.017	2.26	0.93	Bal

Table 4.2 Test conditions of the corrosion test

No.	pH	DO (ppb)	Temp. (°C)	Velocity (mm/s)	NaCl (ppb)	Time (h)
1	8.0	<10~400	80~300	0.18	0	100
2	8.0~9.5	100				
3				0.0058~6.2		
4	8.0	<10~400	160	0.0058		
5	8.5	100		1.4	0~27	

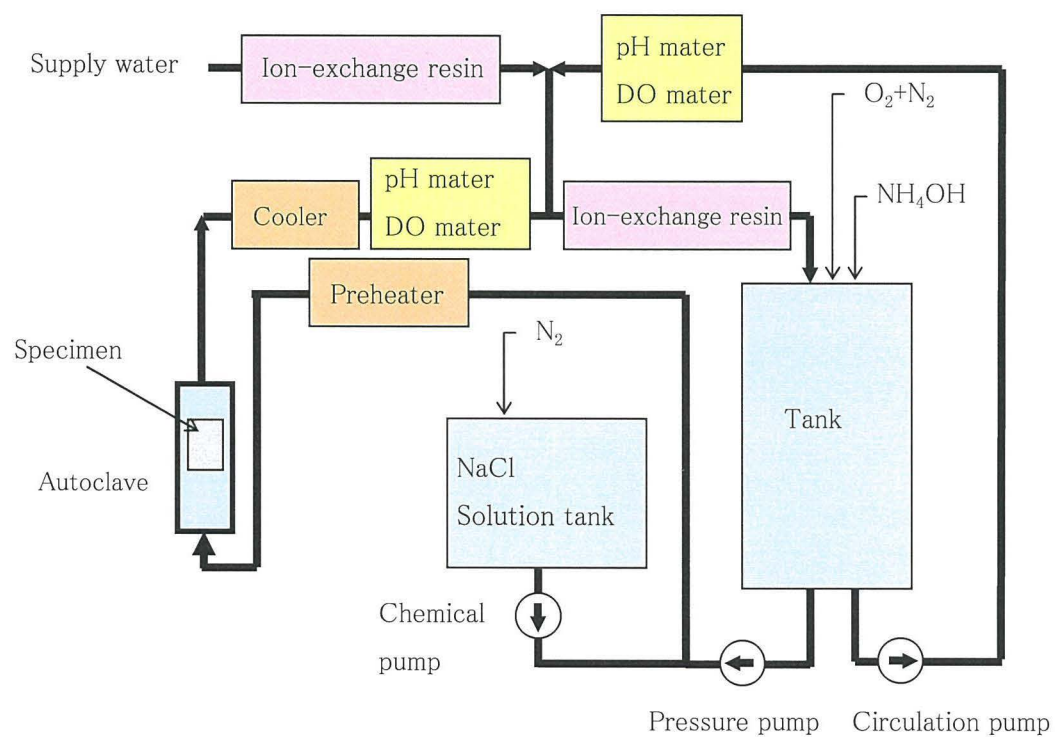


Fig. 4.1 Experimental apparatus for corrosion test

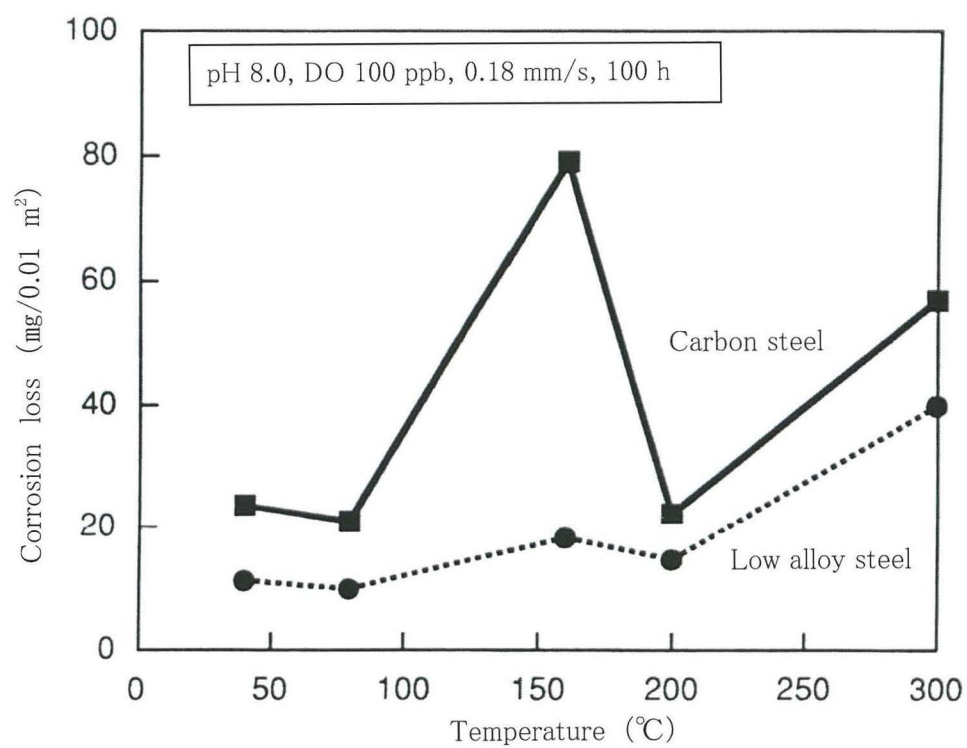
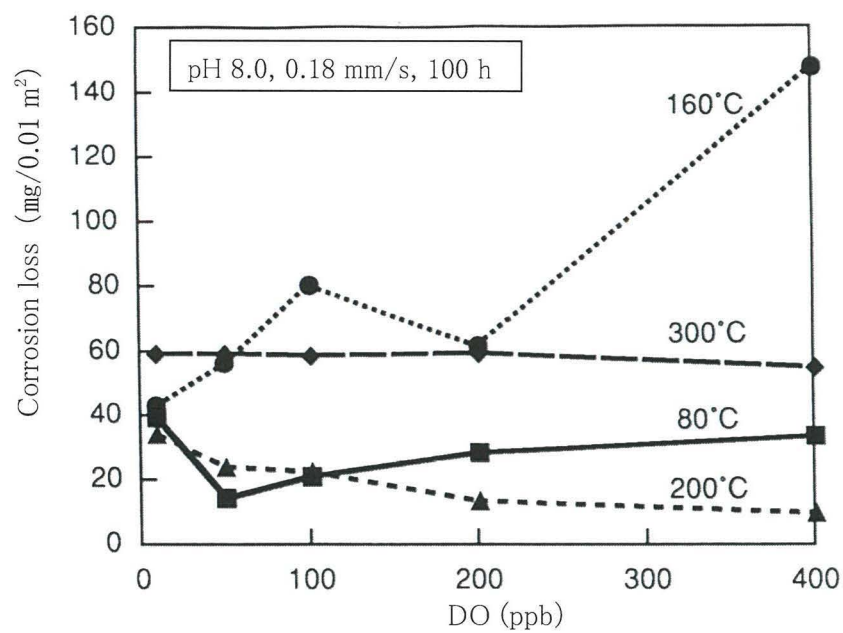
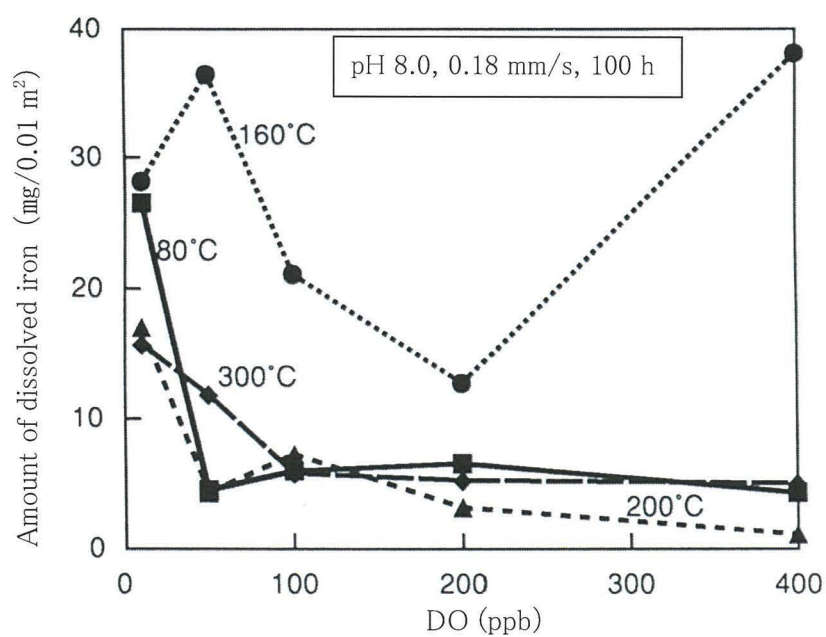


Fig. 4.2 Effect of temperature on the corrosion loss

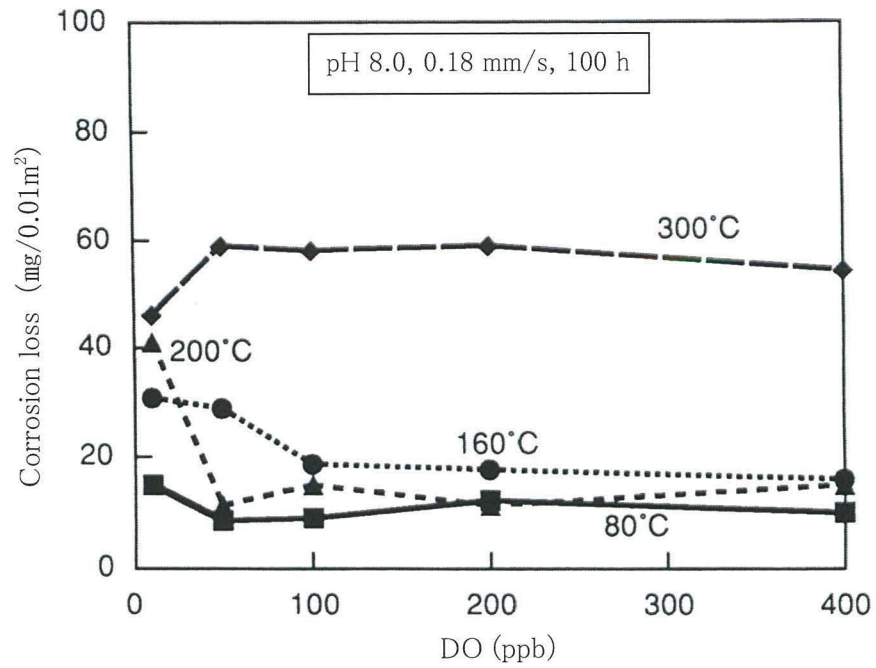


(a) Corrosion loss

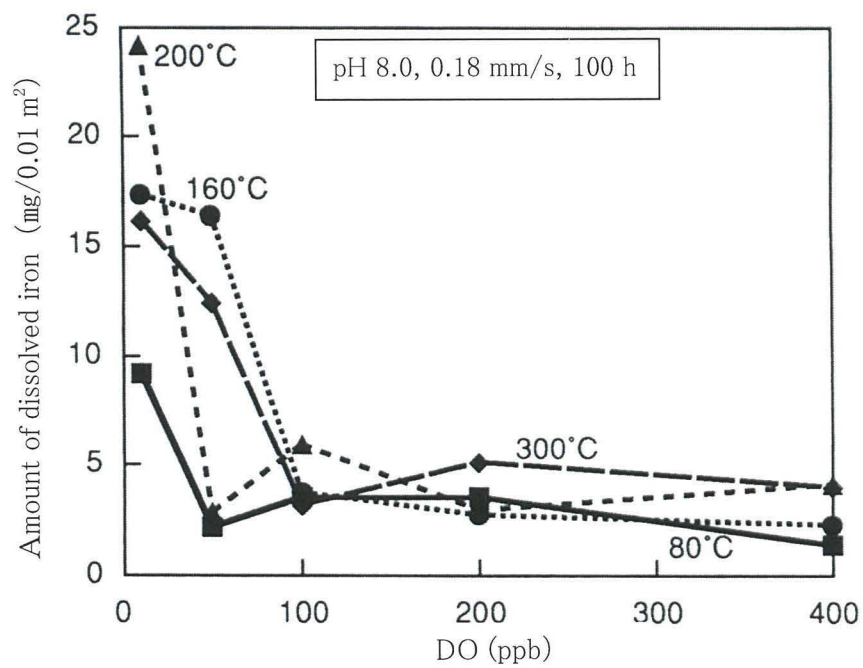


(b) Amount of dissolved iron

Fig. 4.3 Effect of DO concentration on the corrosion behavior of carbon steel

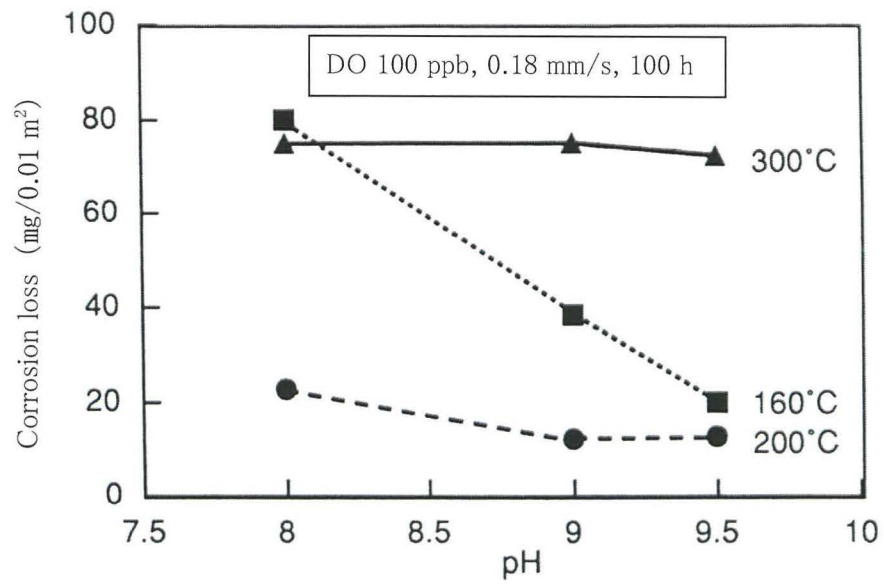


(a) Corrosion loss

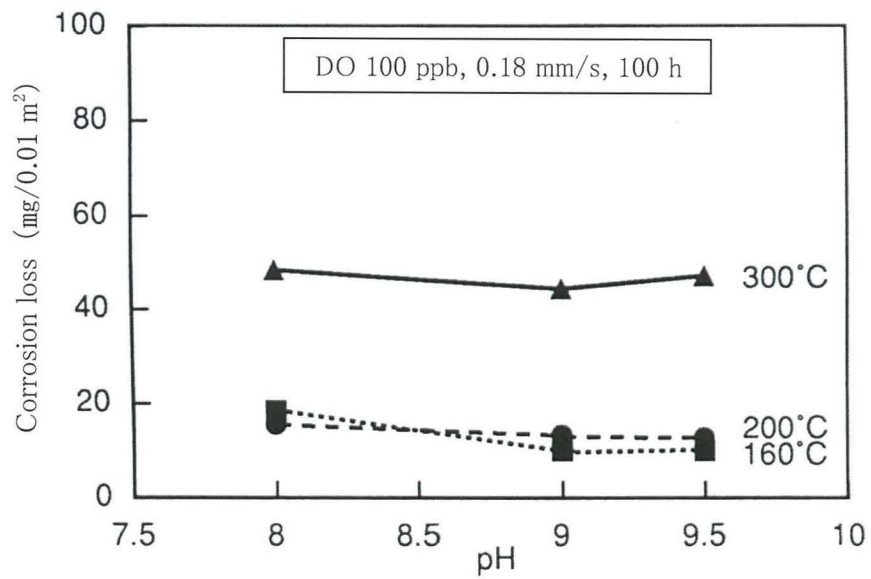


(b) Amount of dissolved iron

Fig. 4.4 Effect of DO concentration on the corrosion behavior of low alloy steel



(a) Carbon steel



(b) Low alloy steel

Fig. 4.5 Effect of pH on the corrosion loss of (a) carbon steel and (b) low alloy steel

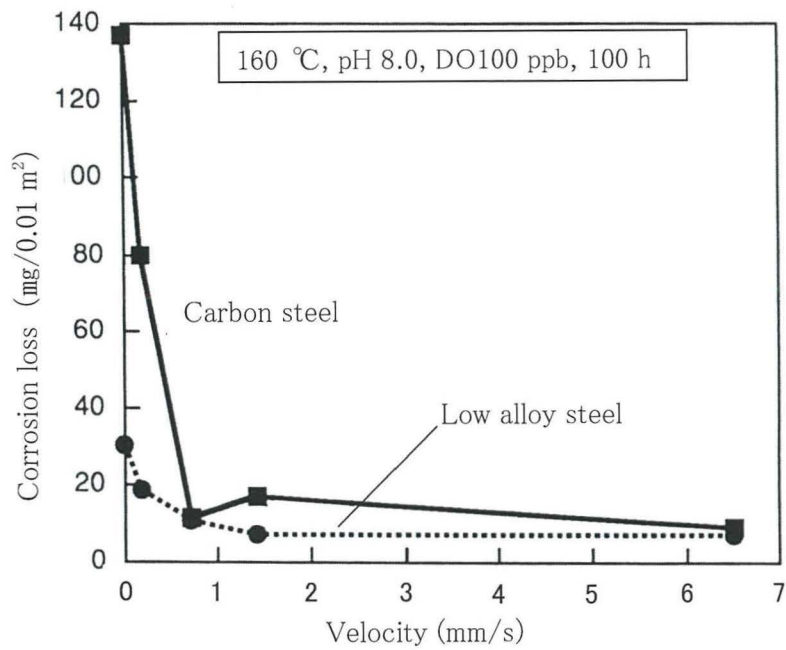


Fig. 4.6 Effect of flow velocity on the corrosion loss

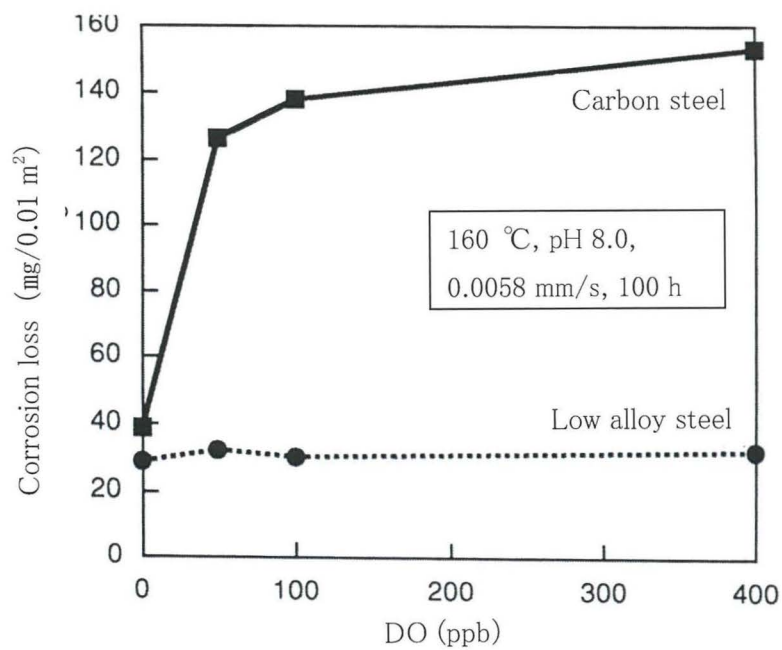


Fig. 4.7 Effect of DO concentration on the corrosion loss at low velocity

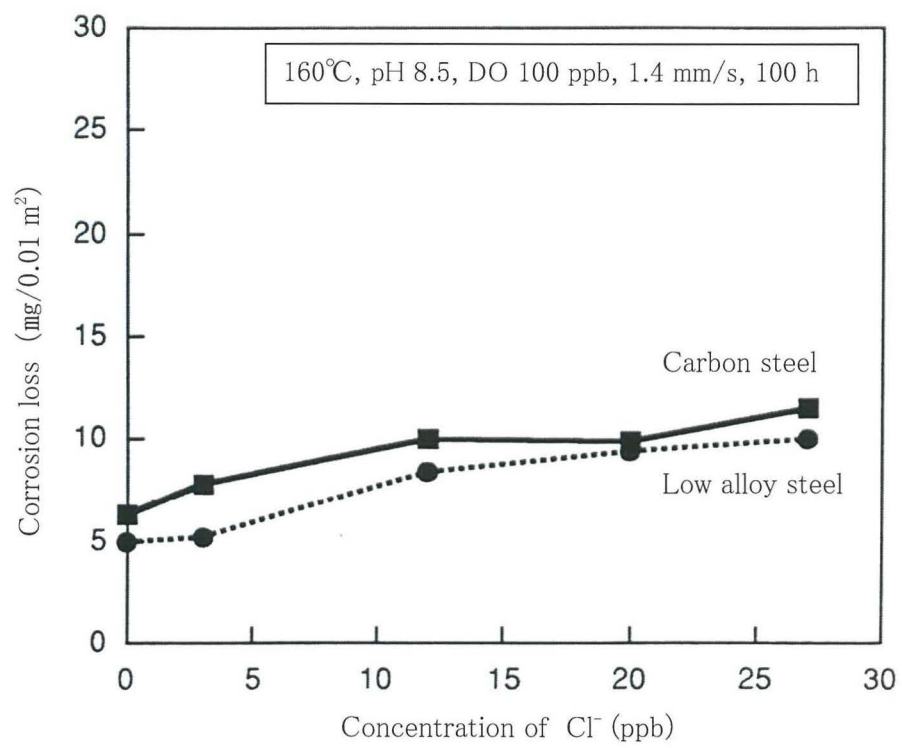


Fig. 4.8 Effect of Cl^- concentration on the corrosion loss

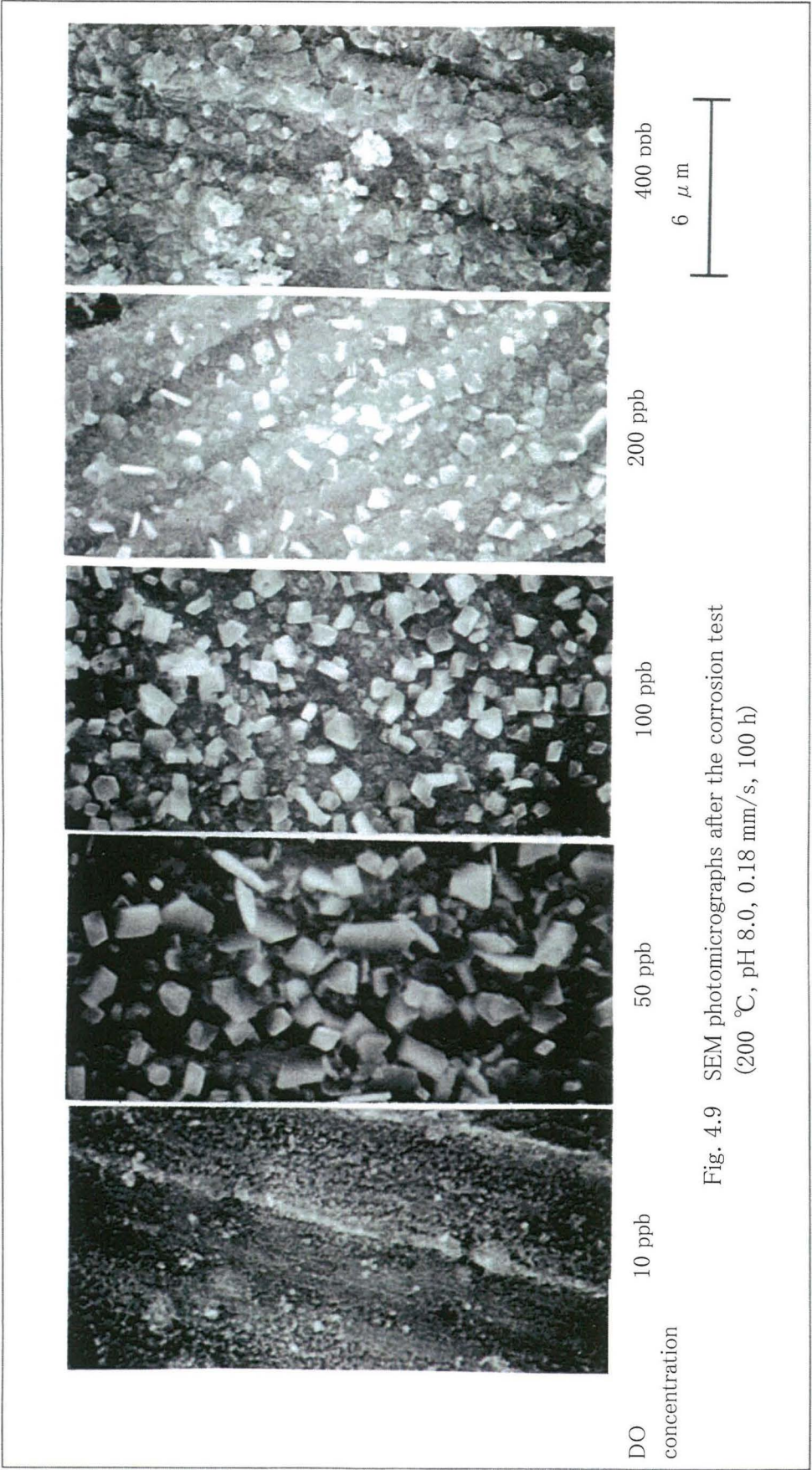


Table 4.3 Summary of the X-ray identified species

	D0<10ppb	50ppb	100ppb	200ppb	400ppb
80℃	Fe ₃ O ₄ FeOOH	Fe ₃ O ₄ FeOOH	Fe ₃ O ₄ FeOOH	Fe ₃ O ₄ FeOOH	Fe ₃ O ₄ FeOOH
160℃	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃
200℃	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃
300℃	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃

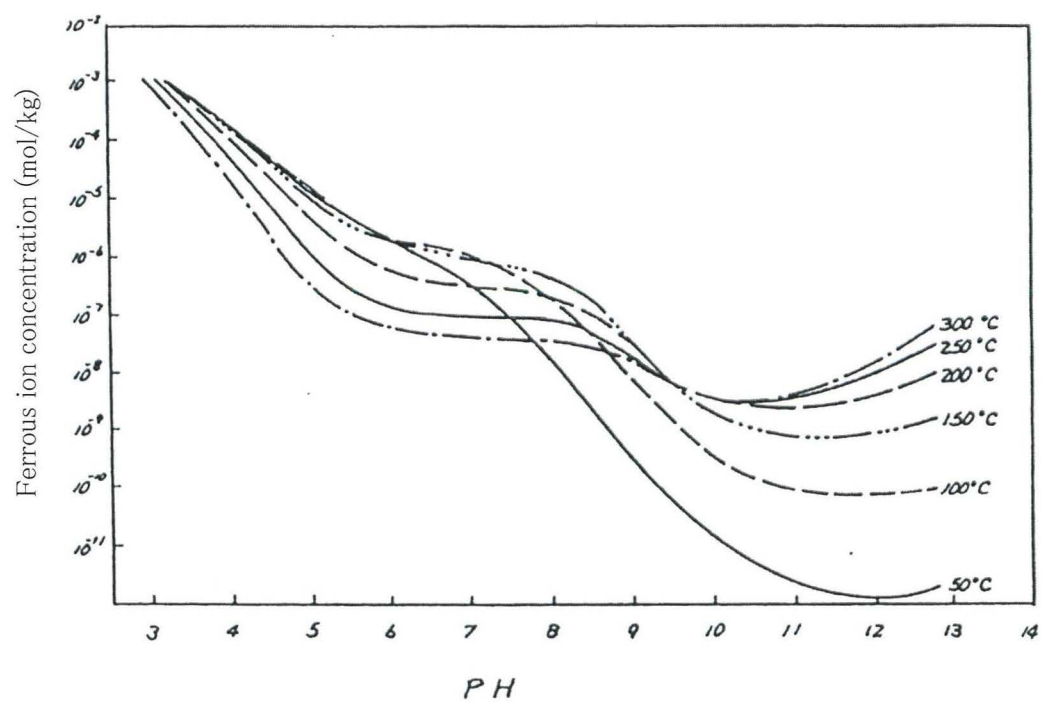


Fig. 4.10 Relation between pH and the solubility of magnetite

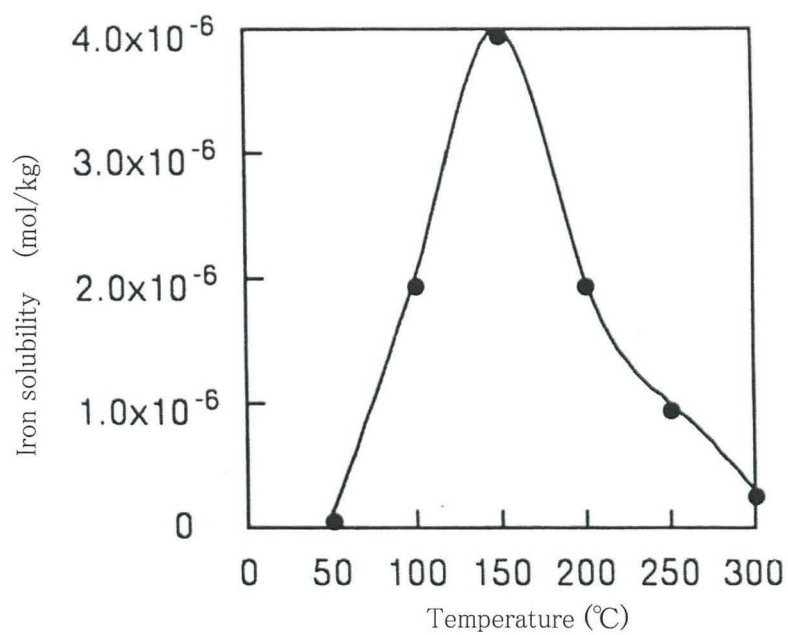


Fig. 4.11 Relation between temperature and the solubility of hematite in pH 8

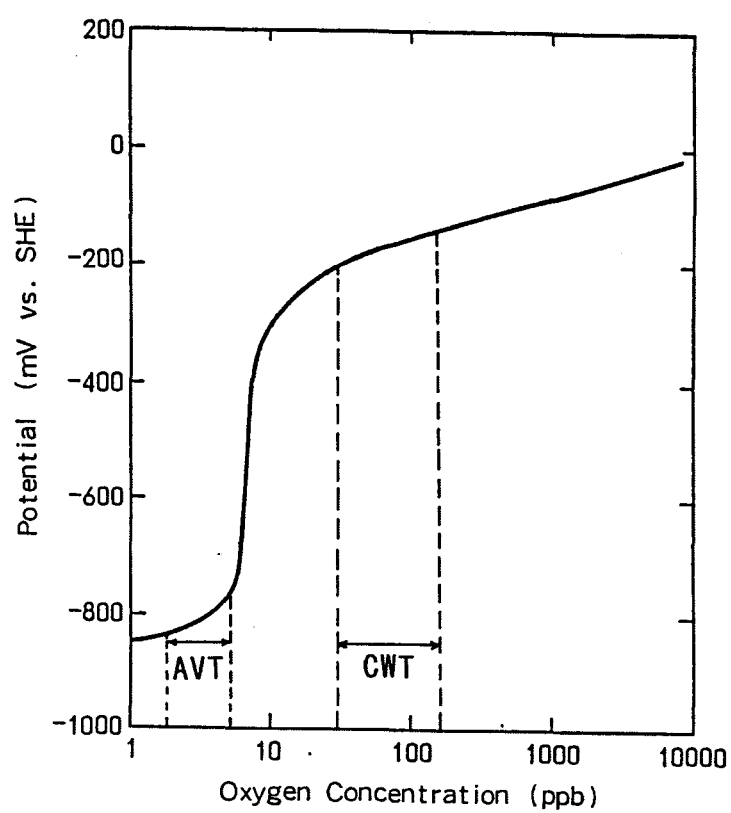


Fig. 4.12 Relation between DO concentration and the potential of in water at 300°C

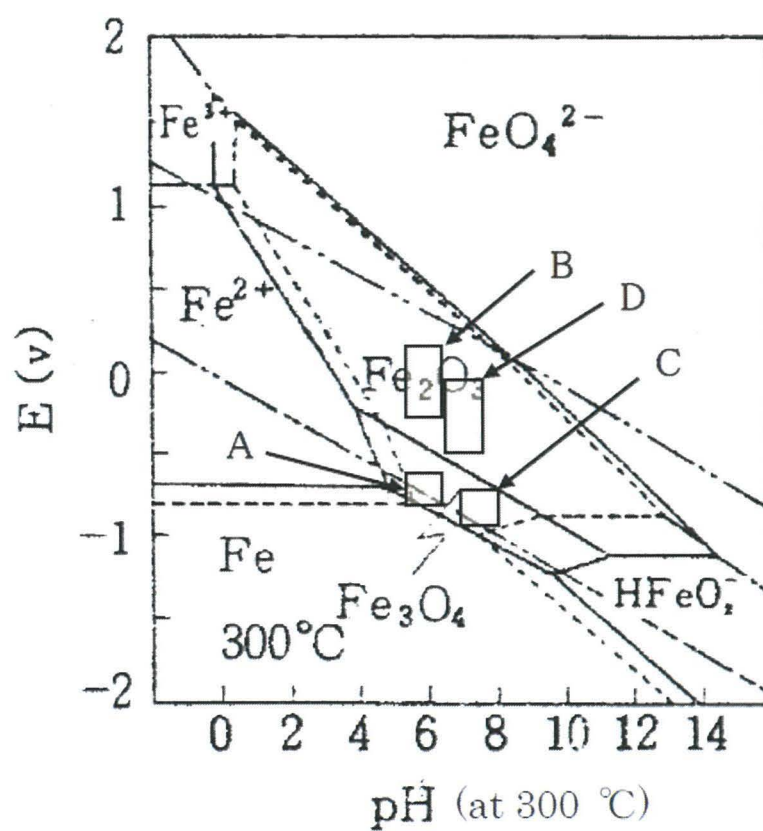


Fig. 4.13 Pourbaix diagram for iron potential-pH diagram for Fe-H₂O system at 300°C

第5章 複合中性水処理適用後のスケール付着による伝熱障害

5. 1 緒言

国内の大型火力発電プラントにおける給水系の水処理には、揮発性物質処理(還元型)(以下 AVT(R))あるいは複合中性水処理(以下 CWT)が適用されている。

AVT(R)では給水にアンモニアを添加して pH を 8.5~9.7 に、脱酸素剤であるヒドラジンを 10 ppb 以上添加して DO 濃度を 7 ppb 以下に管理している。それに対し、CWT では給水にアンモニアを添加して pH を 8.0~9.3 に、微量の酸素を添加することで DO 濃度を 20~200 ppb に管理している。

しかし、近年、CWT が適用された貫流ボイラにおいて伝熱管の破損事例が国内で発生している^{63), 64)}。伝熱管の破損形態はフィッシュマウス状をしており、典型的な異常過熱によるクリープ破損である。その原因と考えられているのが、破損部で確認されている指で触れると容易に剥離する特徴を持つ、赤褐色のヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)スケール(以下パウダー状スケール)の存在である。そして、伝熱管の損傷が発生したプラントではパウダー状スケールが 100 μm 以上の厚みで見つかることもある。

したがって、パウダー状スケール層の伝熱特性を明らかにすることは、伝熱管の損傷メカニズムを解明する上で非常に重要である。しかし、実機の伝熱管に付着したパウダー状スケールの密着性は乏しく、乾燥や振動によって容易に脱落するため、実機スケール層の熱伝導率を測定することは非常に困難である。

そこで本研究では、泳動電着法により模擬パウダー状スケール(以下模擬スケール)を作成して、模擬スケール層の、みかけの熱伝導率を高温高圧水中で測定した。さらに、実機環境である超臨界水におけるパウダー状スケール層のみかけの熱伝導率を推定し、パウダー状スケールが伝熱管に付着した際の管温度上昇を評価することで、実機ボイラでの付着による影響を検討した。

Fig. 5.1 は実機パウダー状スケールの外観を示す⁶³⁾。(a)はパウダー状スケールが付着していないプラント、(b)はパウダー状スケールが付着しているプラントである。(b)のパウダー状スケールが付着しているプラントには硬質スケールの上に粒径 1 μm 以下の酸化物が 150 μm 付着している。そのパウダー状スケールは表面 SEM 像の観察結果から、隙間の比率が大きいスケールであることがわかる。

実際に実機のパウダー状スケールのみかけの密度を評価すると、約 1400 kg/m^3 で空隙率

($1 - (\text{みかけの密度} / \text{理論密度 } 5200 \text{ kg/m}^3)$) は 0.73 であった。通常のボイラスケールのみかけの密度は約 $3000 \sim 4000 \text{ kg/m}^3$ で空隙率は 0.2~0.4 であることからすると、パウダー状スケールは非常に空隙が多いスケールである。

一般に、高温水や超臨界水の熱伝導率はスケール単体よりも小さいため、空隙率の大きなスケール層のみかけの熱伝導率は空隙率が小さい場合に比べて小さくなると考えられる。また、Sumida ら⁶³⁾はパウダー状スケールが付着したプラントの硬質スケールは、付着しないプラントに比較して経験的に厚くなる傾向があるとしている。すなわち付着したパウダー状スケールによって管の温度が設計温度よりも高くなり、管の酸化が加速されたために硬質スケールが厚く成長したと報告している。

Fig. 5.2 はパウダー状スケールの X 線回折分析結果を示す。パウダー状スケールの回折ピークは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークデータに一致し、付着したスケールは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることがわかる。

Fig. 5.3 は実機プラントにおけるパウダー状スケールを含むスケール生成速度を示す⁶³⁾。パウダー状スケールの付着が有るプラント(グループⅡ)は、付着が無いプラント(グループⅠ)に比較してスケールの成長が極端に速い傾向がある。これはパウダー状スケールの付着によって伝熱管の熱損傷が短期間で発生する可能性があることを示している。しかし、このようなパウダー状スケールがどの程度伝熱を阻害するかを調べた研究例は報告されていない。実機におけるパウダー状スケールは数年間かけて形成されるため、これを試料として伝熱の評価を行うことは困難である。

そこで、本研究では泳動電着法により模擬パウダー状スケール(以下模擬スケール)を作成して、模擬スケール層のみかけの熱伝導率を高温高圧水中で測定した。このデータに基づいて、実機環境である超臨界水におけるパウダー状スケール層のみかけの熱伝導率を推定し、パウダー状スケールが伝熱管に付着した際の管温度上昇を評価して、実機における損傷メカニズムについて検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 スケール層の熱伝導率測定原理

スケール層の熱伝導率を導き出す測定原理について簡単に述べる。熱源から流体への熱の移動を想定すれば、熱源、管材、パウダー状スケール層、流体は Fig. 5.4 に示すような温度分布をとる。Fig. 5.4(a) から、 $\theta_1 \sim \theta_4$ 間を流れる熱流速密度を J_1 、その際の熱伝達係

数を h_1 とすると、次式となる。

$$J_1 = h_1 \cdot (\theta_1 - \theta_4) \text{ [W/m}^2\text{]} \text{-----} (5-1)$$

$$1/h_1 = R_t + 1/\alpha_1 \text{ [m}^2 \text{ K/W]} \text{-----} (5-2)$$

ここで、 θ_1 は管外面温度(°C)、 θ_4 は流体温度(°C)、 R_t は炉壁管材の熱伝導抵抗(m²K/W)、 α_1 は管材と流体間の熱伝達率(W/(m²K))を示す。

また、Fig. 5.4(b)から、パウダー状スケールが付着した場合、 $\theta_5 \sim \theta_8$ 間の熱流速密度を J_2 、その際の熱伝達係数を h_2 とすると、次式となる。

$$J_2 = h_2 \cdot (\theta_5 - \theta_8) \text{ [W/m}^2\text{]} \text{-----} (5-3)$$

$$1/h_2 = R_t + R_{ps} + 1/\alpha_2 \text{ [m}^2 \text{ K/W]} \text{-----} (5-4)$$

ここで、 θ_5 は管外面温度(°C)、 θ_8 は流体温度(°C)、 R_t は炉壁管材の熱伝導抵抗(m²K/W)、 R_{ps} はパウダー状スケール層の熱伝導抵抗(m²K/W)、 α_2 はパウダー状スケール層と流体間の熱伝達率(W/(m²K))を示す。

なお、 θ_2 、 θ_3 又は、 θ_6 、 θ_7 は熱電対で実際に測定する部分の温度で、それらから外挿することで θ_1 、 θ_5 の外壁温度を求めた。

熱伝達率は表面粗さ、流体の速度、密度、比熱、粘性係数等に関係する。しかし、今回の測定では熱流速密度 J_1, J_2 が等しい場合に、スケールの有無によらず熱伝達率を $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ と仮定することで、(5-4)式から(5-2)式を減ずることで次式を導くことができる。

$$R_{ps} = 1/h_2 - 1/h_1 = (\theta_5 - \theta_8)/J_2 - (\theta_1 - \theta_4)/J_1 \text{ [m}^2 \text{ K/W]} \text{-----} (5-5)$$

上式よりパウダー状スケール層の熱伝導抵抗が求まり、別途求めたパウダー状スケール厚さ ΔI_{ps} とから、次式によりスケール層の熱伝導率 λ_{ps} を求めることができる。

$$\lambda_{ps} = \Delta I_{ps} / R_{ps} \text{ [W/(m K)]} \text{-----} (5-6)$$

また、前記(1)、(5-3)式の熱流速密度 J は次式から求まる。

$$J = \lambda_t \times \Delta \theta / (r_1 \cdot \ln(r_1/r_2)) \text{ [W/m}^2\text{]} \text{-----} (5-7)$$

ここで、 $\Delta \theta$ は(5-1)式においては($\theta_2 - \theta_3$)、(5-3)式においては($\theta_6 - \theta_7$)、 r_1 は管の中心より θ_2 または θ_6 までの距離、 r_2 は θ_3 または θ_7 までの距離、 λ_t は管材の熱伝導率を示す

5. 2. 2 スケール層の熱伝導率測定方法

ある空隙を持った物質の熱伝導率は、物質自体の熱伝導率と空隙を埋める物質の熱伝導率によって大きく影響される^{75), 76)}。そこで、模擬スケール層の熱伝導率を測定するにあた

っては、模擬スケールを構成する物質として一定の空隙を持った実機パウダー状スケールと同じ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスケールとした。

模擬スケールをボイラ伝熱管内面へ付着させる方法は、粒径、空隙率、スケール厚さを任意に設定でき、しかも短時間でスケールが作成可能な泳動電着法を用いた。泳動電着法とは、電界内において正(+)に荷電した粒子は陰極に向かって移動し、負(-)に荷電した粒子は陽極に向かって移動する現象を利用して付着させるものである。

Fig. 5.5 は泳動電着法による模擬スケール付着方法の概要を示す。ここで、試験管(STBA22 $\Phi 31.8$ mm, 肉厚 7.6 mm, 長さ 1200 mm)には管中央に表面から同一の管断面に深さ 1.0, 5.5 mm の穴($\Phi 1$ mm)をドリルで加工し、それぞれの穴に SUS316 シース熱電対($\Phi 1$ mm)を埋め込んだ構造のものを用いた。なお、管外表面から深さ 1.0 mm 位置の熱電対による温度を管内位置 1 の温度、管外表面から深さ 5.5 mm 位置の温度を管内位置 2 の温度とした。

泳動電着用の懸濁液には粒径 0.3 μm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試薬(高純度化学)を 0.4 L の 2 プロパノール(和光純薬)に 6.4 wt % になるように添加し、超音波で 10 分間分散させた後に用いた。模擬スケールの付着にあたっては、先ず試験管を垂直に固定して対極の SUS316 管($\Phi 6$ mm)が管中心になるように上下のシリコンゴム栓で固定し、懸濁液で試験管内を満たした。その後、直流電源(菊水電子 PAS500-0.6)の陽極を SUS316 管対極に、陰極を試験管にそれぞれ接続して 500 V で 5 min 間保持して模擬スケールを付着させた。この間、流れた電流は最大で 0.12 A 程度であった。

なお、模擬スケールを付着させた後に、大気中でそのまま乾燥させると、急激な乾燥により模擬スケールにひび割れが発生し、水に浸すとスケールが剥がれ落ちた。そのため、模擬スケールを付着した直後から湿度 100 % の窒素ガス中に 12 h 以上曝して親水処理を施した。この親水処理によって、生成した模擬スケールは乾燥してもひび割れはほとんど発生せず、水に浸してもスケールは剥がれ落ちなくなった。

Fig. 5.6 は泳動電着法で付着させた模擬スケールの状況を示す。Fig. 5.6(a) の断面 SEM 像から、模擬スケールは表面に凹凸が生じているものの、母材表面に約 70 μm の厚さで一様に付着していることが確認できる。また、Fig. 5.6(b) の表面 SEM 像から、粒径 0.3 μm 以下の粒子がほぼ均一に付着しているが見られ、粒子同士の間には隙間が確認できる。模擬スケールのみかけの密度は約 2200 kg/m³ で、スケールの空隙率は 0.58 と実機パウダー状スケールの空隙率 0.7~0.8 よりも 2 割以上小さかった。

Fig. 5.7 は模擬スケール層の熱伝導率を測定した試験装置の概要を示す。熱伝導率の測定は模擬スケールを付着させた試験管を電気炉内に設置し、試験中は試験管へ 200℃、15 MPa の高温高圧水を 100 L/h(線流速 0.13 m/s)となるように保持した。電気炉の温度を 600℃から 1100℃まで 100℃間隔で昇温させて試験管内部の温度を記録した。なお、電気炉の温度を上げると流体の温度が変化するため、予熱器の温度を下げて流体温度が 200℃一定となるように調整した。

スケールが付着した状態で一連の試験が完了した後に、試験管を試験装置から一旦取り外し、試験管内面に付着させた模擬スケールを樹脂製の柔らかいブラシで完全に除去し、採取したスケールを秤量してスケール厚さを求めた。前述したように、予め求めた模擬スケールのみかけの密度は約 2200 kg/m³ であることから、この試験管に付着した模擬スケールの厚さは約 79 μm であった。この模擬スケール厚さは、事前に同様な条件で付着させた直後の厚さ 70 μm とほとんど変わらず、試験中に模擬スケールはほとんど脱落しなかったと判断される。

模擬スケール除去後、再度、試験管を試験装置に取り付け、模擬スケールが付着していない状態で、模擬スケールが付着したと同様に試験した。なお、試験水の水質は純水タンクに N₂ ガスをバブリングさせ DO 濃度を 5 ppb 以下に、アンモニアを添加して pH を 9.5 にそれぞれ調整した。

5. 3 結果及び結果の検討

5. 3. 1 模擬スケール層の熱伝導率測定結果について

Fig. 5.8 は熱伝導率測定時の管内温度変化を示す。Fig. 5.8(a) は模擬スケール付着有りの場合を、Fig. 5.8(b) は模擬スケール付着無しの場合を示す。各炉温における温度計測ポイントは、管内温度が安定した状態として、図中の波線で示した。Fig. 5.8(a), (b) どちらの測定結果においても、炉温を 100℃ステップで上昇させると、管内位置 1 及び管内位置 2 の温度もそれに合わせて上昇し、それぞれの温度差は炉温が上がるほど大きくなっている。

Fig. 5.9 は管外面と流体の温度差と熱流速密度の関係を模擬スケールの有無に対して示す。模擬スケールの有無にかかわらず、炉温の上昇つまり熱流速密度が大きくなると $\Delta \theta$ も大きくなる傾向がみられる。そして同一の熱流速密度で $\Delta \theta$ を比較すると、模擬スケールが付着している方が付着無しの場合に比較して大きい。このスケール付着有無による Δ

θ の差はスケール層の熱伝導抵抗に相当するもので、前述の(5-6)式を用いることで、それぞれの熱流速密度における模擬スケール層の熱伝導率を求めることができる。

Fig. 5.10 は高温高压水(200℃, 15 MPa)中で測定した模擬スケール層のみかけの熱伝導率を示す⁶⁴⁾。模擬スケール層のみかけの熱伝導率は熱流速密度にほとんど影響されず、約 2.0 W/(m K) (300 kW/m²)であった。

一方、J. Molgaard ら⁷⁷⁾は単結晶 α -Fe₂O₃ の熱伝導率を約 4.5~5.5 W/(m K) (200℃)と報告しており、その値に比べると本測定値は大幅に小さい。これは、模擬スケール層に存在する空隙が大きく影響していると考えられるが、これについては次に述べる。

本研究で得られた模擬スケール層のみかけの熱伝導率は、単結晶 α -Fe₂O₃ の熱伝導率より大幅に小さかった。この相違は模擬スケール層の空隙率によって生ずると考えられる。空隙を有する多孔質材の有効熱伝導率を表す式としては、次の Rayleigh-Maxwell の式⁷⁸⁾が知られている。

$$\lambda_t / \lambda_c = (2 + (\lambda_d / \lambda_c) - 2P(1 - \lambda_d / \lambda_c)) / (2 + \lambda_d / \lambda_c + P(1 - \lambda_d / \lambda_c)) \quad (5-8)$$

ここで、 P :空隙率、 λ_t :スケール層のみかけの熱伝導率(W/(mK))、 λ_c :固相(スケール)の熱伝導率(W/(m K))、 λ_d :空隙相(水)の熱伝導率(W/(m K))を示す。

Fig. 5.11 は Rayleigh-Maxwell の式を用いて、高温高压水及び超臨界水中におけるパウダー状スケール層の熱伝導率を空隙率の関数として求めた結果を示す⁶⁴⁾。なお、高温高压水(200℃)及び超臨界水(400℃)における α -Fe₂O₃ の熱伝導率は、Molgaard ら⁷⁷⁾によって得られた 4.5~5.5 W/(m K)及び 3.5~4.5 W/(m K)を用い、高温高压水(200℃, 15 MPa)と超臨界水(400℃, 25 MPa)の熱伝導率には蒸気表⁷⁹⁾から求めた 0.68, 0.166 W/(m K)をそれぞれ計算に用いた。高温高压水、超臨界水ともに空隙率が大きくなるほどスケール層のみかけの熱伝導率は低下することがわかる。ただし、空隙率 1.0 は対流が起こらない仮想的な水の層に相当する。

本研究の測定値 2.0 W/(m K) (P :0.58)を図中にプロットすると、高温高压水において模擬スケール層の α -Fe₂O₃ の熱伝導率を 4.5 W/(m K)とおいた場合の計算結果に良く一致した。したがって、本研究の条件下においても、Rayleigh-Maxwell による考え方は適用可能と考えられた。そこで、同様に超臨界水にも適用して、超臨界水中におけるパウダー状スケール層の熱伝導率を推定してみる。Fig. 5.11 において、パウダー状スケールの空隙率に実機

で想定されている 0.7～0.8 を当てはめると、パウダー状スケールの熱伝導率は 0.65～1.1 W/(m K) の範囲となることがわかる。

これらのことから、実機環境である超臨界水(400℃, 25 MPa)中におけるパウダー状スケール層(P:0.7～0.8)のみかけの熱伝導率は高温高压水中の測定結果よりも小さく、0.65～1.1 W/(m K)になると推定された。

5. 3. 2 実機ボイラに対するパウダー状スケール層の熱的影響

Fig. 5.12 はパウダー状スケール厚さと管温度上昇の関係を示す。パウダー状スケール層の熱伝導率は超臨界水(400℃, 25 MPa)での推定値 0.65～1.1 W/(m K) (P:0.7～0.8)を用いて計算した。ここで、一般的に伝熱管が過熱損傷を受ける温度上昇は約 80℃前後であるため、その温度に上昇が生じるパウダー状スケール厚さについてみる。超臨界水でのスケール層の熱伝導率として最小推定値である 0.65 W/(m K)を仮定すると、過熱損傷を受けるスケール厚さは約 170 μm に、最大推定値である 1.1 W/(m K)を仮定すると 290 μm になる。Fig. 5.1 に示した実機のパウダー状スケール厚さが 100 μm 以上であることから、温度上昇の限界温度を 80℃として試算したスケール厚さは、実際に付着しうる厚さであることがわかる。

したがって、Fig. 5.11 の超臨界水中におけるパウダー状スケール層の熱伝導率と空隙率の関係と、Fig. 5.12 のパウダー状スケール厚さと管温度上昇の関係から、パウダー状スケールの空隙率と実機評価部位の環境(温度と圧力)がわかれば、実機ボイラの各部位で許容可能なスケールの厚さを求めることが可能となる。

Fig. 5.13 はラルソン-ミラー法による寿命推定を示す⁶³⁾。管温度に関するクリープ寿命差はこれらの図から予測され、平均曲線は各温度における予想クリープ寿命を示し、95 % 低位曲線はその可能変動幅を示す。460℃で設計された水壁管の予想クリープ寿命は 10^6 h を越える。しかし、スケールの付着により管温度が 80 °C 上昇し、水壁管温度が 460℃から 540℃に上昇した場合のクリープ寿命は、25,600 h(95 %低位)～60,000 h(平均)に短縮される。これは、例えば熱流速密度 300 kW/m² の伝熱管に熱伝導率 0.65 W/(m K) のパウダー状スケールが 170 μm の厚さで付着すると、3～7 年でクリープ破断を引き起こすことを示している。これらの検討結果から、実機におけるパウダー状スケールの付着による損傷メカニズムは、空隙率の大きな(熱伝導率が小さな)スケールが伝熱管の内面に付着し、伝熱管の

温度が設計温度から大幅に上昇することで発生すると考えられた。

5. 4 結言

伝熱管にパウダー状スケールが付着した際の熱的影響について検討し、以下の結論を得た。

- 200℃の高温水中における模擬パウダー状スケール（空隙率 0.58）の熱伝導率の測定値は 2.0 W/(m K) である。
- パウダー状スケール層の熱伝導率は空隙率が大きいほど小さくなる。
- 400℃の超臨界水中におけるパウダー状スケール層（空隙率 0.7～0.8）の熱伝導率の推定値は、0.65～1.1 W/(m K) である。
- 実機ボイラで生じている伝熱管の熱損傷は、空隙率の大きなパウダー状スケールが伝熱管の内面に付着し、伝熱管の温度が設計温度から大幅に上昇して損傷すると考えられ、実機においてパウダー状スケールが伝熱管の内面に 170 μm 付着すると、3～7 年でクリープ破断を引き起こすと推測される。

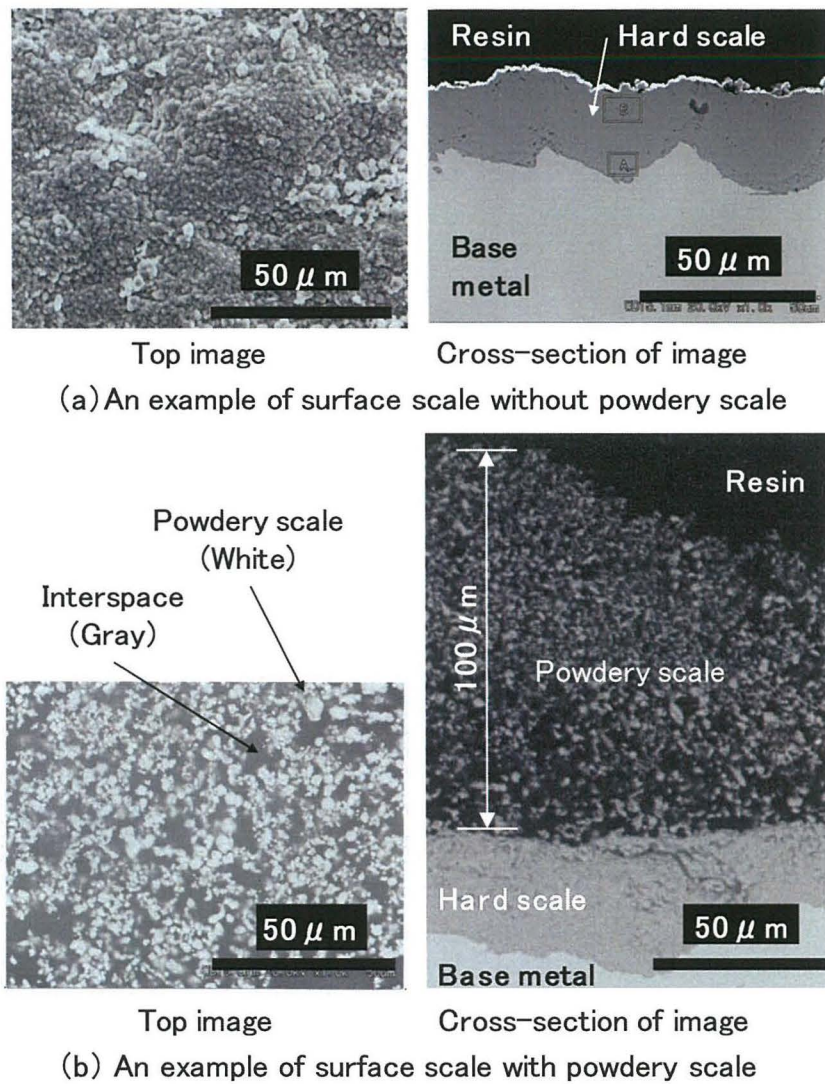


Fig. 5.1 SEM images of surface scales without (a) and with powdery scale (b) in a plant

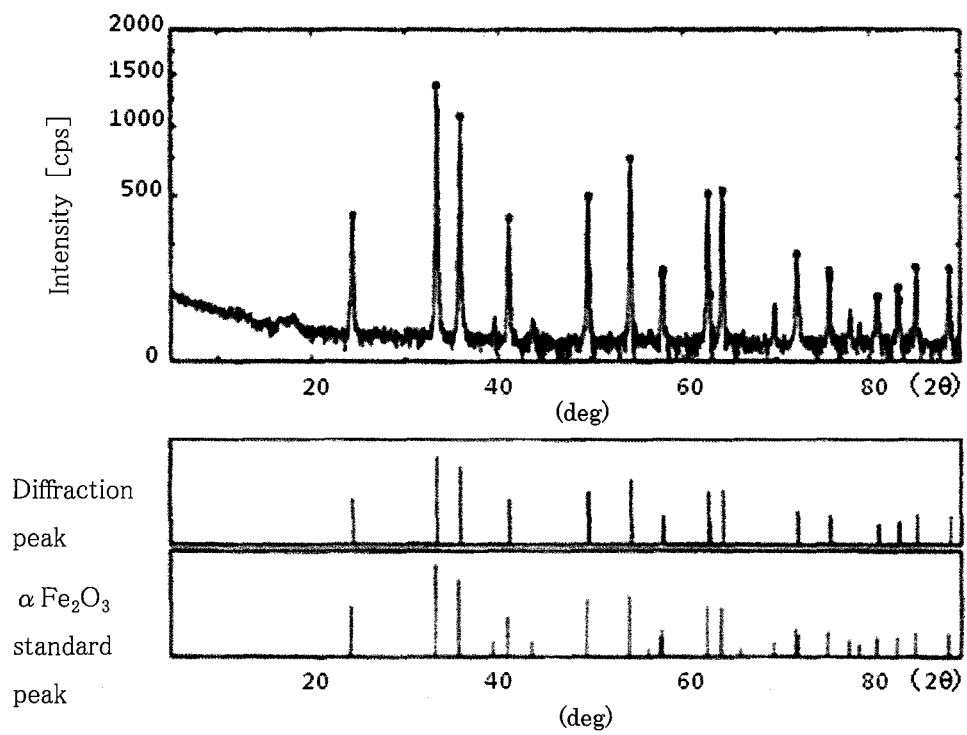


Fig. 5.2 X-ray diffraction pattern of the powdery scale formed in a plant

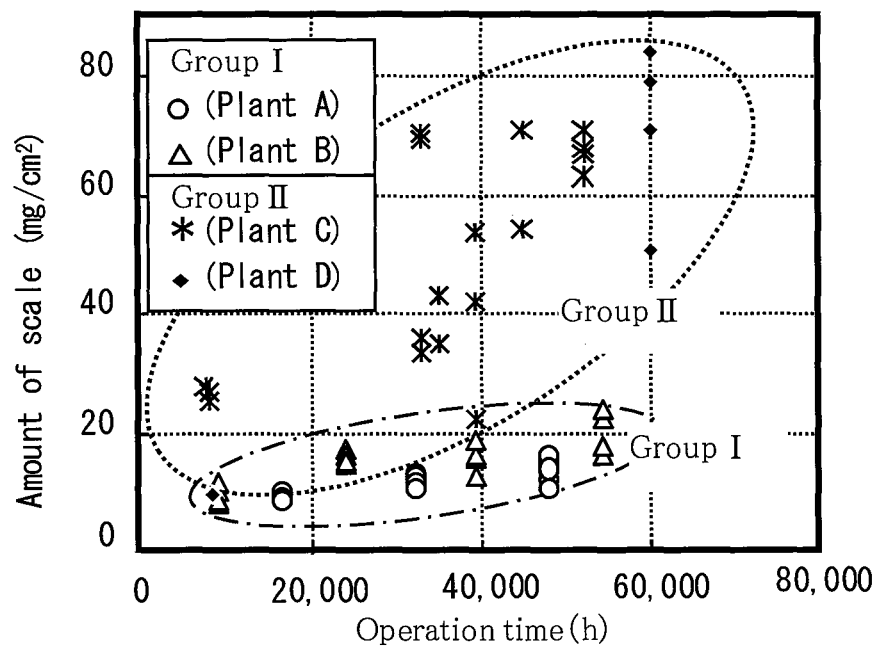


Fig. 5.3 Amount of scale as a function of operation time in two groups of plants.
 Group I : No Powdery scale is observed.
 Group II : powdery scale is observed.

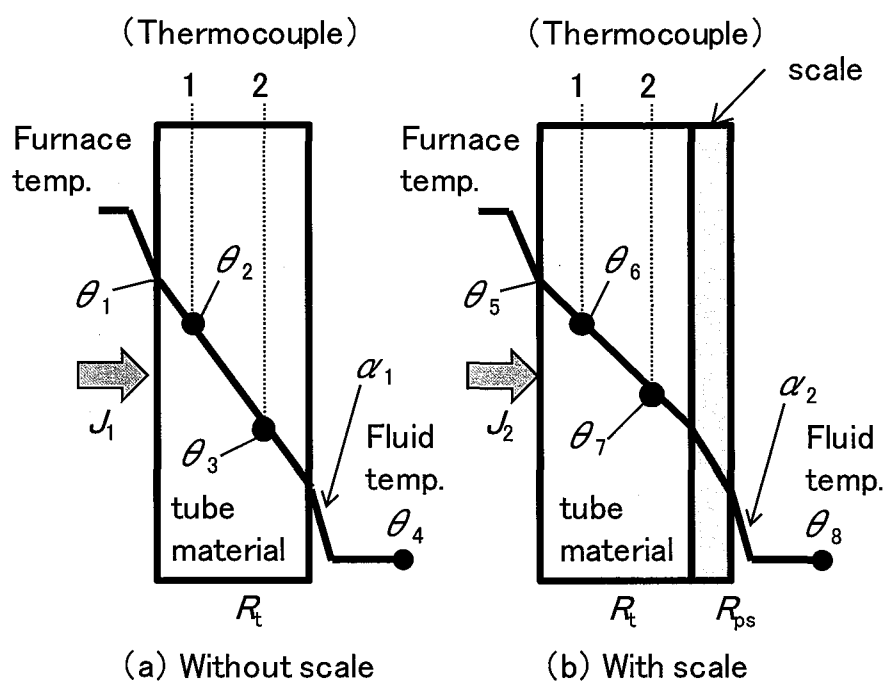


Fig. 5.4 Schematic of the heat conduction through a tube material and scale

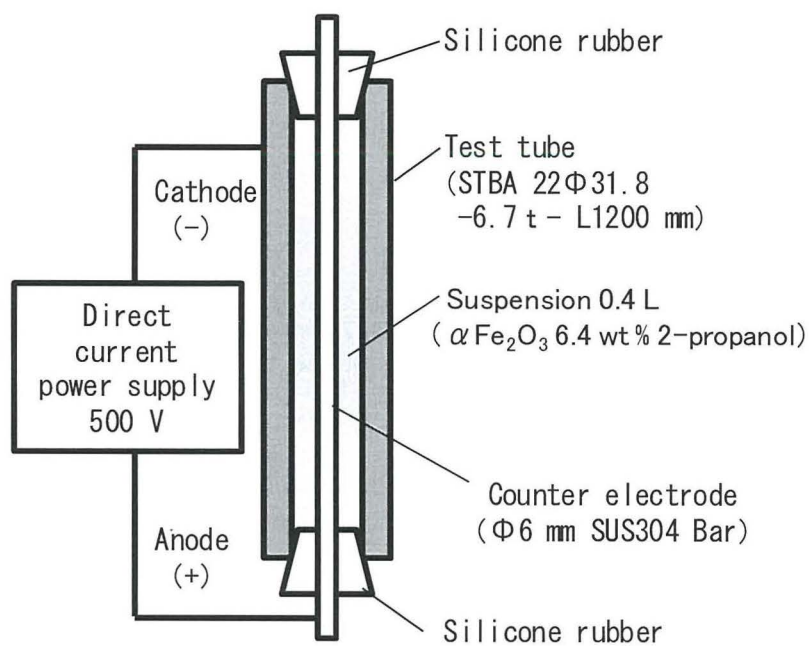


Fig. 5.5 Experimental setup for scale deposition by an electrophoretic deposition method

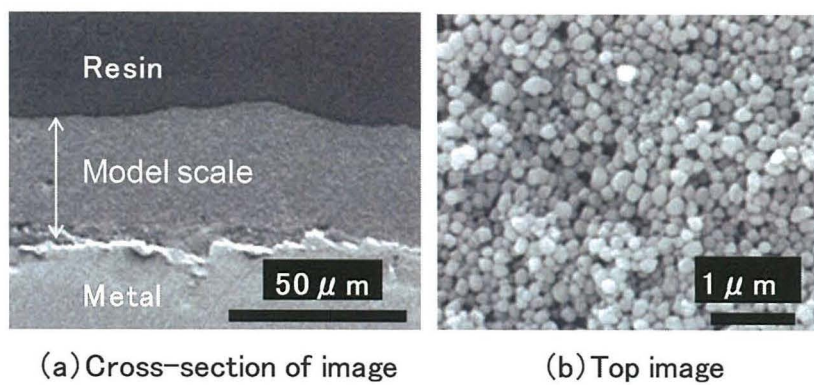


Fig. 5.6 SEM images of scale deposition

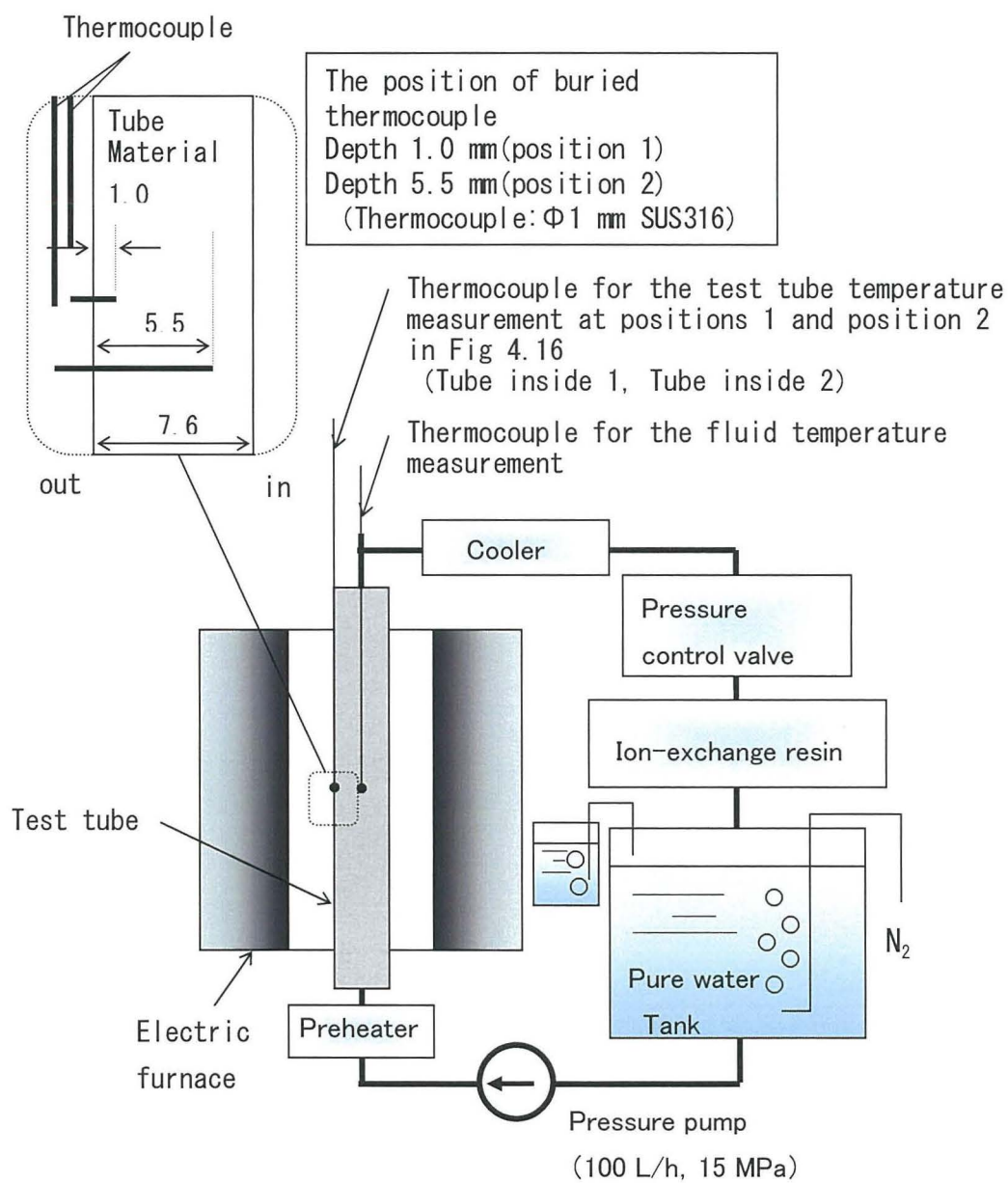
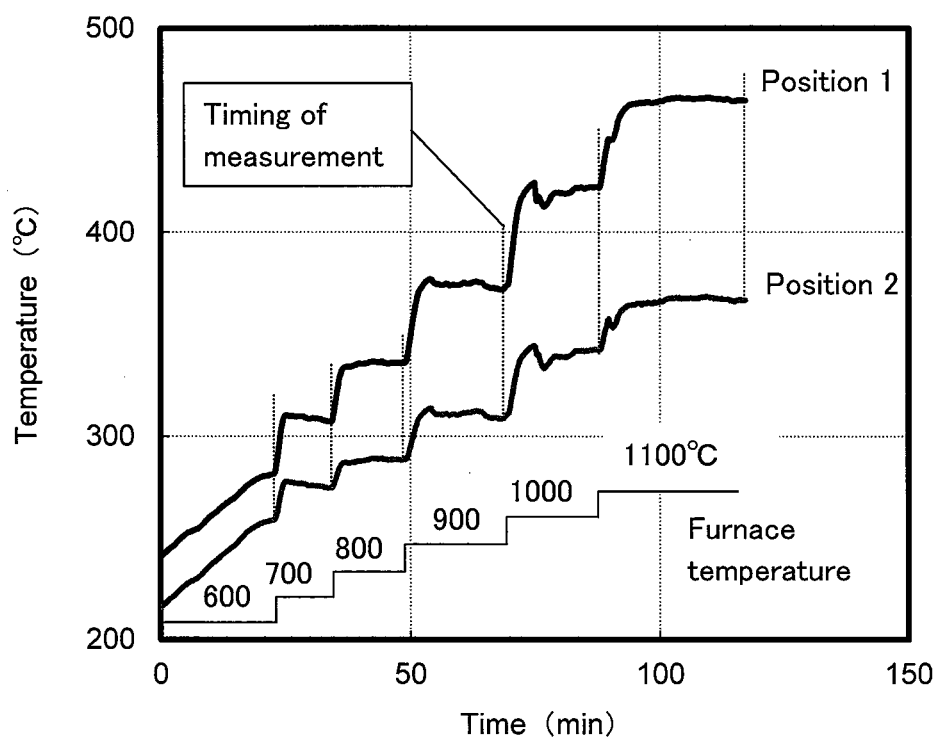
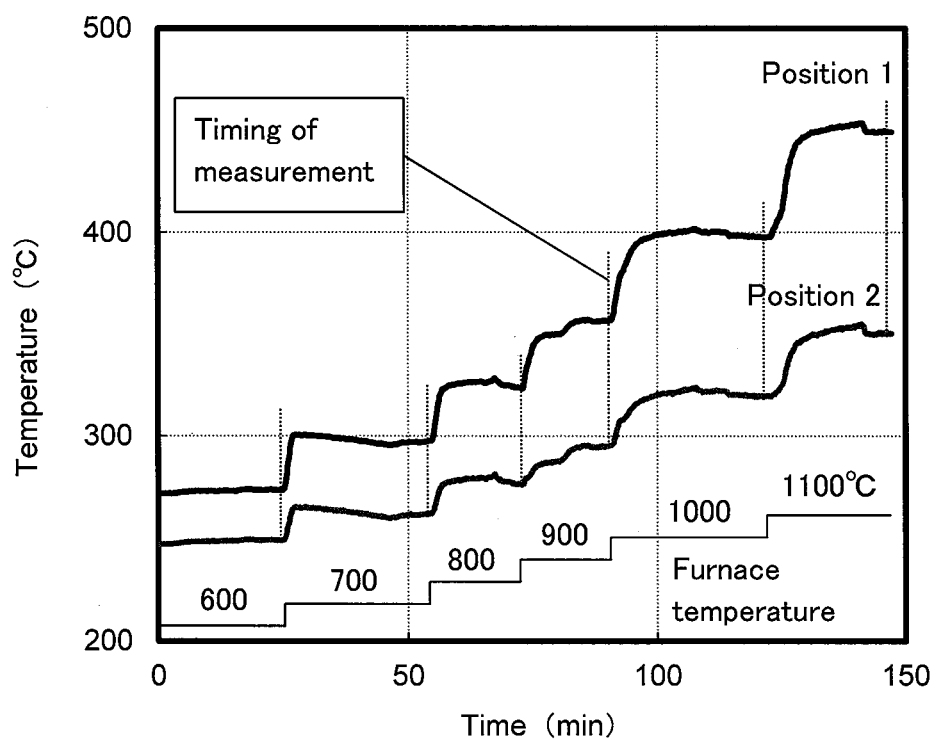


Fig. 5.7 Experimental setup for the thermal conductivity measurement



(a) Tube with model scale



(b) Tube without model scale

Fig. 5.8 Change of the Inner temperature during the examination

Position 1: at the depth of 1.0 mm

Position 2: at the depth of 5.5 mm

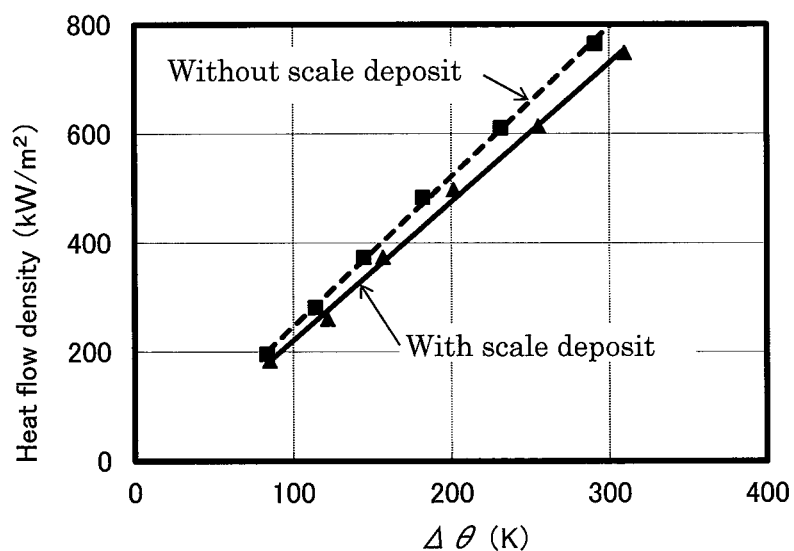


Fig. 5.9 Relation between $\Delta \theta$ and heat flow density

$\Delta \theta$:The difference between tube surface temperature at the furnace side and fluid temperature.

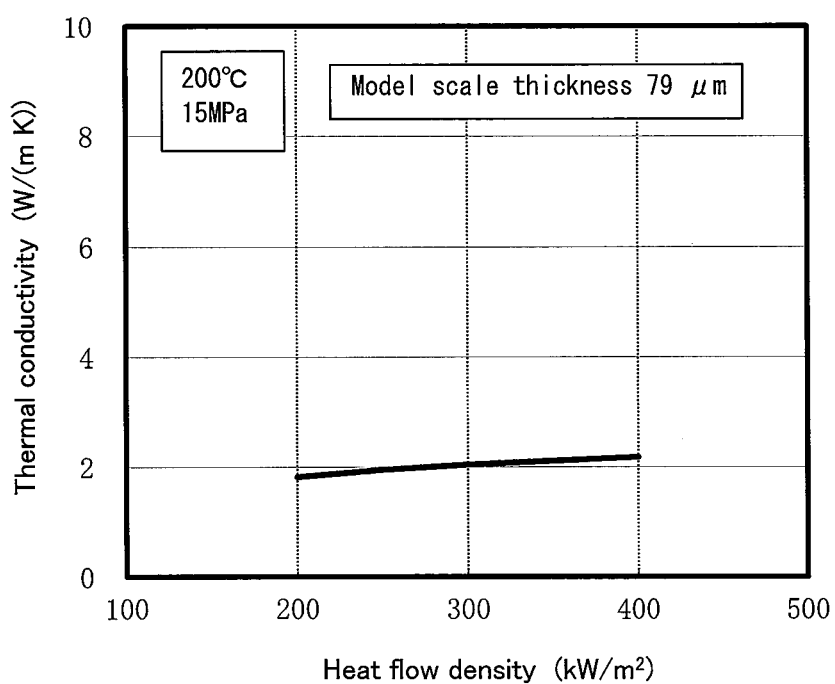


Fig. 5.10 Thermal conductivity of the model scale layer

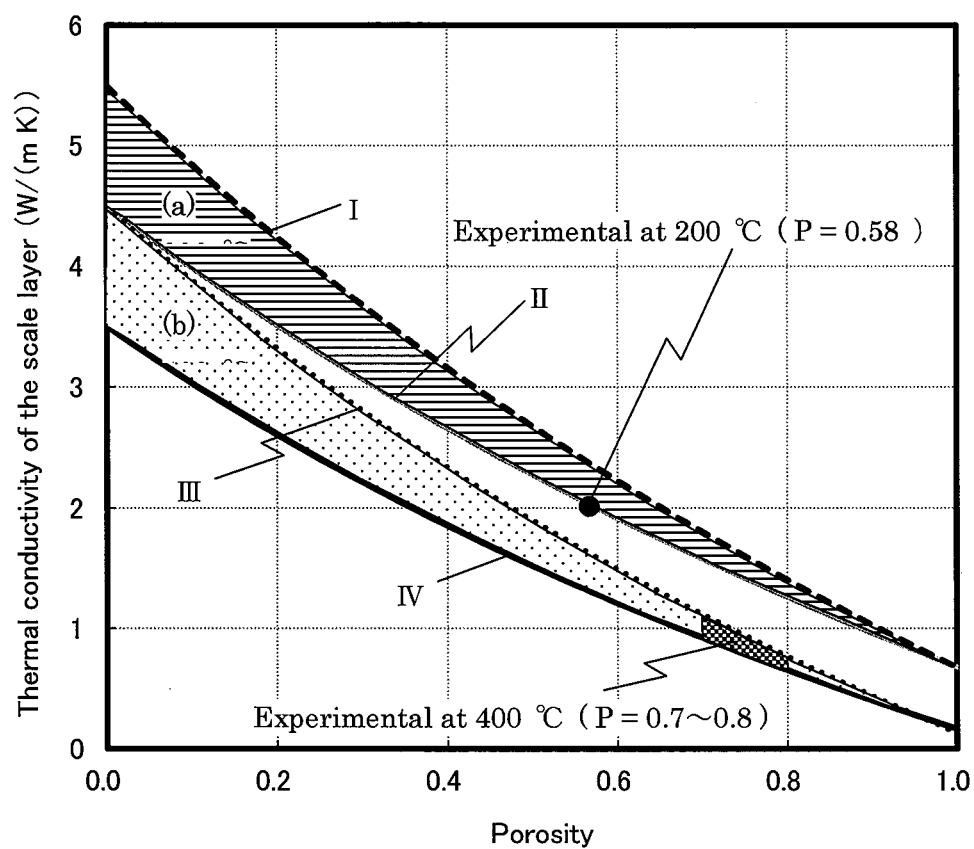


Fig. 5.11 Relation between thermal conductivity of scale and its porosity

Area(a) corresponds to $200\text{ }^{\circ}C$ (15 MPa) and (b) to $400\text{ }^{\circ}C$ (25 MPa). The thermal conductivity of $\alpha-Fe_2O_3$ (Rt) was set 5.5, 4.5, 4.5 and 3.5 $W/(m K)$ for lines I, II, III and IV, respectively.

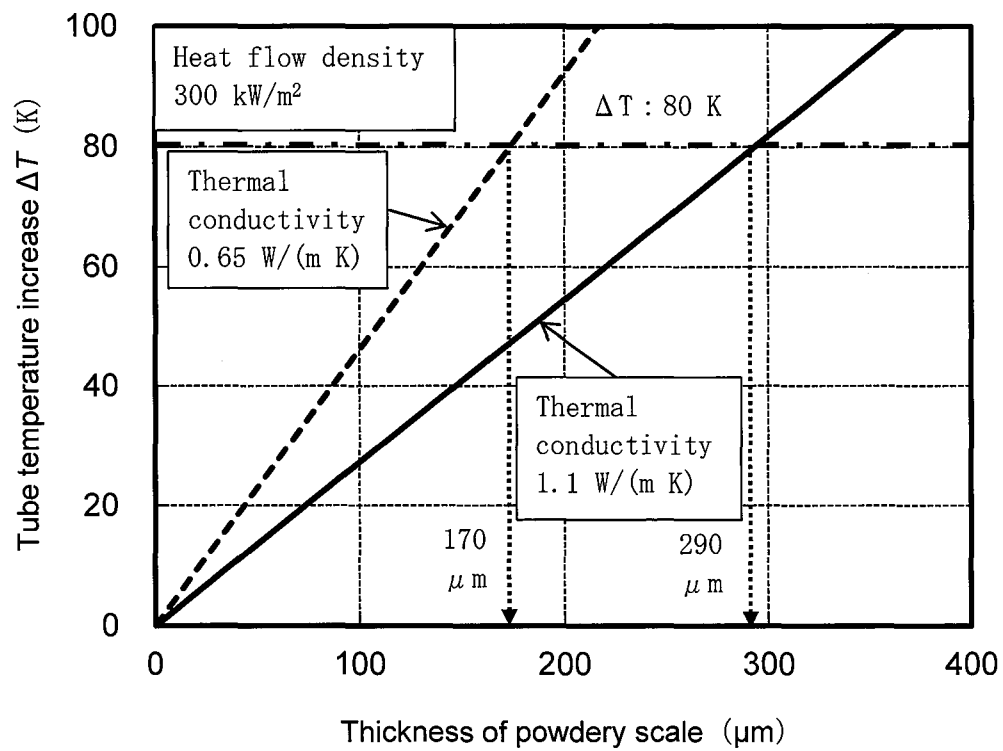


Fig. 5.12 Relation between powdery scale thickness and the tube temperature increase

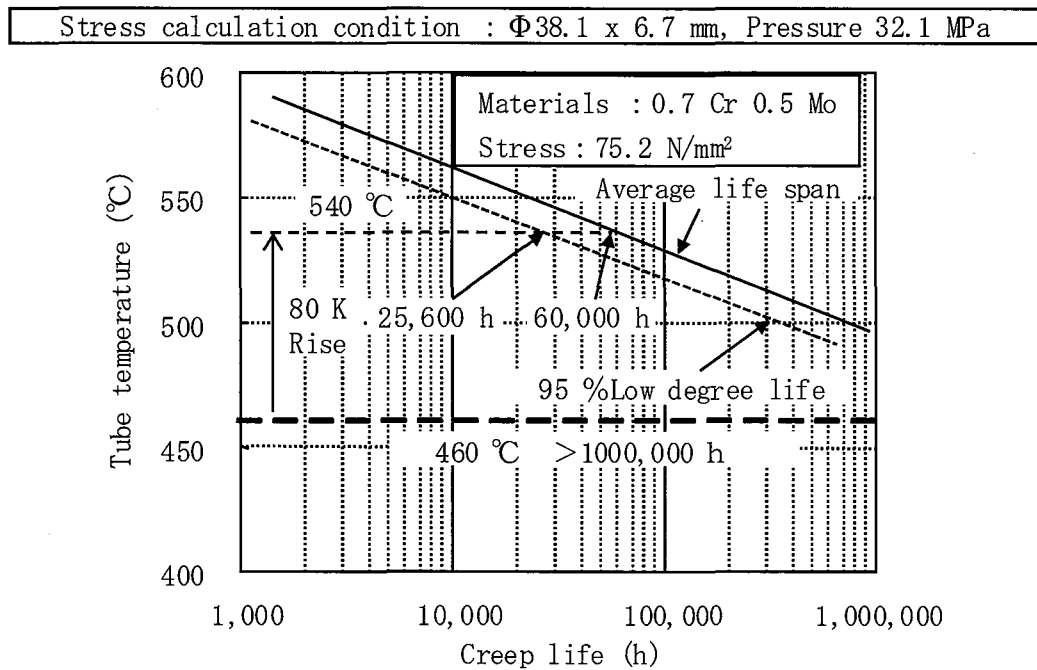


Fig. 5.13 Relation between creep life and tube temperature

第6章 総括

本研究は火力発電プラントの水処理において、水中への微量な酸素を添加することや脱酸素剤であるヒドラジンを添加しないことで全面腐食や流れ加速腐食が抑制されることに着目し、新たな水処理法である複合中性水処理や揮発性物質処理(酸化型)の有効性を明らかにした。また、複合中性水処理におけるパウダー状スケールによる損傷メカニズムを模擬スケールの伝熱特性から明らかにした。

第1章では実機における腐食事例及び従来の研究課題を調査し、研究課題へのアプローチの考え方を示した。

第2章では揮発性物質処理(還元型)における炭素鋼の流れ加速腐食による減肉速度に及ぼす環境の影響を評価した。その結果、給水にヒドラジンを添加すると炭素鋼の減肉速度はヒドラジンを添加しない場合に比較して2~3倍加速されることを明らかにした。そして、ヒドラジンが添加された揮発性物質処理(還元型)の環境でも pH9.7 以上に、或いは pH>9.0 で D0 濃度を 20 ppb 以上することで流れ加速腐食を抑制することができる。これらの結果から、ヒドラジンを添加する揮発性物質処理(還元型)が適用されたプラントにおける流れ加速腐食発生機構と防止の指針を明らかにした。

第3章では揮発性物質処理(酸化型)による腐食抑制について検討した。その結果、海水リークが発生した環境において揮発性物質処理(還元型)と揮発性物質処理(酸化型)は炭素鋼の腐食に対して影響しないことを明らかにした。さらに、揮発性物質処理(酸化型)では母材の表面に Fe_3O_4 が生成し、その表面を溶解度が小さい $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が覆うことで Fe の溶解が抑制されたと考えられた。そして、揮発性物質処理(酸化型)の最適 D0 濃度は腐食評価及び皮膜の構造解析から 5~20 ppb で pH は 9.2 以上が最適であると考えられ、実機プラントにおいて揮発性物質処理(酸化型)が有効である結論に至った。これらの研究成果は、平成 23 年 7 月に運転を開始した火力発電プラントに揮発性物質処理(酸化型)が適用され、今日まで良好な運転が継続されている。

第4章では複合中性水処理における炭素鋼及び低合金鋼の腐食挙動について検討した。

その結果、複合中性水処理は DO 濃度 50~100 ppb, pH 8.0~9.0, 酸電導度 $<0.15 \mu\text{S}/\text{cm}$, 流速 $>0.7 \text{ mm/s}$ にすることで、揮発性物質処理(還元型)よりも腐食を抑制することができることを明らかにした。そして、複合中性水処理における防食効果は、下層の Fe_3O_4 を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が欠陥を補うように生成することでえられると考えられた。この複合中性水処理適用に関する研究成果は、平成2年8月に国内初の超臨界圧貫流ボイラに適用され、その後、国内の54プラントまでに適用プラントが増えている。それらプラントにおいては化学洗浄間隔の大幅な延長あるいは化学洗浄を全くすることなく運用され、薬品処理の簡素化や発電コストの大幅低減に寄与している。

第5章では模擬パウダー状スケール層(空隙率 0.58)の熱伝導率は 200°C の純水中で $2.0 \text{ W}/(\text{m K})$ であることを明らかにした。この結果は Rayleigh-Maxwell の推定式で求めた値の範囲内にあったことから、この推定式が高温水中でも適用できるとことを支持した。そして、パウダー状スケール層の熱伝導率は空隙率が大きいほど小さくなり、実機環境である超臨界水における空隙率 0.7~0.8 のパウダー状スケール層の熱伝導率は、 $0.65\sim 1.1 \text{ W}/(\text{m K})$ と推算された。さらに、実機においてパウダー状スケールが伝熱管の内面に $170 \mu\text{m}$ 付着した場合、3~7年でクリープ破断を引き起こすと考えられた。これらのことから、実機ボイラで生じている伝熱管の熱損傷は、空隙率の大きなパウダー状スケールが伝熱管の内面に付着し、伝熱管の温度が設計温度から大幅に上昇して損傷すると考えられた。これらのパウダー状スケールに関する研究成果は、超臨界水中のパウダー状スケール層の熱伝導率の推算と、伝熱管の損傷原因の解明につながった。さらに、この熱伝導率の推算に基づいてパウダー状スケールの許容スケール厚さの管理基準が策定され実機に適用されている。

参考文献

- 1) 火力原子力協会：火力原子力発電必携：(社)火力原子力発電技術協会, 186, (2002-2)
- 2) 日本工業標準調査会：JIS B 8201 陸用鋼製ボイラの構造：日本規格協会, 4, (2013)
- 3) 日本工業標準調査会：JIS B 8223 ボイラの給水及びボイラ水の水質：日本規格協会, 1, (2006)
- 4) 高橋常利, 榊原瑞夫, 菊池正夫, 小川忠雄, 荒木敏, 藤田利夫：超超臨界圧火力ボイラ用 20Cr-25Ni 鋼管の高温強度と高温耐食性：鉄と鋼, 76, 1131-1138, (1990)
- 5) 藤田利夫：超超臨界圧プラント用高 Cr フェライト鋼の開発：鉄と鋼, 76, 1053-1059, (1990)
- 6) 鴻上享一, 井坂弘：超高温高圧火力発電プラント(USC)の開発：鉄と鋼, 76, 1043-1052, (1990)
- 7) 深堀和美, 植良治夫, 原田良夫：最近の油焚きボイラにおける高温腐食の動向と対策：火力原子力発電, 28, 33, (1977), No. 7
- 8) 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, 375-386 (1975), No. 7
- 9) 鈴木勝美, 湊昭, 浅井治, 岩田弘, 神林剛：ボイラにおける低合金鋼製過熱器および再燃器管内面スケールの生成と剥離：32, 57, (1981), No. 4
- 10) 円山悠紀男, 森田信義, 鈴木勝美, 湊昭, 神林剛, 石川薫, 本村敬人：玉島発電所 3 号機タービンへのアルミ酸化物スケールの付着とその防止対策：火力原子力発電, 33, 35, (1982), No. 12
- 11) 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, 809-818, (1983), No. 9
- 12) 鈴木勝美, 鈴木衛, 湊昭, 大島義邦, 神林剛：火力プラントの給水系統機器へのスケール付着：火力原子力発電, 35, 43, (1984), No. 7
- 13) 水野孝之：ドラム型ボイラの水処理管理技術の最新の動向：火力原子力発電, 43, 14, (1992), No. 9
- 14) 西山英輔：火力発電所における腐食について：防食技術, 31, 473-480, (1982)
- 15) 和田功, 藤井康弘, 森本敬, 佐尾俊生, 椿崎仙市：ボイラの水側腐食と対策：火力原子力発電, 47, 71, (1996), No. 7

- 16) L. Tomlinson, M. H. Hurdus, C. B. Ashmore, P. J. B. Silver : Sodium Heated Steam Generator Tubes Effect of Heat Flux on the Deposition of Magnetite from Solution and Corrosion of the Underlying Steel : National Association of Corrosion Engineers, 41, 257-264, (1985), No. 5
- 17) 石原只雄 : 最新・腐食事例解析と腐食診断法 : (株)テクノシステム発行, 48 , (2008-5)
- 18) B. C. Syrett : Erosion-Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Sea Water and Other Aqueous Environments-A Literature Review : Corrosion, 32, 242-252 (1976)
- 19) 松村昌信 : エロージョン・コロージョン : 防食技術, 26, 527-537, (1977)
- 20) 松平光男, 鈴木雅行, 佐藤祐一, 橋元昌幸 : 高純度水中における炭素鋼腐食に及ぼす溶存酸素の影響 : 防食技術, 28, 32-37, (1979)
- 21) 松村昌信, 岡良則 : エロージョンに及ぼす腐食性環境液の影響 : 防食技術, 31, 247-253, (1982)
- 22) 木島茂, 肥田昭, 萩野邦彦 : 炭素鋼のキャビテーション損傷進行曲線とその統計的解析 : 腐食防食協会春期学術講演大会予行集, 1982, 293-301, (1982)
- 23) Von. W. Kastner, K. Riedle, H. Tratz : Experimentelle Untersuchungen zum Materialabtrag durch Erosionskorrosion : VGB Kraftwerkstechnik, 64, 452-465 (1984)
- 24) 渡辺豊, 庄子哲雄, 高橋秀明, 森谷信一 : 炭素鋼の気液二相流中エロージョン・コロージョン損傷の電気化学的機構 : 日本機械学会論文集 (A 編), 54, 1807-1813, (1984)
- 25) 星野明彦, 藤井哲雄, 山崎道夫 : 各種ステンレス鋼の耐エロージョン・コロージョン性に及ぼす環境因子の影響 : 防食技術, 35, 212-218, (1986)
- 26) 松村昌信, 岡良則, 横畑英明 : 銅合金のエロージョン・コロージョン機構 : 防食技術, 35, 706-711, (1986)
- 27) 梅村文夫, 松倉伸二, 川本輝明 : 炭素鋼とステンレス鋼のエロージョン・コロージョンに関する電気化学的考察 : 防食技術, 36, 627-635, (1987).
- 28) 渡辺豊, 庄子哲雄, 高橋秀明 : 炭素鋼の気液 2 相流中エロージョン・コロージョンにおける電気化学的作用 : 防食技術, 37, 69-74, (1988)
- 29) Daniel. Cubicciotti : Flow-Assisted Corrosion of Steel and The influence of Cr and Cu Additions : Journal of Nuclear Materials, 152, 259-264, (1988)
- 30) 南篠弘, 倉田良明, 浅野修, 真田徳雄 : 軟鋼のエロージョン・コロージョン : 日本機械学

会論文集(B編), 55, 3000-3005, (1989)

- 31) S. Nesic, J. Postlethwaite : Relationship Between the Structure of Disturbed Flow and Erosion-Corrosion : Corrosion, 46, 874-880, (1990), No. 11
- 32) 関根功, 湯浅真, 丹羽茂之, 五井野龍英, 飯野博文, 柿沼久夫, 東口全恵, 棚木敏幸 : 流動水条件下における銅合金のエロージョン・コロージョン挙動 : 材料と環境, 40, 527-532, (1991)
- 33) 南篠弘, 倉田良明, 浅野修, 真田徳雄 : 高速気液二相流中におけるエロージョン・コロージョンに及ぼす気液比の影響 : 材料と環境, 40, 395-400, (1991)
- 34) 宮坂松甫, 岸本喜久雄, 青木繁 : 流速差に起因する通気差腐食の考察 : 材料と環境, 40, 401-406, (1991)
- 35) 関根功, 湯浅真, 丹羽茂之, 五井野龍英, 飯野博文, 柿沼久夫, 東口全恵, 棚木敏幸 : 各種鉄材料のエロージョン・コロージョン挙動 : 材料と環境, 40, 527-532, (1991)
- 36) 松村昌信, 矢吹彰広, 讃井昭二 : 工業用純鉄のキャビテーション・エロージョンに及ぼすインヒビターの影響 : 材料と環境, 41, 796-802, (1992)
- 37) 伝宝幸三, 小川洋之 : 流動条件下における鋼管の腐食速度とその予測 : 材料と環境, 41, 238-243, (1991)
- 38) 南篠弘, 倉田良明, 浅野修, 佐多延博, 池内準, 真田徳雄 : 地熱熱水中の流動腐食損傷に及ぼす流速の影響 : 材料と環境, 41, 169-174, (1992)
- 39) J. Postlethwaite, S. Nesic, G. Adamopoulos, D. J. Bergstrom : Predictive Models for Erosion-Corrosion Under Disturbed Flow Conditions : Corrosion Science, 35, 627-633, (1993)
- 40) D. J. Stephenson, J. R. Nisholls : Modelling Erosive Wear : Corrosion Science, 35, 1015-1026, (1993)
- 41) A. V. Levy : The Erosion-Corrosion of Tubing Steels in Combustion Boiler Environments : Corrosion Science, 35, 1035-1043, (1993)
- 42) 南篠弘, 真田徳雄, 小池和雄 : 高速気液二相噴流にさらされたアルミニウム合金のエロージョン・コロージョン : 材料と環境, 43, 194-199, (1994)
- 43) 安藤柱, 長谷川邦夫, 石渡雅幸, 村山貢一 : 局所減肉を有するエルボの強度と低サイクル疲労特性 : 日本機械学会年次大会講演論文集, 1999, 141-142, (1999)

- 44) 大國聡巳, 矢吹彰広, 村松昌信, 丸亀和雄 : AVT ボイラー給水の pH 上昇は炭素鋼の防食に有効か : 材料と環境, 50, 386-389 (2001)
- 45) 廣田守, 三島義信, 福原広嗣, 下野展雄 : 火力プラントの配管減肉における水質の影響 : 平成 18 年度火力原子力発電大会論文集, (2006)
- 46) 廣田守, 三島義信, 福原広嗣, 下野展雄 : AVT (0) 適用による FAC の抑制と水質についての検討 : 火力原子力発電, 62, 491-498, (2011), No. 7
- 47) 新給水处理研究会 : 酸素処理法の貫流ボイラーへの適用性調査(1) : 火力原子力発電, 39, 57-68 (1988), No. 7
- 48) 岩堀徹, 加藤俊二, 河合登, 水野孝之, 黒沢辰雄 : 室温高純度水中での炭素鋼の腐食と自然電極電位に及ぼす Fe₃O₄ 皮膜, 溶存酸素ならびに流動の影響 : 防食技術, 32, 435-441, (1983)
- 49) 本田卓, 樫村栄二, 大橋健也, 古谷保正, 大角克巳, 会沢元浩, 松林秀夫 : 純水中における鉄鋼材料の腐食に及ぼす温度の影響 : 防食技術, 36, 643-649, (1987)
- 50) 本田卓, 樫村栄二, 大橋健也, 古谷保正 : 高温純水中における鉄鋼材料の腐食と微量金属イオンの析出 : 防食技術, 36, 267-274, (1987)
- 51) 大橋健也, 本田卓, 樫村栄二, 古谷保正 : 高温純水中における鉄鋼材料の腐食に及ぼす酸素濃度の影響 : 防食技術, 37, 198-204, (1988)
- 52) K. Mabuchi, Y. Horii, H. Takahashi, M. Nagayama : Effect of Temperature and Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in High-Temperature Water : Corrosion, 47, 500-508, (1991)
- 53) 伊藤五郎 : 鉄鋼材料の高温水中腐食 : 鉄と鋼, 63, 345-360, (1977)
- 54) Takayuki Mizuno, Kunihiisa Wada, Toru Iwahori : Deposition Rate of Suspended Hematite in a Boiling Water System Under BWR Conditions : Corrosion, 38, 15-19, (1982)
- 55) 泉谷雅清, 水庭文雄, 大角克巳, 神林剛, 松島雍憲, 丹野和夫 : 火力原子力発電 : 27, 419-426, (1976)
- 56) E. G. Brush, W. L. Pearl : Corrosion and Corrosion Product Release in Neutral Feedwater : Corrosion, 28, 129-136 (1972)
- 57) G. A. A. Van Osch, W. M. M. Huijbregts : Corrosion Potential Measurements in boiler Water: The influence of Oxygen Content : Corrosion, 42, 120-123, (1986)

- 58) 若原高生, 河合重好, 前川政次, 永久博司, 大河原浩 : 知多第二火力発電所 1 号機における酸素処理法の適用研究 (中間報告) : 火力原子力発電, 44, 34-45, (1993), No. 2
- 59) 上野聡, 岩田圭一, 石川烈, 雨宮秀, 堀茂和 : 広野火力 2 号機における給水酸素処理法の実機適用性評価研究 : 火力原子力発電, 45, 67, (1994), No. 6
- 60) 若原高生, 宮島正道, 加藤敏夫, 民部敏介, 大河原浩 : 知多第二火力発電所 1 号機における酸素処理法の適用研究 [最終報告] : 火力原子力発電, 45, 58, (1994), No. 9
- 61) 吉澤波留美 : 広野火力 2 号機に導入した給水酸素処理法の実績 : 火力原子力発電, 52, 63, (2001), No. 9
- 62) 斉藤安雄・松岡信也・堀川稔 : 能代火力発電所給水酸素処理導入実績 : 火力原子力発電, 56, 40, (2005), No. 3
- 63) T. Sumida, G. Nakao, M. Hirota : Powdered Hematite Scale in Once-Through Boilers on Oxygenated Treatments : EPRI, 9th ICCC, Boston (2009)
- 64) 廣田守, 福原広嗣, 佐藤俊一, 村上実和子, 八代仁 : 火力プラントのパウダー状スケール層の伝熱特性について : 火力原子力発電, 65, 520-526, (2014)
- 65) Keller, h: Erosionskorrosion an Nabdampfturbinen: VGB KRAFTWERKSTECHNIK 54, 292-295 (1974)
- 66) 厚生労働省 : ヒドラジン及びその塩並びにヒドラジン一水和物による健康障害を防止するための指針 : 基発第 0331008 号, 平成 18 年 3 月 31 日
- 67) 鈴木孝 : コンバインドサイクルプラントへの AVT(0) 処理法の適用性評価 : R&D News Kansai 446, (2008), 09
- 68) 三沢俊平 : 鉄さび生成の現状と未解明点 : 防食技術, 32, 657-667, (1983)
- 69) 三沢俊平 : 鉄鋼の湿食形態と腐食生成物 : 日本金属学会会報, 24, (1985), No. 3
- 70) 水流徹, 財津知久, 正村克己, 春山志郎 : 鉄及び鉄酸化物の不動態 : 日本金属学会誌, 42, (1978), No. 2
- 71) 井上勝也, 畠中康夫, 大場真彦, 尾関寿美男, 金子克美 : $\text{Fe}_0\text{OH}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ -無定形オキシ水酸化鉄集合系の電気伝導性と高次構造 : 防食技術, 35, 462-466, (1986)
- 72) 三沢俊平 : さびの腐食科学 : 防食技術, 37, 501-506, (1988)
- 73) H. Bohnsack : Release on Solubility of Magnetite in Water and Aqueous Solution of Acid and Alkali : I A P S (1985)

- 74) C. M. Chen, K. Aral, G. J. Theas : Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300 C Degrees : EPRI NP-3137, Electric Power Research Inotitute, (1983)
- 75) 秋山友宏, 小倉岳, 太田弘道, 高橋礼二郎, 早稻田嘉夫, 八木順一郎 : 緻密な酸化鉄の熱伝導率 : 鉄と鋼, 77, 231-235, (1991)
- 76) T. Akiyama, H. Ohta, R. Takahashi, Y. Waseda, J. Yagi : Measurement and Modeling of Thermal Conductivity for Dense Iron Oxide and Porous Iron Ore Agglomerates in Stepwise Reduction : ISIJ International, 32, 829-837, (1992), No. 7
- 77) J. Molgaard, W. W. Smeltzer : Thermal Conductivity of Magnetite and Hematite : Journal of Applied PHysics, vol. 42, 3644 (1971)
- 78) J. C. Maxwell : Treatise on Electricity and Magnetism : Oxford Univ. Press. P. 435, (1946)
- 79) 蒸気表 : 日本機械学会, P. 97, (1980)

謝辞

本論文をまとめるに際して、終始懇切なご指導賜りました岩手大学工学部応用化学・生命工学科教授 八代 仁博士に深く感謝申し上げます。また、有益なご助言を戴いた岩手大学工学部 応用化学・生命工学科教授 竹口 竜弥博士、応用化学・生命工学科教授 白井 誠之博士に感謝致します。

また、本論文をまとめることにご理解とご鞭撻を頂いた(株)日立製作所 日立工場 主任技師 三島 信義氏(現 三菱日立パワーシステムズ株式会社)、主任技師 福原 広嗣氏(現 三菱日立パワーシステムズ)、バブコック日立(株) 呉事業所 主任技師 下野 展雄氏(現 退職)、主任技師 佐藤 俊一氏(現 三菱日立パワーシステムズ株式会社)に深甚の謝意を表します。

本研究の遂行においては、(株)日立製作所 日立研究所 主任研究員 大橋 健也博士、主任研究員 宮崎 克雅博士、主任研究員 山内 博史氏、主任研究員 金田 潤也氏(現 日立 GE ニュークリア・エナジー株式会社)、バブコック日立(株) 呉事業所 主任技師 住田 忠氏(現 三菱日立パワーシステムズ株式会社)、バブコック日立(株) 呉研究所 担当部長 仲尾 元六氏(現 退職)、研究員 村上 実和子氏(現 三菱日立パワーシステムズ株式会社)の有益なご討論、ご助言をいただきました。ここに御礼申し上げます。

最後に、本研究の成功を望み激励しつつ世を去った父の霊前にその完成を報告します。