

高圧ドラム形ボイラにおける管内腐食

Internal Corrosion of High-pressure Drum Type Boilers

大 田 雅 夫*
Masao Ôta

要 旨

高圧ドラム形ボイラでは、種々な形態の管内腐食が経験されたが、今日なお重要と思われる幾つかの腐食事例をここに紹介した。

銅による腐食は緩慢であるが、腐食反応で生ずる金属銅がデポジット形成に重要な役割をする。デポジットが付着し、管壁温度が高い場合は、負荷孔食あるいはプラグタイプ(plug type)の腐食を生じ、デポジット層に割れ目が生ずると、その底部で孔食が発生する。また、コンデンサリークなどによりボイラ水の腐食性が増すと、激しい腐食と、致命的な水素脆(ぜい)化が発生するようになる。

1. 緒 言

ドラム圧力 180 kg/cm² 級の高圧ボイラがわが国で運転にはいった直後は、高圧ボイラに対する適切なボイラ水処理方式がまだ確立されていなかったため、カ性アルカリの濃縮による激しい腐食トラブルが経験された。その防止対策としてリン酸塩処理が有効なことが見いだされたが、その後、リン酸塩のハイドアウトに対する不安と、リン酸塩を含めボイラ水中にデポジット形成成分をなるべく入れないという考え方から、リン酸塩濃度は低く保たれるようになり、さらに、無固形物処理方式を採用する貫流ボイラの出現もあって、ヒドラジンおよびアンモニアによるボラタイル処理方式がドラム形ボイラにも採用されるようになった。

こういう背景のもとに、昭和 40 年ごろ、デポジットの付着と腐食を伴い、管壁が過熱、膨出するというトラブルを経験したが、デポジット中には、プレボイラ系統機器の腐食生成物である酸化亜鉛と銅が多く含まれており、管材の腐食生成物層の存在も顕著に認められた⁽¹⁾⁽²⁾。

その後、日常の水質管理が簡便なこともあって、ボイラ水のよれが見かけ上少なくなるボラタイル処理⁽²⁾を採用する傾向が多くなっており、これらの発電所では酸洗いを定期的に行なうことで、この種のトラブルを未然に防いでいるものと考えられる。

復水脱塩装置をもたないドラム形ボイラでは、プレボイラ系統機器の腐食生成物や、コンデンサリーク成分が直接ボイラにはいるものと考えてよく、管内腐食とデポジット付着成長を防止するため、適切なボイラ水の処理方式を今日もなお重要な問題として検討すべきであろう。

本報告は、バブコック日立株式会社が経験した数例の高圧ボイラにおける腐食現象を紹介するものであるが、テストボイラを用いて、実際のボイラに近い条件で一連の腐食実験を行なった ASME と CE の研究^{(3)~(6)}は、アルカリ腐食や水素脆化の再現、コンデンサリークとボイラ水処理とが腐食に及ぼす影響、リン酸塩ハイドアウト、などについて有効な実験結果を示すものである。

2. ボイラ内部腐食の形態

ボイラ水壁管の内部腐食には、種々の形態が知られているが、大別すると、次の 3 形態に分けることができよう⁽³⁾。

(1) ガウジングあるいはピッチング

この腐食は、管材が腐食、消耗するのが特徴で、コンデンサリークの発生時や、カ性アルカリの濃縮が生じた場合のように、ボイラ水が腐食性を増したときに発生し、多孔性デポジットの下な

どが顕著な腐食部となる。

この腐食では、金属のマイクロ組織に変化がなく、管壁は延性を保ったまま、延性破断が起こるまで減肉する。

(2) plug type の腐食

管壁上に酸化鉄の heavy plug が発生成長するとともに腐食が進行するのでこのように呼ばれているが、これはデポジット付着と、管壁温度の上昇が伴った場合の腐食で、管材は管壁温度が上昇して、パーライト組織が、ある程度球状化するが、延性は保たれているといった状況であり、この腐食形態は熱負荷の高い部分に発生し、「負荷孔食」(on load pitting)とも呼ばれ、デポジットの付着成長が支配的である。

(3) 水 素 脆 化

腐食反応で発生した水素が、管材中を拡散して脱炭や粒界マイクロ割れを生ずる水素脆化の現象について、数多くの事例も報告されているが⁽⁷⁾、定量的な考察は少ないようである。

ボイラにおける水素脆化の特徴と発生条件については、経験的に次のことが知られている⁽⁸⁾。

- (i) ボイラ水が酸性の状態で運転され、激しい局部腐食が発生する場合に生ずる。
- (ii) 管壁上に厚くて比較的密な管材腐食生成物が残存している。
- (iii) ボイラ圧力にはあまり関係しない。
- (iv) 温度範囲は 316°C (600°F) 以上で発生しているので、結局は高圧ボイラに発生しやすいこととなる。
- (v) 低炭素鋼や鋼中の酸素濃度が比較的高い場合はアタックされがたい。
- (vi) たとえば 1% 以上の Cr および Mo, V, W などを含む低合金鋼は抵抗性を示す。
- (vii) 冷間加工はアタック速度を増す。

3. 高圧ボイラにおける腐食

図 1 は、高圧ドラム形ボイラに発生した腐食形態を示したものである。

これらに対して 2. で述べた腐食形態をそのままあてはめてよいが、最近の高圧ボイラではアルカリ腐食の発生はほとんど考えなくてよいことや、(1)および(2)の腐食形態をデポジットの付着という点から考察して、多少見方を変え現在なお重要と思われる腐食現象として取り上げることとする。

3.1 銅による腐食

図 1 の写真(a)および(b)は、銅による腐食の例で、(a)は炉材に面した側(炉材側)、(b)は火炉に面した側(火炉側)で発生した例

* バブコック日立株式会社呉研究所

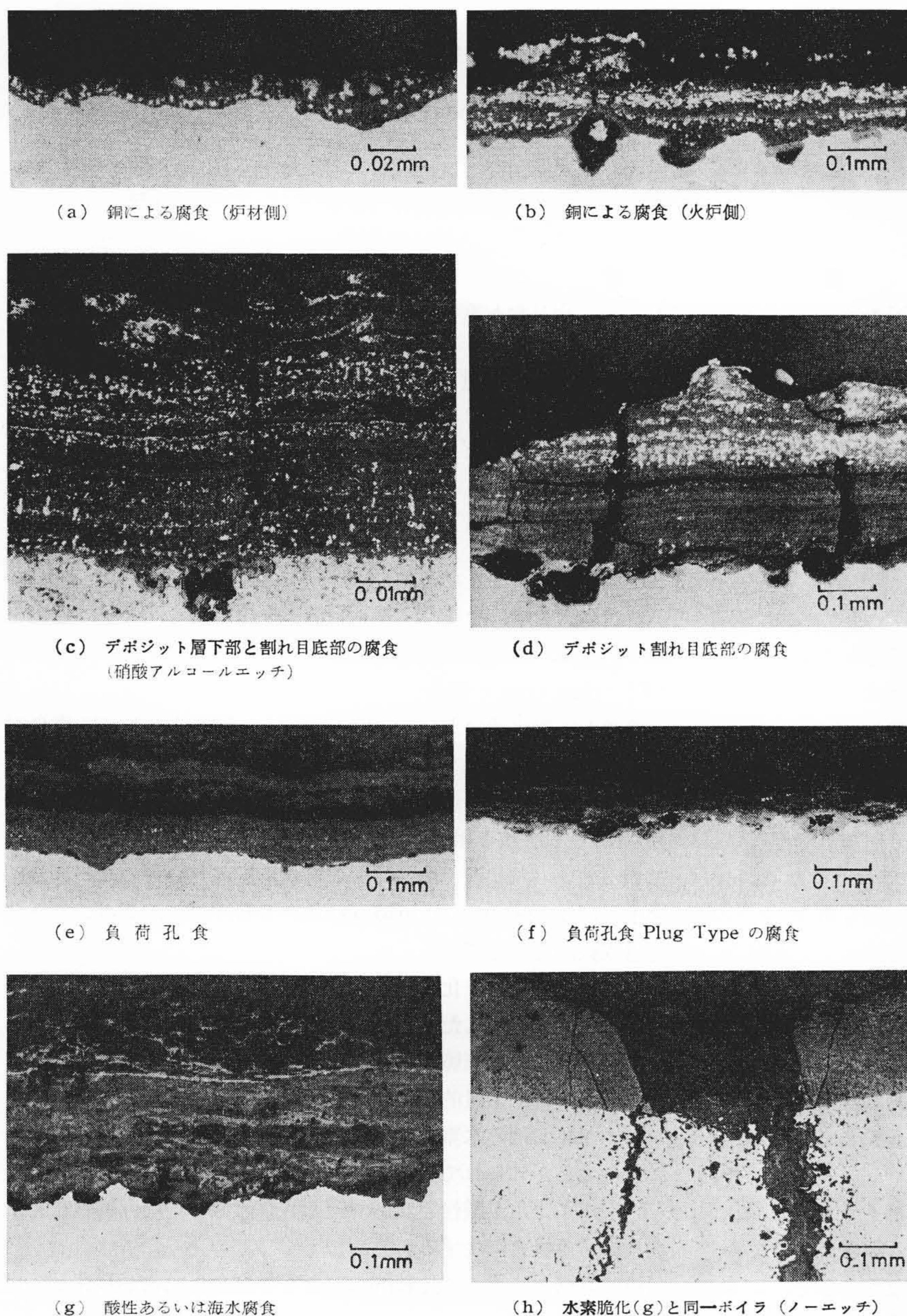


図1 高圧ドラム形ボイラに発生した腐食形態の各種例

である。(a)の形態は、炉材側の腐食の典型的なもので、熱負荷が過酷でない水壁管や、ボイラ酸洗後比較的短い運転時間のとき、火炉側においてもこの形態の腐食が発生する。

銅による腐食は、局部的なガウジング形の腐食で腐食速度は緩慢であり、大きなトラブルにならないものと考えてよい。

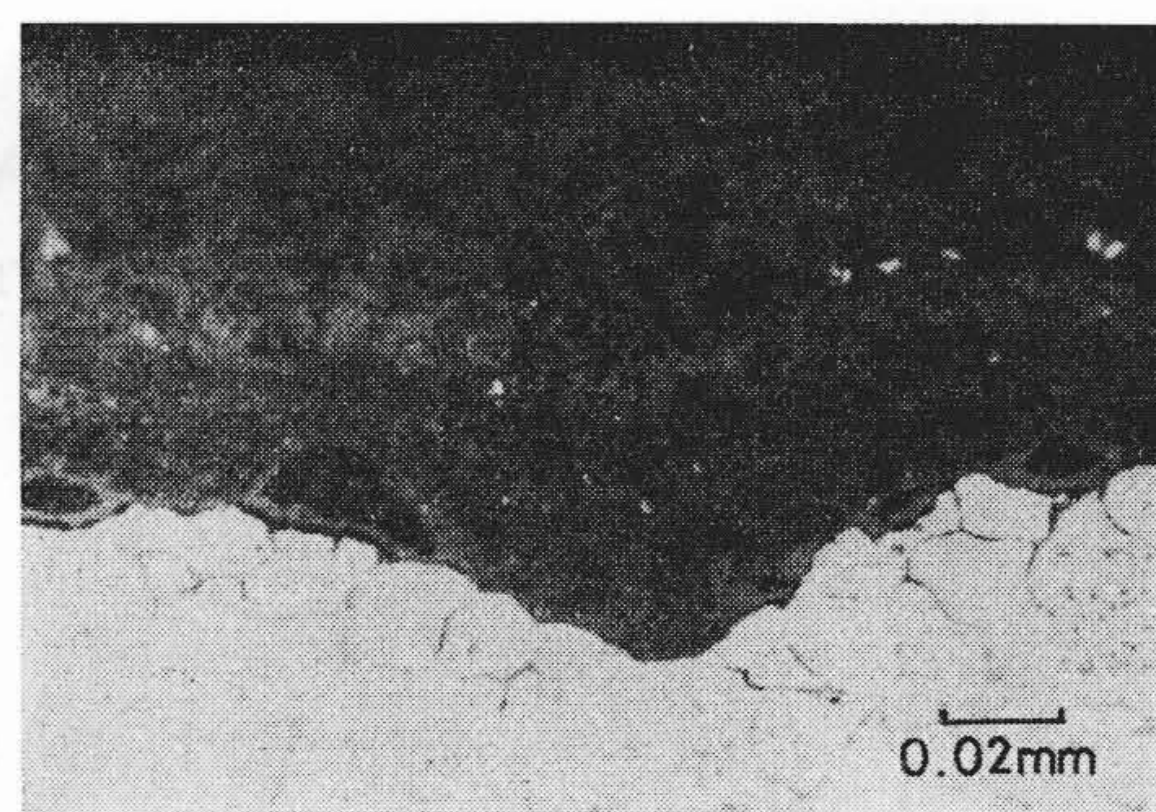
しかし(1)、(2)式で代表される腐食反応により生ずる金属銅は、粒子を形成してデポジットのいわば骨格となり、写真(c)および(d)にみられるように厚いデポジット層を形成する重要な役割をしている。



3.2 デポジット層の下部と割れ目底部の腐食

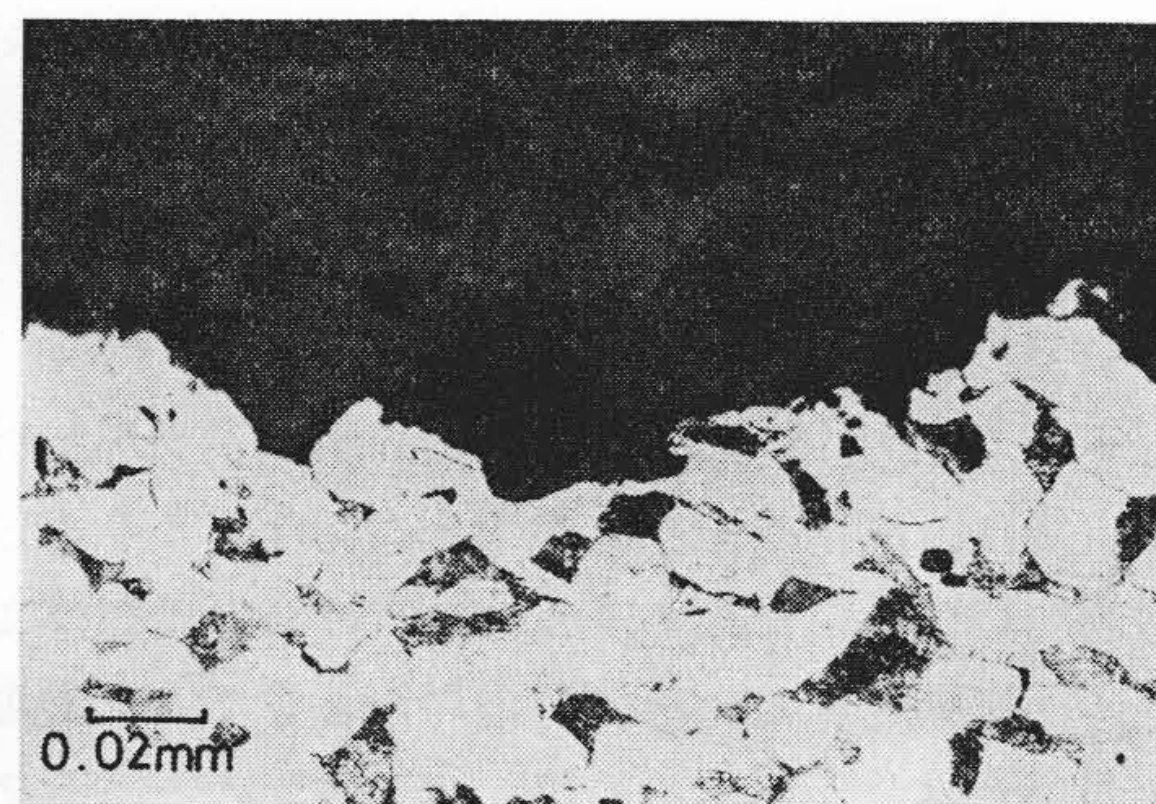
図1の写真(c)および(d)は、デポジット層の下部と割れ目底部の腐食を示したものである。(c)のように0.5mm以上のデポジット層が存在していても、管材のパーライト組織が正常に保たれ、管壁温度があまり上昇しない場合の腐食は激しくない。

デポジット層に割れ目が生ずると、(c)の割れ目部や(d)のように、その底部では孔食が発生する。この原因はボイラ運転時、割れ



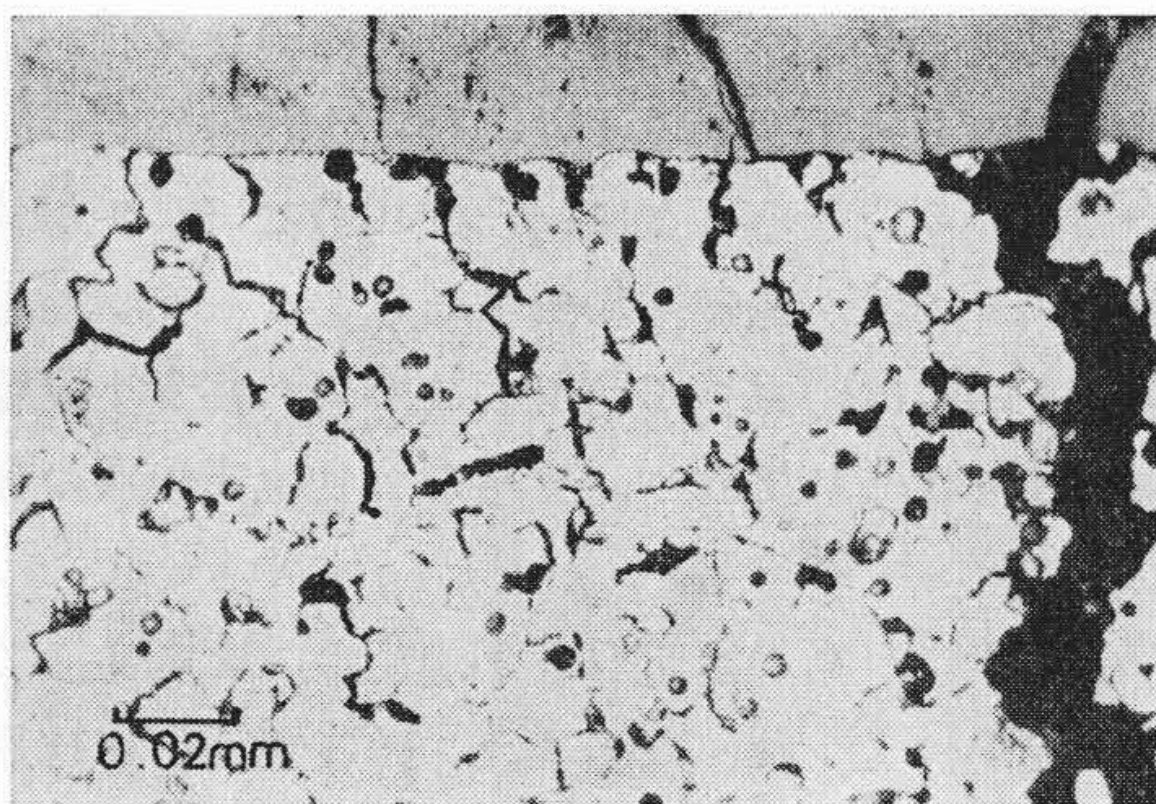
(硝酸アルコールエッチ)

図2 図1(e)負荷孔食部の拡大状況



(硝酸アルコールエッチ)

図3 図1(g)非脆化部の拡大状況



(ノーエッチ)

図4 図1(h)水素脆化部の拡大状況

目のないち密で厚いデポジット層ではボイラ水が絶えず管壁に達して冷却することがなく、管壁は高温蒸気腐食のふん囲気となっているのに対し、割れ目にはボイラ水が侵入して、管壁温度が当然高い状態であろうから腐食が激しくなる。なお、この場合(c)にみられるように管壁近くに存在する金属銅は、ボイラ水が侵入したことを示していると考えてよいが、酸化銅(Cu_2O)は蒸気中に溶解するので⁽⁹⁾、蒸気ふん囲気においても管壁近くへ達しうることも考えられる。

割れ目を通してボイラ水が侵入すると、底部で濃縮現象が起こるが、管壁上でリン酸塩や硫酸塩が濃縮しても、管壁温度が上昇しない限り激しい腐食は発生しないという実験結果⁽⁴⁾⁽⁵⁾もあり、この種の腐食は管壁温度に支配されるものと考えている。

3.3 負荷孔食

3.2の腐食環境で管壁温度がさらに高い場合は、図1の写真(e)および(f)のような腐食が発生する。(e)、(f)とも過熱による膨出を起こした管である。図2は図1(e)の拡大エッチング写真を示したものであるが、管材のパーライト組織が球状化している。膨出による変形のため、写真(c)および(d)に存在したような金属銅を含

むデポジット層は脱離していることがわかる。このデポジット層の脱離時点の違いにより、(e)と(f)の差が生じたものと推定される。(f)は、腐食生成物の酸化鉄層が認められて典型的な plug type の腐食となっているが、(e)の場合は、デポジット層の脱離が比較的早い時期に起こり、管壁温度の低下も伴って腐食も減少したものと考えられる。

3.4 ボイラ水の酸性状態あるいは海水による腐食と水素脆化

図1の写真(g)および(h)は水素脆化を起こしたボイラにおける非脆化部と脆化部を示したもので、これらの管材腐食生成物層は0.2~0.3mmにも達しており、腐食がかなり速いことが推定できる。また、デポジットは大半が酸化鉄であり、銅はわずかに認められたが、ニッケルや亜鉛はほとんど存在していない。

これらのことから、このボイラではコンデンサリークによる海水の侵入とそれに伴うボイラ水の酸性化が起こっていたものと推定される。ここでいうボイラ水の酸性化は、監視計器やサンプリング水から検出されるようなものでなく、高温、高圧状態にあるときに問題で、各種塩類のうち塩化物は加水分解反応を起こしてボイラ水を強い腐食性にすることが知られている⁽⁶⁾。一方、リン酸塩や硫酸塩はこの作用が少ないようである。

図3および図4は、(g)と(h)の拡大エッチング写真を示したもので、非脆化部はパーライト組織が健全なままであるが、腐食面の凹凸(おうとつ)は激しい。脆化部は脱炭現象のためパーライト組織が認められず、粒界に沿ったマイクロ割れを発生しているが、腐食面はなめらかである。

ボイラ水の状況も、熱的な条件も、ほぼ同じ状態で発生したこれらの現象において水素脆化を発生する条件は、腐食速度の速いことや密で厚い腐食生成物層の存在だけでなく、腐食部位と腐食機構が重要であることがわかる。水素脆化を発生する腐食と、激しい腐食程度を示すが、水素脆化を起こさないもの、たとえばアルカリ腐食としては、図5に示すような違いがあり⁽⁶⁾、両機構とも水素イオン(H^+)を還元するが、図5(a)の酸腐食の場合、還元された水素は

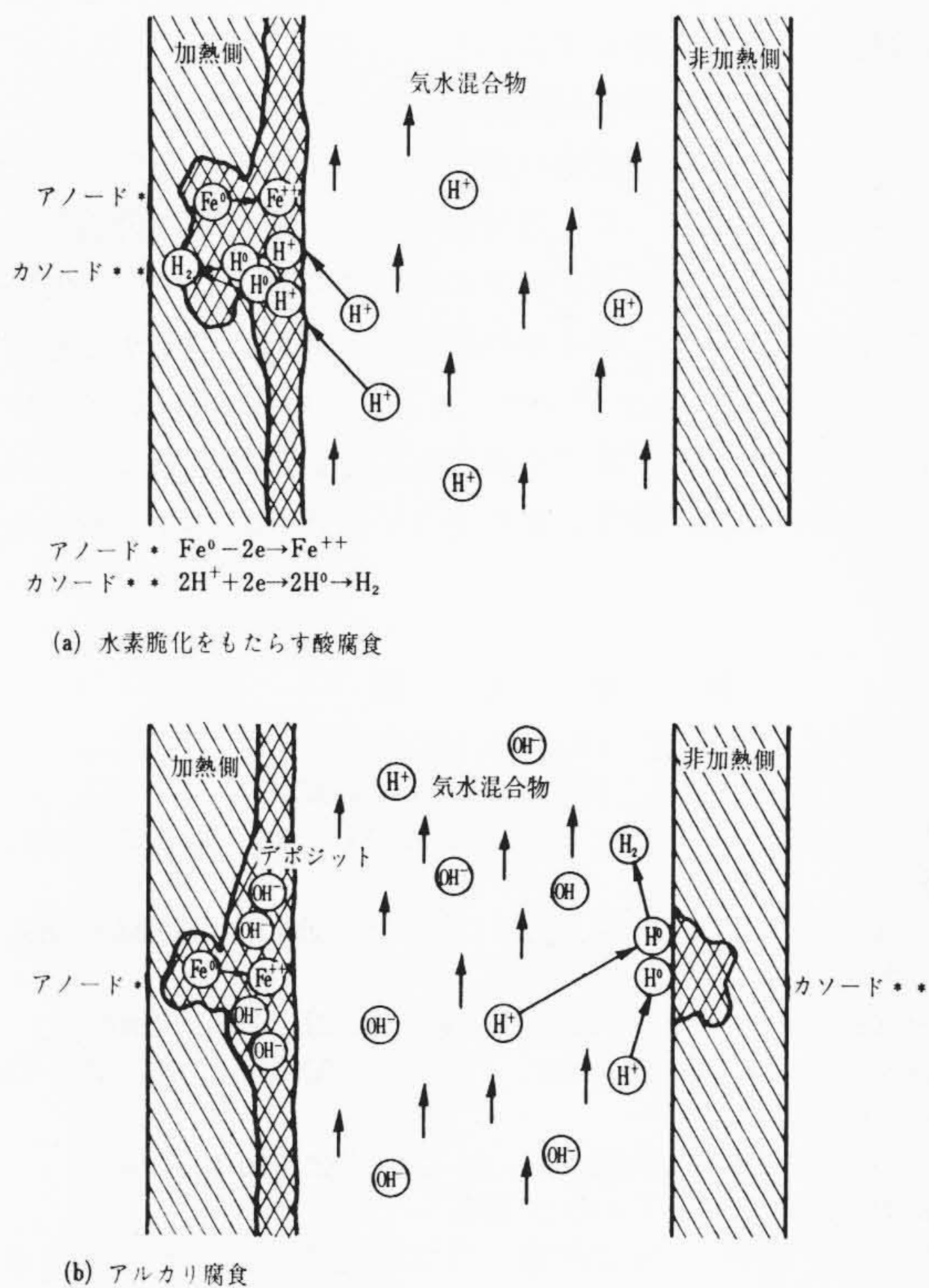


図5 酸腐食およびアルカリ腐食機構

デポジットの下で最も高い濃度となり、逆に(b)のアルカリ腐食の場合は水側のほうで濃度が高くなる。

現在、こういう差異が図1(g)と(h)、あるいは図3と4に存在したかどうかは推定できないが、非脆化部に腐食面の凹凸が大きいことは、腐食の陽、陰極部が小さな単位で混在し、水素濃度が平均化されるのに対し、腐食面の凹凸の小さい部分では、両極、特に H^+ を還元する陰極部が大きな面積となり、水素濃度が高められたものと考えることができる。

4. デポジット

給缶(かん)水の性状、ボイラ水処理方式およびデポジットの成分と付着機構については先に発表した⁽¹⁾⁽²⁾、ここでは、伝熱障害を起こし、負荷孔食や plug type の腐食を発生するデポジットについて別な面から検討してみたい。

管壁上のデポジットは、ボイラ水からの付着成分と管材腐食生成物からなるが、低、中圧ボイラでみられるように、酸化鉄や酸化ニッケルからなるデポジットは、多孔性で蒸発に対する熱障害は少ないと考えられ、復水脱塩装置をもつ高圧貫流ボイラにおいても、デポジットは酸化鉄が主成分で、多孔性である。銅が存在すると、デポジット層は堅固になり厚く成長するが低、中圧ボイラではトラブルを生じないようである。

高圧ボイラにおいて、図1(c)および(d)のようなデポジットが付着すると伝熱障害が大きくなるものと考えられるが、これらのデポジット中には酸化亜鉛の存在が多く、その生成と付着成層がこの種のデポジットの形成に重要な役割をしているものと考えられる。

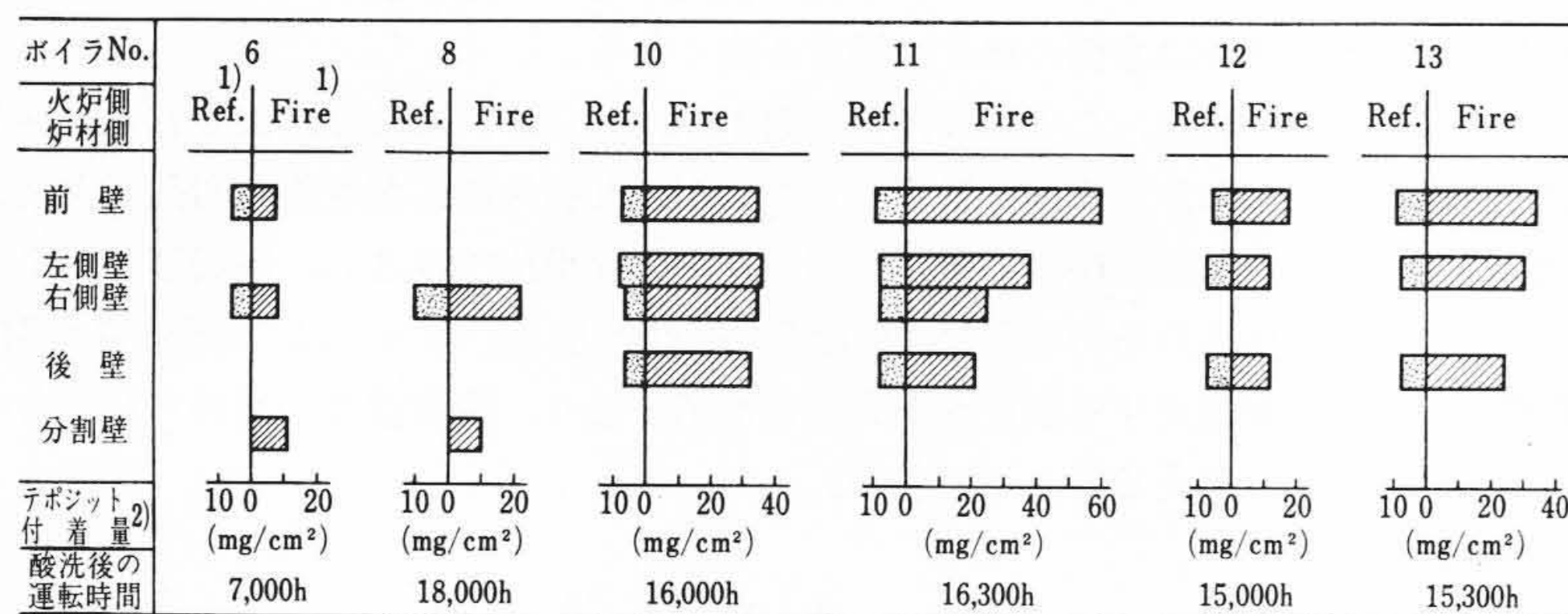
図6は、ボイラの圧力とデポジット組成の関係を示したもので、酸化亜鉛は、ドラム圧力 180 kg/cm² 級ボイラで認められ、その存在比率は、微粉炭焚(だ)きボイラより重油専焼ボイラのほうが、またリン酸塩処理より低リン酸処理やボラタイル処理のほうが高い。この比率は、デポジット付着量にも関係しており、図7に示す 180 kg/cm² 級ドラム形ボイラ火炉周壁におけるデポジットの付着分布は、図8のような関係があり、ボイラ No. 11, 12 および 13 の例でもわかるように、デポジットの付着が著しい前、側壁部ほど、酸化亜鉛が集中している。

これらのことから、酸化亜鉛の形成は単にボイラ水中の亜鉛濃度だけでなく、ボイラ水中のリン酸根濃度と、ボイラ圧力および熱負荷、すなわち管壁とデポジット層の温度とに支配されると考えてよい。

最高使用 圧力圧分 (kg/cm ²)	ボイラ No.	燃焼方式	ボイラ水 処理方式	酸洗後の 運転時間 (h)	調査部位	デポジット組成 (%)				
						Fe ₂ O ₃ ※	NiO	met Cu	ZnO	その他
75 ≒125	1	微粉炭焚	リン酸塩処理	15,000	側壁					
	2	微粉炭焚	リン酸塩処理	69,000	側壁					NiO
125 ≒150	3	微粉炭焚	リン酸塩処理	12,000	側壁					
	4	微粉炭焚	リン酸塩処理	21,000	側壁					
	5	微粉炭焚	リン酸塩処理	33,900	側壁					
>150	6	微粉炭焚	リン酸塩処理	7,000	前壁					
	7	微粉炭焚	リン酸塩処理	17,000	前壁					
	8	微粉炭焚	リン酸塩処理	18,000	側壁					ZnO
	9	微粉炭焚	リン酸塩処理	26,000	前壁					
	10	重油専焼	リン酸塩処理	16,000	側壁					
	11	重油専焼	低リン酸塩処理	21,500	前壁					
	12	重油専焼	低リン酸塩処理	16,300	前壁					
	12	重油専焼	低リン酸塩処理	22,200	前壁					
	12	重油専焼	低リン酸塩処理	15,000	前壁					
	13	重油専焼	低リン酸塩処理	22,200	前壁					
	13	重油専焼	低リン酸塩処理	15,300	前壁					
	14	重油専焼	ボラタイル処理	17,400	前壁					※※
	14	重油専焼	ボラタイル処理	18,000	前壁					※※

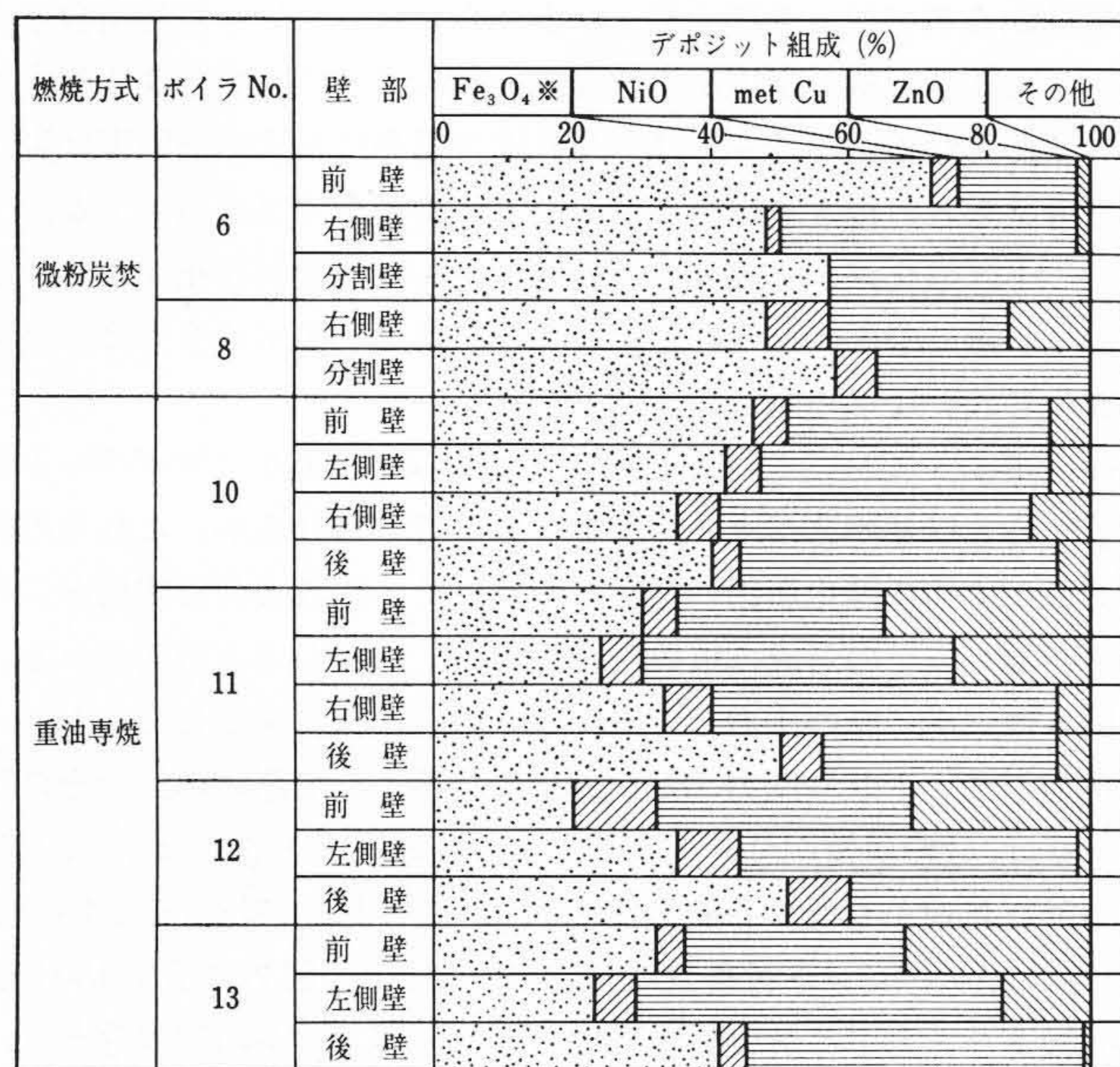
注) ※ ; Ni Fe₂O₄を含む, ※※ ; SiO₂化合物を含む

図6 ボイラ圧力とデポジット組成の関係



注: 1) Ref.; 炉材側, Fire; 火側側壁
2) 半周の平均付着量

図7 180 kg/cm² 級ドラム形ボイラ火側側壁 (バーナゾーンレベル) におけるデポジット付着分布



注) ※ ; NiFe₂O₄を含む

(180 kg/cm² 級ドラム形ボイラ)

図8 壁部位とデポジット組成の関係

5. ボイラ水処理と腐食

伝熱面が清浄で、コンデンサリークがないと、ボラタイル処理、リン酸塩処理、カ性アルカリ処理のいずれの場合にも腐食は発生しないが、伝熱面がよごれてくると、カ性アルカリ処理の場合は濃縮によるアルカリ腐食が発生する。ボラタイルおよびリン酸塩処理の場合は管壁温度の上昇が著しくない限り腐食は発生しないようである⁽⁶⁾。

コンデンサリークが起こると、ボイラ水の pH 値が低下し、いずれの処理方式においても腐食を発生するが、アルカリを添加して pH 値を高めることでかなり低減できる。この場合、カ性アルカリは、ボイラ水の中和には最も効果的であるが、過剰分が濃縮してアルカリ腐食を発生するようになる。ボラタイル処理に用いるアンモニアは高温、高圧の状態では中和作用がほとんどなく、ハイドアウト現象を起こしても腐食性を示さないリン酸塩が最も有効なことが確かめられている⁽⁶⁾。

しかし図6からわかるように、多くのリン酸塩処理ボイラで、デポジット中に酸化亜鉛が存在していた。これらは、ボイラ水中のリン酸根が少ない状態で運転されたものとみることができ、コンデンサリークが発生すると、リーク成分の付着だけでなく、図1(g)や(h)のような激しい腐食が発生するものと思われる。

6. 結 言

以上、バブコック日立株式会社が経験した高圧ドラム形ボイラの水壁管における腐食現象を紹介したが、要約すると次のようになる。

- (1) 銅は、局部的なガウジング形の腐食を起こすが、腐食速度は緩慢で、大きな腐食トラブルにならない。腐食反応で生ずる金属銅は、粒子を形成しデポジット層の核としてその生成に重要な役割をする。
 - (2) デポジットが厚くなると管壁面は高温蒸気ふん囲気となるため、高熱負荷部では管壁温度が上昇して、負荷孔食あるいは plug type の腐食を発生する。
 - (3) 厚いデポジット層に割れ目が生ずると、その底部で孔食を発生する。この腐食は、割れ目におけるボイラ水の濃縮はもちろん、温度の高い管壁にボイラ水が接して激しい蒸発の発生による特殊な腐食現象と考えたい。
 - (4) コンデンサリークによりボイラ水の腐食性が高まると、激しい腐食を発生する。腐食速度がじゅうぶん大きくなり、しかも腐食部における水素濃度が高くなると致命的なトラブルになる水素脆化を発生する。
 - (5) 図1(c)および(d)のようなデポジット中には、酸化亜鉛が多く存在していた。これはドラム圧力 180 kg/cm² 級ボイラで認められ、その存在比率は、リン酸塩処理より低リン酸塩処理やボラタイル処理のほうが、また高負荷な伝熱面ほど集中している。
 - (6) ボラタイル処理は、高温で pH 調整作用がほとんどなく、ボイラ水のよごれが少なくとも腐食性環境を作りやすく、またデポジットの付着成長を防止できないので、その採用にあたっては、給水の性状をじゅうぶん調査しておく必要がある。
- 高圧ボイラで、給水中に亜鉛のような成分が認められる場合は特に注意を必要とする。

最近、高圧給水加熱器に鋼管が使用されボイラ給水の性状、特にプレボイラ系統機器の腐食生成物の成分や含有量に差異を生じ、管内デポジットの性状も変わってくるであろうが、それらの付着防止とコンデンサリークによる腐食トラブルの予防対策としてリン酸塩処理方式を採用することが、ボイラの長期安全運転につながるものと考えられる。管壁が清浄で、コンデンサリークがない場合は、いずれのボイラ水処理方式でも腐食トラブルは発生しないと考えてよいが、実際のボイラにおいては、酸洗後のそういう期間はあまり長くないはずである。

参 考 文 献

- (1) 大田, 林: 火力発電 19, 249 (昭43-3)
- (2) 大田, 林: 火力発電 19, 1224 (昭43-12)
- (3) H. A. Klein, J. K. Rice: Trans. ASME, 88, A, 232 (July, 1966)
- (4) P. Goldstein, I. B. Dick, J. K. Rice: Trans. ASME, 89, A, 378 (July, 1967)
- (5) P. Goldstein: Trans. ASME, 90, A, 21 (Jan., 1968)
- (6) P. Goldstein, C. L. Burton: Trans. ASME, 90, A, 75 (Apr., 1968)
- (7) たとえば Trans. ASME, 86, A, 299-352 (July, 1964)
- (8) E. D. Partridge: (7) の p. 311
- (9) 田村, 中野, 浅井: 日立評論 日立研究所創立三十周年記念論文集 98 (昭39-11)