

日本水・蒸気性質協会 水・蒸気性質シンポジウム2025

ボイラー蒸発管の水素侵食 - 損傷の分布と熱流体力学的特性との関係

2025年6月2日

三菱重工パワーインダストリー株式会社

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

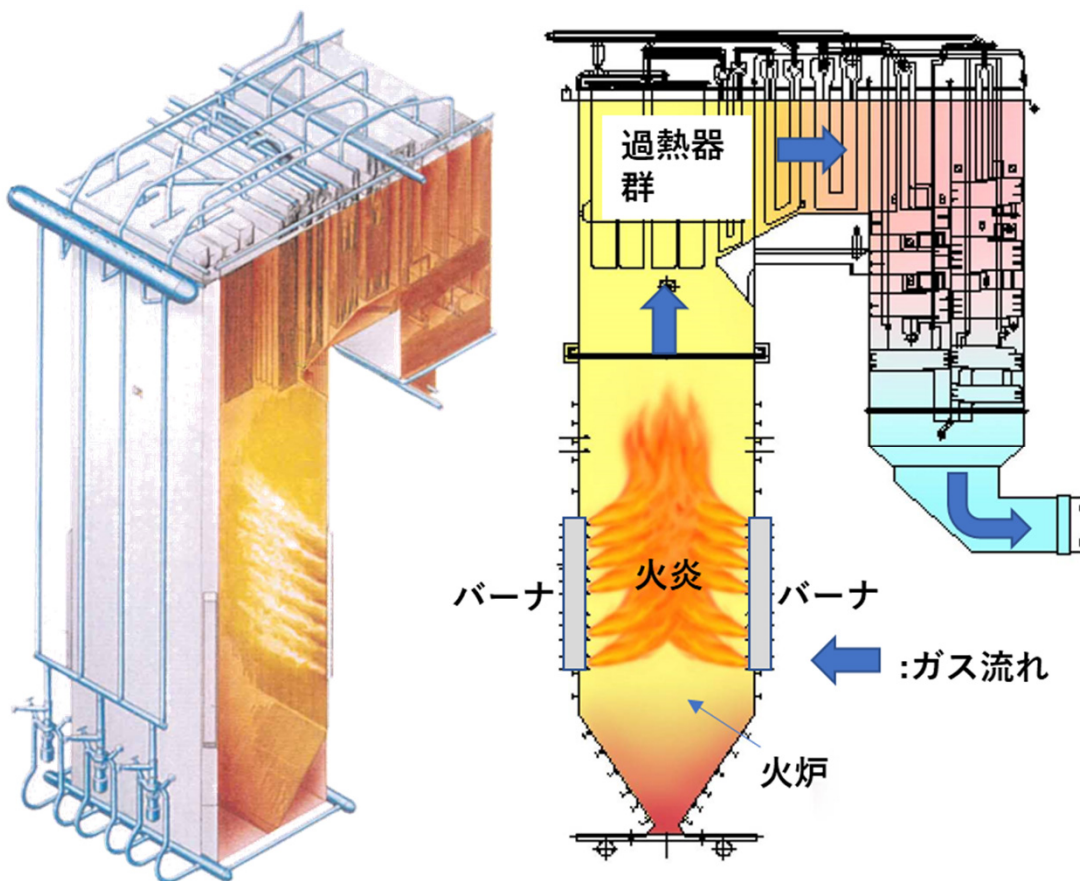
市原 太郎

1. はじめに
2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス
3. トラブルの概要
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法
5. 検討結果
6. 結論

1. はじめに(1/3)

ボイラーとは…

- ・ 水 又は 熱媒を圧力を有する状態で加熱し、蒸気を発生させる設備。
(一般的には、化石燃料のもつ化学エネルギーを、蒸気のエネルギーに変換)
- ・ 蒸気のエネルギーは、発電・各種産業で利用され、現代社会に不可欠な設備。



発電用ボイラー(蒸発量3000 t/h 高さ約80 m)
100万 kW(約35 万世帯分)蒸気タービン発電機への蒸気供給

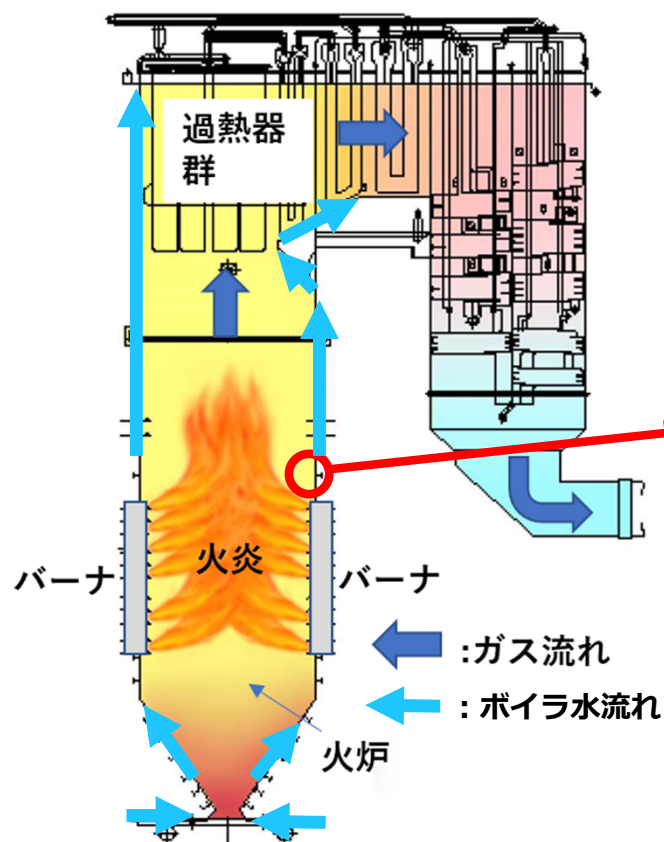


産業用ボイラー
(蒸発量400 t/h 高さ約 40m)
化学工場へのエネルギー供給

1. はじめに(2/3)

ボイラー蒸発管とは…

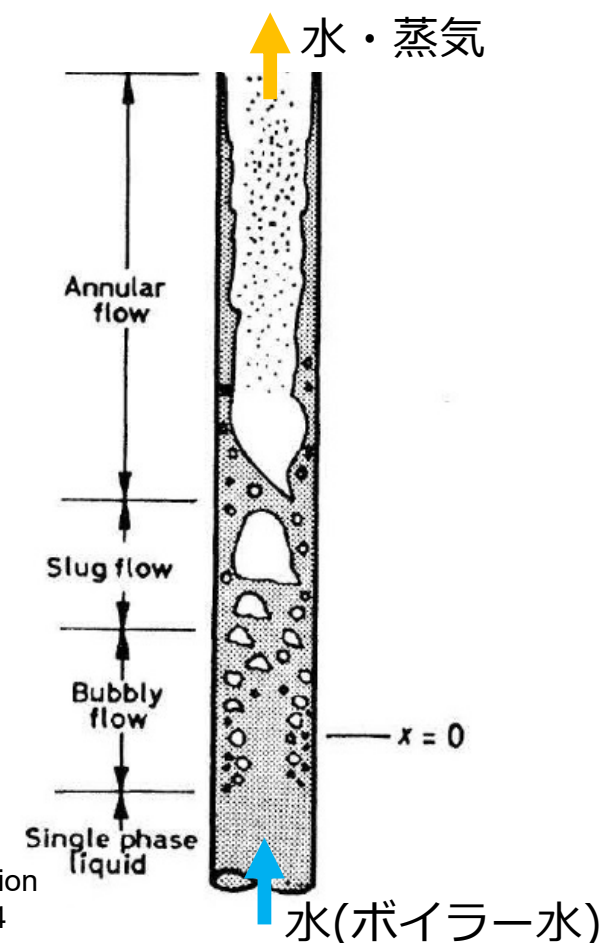
- ・ 水に熱エネルギーを与えて沸騰させるための、ボイラーにおける主要機器。バーナによって発生する火炎を取り囲むようにボイラーの内壁を構成し、内部に加圧水が流れ、外部には高温の燃焼ガスが接触する。
- ・ ボイラーの内壁を構成する蒸発管は、「火炉壁管」「水冷壁管」などと呼ばれる。



火炉壁管の外観(火炉内から見る)

蒸発管内の沸騰モデル

J. G. COLLIER and J. R. Thome
Convective Boiling and Condensation
Oxford University Press (1994) p14



1. はじめに(3/3)

ボイラー蒸発管の内面は、高温高压水(動力用途で300℃以上・10 MPa以上)に接触し、ボイラー水の蒸発によりアルカリや酸が濃縮する過酷な環境にある。

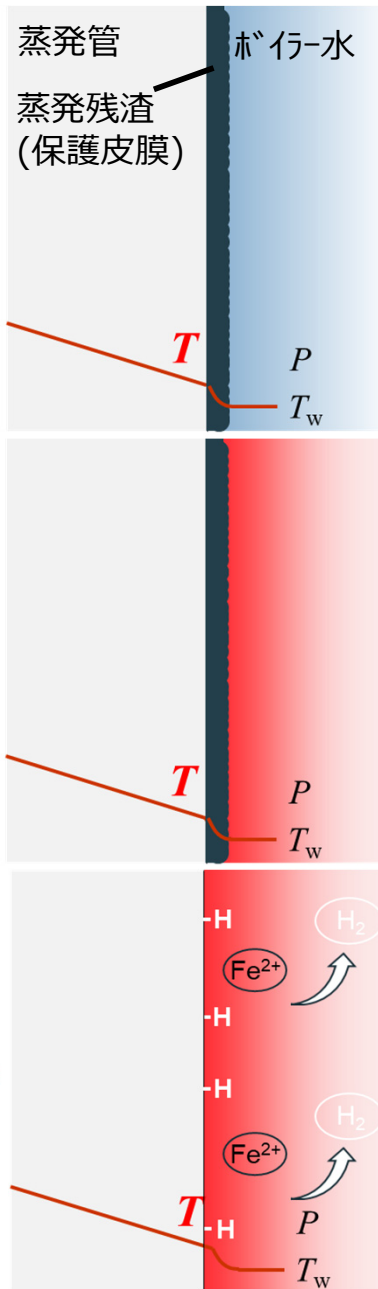
ボイラー水の水質悪化による重大な腐食トラブルの一つに、水素侵食がある。

ボイラー蒸発管の水素侵食は従来、**ボイラーの中でも特に熱流束の大きな位置(バーナ近傍)で発生しやすい傾向がある**と言われ、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、バーナより下側の、熱流束が必ずしも大きくない領域で広範囲に水素損傷が発生し、その**損傷分布を熱流束との相関だけで説明することが困難な事例に遭遇した。**

この理由として、蒸発管内部の流動状態が及ぼす影響の可能性を考え、**実機の損傷位置と、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**に着目して調査・研究を行った結果、有用な知見を得た。

1. はじめに
2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス
3. トラブルの概要
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法
5. 検討結果
6. まとめ

2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス(1/2)



(1) 通常状態

水処理薬剤の添加によりボイラー水は弱アルカリ性に維持され、水処理薬剤の濃縮により伝熱面近傍もアルカリ状態に保たれている。母材表面には長期間運転を継続した間に蒸発残渣(主成分：マグネシウム)が堆積し、保護皮膜として機能している。



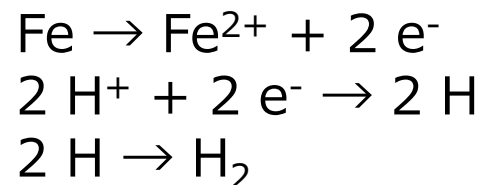
(2) 水質悪化・保護皮膜溶解

ボイラー水に酸成分が混入しpHが低下。伝熱面は酸成分の濃縮によってpHが極度に低下、厳しい酸腐食環境が形成される。これにより保護皮膜(マグネシウム)の溶解が始まる。



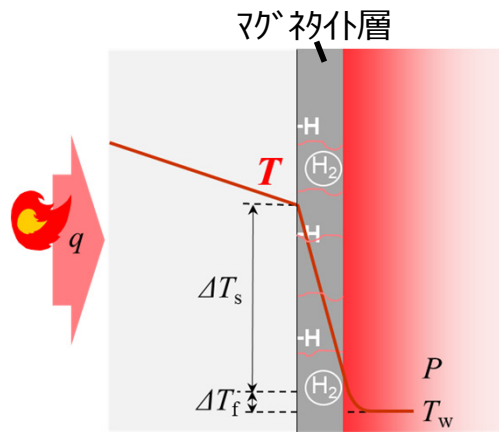
(3) 保護皮膜破壊完了・管材の腐食開始

保護皮膜(マグネシウム)が溶解し、管材(炭素鋼)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H₂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

2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス(2/2)

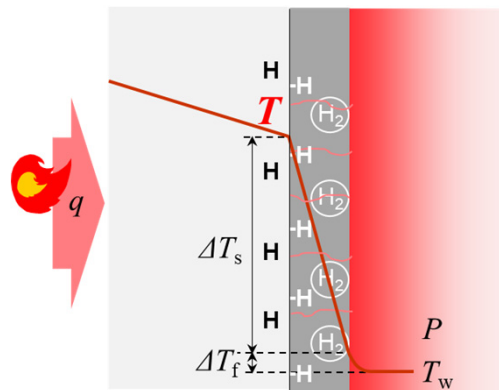


(4) マグネタイト層(Fe_3O_4)の成長

腐食生成物 Fe^{2+} は脱酸素・高温条件下で速やかに Fe_3O_4 として析出。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。

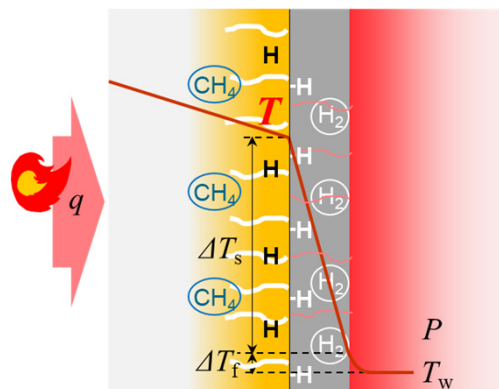


マグネタイト層の成長に応じて伝熱が阻害され、管内面温度は上昇する。



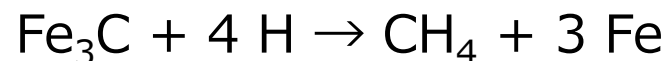
(5) 管材側へのH(原子状水素)の侵入

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

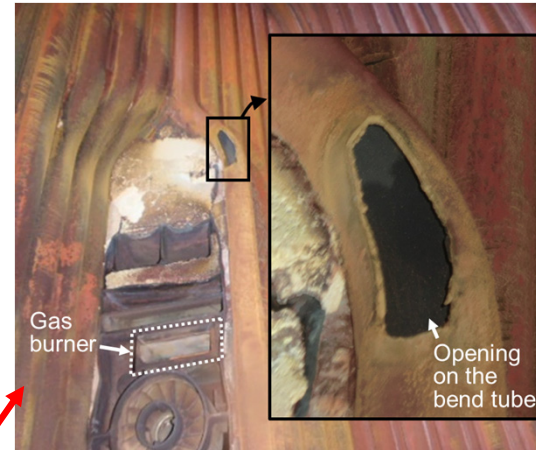
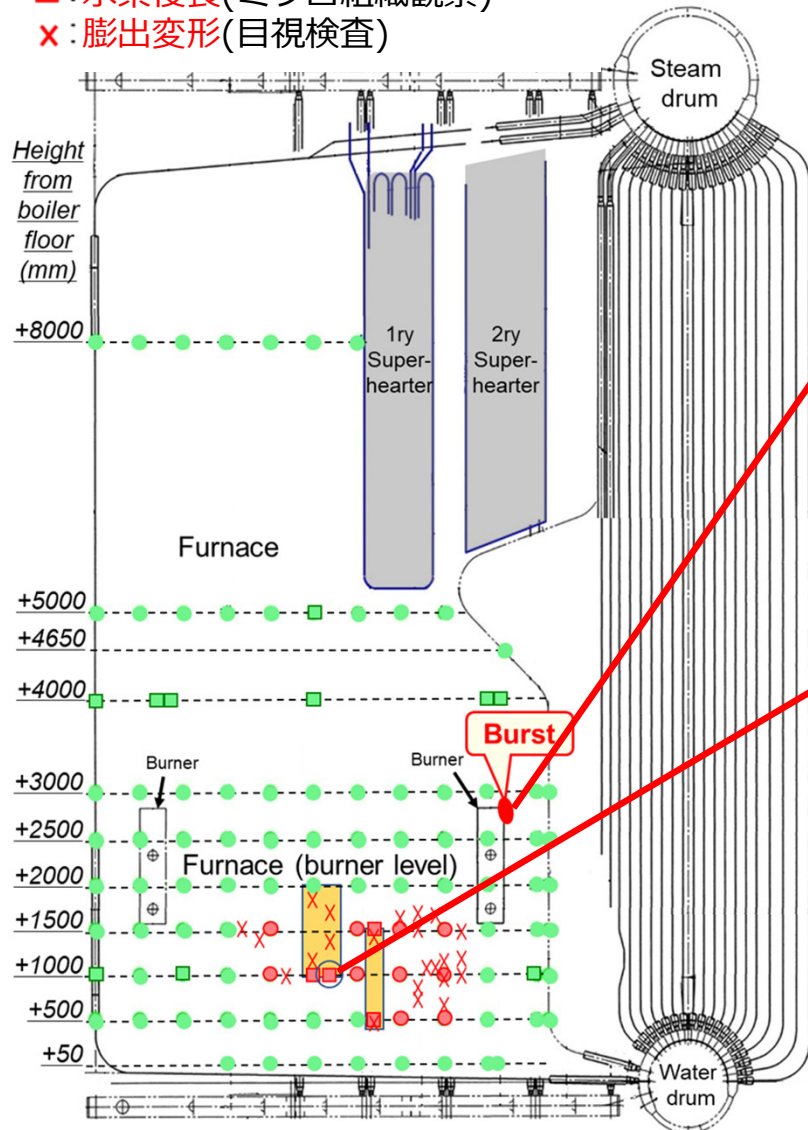
母材金属内に侵入した原子状水素Hは高温条件下でセメンタイト Fe_3C と反応して CH_4 を生成、 CH_4 は分子サイズが大きいいため金属内を拡散できず金属粒界に気体として濃縮、圧力が上昇すると粒界を物理的に押し広げ、バット・クラックを発生する。



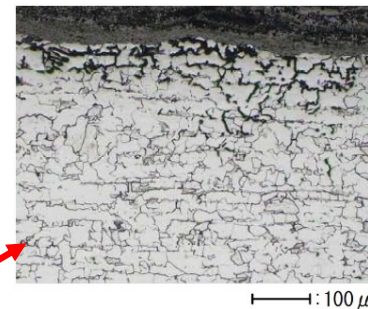
1. はじめに
2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス
3. トラブルの概要
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法
5. 検討結果
6. まとめ

3. トラブルの概要(1/2) - 損傷位置・損傷状況

- : 健全(超音波検査)
 - : 健全(ミクロ組織観察)
 - : 水素侵食(超音波検査)
 - : 水素侵食(ミクロ組織観察)
 - x: 膨出変形(目視検査)
- 拔管調査位置



内面に
微細亀裂を確認



＜ボイラ仕様＞

運転後42 年経過

(※管更新後17 年経過)

最大蒸発量 85 t/h

常用圧力 10.3 MPa-G

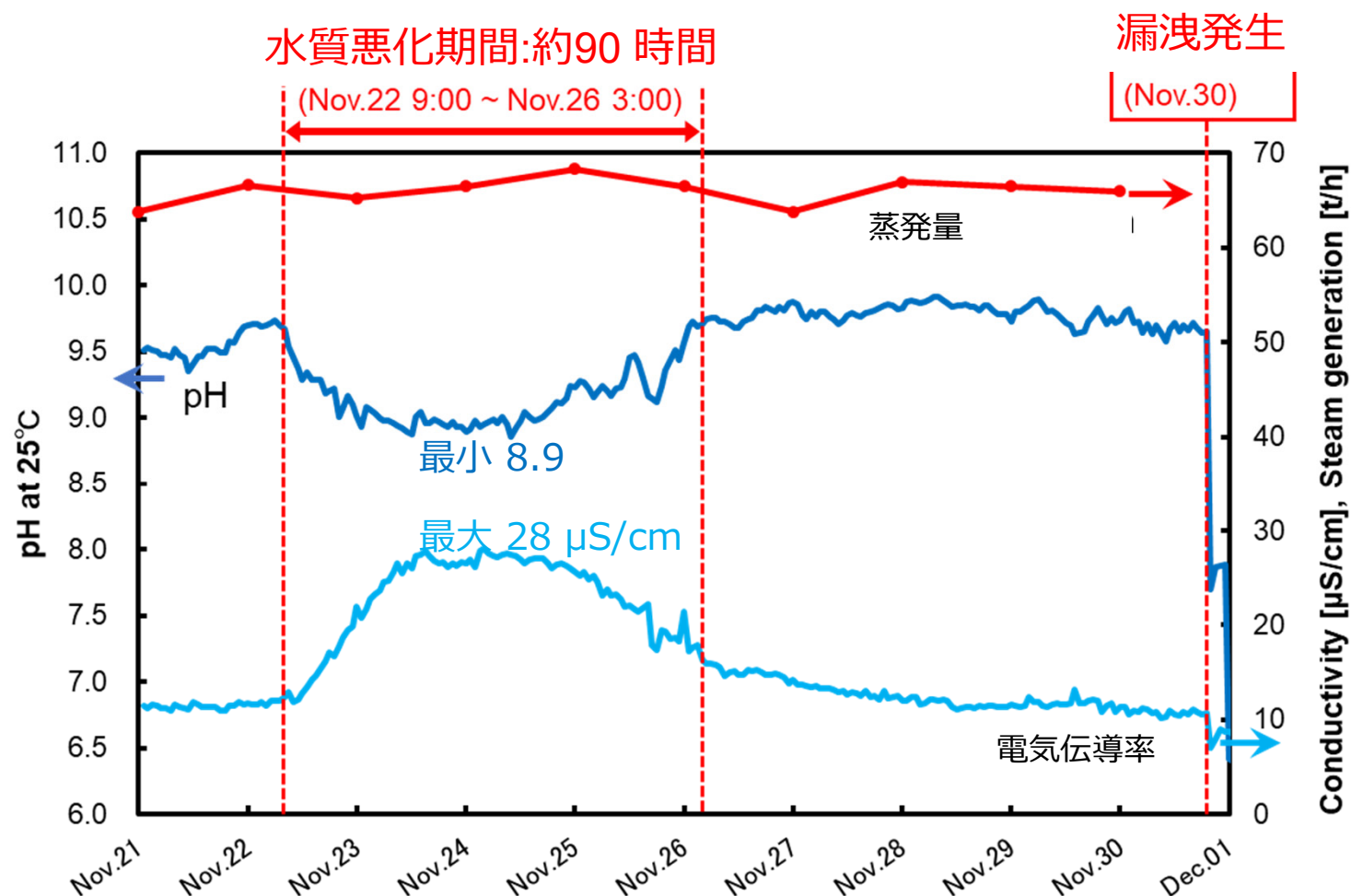
飽和温度(水/水温度) 314℃

蒸気温度 505℃

ガス焚

- ・ 蒸発管曲げ部の漏洩、および直管部複数個所の膨れを確認した。内面に厚いスケールと微細亀裂が確認されたことから、損傷原因は水素侵食。
- ・ 漏洩範囲特定のため広範囲の検査を実施。損傷位置はバーナレベルよりやや下側に集中し、熱流束(受熱の大きさ)だけでは説明できない。

3. トラブルの概要(2/2) - ボイラー水の水質の悪化



- 漏洩発生の8 日前からボイラー水pH低下(最小8.9)・電気伝導率の上昇(最大28 $\mu\text{S/cm}$)が確認され、水質悪化は約90時間継続した。
- 工機停止後のボイラー水からは、強解離性の塩化物イオン Cl^- :1 mg/Lを検出した。
- ボイラー水処理に揮発性物質処理を採用。不揮発性アルカリ(りん酸ナトリウム等。伝熱面を中和)は添加されていなかった。



- 蒸発管伝熱面(濃縮部)の中和能力が低い状態で、強解離性の酸が混入し、長時間運転を継続したことが、水素侵食の原因と推定された。

1. はじめに
2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス
3. トラブルの概要
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法
5. 検討結果
6. まとめ

4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法 (1/2)

損傷調査のアプローチ：熱流体力学的状態評価の意義

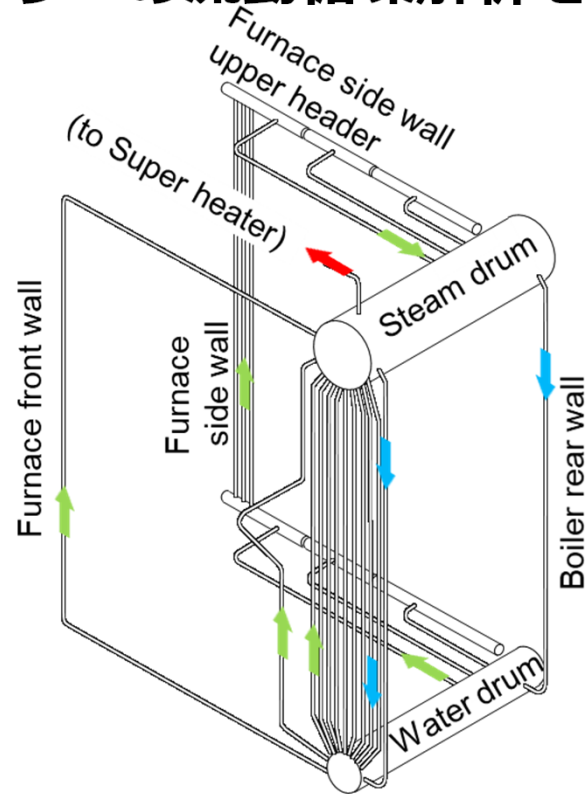
- ・ 既述の損傷位置の分布を勘案すると、必ずしも熱流束の大きさ(従来より言われている)との相関が強いとは考えにくい。一方で、損傷位置はボイラの比較的下方に集まっており、何らかの規則性があると考えられた。
- ・ 漏洩位置を除く損傷位置は、すべて垂直上昇管であり、この系は古くから伝熱・流動の研究対象とされ、多くの知見が蓄積されている。
- ・ 今回、詳細な現地調査により、垂直上昇管で位置が特定された比較的多くの損傷/非損傷のサンプルが得られており（水素侵食発生部37点、健全部91点）、解析結果の有意性を評価するにあたって、サンプル数は統計学的にも十分な数である。



このような状況を鑑みて、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、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た。また、文献調査の範囲で、ボイラ実機における同様の検討は、他に報告例がないことを確認した。

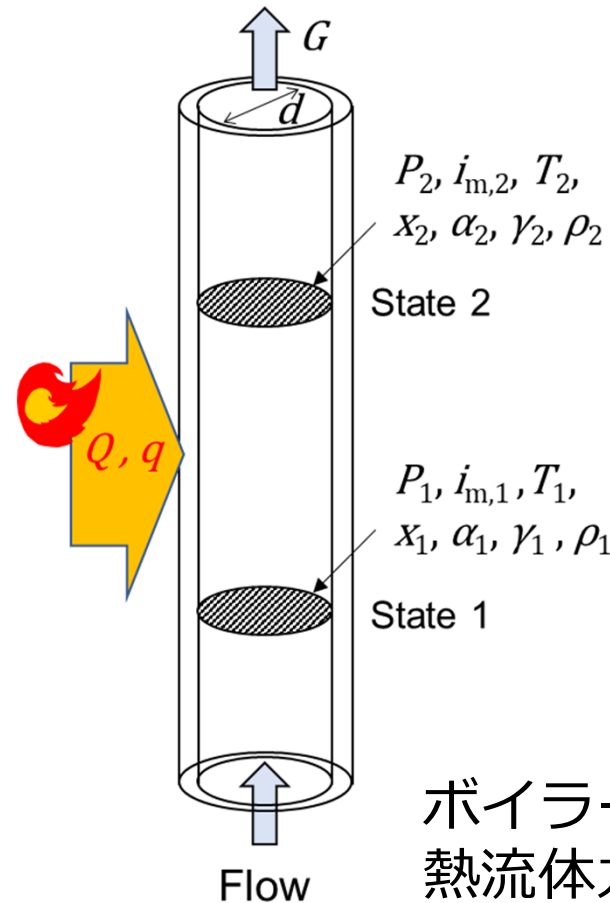
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法 (2/2)

ボイラーの流動循環解析モデル



Water
Steam water mixture
Saturated steam

ボイラーの
循環モデル



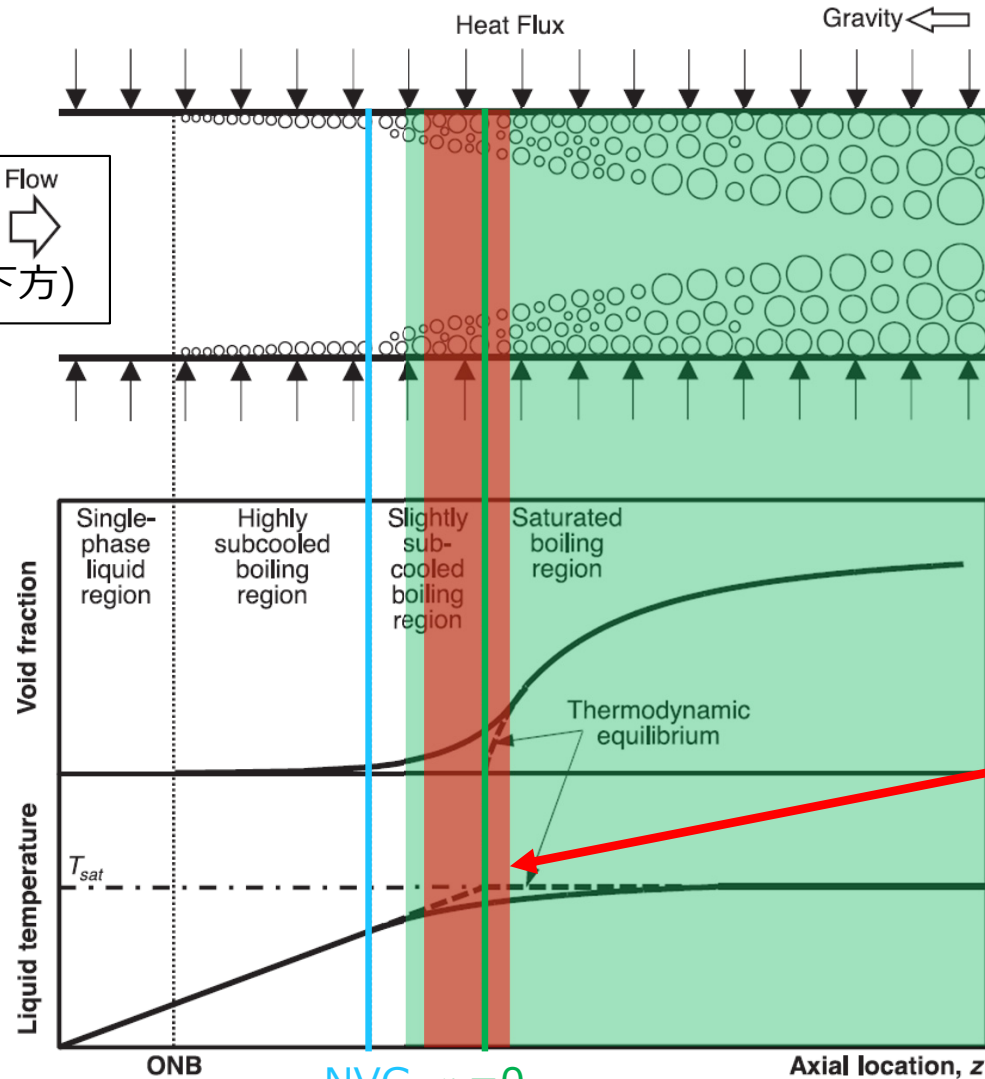
ボイラー蒸発管の
熱流体力学的モデル

G : mass flux, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
 d : tube inner diameter, m
 Q : heat absorption, W/m^3
 q : heat flux, W/m^2
 P : pressure, Pa
 i : specific enthalpy, J/kg
 T : temperature, K
 x : quality
 α : void fraction
 γ : slip factor
 ρ : density, kg/m^3

- ・ 実際の経路に合わせて流路をいくつかの管群に集約し、それらが管寄せおよびドラムで合流する構成とした。
- ・ 管群の長さ・管径・本数は実際の値を採用し、曲げ部は経験に基づく圧力損失を付与。
- ・ 管群には、バーナ火炎・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。

1. はじめに
2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス
3. トラブルの概要
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法
5. 検討結果
6. まとめ

5. 検討結果 (1/4) - 蒸発管内の沸騰状態と健全部・損傷部の関係



健全部...

サブクール沸騰～飽和沸騰の
広範囲に分布

損傷部(水素侵食発生or膨出確認)...

サブクール沸騰～飽和沸騰の
遷移領域に集中

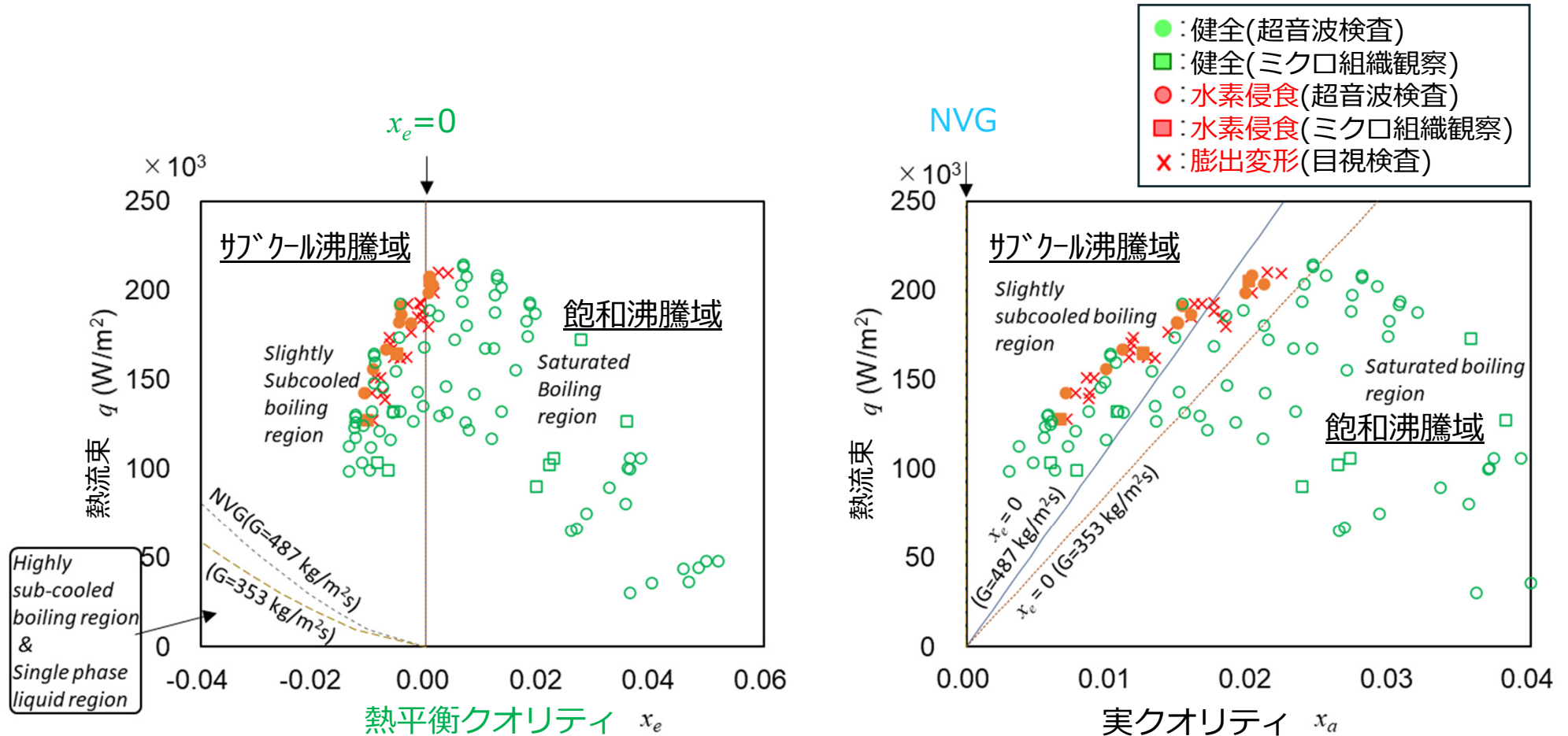
ONB(onset of nucleate boiling): 沸騰開始点

NVG(net vapor generation): 正味の蒸気発生位置

x_e (熱平衡クオリティ)=0: 熱力学平衡上の蒸気発生位置

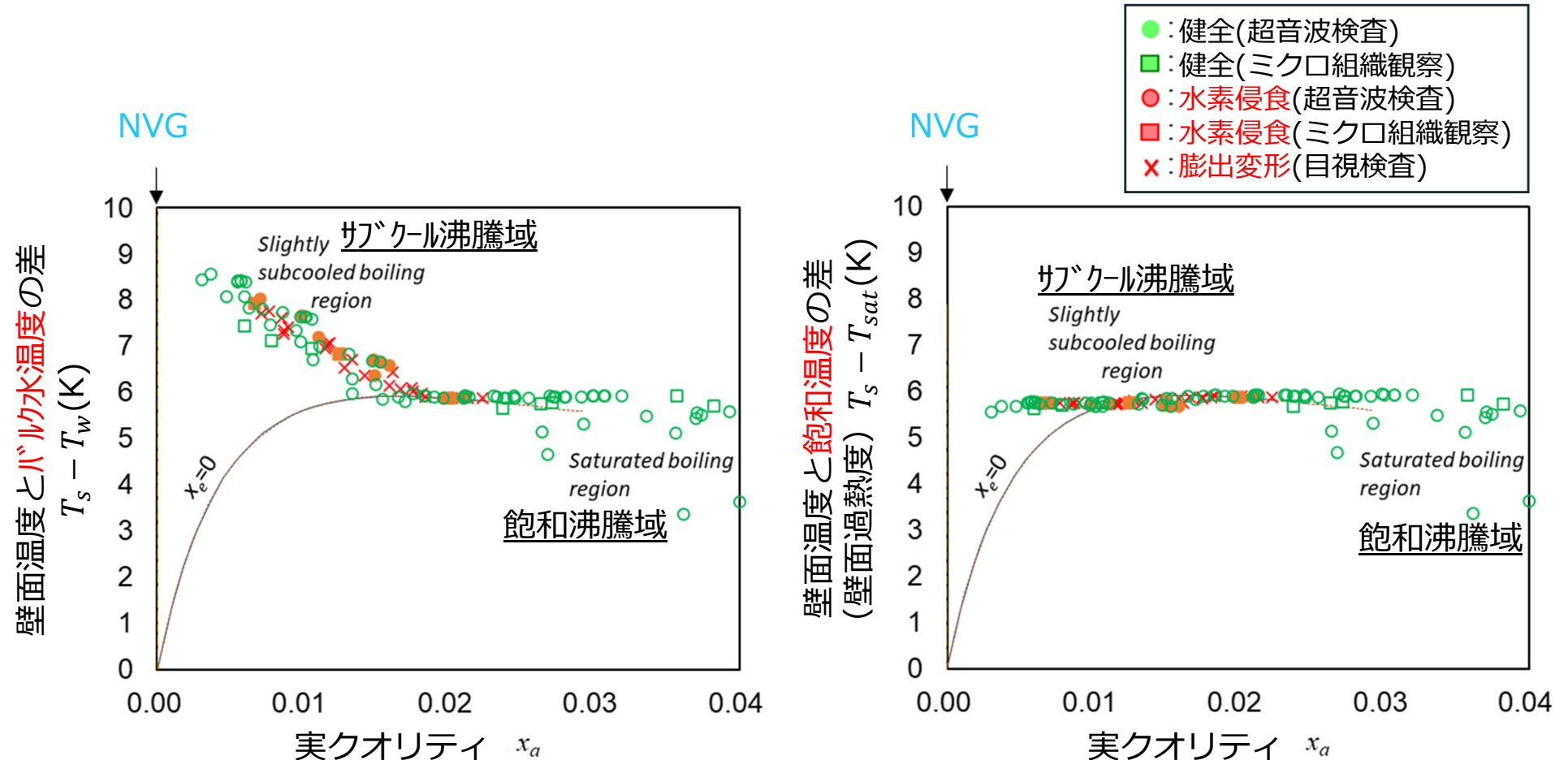
International Journal of Heat and Mass Transfer 171 (2021) 121060

5. 検討結果 (2/4) - 損傷状態と沸騰形態・熱流束との関係



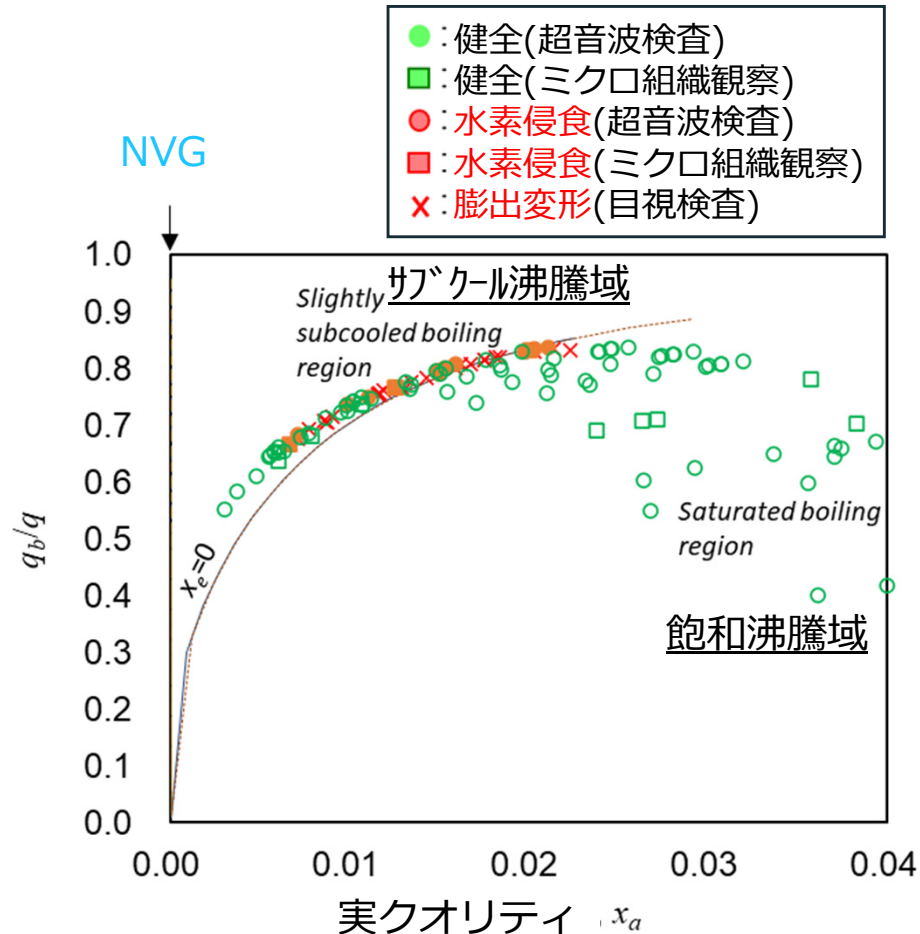
- ・ 128 点の調査データすべてがNVG点よりも右側に位置しており、**全ての調査位置の内面は沸騰状態にあったと推定される**。損傷部の熱平衡クオリティ x_e は、 $-0.011 \sim 0.004$ の範囲に集まっており、**サブクール沸騰～飽和沸騰に遷移する領域に位置していたと推測される**。
- ・ 損傷部の熱流束 q は $127 \sim 210 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ の範囲で、幅をもっており、**熱流束 q と損傷状態との明確な相関は見られない**。

5. 検討結果 (3/4) - 損傷状態と壁面温度の関係



・従来より、「沸騰伝熱面とバルクの液温との温度差が大きいほど、ラウルの法則に従い、沸騰伝熱面の物質の濃縮到達濃度が高くなるため、腐食が進行しやすい」と考えられているが、本検討結果においては、**損傷状態との間に有意な相関は見られなかった。**

5. 検討結果 (4/4) - 損傷状態と q_b/q の関係



q_b/q とは...

本検討で提案した評価指標であり、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場合に、**熱流束 q のうち沸騰効果 q_b が占める割合**。

q_b/q が大きいほど、強制対流による表面拡散が促進されず、表面の濃縮が促進される効果が大きいと推定した。

- ・ 今回の損傷位置は、 q_b/q が比較的大きい領域 (0.7~0.8) に集中している。
- ・ 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、ボイラー火炉の底部付近に相当し、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・攪拌効果で強制対流効果による熱流束 q_c が大きくなり、 q_b/q が減少に転じていると解釈できる。

1. はじめに
2. ボイラー蒸発管の水素侵食・損傷の推定プロセス
3. トラブルの概要
4. 蒸発管の熱流体力学的解析の方法
5. 検討結果
6. まとめ

本検討の結果、新たに得た知見は以下の通りである。

- ・ボイラーの垂直上昇管内面の水素侵食による損傷は、熱流体力学的解析の結果、サブクール沸騰～飽和沸騰に遷移する領域に位置し、加えて評価指標 q_b/q （熱流束 q のうち沸騰効果 q_b が占める割合）が比較的大きい位置であることが明らかとなった。
- ・損傷部は、完全な飽和沸騰領域に比べて流れが穏やかで、蒸発による化学種の表面への濃縮が維持されやすい環境にあると推定された。
- ・熱流束 q は、腐食によって伝熱面にマグネタイトスケールが形成された後の、管材温度の上昇に寄与するものであり、水素侵食の最終段階である高温水素損傷(HTHA)の進展のための必要条件として重要であると考えられる。

詳しい内容は、以下文献をご参照ください。

Ichihara T., Koike R., Watanabe Y., Amano Y., Machida M.,
“Hydrogen damage in a power boiler: Correlations between damage
distribution and thermal-hydraulic properties”
Engineering Failure Analysis, 146, 107120 (2023)
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107120>

市原 太郎

“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”
千葉大学博士学位論文，2023年3月
<https://doi.org/10.20776/900121795>

MOVE THE WORLD FORWARD

mitsubishi
heavy
industries
group