

JAERI - M
85-070

HENDEL冷却水系の水処理(第1報)

1985年6月

近藤 康雄・井岡 郁夫・根小屋真一
星 良雄・下村 寛昭

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷㈱

HENDEL冷却水系の水処理 (第1報)

日本原子力研究所東海研究所高温工学部
近藤 康雄・井岡 郁夫・根小屋真一
星 良夫・下村 寛昭

(1985年5月16日受理)

本報告書は、HENDEL冷却水系の水処理方法について述べたものである。HENDEL M₂ ループに設置されている、加熱器H₃₁、H₃₂及び冷却器C₃₁の圧力容器胴板の腐食状況に基づいて、水処理方法の検討を行った。

これらの圧力容器の腐食速度は、最大0.053 mm/年であり、加熱器H₃₁及びH₃₂の圧力容器胴板には、開口径が0.5 mm～5 mm、最大深さ1.3 mmの孔食が発見された。また、加熱器H₃₂の突き合わせ溶接部に最大深さ1.7 mmの線状腐食が発生していた。

これらの腐食の発生は、HENDEL冷却水系の運転サイクルが不規則であることに大きな原因があると考えられる。また、HENDEL冷却水の水質に対しては、使用していた水処理薬剤の効果が十分に発揮されないことが分かった。そこで、水処理薬剤として、Zn²⁺を添加したポリリン酸塩系の防食剤と分散剤を併用することによって、防食効果の向上を実現した。

Water Treatment in HENDEL Cooling Water System (Part. 1)

Yasuo KONDO, Ikuo IOKA, Shinichi NEKOYA,
Yoshio HOSHI and Hiroaki SHIMOMURA

Department of High Temperature Engineering
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 16, 1985)

This report describes a water treatment method for the HENDEL cooling water system. With the data of the corrosion occurred in the pressure vessels of heaters H₃₁, H₃₂ and a cooler C₃₁ for the HENDEL M₂-loop, water treatment methods were reviewed.

The corrosion rate in these pressure vessels was max. 0.053 mm/year and the pittings found in the heaters H₃₁ and H₃₂ were 0.5 mm - 5 mm in diameter and max. 1.3 mm in depth. Moreover, grooving corrosion, which was max. 1.7 mm in depth, was observed at the abutted seam of the heater H₃₂.

The main cause of these corrosions may be attributed to irregular operation cycles of the HENDEL cooling water system, and also to inadequacy of water quality for using corrosion inhibitors. By adding polyphosphate with Zn²⁺ and dispersing agent in corrosion inhibitor, much improvement in preventing corrosion was verified.

Keywords: Water Treatment, Corrosion, Pitting, Grooving Corrosion, Pressure Vessel Corrosion Inhibitor, HENDEL, VHTR, Cooling System

目 次

| | |
|---|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. HENDEL 冷却水系の概要 | 1 |
| 2.1 HENDEL 冷却水系における水収支 | 1 |
| 2.2 HENDEL 冷却水系の水処理 | 3 |
| 2.3 冷却水の水質及び水質管理状況 | 4 |
| 3. 加熱器及び冷却器の開放検査結果 | 4 |
| 3.1 加熱器及び冷却器の構造 | 4 |
| 3.2 検査項目及び検査方法 | 5 |
| 3.2.1 検査項目 | 5 |
| 3.2.2 検査方法 | 5 |
| 3.3 開放検査結果 | 7 |
| 3.3.1 腐食検査 | 7 |
| 3.3.2 磁粉探傷試験及び浸透探傷試験 | 8 |
| 3.3.3 金属組織検査及び硬度測定 | 9 |
| 3.3.4 スケール付着物の分析 | 10 |
| 3.3.5 板厚測定 | 10 |
| 4. 考 察 | 11 |
| 4.1 腐食量に及ぼす水処理の影響 | 11 |
| 4.2 加熱器 H ₃₂ の突き合わせ溶接部に発生した腐食発生原因の推定 | 13 |
| 5. 結論と対策 | 15 |
| 謝 辞 | 16 |
| 参考文献 | 17 |

CONTENTS

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Outline of HENDEL Cooling Water System | 1 |
| 2.1 Water Balance in HENDEL Cooling Water System | 1 |
| 2.2 Water Treatment in HENDEL Cooling Water System | 3 |
| 2.3 Water Quality and Water Quality Management | 4 |
| 3. Inspection of Heaters H ₃₁ , H ₃₂ and a Cooler C ₃₁ | 4 |
| 3.1 Constructions of Heaters H ₃₁ , H ₃₂ and a Cooler C ₃₁ | 4 |
| 3.2 Inspection Items and Inspection Methods | 5 |
| 3.2.1 Inspection Items | 5 |
| 3.2.2 Inspection Methods | 5 |
| 3.3 Inspection Results | 7 |
| 3.3.1 Corrosion Inspection | 7 |
| 3.3.2 Magnetic Particle Testing and Liquid Penetrant Testing | 8 |
| 3.3.3 Metallography and Hardness Test | 9 |
| 3.3.4 Chemical Analysis of Scale | 10 |
| 3.3.5 Thickness Measurement | 10 |
| 4. Discussion | 11 |
| 4.1 Effect of Water Treatment on Corrosion Rate | 11 |
| 4.2 Estimation of the Cause of Corrosion Occurred in the Welded Part of Heater H ₃₂ | 13 |
| 5. Summary and Conclusions | 15 |
| Acknowledgments | 16 |
| References | 17 |

1. はじめに

工業用水に占める冷却水の割合は、我が国では1979年度で淡水利用の約69%、海水利用の約93%に達しており¹⁾、冷却水の需給状況が工業用水全体の需給計画に大きな影響を与える。従って、冷却水を節減するために、一過式冷却水系の循環式冷却水系への設備変更や、開放循環式冷却水系の高濃縮運転化による強制ブロー水量の節減など種々の冷却水の高度利用が行われている。

このように冷却水の高度利用を実施した結果には、溶存塩類の濃縮などにより循環冷却水の水質が悪化し、冷却水系で発生する腐食、スケール、スライムなど水に起因する障害の発生が激しくなる。これらの障害の発生を防止するために各種の冷却水処理方法が開発されているが、中でも薬剤による冷却水処理が最も一般的に行なわれている方法である。

薬剤による冷却水処理の日常的管理法として水質の分析を行っているが、冷却水の水流条件や伝熱面の温度及び熱負荷の条件によっては、水質分析値が防食剤の使用基準に適合していても必ずしも十分な防食効果が期待できない場合がある。このため、定修・定検時には実装置の熱交換器を点検し、必要に応じて処理法を修正して次の運転に入るようにしている。

本報では、大型構造機器実証試験装置（HENDEL：Helium Engineering Demonstration Loop）に設置されている加熱器2基と冷却器1基の圧力容器について実施した開放検査の結果を基に、HENDEL冷却水系の水処理方法について検討を行った結果を報告する。

2. HENDEL冷却水系の概要

現在稼働中の多くのプロセスに利用されている冷却水系は、冷却水の再冷却の方法の違いなどによってTable 1のように形式が分類されている。

HENDELの冷却水系はTable 1の分類に従えば、直接冷却水系の開放循環式冷却水系に相当し、そのフローシートをFig.1に示す。開放循環式冷却水系では、熱交換により温度が上昇した水を冷却塔で蒸発させ、蒸発潜熱の放出によって再冷却して循環使用する。従って、冷却塔での冷却水の蒸発に伴い、濃縮による塩分濃度の増加と遊離炭酸の大気中への散逸でpHがアルカリ性となるため、熱交換器のスケーリング障害が発生しやすい。

2.1 HENDEL冷却水系における水収支

開放循環式冷却水系における水の収支をFig.2に示す。Fig.2に示した蒸発水、飛散水、ブロー水及び補給水の量は計算により求められる。冷却水系での水収支に関係した一般的な用語と略号及びHENDELの冷却水系における各値を示す。以下の計算にはこの略号を使用する。

1. はじめに

工業用水に占める冷却水の割合は、我が国では1979年度で淡水利用の約69%、海水利用の約93%に達しており¹⁾、冷却水の需給状況が工業用水全体の需給計画に大きな影響を与える。従って、冷却水を節減するために、一過式冷却水系の循環式冷却水系への設備変更や、開放循環式冷却水系の高濃縮運転化による強制ブロー水量の節減など種々の冷却水の高度利用が行われている。

このように冷却水の高度利用を実施した結果には、溶存塩類の濃縮などにより循環冷却水の水質が悪化し、冷却水系で発生する腐食、スケール、スライムなど水に起因する障害の発生が激しくなる。これらの障害の発生を防止するために各種の冷却水処理方法が開発されているが、中でも薬剤による冷却水処理が最も一般的に行なわれている方法である。

薬剤による冷却水処理の日常的管理法として水質の分析を行っているが、冷却水の水流条件や伝熱面の温度及び熱負荷の条件によっては、水質分析値が防食剤の使用基準に適合していても必ずしも十分な防食効果が期待できない場合がある。このため、定修・定検時には実装置の熱交換器を点検し、必要に応じて処理法を修正して次の運転に入るようにしている。

本報では、大型構造機器実証試験装置（HENDEL：Helium Engineering Demonstration Loop）に設置されている加熱器2基と冷却器1基の圧力容器について実施した開放検査の結果を基に、HENDEL冷却水系の水処理方法について検討を行った結果を報告する。

2. HENDEL冷却水系の概要

現在稼働中の多くのプロセスに利用されている冷却水系は、冷却水の再冷却の方法の違いなどによってTable 1のように形式が分類されている。

HENDELの冷却水系はTable 1の分類に従えば、直接冷却水系の開放循環式冷却水系に相当し、そのフローシートをFig.1に示す。開放循環式冷却水系では、熱交換により温度が上昇した水を冷却塔で蒸発させ、蒸発潜熱の放出によって再冷却して循環使用する。従って、冷却塔での冷却水の蒸発に伴い、濃縮による塩分濃度の増加と遊離炭酸の大気中への散逸でpHがアルカリ性となるため、熱交換器のスケーリング障害が発生しやすい。

2.1 HENDEL冷却水系における水収支

開放循環式冷却水系における水の収支をFig.2に示す。Fig.2に示した蒸発水、飛散水、ブロー水及び補給水の量は計算により求められる。冷却水系での水収支に関係した一般的な用語と略号及びHENDELの冷却水系における各値を示す。以下の計算にはこの略号を使用する。

| 略号 | 名称 | 単位 | HENDEL 冷却水系での値 |
|----------------|--------|-------------------|-----------------------|
| R | 循環水量 | m ³ /h | 950 |
| H | 保有水量 | m ³ | 630 |
| E | 蒸発損失量 | m ³ /h | 4.42 (夏期), 2.2 (冬期) |
| W | 飛散損失量 | m ³ /h | 1.0 |
| B | 強制ブロー量 | m ³ /h | 16, (8) |
| M | 補給水量 | m ³ /h | 21.42 (夏期), 19.2 (冬期) |
| △T | 冷却塔温度差 | ℃ | 2.7 (実測値) |
| N | 濃縮倍数 | 倍 | 1.2 (実測値) |
| T _R | 滞留時間 | h | 37, (70) |
| T _E | 半減時間 | h | 26, (50) |

(a) 蒸発損失量

プロセスより冷却水が受けとる全熱量と、冷却塔で蒸発によって奪われる全熱量が等しいものとし、かつ空気との熱交換を無視すると、次式が成立する。

$$R \times 10^3 \times \Delta T \times C = E \times 10^3 \times H_L \quad (1)$$

C : 水の定圧比熱 (Kcal/kg・℃)

H_L : 水の蒸発潜熱 (Kcal/kg)

従って、27℃の温度差を持つHENDEL 冷却水系における蒸発損失量Eは4.42 m³/hとなる。

但し、気温の高い夏期では△Tから計算した蒸発損失量と実際の蒸発損失量は一致するが、冬期には冷気によって冷却水が冷却されるため実際の蒸発損失量は計算で求めた蒸発損失量の約半分となる²⁾。

(b) 飛散水量

冷却塔から水滴として飛散することにより失なわれる水量は冷却塔の設計により異なるが、HENDEL 冷却塔における飛散水量は1.0 m³/hである。

(c) 補給水量

冷却水系は、系内の全保有水量を一定に保った状態で運転される。従って、補給水量は蒸発、飛散、ブローにより失う、単位時間当たりの全水量に相当する。

$$M = E + B + W \quad (2)$$

(d) 強制ブロー量、濃縮倍数

濃縮倍数は、循環水中での塩類濃度が補給水に比較して何倍になっているかを示す指標で³⁾式で定義される。

$$N = \frac{C_R}{C_M} \quad (3)$$

C_R : 循環水中の塩類濃度

C_M : 補給水中の塩類濃度

系が定常状態で運転されている場合には、補給水と共に系内に流入してくる溶存塩類の量と、ブロー水及び飛散水に含まれて系外へ排出される溶存塩類の量は等しくなるので、(4)式が成立する。

$$C_M \times M = C_R \times (B + W) \quad (4)$$

(3)式及び(4)式より(5)式が得られる。

$$N = \frac{C_R}{C_M} = \frac{M}{B + W} \quad (5)$$

また、(2)式を(5)式に代入すると、(6)式が得られる。

$$N = \frac{E + B + W}{B + W} \quad (6)$$

なお、冷却水系の濃縮開始後、一定時間を経過したときの濃縮倍数 (N_t) は(7)式より算出できる。

$$N_t = \frac{M - \{M - (B + W) N_0\} e^{-t/T_R}}{B + W} \quad (7)$$

N_0 : 運転開始時の循環水の濃縮倍数 (通常は 1)

t : 運転開始後の経過時間 (h)

これらの式で、蒸発損失量と飛散損失量は冷却水系の運転条件が一定ならば系固有の値であるため、強制ブロー量を調整することによって冷却水系の濃縮管理を行うことができる。

(e) 滞留時間

冷却水系の水の入れ替わりの度合を示す指標として滞留時間がある。計算式を(8)式に示す。

$$T_R = \frac{H}{B + W} \quad (8)$$

この T_R は、冷却水系において水が入れ替わるのに要する算術平均的な時間を意味しており、HENDEL 冷却水系においては約 37 時間 (強制ブロー水量が $8 \text{ m}^3/\text{h}$ の場合には約 70 時間) である。また、完全混合系において、薬剤の添加を中止した後、一定時間 (t) を経過したときの循環水中の薬剤濃度 (x) は(9)式より算出できる。

$$X = x_0 \cdot e^{-t/T_R} \quad (9)$$

x_0 : 薬剤を添加したときの薬剤濃度 (ppm)

初期の薬剤濃度が $1/2$ になる時間 (半減時間) を(9)式を用いて計算すると(10)式のように、

$$T_H \doteq 0.7 \times T_R \quad (10)$$

HENDEL の冷却水系では約 26 時間 (ブロー水量が $8 \text{ m}^3/\text{h}$ の場合には約 50 時間) となる。

2.2 HENDEL 冷却水系の水処理

HENDEL による試験運転は 1 年間に 4 サイクル行われ、1 サイクルの期間は 3 ~ 4 週間であ

る。冷却水系はHENDELによる試験運転中では冷却水を循環させており、試験運転を行っていない期間は冷却水は循環させずに満水保缶の体制をとっている。従って、冷却水系の運転状態によって水処理方法を、基礎処理、通常処理、満水保缶処理の3種類に分けて実施している。

(a) 基礎処理

本体装置の運転(起動)に先立ち、熱交換器や配管等の金属面に防食皮膜を早期に形成させるために実施する処理であり、HENDEL冷却水系においてはポリリン酸塩及び無機亜鉛塩を主成分とした防食剤を用いて基礎処理を実施している。

(b) 通常処理

冷却水の濃縮がある程度上がり、水がスケール性になったときに防食性能を発揮させるために行う処理であり、HENDEL冷却水系においてホスホン酸塩系の非金属低リン酸塩系の薬剤を使用している。

(c) 満水保缶処理

本体装置の運転処理後、基礎処理剤を投入し十分に防食皮膜を形成させ、冷却水が停止中に熱交換器や配管等を腐食するのを防止する。

基礎処理剤及び通常処理剤の薬剤成分の分析結果をTable 2に示す。

2.3 冷却水の水質及び水質管理状況

HENDEL冷却水系は、久慈川の水をろ過したものを原水としている。原水及び昭和56年7月のHENDEL試験運転開始後の冷却水(循環水)の水質管理状況をTable 3及びTable 4に示す。

3. 加熱器及び冷却器の開放検査結果

3.1 加熱器及び冷却器の構造

HENDELを構成する主要機器のうち、 M_2 ループに設置されている第2加熱器2基(加熱器 H_{31} 及び加熱器 H_{32})と第2冷却器(冷却器 C_{31})の高圧ガス取締法に基づく開放検査を昭和58年10月に実施した。開放検査を実施した加熱器及び冷却器の構造は次に示すとおりである。

(1) 加熱器 H_{31}

加熱器 H_{31} は、ヘリウムの昇温を目的として、アダプターループの加熱器 H_{32} の上流側に設置された加熱器で、ヘリウムガスは容器下部より流入し、容器内部に組み込まれたヒータエレメントにより最高720℃まで加熱され、容器上部より加熱器 H_{32} へ送られる。定格伝熱量は4.7 MWである。

圧力容器の設計温度は350℃であり、内部断熱及び外部冷却方式を採用している。

(2) 加熱器 H_{32}

加熱器 H_{32} は、ヘリウムガスの昇温を目的として、アダプターループの加熱器 H_{31} の下流側

る。冷却水系はHENDELによる試験運転中では冷却水を循環させており、試験運転を行っていない期間は冷却水は循環させずに満水保缶の体制をとっている。従って、冷却水系の運転状態によって水処理方法を、基礎処理、通常処理、満水保缶処理の3種類に分けて実施している。

(a) 基礎処理

本体装置の運転（起動）に先立ち、熱交換器や配管等の金属面に防食皮膜を早期に形成させるために実施する処理であり、HENDEL冷却水系においてはポリリン酸塩及び無機亜鉛塩を主成分とした防食剤を用いて基礎処理を実施している。

(b) 通常処理

冷却水の濃縮がある程度上がり、水がスケール性になったときに防食性能を発揮させるために行う処理であり、HENDEL冷却水系においてホスホン酸塩系の非金属低リン酸塩系の薬剤を使用している。

(c) 満水保缶処理

本体装置の運転処理後、基礎処理剤を投入し十分に防食皮膜を形成させ、冷却水が停止中に熱交換器や配管等を腐食するのを防止する。

基礎処理剤及び通常処理剤の薬剤成分の分析結果をTable 2に示す。

2.3 冷却水の水質及び水質管理状況

HENDEL冷却水系は、久慈川の水をろ過したものを原水としている。原水及び昭和56年7月のHENDEL試験運転開始後の冷却水（循環水）の水質管理状況をTable 3及びTable 4に示す。

3. 加熱器及び冷却器の開放検査結果

3.1 加熱器及び冷却器の構造

HENDELを構成する主要機器のうち、 M_2 ループに設置されている第2加熱器2基（加熱器 H_{31} 及び加熱器 H_{32} ）と第2冷却器（冷却器 C_{31} ）の高圧ガス取締法に基づく開放検査を昭和58年10月に実施した。開放検査を実施した加熱器及び冷却器の構造は次に示すとおりである。

(1) 加熱器 H_{31}

加熱器 H_{31} は、ヘリウムの昇温を目的として、アダプターループの加熱器 H_{32} の上流側に設置された加熱器で、ヘリウムガスは容器下部より流入し、容器内部に組み込まれたヒータエレメントにより最高720℃まで加熱され、容器上部より加熱器 H_{32} へ送られる。定格伝熱量は4.7 MWである。

圧力容器の設計温度は350℃であり、内部断熱及び外部冷却方式を採用している。

(2) 加熱器 H_{32}

加熱器 H_{32} は、ヘリウムガスの昇温を目的として、アダプターループの加熱器 H_{31} の下流側

に設置された加熱器である。ヘリウムガスは容器下部より流入し、容器内部に組み込まれたヒータエレメントにより最高1000℃まで加熱され、容器上部より試験部へと送られる。定格伝熱量は4.36 MWである。

圧力容器の設計温度は300℃であり、内部断熱及び水冷ジャケットによる外部冷却方式を採用している。

Fig.3 に加熱器H₃₂の構造図を示す。なお、加熱器H₃₁の構造も加熱器H₃₂とほぼ同じ構造である。

(3) 冷却器C₃₁

冷却器C₃₁は、アダプターループに設置され、加熱器H₃₁、H₃₂において加熱昇温されたヘリウムガスを冷却器C₃₂と共に除熱することを目的とした冷却器である。入口ヘリウムガス温度は最高1000℃と高温であるため、冷却には圧力37 kg/cm²・Gの加圧冷却水を用いて冷却水の沸騰を防止している。

冷却器C₃₁は、直管を使用したシエルアンドチューブ・ステップアップパツフル形熱交換器である。伝熱管外に高温ヘリウムガスを、管内に加圧冷却水を流し、定格伝熱量は6.7 MWである。圧力容器は、内部断熱及び水冷ジャケットによる外部冷却方式を採用している。

Fig.4 に冷却器C₃₁の構造図を示す。

今回開放検査を行ったのは、これらの加熱器及び冷却器の圧力容器であり、これらの圧力容器の仕様をTable5に示す。

3.2 検査項目及び検査方法

3.2.1 検査項目

開放検査に際して実施した非破壊検査の項目は以下に示すとおりである。また、検査範囲をTable6に示す。

- 腐食検査（目視観察）
- 磁粉探傷試験
- 浸透探傷試験（一部、超音波探傷試験）
- 金属組織検査
- 硬度測定
- 板厚測定
- 冷却水水質分析
- 水処理薬剤分析
- スケール付着物の分析

3.2.2 検査方法

(1) 腐食検査

外観検査：目視観察（写真撮影を含む）

孔食深さの測定：腐食の最も著しいと思われる個所をデプスゲージにより測定

線状腐食*の深さ測定：線状に腐食した部分をグラインダーで削り取り、面を仕上げる前と仕上げた後の板厚測定結果の差を線状腐食の深さとした。

(2) 磁粉探傷試験

磁化方法：湿式蛍光極間法

磁化装置：交流極間式装置

起磁力：AC 2600 AT

検査液：磁粉 湿式蛍光磁粉
分散媒 水+防食剤
磁粉濃度 0.5 ~ 2.0 g/l

準用規格：JISG 0565

(3) 液体浸透探傷試験

探傷方法：溶剤除去性染色探傷法

探傷液：浸透液 IKS - PAU

洗浄液 IKS - RAU

現像液 IKS - DAU

観察：検査表面上で350 L_x以上の可視光線の下で直接肉眼による

現像：速乾式

準用規格：JIS Z 2343

(4) 超音波探傷試験

探傷方法：超音波パルス反射法（Aスコープ）

探傷装置：JIS Z 2344を満足する装置

探触子：公称屈折角45°, 60°, 70°

接触媒質：グリセリン

標準試験片：JIS Z 2347 STB-A1

JIS Z 2348 STB-A2

JIS Z 2349 STB-A3

準用規格 JIS Z 3060

(5) 金属組織検査

○ マクロ組織検査

腐食液：3~10%ナイトル

観察：目視観察（写真撮影を含む）

○ ミクロ組織検査

検査方法：S. U. M. P. 法

（Suzuki's Universal Micro Print Method）

腐食液：3~10%ナイトル

観察：金属工学顕微鏡（×6.5, ×100）

* 後述するように、加熱器H₃₂の突き合わせ溶接部の一部に溶接線に沿って腐食が線状に発生しているのが認められた。本報告書では、この線状の腐食を線状腐食と呼ぶ。

(6) 硬度測定

測定方法：インパクトボディーの反発係数の測定

測定装置：エコーチップ

表示方法：L 値

(7) 板厚測定

測定方法：超音波パルス反射 + デジタル計数表示

使用計器：東京計器（株） UTM・100 型

探 触 子：5 Z 10 NDT-1

接触媒質：グリセリン

対比試験片：45 mm RB

(8) 冷却水水質分析

分析対象：補給水及び循環水

分析方法：化学分析

準用規格：J I S B 8223

(9) 水処理薬剤分析

分析対象：冷却水水処理薬剤

分析方法：化学分析

(10) スケール付着物等の分析

分析対象：スケール付着物

分析方法：化学分析

3.3 開放検査結果

3.3.1 腐食検査

(1) 外観検査

加熱器 H₃₁, H₃₂ 及び冷却器 C₃₁ の水冷ジャケットを圧力容器胴板の溶接線に沿って溶断し、圧力容器胴板の腐食状況を目視観察した。

すべての圧力容器胴板は、photo 1 に示すように均一腐食の状態であり、加熱器 H₃₂ には錆こぶが付着していた。また、グラインダー等で表面に付着した錆こぶ及びさび層を落とした後、圧力容器胴板の腐食状況を観察したところ、錆こぶ下では直径 1 mm ~ 5 mm の孔食 (pitting) が発生していた。

各圧力容器の腐食の程度の差は次のとおりである。

加熱器 H₃₁ : 錆こぶが圧力容器胴板の全面に付着し、錆こぶ下では比較的開口径の大きい孔食が見られた。

加熱器 H₃₂ : 比較的大きな錆こぶが付着し、圧力容器胴板全面に孔食が発生していた。また、突き合わせ溶接部には、溶着金属と母材の境界に溶接線に沿って線状腐食が認められた。

冷却器 C₃₁ : 圧力容器胴板は全面腐食を呈しており、錆こぶは比較的小さく、錆こぶの下部では寸法を測定可能な孔食は認められなかった。

(2) 孔食深さの測定

各圧力容器に発生した孔食の程度をTable 7 に示す。孔食の程度は、加熱器H₃₂が最も激しく、冷却器C₃₁では観察されたものはほとんどが点食（孔食のうち特に小さい場合を点食と呼ぶ³⁾）であった。また、これらの孔食の程度をChampionの腐食損傷表示によって分類すると、⁴⁾各圧力器胴板の孔食の程度は次のように表せる。

加熱器H₃₁ : 中程度
 加熱器H₃₂ : 中程度
 冷却器C₃₁ : 微小

(3) 加熱器H₃₂の突き合わせ溶接部に発生した腐食

後述する磁粉探傷試験を実施した結果、加熱器H₃₂の突き合わせ溶接部に線状指示が検出された。線状指示部のマクロ組織をphoto 1に、また線状指示（線状腐食）の発生分布をFig. 5に示す。Fig. 5はFig. 3に示した加熱器H₃₂の圧力容器胴板の展開図を示している。冷却水は図の下部より流入し上部から流出する構造となっており、線状腐食は冷却水入口側に近い部分のほうが冷却水出口側よりも発生頻度が大きいことが分かる。

一方、線状腐食の深さを測定した結果、Fig. 6に示すような分布が得られた。線状腐食の深さは1mm前後に集中しており、腐食の成長速度はほぼ一様である。また、線状腐食の最大深さは1.7mmであった。

3.3.2 磁粉探傷試験及び浸透探傷試験

加熱器H₃₁及び冷却器C₃₁の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部及び加熱器H₃₂の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部と隅肉溶接部について磁粉探傷試験（一部超音波探傷試験で代行）を行った。結果は次に示すとおりであり、加熱器H₃₁、冷却器C₃₁には指示模様は認められなかった。

| 検査部位 | | 検査項目 | 磁粉探傷試験 | 浸透探傷試験 |
|---------------------|-------|-------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | | | | |
| 加熱器 H ₃₁ | | 突き合わせ溶接部 | 線状指示なし | 線状指示なし |
| 加熱器 H ₃₂ | | 突き合わせ溶接部 | 溶着金属と母材の境界に線状指示が検出され、最大深さ 1.7 mm で除去 | 実施せず |
| | 隅肉溶接部 | N 1 ノズル (He ガス入口) | 線状指示が 2 箇所検出され、最大深さ 0.8 mm で除去 | 実施せず |
| | | N 2 ノズル (He ガス出口) | * 1 参照 | 実施せず |
| | | N 3 ノズル (水冷電極) | 実施せず | 線状指示が 6 か所検出され、最大深さ 2 mm で除去 (*3) |
| | | N 4 ノズル (中性電極) | 線状指示が数か所検出され、最大深さ 1 mm で除去 | 実施せず |
| | | N 5 ノズル (真空引き) | * 2 参照 | 実施せず |
| | | N 6 ノズル (点検孔) | 線状欠陥が数か所検出され、最大深さ 0.5 mm で除去 | 実施せず |
| 冷却器 C ₃₁ | | 突き合わせ溶接部 | 線状指示なし | 線状指示なし |

* 1. N 2 ノズル部の検査結果

Fig. 7 に示す、A 部、B 部、C 部において次のような線状指示があった。

A 部 (本体側止端部) : 部分的 (約 16 群) に線状指示が検出され、最大深さ 1 mm で除去。

B 部 (ノズル側止端部) : ノズル上半部に断線的な線状指示が検出され、最大深さ 1 mm で除去。

C 部 (ジャケット取付用リング溶接部) : 上部に 2 か所溶込み不良が確認されたが、強度上特に問題がないため現状にて保留。

* 2. N 5 ノズル部検査結果

N 2 ノズル同様、A 部に 5 か所、B 部にほぼ全周にわたって線状指示が検出され、最大深さ A 部 1 mm、B 部 1.5 mm で除去

* 3. 本検査は超音波探傷試験によって実施し、欠陥エコー高さの領域と欠陥指示長さによる欠陥の等級分類は、JIS Z 3060 に従い、M 検出レベルで 2 級を合格とした。

3.3.3 金属組織検査及び硬度測定

加熱器 H₃₂ の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食の原因を調査することを目的として、加熱

器H₃₂の磁粉探傷試験で検出された線状指示部のうち、17か所のマイクロ組織検査及び4か所の硬度測定を行った。マイクロ組織検査は、線状指示部周辺の溶着金属(Weld Metal)、熱影響部(Heat-Affected Zone, HAZ)、線状指示先端部、及び母材部(Base Metal)について行い、硬度測定はFig.8に示すように、突き合わせ溶接ビードの中心から溶接線に垂直に5mm間隔で母材部まで測定した。また、比較のために、加熱器H₃₁、冷却器C₃₁についても、同様に数か所の組織検査及び硬度測定を行った。

加熱器H₃₁、H₃₂及び冷却器C₃₁の健全部(磁粉探傷試験及び浸透探傷試験によって線状指示が検出されなかった部分)における溶着金属、熱影響部及び母材部のマイクロ組織をphoto2に示す。いずれの容器においても、溶着金属部ではデンドライト状の組織、熱影響部では微細なフェライト(白)とパーライトの組織、母材部(原質部)ではフェライト・パーライト組織を呈している。これらは、炭素鋼の溶接部に見られる典型的な組織であり⁵⁾、特に問題となる組織ではない。しかし、母材部(原質部)のフェライト・パーライト組織を加熱器H₃₂と他の容器とで比較すると、加熱器H₃₂の結晶粒が他の2基に較べてかなり粗大化している。

一方、3基の圧力容器の健全部の硬度測定結果をFig.9に示す。加熱器H₃₂では溶着金属部で430~450L値(Hv 160~180)、母材部で410~440L値(Hv 150~170)、HAZ部で460~470L値(Hv 190~200)であった。一方、加熱器H₃₁、冷却器C₃₁では、溶着金属部で470~480L値(Hv 200~210)、母材部で430~450L値(Hv 160~180)、HAZ部で約490L値(Hv 220)であった。母材部(原質部)の硬度は3基の圧力容器ではほぼ同じであるが、溶着金属部では加熱器H₃₂の硬度が他の2基の結果に比べて40~60L値(30~40Hv)低くなっている。

3.3.4 スケール付着物の分析

加熱器H₃₂及び冷却器C₃₁の胴板に付着したスケール等の分析結果をTable 8に示す。スケール付着物の約75%がFe₂O₃であり、両容器の付着物の主成分は腐食生成物である。

3.3.5 板厚測定

今回の開放検査において発見された孔食や加熱器H₃₂の溶接部に見られた線状腐食は、現状にて保留しておいても強度上特に問題はないものと考えられる。しかし、一般高圧ガス保安規則第12条第9号、第10号に基づいて各圧力容器の突き合わせ溶接部及び加熱器H₃₂の隅肉溶接部についてグラインダーにより腐食損傷部分を削り取り、圧力容器胴板の表面を仕上げた後、浸透探傷試験により有害欠陥の無いことを確認した。また、前述のとおり各圧力容器胴板は全面腐食の状態であったことから、圧力容器胴板の板厚が製品据え付け時よりも減少している。このため、安全確保のために各圧力容器の突き合わせ溶接部約30か所の板厚測定を行い、強度上必要最小限の板厚が残存しているか否かを調べた。

板厚測定結果をTable 9に示す。いずれの容器の測定値も強度上必要な最小肉厚をかなり上回っている。

4. 考 察

4.1 腐食量に及ぼす水処理の影響

開放検査を実施した3基の圧力容器の中で最も腐食の程度が大であった加熱器H₃₂の圧力容器胴板に付着した付着物量から、加熱器H₃₂の圧力容器胴板の平均腐食速度を次のように推定した。

加熱器H₃₂の圧力容器胴板上の0.1m²より採取した付着物を110℃で5時間加熱し、付着物中の水分を蒸発させた後、重量を測定し単位面積当たり(1cm²)の付着物重量を求めた結果、148.58mg/cm²であった。一方、Table 8に示したように、付着物中のFe₂O₃含有量が75.3%であるから、加熱器H₃₂の圧力容器胴板の付着物中の鉄分は

$$\begin{aligned} & 148.58 \times 0.753 \times \frac{2 \text{ Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ &= 148.58 \times 0.753 \times \frac{2 \times 56}{56 \times 2 + 16 \times 3} \\ &\doteq 78.83 \text{ mg/cm}^2 \end{aligned}$$

となる。従って、平均腐食度は

$$78.83 \times \frac{100}{365 \times 2} \doteq 11 \quad \text{mdd} = \frac{\text{mg/dm}^2}{\text{day}}^*$$

となる。ここで、装置の使用期間は2年間=730日とした。また、本計算においては、腐食により溶出した鉄はすべてFe₂O₃の酸化物として圧力容器胴板に付着したものと考えているため、実際にはFe²⁺、Fe³⁺として系外へ排出された分があるため、実際の平均腐食度は11mddよりもやや大きいものと考えられる。

更に、平均腐食度11mddは平均侵食速度(mm/年)に換算すると0.053mm/年となる。一般に、ホスホン酸系やポリリン酸塩系の水処理剤が十分な効果を発揮している場合には、炭素鋼の平均腐食度は5mdd以下であり⁶⁾、加熱器H₃₂の圧力容器胴板の腐食速度は一般の構造物の腐食速度の2倍以上であることになる。この原因については非常に多くの事柄が考えられるが、次の4項目が大きな原因であると考えられる。

(1) 通常処理に使用している薬剤の選定に誤りがあった。

前述したように、HENDEL冷却水系においては通常処理薬剤を使用している。ホスホン酸系を主成分とした防食剤は、高濃縮運転(前述の(3)式で定義される濃縮倍数が高い状態で冷却水系を運転する)用の薬剤であり、カルシウム硬度としておよそ150ppm以上の水質において

* 全面腐食の腐食速度は、重量減や肉厚減少で表示され、それらを表す単位としてmddやipyが慣用されている。mddは、単位面積100cm²=1dm²当り1日当りの重量減を表わしており、ipy(=inch/Year)は1年間当りの平均肉厚減を表わしている。

薬剤の特性が発揮される性質を有している⁷⁾。Table 3 に示したように、HENDEL 冷却水系に使用している原水(補給水)のカルシウム硬度は30 ppm 前後であり、使用薬剤の効果を十分発揮させるためには、濃縮度を5倍以上とした高濃縮運転を行う必要がある。しかし、実際の運転実績は前述のように濃縮率1.2倍の低濃縮運転であり、ホスホン酸系水処理薬品の防食効果が十分には期待できなかったことになる。

(2) 薬品の濃度管理が不十分な期間があった。

HENDEL 冷却水系において使用していた水処理薬剤の水質制限値をTable 10 に示す。水質制限値とは、水処理薬剤の防食効果が十分に発揮されるようにあらかじめ実験室的な規模の実験によって決められた水質であり、使用する薬剤によって固有の値である。

冷却水系で発生する障害は腐食障害、スケール障害、スライム障害の3つに大別できるが、これらの障害と水質条件との関係は次のとおりである。

(a) 腐食に関するもの

腐食は種々の原因によって金属表面に形成される局部電池の陽極側から金属イオンが水中に溶出する電気化学的腐食反応と考えられる⁸⁾。このため溶存塩類の多い電気伝導性の高い水は腐食性の激しい水と言える。

(b) スケールに関するもの

開放循環冷却水系でのスケール障害は、冷却塔での冷却水の蒸発に伴い濃縮による塩分濃度の増加と遊離炭酸の大気中への散逸でpHがアルカリ性となるため、熱交換器のスケール障害が発生する。

薬剤処理を施した冷却水系で析出するスケールはほとんどが炭酸カルシウムであり、炭酸カルシウムスケールの障害発生の可能性を推察する方法として、その水の炭酸カルシウム飽和度を求めるLangelier係数⁹⁾又はLyznarの安定度指数¹⁰⁾による水質判定法が有名である。これらの係数や指数はpHやM-アルカリ度の影響を受けやすく、特にpHが高くなると炭酸カルシウムが析出しやすくなる。

一方、いわゆるシリカスケールの析出にはカルシウムスケールの存在が大きく関与しているが¹¹⁾、スケール発生原因はまだ十分解明されていない。また、冷却水中でのシリカの溶存限界は150 ppmと言われている。

(c) スライムに関するもの

微生物そのものの存在を示す菌数や、栄養源となるCOD(Chemical Oxygen Demand)や窒素化合物、また鉄バクテリアに関しては全鉄濃度や濁度などで調べられる。

これらの障害の発生を防止し、良好な運転状態を保つために、HENDEL冷却水系ではTable 4に示すpH、電気伝導率、濁度の測定及び防食剤の濃度管理を目的として全磷酸の測定を日常的に行っている。これらの分析結果はTable 4に示すとおりであるが、Table 10に示した水質制限値と比較すると、電気伝導率がほぼ全期間にわたって制限値の下限値を下回っている。電気伝導率を上げるためには、ノンブロー運転を行って濃縮率を高くする必要があるが、HENDEL冷却水系の運転は前述したように濃縮率が1.2倍程度であり、結果的に電気伝導率が低い状態であった。

一方、昭和57年9月～昭和58年1月の水質分析結果では、通常処理薬剤の濃度が目標

100 ppm に対し 60 ppm 以下と低濃度の状態となっており、特に、57年10月12日の水質分析結果では無薬注の状態であることが発見された。

ポリリン酸塩系の防食剤で処理を行った冷却水中における炭素鋼の腐食速度は、無処理の水中での腐食速度の $1/5 \sim 1/30$ 程度であり¹²⁾、無薬注の状態での運転期間中に圧力容器胴板の腐食が促進されたと考えられる。また、基礎処理や通常処理を行う際に、薬剤を計算値に従って一定量投入しても、防食皮膜形成のために薬剤が消費され、冷却水中の実際の薬剤濃度が計算値に比較して20～30%低下することが経験的に知られている。HENDEL冷却水系の運転開始及び停止時には薬剤を規定量投入していたが、防食皮膜形成のために消費されたと考えられる薬剤に対する補給は行っておらず、全般的に薬剤濃度が規定値よりやや低目であった。このことも圧力容器胴板の腐食促進の一因であったものと考えられる。

(3) 運転・休止が繰り返されるために水質管理が徹底しにくい。

前述したように、HENDEL冷却水系はHENDELによる試験運転の実施に伴って冷却水の循環・停止が繰り返される。一般に、冷却水処理薬剤は冷却水が常に停止している状態又は常に循環している状態でその効果が十分発揮される。HENDEL冷却水系では、運転から休止へ、休止から運転へ移行する際の即時の対応が非常に徹底しにくく、各運転状態で有効に作用する防食剤を投入していても必ずしも効果が十分に得られない可能性がある。また、運転・停止を繰り返すような冷却水系における水処理について報告されたものは皆無とてよく、経験的にもこのような場合の水処理方法は知られていない。従って、HENDEL冷却水系において実施している水処理方法が適切か否かは判断し難いが、運転・停止が繰り返されることが圧力容器胴板の腐食促進に何らかの影響を与えたことは十分に考えられる。

(4) 水冷ジャケット部の冷却水が遅く、防食剤の効果がより発揮できなかった。

防食剤無添加の冷却水中の炭素鋼の腐食速度は、通常流速が速くなる程大きくなる。しかし、防食剤の添加によって良好な防食効果を期待するにはある程度の流速が必要であり、通常 $0.5 \text{ m/s} \sim 2 \text{ m/s}$ の流速のときに防食効果は最大となる¹³⁾。開放検査を行った3基の圧力容器の水冷ジャケット内の冷却水の流速は

| | |
|---------------------|-----------|
| 加熱器 H ₃₁ | 0.048 m/s |
| 加熱器 H ₃₂ | 0.033 m/s |
| 冷却器 C ₃₁ | 0.043 m/s |

であり、適切な流速条件よりもかなり小さな流速である。このように、冷却水の流速が非常に遅い場合の炭素鋼の腐食速度についての報告はほとんど見当たらないが、山崎の報告によると¹⁴⁾、流速 0.4 m/s の場合腐食率が 0.05 mdd であったものが、流速 0.065 m/s の場合では 3.7 mdd となっており、使用する防食剤の種類によっては冷却水の流速が遅くなると急激に防食効果が減少する可能性がある。

4.2 加熱器 H₃₂ の突き合わせ溶接部に発生した腐食発生原因の推定

加熱器 H₃₂ の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食付近の顕微鏡組織及び硬さ分布を photo 3 及び Fig. 10 に示す。photo 3 及び Fig. 10 は同一箇所表面、表面から 3 mm 及び 5 mm の深さで

の組織及び硬度を示している。表面からの深さに関係なく、組織及び硬度は photo 2 及び Fig. 9 に示した加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板の健全部に見られたものと明りような差はない。

溶着金属付近の母材は融点から室温までの、あらゆる範囲で複雑な熱サイクルを受ける。このため、ボンドに近接したある領域では顕微鏡組織に変化を生じるが、炭素鋼のアーク溶接部の顕微鏡組織は溶接中に加熱された温度によって次のように分類できる。

| 名 称 | 加熱された温度 (°C) | 摘 要 |
|----------|-----------------|---|
| 溶 着 金 属 | > 1,500 | 溶接凝固した部分で、デンドライト組織を呈している。 |
| ボ ン ド 部 | > 1,450 | 母材の一部が融解し、一部は固体のまま極めて粗粒でウィドマン組織が発達している。 |
| 粗 粒 部 | 1,450 ~ 1,250 | 過熱により粗粒化、ウィドマン組織も見られる。 |
| 混 粒 部 | 1,250 ~ 1,100 | 粗粒と微細粒の中間 |
| 微 細 部 | 1,100 ~ 900 | 細粒均質（焼ならし微細粒）（Ac ₃ 以上に加熱）じん性に富む。 |
| 粒状パーライト部 | 900 ~ 750 | パーライトが細粒状に分割した部分（Ac ₁ ~Ac ₃ 範囲に加熱）。 |
| ぜい化部 | 750 ~ 200 | 機械的性質がぜい化することがある。但し顕微鏡組織には変化がない。 |
| 原 質 部 | 200 ~ 室温 | 溶接熱影響を受けない母材の部分。 |

加熱器 H₃₂ の溶接部に見られた組織は、健全部、線状腐食付近とも、溶着金属部ではデンドライト組織、熱影響部では微細なフェライト・パーライト組織、母材部ではフェライト・パーライト組織を呈している。これらの組織は前述したように、炭素鋼の溶接部に見られる典型的な組織である。

鋼の溶接のままの熱影響部は Fig. 11 に示すように、硬さが不連続的に増大している¹⁵⁾。Photo 3 に見られる組織から、加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板の各部の加熱された温度は、溶着金属が 1500°C 以上、熱影響部 900 ~ 1100°C、母材部（原質部）で室温 ~ 200°C 程度と推定される。これらの加熱温度から、Fig. 11 を用いて硬度を推定すると、溶着金属部 230 Hv、熱影響部 300 Hv、母材部（原質部）190 Hv となる。これらの値と Fig. 9 及び Fig. 10 に示した硬度値を比較すると、熱影響部の硬度を除いてはほぼ一致している。加熱器 H₃₁、H₃₂ 及び冷却器 C₃₁ の圧力容器胴板は、溶接後 JIS 規格に従って適当な熱処理を施しており、このために、熱影響部での硬さの不連続が大幅に減少したと考えられる。また、Photo 2 及び Fig. 9 で見られた、加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板の組織及び硬度が、他の 2 基と比べてやや異なっていたのは、Table 5 に示したように圧力容器胴板の材質、溶接棒及びフラックスが異なることと、加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板に使用した鋼材熱処理（他の 2 基の鋼材は、鋼材熱処理として 890°C 約 110 分間の焼準及び 660°C、約 150 分間の焼き戻しが行われている。）が行われていないことに起因すると考えられる。

Photo 4 に加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食の顕微鏡写真（6.5 倍）を示す。線状腐食は溶着金属と母材の境界に発生した孔食群が成長過程で線状に連がっ

て形成されたものと考えられる。また、Fig.6 に示した線状腐食の深さの頻度分布を正規確率紙にプロットするとFig.12 に示すように1本の直線上に乗ることが分かる。柴田の分類によると¹⁶⁾、正規分布に適合する腐食現象には孔食やすき間腐食の(最大)深さの分布がある。

これらの事実から、加熱器 H_{32} の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食は、孔食又はすき間腐食に類する腐食であるものと考えられるが、このような腐食形態と類似の現象に電縫鋼管に発生する溝状腐食がある。電縫鋼管等に発生する溝状腐食発生の基本的原因は、電縫管製造時に電縫部が局部的に加熱されるために、上述した溶接熱影響部の場合と同様に、加熱を受けた部分と受けなかった部分との間に金属組織上の差を生じることにある¹⁸⁾。このため、電縫部と母材部の自然電極電位に差が生じ、両者の間でマクロセルを形成し電縫部が選択腐食されることになる¹⁸⁾。

溝状腐食はその発生形態によって二つのタイプに大別でき、Fig.13 にこれらの模式図を示す¹⁷⁾。

Type I は電縫部に沿ってはほぼ均一に連続して侵食が生じるもので、母材部も比較的均一に腐食しかなり減肉が激しい場合が多く、海水や冷水塔を経由して再循環される工業用水の配管でよく見られる。

Type II は管内面にさびこぶを生じ、その下で孔食が生成する場合に、さびこぶが電縫部を含む領域内に生じると母材と共に電縫部が侵食されるが、電縫部の方が母材に比べて溶解速度が大きいため(自然電極電位が電縫部の方が卑)、電縫部が特に深く侵食される。この場合溝状腐食は不連続となり、電縫部から離れた母材部にも孔食が生じる。工業用水配管にこの例が多い。

加熱器 H_{32} の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食は、上記の腐食形態のうちType II に近い腐食形態を示している。この種の腐食形態は比較的電気伝導度の低い一般的な意味で良質といわれる水中で発生し、さびこぶを生じやすいか否かが溝状腐食を生じるかどうかを左右する。また、溝状腐食の発生には環境因子が大きく関与しており、環境条件が備えば通常の電縫鋼管はすべて溝状腐食に対する感受性を持っていると考えられる。現在のところ、電縫鋼管の溝状腐食発生に対する影響因子についてはほとんど解明されておらず、発生原因については未解な部分が多い。従って、加熱器 H_{32} の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食についても、その生成原因は明確ではないが、Photo2の顕微鏡組織から分かるように、加熱器 H_{32} の圧力容器胴板の母材部(原質部)の組織は他の2基に比べて結晶粒がかなり大きく、このことが原因で溶接部と母材部の自然電極電位差が大きくなり溶接部が選択腐食されたものと考えられる。

5. 結論と対策

HENDEL を構成する主要機器のうち、 M_2 ループに設置されている第2加熱器2基(加熱器 H_{31} 及び加熱器 H_{32})と第2冷却器1基(冷却器 C_{31})の高圧ガス取締法に基づく開放検査の結果を基に、HENDEL冷却水系の水処理方法について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 圧力容器胴板の冷却水による腐食速度は、同様な環境下での炭素鋼の腐食速度の2倍以上の値であった。これは、運転・停止が不規則に繰り返されるHENDEL冷却水系の運転状態

て形成されたものと考えられる。また、Fig.6 に示した線状腐食の深さの頻度分布を正規確率紙にプロットするとFig.12 に示すように1本の直線上に乗ることが分かる。柴田の分類によると¹⁶⁾、正規分布に適合する腐食現象には孔食やすき間腐食の(最大)深さの分布がある。

これらの事実から、加熱器H₃₂の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食は、孔食又はすき間腐食に類する腐食であるものと考えられるが、このような腐食形態と類似の現象に電縫鋼管に発生する溝状腐食がある。電縫鋼管等に発生する溝状腐食発生の基本的原因は、電縫管製造時に電縫部が局部的に加熱されるために、上述した溶接熱影響部の場合と同様に、加熱を受けた部分と受けなかった部分との間に金属組織上の差を生じることにある¹⁸⁾。このため、電縫部と母材部の自然電極電位に差が生じ、両者の間でマクロセルを形成し電縫部が選択腐食されることになる¹⁸⁾。

溝状腐食はその発生形態によって二つのタイプに大別でき、Fig.13 にこれらの模式図を示す¹⁷⁾。

Type I は電縫部に沿ってはほぼ均一に連続して侵食が生じるもので、母材部も比較的均一に腐食しかなり減肉が激しい場合が多く、海水や冷水塔を経由して再循環される工業用水の配管でよく見られる。

Type II は管内面にさびこぶを生じ、その下で孔食が生成する場合に、さびこぶが電縫部を含む領域内に生じると母材と共に電縫部が侵食されるが、電縫部の方が母材に比べて溶解速度が大きいため(自然電極電位が電縫部の方が卑)、電縫部が特に深く侵食される。この場合溝状腐食は不連続となり、電縫部から離れた母材部にも孔食が生じる。工業用水配管にこの例が多い。

加熱器H₃₂の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食は、上記の腐食形態のうちType II に近い腐食形態を示している。この種の腐食形態は比較的電気伝導度の低い一般的な意味で良質といわれる水中で発生し、さびこぶを生じやすいか否かが溝状腐食を生じるかどうかを左右する。また、溝状腐食の発生には環境因子が大きく関与しており、環境条件が備えば通常の電縫鋼管はすべて溝状腐食に対する感受性を持っていると考えられる。現在のところ、電縫鋼管の溝状腐食発生に対する影響因子についてはほとんど解明されておらず、発生原因については未解な部分が多い。従って、加熱器H₃₂の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食についても、その生成原因は明確ではないが、Photo2の顕微鏡組織から分かるように、加熱器H₃₂の圧力容器胴板の母材部(原質部)の組織は他の2基に比べて結晶粒がかなり大きく、このことが原因で溶接部と母材部の自然電極電位差が大きくなり溶接部が選択腐食されたものと考えられる。

5. 結論と対策

HENDEL を構成する主要機器のうち、M₂ ループに設置されている第2加熱器2基(加熱器H₃₁及び加熱器H₃₂)と第2冷却器1基(冷却器C₃₁)の高圧ガス取締法に基づく開放検査の結果を基に、HENDEL冷却水系の水処理方法について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 圧力容器胴板の冷却水による腐食速度は、同様な環境下での炭素鋼の腐食速度の2倍以上の値であった。これは、運転・停止が不規則に繰り返されるHENDEL冷却水系の運転状態

に起因するところが多いため、薬剤の選定や薬剤濃度の管理が困難である。

- (2) HENDEL 冷却水系では、強制ブロー水量を 0 としても冷却水濃縮倍数は 5～6 倍にしかならず、高濃縮運転を行うことは現実的に無理である。また、冷却水の流速が 3～5 cm/s と非常に遅く、防食剤の効果が十分には発揮できない環境下にある。
- (3) 加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食は、溶着金属と母材の境界に発生した孔食群が成長過程で線状に連なって形成されたものであり、この発生形態は電縫鋼管に発生する溝状腐食と酷似している。
- (4) 線状腐食の発生原因を明らかにすることはできなかったが、さびこぶを生じやすいか否かが線状腐食の発生を左右するものと考えられるので、冷却水の水質管理を徹底する必要がある。

以上の検討結果より、HENDEL 冷却水系の水処理として次のような対策を行った。

(1) 防食剤の改善

濃縮倍数が 2～3 倍の低濃縮運転で、かつ流速が 3～5 cm/s と速い環境下でも比較的安定した防食効果を発揮するリン酸・亜鉛系の防食剤とスケール防止・分散剤を併用する。

(2) 水質管理の強化

冷却水中の薬剤濃度を一定に維持し、冷却水の一定濃縮コントロールを行うために、週一回の割合で pH、濁度電気電導度、全リン酸の測定を行い、冷却水水質の一定維持を実現する。

(3) 防食効果のモニタリングの実施

冷却水系における防食剤の効果をモニタリングするために、HENDEL 冷却水系の 25 か所にテストピースを取り付け、定期的にテストピースの腐食状況を観察し防食剤の防食効果を確認する。

(4) 化学洗浄の実施

圧力容器胴板に付着した腐食生成物をそのまま放置しておく、防食剤の防食効果の低下及び新たな腐食の原因となるため、化学洗浄を行い腐食生成物が除去されたことを確認した。

(5) 線状腐食の除去

加熱器 H₃₂ の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発見された線状腐食は、現状にて保留しておいても強度上特に問題はないが、一般高圧ガス保安規則第 12 条第 9 号、第 10 号に基づいてグラインダーにより腐食損傷部分を削り取り、その後所定の形状に容器表面を仕上げた。

謝 辞

加熱器 H₃₁、H₃₂ 及び冷却器 C₃₁ の開放検査に当たり、開放検査作業を実施して頂いた石川島プラント建設(株)及び石川島検査計測(株)、冷却水等の分析作業を担当された(株)練水サービス、栗田工業(株)の方々に御礼申し上げます。また、本報告書作成に御指導、御協力を頂いた HENDEL 管理室、HENDEL 開発試験室の室員の方々に感謝致します。

に起因するところが多いため、薬剤の選定や薬剤濃度の管理が困難である。

- (2) HENDEL 冷却水系では、強制ブロー水量を0としても冷却水濃縮倍数は5～6倍にしかならず、高濃縮運転を行うことは現実的に無理である。また、冷却水の流速が3～5 cm/s と非常に遅く、防食剤の効果が十分には発揮できない環境下にある。
- (3) 加熱器H₃₂の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発生した線状腐食は、溶着金属と母材の境界に発生した孔食群が成長過程で線状に連なって形成されたものであり、この発生形態は電縫鋼管に発生する溝状腐食と酷似している。
- (4) 線状腐食の発生原因を明らかにすることはできなかったが、さびこぶを生じやすいか否かが線状腐食の発生を左右するものと考えられるので、冷却水の水質管理を徹底する必要がある。

以上の検討結果より、HENDEL 冷却水系の水処理として次のような対策を行った。

(1) 防食剤の改善

濃縮倍数が2～3倍の低濃縮運転で、かつ流速が3～5 cm/s と速い環境下でも比較的安定した防食効果を発揮するリン酸・亜鉛系の防食剤とスケール防止・分散剤を併用する。

(2) 水質管理の強化

冷却水中の薬剤濃度を一定に維持し、冷却水の一定濃縮コントロールを行うために、週一回の割合でpH、濁度電気電導度、全リン酸の測定を行い、冷却水水質の一定維持を実現する。

(3) 防食効果のモニタリングの実施

冷却水系における防食剤の効果をモニタリングするために、HENDEL 冷却水系の25か所にテストピースを取り付け、定期的にテストピースの腐食状況を観察し防食剤の防食効果を確認する。

(4) 化学洗浄の実施

圧力容器胴板に付着した腐食生成物をそのまま放置しておく、防食剤の防食効果の低下及び新たな腐食の原因となるため、化学洗浄を行い腐食生成物が除去されたことを確認した。

(5) 線状腐食の除去

加熱器H₃₂の圧力容器胴板の突き合わせ溶接部に発見された線状腐食は、現状にて保留しておいても強度上特に問題はないが、一般高圧ガス保安規則第12条第9号、第10号に基づいてグラインダーにより腐食損傷部分を削り取り、その後所定の形状に容器表面を仕上げた。

謝 辞

加熱器H₃₁、H₃₂及び冷却器C₃₁の開放検査に当たり、開放検査作業を実施して頂いた石川島プラント建設(株)及び石川島検査計測(株)、冷却水等の分析作業を担当された(株)練水サービス、栗田工業(株)の方々に御礼申し上げます。また、本報告書作成に御指導、御協力を頂いたHENDEL 管理室、HENDEL 開発試験室の室員の方々に感謝致します。

参考文献

- 1) 通商産業大臣官房調査統計部：“昭和54年工業統計表，用地・用水編” p.160 (1981)
大蔵省印刷局。
- 2) 栗田工業水処理薬品ハンドブック編集委員会：水処理薬品ハンドブック， p.110 (1981)，
栗田工業。
- 3) 金属術語辞典：p.105， (1979)， アグネ。
- 4) F.A. Champion： J. Inst. Metals, 69, p.47 (1943)。
- 5) 例えば， R.D. Stout and W.D. Doty： Weldability of Steel, (1953)，
Welding Research Council, America。
- 6) 山本大輔：金属化学 2, p.21 (1965)。
- 7) 山本大輔：防食技術 26, p.199 (1977)。
- 8) U.R. Evans： The Corrosion and Oxidation of Metals (1960)。
Edward Arnold。
- 9) W.F. Langelier： Jour. AWWA, 28, p.1500 (1936)。
- 10) J.W. Ryzner： Jour. AWWA, 36, p.472 (1944)。
- 11) 中西政勝：ソーダと塩素， p.133， (1979)。
- 12) 鈴木 隆：第12回日本材料学会腐食防食懇談会資料 p.91 (1977)。
- 13) 水処理薬品ハンドブック， p.121 (1981)， 栗田工業。
- 14) 山崎 保：私信。
- 15) 鈴木春義， 田村 博：溶接学会誌 28, p.712, (1959)。
- 16) 柴田俊夫：金属表面技術 31, p.336, (1980)。
- 17) 正村克身， 松島 巖：防食技術 28 p.348, (1979)。
- 18) 加藤忠一， 乙黒靖男， 門 智：防食技術 23, p.385 (1974)。

Table 1 Variation of Cooling Water System

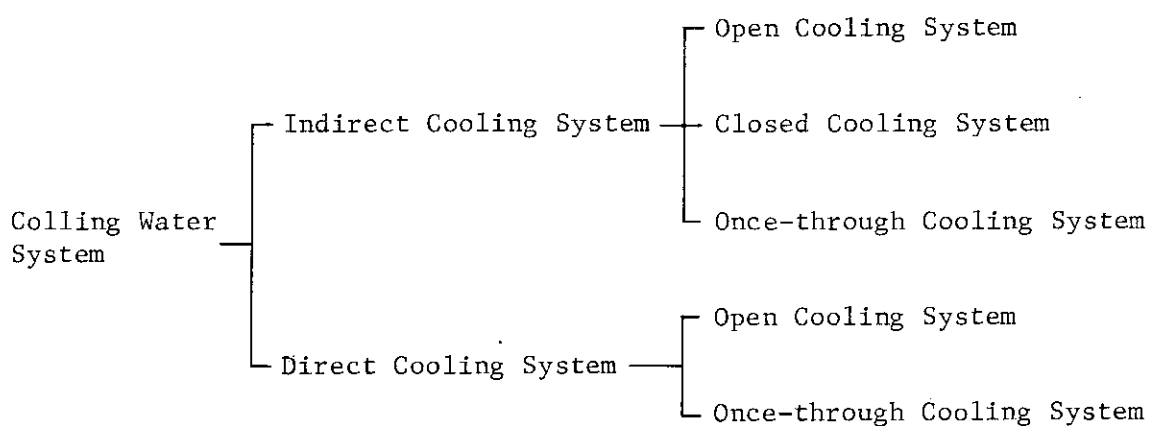


Table 2 Composition of Corrosion Inhibitors

| Item | Corrosion Inhibitor | |
|---------------------------|-----------------------|--|
| | Initial Treatment | Scale Inhibitor |
| pH | 5.8 | 10.7 |
| Na (w/w %) | 23.8 | 2.9 |
| Zn (w/w %) | 2.56 | trace |
| Cl (w/w %) | 4.7 | — |
| SO ₄ (w/w %) | 4.9 | 0.2 |
| T-PO ₄ (w/w %) | 69.9 | 2.9 |
| IR Spectrum | polyphosphate Zinc | phosphon acid maleic acid benzotriazol |

Table 3 Water Quality of Make-up water

| Item | Unit | |
|-----------------------|-------------------------|--------|
| Conductivity | $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 153 |
| pH | | 6.8 |
| M-Alkalinity | ppm as CaCO_3 | 27 |
| Total-Hardness | ppm as CaCO_3 | 43 |
| Ca-Hardness | ppm as CaCO_3 | 33 |
| Cl^- | ppm | 11 |
| SO_4^{2-} | ppm | 19.2 |
| SiO_2 | ppm | 12 |
| T- PO_4^{3-} | ppm | < 0.2 |
| Fe | ppm | < 0.05 |
| Turbidity | ppm | < 1.0 |
| Color | ppm | < 5.0 |
| COD | | 1.0 |

Table 5 Specification of Pressure Vessels

| | Heater H ₃₁ | Heater H ₃₂ | Cooler C ₃₁ |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Type | Vertical Cylinder | | |
| Design Temperature | 350 °C | 300 | 350 |
| Design Pressure | 4.0 MPa | | |
| Material | SB49 | SB46 | SB49 |
| He gas Temperature Inlet/Outlet | 400/720 °C | 700/1000 | 900/550 |
| Thickness | 60 mm | 42 | 55 |
| Excess Thickness | 18.5 mm | 9 | 20 |

Table 4 Water Quality Management for Recirculated Water

| DATA | Water Quality | | | | note |
|----------|---------------|-------------------|---------------|----------------------|---------------------------|
| | pH | Conduc- tivity | Turbidity | Condensation Rate | |
| 56. 7.29 | 7.16 | 276 | 10 | | |
| 56.10.14 | 7.80 | 447 | 84 | | |
| 57. 3. 3 | 7.63 | 162 | 0.5 | 1.2 | |
| 57. 6. 8 | 8.27 | 220 | 8.5 | 1.0 | dormant period |
| 57. 7. 7 | 7.4 | 210 | 0.9 | 1.4 | |
| 57.10.12 | 8.0 | 240 | < 0.5 | 2.2 | non chemical treatment |
| 57.11.30 | 8.0 | 200 | 11 | 1.3 | dormant period |
| 58. 1.26 | 7.7 | 190 | 24 | 1.4 | dormant period |
| 58. 2.17 | 7.4 | 150 | < 0.5 | 1.1 | |
| 58. 5.18 | 7.1 | 290 | 5.4 (ppm,Fe) | 1.0 | |
| 58. 6.16 | 7.5 | 240 | 2.2 (ppm,Fe) | 1.1 | dormant period |
| 58. 7. 1 | 7.7 | 200 | 0.57 (ppm,Fe) | 1.1 | |
| 58. 8.25 | 7.8 | 200 | 2.3 (ppm,Fe) | 1.1 | dormant period |
| 58.11.21 | 7.1 | 550 | | | |
| 58.12.14 | 7.35 | 178 | 2.6 | | dormant period |

Table 6 Inspection Items

| Part | Item | Corroded Condition | Magnetic Particle Testing | Liquid Penetrant Testing | Thickness Measurement | Metallography | hardness test | Chemical Analysis of Scale |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|---------------|----------------------------|
| Heater H31 | Base Metal | ○ | | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | Abutted Seam | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | |
| | Base Metal | ○ | | | ○ | ○ | ○ | |
| | Abutted Seam | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | |
| Heater H32 Fillet Welding Seam | N1 Nozzle (He gas Inlet) | ○ | ○ | | | | | |
| | N2 Nozzle (He gas Outlet) | ○ | ○ | | | ○ | | ○ |
| | N3 Nozzle (Water-cooled Electrode) | ○ | | ○ | | | | |
| | N4 Nozzle (Neutral Grounding) | ○ | ○ | | | | | |
| | N5 Nozzle (Vacume nozzle) | ○ | ○ | | | | | |
| | N6 Nozzle (Inspection Hole) | ○ | ○ | | | | | |
| Coller C31 | Base Metal | ○ | | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | Abutted Seam | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | |

Table 7 Grade of Pitting Corrosion observed in Pressure Vessels

| | Number (per dm ²) | Dimension | | Maximum Pit Depth (mm) |
|------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | Diameter (mm) | Area (cm ²) | |
| Heater H ₃₁ | 1000 ~ 1700 | 0.5 ~ 5 | 0.002 ~ 0.2 | 1.3 |
| Heater H ₃₂ | 1000 ~ 2500 | 0.5 ~ 8 | 0.002 ~ 0.5 | 0.6 |
| Coller C ₃₁ | 3000 ~ 8000 | 0.1 ~ 0.5 | 0.0008 ~ 0.002 | <0.1 |

Table 8 Chemical Analysis of Scale Formed in Heater H₃₂ and Cooler C₃₁

| | Heater H ₃₂ | Cooler C ₃₁ |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|
| CaO | 1.6 (%) | 1.5 (%) |
| MgO | Trace | Trace |
| Fe ₂ O ₃ | 75.3 | 75.8 |
| CuO | Trace | Trace |
| ZnO | 1.3 | 1.6 |
| MnO | 0.6 | Trace |
| Al ₂ O ₃ | Trace | Trace |
| SO ₃ | Trace | Trace |
| P ₂ O ₅ | 6.3 | 6.3 |
| CO ₂ | Trace | Trace |
| Ignition Loss (600±25 °C) | 7.2 | 9.1 |

Table 9 Thickness Measurement Result of Pressure Vessels

| | | Required Thickness | Measured Thickness | Excess Thickness |
|------------------------|-------------|--------------------|--------------------|------------------|
| Heater H ₃₁ | Shell Plate | 43.12 mm | 61.6 | 18.48 |
| | End Plate | 50.38 | 54.5 | 4.12 |
| Heater H ₃₂ | Shell Plate | 33.06 | 40.9 | 7.89 |
| | End Plate | — | — | — |
| Cooler C ₃₁ | Shell Plate | 36.58 | 56.6 | 20.02 |
| | End Plate | 18.46 | 43.6 | 25.14 |

Table 10 Water Quality Standard for Colling Water

| Items | Water Quality Standard |
|--|------------------------|
| pH | 7.8 ~ 9.0 |
| Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 300 ~ 2000 |
| M-Alkalinity (ppm as CaCO_3) | 100 ~ 300 |
| Ca-Hardness (ppm as CaCO_3) | 100 ~ 300 |
| Cl^- (ppm) | < 200 |
| SiO_2 (ppm) | < 150 |
| Turbidity (ppm) | < 20 |
| T- PO_4 (ppm) | 2.4 ~ 4.5 |
| Condensation Rate | 5 ~ 8 |

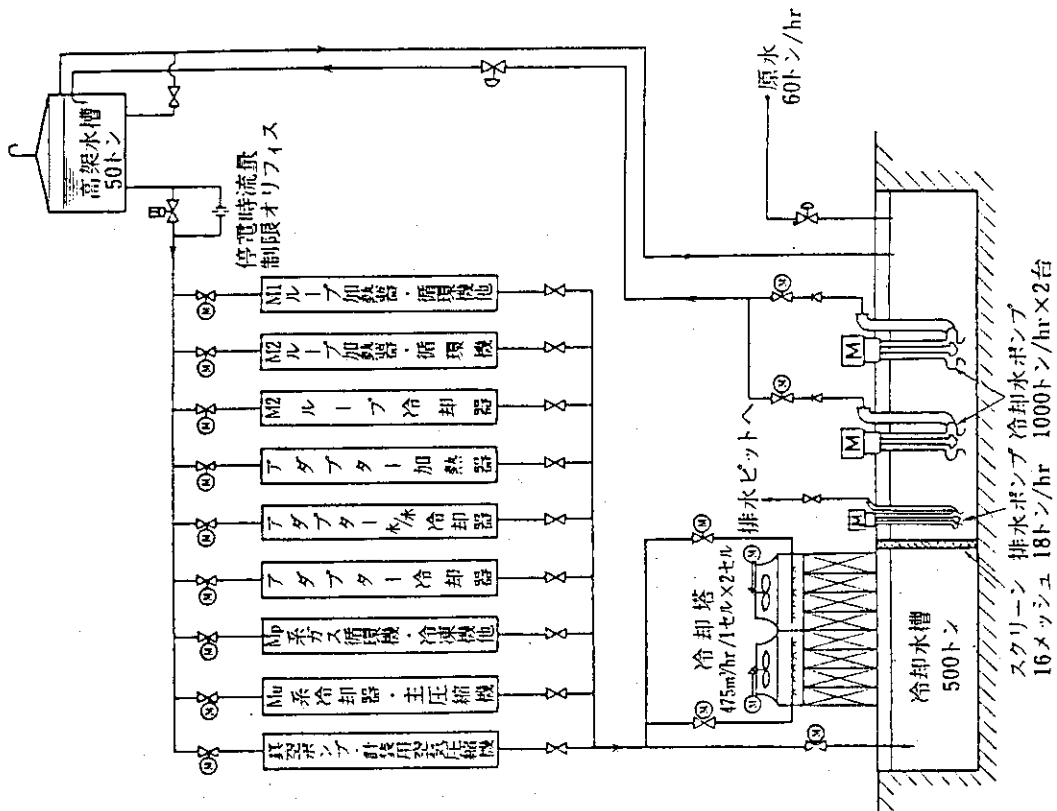


Fig. 1 Flow Diagram of Cooling Water System

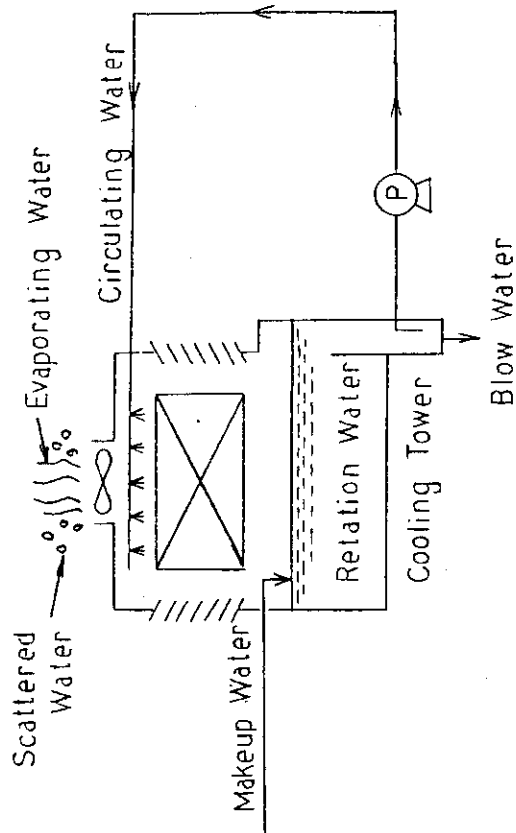


Fig. 2 Water Balance in Open Colling Water System

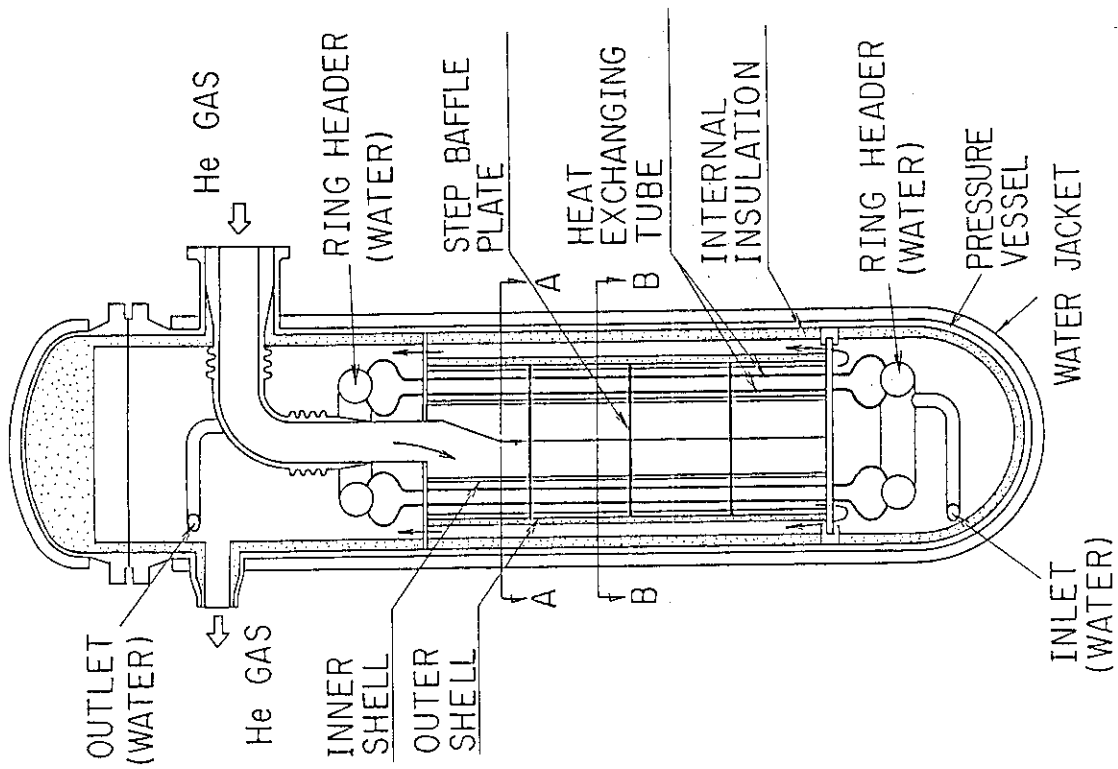


Fig. 4 Schematic Drawing of He Gas Cooler (C31)

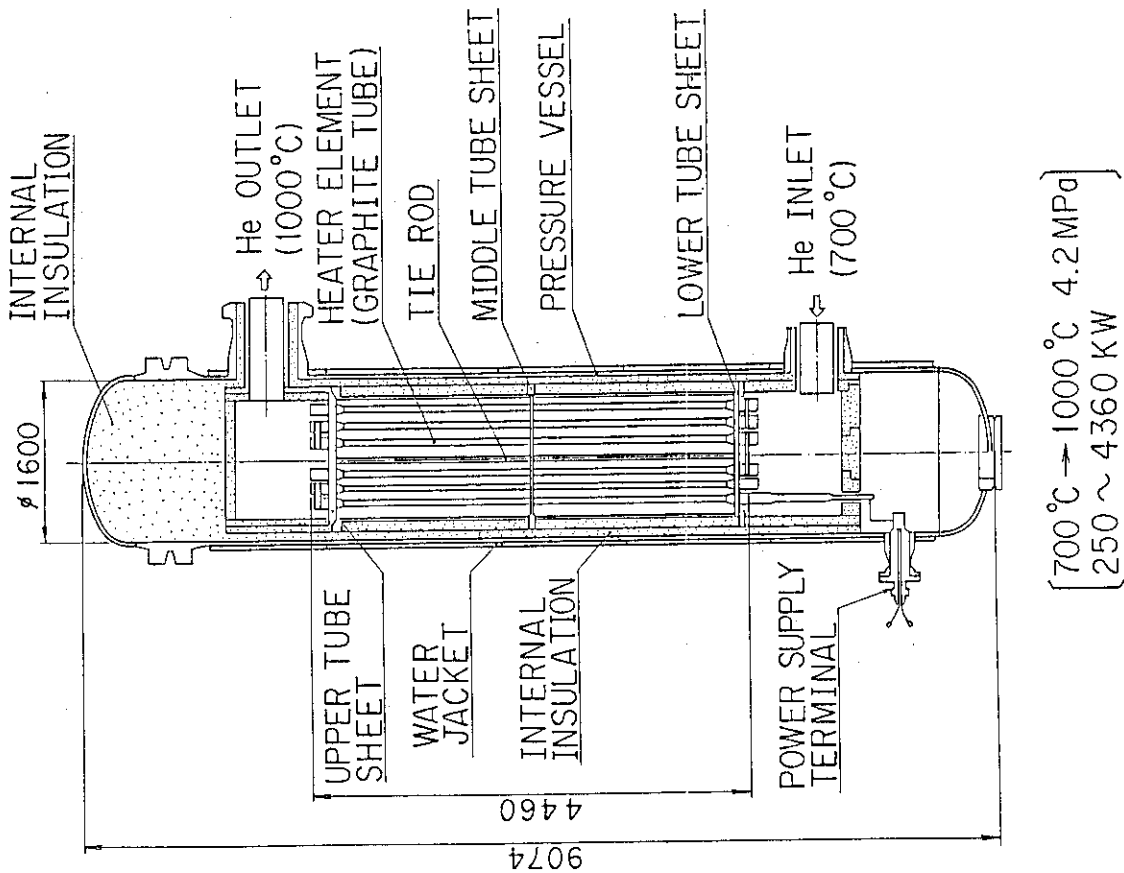


Fig. 3 Schematic Drawing of Heater H32

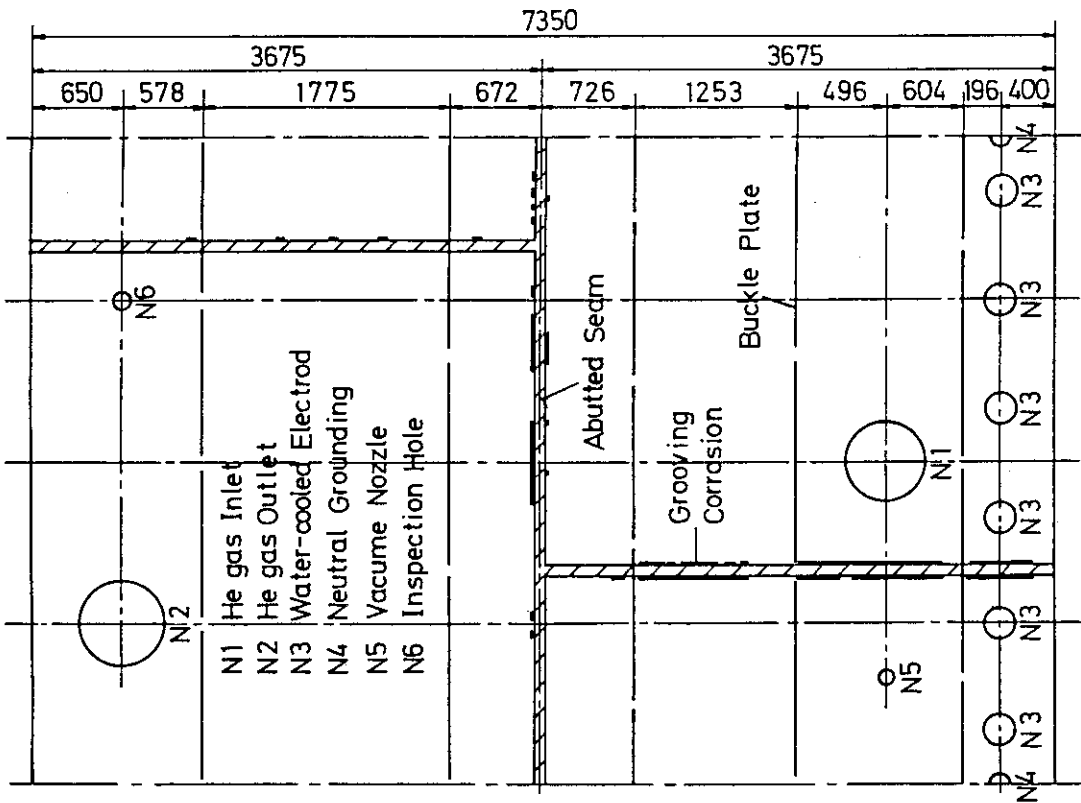


Fig. 5 Grooving Corrosion Distribution in Pressure Vessel of Heater H₃₂

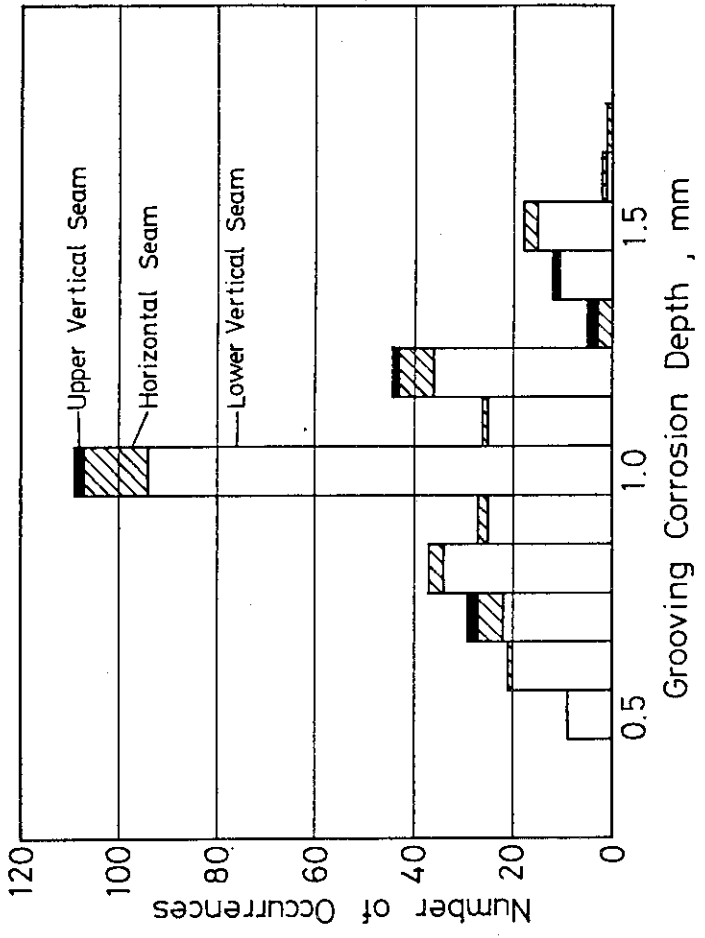


Fig. 6 Histograms of Grooving Corrosion Depth Observed in Pressure Vessel of Heater H₃₂

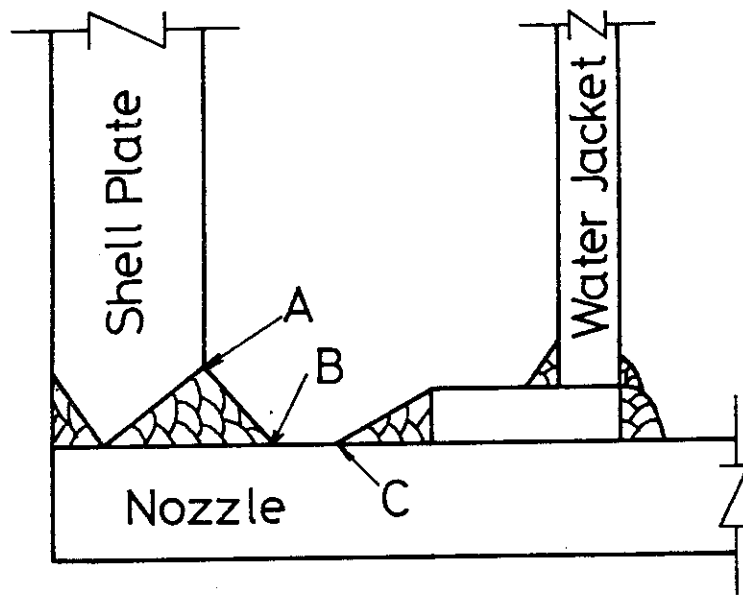


Fig. 7 Inspection Parts of Fillet Welding Seam

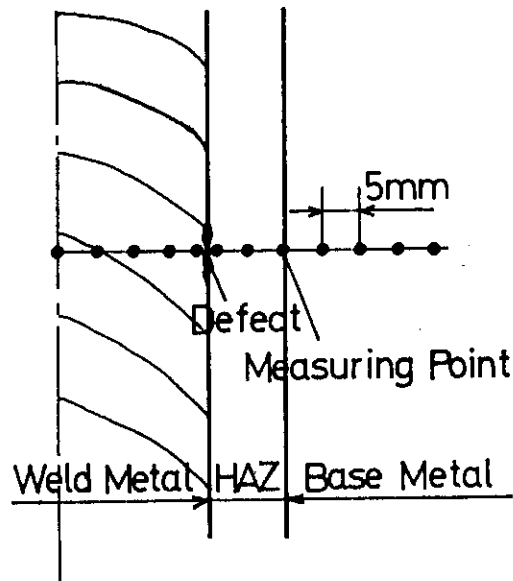
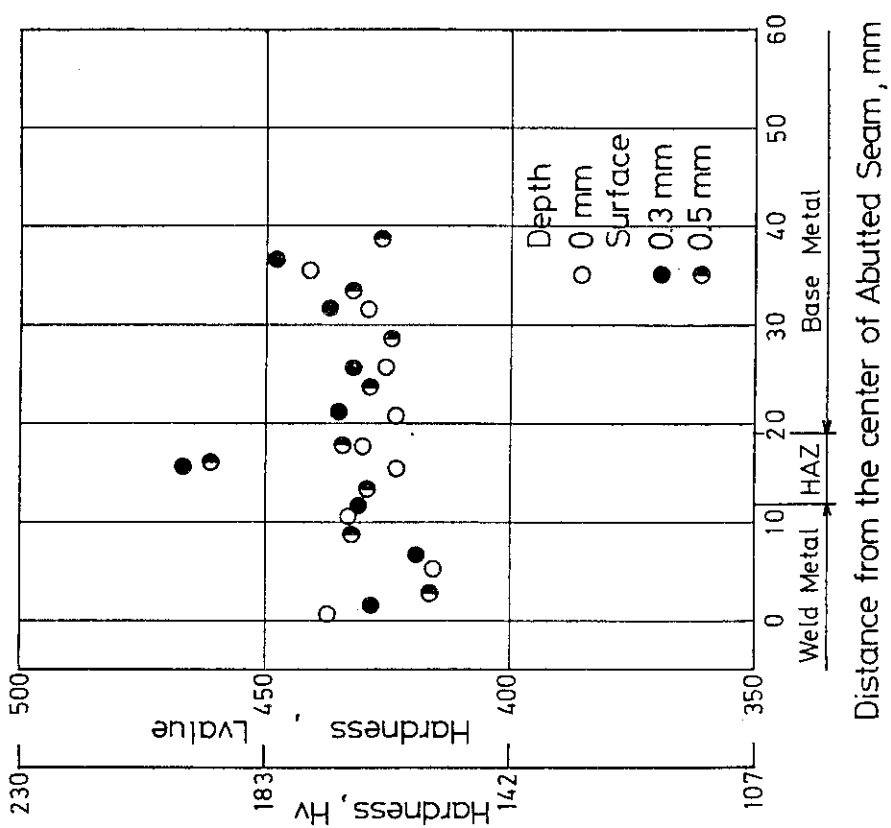
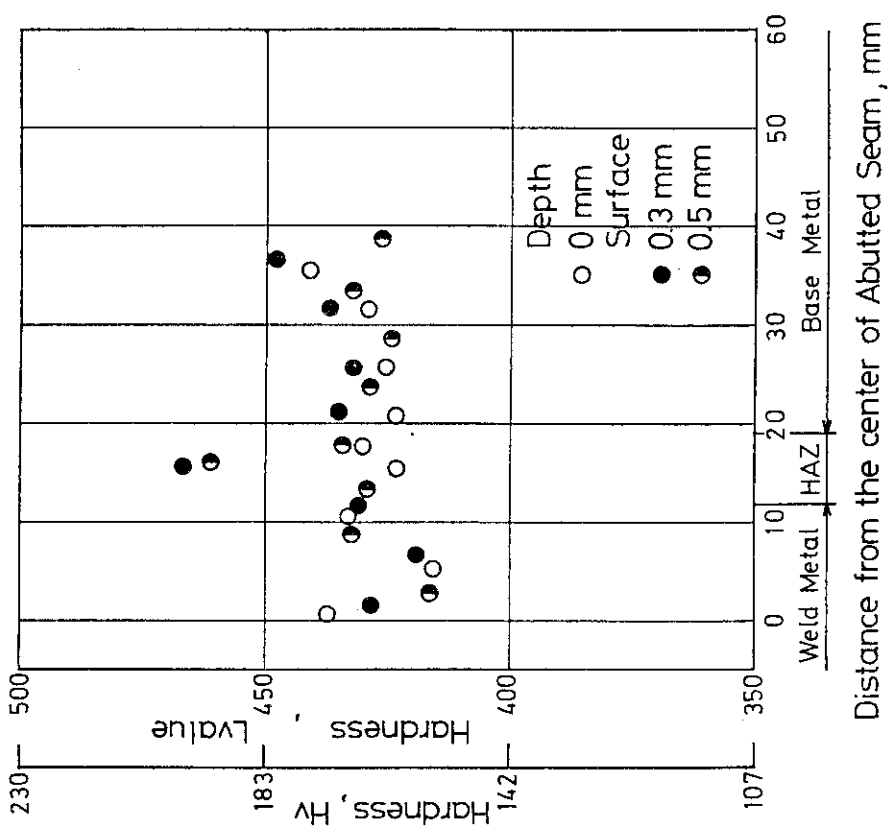


Fig. 8 Hardness Measuring Points



Distance from the center of Abutted Seam
mm

Fig. 9 Hardness Distribution at Abutted Seam



Distance from the center of Abutted Seam , mm

Fig. 10 Hardness Distribution Near the Grooving
Corrosion

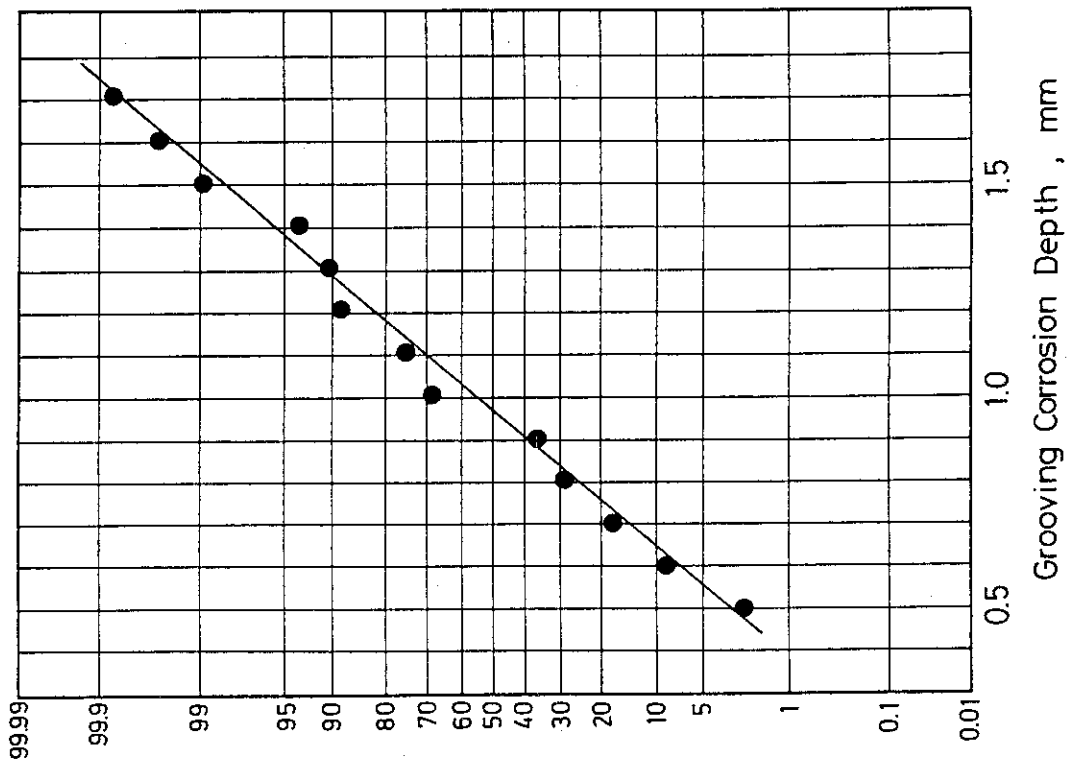


Fig. 12 Normal Probability Plot for Grooving Corrosion Depth

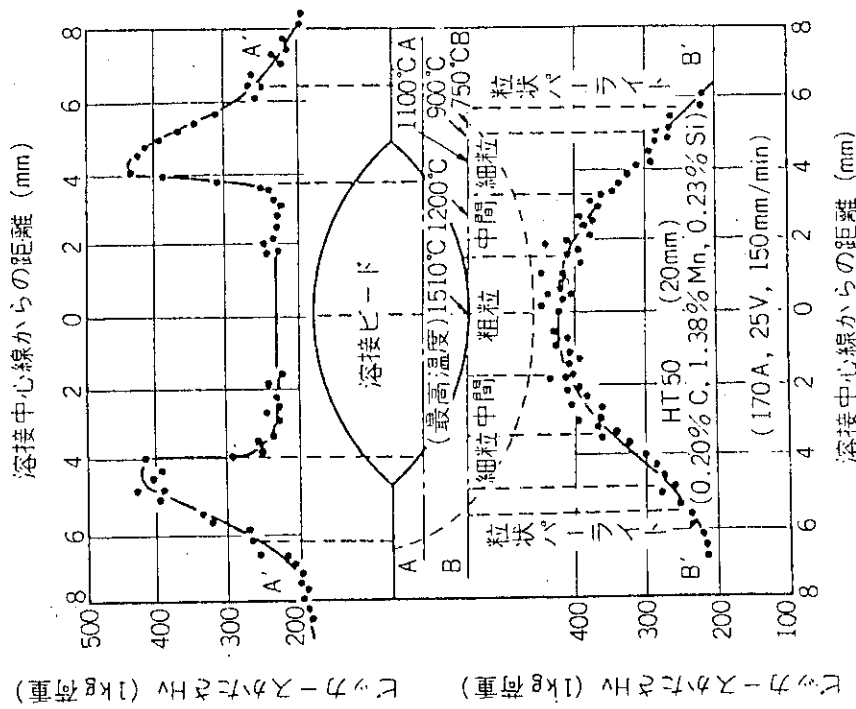


Fig. 11 Hardness Distribution at Abutted Seam Seen in HT50 Steel

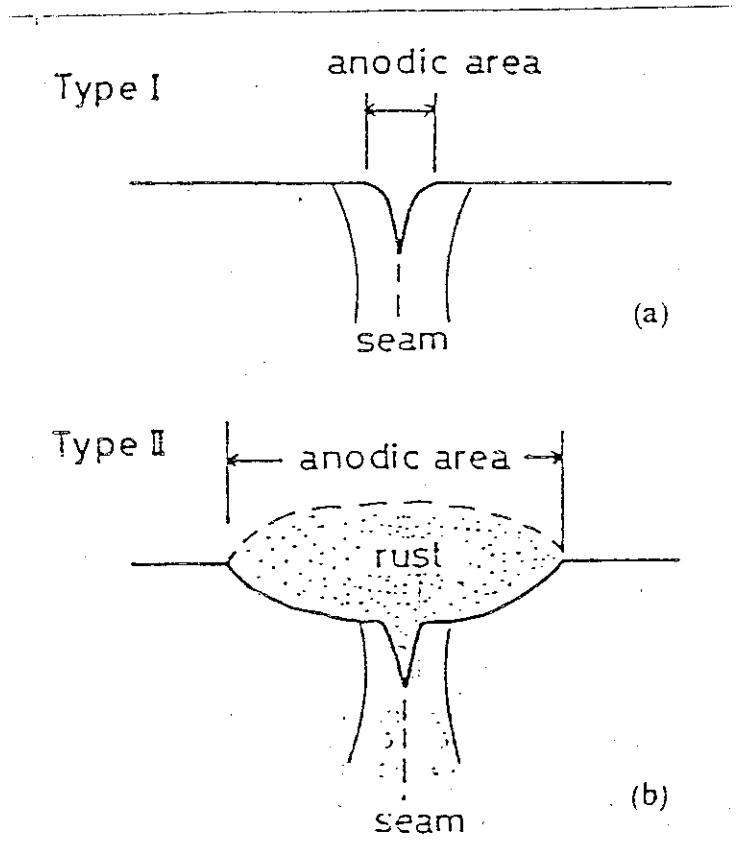


Fig. 13 Principle of two types of grooving corrosion

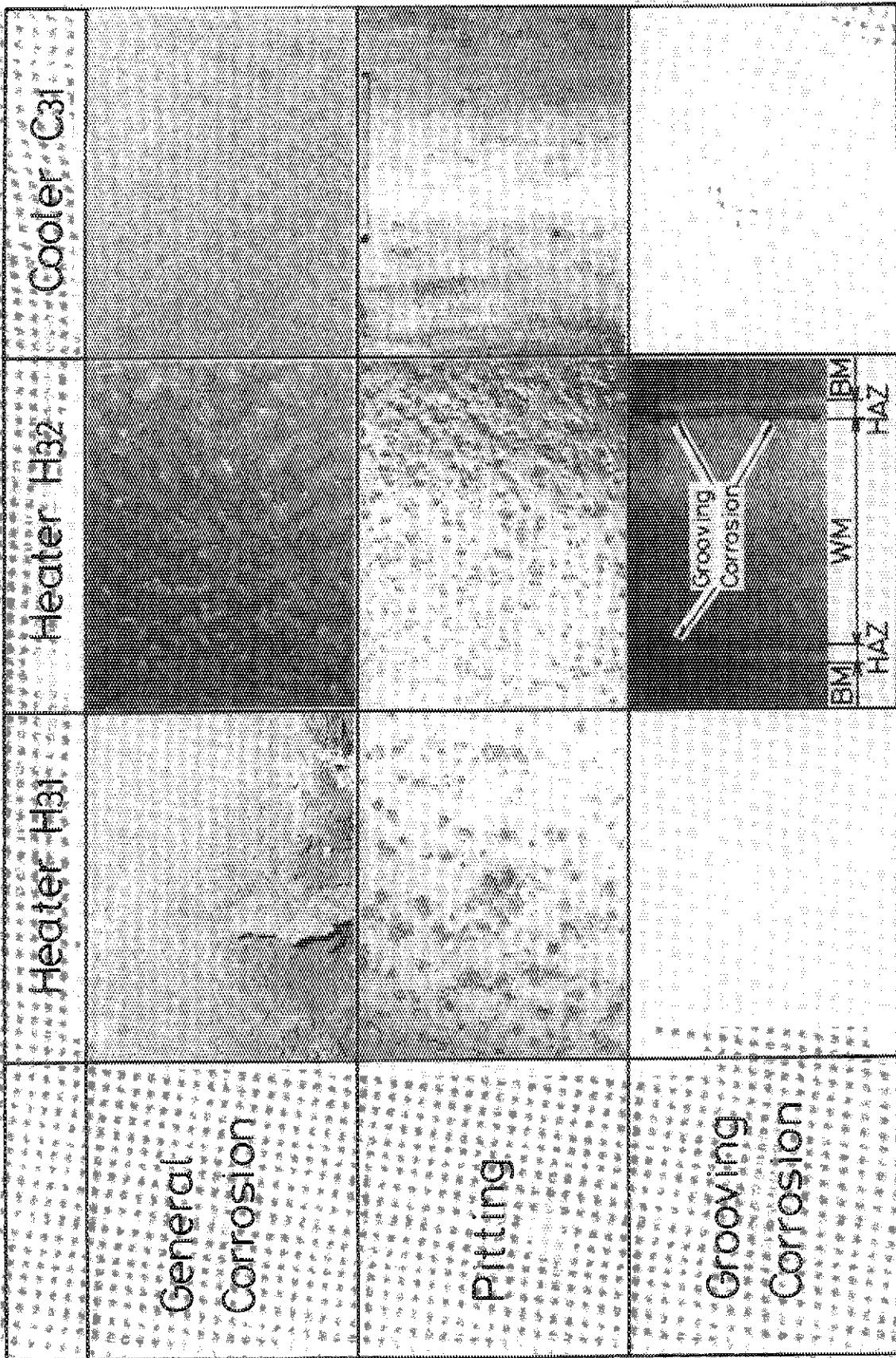


Photo. 1 Corrosion Conditions Observed in Pressure Vessels

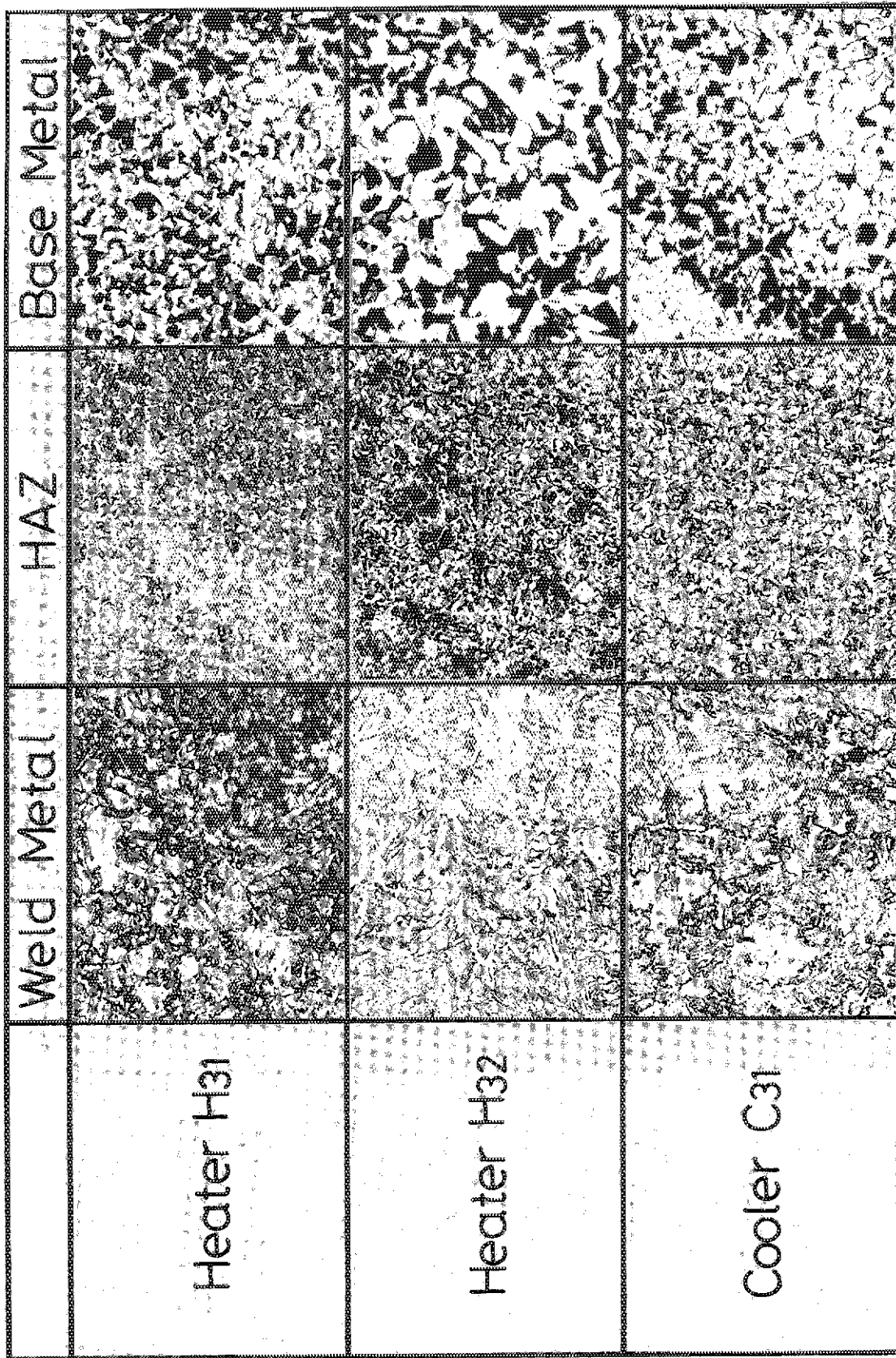


Photo. 2 Microstructures in Several Locations of Pressure Vessels (X100)

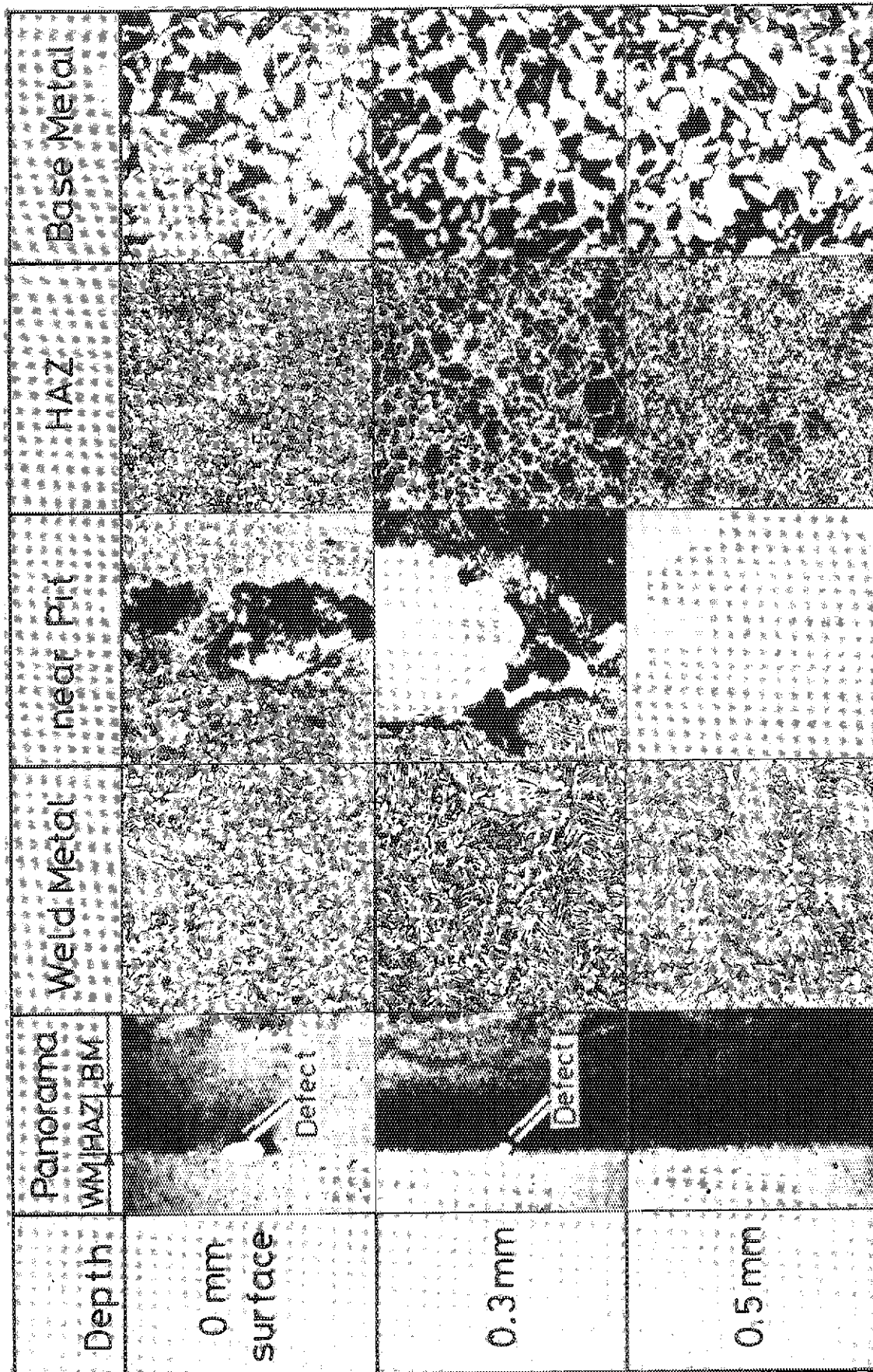


Photo. 3 Microstructures Near the Grooving Corrosion Observed
in Pressure Vessel of Heater H32 (X10 0)

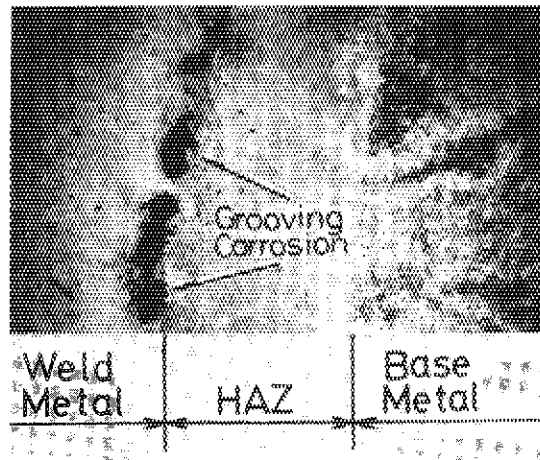


Photo. 4 Grooving Corrosion Observed in Heater Hse