# タンカー原油タンク環境の腐食試験

海上安全研究領域、材料信頼性研究グループ \*小林佑規、田中義久、後藤英信

### 1.まえがき

原油タンカー原油タンクの腐食がクローズアップされている。その一つは上甲板裏のタンク空隙部の腐食であり、もう一つはタンク底板に生じる孔食である。特に、二重穀(DH)タンカーでは、孔食の発生頻度が高いと言われている。これらの腐食については、(社)日本造船研究協会が「原油タンカーの新型コロージョン挙動の研究(SR242 研究部会)」を実施し、腐食機構が新たに展開された。

本稿は、原油タンク上甲板裏を模擬する環境での腐食およびタンク底板の孔食再現について、基礎的な試験結果を示す。また、DH タンカーの腐食は、魔法瓶効果によるとも言われている。この点に関して、30 と 40 の原油温度で腐食試験を行い、腐食に及ぼす温度影響について若干検討した。さらに、腐食速度は、TMCP 鋼が軟鋼より早いという意見が外国で聞かれるが、腐食に両鋼の差はないことを確認した。なお、これら一部の腐食試験は、上記 SR242 研究部会の一環として実施したものである。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材および試験片

供試材は、50 キロ級 TMCP 鋼(KA32)および 軟鋼(KA)材であり、圧延鋼板の板厚は、それぞ れ 15mm である。

腐食試験片は、黒皮付き鋼板から採取し、外形寸法を 20x30mm とした。研磨材の板厚は、鋼材の両表面を切削し、TMCP 鋼を 13mm、軟鋼を12mm とした。表面仕上げは、機械研磨後にエメリー紙 1200#を用いた手仕上げとした。以下、試験片の略称として、TMCP 鋼の研磨材および黒皮材を TP および TM とし、軟鋼の研磨材および黒皮材を MP および MM とする。

孔食再現試験片は、原油中で水を局在化させるため、ビニールチューブを試験片表面に接着し、チューブ内に人工海水 pH8.2 を注入した。なお、再現される孔食の大きさが「海水の量(水球の大きさ)によって異なるのではないか」との予想のもとに、ビニールチューブの太さと高さを変えた。チューブは、肉厚 1mm、内径 4 ・および 6 ・であり、水柱を 2、5、10、15mm の 4種類とした。また、チューブの断面積の合計は、試験片全表面積のほぼ 1%にあたる。

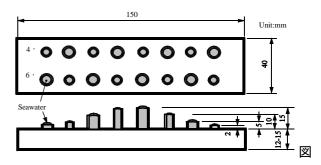


図1 孔食再現試験片

### 2.2 実験方法

腐食試験は、タンカーの原油タンクを図 2 のように模擬し、タンク上部では甲板裏の腐食試験を、原油中では孔食再現試験を行った。

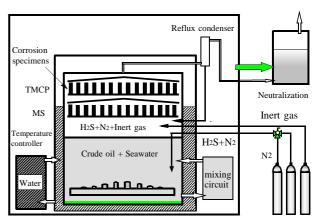


図2 原油タンクの模擬腐食環境

模擬原油タンクは、内径 350・、深さ 360mm の塩ビ製であり、所定液温の水槽内に設置した。タンク内は、底部に人工海水を注入し、その上に原油層、最上部が空隙部となっている。空隙部の温度は、ほぼ所定の水槽温度を保持している。原油中には硫化水素 [2%H2S+N2(Bal)]を、空隙部にはイナートガス [5%O2+13%CO2+0.01% SO2+82%N2(Bal)]を常時供給し、空隙部 H2S 濃度の目標値を 3000ppm とした。したがって、空隙部の腐食環境は、原油の揮発成分、原油から放出される H2S ガスおよびイナートガスが混合されている。さらに、原油温度を 30 と 40 とするほか、表 1 に示すように、試験片の配置高さを変えて試験した。

表1 試験片の配置条件

	原油温度	上 段	下 段
Case A	30	TMCP	MS
Case B	40	MS	TMCP
Case C	40	TMCP,MS を同一高さ	

孔食再現試験は、原油中に図 1 の試験片を設置して行った。この他、バラスト状態での腐食速度を検討するため、空隙部にイナートガスのみを通し、湿潤状態と乾燥状態で腐食試験を行った。

## 3.試験結果および考察

## 3.1 空隙部環境の腐食試験結果

腐食速度 Rc(mm/y)は,腐食減量から密度を7.84g/cm³ として求めた。腐食速度は,腐食時間までの平均値とし、それぞれ試験片 3 個の平均値である。なお、研磨材 TP および MP は,全表面が均一に腐食するものとした。黒皮面の腐食速度は、試験片側面の機械加工研磨面が研磨材の腐食速度となるものとして補正して算出した。

# (1) 試験片を2段配置した場合の腐食速度

試験片を2段配置にした試験条件 Case AとBの腐食速度の経時変化を図3と4に示す。研磨面の腐食速度は、両温度とも上段が下段より大きく、上段が腐食時間とともに低下する傾向にあるのに対し、原油面に近い下段がほぼ一定である。TMCP 鋼と軟鋼の腐食速度は、両試験

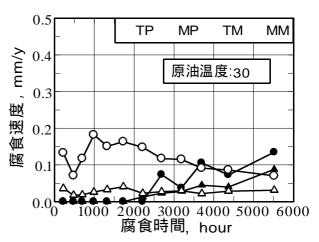


図3 腐食速度の経時変化(Case A)

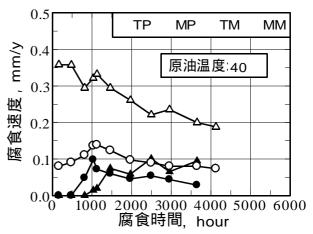


図4 腐食速度の経時変化(Case B)

温度で逆転しているが、これは試験片の配置から来ているものである。また、温度が30 と40 では、腐食速度にほぼ2倍の差がある。

黒皮面の腐食速度は、腐食開始から一定時間は、研磨面のそれより小さく、酸化皮膜が防食効果を果たしている。しかし、長時間後の腐食速度は、黒皮面が研磨面を上回るようになる。

上段と下段での腐食速度の相違は、腐食環境が一因と考えられる。そこで、空隙部のガス環境を調べた。H2S 濃度は、図 5 に見られるように、上段がほぼ 3200ppm であり、下段より 300ppm ほど大きい。イナートガス濃度は、図 6 に見られるように、タンク上部がほぼ均一になっている。しかし、水分 H2O は、上段がわずかに多い。さらに、空隙部の上段および下段の温度は、Case A がそれぞれ 29.8 および 29 、Case B が 37~38 および 38~39 であり、上段の温度が

下段より 1 ほど低かった。また、空隙部の圧力は 0.02kgf/cm² であった。この結果から、空隙部の相対湿度は 40 の場合が 30 %以下、30 の場合が 50 程度%となる。この環境は、かなりの乾燥状態にあり、わずかな水分濃度の差と H2S 濃度の差が腐食速度に影響を及ぼしているものと考えられる。

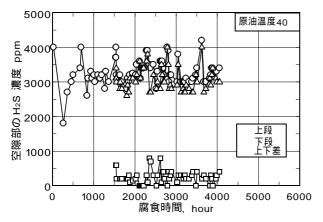


図 5 空隙部の H2S 濃度(Case B)

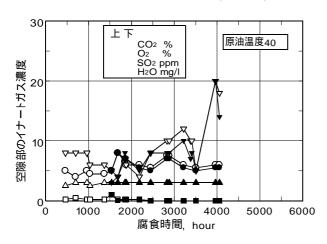


図 6 空隙部のイナートガス濃度(Case B)

## (2)試験片を同一面に配置した場合の腐食速度

Case Cは、TMCP鋼とMSの試験片を原油面から同一高さに配置した腐食試験結果である。腐食減量および腐食速度の経時変化を図7および図8に示す。両鋼の腐食減量と腐食速度は、ともにほぼ等しく、腐食速度の鋼種による相違はない。腐食減量は、2500時間で飽和する傾向にあるため、それ以上の時間では腐食速度が低下する傾向にある。さらに、この腐食速度の経時変化は、Case AおよびBの上段配置の場合とほぼ同様の傾向を示している。したがって、

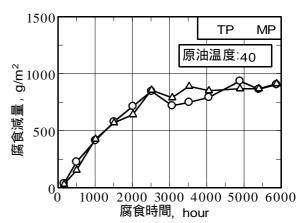


図7 腐食減量の経時変化(Case C)

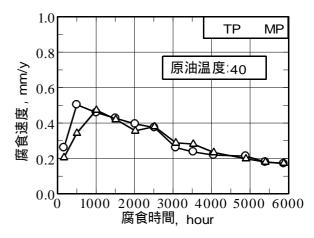


図 8 腐食速度の経時変化(Case C)

Case Cの実験結果から、Case AおよびBで見られた鋼種による腐食速度の相違は、試験片の配置高さによって生じる腐食環境の相違から来ているものと結論づけられる。

40 の Case B と C の腐食速度は、腐食 4000h 以上でほぼ 0.2mm/y に収束する傾向を示している。実船から得られている腐食速度は、0.1mm/y 程度である。本実験データが、実船のほぼ 2 倍であるのは、本実験が連続した腐食試験であり、実船は半航海がバラスト状態であることから来ているのではないかと考えられる。

# (3)バラスト状態の腐食速度

バラスト状態で腐食は進行するかどうかをイナートガスを通した 2 種類の試験によって確認した。その一つは、タンクに水分がない場合であり、他はタンク底に人工海水を張り、水分が気化する条件である。試験温度はいずれも 40

とした。この結果、乾燥状態では、当然のことながら 5 % O2であっても全く腐食が進行しなかった。一方、タンク底に人工海水が存在する場合は、図 9 に見られるように、腐食速度は0.18mm/y 程度であった。この腐食速度は、前述の Case Cの6000時間を超える場合の腐食速度に等しい。したがって、Case Cの環境での腐食は、腐食生成物の皮膜ができるまでは H2S の関与が大きい腐食であると推定される。

タンクがバラスト状態のイナートガス濃度分布は、図 10 に見られるように、上下でほぼ一様と見なされる。腐食作用に不可欠な O2 は、供給濃度の 5 %を維持している。SO2 は、100ppm が1ppm に低下している。これは、タンク内の中性水に硫酸イオンが検出されることから、水蒸気に SO2 が吸収されているためである。H2O 濃度は、10mg/1 程度検出されており、Case B(図 6)の場合より高い。

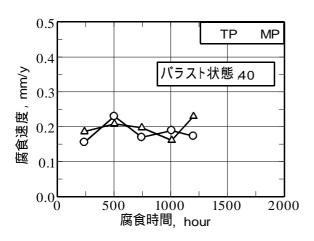


図9 バラスト状態の腐食速度の経時変化

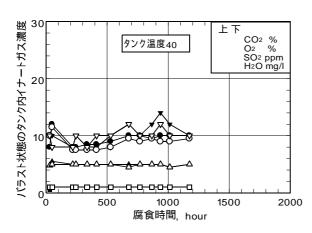


図 10 バラスト状態のイナートガス濃度

## (4)腐食生成物の EPMA 観察

腐食生成物の断面について EPMA 像を観察した。図 11 および 12 は、Case Bの TMCP 鋼研磨面の腐食 2952 時間の EPMA 像である。両図とも、実船に見られるように、S および FeS が層状に生成されている様子がわかる。FeO は、Fe 素地の表面に厚く生成されている。これと同様な錆層は軟鋼の研磨面にも見られた。図 12 からは、FeS 層が剥離していく状況が観察できる。SR242研究部会では、腐食生成物に含有する S が、孔食の成長を促進するとの考えを述べている。

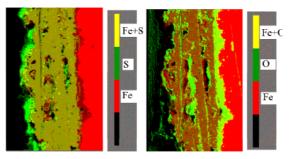


図 11 錆び断面の EPMA 像 (2952h)

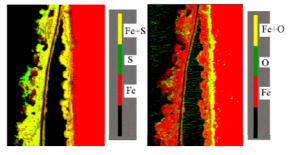


図 12 剥離錆び断面の EPMA 像 (2952h)

#### 3.2 孔食再現試験結果

海水の局在化した黒皮面および研磨面には,腐食によるくぼみが生じた。そのくぼみの形状は,欠球から平底まで種々であるが,周辺より明らかに局部的に侵食された腐食である。ここでは,これらの腐食を孔食と呼ぶ。孔食の最大深さから腐食速度 Rc(mm/y)を計算した。

パイプの径、高さおよび鋼種についての Rc を試験温度ごとに図 13 および図 14 に示す。腐食速度は,40 が 30 より著しく大きい。この腐食速度の傾向は黒皮面にも見られたが、30

の場合は黒皮面が研磨面より大きかった。また、腐食速度は、パイプの直径および水中の高さにはほとんど依存していない。さらに、腐食

速度には,鋼種の差がほとんどないと言える。

一方、40 の場合、予めパイプにて海水を固定した位置以外の無パイプ部にも、堆積したスラッジの中に多くの孔食が見られた。それらの腐食速度について、大きいものから3個を図15にプロットした。無パイプ部のスラッジの中に見られた孔食の腐食速度は、水をパイプに固定した場合とほとんど変わっていない。なお、ここでのスラッジとは、原油タンク底に沈殿したゲル状のものであり、試験中に生成されたものと考えられる。

孔食の腐食速度が、30 より 40 で大きいこと、さらに 40 で海水を固定しなかった位置に孔食が発生した結果は、明らかに液温が腐食速度に及ぼす影響の一端を示している。この孔食の発生と成長速度の差は、魔法瓶効果を示唆しているものと考えられる。

孔食の発生には、pH 低下が一要因と考えられる。そこで、試験片に固定したパイプ中の人工海水の pH を測定した。 30 の試験終了時 (5520h)では、試験片上のパイプに固定した人工海水 pH8.2 は、黒皮面が pH1.5,研磨面が pH2.3 に低下していた。さらに、塩ビ製模擬タンクの底の海水も、pH2.6~3.0 に低下していた。 40 の場合は、パイプ固定水の pH が 6.34~6.72 の範囲にあった。いずれの温度においても pH の低下が孔食の発生と成長に寄与しているものと考えられる。なお、pH の低下は 30 が 40 より大きかったが、孔食の発生と成長に及ぼす影響は、pH 低下より温度の方が大きいと考えられる。

### 4.まとめ

原油タンクの空隙部の腐食試験および原油中の孔食発生再現試験から、次の点が明らかとなった。

(1)空隙部の腐食速度は、原油温度が 40 で腐食 4000 時間を超えると、0.2mm/y となる。この腐食速度は、原油温度 30 の場合のほぼ 2 倍である。イナートガスが充填されたバラスト状態でも水分があれば、H2S ガス含有の原油積荷環境と同程度の腐食速度となる。

(2)空隙部の水分からは、硫酸イオンが検出され

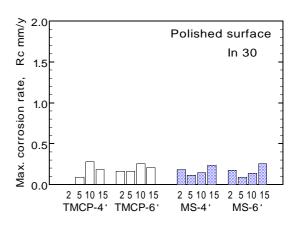


図 13 研磨面孔食の最大腐食速度(30 )

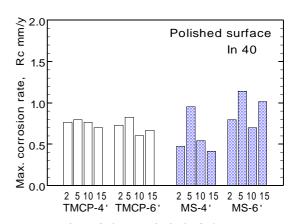


図 14 研磨面孔食の最大腐食速度(40 )

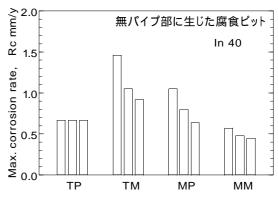


図 15 スラッジ中に発生した孔食の腐食速度

ており、これが pH の低下をもたらしている。 (3)空隙部の腐食生成物には、 実船で見られる S および FeS 錆層の生成が確認された。

(4)孔食は、低 pH の水が局在化する点に発生する。原油温度 40 では、30 の原油にくらべ、 孔食の発生および成長が著しく、魔法瓶効果が 認められる。

(5)空隙部の腐食速度、腐食生成物および孔食の成長速度に、TMCP鋼と軟鋼の差はない。