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。



原油タンクの模擬腐食環境 図 2

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 3000pm 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。

	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	

表1 試験片の配置条件

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)



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 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、



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 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。