

(論文)

原油タンク底板用耐食鋼

Development of Corrosion Resistant Steel for Bottom Plate of Cargo Oil Tanks



阪下真司*(工博)
Dr. Shinji SAKASHITA



巽 明彦*
Akihiko TATSUMI



今村弘樹**
Hiroki IMAMURA



池田英次***
Hideji IKEDA

Corrosion resistant steel for bottom plate of cargo oil tanks has been developed. The statistical approach revealed that the maximum pit growth rate of the developed steel would be suppressed to under 1/4 of that of conventional steel in an actual ship. The developed steel satisfies the ship's class rule and can be welded by conventional welding method. The application of the developed steel to the COT bottom plate will contribute to improvement in safety and reduction in the life cycle cost of oil tankers.

まえがき = タンカーの COT (Cargo Oil Tank) 底板においては局部腐食 (孔食) が顕在化しており、油流出の懸念から問題視されている。通常 2.5 年毎に実施されるドライドック検査時には、認められる孔食の深さは最大 10mm、補修を要する孔食の数は数千個にも達しており¹⁾、検査および補修の作業負荷も非常に大きくなっている。

COT 底板の腐食メカニズムは、(社)日本造船研究協会第 242 研究部会 (SR242) の調査研究により明らかになっており²⁾、その概略は以下の通りである。COT 底には腐食の電気化学反応の進行に必要な水分 (高濃度の塩水) が存在するが、底板の表面にはオイルコートと呼ばれる環境遮断作用をもった被覆層が形成され、鋼板は腐食環境から保護されている。しかし、何らかの原因でオイルコートが局部的に損傷し、その局所損傷部において原油由来の単体 S または低 pH の塩化物溶液が作用して、鋼板の局部腐食が加速されて孔食に至る。

このような孔食への対応策として、底板に塗装を施す場合もあるが、塗膜欠陥から孔食成長が起こる事例も認められており¹⁾、さらに確実に効果的な防食対策が要望されている。

当社では、抜本的な底板の防食対策として、ドック検査時の補修が不要となるレベルまで孔食の成長速度を低減する原油タンク底板用耐食鋼を開発し、メニュー化している³⁾⁴⁾。本報では、開発鋼材の耐食設計の考え方について述べ、耐食性および機械的特性について紹介する。

1. 耐食設計の考え方

原油タンク底板用耐食鋼の開発においては、SR242 で明らかになった 2 つの腐食因子 (単体 S および低 pH 塩化物溶液) の双方に対して有効な成分設計を行った。

腐食因子の単体 S は COT 内の気相部から上甲板裏などに析出することが明らかになっており⁵⁾、スラッジやオイルコートに混入して鋼材近傍に存在し、オイルコート欠陥部において底板の孔食を促進する (図 1)。単体 S は鋼材と直接的に接触することにより、腐食反応を顕著に増大させることが電気化学試験により確認されている⁶⁾。当社開発鋼では、安定な保護膜となる腐食生成物

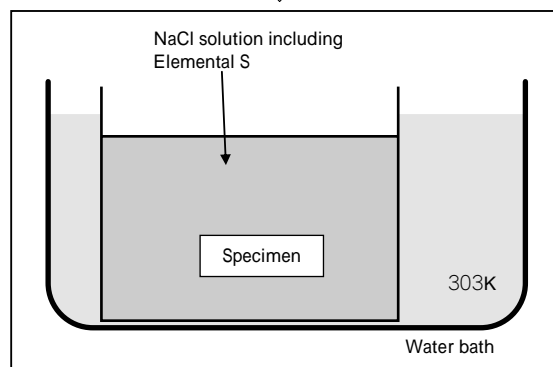
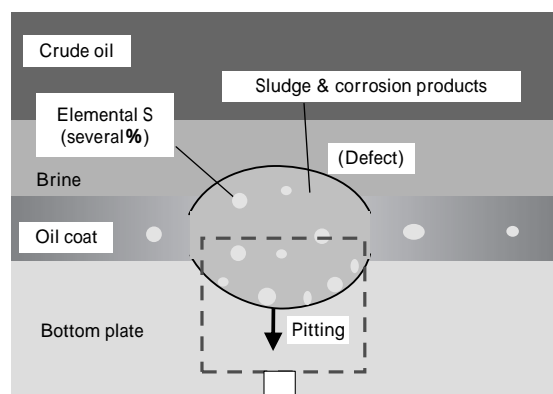


図 1 単体 S による底板の腐食メカニズムとその促進試験方法 (試験 A)

Fig. 1 Schematics of corrosion mechanism caused by elemental sulfur and simulated test for evaluating corrosion resistance (Test A)

*技術開発本部 材料研究所 **鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター ***鉄鋼部門 厚板商品技術部

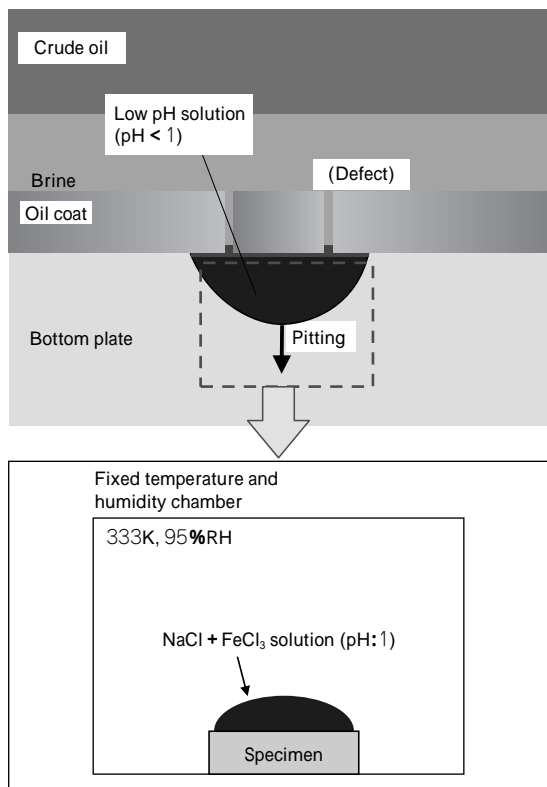


図2 低 pH 溶液による底板の腐食メカニズムとその促進試験方法(試験 B)
 Fig. 2 Schematics of corrosion mechanism caused by low pH solution and simulated test for evaluating corrosion resistance (Test B)

を鋼材表面に生成させて、単体 S と鋼材との接触を防止し腐食反応を抑制する、との考え方に基づいて成分設計を行った。

また、底板の孔食内部には、pH が 2~4 と外部 (pH4 ~ 8) よりも pH が低い塩化物溶液が存在することが実船調査で明らかになっている²⁾。このような低 pH 溶液の存在によりカソード反応である水素発生反応が促進されるため腐食が促進されると考えられる(図 2)。当社開発鋼では、水素発生反応を抑制し、かつ溶解した場合に孔食内の pH を上昇させる合金成分を活用し、腐食反応の抑制を実現している。

当社開発鋼では、上述の双方の腐食因子が同時に作用した場合にも安定保護膜の生成と pH 緩和効果が得られるため、腐食の抑制に有効である。

2. 実験方法

上述の COT 底板の腐食メカニズムに基づき、耐食性評価のための腐食試験方法を確立した。試験 A (図 1) では特級試薬 (純度 99.5%以上) の硫黄粉末を混合した NaCl 水溶液を孔食内部の模擬溶液として用い、浸漬した試験片の腐食速度から孔食成長速度を評価した。なお、実船調査において認められたスラッジ中の単体 S 濃度は数%であり、本試験では単体 S 濃度を実船よりも高めた厳しい環境条件における耐食性を評価した。

試験 B (図 2) は低 pH 塩化物溶液による腐食に対する耐食性を評価するためのものである。試験片上に孔食内部模擬溶液として、pH を 1.0 に調整した FeCl₃ + NaCl 溶液を滴下し、恒温恒湿 (333K, 95%RH) に保持し、試

験片の腐食速度から孔食成長速度を評価した。試験 B では、実船に比べて温度を上昇、pH を低下させて腐食を促進しており、実船よりも厳しい環境条件における耐食性を評価した。

3. 実験結果

3.1 耐食性

単体 S に対する耐食性を評価するためのラボ促進試験 A により得られた開発鋼の孔食成長を図 3 に示す。図 3 では、孔食成長速度は従来鋼との比として示している。開発鋼の孔食成長速度は従来鋼に比べ 1/4 に低減されることがわかる。試験 A に供試した後の開発鋼の表面には、従来鋼に比べて緻密な腐食生成物が形成されており、環境側から腐食生成物への Cl イオンの侵入は認められないことから、環境遮断性が高いことが推察され、このような環境遮断により単体 S による腐食が抑制されたと考えられる。

また、低 pH 塩化物溶液に対する耐食性を評価するためのラボ促進試験 B により得られた開発鋼の孔食成長を図 4 に示す。開発鋼の孔食成長速度は従来鋼に比べ 1/5 に低減されることがわかる。試験 B において、開発鋼に滴下した溶液の pH は、試験終了時には 4 まで上昇していたことから、開発鋼の pH 緩和効果によって腐食が抑制されたものと推察された。

以上のように、本開発鋼は、単体 S および低 pH 塩化物溶液の両腐食因子に対して耐食性が高いことが示され、COT 底板での孔食の成長抑制に有効である。

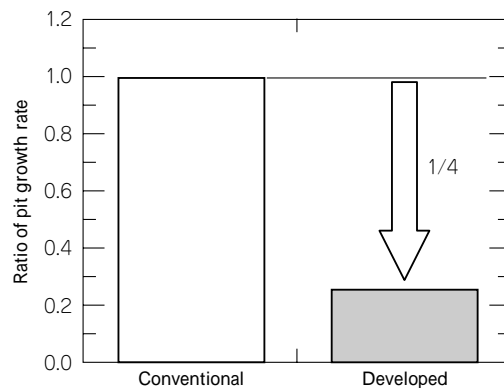


図3 試験 A による開発鋼の孔食成長速度 (従来鋼比)
 Fig. 3 Ratio of pit growth rate for conventional steel (Test A)

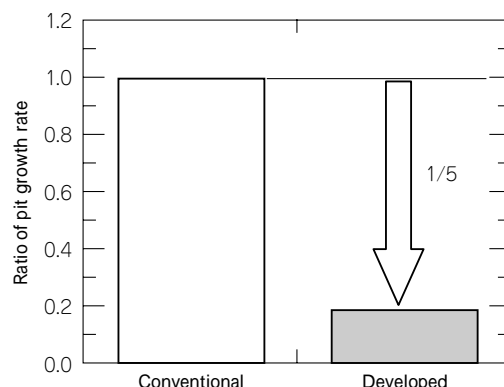


図4 試験 B による開発鋼の孔食成長速度 (従来鋼比)
 Fig. 4 Ratio of pit growth rate for conventional steel (Test B)

ここで、孔食の成長速度は確率論的なバラツキを示し、最大値分布である Gumbel 分布に従うことが知られている⁷⁾⁸⁾。このことは、適用面積が大きいほど深い孔食が生じることを意味しており、小面積のラボ試験結果から大面積の実機での孔食成長を予測する試みがラインパイプ鋼⁹⁾や石油タンク¹⁰⁾など多くの事例において実用されている。タンカーのCOT底板についても、孔食成長速度は Gumbel 分布に従うことが実船の腐食調査で確認されている⁶⁾¹¹⁾。本知見は確率論的アプローチが実船の最大孔食成長速度を評価するのに非常に有効であることを示しており、本開発鋼についても Gumbel 分布を用いた極値解析により実船相当面積での耐食性(最大孔食成長速度)を評価した。

図5および図6は試験AおよびBで得られた最大孔食成長速度の比較を示す。ただし、図5および図6では、従来鋼の最大孔食成長速度を実船の最大値として報告されている値、すなわち4mm/yearに換算して表記している。両試験とも、最大孔食成長速度は Gumbel 分布によく従っており、実船と同様の確率分布を有する孔食成長が再現されており、試験の妥当性が示唆される。また、いずれの試験結果においても、Gumbel 分布の傾きは従来鋼よりも開発鋼の方が大きくなっていることから、開

発鋼では成長速度の大きい孔食は生じないことが明らかであり、耐食成分設計が有効であることが示されている。

ここで、VLCC 実船で認められる孔食の平均直径を10mm、個数を2000個と想定した場合、試験Aでは再帰期間 $T=65.4$ 、試験Bでは $T=174$ における孔食成長速度が実船相当の最大孔食成長速度に相当する。実船相当面積の開発鋼の最大孔食成長速度は、図5および図6ではいずれの試験でも1.2mm/year程度と従来鋼の約1/4であり、2.5年間のドライドックで認められる孔食の最大深さは3mm(=1.2mm/year × 2.5year)と通常の補修基準の深さ4mm未満に抑制できることが示唆される。以上のように、実船相当面積を想定した場合にも開発鋼は優れた耐食性を示すことがわかった。

図7は2.5年間毎のドック検査で認められる底板の最大孔食深さの予測値を示す。従来鋼では、最大10mmに達する孔食が認められており、通常は深さ4mm超の孔食を塗装(タッチアップ)、深さ7mm超の孔食を肉盛り溶接により補修している。ここで、SR242の調査において、ドライドックを経ると底板の孔食成長は停止することが明らかになっている²⁾。その理由は、ドライドックで検査のために腐食生成物などが除去(洗浄)された孔

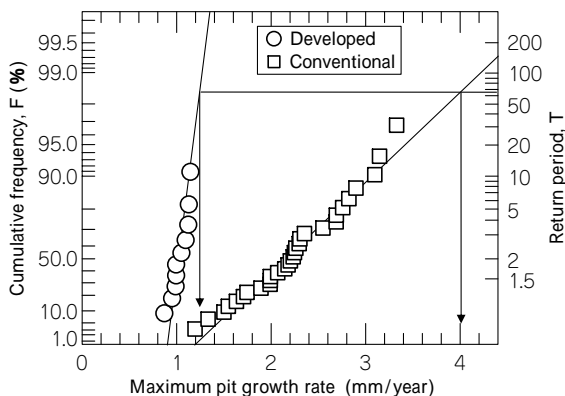


図5 試験Aによる開発鋼と従来鋼の最大孔食成長速度の比較
Fig. 5 Comparison of maximum pit growth rate of developed and conventional steels obtained by simulated test A

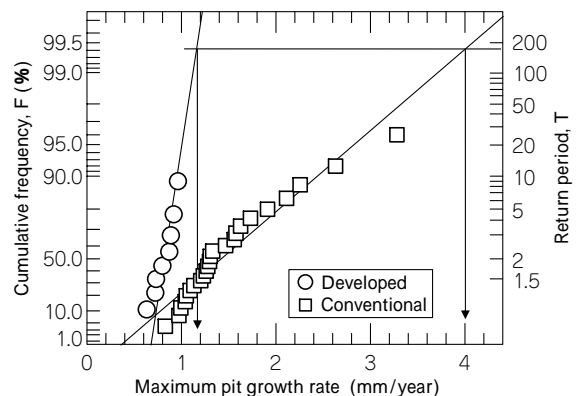


図6 試験Bによる開発鋼と従来鋼の最大孔食成長速度の比較
Fig. 6 Comparison of maximum pit growth rate of developed and conventional steels obtained by simulated test B

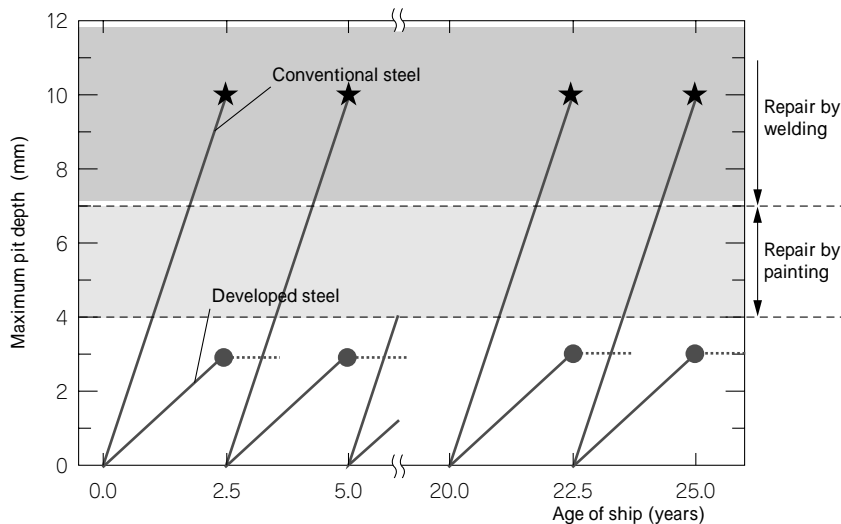


図7 開発鋼適用時に想定される底板の最大孔食深さの経年変化
Fig. 7 Estimation of maximum pit depth observed in dock inspections

食上には、孔食のない通常部より厚いオイルコートが通常運航時に再生成して、より保護性が高くなるためと考えられている。このようなドライドックを経ると孔食成長が停止するとの知見より、本開発鋼を底板に適用した場合、認められる最大孔食深さは補修が必要となる4mmを超えないと想定され、タンカーの使用期間に渡って補修は不要となることが期待される。

3.2 機械的性質

表1に開発鋼(板厚19mm)の機械的性質を示す。開発鋼の強度および靱性は従来鋼と同等以上であり、船級

表1 開発鋼の機械的性質
Table 1 Mechanical properties of developed steel

	YP (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	vE0 (J)
Developed	368	476	28	297
Conventional	349	481	26	254
AH32 spec.	315	440 - 590	22	31

YP: Yield point, TS: Tensile strength, EI: Elongation,
vE₀: Absorbed energy at 0

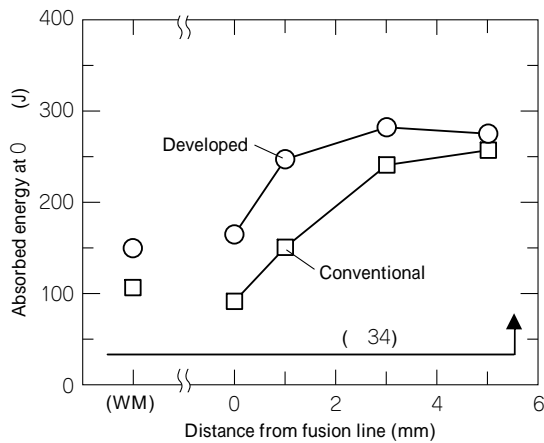


図8 開発鋼のFCB溶接継手靱性

Fig. 8 V-notch Charpy impact test results of FCB welded joints
(Heat input: 130kJ/cm, WM: Weld metal)

規格(AH32)を満している。また、通常の溶材を用いて入熱量130kJ/cmの溶接条件にて製作したFCB溶接継手の靱性(図8)も従来鋼と同等以上であり、船級規格(AH32)を満足することがわかる。以上のように、開発鋼は船級規格を満足し、従来鋼と全く同様の溶接方法を適用することが可能である。

むすび=当社にて開発した原油タンク底板用耐食鋼は、実船において従来鋼比で4倍程度の耐食性を発現し、孔食成長を大きく抑制できることが期待される。本開発鋼の適用により、塗装などの初期の防食対策費および定期検査時の修繕費用などのライフサイクルコストが低減できるとともに、タンカーの安全性向上に寄与するものと考え。なお、本開発鋼はすでに実船タンカーに適用されており、実用において狙いとする耐食性が確認、検証されると考える。

参考文献

- 1) (社)日本造船研究協会: 第242研究部会, 原油タンカーの新形コロージョン挙動の研究 平成11年度報告書, (2000) pp.12 - 52.
- 2) K. Katoh et al.: "Study on Localized Corrosion on Cargo Oil Tank Bottom Plate of Oil Tanker", World Marine Technology Conference, San Francisco (2003).
- 3) 今村弘樹ほか: 材料とプロセス, Vol.19 (2006) p.1189.
- 4) S. Sakashita et al.: International Symposium on SHIPBUILDING TECHNOLOGY (ISST 2007), Osaka (2007) pp.1 - 4.
- 5) D. T. Yasunaga et al.: "Study on Cargo Oil Tank Upper Deck Corrosion of Oil Tanker", World Marine Technology Conference, San Francisco (2003).
- 6) M. Yoshikawa: Zairyo-to-Kankyo, Vol.53 (2004) pp.388 - 395.
- 7) 柴田俊夫: 鉄と鋼, Vol.67, No.7 (1981) pp.891 - 899.
- 8) T. Shibata: ISIJ International, Vol.31 (1991) pp.115 - 121.
- 9) D. E. Hawn: Materials Performance, Vol. 16, No. 3 (1977) pp.29 - 32.
- 10) 柴田俊夫ほか: 防食技術, Vol.30 (1981) pp.404 - 408.
- 11) (社)日本造船研究協会: 第242研究部会, 原油タンカーの新形コロージョン挙動の研究 平成13年度報告書, (2002) pp.78 - 122.