LP ガス貯蔵タンク用材料の硫化物割れの化学的研究 (第2報) 含硫 LP ガス中における高張力鋼の防食対策*

中内 博二** 武市 孝雄*** 梶野 秀夫**

Chemical Studies on Sulfide Corrosion Cracking of Storage Tank Materials for LP Gas (II) Protection of High Strength Steel Immersed in LP Gas Containing Hydrogen Sulfide

Hiroji Nakauchi, Takao Takeichi and Hideo Togano

This study has been made of the effectiveness of corrosion inhibitors and coatings relating to protecting from the sulfide corrosion cracking of high strength steel used in H_2S -containing LP gas systems.

In order to select the effective inhibitors, at first, the corrosion rates by means of weight loss measurements and by polarization resistance measurements were determined on specimens of a high strength steel exposed to aqueous solutions and 0.5 percent acetic acid solutions containing several inorganic and organic inhibitors under the conditions that the solutions were saturated with nitrogen and with hydrogen sulfide, and it was found that oleyl amine-type and commercial organic inhibitors could effectively protect the steel from the sulfide corrosion. Then, the influence of inhibitor concentration upon the protective effect and durability of these selected inhibitors was examined in H_2S -saturated

environments.

The specimens treated with these inhibitors at a concentration of 0.5 percent were exposed to liquid propane containing hydrogen sulfide with and without water for 168 hours, and also the specimens coated with zinc-inorganic and polyurethane paints were exposed to the similar environments for periods up to 1,000 hours, and the hydrogen absorption which is responsible for the sulfide corrosion was examined for these specimens. It was found that the volume of hydrogen absorbed in the specimens treated with amine-type inhibitor and coated with zinc-inorganic paint decreased to considerably small amount.

On the basis of these observations, it is assumed that the sulfide corrosion cracking of high strength steel used in LP gas containing hydrogen sulfide can be prevented by the use of the effective corrosion inhibitors or coatings.

1. 緒 論

第1報¹⁾において、含硫 LP ガス中における高張力鋼の硫化物腐食割れに関連する鋼の水素吸収量は、硫化水素と水の共存下において初めて著しい量になることを明らかにした。この実験事実、鋼の表面で硫化物水溶液による腐食反応が生じ、そのカソード反応によって発生した水素が鋼中に拡散吸収されたことを示している。

高張力鋼の硫化物腐食割れの防止対策として機械的または金属的な方面からは、応力または残留応力の軽減や割れ感受性の小さい新鋼種の開発等が考えられるが、化学的防止対策としては腐食反応を軽減して腐食割れの主因である水素が鋼中に吸収されるのを防止することにつぎ。そのためには LP ガス容器内における硫化水素または水あるいは両者の混在を極限まで抑えれば良いわけ

であるが、大型容器においてはガス注入のさい水の使用は避けられない。従って LP ガス中に有害な程度に硫化水素が混在しているときには、これら有害物質が容器内面に触れることを防止するため、インヒビターの使用^{3,4)}と塗装^{5,6)}、メッキまたは金属溶射⁷⁾等による鋼の被覆が考えられる。

本報においては、これらの方法のうち、インヒビターならびに塗装による2種の防止法を採用し、硫化水素腐食環境下において80キロ高張力鋼の腐食度と水素吸収量を測定し、これら防止法の効果について検討を加えた。

2. 実 験

2.1 供試材料

試験片としては前報記載の80 kg/cm²級高張力鋼の丸棒(10 mmφ×90 mm)を用いた。

溶液中の腐食実験に使用する試験片は、まず電解脱錆(前報記載)により表面皮膜を除去し、秤量後9 cm²の

* 昭和39年10月13日第11回腐食防食討論会(仙台)にて発表

** 工業技術院東京工業試験所第6部(東京都目黒区三田2丁目)

*** 当時神奈川大学工学部応用化学科学生

露出面を残して試験片の下端および側面にアスファルト・パラフィン混合物を加熱溶解したものを塗布して被覆し、さらにその上にテフロン製の薄いテープを2層強く巻きつけて被覆の保護を完全にした。

LP ガス中の水素吸収実験に供する試験片は、電解脱錆ならびに被覆を行なわないで、秤量後インヒビター溶液で前処理した後直ちに使用した。

また LP ガス中での塗装実験では、サンドブラストまたは 100 番研摩布を用いてその表面を粗にした試験片の全面にポリウレタン系塗装^{*1}または亜鉛塗装を行なったものを使用した。亜鉛塗装には市販の無機質高濃度亜鉛塗料を用い、3 回塗りを行なった。

試験液は特級試薬で調製した 0.5 wt% 酢酸水溶液および脱イオン水で、これに種々のインヒビター物質を添加し硫化水素を飽和させて実験に供した。

インヒビター物質として、特級試薬のクロム酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム、カルゴン、安息香酸ナトリウムおよびチオ尿素の 5 種類のほかにアミン系インヒビター^{*2}ならびに市販の酸洗用インヒビターを加え合計 7 種類のものを使用した。

試験用ガスは液化プロパン、窒素および硫化水素の 3 種で、いずれも前報記載の高純度品を用いた。

2.2 実験装置および実験法

2.2.1 溶液中の腐食実験

溶液中の腐食実験に用いた装置の概略を図 1 に示す。実験容器は硬質ガラス製で、上蓋には試験片装入孔、照合電極取付管および 2 本の白金電極 (0.1×5×20 mm) が固定されている。照合電極取付管の下部はキャピラリーになっていて、管内に挿入固定された飽和カロメル電極に照合して試験片の電位測定を行なった。

電位測定装置には、入力抵抗が $10^{10} \Omega$ でフルスケール 20 mV の前置増幅器を付した電位差記録計を用いた。測定の精度は ± 0.1 mV であった。

容器に約 150 ml の試験液を入れ、窒素を通じ十分に脱気した後に試験片および飽和カロメル電極を浸漬し、さらに窒素を暫時通じてから試験 ガスを所定の時間通して試験片と液の反応を行なわせ、実験終了時に試験片の分極抵抗の測定を行なった。その後直ちに試験片を液より取り出し、被覆を除去した後、前報記載の方法で腐食度を求めた。

これらの実験はすべて試験液を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保ちなが

A: 高張力鋼試験片 B: 飽和カロメル電極 C: 白金電極
D: 試験液 E: ゴム栓 F: 水銀
G: 前置増幅器付電位差記録計 H: 可変抵抗 I: 電流計
J: 電池 K: 25°C 恒温槽

図 1 実験装置

ら行なった。

インヒビターによる防食効果の評価には分極抵抗から腐食度を推定する方法を一部の試験で採用したが、この分極抵抗の測定は下記のように行なった。すなわち、試験片を陰極、白金電極を陽極として、外部電源を用いて試験片に $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の一定陰極電流を 2 分間流し、この 2 分後の陰分極値を求め、これをその際適用した電流密度で除して分極抵抗 [$\text{mV}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$] とした。

2.2.2 LP ガス中における防食実験

2.2.2.1 インヒビターの防食効果

インヒビター溶液 150 ml に試験片を全浸漬し、窒素を通しながら所定の時間放置して全面に防食皮膜の形成を行なわせた。この前処理終了後、試験片は前処理溶液とともに耐圧容器^{*3}に移し、容器内に液を充満させて空気の混入を防いだ。続いて水蒸気飽和の硫化水素を約 3,000 ppm 溶解した液化プロパンを容器の上部より注入し、下部からインヒビター溶液を排出させ、試験片が完全にプロパン液相中に浸漬しかつインヒビター溶液が試験片と接触することなく器底に 10 ml 程度残存する状態において室温で 168 時間静置した。また一部の試験では、前処理終了後液にぬれたままの試験片のみを耐圧容器に移し、これに前報同様約 3,000 ppm の硫化水素と 10 ml の水を含む液化プロパンを注入放置した (前者の実験環境を仮に置換環境、後者のそれを注入環境ということとする)。

実験終了後の試験片は前報同様水素吸収量ならびに腐食度の測定を行なった。

2.2.2.2 塗装の防食効果

塗装試験片は実験に先立ち脱気した脱イオン水中に 1

^{*1} ポリウレタン系 塗装は日本鋼管株式会社鶴見造船所浜田外治郎氏のご好意により同所において塗装していただいた。

^{*2} オレイルアミン 1 mol とリノール酸 3 mol との縮合物 20 g のアミン油に乳化剤 3 g とともに溶解したもので慶応義塾大学工学部藤井晴一教授からご提供いただいた。添加濃度は縮合物について算出した。

^{*3} 前報記載の構造のものであるが、内部の観察ができるように円筒部分はアクリル樹脂管で製作した。

夜浸漬し塗膜に含水させた後、両端にテフロンテープを巻いて端面を保護してから耐圧容器に収め、これに硫化水素と水を含む液化プロパンを注入し、水にぬれる条件の下に室温において所定の時間静置後取り出し、その吸蔵プロパン量および水素吸収量を測定した。なお、実験後の塗膜除去のため試験片の減量が正確に求められないので、腐食度の測定はできなかった。

2.2.2.3 吸蔵プロパン量および水素吸収量の測定

吸蔵プロパン量の測定は前報記載の水素吸収量測定装置を利用したグリセリン浴中で行なった。

腐食実験終了後の塗装試験片は手早く水洗、アルコール乾燥の後、塗装のままグリセリン浴中に収め、40°Cで48時間保持して放出ガス量を測定した。グリセリン浴から取り出した試験片は塗膜を剥離した後、さらに研磨布で塗膜を完全に除去してから前報同様170°Cの水銀置換法で放出ガス量を測定した。40°Cおよび170°Cの放出ガスはガスクロマトグラフによりそれぞれ水素およびプロパンについて分析し、両者の水素量の合計をもって水素吸収量とした。

無塗装およびインヒビター処理試験片の水素吸収量は主として170°Cで求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 インヒビターの効果

3.1.1 0.5% 酢酸溶液中における高張力鋼の分極抵抗と腐食度

まず0.5%酢酸溶液中において高張力鋼の分極抵抗と腐食度の関係を求めるため、窒素攪拌条件の下に1~22時間にわたって高張力鋼を液中で腐食させ、浸漬終了の直前に分極抵抗を測定した後に取り出し腐食度を実測した。同様に硫化水素飽和の条件下で2.5時間または5時間腐食させ、終了時の分極抵抗と腐食度を測定した。こ

れらの測定結果を図2に示す。図示のように硫化水素腐食の場合は1.3~2.9 g/m²・hrの大きな腐食度を示し、分極抵抗は0.09~0.2 mV/(μA/cm²)となった。酢酸単独の場合は、1時間浸漬のとき1 g/m²・hrの腐食度を示したが、浸漬時間が長くなるにつれ腐食度は減少した。一方分極抵抗は腐食度の減少に伴って逆に増大する傾向を示した。そこで両者の対数の間に直線関係^{7,8)}が成立するとして関係曲線を求めると次式のようにになった。

$$\log y = -0.53 \log x - 0.20 \quad (1)$$

ここに x は分極抵抗 [mV/(μA/cm²)], y は腐食度 (g/m²・hr)を表わす。図中の直線は(1)式を表わすものである。

(1)式は必ずしも精度のよいものではないが、これは小林ら⁹⁾が指摘するように腐食度の時間的変化も含まれているからであろう。しかしながら次項の実験では実験の途中において試験片を液中においたまま腐食度を知る必要があるため、この際には(1)式を用いて分極抵抗の測定から腐食度を推定した。

本実験の結果、脱気下ならびに硫化水素飽和時の0.5%酢酸溶液中の高張力鋼の平均腐食度はそれぞれ0.3 g/m²・hr (腐食時間; 20時間) および2 g/m²・hr (腐食時間; 5時間)となった。

3.1.2 0.5% 酢酸溶液ならびに水溶液における高張力鋼の硫化水素腐食に対する各種インヒビターの効果

各種のインヒビター物質を加えた0.5%酢酸溶液ならびに水溶液中に高張力鋼を窒素攪拌の下に浸漬し、20時間後分極抵抗ならびに腐食度を測定した。次に同様にインヒビター添加の脱気溶液に鋼を20時間浸漬してインヒビターによる処理を行なった後に分極抵抗を測定し、(1)式によりこの期間の腐食減量を推定してからその液に硫化水素を飽和させた。5時間後分極抵抗ならびに腐食減量を実測し、脱気酢酸中での推定腐食減量を減じて硫化水素飽和時の腐食度を求め、上記脱気時の腐食度実測値と比較しインヒビターの効果を検討した。

実験結果は総括して図3に示す。図中の直線は(1)式を表わす。クロム酸カリウム¹⁴⁾、モリブデン酸ナトリウムを添加した溶液中では脱気条件でも腐食度は0.2 g/m²・hr以上でインヒビターを含まない場合と大差なく、カルゴン¹⁵⁾はかえって腐食を増大させた。安息香酸ナトリウムは脱気条件ではきわめて良好な防食性を示し、チオ尿素もよい防食効果を呈したが、硫化水素飽和環境では、いずれの物質も防食効果は認められなかった。

これに反し、アミン系および酸洗用インヒビターは添加濃度が0.5%の水溶液および酢酸溶液中において硫化水素飽和の条件でも鋼の腐食度を0.2 g/m²・hr程度に抑え、脱気条件ではさらに減少させて十分に防食効果が

図2 0.5% 酢酸水溶液中の高張力鋼の分極抵抗と腐食度の関係 (25°C)

*4 硫化水素と反応して多量の沈殿ができるので これらを含む脱気溶液で20時間処理した鋼は単独の酢酸溶液に移してから硫化水素との反応を行なわせた。

図3 インヒビターを添加した0.5%酢酸溶液および水溶液における高張力鋼の分極抵抗と腐食度(25°C)

認められた。

無機質のインヒビターはLPガスに溶解してこれを不純化することが少なく、LPガス容器内に用いるには好適のものと考えられるが、本実験では効果のあるものを見いだすことはできなかった。以後はこのアミン系および酸洗用の2種のインヒビターについて検討を加えた。

3.1.3 硫化水素飽和環境下におけるアミン系および酸洗用インヒビター

前項で選択した2種のインヒビターについて実用の条件も考慮してつぎのような実験を行なった。

添加濃度が0.05%, 0.1% および0.5%のアミン系インヒビター水溶液ならびに0.5%の酸洗用インヒビター水溶液に高張力鋼を素素攪拌の下に20時間にわたり浸漬して各インヒビターによる皮膜形成処理を行なった後、鋼を取り出し洗浄乾燥後秤量して前処理期間中の腐食の有無を確かめた。前処理した試験片は被覆を施した後、それぞれ次の4種の腐食環境に浸漬した。ただしインヒビターを含む環境に浸漬するときには、その試験片の前処理溶液に対応する同種同濃度のインヒビターを含む溶液に浸漬した。

(1) 0.05~0.5% アミン系および0.5% 酸洗用インヒビター添加の水溶液に硫化水素が飽和している環境

(2) 同上インヒビター添加の硫化水素飽和0.5%酢酸溶液

(3) インヒビターを含まない硫化水素飽和の緩衝液^{*5}

(4) インヒビターを含まない硫化水素飽和の0.5%酢酸溶液

- : アミン系インヒビター前処理高張力鋼
 - : 酸洗用インヒビター前処理高張力鋼
- 測定点の添字は硫化水素を飽和した腐食環境を示す
- 1: 前処理溶液と同種同濃度のインヒビターを添加した水溶液
 - 2: 前処理溶液と同種同濃度のインヒビターを添加した0.5%酢酸溶液
 - 3: インヒビターを含まない緩衝液 (pH=7)
 - 4: インヒビターを含まない0.5%酢酸溶液

図4 インヒビター前処理高張力鋼の硫化水素飽和環境中における分極抵抗と腐食度 (25°C, 5 hr)

*5 0.5% 酢酸溶液を水酸化ナトリウムで中和して pH7 に調節した液

上記環境中で5時間にわたり腐食させてから分極抵抗と腐食度を測定し、高張力鋼の硫化水素腐食に対するインヒビター濃度ならびに環境の変化の影響を検討した。

その分極抵抗と腐食度の測定結果は図4に示される。腐食度の算出において前項の実験のような前処理期間中の推定腐食量が関係しないので、測定結果と(1)式との一致はかなり改善された。いずれのインヒビター濃度においても環境の番号順に腐食度が増大した。

インヒビター濃度と実験環境の関係を明らかにするため、インヒビター濃度と腐食度の関係をプロットし直したものが図5である。図で明らかなように、0.05~0.5%

図5 インヒビター前処理高張力鋼の硫化水素飽和環境中における腐食度とインヒビター濃度の関係 (25℃, 5 hr)

濃度のアミン系インヒビターで防食処理した鋼は、同インヒビターの濃度が0.05~0.5%の範囲内の(1)または(2)の環境では、インヒビター濃度には無関係にそれぞれほぼ一定の腐食度を示した。インヒビターが添加されていない(3),(4)の環境では、前処理インヒビターの濃度が小さいほど腐食度が大となる傾向を示した。

酸洗用インヒビターについては、0.5% 濃度についてのみ実験を行なった。インヒビターを含む環境では同濃度のアミン系インヒビターよりわずかに劣る結果を得たが、インヒビターを含まない環境中では著しく劣る結果となった。これは酸洗用インヒビターの皮膜形成力がアミン系のそれに比して弱く、液からインヒビターが補充されない状態では防食効果が低下するためと考えられる。

アミン系インヒビターを使用するときは、インヒビターが常に補充される状態にあれば0.05%の濃度でも十分に防食効果が期待される。しかしながら実用の際は、まず容器内にインヒビターを添加した水を満たし、容器内面にインヒビター皮膜を形成させてからLPガスを注入してインヒビター溶液と置換させるのであるから、内

表1 含硫液化プロパン中の高張力鋼の水素吸収量に及ぼすインヒビターの効果

試験片前処理	前処理液	時間	試験環境	硫化水素濃度 (ppm)	水素吸収量		腐食度
					m/(NTP)	100g Fe	
0.5% アミン系インヒビター水溶液		20 hr	注入環境 ^a	2,800	0.21 0.23		0.007 0.011
		20 hr	置換環境 ^b	2,800	0.12 0.17		0.007 0.005
0.5% アミン系インヒビター0.5% 酢酸溶液		20 hr	置換環境	3,100	0.36 0.72		0.014 0.014
		5min			0.50		0.016
0.5% 酸洗用インヒビター水溶液		20 hr	注入環境	2,900	3.97 2.49		0.16 0.17
		22 hr	置換環境	2,500	0.58 0.51		0.027 0.022
0.5% 酸洗用インヒビター0.5% 酢酸溶液		20 hr	置換環境	2,400	2.00 2.16		0.073 0.093
		5min			2.13		0.084

試験時間：168 時間，室温
^a 液化プロパン+硫化水素+水(ぬれ)
^b 液化プロパン+水蒸気飽和硫化水素

面の状態は硫化水素を含まない(1)の状態から始まって、時間の経過に伴って内面の水の相にはLPガス中の硫化水素が次第に溶解してくるとともに、インヒビター量が減少してきて(3)の状態に近いものとなろう。そしてさらに硫化水素が飽和したときはpHが3程度まで下がり(4)の条件に近づくものと考えられるので、防食効果の持続性を考慮してインヒビター濃度は高めておくほうが安全であろう。

3.1.4 LP ガス環境におけるインヒビターの効果

次にLPガス環境における硫化水素腐食に対するこれらインヒビターの効果を検討するため、脱気した0.5%インヒビター溶液中で20時間または5分間皮膜処理した高張力鋼を約3,000ppmの硫化水素を含む液化プロパン中に168時間にわたり室温において浸漬した後、その水素吸収量と腐食度を測定した。その結果は表1に総括して示す。いずれの試験片も前処理終了後耐圧容器に移す際表面の観察を行なったが、この期間中にサビを生じているものはなかった。

0.5% アミン系インヒビター水溶液で処理されかつ表面がそのインヒビター水溶液でぬれている鋼に硫化水素を溶解したプロパンと水の混合物が注がれると(注入環境)、鋼表面のインヒビター溶液はある程度洗い流されて(この水は器底に溜り再び鋼と接触することはない)表面のインヒビター溶液の濃度が低下した後に、含硫プロパンと接触して硫化水素との反応が行なわれることになるが、このような状態でも168時間後の水素吸収量は0.2ml (NTP)/100 g Fe 程度で、なんらの処理をしない鋼の同環境中におけるその1/10程度である(前報ならびに表2参照)。置換環境中では、プロパン中に水がないので鋼表面のインヒビター溶液の希釈はない。従ってプロパン中の硫化水素がこの相に溶解してもインヒビターの効果が強く、さらに少ない水素吸収量になったものと考えられる。

表 2 含硫化化プロパン中における高張力鋼の水素吸収量に及ぼす塗装の効果

注入環境 (硫化水素濃度 2,200~3,500 ppm)

塗 装 の 種 類	浸 漬 時 間 (hr)	40℃ 放 出 ガ ス $\left[\frac{\text{ml(NTP)}}{100 \text{ g Fe}} \right]$		170℃ 放 出 ガ ス $\left[\frac{\text{ml(NTP)}}{100 \text{ g Fe}} \right]$		水 素 吸 収 量 $\left[\frac{\text{ml(NTP)}}{100 \text{ g Fe}} \right]$	腐 食 度 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$)
		H ₂	C ₃ H ₈	H ₂	C ₃ H ₈		
無機質高濃度亜鉛塗装	168	0.03 0.03 0.03 0		0.07 0.07 0.11 0.04	0	0.10 0.10 0.14 0.04	
	336	0 0		0.08 0.07		0.08 0.07	
	1000 ^a	0 0		0.11 0.14		0.11 0.14	
	1000 ^b	0		0.15		0.15	
ポリウレタン系塗装	168	0.19 0.10	0.39 0.39	0.14 0.13	0 0.02	0.33 0.23	
	336	0.15 0.13	2.41 0.86	0.27 0.22		0.42 0.35	
	1000 ^a	0.07 0.13	1.35 1.55	0.06 0.04		0.13 0.17	
	1000 ^b	0.18 0.34	2.03 2.25	0.10 0.24	0 0.01	0.28 0.58	
無 塗 装	168	0.84		0.23 3.14 2.87		1.07 3.14 2.87	0.07 0.34 0.19
	336	1.52		2.77 0.34	0	2.77 1.86	0.17 0.12
	1000 ^a			0.09 0.15		0.09 0.15	0.004 0.05
	1000 ^b			2.65 1.73		2.65 1.73	0.13 0.07

a : 浸漬時間中硫化水素の補充は行なわれなかった。

b : 硫化水素の補充により約 3,000 ppm の濃度を維持した。

インヒビターが酢酸溶液に溶解しているときは、液の pH が低いので腐食反応も多少進行した水素吸収も起こりやすくなって⁹⁾、水溶液に比し 2~3 倍の水素吸収量を示すに至ったと思われる。また、インヒビター溶液による鋼の前処理が 5 分程度の短時間でも、十分に前処理したものと吸収量に大差がない点からみて、鋼表面にインヒビター溶液が残っていることが重要であって、仮に未処理の鋼の表面に硫化水素とインヒビターが同時に作用し始めたとしても、インヒビター溶液が残っている間は十分な防食効果は期待できよう。

酸洗用インヒビターの場合、プロパン中の水で表面のインヒビター溶液が希釈されると防食効果は激減して 2.5~4 ml(NTP)/100 gFe の水素吸収となり、これらはなんらの処理をしない鋼のそれと大差ない。前項の実験でも明らかにこのインヒビターの皮膜維持能力によるものと考えられるが、表面のインヒビター濃度を維持した場合でも 0.5 ml(NTP)/100 gFe 程度の水素吸収量でアミン系インヒビターの防食効果には及ばない。酸性環境ではさらに防食効果は著しく低下する。

以上の結果を総合すると、高張力鋼の含硫 LP ガス中における硫化水素腐食に基づく水素吸収量は、鋼がアミン系インヒビターの 0.5% 水溶液で処理され、かつ表面がその液で潤っているときには、無処理の場合の 1/10 程度に減ずることができる。

本実験においては、鋼の水素吸収量と硫化物腐食割れとの関連は調べていないが、石塚ら¹⁰⁾は HT 80 鋼の硫化水素腐食による脆化の割合を延びの減少率によって検

討し、鋼の水素吸収量と延びの減少率の間に指数関数的な関係を実験的に提出し、この脆化と硫化物腐食割れの感受性と密接な関係があるとした。本報の実験に使用した鋼材がこれと同様の傾向を示すものとすれば、0.2 ml(NTP)/100 gFe の水素吸収量に相当する延びの減少率はほとんどゼロとなり、割れ発生の危険性はおおいに減じているといえよう。

3.2 LP ガス中における塗装の効果

LP ガス環境中における硫化水素腐食に対し塗装による防食の効果を検討するため、無機質高濃度亜鉛塗装とポリウレタン系塗装を施した高張力鋼を水でぬれる条件の下に約 3,000ppm の硫化水素を含む液化プロパン中で室温において 168~1,000 時間静置した後、水素吸収量ならびに塗膜に侵入したプロパンの量を測定した。無塗装の鋼についても同様に水素吸収量を測定し比較した。

測定結果は表 2 に示す。表示のように、亜鉛塗装を施した鋼は全期間を通じて 0.15 ml(NTP)/100 gFe 以下の水素吸収量となり、無塗装のものに比し 1/10~1/20 の吸収量であった。ポリウレタン系塗装では 0.1~0.6 ml(NTP)/100 gFe のやや大きな水素吸収量を示した。表中 1,000 時間の実験(a)では実験期間中硫化水素の補充を行なわれなかったため、終了時の硫化水素濃度は数 ppm に低下しており、従って水素吸収量が小さくなったものである。

腐食実験終了後の試験片の状況は、亜鉛塗膜にはなんらの変化も認められず、塗膜剥離後の鋼表面にもほとんど腐食が認められなかった。これに反しポリウレタン系

塗装においては、液化プロパン中ではなんらの変化もないように見受けられたが、容器から取り出し常圧の下に置くと塗膜の各所にふくれを生ずる例が多く、この部分の鋼表面には硫化物の存在が認められた。

放出ガスについてみると、亜鉛塗装の場合は 40°C ではわずかな拡散性の水素の放出のみが認められたが、ポリウレタン系塗膜からの 40°C における放出ガスの中には水素のほかにプロパンがかなり多量に検出された。170°C の放出ガスは無塗装ならびにいずれの塗装の鋼においてもほとんど水素のみであった。

このように亜鉛塗装のほうがはるかに良好な防食効果を示すのは、亜鉛塗膜のビヒクルが無機質のものを主体としているため、プロパンによって塗膜が膨潤されることが少なく、硫化水素を含む水と鋼の接触をよく防止するからであろう。これに反しポリウレタン系塗装では塗膜がプロパンによって膨潤し硫化水素の侵入を局部的に許す結果、良好な防食効果を呈しないものと思われる。

亜鉛塗装によって得られた少量の水素吸収量は前項で検討したように十分に満足すべき値であり、亜鉛塗装は含硫 LP ガスに対し長期間にわたり防食効果を維持し、水素吸収に基づく高張力鋼の硫化物腐食割れを防止するものと考えられる。

4. 総括および結論

LP ガス貯蔵用高張力鋼大形容器における硫化物腐食割れの化学的防止対策として、インヒビターの使用ならびに塗装の効果を検討するため、硫化水素飽和 0.5% 酢酸溶液ならびに水溶液中における高張力鋼の腐食に対するインヒビターの効果を分極抵抗の測定を併用した腐食度の測定から評価し、選択した 2 種の有機系インヒビターを用い硫化水素を含む液化プロパン中における鋼の水素吸収量からその効果を検討した。さらに塗装を施した鋼の同環境中における水素吸収量も測定し塗装の効果を

検討し、次のような結論を得た。

1) 0.5% 酢酸溶液中における高張鋼の分極抵抗と腐食度の両者の対数の間には直線的関係が成立する。

2) 0.5% 酢酸溶液中における鋼の硫化水素腐食に対し、効果的な無機質インヒビターは見いだせなかった。水溶液および 0.5% 酢酸溶液中においてアミン系インヒビターは 0.05% の添加濃度でもすぐれた防食効果を示すが、防食効果の持続性はインヒビター濃度の大きいほうがすぐれている。

3) 硫化水素を含む LP ガス環境中では、0.5% 濃度のアミン系インヒビター水溶液で鋼の表面を処理することにより、鋼の水素吸収量は著しく減少する。

4) 無機質高濃度亜鉛塗装も含硫プロパン中での鋼の水素吸収量を著しく減少させる。しかしポリウレタン系塗装は塗膜の膨潤のため十分な防食効果を呈しない。

付 記

本実験に当たりご便宜を計って下さった慶応義塾大学工学部藤井晴一教授ならびに日本鋼管株式会社鶴見造船所浜田外治郎氏に厚くお礼申し上げる。なおガスクロマトグラフによる分析には当所第 6 部第 4 課大里一夫技官の協力を得た。

(昭和 42 年 3 月 28 日受理)

引 用 文 献

- 1) 中内、梶野：本誌，14，No.1，10～15 (1965) 1 月
- 2) 井上ら：第 10 回腐食防食討論会予稿集，p. 5～8 (1963)
- 3) Donald Warren & G.E. Beckman: *Corrosion*, 13, No. 10, 631 t～646 t (1957) Oct.
- 4) O.L. Riggs, Jr. & F.J. Radd: *ibid.*, 19, No.1, 1 t～8 t (1963) Jan.
- 5) NACE Technical Unit Committee T-6 E: *ibid.*, 17, No. 5, 251 t～266 t (1961) May
- 6) 石塚、大西：石油学会誌，7，328～333 (1964) 7 月
- 7) R.V. Skold & T.E. Larson: *Corrosion*, 13, No.2, 139 t～142 t (1957) Feb.
- 8) 小林、永山：本誌，7，No. 3，149～152 (1958) 5 月
- 9) L.S. Darkin & R.P. Smith: *Corrosion*, 5, No.1, 1～16 (1949) Jan.
- 10) 石塚、大西：日本金属学会誌，30，No.9，852～857 (1966) 9 月