タンカー油槽内における各種構造材料の腐食について*

栄 幸 雄** 鬼 村 吉 郎**

Corrosion Rates of Structural Materials in Tanker Cargo Oil Tanks

Yukio Sakae and Kichiro Onimura

Authors studied the corrosion tendencies of various structural materials including ferrous and non-ferrous alloys, plastics, rubbers and some protective films such as paint-films, metallizing, plating and electrocoating films (totally 286 specimens) in tanker cargo oil tanks by the spool test method.

The tests was performed during 430 days in tanker "Tsubame-Maru", and her cargo oils were Middle-East crude oils.

The results obtained were as follows:

(1) Corrosion rates of plain steels and low

alloy steels were about 0.06~0.14 mm/yr, and austenitic stainless steels were superior in these conditions.

(2) Cu alloys and Cu-Ni alloys were sensitive in Middle-East crude oils and black copper sulfide films were remarkably recognized.

(3) Titanium and aluminum were most stable in tanker conditions.

(4) Among protective films tested urethan-resin base and Saran base paint-films were superior, and metallizing films were not resistant.

1. ま え が き

原油タンカーを始めとする原油・重油関係の装置構成材料の耐食性、防食方法の耐久性などを調査するため、当神戸造船所建造のタンカー第一つばめ丸(32,000 t)の油槽内に約280個のスプールテスト片を取りつけ、昭和32年6月から33年8月に至る約430日間の実船試験を行なった結果を報告する。

この種の資料は内外にも数少なく、原油蒸留塔、洗浄塔などの石油プラント類では二、三スプールテストのデータも発表されているが、それぞれプラント特有の条件下でもあり、また米国等で報告されている資料は、わが国で主用されている中東原油とは著しく原油性状の異なる(とくに硫黄含量の異なる)ものであるので直接の参考にはなし得ぬ点が多い。

これらの事情から筆者らは丸善石油会社の協力を得てタンカー実船試験を行なったもので、スプール試料中にはInco社日本総代理店藤原博士の御好意による同社スプールテスト試料をも加えることができ、ほとんどすべての実用材料、防食被覆について、その実腐食度、耐用性を把握することができた。

以下その概要を報告する。

2. 供試スプール片

実験に際し、この種タンカー構造材および原油取り扱

い装置の構成材料ならびに防食方法のうち、実用性大と思われるものを一括取り上げることとし、第1表に示した75種類286個を試料とした。金属材料試料はいずれもエメリークロス #100 で研磨した。

塗装・メッキ・メタリコンその他の防食被膜を施したものの素地はいずれも供試材と同材質の軟鋼板である。

塗膜厚みは塗装系により異なるが概ね50~60 μ 付近であったが、サラン、ポリウレタン、ポリエステル、ジソック・リッチでは120~200 μ の膜厚を示した。

メッキ被膜の厚さは溶融亜鉛メッキで35~60 μ 、鉛メッキ90~160 μ 、メタリコン被膜では50~90 μ 前後の膜厚を示していた。

供試材の化学組成を第2,3表に掲げた。

なおエレクトロコーティング被覆の生成条件は第4表のよう、陰極(軟鋼板150×80×1.5 mm)電流密度0.14 mA/cm²で行なったが、外部電源方式での場合は電流密度を上げる。液が酸性を示したので比較的低い電流密度で実施した。なお電解被覆の外観はMgブースターによるものが最も緻密ですぐれていた。

3. タンク条件、スプール取り付け方法

スプールを取りつけたタンクはNo.3 センター、No.5 センター、No.6 ウィングの3タンクで本実験期間中におけるそれぞれのタンク条件その他を第5,6表に示した。すなわち430日間の期間中の貨物はほとんど原油であったが、No.6 タンクのみは14次航以降の船載量少なくバラスト海水漲水もほとんどなかった。No.3, No.

* 昭和34年11月25日学振第97委員会第3回防食技術討論会にて発表

** 新三菱重工業(株)神戸造船所(神戸市兵庫区和田崎町)

第3表 供試材化学成分 (その2) Inco スプールテスト片

材 質	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	比重
軟鋼	0.20	0.25	0.45	—	—	—	—	—	—	7.86
ダクタイル鋳鉄	3.4	1.8	0.5	—	—	—	—	—	—	7.20
AISI 430 ステンレス鋼	2.5	0.7	—	<0.1	Mg 0.06	—	1.5	—	—	7.2
# 410	<0.12	—	—	—	—	16	—	—	—	7.75
# 347	<0.15	—	—	—	—	12.5	—	—	—	7.75
# 316	<0.10	—	Cb>8×C	—	—	18	10	—	—	7.92
# 309	<0.10	—	—	—	—	18	11	2.5	—	7.92
# 304	<0.20	—	—	—	—	23	13	—	—	8.02
	<0.08	—	—	—	—	19	9.0	—	—	7.92
	Cu	Ni	Zn	Al	Sn	Pb	Bi	Fe	Mn	
Al (Alcoa 2S)	—	—	—	>99	—	—	—	—	—	2.71
セネル	30	67	—	—	—	—	—	1.4	1	8.84
Pb	0.06	—	—	—	—	99.9	<0.005	—	—	11.35
Zn	—	—	Bal.	—	—	0.1	—	—	—	7.14
Cu	>99.9	—	—	—	—	—	—	—	—	8.92
アドミラルティ黄銅	70	—	29	—	1	—	—	—	—	8.54
黄銅	65	—	35	—	—	—	—	—	—	8.47
黄銅	85	—	15	—	—	—	—	—	—	8.75

第4表 エレクトロコーティングの条件

1) 電解条件

電解液	陽 極		電解時間	通電量	陽 極	陰 極
					流密度	流密度
神戸港 海 水	Mg	陽極 (32φ×125)	48 hr	A・hr	mA/cm ²	mA/cm ²
	アルマイト	陰極 (32φ×125)	48 hr	6.66	1.03	0.143
	外部電源法	(130×40×3)		6.69	0.645	0.139
		(17表裏 30φ×100)	120 hr	3.33	—	0.0344

(注 1) 比液量: $5\text{ l}/242\text{ cm}^2$

2) 電解被覆の厚さ

	銅板增量	被膜厚み計算値*	厚み実測値
Mg 陽極法	0.190 mg/cm ² /hr	46 μ	99.3 ± 17.2 μ
Al 陽極法	0.144	35	71.0 ± 17.0
外部電源法	0.037	23	36.5 ± 12.6

(注 2) * s.g.=2 として計算

(注 3) 値は各 4 枚の平均

第5表 試験タンク配置とタンク条件

試験期間中の全航海日数: 430 day

タンク	No. 3 センター	No. 5 センター	No. 6 ウイング
積荷の種類	原油＋パラスト海水 アミン系インヒビタ	原油＋パラスト海水	原油
防食処理	レスコール W 711 投入	Mg 陽極	—
スプールの数	3	6	3
試験片枚数	86 枚	144 枚	56 枚
パラスト漬け日数	50 day	63 day	5 day
原油積載量	軽油 20,800t＋2,000t	ガソリン 20,065t＋1,140t	7,700～10,100t

黄原油である。

第1図は各試料のホルダーを示すもので、硬質ビニルスペーサー、インシュレーターを用い（Inco 社ホルダーはモネルメタル円板、棒、テフロンスペーサーを用いている）試料相互およびタンク壁との絶縁を計り、ホルダー脚部をタンク壁に溶接して取りつけた。

なおタンカーでは貨物ごとに蒸気洗浄を行なうので蒸気の直接接触を防ぐためホルダー頂部に巾 200、長さ 1,200 mm の鋼板を保護用に取りつけた。

パネル材

パイプ材

1	ブラケット (軟鋼)	5	ゴムプラグ
2	パッキン (ネオプレン)	6	円板 100φ×4 mm 厚
(ベークライト)
3	供試管材 16φ×21φ×150 mm	7	ナット (黄銅)
4	棒 4φ×330 mm (AISI 310)		

第1図 スプール形状と各タンク内
スプールホルダー取付位置

ロンジー パルター ヘッド上	$\left\{ \begin{array}{l} (12) \quad (8) \\ (4) \end{array} \right.$	ガーダー	
No.6 艇タンク	Inco 1 バイブ		
ボトムロンジー上	$\left\{ \begin{array}{l} (2) \cdot (10) \cdot (6) \\ (3) \quad (11) \quad (7) \end{array} \right.$		(1) (9) (5)
No.5 センタータンク	No.3 センタータンク	Inco 1 バイブ	船首
		ガーダー上	

(注) 数字はスプールホルダー番号

第2図 各スプールホルダーのタンク内取付位置

またパイプ試料は管内面の両端をゴム密栓し管外面のみが腐食媒質と接するようにした。

各ホルダーのタンク内取り付け位置を第2図に示す。

なお試験期間は昭和32・6・10～33・8・20に至る430日間のうち8次航→13次航の230日間に第1期、14次

第6表 つばめ丸試験タンク使用条件, 載貨状況

230 day																		
32.6.10~ ~33.1.31																		
	8 次航			9 次航			10 次航			11 次航			12 次航			13 次航		
	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト
センタータンク No. 3 C.O.T.	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—
	1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr		
	原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t		
センタータンク No. 5 C.O.T.	80°C	—	6.25 6.28	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—
	1.5 hr		3 day	1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr		
	原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t			原油 2,080t		
左舷タンク No. 6 W.O.T.	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—	80°C	—	—
	1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr			1.5 hr		
	原油 1,100~1,500t			原油 1,100~1,500t			原油 1,100~1,500t			原油 1,100~1,500t			原油 1,100~1,500t			原油 1,100~1,500t		
200 day																		
33.2~ ~33.8.20																		
	14 次航			15 次航			16 次航			17 次航			18 次航					
	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト	バ タ ワ ー ス	ク バ リ ラ ー ス テ ス ト	ダ バ ー ラ ー テ ス ト			
センタータンク No. 3 C.O.T.		満載 13 day (2089t) レスコー ル W711 100ppm	—	—	—	満載 5 day	—	満載 6 day レスコー ル W711 50ppm	—	80°C	満載 12 day レスコー ル W711 100ppm	—	80°C	満載 14 day	—			
	[下津→米]→[サンルイス]→[ロスアンゼルス] Ballast→P.S.#300 F.O→ケロシン (2089t)→(1559.9t)→ (526)→満載			クエート原油 2,089.4t			クエート原油 2,080.9t			クエート原油 2,080.9t			クエート原油 2,080.9t					
センタータンク No. 5 C.O.T.	—	—	—	—	—	満載 5 day	80°C	満載 6 day	満載 12 day	80°C	満載 12 day	満載 7 day	—	—	満載 18 day			
	[下津→米]→[サンルイス]→[ロスアンゼルス] ガソリン→空 1140.49t			クエート原油 1,633t			カタール原油 2,080.6t			クエート原油 2,080.6t			ワフラ原油 1,791.7t					
左舷タンク No. 6 W.O.T.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	満載 5 day			
	—			—			カタール原油 1,136.7t			—			—					

(注) 各タンクとも毎回ドラム罐1本位のブラインがあった。

第7表 船載原油の性状

項目	名称	アラビヤ	シリア	イラン	カタール	クエート	ワフラ
比重	°API	34.7	36.9	33.8	40.0	31.6	24.2
引火点	°F	—	50	80	88	—	—
流動点	°F	—	55	-10	<0	—	-20
粘度 100°F, SSU		44	33.8	44.9	36	53.8	167
水分, 沈殿物 %		0.2	tr	—	tr	—	—
硫黄分 %		1.56	0.08	1.46	1.91	2.49	3.09
硫黄残査 %		3.8	2.6	45	6.5	—	—
ワックス %		1.1	—	—	1.1	—	—

航→18次航の200日間を第2期としてそれぞれ試料の重量測定, 観察などを行なった。

第3,4図に取り付け前のスプールホルダーを示す。

4. 試験結果概要

本船の33年1月31日入渠時第1回引揚調査を行なったが, この際は No. 3 タンクのみは海水漲水のままであったので調査できなかった。次いで33年8月20日就

第3図 スプールテストホルダー

航430日後に再び入渠したのでこの際にホルダー全数の引揚、諸測定を実施した。

第5図に430日後の各試料の腐食量を一括図示したが、鉄鋼系では普通鋼、鋳鉄、低合金鋼とも大差なく0.1 mm/yr程度の腐食度、12Cr、13Cr系は0.03 mm/yr、17Cr 0.01 mm/yr、オーステナイト系不銹鋼では最も腐食度少なく0.005 mm/yr程度の値を示した。銅合金系は0.03~0.04 mm/yr程度の腐食度を示すものが最も多いが、この種の材料では後述のように表面の黒変が顕著であった。

第4図 Inco スプールホルダー
およびパイプホルダー

非鉄金属中で最も良好な耐食性を示したのはTi、次いでAlであり、この種材料は原油取り扱い装置材料としてすぐれた特性を発揮するものと考えられる。

メタライジング、メッキなどの金属被覆については溶融メッキ、Pbメッキが比較的良好でメタライジング被膜はいずれも脱落剝離著しく素地発錆が目立ち防食効果が発揮されなかった。

エレクトロコートも皮膜自体の外観および重量変化は不良であったが素材腐食度は60%程度に抑制されており、皮膜補修を営む補修用陽極などの取り付けにより皮膜の維持を計れば更に良好な防食効果が得られるものと期待される。

第5図 テスト片の腐食度8次航〜18次航 (暴露期間430 day)

第6図 合成樹脂試験板の重量変化率

第7図 合成ゴム試験板の重量変化率

そのまま残している状態で、次いでサラン、ビニル系がすぐれていた。常温乾燥型エポキシ、フェノールとも良好でなく、その他の塗料もふくれ、剝離多く不良であった。

以上諸試料の代表的外観を第9～13図に示す。

5. タンク条件の相違と腐食度

上記各スプールテスト片の腐食度から油槽のタンク条件の相違が構成する腐食環境について解析を試みた。

次に合成樹脂板、合成ゴムシートの重量、体積、硬度などの変化率を第6,7,8図に示したが、合成樹脂では塩化ビニル板が最もすぐれメラミンプラスチックがやや変化度大であった。ただしこれらのプラスチックについて重量測定後引張試験を行なった結果ではいずれもほとんど試験前と抗張力、伸びとも変化が見られず、この面では優劣の差は確然としなかった。ゴム系ではGR-Sが最も膨潤度大で耐油性に乏しいことを示し、機械試験の結果も抗張力が著しく低下しており、ネオプレンも同様劣化度はなほだしくハイカー系のみが耐原油性を示していた。

塗装試験板の場合は第9表に見るようにポリウレタン樹脂塗料が卓越した成績を示し試験前の塗膜状況を

第8図 合成ゴム試験板の体積、硬度変化率

第9図 塗装試験板 (No. 6 W.O.T.)

第10図 金属材料 (No. 5 C.O.T.)

第8表 合成ゴム試験板の抗張力, 伸びの変化

(試験片3個の平均で示す)

ゴム材質	条 件	抗張力 kg/cm ²	伸 び %
GR-S	試験前	>167.3	441.7
	タンクテスト後	No. 3 タンク 28.7	430.0
		No. 5 タンク 28.8	416.5
		No. 6 タンク 35.6	430.0
ネオプレン	試験前	70.0	391.7
	タンクテスト後	No. 3 タンク 13.0	237.5
		No. 5 タンク 27.8	260.0
		No. 6 タンク 24.1	260.0
ハイカー	試験前	91.7	445.0
	タンクテスト後	No. 3 タンク 77.8	457.5
		No. 5 タンク 86.9	448.5
		No. 6 タンク 67.4	420.0

第11図 金属材料 (Inco) (No. 5 C.O.T.)

第12図 金属被覆試験板 (No. 3 C.O.T.)

第13図 銅および銅合金管

各タンクの貨物, 防食法などの諸条件を整理すると
 No. 3 センタータンク……原油 20,800 t + バラスト海水 50 日漲水; アミンインヒビター 100 ppm
 No. 5 センタータンク……原油 20,065 t + バラスト海水 63 日漲水; Mg 防食
 No. 6 艀タンク……原油 7,700~10,100 t + バラスト海水 5 日漲水; 無処理
 のように区分される。ただし貨物条件は8次航→13次航までは3タンクともほとんど同様で14次航以降で差を生じた。

今, これらのタンクに取りつけた軟鋼板試料 24 枚の

第9表 塗装試験板総合結果 (430 day 後)

塗 装 系	タンク名 調査項目 塗 料 名		No. 3 C.O.T.					No. 5 C.O.T.					No. 6 P.O.T.					総 合
			ふ く れ	き れ つ	は が れ	色 の 変 化	成 績	ふ く れ	き れ つ	は が れ	色 の 変 化	成 績	ふ く れ	き れ つ	は が れ	色 の 変 化	成 績	
フル ノ系	Rust Ban (米) 国産品上 (A) 同同上上 (B) 同同上上 (C)	僅大		僅大 若干		○ ○ × △	やや大 やや大 やや大	微	若干 若干 僅大		僅	△ △ △ ×	若干		大 大 若干大		× × × △	△ △ △ ×
エシ キ系	国産品上 (A) 同同上上 (B) 同同上上 (C)	やや大 やや大		若干 若干大		△ ○ △	大 大 若干			僅	大 若干大	× ○	大 若干大			大 若干大	× ○ ×	× ○ △
ビル ニ系	国産品上 (A) 同同上上 (B)	若干				○ ○	若干 微			僅 僅		○ ○	若干 微		僅		○ ○	○ ○
	サンクリッパイン ジョリウレスエナメル ポルター	大 若干		大		○ × ○ ○ ×	大 微 やや大		大 若干大		大	○ × ○ ×	大 微 やや大	大	若干 若干 若干	若干	○ × ○ ×	○ × ○ △ ×

(注) 判定 ○……優 ○……良 △……可 ×……不可

腐食 (第10, 11表) について検定を行なうと第12表のよう

第10表 軟鋼板の腐食量

試験期間: 430 day (8次航~18次航)

タンク No.	試験板記号	表面積 (cm ²)	腐 食 量			
			g	g/m ² ·day	mm/yr	ipy × 10 ⁻³
No. 3 C. O. T.	3	249.5	17.107	1.595	0.0773	3.04
	9		20.683	1.928	0.0935	3.68
	10		16.738	1.560	0.0757	2.97
	15		18.072	1.685	0.0817	3.21
	21		15.351	1.431	0.0694	2.73
	22		16.249	1.515	0.0735	2.89
No. 5 C. O. T.	2	249.5	27.391	2.553	0.1238	4.87
	4		28.389	2.646	0.1283	5.05
	5		25.014	2.332	0.1131	4.45
	6		23.814	2.220	0.1077	4.24
	11		27.743	2.586	0.1254	4.93
	12		27.447	2.558	0.1241	4.88
	14		26.297	2.451	0.1189	4.68
	16		28.664	2.672	0.1296	5.10
	19		21.031	1.960	0.0951	3.74
	20		24.212	2.257	0.1094	4.30
	23		22.833	2.128	0.1032	4.06
	24		21.474	2.002	0.0971	3.82
No. 6 P. O. T.	1	249.5	20.787	1.937	0.0939	3.69
	7		26.565	2.476	0.1201	4.72
	8		24.885	2.320	0.1125	4.42
	13		22.476	2.095	0.1016	4.00
	17		21.680	2.021	0.0980	3.85
	18		22.646	2.111	0.1024	4.03

第11表 軟鋼板の腐食量

試験期間: 200 day (14次航~18次航)

タンク No.	試験板記号	表面積 (cm ²)	腐 食 量			
			g	g/m ² ·day	mm/yr	ipy × 10 ⁻³
No. 5 C. O. T.	2	249.5	16.075	3.221	0.1562	6.14
	4		15.861	3.179	0.1542	6.07
	5		13.695	2.744	0.1331	5.24
	6		12.778	2.561	0.1241	4.88
	11		15.965	3.199	0.1552	6.11
	12		15.455	3.097	0.1502	5.91
	14		15.038	3.014	0.1462	5.75
	16		16.456	3.298	0.1559	6.29
	19		10.333	2.071	0.1004	3.95
	20		12.597	2.525	0.1224	4.81
	23		11.388	2.282	0.1107	4.35
	24		10.782	2.161	0.1048	4.12
No. 6 P. O. T.	1	249.5	7.608	1.025	0.0497	1.95
	7		11.774	2.360	0.1144	4.50
	8		11.504	2.305	0.1180	4.40
	13		8.013	1.606	0.0779	3.06
	17		8.944	1.792	0.0869	3.42
	18		9.879	1.480	0.0718	2.82

第12表 軟鋼試験板による腐食環境の検定

(腐食度平均値の差の検定)

試験期間 比較タンク タンク No.		430 day (32.6.10~33.8.20)						200 day (33.1.31~33.8.20)	
		3C~6P		6P~5C		3C~5C		5C~6P	
		3 C. O. T.	6 P. O. T.	6 P. O. T.	5 C. O. T.	3 C. O. T.	5 C. O. T.	5 C. O. T.	6 P. O. T.
試 料 数 (n)		6	6	6	12	6	12	12	6
平 均 値 $\bar{x}$		785	1047	1047	1146	785	1146	1348	854
標 準 偏 差 S		76.6	88.8	88.8	117	76.6	117	207.7	225.6
分散検定	F_0 F 判 定	$F_{5,5}(1\%)=10.97$ $F_{5,5}(5\%)=5.05$ $F_0 > F$ 分散は等しい		$F_{5,11}(1\%)=9.90$ $F_{5,11}(5\%)=4.70$ 1.55 同 左		$F_{5,11}(1\%)=9.90$ $F_{5,11}(5\%)=4.70$ 2.03 同 左		$F_{5,11}(1\%)=9.90$ $F_{5,11}(5\%)=4.70$ 1.30 同 左	
差の検定	$t_0(1\%)$ t 判 定	3.169 5 $t > t_0$ 有意差あり		2.921 0.33 $t < t_0$ 有意差なし		3.169 4.46 $t > t_0$ 有意差あり		2.921 7 $t > t_0$ 有意差あり	

(注) $\bar{x}$, S は mm/yr × 10⁴

①全試験期間 430 日を通じた場合は, No. 5 センタータンク (以下 C. T. と略記) と No. 6 左舷タンク (以下 P. T. と略記) との間には腐食度に有意差なく No. 3 C. T. と No. 6 P. T. および No. 3 C. T. と No. 5 C. T. との間にはいずれも有意差が認められる。この検定結果からは No. 3 タンクの腐食条件のみが他と異なることとなり, この原因はアミン系防食剤添加のためか, または 33 年 1 月入渠時に本タンクに取りつけた試料のみは計測を行っていないから途中引揚の影響によるものか判然としないが, おそらくはタンク条件から考えても防食剤使用の影響が支配的であろうと考えられる。因みに陰極防食を施している No. 5 C. T. の場合は試料がいずれもタンク壁に絶縁して取り付けられてあるのでその腐食度には無関係となる。

②次いで No. 5 C. T. と No. 6 P. T. との 200 日間 (14 次航→18 次航) の腐食度の差は有意であるとの結果となり, これは後者が 14 次航以降ほとんど比較用のタンクであったことから容易にうなずける事実である。

以上腐食環境について危険率 1% における t-検定の結果は No. 5 C. T. が最も腐食作用大で, 次いで No. 6 P. T., No. 3 C. T. の順となった。

なおタンカー油槽構造鋼材の実腐食度については W. W. Cranmer¹⁾, W. B. Jupp²⁾ などの実測値があるが, 今回の結果は比較的 Cranmer の値と類似している。

6. 中東原油の腐食特性に関する考察

わが国ではほとんどの原油資源を中東原油に仰いでいるのでその腐食特性について十分な検討を行なう必要があろう。今回の実船テストの結果第一に注目されたことは銅合金系の著しい表面黒化現象であり, これらの付着スケールを塩酸で溶解除去した場合顕著な硫化水素発生が見られた。

第13表は軟鋼および銅合金系試験板に付着したスケールの分析結果であり, タンク条件により多少組成の差

第13表 付着スケール化学分析値 (%)

	No. 5 C.O.T. 銅	No. 3 C.O.T. 7/3 黄銅	No. 3 C.O.T. 5/4 黄銅	No. 3 C.O.T. 軟銅	No. 6 P.O.T. 軟銅
CuO	62.72	19.12	59.15	—	—
ZnO	10.35	64.45	20.37	—	—
CaO(CaO+MgO)	2.94	6.02	1.22	7.13	1.75
Fe ₂ O ₃	3.85	1.44	1.40	85.79	87.61
SO ₄	2.83	4.38	4.33	1.31	tr
S	13.10	2.86	12.47	2.05	6.08
Cl	0.48	1.70	1.03	0.14	0.08
H ₂ O	3.70	—	—	3.53	4.46

はあるがいずれも硫化物または SO₄²⁻ の多量が目立っている。これは硫化物含有量の多い中東原油による腐食の特異形態と考えられ、中東原油に比し硫化物含有の少ない南方原油、米大陸原油とは自ら異なる見地に立って材質選定を行なう必要が感ぜられる。

J. F. Mason³⁾ は各条件の石油精製プラント内に今回筆者らが用いたと同様の Inco 社スプールテスト片を取りつけ1年間の現場実験を行なっているが、モネルメタルおよびニッケル合金が500°F以上の特殊な高温高硫黄の状態を除いては石油精製装置材料として最適であることを論じているが、筆者らの結果では高硫黄原油では常温付近の温度条件でも銅合金、モネルメタルの耐食性は多くを期待できず、この点原油性状の相違が大きく影響しているものと思われる。この外 E. Rabald の “Corrosion Guide”⁴⁾ などにも同様の記載が見られるが、中東原油の性状からは再検討の要が認められる。この点同質の中東原油による石油精製装置の実験が長谷川⁵⁾、角野氏⁶⁾ らにより行なわれており、同氏らの結果でも Cu-Ni 合金の耐食性の不安定なことが指摘されている。

また前記銅合金の腐食状況は第14, 15図にその一例を示したように、粒界腐食のような形態をたどって孔食を多発する傾向があり、この現象はオーステナイト系ステンレス鋼の場合にも認められ(第16図)硫化物および原油鹹水(MgCl₂)による孔食である。ステンレス鋼中でこの孔食傾向の著しいのは304, 347などであり、高Ni-Crの309およびMo入りの316などの鋼種には

第14図 7/3 黄銅試料の表面腐食

第15図 銅板の表面腐食状況

第16図 AISI 347 型ステンレス鋼孔食部の組織

孔食が見られなかった。鋼種によるこの相違はオーステナイト系ステンレス鋼のいわゆる応力腐食割れの鋭敏度の順位と類似の傾向が見られ、応力腐食割れの機構が孔食発生と関連大であることが予想せられる。

7. 構成材料の腐食度概観

(1) 軟銅, 鋳銅, 鋳鉄, 低合金鋼……腐食度の範囲は 0.06~0.14 mm/yr で大きな耐食性の差は認められない。

(2) 不銹鋼……マルテンサイト系不銹鋼の腐食度は軟銅の 1/5 程度, フェライト系不銹鋼では 1/10 程度でこれらは孔食を伴う全面腐食を呈していた。オーステナイト系不銹鋼では腐食量少なく良好であったが鋼種によっては著しく孔食を生じ、粒界腐食に強い 347 型も孔食抵抗は少なかった。これらのことからタンカー油槽の腐食環境としては粒界腐食よりも孔食生成に起因する応

力腐食作用の方が要因となるものと推定された。

(3) 銅および銅合金, Ni 合金……強固な黒色硫化銅, 硫化ニッケル皮膜におおわれ, 硫化物侵食が最大の腐食因子と認められる。モネルメタルも同様であり中東原油雰囲気ではその耐食性は余り期待できない。

(4) その他の非鉄金属……チタンは最も良好で, Al はオーステナイト系不銹鋼と同程度でわずかに局部孔食を生ずる傾向がある(スパーサーとの接触部に限定されていた)。近時タンカーの加熱用コイルに Alacoil を用いる事例⁷⁾も見られるが, この場合管の船体取り付け部の加工には注意を要するものと思われる。Pb もこの種の低温での使用には耐食性があり, 当所においても銻鉛管を加熱用コイルに試用した経験があるが比較的良好な結果が得られた。

(5) 合成樹脂および合成ゴム……メラミンプラスチックが不良で他はほぼ良好, また合成ゴム系ではGR-Sの膨潤著しくネオプレンも耐油性不良でハイカー系が最良であった。

8. 防食被覆の耐食性

(1) 塗膜……今回実験に供したのはすべて耐油耐海水性の塗膜を選定したが, ポリウレタン樹脂塗料, サランが卓越しており, 次いでビニル系が良好であった。ポリウレタン樹脂塗料は諸外国でも化学プラント用として近來脚光を浴びており⁸⁾, またわが国でも熱交換器, 船内諸タンク等に漸く実用度が高まりつつある。

これに対し従来一般に耐油塗料として用いられているフェノール樹脂系, エポキシ樹脂系などは不良であり, タンカー油槽のような苛酷条件には不十分であることが示された。ジンク・リッチペイントも海水, 原油交互舶載条件では塗膜変化はなほだしく, コールタールエナメルも今一步の耐油性に欠けていた。

(2) 金属溶射被覆……Zn, Al, Pb, Cu, 黄銅, 13Cr, 18-8 の7種類を用いたが, 第1次の230日後の調査で既に Zn, Al メタリコンを除く他の種類はすべて剝離脱落しており多少の防食効果があるのは Zn, Al のみで, これとても430日後には腐食顕著となり, この因は溶射

皮膜の多孔性と酸化物混在に起因するものと見られ, 塗装と併用するなどのシーリング処理が必要である^{9,10)}。

(3) 溶融被覆……溶融メッキでは腐食量は素材の $1/5 \sim 1/10$ に減じていたが多少硫化亜鉛の生成が見られた。従来潤滑油, 燃料油系統配管には亜鉛メッキ鋼管の使用は不適とされているが¹¹⁾, 本回の結果からは原油および海水系統には相当有効なものと認められる。鉛メッキについても比較的良好であった。

(4) 電解被覆……Electrocoating はタンク防食法として最も経済的な手段であるが, 今回の結果では今一つ防食効果を高めるには電解被覆生成条件に再検討を要するものと認められた。すなわち初期に若干低電流密度で電解し皮膜の緻密化を計り, 次いで電流密度を上げてゆくなどの方法が望ましいと考えられる。なお今回の実験では皮膜補修が行なわれなかったのでこの点の影響も大であったと考えられる。

9. ま と め

以上430日間の実験試験を通じて従来明らかにされていなかった原油・海水混載時の構成材料腐食度, 防食方法の適否, 中東原油の腐食特性などの諸点を把握することができた。なお本研究実施に当っては丸善石油株式会社, 同社斉藤監督官, 当所船体課各位の絶大な御協力を得たので, ここに深謝するとともに, Inco 社スプールテスト片の御供与を戴いた藤原博士に感謝する次第である。(昭和35年6月18日受理)

参 考 文 献

- 1) W. W. Cranmer: *Corrosion*, 8, No. 6, 195~204 (1952)
- 2) W. B. Jupp: *Corrosion*, 9, No. 11, 388~394 (1953)
- 3) J. F. Mason: *Petroleum Refiner*, 30, No. 10, 124~131 (1951)
Corrosion, 12, No. 5, 199~206 (1956)
- 4) E. Rabald: *Corrosion Guide*, 380~387; 396~402 (1951)
- 5) 長谷川: 鉄と鋼, 44, No. 9, 1130~1132 (1958) および日本金属学会昭31春, 秋(講演)
- 6) 角野: 防蝕技術, 8, No. 1, 2~4; No. 2, 53~55 (1959)
- 7) H. M. Walter: *Metal Industry*, 279~282 (1957) Sept.
- 8) R. Jennings: *Chem. Eng. Prog.*, 54, No. 9, 554~556 (1958)
- 9) 柴, 原田: 金属表面技術, 10, No. 4, 17~21 (1959)
- 10) K. Tator: *Ind. Eng. Chem.*, 50, No. 8, 77A~78A (1958)
- 11) 大西: 防蝕技術資料, 2, No. 1, 40~43 (1953)

質疑応答

質問 アンモニア・コンデンサーおよびその他の熱交換器(冷却水側温度 $60 \sim 40^\circ\text{C}$, 被冷却側温度 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 前後)が冷却水側から腐食され, 冷却管の寿命は約2ヵ年である。これを6ヵ年程度に延長したい。ただし材質はSTP, 冷却水は1.5% NaCl 含有。

高濃度亜鉛塗料(バインダーポリスチレン)を1~1.5年ごとに塗布(塗膜約 $60 \sim 70 \mu$ 厚)でよろしいか。

出題者 東亜合成(株)徳山工場 高倉 弘

解答 冷却水は海水よりも塩濃度は低いが高温度が高い。もしこの対策を亜鉛メッキで行なうとしたら, 亜鉛メッキの腐食速度を海水中における値, $0.5 \text{ oz/ft}^2 \cdot \text{yr} (20 \mu/\text{yr})$ よりやや大きく見積ればよからう。被覆の寿命として4年を確保するには亜鉛メッキとして厚さ 100μ 位を要する。ポリスチレン系高濃度亜鉛塗料は正しい前処理によって塗装されたとき, 50μ 厚(1回塗)で海水完全浸漬条件で1年の寿命を保証するようである。

解答者 久松敬弘(東大工学部)