大型タンカー原油タンクの腐食

吉 川 光 昭*

* 住友重機械工業株式会社

Corrosion of Cargo Oil Tanks of VLCC Tankers

Mitsuaki Yoshikawa*

* Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Recently, corrosion for uncoated steel plate of cargo oil tanks, general corrosion for deck plate and pitting corrosion for bottom plate, have been reported in newly built VLCC tankers. Most of tanker owners and operators have been concerned about this accelerated corrosion, whose rate is higher than anticipated. Ship Research Panel 242 has conducted a series of studies on "causes and mechanism of the corrosion", and obtained following results.

1) Vapor space corrosion

Mechanism of general corrosion was clarified. Flaky corrosion product layer which has laminar structure of rust and elemental S were reproduced by laboratory.

Corrosion rate was not dependent on types of hull structure and steel making process.

2) Bottom plate pitting corrosion

Mechanism of pitting initiation and its growth was clarified. It was found that pits occurred in the defect of oil coating layer on the bottom plates and grew by the formation of electrochemical cell.

Maximum pitting growth rate was not dependent on types of hull structure and steel making process.

Key words : VLCC, tanker, general corrosion, pitting corrosion, COT (Cargo Oil Tank), oil coating layer

1. は じ め に

日本はエネルギーの約 50%を石油に依存している。その大部分は、ペルシャ湾岸地域から VLCC (Very Large Crude oil Carrier) と呼ばれる 20~30 万 D/W(重量トン)の大型タンカーで海上輸送されている。船舶は大量輸送能力があり、極めて環境負荷の小さい輸送手段である。しかし、1989 年の「バルディーズ号」や 1997 年の「ナホトカ号」などの事故でも明らかのように、座礁や衝突による大規模な油流出が起きると、環境や生態系に重大な影響をもたらす。その結果、バルディーズ号事故を契機に国際海事機関 (IMO) は、中・大型タンカーのシングルハル (S/H : Single Hull) からダブルハル (D/H : Double Hull) 化を義務づける条約を採択した。これにより、船体外殻に損傷を受けても積み荷の原油が流出し難い D/H 化が急速に進んでいる。

この動きに呼応して国内外の船主から、「従来の S/H に比較して、近年建造された D/H の VLCC のカーゴオイルタンク (COT : Cargo Oil Tank) は腐食が生じやすい」、「COT の天井部 (上甲板裏面) から腐食生成物が頻繁に落下してくる」、「タンク底板での孔食発生個数が多いと思われる」などの声が聞かれるようになった。このため日本財団の支援を受け、(社)日本造船研究協会では第 242 研究部会 (SR242 委員会) を設置し、平成 11~13 年度の 3 カ年にわたり、「原油タンカーの新形コローション挙動の研究」を実施した。その目的は VLCC の COT 内の腐食状況を把握、発生原因を解明して、原油タンカー運用時の安全性確保と信頼性向上であった。特に、

従来船と最近建造された VLCC で異なる 2 点、船型と使用鋼材の腐食に及ぼす影響を主に明らかにすることとした。材料については、近年日本で多用されている TMCP (Thermo-Mechanical Controlled Process) 鋼と従来鋼の代表である軟鋼 (MS : Mild Steel) の耐食性の比較評価である。

今回、対象とした 25 万トン級の VLCC は、長さが約 330 m、幅は約 60 m、高さ約 30 m と巨大である。また、調査範囲が広範にわたる上に、建造および運用方法が企業ごとで微妙に異なり個体差がある。従って、建造時や就航後の延べ 12 隻にわたる VLCC 実船調査による腐食実態の把握を中心に据えた、実船の各種環境要因や腐食生成物の分析、実船暴露試験、腐食環境と腐食速度のモニタリング、実験室試験なども行い、腐食発生機構解明に努めた。以下に SR242 委員会活動で得られた結果の概要を紹介する。

2. タンカー COT の構造と設備

タンカー COT の腐食状況を記述するに先立ち、タンカーの構造について若干説明しておく。船型については、図 1 に示した S/H と D/H があり、S/H では荷役やバラスト注排水用配管、船体の補強材が COT の内側に突出している。しかし、D/H はすべて二重船殻の空隙部分に設置され、COT 内面は突起物が少なく非常にフラットである。このため、揚げ荷役時にタンク内に残る残渣 (スラッジ) が減少し、油を効率よく荷揚げできる。

また、COT の付属装備に IGS (Inert Gas System) や COW (Crude Oil Washing) がある。IGS は COT の防爆のために採用されている。IMO では「IGS 装備船のタンク内はガスフリー時を除いて、常時 8% 以下の酸素濃度で正圧を保持していなければならない」と規定している。

* 〒237-8555 横須賀市夏島19番地 (19 Natsushima, Yokosuka, 237-8555 Japan)

図1 D/HとS/Hタンカーの構造上の相違

このためタンカーのCOTでは、「石油ガスの燃焼には不十分な酸素しか含まないガスおよびその混合物」と定義されるイナートガス (IG) として、排気ガス (冷却後、除塵と脱硫・水洗い処理をし、酸素濃度 5% 以下に調整、水分は飽和に近いもの) を用いている。

貨油で汚れた COT は、一定期間の運用ごとや、点検修理時に洗浄される。その際 COT 内上部に設置された COW 噴出口から原油をタンク内面に噴射し、タンク内面に付着しているスラッジなどの油分は洗い落とされる。噴射された原油は残渣を剥離し、溶解分離した油は浚油装置で回収される。近年のタンカーでは固定式タンク・クリーニング・マシンと配管を各 COT 上部に配置し、ポンプとバルブ操作のみで自動洗浄される。

3. COT 内の腐食環境の調査

3.1 COT 内のガス成分

腐食問題では、材料が曝される環境把握が第一歩である。しかし、実働タンカーの COT 内のガス組成分析については報告例がない。そのため日本に帰港した VLCC に乗り込み、各種 COT より採取したガスを分析した。その結果を表 1 に示す。主要ガス成分は H_2S 、 CO_2 、 O_2 、 H_2O 、 N_2 、 SO_x で、各ガス濃度は原油産地 (A, B, C, D で表示) や原油積載量で変動する。また、防爆目的で COT に導入される IG は、IMO の規定通り 5% 以下の O_2 量に制御されている。一方、原油に含まれる H_2S と揮発性ガス成分の一部が気相中に移行する。油井環境では H_2S 、

表 1 実船 COT ガススペースに存在するガス組成の詳細分析結果の一例

COT No.	3 S	4 C	4 S	5 C	5 S
原油産地	A	B	C	D	D (空)
積載量 (%)	93	89	92	31	0
H_2S (vol.ppm)	2790	1330	498	817	550
SO_x (vol.ppm)	1.3	3.9	1.6	2.7	0.7
H_2O (vol.%)	4.9	3.9	5.3	2.5	3.2
H_2 (vol.%)	0.24	0.27	0.24	0.26	0.22
O_2 (vol.%)	1.65	2.52	1.80	3.88	4.48
N_2 (vol.%)	32.93	45.01	25.67	62.00	69.54
CO (vol.%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO_2 (vol.%)	3.73	4.00	2.24	10.93	13.16
C_xH_y (vol.%)	54.93	42.36	62.15	14.99	4.40

CO_2 、 H_2O の共存状態は一般的であるが、これらと O_2 との共存は従来の腐食では未経験である。 H_2S と O_2 とは平衡論的に共存できず、両者が共存する COT 内部は特異な腐食環境下である。

3.2 COT 内の付着物

原油搬送後に検出される成分として、底板では Na^+ 、 Cl^- 、内構造表面では多量の固体 S である。また、上甲板裏面では固体 S の層状の析出が確認された。底板の Na^+ 、 Cl^- は原油中に含まれる高濃度塩化物溶液からの分離であり、上甲板裏面の固体 S は同じく原油中の H_2S が酸化されて析出したものと考えられる。

3.3 積載原油中の S 分

1973～1999 年の間で、日本が中東から輸入した原油の成分変動、特に腐食に影響を及ぼす S 含有成分について調査した。国内景気動向で石油需要量は変動し、好景気時には輸入量が増加する。その際、S 含有量が多い原油も輸入されるが、おおむね 1.2～1.5 wt% の範囲にあり、大きな変動はなかった。最近の輸入原油中の S 含有量が増加した傾向はなく、COT 内の腐食環境に顕著な影響を及ぼしていないと考える。なお、COT 内の温度変化、原油からの分離水およびタンク底板にたまったスラッジなどの分析結果については後述する。

4. 上甲板裏面の腐食

COT 内で生じる主な腐食は上甲板を中心とした全面腐食とタンク底板の孔食の 2 つで、これらを中心に調査した。なお、側壁の腐食形態は上甲板裏面に類似しているが、比較的軽微な腐食であった。

4.1 上甲板の温度と腐食モニター結果

D/H における上甲板の温度履歴および COT 内温度計測結果の一例を図 2 に示す。日本から中近東にバラスト状態で出航し、原油を満載した後、再び日本に帰港するまでの計測結果である。1 日における上甲板の温度変化は、最低は 5～25℃、最高は 35～60℃で、昼夜間の温度差が大きいことが分かった。COT 内の温度は 30℃ 前後ではほぼ一定であった。これは上甲板裏面では、夜間に結露する可能性を示唆している。なお、数隻の COT 内の温度計測を行ったが、季節により若干の変動はあるものの、航海時によるマクロ的溫度変化挙動に差異はなかった。また、S/H と D/H の船型の影響もほとんどなかった。実船 (D/H) の上甲板に取り付けた環境腐食モニタリング装置の測定結果では、上甲板の温度は昼夜間で大きく変化し、鋼材表面は常時ウェットな状態を示す時もあり、交流インピーダンス法により求

図2 日本-中東間 D/H タンカー運航時の上甲板および COT 上部の温度計測結果

図3 上甲板裏面 (COT 内面) の腐食発生状況外観観察結果

めた腐食速度は温度上昇と共に増大することが判明した。

4.2 上甲板の腐食状況

実船 COT の上甲板裏面の腐食状況を図 3 に一例として示す。各調査船でやや異なった様相を呈すが、一般には、灰 (銀白) 色の表面を覆った付着物を剥離すると黒色の原油分 (オイルコート) が認められる場合が多かった。また、被覆物の剥離の有無で外観状況は大きく異なり、剥離面の色も左図に見られる黒褐色から赤色まで様々である。また右図は、比較的健全なオイルコートが隔壁に形成されている状態を示すが、大きな剥離跡は見られない。入渠検査に際し COT 内は海水張りや海水洗浄などの処理が行われ、外観から腐食を論じることは判断を誤る恐れがある。さらに、上甲板裏面からシート状の生成物の剥離が頻繁に起こっており、落下物が COT 底板に厚く堆積するケースも見受けられた。

この剥離物の厚さは 1 mm 程度で、その断面を EPMA で元素分析した典型的な結果を図 4 に示す。生成物は固体 S とさび層が交互に積層した混合物で、定量分析結果では固体 S が最大 60 wt% 程度占めることが判明した。また、X 線回折による解析では固体 S とオキシ水酸化鉄 (α -FeOOH) が同定された。当初、シート状の剥離落下物が非常に多いため、急速に腐食が進行しているの

はないかとの憶測がなされた。しかし、原油積載時の H_2S と H_2O を含むガス環境条件下で、オキシ水酸化鉄 (FeOOH) が触媒としてその表面上に固体 S が析出する (H_2S ガスの脱硫手段である「ボックス法」) ことは知られている。この固体 S の析出反応は、上甲板の腐食とは無関係に進む化学反応で、上甲板裏面からの生成物の落下量と腐食速度とは直接には無関係であることが明らかとなった。

4.3 上甲板の板厚減肉量と腐食速度

比較的船齢の若い、TMCP 鋼を用いた S/H と D/H の COT での上甲板の板厚を計測した。その結果、船型による腐食速度に大きな差異はなく、最大腐食速度は 0.09 mm/y 程度であった。

一般に VLCC タンカーの COT は、船首から船尾にかけて 5 等分、さらに左舷、右舷および船体中央に 3 分割され、1 隻当たり 15 タンクが設置されている。一部の船主から「航行時に上甲板に負荷される荷重がタンクごとに差があり、船首、船尾、中央での上甲板の腐食速度

が異なる」との声があった。そこで S/H と D/H の船型に対し、上甲板全域の板厚計測を行ったが、タンク間で腐食速度の差はなく、日本海事協会 (NK) がまとめられている多くの板厚計測データとの比較でも良い一致を見た。

NK で集計された S/H タンカー (52 隻) の既存板厚計測データを検査時船齢と平均減肉量の関係で整理した結果を図 5 に示す。TMCP 鋼を船舶に適用展開した建造時期で、MS/CR (Controlled Rolling) 鋼と TMCP 鋼を区別し、両者の平均腐食量を示した。上甲板の減肉量は鋼種による差が無いことが分かる。なお、各プロット点は、

図4 剥離落下物の断面の EPMA 分析結果

図5 上甲板裏面の腐食量に及ぼす鋼種の影響

板厚計測時点におけるあるタンカーの船齢に対する値であり、常に同一箇所を計測した結果ではない。そのため減肉量の経時変化を表すものではないことを念頭に置いて理解する必要がある。この結果、マクロ的な平均腐食速度は、検査時船齢20年で2 mm、すなわち0.1 mm/y以上になるケースは非常に少ないといえる。

以上の結果から、上甲板の腐食速度に関し、船型(S/HとD/H)や鋼種(TMCP鋼とMS/CR鋼)による差異は無いことが明確になった。

4.4 実船における暴露試験結果

上甲板に設けられたタンク クリーニング ホール用の蓋に、半円形のMSとTMCP鋼を溶接した円板状の試験片を用いて、暴露試験を実施した。0.5～2.0カ年間の暴露後、定期的に試験片を回収して腐食状況の観察、減肉量計測などを行った。腐食状況は両鋼種とも同じ全面腐食であり、平均腐食速度は0.02～0.09 mm/yの実船板厚計測結果とも一致した。生成物厚さは暴露期間に無関係に0.45～0.75 mmとほぼ一定で、ある一定厚さになると逐次剥離することを窺わせた。また、溶接部(溶接金属やHAZ)も母材と同一腐食速度であり、選択腐食は認められなかった。

4.5 実験室試験での腐食因子の影響調査

COT内のガス組成分析結果を基に、実験室的腐食試験の標準ガス組成を5%O₂-0.01%SO₂-13%CO₂-残N₂に設定し、これに原油から放出されるH₂Sを添加して腐食試験を実施した。H₂Sの存在で腐食は増大し、1000 ppmを超えると腐食速度が大幅に増加する傾向が認められた。また、昼夜の温度サイクルを負荷した試験では、実船の上甲板で見られたのと同様の層状の生成物層が再現された。単体S層でき裂が生じて剥離することが確認でき、実船と同一腐食環境の再現可能な条件が確立された。

室内実験で鋼種(TMCPとMS)間に腐食形態や腐食速度などで差異は見られず、上甲板裏面の全面腐食に鋼種の影響は無いことが判明した。また、歪みや生成物剥離の影響を調査した結果、0.05%までの歪みであれば影響はほとんど無く、さらに、生成物層は保護性が無く、頻繁な剥離現象が腐食速度に影響を及ぼさないことが判明した。

4.6 上甲板の腐食メカニズム

COT内の上甲板裏面の腐食反応および剥離現象メカニズムを述べる。COT

内は3.1で示したようにH₂SとO₂が共存し、さらにCO₂と飽和に近い量のH₂Oとが存在する、非常に特異な厳しい腐食環境である。また、昼夜の温度差に伴い、COT内の気相部に滞留するガス成分が上甲板裏面で結露する。H₂SとO₂が共存するガス環境条件下の現象は4.2で記したように、固体Sとさびが層状構造を呈し、生成物の量は腐食速度とは関係しない。また、固体S層が脆弱であるためにき裂が入りやすく、生成物は剥離、離脱を繰り返すが、この剥離現象が腐食の加速要因にならないと考えられる。

腐食速度は、鋼材(MS, TMCP鋼)の種類および船型(S/HとD/H)に影響されないことが、実船計測、室内実験、過去の計測データなどで確認された。言換えると、上甲板の腐食速度はTMCP鋼で建造されたD/HとMSによるS/Hタンカーと同一であるといえる。D/HのCOT底板は平坦で視界を遮るものがなく、上甲板からの多量の落下物およびその堆積状態が一目瞭然で分かり、見掛け上腐食量が増したと誤認されたと思われる。

5. タンク底板の腐食

COT内底板の全面腐食は軽微であり、主として孔食が問題となる。腐食発生状況とそのメカニズム解明を目的に調査した。

5.1 底板の腐食環境

5.1.1 底板上の滞留水

孔食の発生と成長には水の存在が不可欠である。一方、原油搬送中に水が分離し、COT底板上に数cmの水層が形成される。このことは乗組員間で周知されている。2隻のD/Hの底板上より採取した滞留水の分析結果を表2に示す。pH値はほぼ7の中性であるが、高濃度塩化物(約8 wt% as NaCl)を含んでいた。また、バラスト航行時にも水の存在は確認されているが、COT内に導入されるIGからの水分の流入ではないかと考える。

5.1.2 底板上のオイルコート膜

COTの鋼板表面に白色/灰色層が存在し、表面を軽く削り取った直下で黒色の油分層が出現した。これを原油分によるオイルコート膜と称する。そのイオン透過抵抗(遮蔽性)を交流インピーダンス法で測定した。健全なオイルコート膜はタールエポキシ塗装と同等の抵抗値で、高い保護性を有する。高抵抗値を示した部分では厚いオイルコート膜が存在し、低い値の箇所では孔食が生じやすい傾向にあった。また、オイルコート膜の遮蔽性は含水量の増加に伴って低下した。オイルコート膜厚は、COWの照射状態に影響を受けると考え、D/HのCOWマシーン直下から縦隔壁に向かって底板上のオイルコート膜の抵抗を計測した。2つのタンク底板での計測結果を図6に示す。両タンクとも膜厚が薄いCOW直下は低

表2 原油積載時のCOT底板部滞留水の採取分析結果(ppm)

船	タンクNo.	Na ⁺	Total Fe	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	pH	H ₂ S
①	不明	13600	2	2	42500	14	<0.1	7.0	<10
②	1 (右舷)	40000	4.2	11	48000	1470	<0.1	7.15	<10
	2 (左舷)	40000	2.5	1	54000	1350	<0.1	7.50	<10

図6 D/HのCOT底板のオイルコート膜イオン透過抵抗計測結果

抵抗で、隔壁側に遠ざかるに従って膜厚が増加し、それと共に高抵抗が得られた。全般的に各種内構部材や配管によって生じるCOWシャド一部(洗浄原油が直接当たらない領域)に厚いオイルコート膜が形成されていた。

D/Hのタンク底板のオイルコート膜はS/Hよりも薄い傾向にあった。S/Hでは図1に示したように底板上に縦横に多数の構造部材が配置されているが、D/Hは部材数が非常に少なく平坦である。このため、同一COW照射条件でCOT内を洗浄した場合、遮蔽物がないD/Hの底板ではCOWシャド一部が極端に少なく、オイルコート膜も薄くなる。就航直後からD/Hの孔食発生頻度がS/Hに比べて高いのは、これが原因の一つと推定される。

オイルコート膜を分析すると、油分以外にオイルコート膜/鋼界面部に高濃度のS分が存在し、そこには腐食生成物であるさびが少量であるが均一に生成していた。また、底板部に堆積したスラッジからも、油分や大量のさび成分(オキシ水酸化鉄、酸化鉄)と比較的高濃度のSが検出された。なお、Sについては後述するように局部腐食を加速することが判明した。

5.1.3 底板の温度

一般に加温された原油(油井によって加熱温度は異なる)が中東でCOTに投入され、日本に入港するまで徐々に温度は低下する。その際の底板の温度低下に及ぼす船型の影響について調査した。実船の底板温度を直接計測することは困難で、COT底板より垂直上方向に5m、10mおよび20m離れた3箇所の実船温度計測結果をベースに、シミュレーション解析で底板の温度を推定した。その結果、原油満載時にはD/Hの方がS/Hよりも約5~10℃高温側に保持され、バラスト航海時には両者に大きな温度差はなく、また、上甲板の温度はS/HとD/Hで差はほとんどないことが明らかになった。

5.2 底板孔食発生状況

5.2.1 船型の影響

孔食はS/HとD/Hのいずれの船型でもCOT底板に生ずるが、S/Hと比較してD/Hの方が就航直後からの発生個数は多い傾向にある。一方、数隻のVLCCに対して入渠時ごと(約2.5年ごと)に作成したビットマップ(一定深さ以上の孔食発生位置を表示した図)を詳細に比

図7 ビットマップ上で孔食発生箇所の移動確認の一例(同一D/Hタンカー定期検査時のビットマップ比較)

図8 調査船のCOTごとの絶対最大孔食深さに対する極値統計解析結果

較検討すると、入渠時ごとで孔食発生位置が異なることが分かった。その代表例を図7に示す。この点より、孔食は入渠時を起点に新たな箇所でも発生・成長を遂げるものと思われる。従って、Dock to Dock(入渠検査から次の入渠検査までの約2.5年間ごと)で、孔食の発生・成長サイクルが支配され则认为、極値統計法¹⁾で調査船のCOTごとの最大腐食速度(最大孔食深さを2.5年で除して算出)を整理した。その結果を図8に示す。なお調査はS/H(SH1 & 2の2隻)とD/H(DH1~4の4隻)に対し、1997~2002年度に行った。2002年に実施したD/Hの1隻を除いて、最大腐食速度の傾向に大きな差が認められない。この傾向と大きく異なるタンカーのCOTでは、建造、運用、メンテナンスなどが他船と違った条件にあることを意味していると考えられる。さらに、本手法でNKが所有しているS/HとD/H腐食データも解析したが同一の傾向を示し、今回の調査結果および解析手法が正しいことが裏付けられた。

繰返しになるがS/HとD/Hでは後者の方が孔食の発生数が多いが、その最大成長速度に余り差は認められなかった。なお、孔食深さが4mm以上のものは、定期検査時に肉盛り補修が原則的に行われており、孔食発生数が多いと補修工数も問題になる。また、図8からも明らかのように、今回の調査で最大腐食速度は4mm/yにも

図9 タンク底板での典型的孔食発生状況

達するケースもあり、注意を要する。

5.2.2 孔食発生位置

代表的な孔食発生状況を図9に示す。左図はS/Hのタンクで、底板に接合された多数のロング材に設けたドレンホール間を結ぶ水路にあたる箇所に見られた孔食発生点（黒点）である。これ以外に、オイルコート膜が不完全なCOWシャドー境界部やロング材のフランジ面などで観察された。一方、D/Hの孔食発生位置は、比較的特定し難く全底面で生じていた。あるタンカーでは、パイプラインなどの上部構造物やタンク構造部材からの液滴下箇所に見られるケースがあった。右図は水平部から液滴下で、底板上のオイルコート膜が損傷を受け、直線的に孔食が生じているケースである。

孔食発生箇所としては、D/HとS/Hに共通して、タンク底板での水の滞留しやすい場所や、鋼表面に形成されるオイルコート膜にCOWが強く当り不均一で薄くなっている箇所に多いことが窺われた。

5.3 実船暴露試験

就航中のD/HタンカーのCOT底板に一番近い水平部上に暴露試験片を取り付け、約2ヵ年間暴露した。試験片は2鋼種（MSとTMCP鋼）、4種類の表面性状（ミルスケール付き、表面機械研削、ショットブラストとショッププライマー塗装）を評価した。分離水の影響が明らかにできるように試験片の4周に縁を設けた。回収した全試験片で明瞭に孔食発生が認められた。その結果、鋼種間での差異はなく、ミルスケール付き試験片で孔食発生量が多いこと、また、ショッププライマー塗装も孔食防止に余り効果がないと思われた。

5.4 実験室試験

実船調査で孔食発生には、不完全な表面皮膜の存在が重要な要因であるとの知見を得た。しかし、これら以外の環境因子の影響は明らかでなく、孔食発生への各種因子の影響評価を実験室試験にて確認しながら実施した。

5.4.1 各種環境因子の影響

COT内は H_2S と O_2 が共存し、かつ底板に高濃度塩化物溶液が滞留することが明らかになった。各研究機関で実施したタンク底板環境を模擬した人工海水での、炭素鋼の腐食速度に及ぼす気相中の H_2S 濃度と孔食発生条件を整理して図10に示す。気相温度はCOTタンク実測結果を基に、40または50℃に保持された。その結果、5%

O_2 環境では10% H_2S で孔食が再現されることが複数の機関で確認された。 O_2 が存在しない場合、5% H_2S で孔食発生を確認した機関もあったが、実際のCOT中の H_2S 濃度は100~3000 ppmと低く、高濃度 H_2S が孔食誘起の直接の主要因であるとは考え難い。なお、原油積載時のことを考慮して加圧条件下でも試験を実施したが孔食発生への影響はなかった。

一般に、アノードである孔食発生部に対し、その周辺がカソードとなり、電池を形成し、孔食の進展を速くすることは良く知られている。腐食電位の測定結果から、スラッジ堆積部が非堆積部に対して電位が数10~100 mV程度貴となり、カソードとして機能することが分かった。また、スラッジに含まれる単体Sに注目し、単体Sが鋼表面への付着の有無による影響を調べた。それらの電位および分極特性をMSとTMCP鋼で比較したが、その結果の一例を図11に示す。鋼材表面に存在するS自体がカソードとして作用し、局部腐食を促進することが示された。浸漬試験後に、粉末S塗布部の境界に微少な孔食発生が認められたが、これはS塗布面と非

腐食速度を速くすることは良く知られている。腐食電位の測定結果から、スラッジ堆積部が非堆積部に対して電位が数10~100 mV程度貴となり、カソードとして機能することが分かった。また、スラッジに含まれる単体Sに注目し、単体Sが鋼表面への付着の有無による影響を調べた。それらの電位および分極特性をMSとTMCP鋼で比較したが、その結果の一例を図11に示す。鋼材表面に存在するS自体がカソードとして作用し、局部腐食を促進することが示された。浸漬試験後に、粉末S塗布部の境界に微少な孔食発生が認められたが、これはS塗布面と非

図10 人工海水における炭素鋼の腐食に与える H_2S の影響と孔食の発生

図11 鋼の分極挙動に及ぼす固体S塗布の影響

図 12 実船 COT 底板模擬試験（ミルスケール，模擬オイルコート評価）

塗布面で局部電池が形成されたと考える。また、さび（ γ -FeOOH）も酸化剤として作用する可能性があることが判明した。

5.4.2 模擬大型タンク試験

タンカーの COT の底板を模擬した大型タンク試験装置を製作し、孔食再現試験を実施した。装置には気相と液相があり、気相部には IG に 3000～5000 ppmH₂S を添加したガスを用い、液相部には海水を張った。試験片はミルスケール付きのものと、スラッジとパラフィンを混合して作成した模擬オイルコート膜を塗布したものの 2 種類を用いた。試験片を傾斜し、陸上原油タンクより採取したスラッジを各試験片上の一部に堆積させ、腐食に及ぼすスラッジ堆積の影響を調べた。図 12 に試験装置と試験結果の一例を示す。ミルスケール付きおよび模擬オイルコート膜塗布試験片の両者で、スラッジ下で成長速度 5 mm/y もの深い孔食が再現できた。特に、ミルスケール付き試験片では実船で見られたものと酷似した孔食が再現された。

5.5 タンク底板の孔食メカニズム

孔食発生の主な条件は腐食を局在化させるための不均一であり、ミルスケール、オイルコート膜の不均一性や欠陥の存在などが挙げられる。得られた結果を以下に要約する。

5.5.1 船型差の影響

S/H ではタンク底板上面に縦横に各種部材が存在するために COW シャド一部が生れ、これが底板上のオイルコート膜の保護に優利となる。しかし、D/H は部材が底板裏面側に配置され上面は平坦であるため、COW でタンク底板は高圧原油で直接洗浄され、オイルコートが薄膜化し、膜欠陥が形成されやすくなる。その結果、D/H では S/H に比較して、就航直後から孔食発生頻度が高くなると思われる。

また、S/H と D/H の COT 内部の温度計測結果とシミュレーション解析により、原油満載時には D/H の底板は約 5～10℃ 程度 S/H よりも高温に保持されることが判明した。これも D/H で孔食発生数が多い原因と考えられる。しかし、その温度差が孔食速度へ及ぼす定量的な影響は今だ結論を得ておらず、今後の検討にゆだねたい。

5.5.2 鋼種差の影響

D/H での 2 カ年にわたる暴露試験結果において、MS

と TMCP 鋼の間で耐食性の差異はほとんど認められなかった。また、カソード反応を増大させる固体 S の影響確認の実験室試験、局部腐食を生起しうる原油上の水の局在化試験などでも鋼種の差異は認められなかった。従って、タンク底板の耐孔食性に関して MS と TMCP 鋼材の差はないといえる。

6. ま と め

本研究は大型タンカーの原油タンクに見られる腐食の原因とメカニズムを明確にすることが目的である。不必要な誤解や誤認を招かないよう、客観的なデータ収集と実船調査に基づいた腐食実態の解明に力点を置いて進めた。さらに、室内実験を通して、実船計測と観察結果の解析や腐食の実態をより深く理解するように努めた。以下に得られた成果を示す。

6.1 腐食メカニズム

6.1.1 上甲板裏面の腐食（全面腐食）

COT 内の主要ガス成分は H₂S、CO₂、O₂、H₂O、SO_x であり、自然界では存在し難い H₂S と O₂ が共存する特異な環境である。昼夜の大きな温度差によって、COT 内の上部に滞留するガス成分が夜間に上甲板裏面で結露し、ウェットな状態となる。すなわち乾湿繰り返し条件下の腐食である。H₂S と O₂ が共存するガス環境条件下（原油積載時）では、オキシ水酸化鉄の触媒作用で固体 S が析出し、この S と鉄さびが層状構造を形成する。固体 S の析出反応は鉄の腐食とは無関係であり、生成物の量と腐食速度とは関係しない。また、S 層は脆弱でこの部分で剥離発生・剥離を繰り返すが、その剥離現象が腐食速度の加速要因にはならない。また剥離落下した生成物のうち最大 60 wt% が S 成分であった。

6.1.2 タンク底板の腐食（孔食）

鋼板表面に形成された被膜（オイルコート膜、FeS など）の不均一により、高濃度塩化物溶液と酸化剤の存在下での電池形成により孔食は進行する。オイルコート膜の健全性が重要で、D/H ではその膜厚が S/H に比較して薄く、欠陥が生じやすい。欠陥部がアノード、その周辺がカソードとなる電池が形成され、S などの酸化剤はそれ自体がカソードとして反応し、腐食を促進させる。

6.2 腐食に及ぼす船型差の影響

6.2.1 上甲板裏面の腐食(全面腐食)

S/H タンカーを中心に NK がまとめられた既存の板厚計測データと今回の実船計測データを照合したが、上甲板の腐食減肉量には船型の影響は認められなかった。

6.2.2 タンク底板の腐食(孔食)

COT 内の温度シミュレーション結果では、D/H タンク底板の温度は、S/H の場合よりも、原油満載航行時に 5~10℃ほど高温側で推移する。しかし、バラスト航海時には両者で差異はなかった。この温度差が孔食発生と成長に影響することが予測されるが未評価のまま残された。

タンク底板の孔食に関しては、内骨の有無による船型の影響が大きく、一般的に D/H の孔食発生頻度は S/H よりも高い。また、Dock to Dock の期間(約 2.5 ヶ年)内で孔食の発生・成長が進行し、次の期間では別の箇所に孔食が成長することが明らかとなった。さらに、NK の所有データと今回の実船計測データを合わせて、孔食成長速度は S/H と D/H で大きな差は認められなかった。

6.3 鋼種の影響

TMCP 鋼と MS とで、実船での上甲板とタンク底板での腐食調査、COT 内の暴露試験および実験室的試験などすべてで腐食形態、腐食速度に大きく異なる点は認められなかった。また、NK 船籍の最近および建造後 20 数年を経たタンカーの板厚計測データを用いて TMCP 鋼と MS の上甲板の腐食減肉量を比較した結果においても、両者に差異は存在しなかった。

7. お わ り に

国内外で問題化している原油タンカーの腐食に関し、実船調査と室内実験などを通して、腐食状況の実態把握と腐食メカニズムの解明を行った。今回の研究成果を内外に知らせる^{2), 3)}と同時に、更なる有効なデータ蓄積を心掛け、国際競争力を失わない有効な腐食問題解決に取

り組み、より一層安全なタンカー運航に努めたい。

また、本研究は、大学、国立の研究機関、船級協会などの協力の下、造船会社、海運会社、鉄鋼会社からの委員の参画など、幅広い技術力を結集して実施した。実船調査、暴露試験体や腐食モニタリング装置の取り付けなどには、海運会社の関係者に多大なるご尽力を頂きました。また、室内実験および試験体の分析/計測などでは、海上技術安全研究所・鉄鋼各社・造船会社に各段のご協力を賜り、関係者一同に心より謝意を表します。なお、現在、鉄鋼各社では COT 用に耐食技術、耐食鋼の開発・実用化が進められており、今後も一段と運用上の安全性を改善されたタンカーの建造に貢献したい。

最後に、本調査研究に実施に当たり、物心両面にわたり多大な援助を頂いた日本財団および日本造船研究協会に深くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) "Life-time Prediction Oxidation and Hot corrosion of Metals", Maruzen (1984).
- 2) K. Katoh, S. Imai, D. T. Yasunaga, H. Miyuki, Y. Yamane, H. Ohyabu, Y. Kobayashi, M. Yoshikawa, Y. Tomita, Paper No.A15 (R126)-"Study on Localized Corrosion on Cargo Oil Tank Bottom Plate of Oil Tanker", World Maritime Technology Conference, October 17-20, 2003-San Francisco, California, USA (2003).
- 3) D. T. Yasunaga, K. Katoh, S. Imai, H. Miyuki, Y. Yamane, H. Ohyabu, M. Saito, M. Yoshikawa, Y. Kobayashi, Y. Tomita, Paper No.A16 (R127)-"Study on Cargo Oil Tank Upper Deck Corrosion", World Maritime Technology Conference, October 17-20, 2003-San Francisco, California, USA (2003).

(2004 年 4 月 12 日受理)

本論文作成にご協力頂いたSR242 委員会メンバー:

大阪大学 富田康光, 三菱重工株式会社 齊藤正洋, 新日本製鐵株式会社 加藤謙治, 今井嗣郎, 住友金属工業株式会社 幸 英昭, JFE スチール株式会社 塩谷和彦, 株式会社神戸製鋼所 安永龍哉, 株式会社商船三井 大藪弘彦, 川鉄テクノロジー株式会社 山根康義, 海上技術安全研究所 小林佑規

要 旨

近年、国内外の船主から、「従来の VLCC に比較して、近年建造された VLCC タンカーのカーゴオイルタンク (COT) に腐食が多発する」、「COT の天井部 (上甲板裏面) に発生する全面腐食やタンク底板の孔食が多い」との声が聞かれるようになった。今回、VLCC 実船調査による腐食発生実態の把握を中心に据え、COT 内に生ずる腐食発生原因解明に努めた。以下の結果を得た。

① 上甲板裏面の腐食

- ・ COT 内のガス成分は自然界では存在しない H_2S と O_2 が共存する非常に厳しい環境下にある。腐食は昼夜間の温度差に伴う結露現象によると考えられる。
- ・ 上甲板裏面の腐食は全面腐食で、その生成物は固体 S と酸化鉄層が交互に積層された形態を取る。そのうち固体 S の占める割合が高く、重量で最大 60%に達することもある。
- ・ D/H と S/H の船型および鋼種による腐食速度の差異は無かった

② タンク底板の腐食

- ・ 底板の腐食は孔食で、オイルコート膜の状態が不均一で膜厚が薄い部分に見られる。S/H では水滞留部または流水部に孔食が多く見られる。D/H は S/H に比較して就航直後から孔食発生頻度は高い。
- ・ 孔食は入渠時を基点に、被膜の損傷と局所的電池形成で発生・成長する。S/H と D/H での孔食成長速度に差が無く、また、鋼種による孔食発生・成長形態の差異は無い。