

技術論文

ケミカルタンカー用 NSSC® 260Aの開発

Development of High Corrosion Resistant Stainless Steel NSSC® 260A for Chemical Cargo Tanker

田所 裕* 福元 成雄 橋本 剛志 松橋 亮
 Yutaka TADOKORO Shigeo FUKUMOTO Takeshi HASHIMOTO Ryo MATSUHASHI
 井上 裕滋
 Hiroshige INOUE

抄 録

ケミカルタンカーのタンク用材料として、粗製りん酸黒変に対する酸洗処理や海水局部腐食に対するメンテナンス作業の大幅な削減により、運搬効率の向上や環境負荷の低減に資することを目的として、粗製りん酸や粗製硫酸及び塩水に対する耐食性に優れたステンレス鋼(NSSC 260A)を開発した。また、本鋼用フラックス入り溶接材料を開発し、溶接継手について十分な機械的性質及び耐食性が得られることを確認した。本鋼は実船にも適用されている。

Abstract

High corrosion resistant stainless steel (NSSC 260A) to crude phosphoric acid, sulfuric acid and salt water was developed for chemical tankers to contribute to the improvement of the efficiency of materials handling and the decrease of environmental damage by the reduction of the tank maintenance work, such as pickling off the surface black change by crude phosphoric acid and the seawater localized corrosion. The welding material with flux for this steel was also developed, and it was confirmed that the weld joint had enough mechanical properties and corrosion resistance. This stainless steel has been applied to a chemical tanker.

1. 緒 言

ケミカルタンカーのタンク用材料としては、1970年代半ば頃から従来の普通鋼/塗装タンクに替わりSUS304鋼やSUS316L鋼のステンレス鋼製タンクが主に使用されてきた。ケミカルタンカーには種々の薬品、石油製品、食品原料、化粧品原料やBTX(Benzene-Toluen-Xylene)類などが積載される。なかでもタンクの腐食が問題となる積載物として粗製りん酸と粗製硫酸がある。

粗製りん酸は、その殆どが安価な湿式法で製造され¹⁾、りん鉱石の産地から硫酸を用いて液状化された状態で消費国に運搬される。りん鉱石の産地により粗製りん酸中の不純物は様々に変化するものの一般的には常温付近でのその腐食への影響は小さく、ステンレス鋼の腐食は軽微である²⁾。しかしながら粗製りん酸に含まれるふっ素系化合物の作用により、タンク内面の気相部が図1のように黒く変色する(黒変と呼ぶ)場合がある。この黒変はこれまで避

けられず、船主会社において酸洗処理等のメンテナンスが必要であった。

一方、粗製硫酸は、化石燃料の脱硫や燃焼排ガスの副産



図1 粗製りん酸によるタンク内壁の黒変の一例
 Example of black change of chemical tank wall by crude phosphoric acid

* 新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター 製鋼・厚板・棒線研究部 主任研究員 山口県光市大字島田3434 〒743-8550 TEL:(0833)71-5208

物として大量に生産されている。ケミカルタンクからの積荷搬出時にタンク壁面に残存した粗製硫酸が空気中の湿気(水分)を吸収し希硫酸となり(Self-Dilution:自己希釈性³⁾)、タンク用材料が腐食損傷(減肉)を受けることがしばしば経験されている。

また、荷下ろし後に別種の積載物(以後、カーゴと呼ぶ)を積載するため、タンクを洗浄する必要がある。洗浄には汽水や海水が使用されるが、洗浄後に塩分が残存した場合、それによって孔食やすきま腐食といった局部腐食がタンクに生じる場合があり、補修等のメンテナンスが行われているのが実情である。

そこで著者らは、各種メンテナンス作業を大幅に削減することで運搬効率の向上や環境負荷の低減に資することを目的として、従来材に比べて耐食性の格段に優れたステンレス鋼 NSSC 260A を開発した。

2. 開発の経緯

新鋼種の開発に当たり、まず使用される腐食環境を明確にする必要があり、腐食環境を特定した。すなわち、各種カーゴやオペレーション法の中でステンレス鋼に対する最も苛酷な腐食環境と考えられている、粗製りん酸気相中における黒変腐食、粗製硫酸の希薄化にともなう硫酸溶液による全面腐食(減肉)、及び汽水や海水等塩水環境(中性塩化物イオン環境)中での孔食、の3種の腐食環境を特定した。

次に開発目標を設定するために、それぞれの腐食環境に対し、耐食性と合金元素量との関係に関する耐食性指標を従来知見に基づき設定した。すなわち、りん酸や硫酸環境の腐食現象は基本的に全面腐食(均一腐食)であり、ステンレス鋼の耐全面腐食性を高めるための指針として耐全面腐食性指標

$$GI = -[Cr] + 3.6[Ni] + 4.7[Mo] + 11.5[Cu]^{4)}$$

を大きくする必要がある。

一方、塩水環境では孔食による点錆が経験されることから、ステンレス鋼の耐孔食性を高めるため耐孔食性指標

$$PI = [Cr] + 3.3[Mo] + 16[N]^{5)}$$

を大きくする必要があり、これらの耐食性指標をもとに、経済性、製造性も追求し、図2に示す耐孔食性 - 耐全面腐

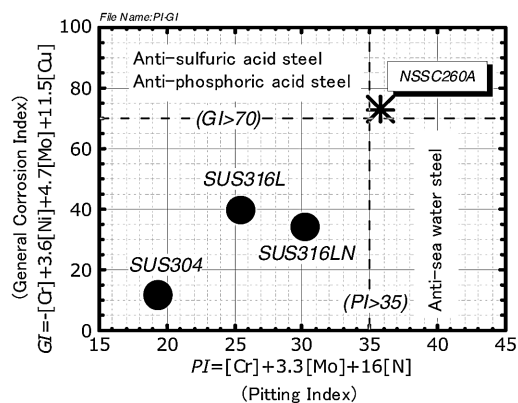


図2 PI-GI図上の新耐食鋼NSSC 260A鋼の位置づけ
Corrosion resistance position of NSSC 260A in the PI-GI diagram

食性指標(PI-GI)図でPI値35以上GI値70以上となる合金成分のステンレス鋼厚板を製造することを開発目標とした。そして成分設計と製造技術開発を進め、2003年新ケミカルタンカー用ステンレス鋼として商品化に成功した。

以下、本鋼の特徴である種々の腐食環境下における耐食性や溶接施工性などについて述べる。

3. NSSC 260A 鋼の耐食性

表1にNSSC 260A 鋼の主な化学組成と機械的性質を、既存ケミカルタンカー用鋼であるSUS304, SUS316L及びSUS316LNと比較して示す。NSSC 260A鋼は、りん酸、硫酸環境での耐孔食性及び耐全面腐食性を高めるためにMo, Cu, N量を適正範囲で添加し、強度はSUS316LN鋼並としている。

(1) 粗製りん酸中での耐食性(耐黒変腐食性)

粗製りん酸は黒色の液体であり、常に青白いスラッジを伴っている。表2に典型的な粗製りん酸の分析結果を示す。液は約73.8%のりん酸から成り、不純物として硫酸、ふっ素、塩素及び鉄などの腐食性物質を含有している。スラッジは、りん鉱石の成分を反映したCa, Mg, Al, Fからなる複雑な化合物であり、 $MgAlF_5 \cdot 1.5H_2O$ やCaO, Al_2O_3 , $CaAl_6(SO_4)_4(OH)_2$ などが検出された。また、粗製りん酸から発生する気体としてはHF及び SO_x などの腐食性ガス類が存在していた⁶⁾。

図3に40の粗製りん酸の気相部と液相部にそれぞれ

表1 新耐食ステンレス鋼NSSC 260Aの主な化学成分と機械的性質
Main chemical composition and mechanical properties of NSSC 260A

Stainless steel for chemical tanker	Chemical compositions (mass%), PI value and GI value							Mechanical properties			
	Cr	Ni	Mo	Cu	N	PI	GI	YS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	Hardness HB
NSSC 260A	22.3	16.8	3.2	1.7	0.18	35.7	72.8	340	680	50	170
SUS304	18.5	8.5	-	-	0.05	19.3	12.1	290	635	65	160
SUS316L	17.5	12.5	2.2	0.2	0.04	25.4	40.1	265	555	62	140
SUS316LN	18.2	11	2.8	-	0.17	30.2	34.6	355	670	50	180

表2 粗製りん酸の分析結果
Analytical result of crude phosphoric acid

(mass%, : exist, - : detection impossible)

	Solution	Sludge	Gas	Solid
Phosphoric acid (H ₃ PO ₄)	73.8	8	-	-
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	2.6	20	-	-
Hydrofluoric acid (HF)	0.2	20	-	-
Cl	0.1	0.1	-	-
Si	0.06	3.4	-	-

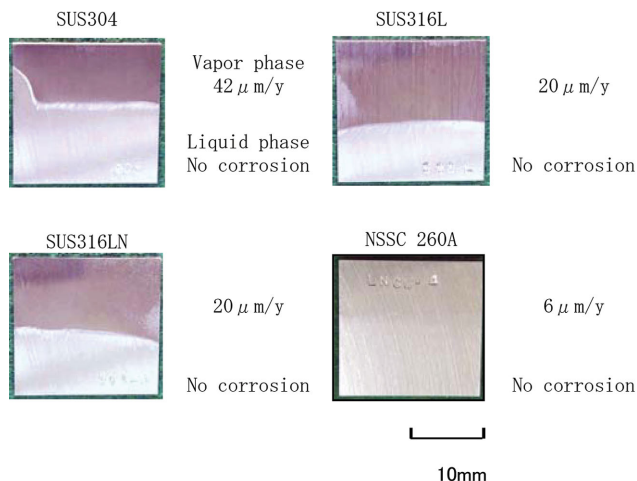


図3 40℃の粗製りん酸に10日間暴露したあとの試験片の表面状況と腐食速度
Surface appearance and corrosion rate of specimens after 10 days crude phosphoric acid half immersion test at 40

10日間暴露した後の各鋼種の表面状況と腐食速度を示す。気相部（上部）の金属表面にはNSSC 260A鋼を除き黒色皮膜が不均一に付着していたがNSSC 260A鋼には全く黒変がみられなかった。また、液相部（下部）はいずれの材料も金属光沢を保持しており全く腐食していなかった。これより、本粗製りん酸による黒変は気相部で生じ、液相部では全く生じないことが判明した。黒色皮膜は、粗製りん酸から揮発したふっ化物系ガスやSO_x系ガスと金属との反応によって生じた一種の腐食反応生成物であると推定された。

(2) 硫酸溶液中での耐全面腐食性

ステンレス鋼の硫酸中での耐食性については、約50%硫酸で最も耐食性が劣化することが知られている⁷⁾。したがって、ケミカルタンク材料の硫酸中での耐食性としては、濃硫酸積載時の場合(96%硫酸)、自己希釈により中濃度硫酸になった場合(50%硫酸)、及び極端に硫酸濃度が低い場合(20%硫酸)、の3種の硫酸濃度条件で把握しておく必要がある。図4に各鋼種の硫酸中における腐食速度を示した。いずれの鋼種とも50%濃度の硫酸中で最も腐食速度が高いが、その環境においてもNSSC 260A鋼の腐食速度が最も小さい。

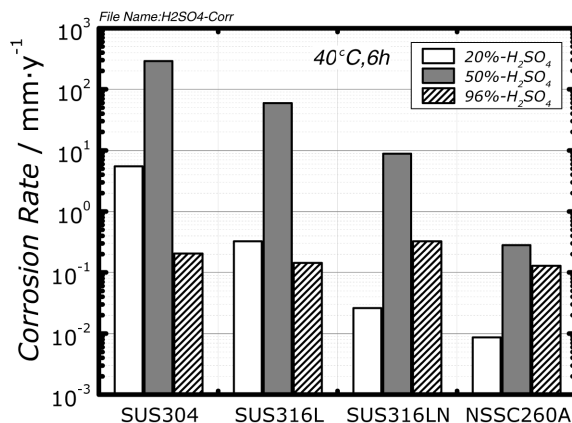


図4 硫酸中での各種ステンレス鋼の腐食速度の比較
Corrosion rate of stainless steels in sulfuric acid

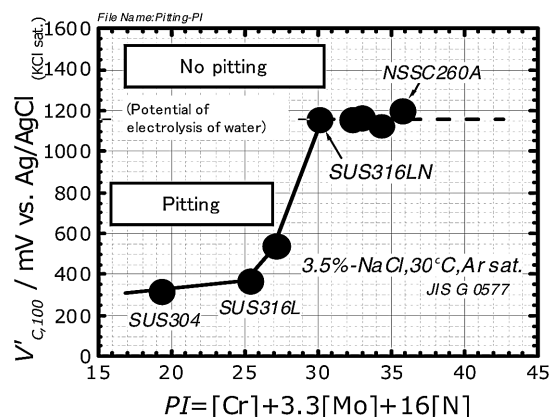


図5 各鋼種の孔食電位とPI値の関係
Relationship between pitting potential and pitting index

(3) 塩水中での耐孔食性

洗浄が不完全でタンク内面に塩分が残存した場合、ステンレス鋼表面に点錆(孔食)が発生することがある。したがって塩水中における耐孔食性も重要であることから、孔食電位(V_{c',100})をJIS G 0577に準拠し測定した。各鋼種の孔食電位をPI値で整理した結果を図5に示す。孔食電位は、PI値の増加とともに貴な方向にシフトし、概ねPI値が30以上(SUS316LN鋼やNSSC260A鋼)になると孔食は発生せず水の電気分解が生じるようになる。

以上より、NSSC 260A鋼は、ケミカルタンクの重要な3種類の腐食環境において十分な耐食性を発揮することが明らかとなった。

4. 溶接施工と溶接継手特性

新耐食鋼をケミカルタンカーに適用する場合、溶接法としては、フラックス入りワイヤ(以下FCWと略す)を用いたCO₂半自動溶接が経済性、施工性の点から有利である。そこでNSSC 260A用FCW溶接材料を開発した⁸⁾。表3に開発した溶接材料の化学成分を示す。本溶接材料について、溶接作業性、耐割れ性、溶接継手の性能を調査した。その結果、アーク力及びスラグ剥離性など十分な溶接作業

表 3 NSSC 260A用FCW ⊕FC-317LNCU溶着金属の化学成分
Chemical compositions of FCW ⊕FC - 317LNCU weld metal

(mass%)											
Brand	Welding process	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
⊕FC-317LNCU	FCAW	0.03	0.34	1.48	0.01	0.005	13.24	22.68	2.63	2.24	0.06

性が得られ、耐割れ性も一般のオーステナイト系ステンレス鋼と同等であった。さらに、溶接継手について引張り、曲げ及び衝撃試験を実施した結果、十分な機械的性質を示した。溶接部を含んだ耐食性試験結果についても母材に相当する耐食性が得られている。

5. 実機製造，ケミカルタンカーへの適用

厚板製品としては耐食性を確保し広幅化を製造目標とした。開発鋼は、化学成分としてCr, Mo, Cuを多く含むため、脆化相の析出等により、試作段階では予想を上回る表面疵が発生した。実験及び現場試作を通して表面疵の発生要因を徹底分析し、その対策を精練、連続鋳造、熱間圧延等各製造工程へ反映し、広幅製品(3000mm超)の製造技術を確立した。

NSSC 260A 鋼は、2004年に実ラインで製造され、同年6月に新造船建設にあわせてケミカルタンクに適用された(115t)。図6にNSSC 260A鋼が適用されたケミカルタン



図6 NSSC 260A鋼を適用したケミカルタンカー
Chemical tanker to which NSSC 260A stainless steel was applied

カーの外観を示す。2009年2月末時点で、NSSC 260A鋼を適用したタンクは、黒変腐食をはじめ腐食の問題はなく、また、SUS316LN鋼に比べてメンテナンス作業も軽減されていることを確認した。

なお、本鋼の開発に対し第28回日本金属学会技術開発賞を受賞したことを付記する⁹⁾。

6. 結 言

NSSC 260A 鋼の開発経緯、耐食性、溶接施工、溶接継手特性、実機製造、実績等について述べた。今後、カーゴ運搬効率の向上や経済メリットの観点からケミカルタンカーへの適用増加が期待される。さらにNSSC 260A鋼はその優れた耐硫酸腐食性の観点から煙突、煙道、排煙脱硫装置、硫酸タンクなどへの用途拡大も期待される。

参照文献

- 1) ステンレス協会編:ステンレス鋼便覧 第3版.東京.日刊工業新聞社,1973,1183p
- 2) 大久保勝夫:防食技術,34,623(1985)
- 3) Bablik, H.:Iron Age,123,879(1929)
- 4) 佐藤栄次 ほか:日本金属学会会報,32(5),355(1993)
- 5) Suutala, N et al.:Stainless Steels,84,240(1984)
- 6) 松橋 亮 ほか:第50回材料と環境討論会予稿集,2003,p.153
- 7) 松橋 亮 ほか:材料と環境,42,708(1993)
- 8) 井上裕滋 ほか:新日鉄技報,(385),20(2006)
- 9) 松橋 亮 ほか:まてりあ,44(2),160(2005)



田所 裕 Yutaka TADOKORO
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター
製鋼・厚板・棒線研究部 主任研究員
山口県光市大字島田 3434 〒743-8550
TEL:(0833)71-5208



福元成雄 Shigeo FUKUMOTO
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター
製鋼・厚板・棒線研究部 上席研究員 工博



橋本剛志 Takeshi HASHIMOTO
新日鐵住金ステンレス(株) 八幡製造所
厚板管理室 マネジャー



松橋 亮 Ryo MSTSUHASHI
新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部
主任研究員 工博



井上裕滋 Hiroshige INOUE
新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 接合研究センター
主幹研究員 工博