

ステンレス鋼の 塩化物応力腐食割れ防止塗料の開発

Development of Stainless Steel Stress Corrosion Crack
Restraint Paint

一般塗料部門
構造物塗料事業部
General Coating Division
Heavy Duty Coating Department



宮下 剛
Tsuyoshi MIYASHITA



里 隆幸
Takayuki SATO

1. はじめに

ステンレス鋼は構造物を形成する他の金属材料と比べ、その耐食性における優位性から、電力、ガス、石油、化学等プラント設備の配管、タンク等に汎用的に使用されている。これらの社会資本を安全に維持活用し、人・環境への安全に配慮することがプラント設備管理者に求められている。

昨今、これらプラント設備におけるステンレス応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking: 以下SCCと称す)事例が確認されており、これらは

- 残留応力が高い場合
- 材料が鋭敏化している場合
- 環境中に塩化物イオンなどの腐食性イオン濃度が高い場合

などの悪条件が重なることで発生することが知られている。この対策として、

- a. 残留応力を除去する

- b. SCCが発生しにくい金属材料に変更する
 - c. 腐食性イオンを低減する
- 等の方法が採られている。

近年では塩化ビニルテープ痕の残留塩化物イオンに起因する塩化物SCCが発生する事例が散見されたため、原子力発電所などでは表面の腐食性イオンを低減してSCCを防止する目的でステンレス鋼配管表面などを超純水で洗浄後、腐食性イオンが付着しないよう通常の塗装を施すなどの対策が実施されている場合もある。しかし、この水洗による方法では図1のように、エルボ下部などの高い応力部分に却って塩化物イオンが濃縮される可能性を残している。

以上のような状況に鑑み、当社では塩化物イオンが濃縮して存在している場合でも、その残留塩化物イオンを固定化・無害化し、SCC抑制に効果のある塗料を開発したので、以下にその概要を報告する。

2. 塩化物イオンの無害化メカニズム

図2に今般開発した塩化物SCC耐塗料の、塩化物SCCの抑制メカニズムを示した。メカニズムの要点は以下の通りである。

塗料に配合した腐食性イオン固定化剤(以下「イオン固定化剤」と称す)が塩化物SCC発生要因の一つである塩化物イオンを吸着・固定化し、無害化

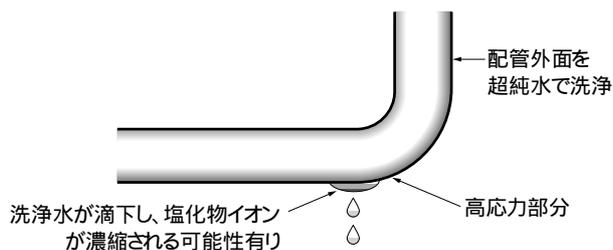


図1 配管エルボ下部における塩化物イオン濃縮の可能性

する。

イオン固定化剤は、アニオン性インヒビターを含有した無機系物質で、腐食性イオン(塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオンなど)を内部のアニオン性インヒビターとイオン交換し、固定化する能力を持っている。その際、イオン交換されたアニオン性インヒビターは鋼材表面を不動態化し、防食性を高める。

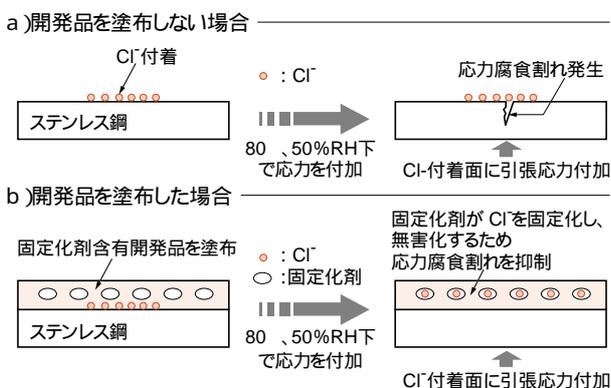


図2 塩化物SCC抑制のメカニズム

3. 開発塗料の概要

塗料開発は、プラント配管、タンク等の使用環境を想定し、また、高温環境下でのSCC発生に対応するためにそれぞれの温度域に最適な樹脂系を選定し、これにイオン固定化剤を配合して行った。

- (1) 常温用塗料(使用温度: 常温 ~ 80)
湿気硬化形ポリウレタン樹脂を用いたA液と、イオン固定化剤を適正量配合したB液の2液混合タイプとした。
- (2) 中温用塗料(使用温度: 80 ~ 200)
エポキシ変性シリコーン樹脂をA液、硬化剤をB液、イオン固定化剤分散液をC液とした3液混合タイプとした。
- (3) 高温用塗料(使用温度範囲: 200 ~ 300)
ストレートシリコーン樹脂をA液、硬化促進剤をB液、イオン固定化剤分散液をC液とした3液混合タイプとした。

なお、「2. 塩化物イオンの無害化メカニズム」からも明

らかなように、この種の塗料の重要かつ具備すべき性能として、塗膜中の塩化物イオンが拡散、移動し易くする必要はあるが、本開発品にはこの機能も付与した。

4. 開発塗料の性能評価試験

4.1 腐食抑制効果確認試験

本試験では、ステンレス鋼に対する塩化物イオンの付着量を試験要因とし、イオン固定化剤が腐食性イオンを固定化した際に放出するアニオン性インヒビターによるステンレス鋼材の腐食抑制効果の程度を確認することを目的とした。

4.1.1 試験概要

試料には開発塗料およびイオン固定化剤を配合しない塗料(樹脂系が同一で、以下、固定化剤0%塗料と称す)の2種類を用いた。また、比較として塗料を塗布しない試験片も供試した。

試験基材は寸法100×20×2mmのステンレス鋼板(SUS304)にMgCl₂溶液を塩化物イオン量が500、250および100mgCl/ となるよう3水準で塗布し、30の乾燥機中で約60分間乾燥させたものを準備した。これに開発塗料および固定化剤0%塗料をそれぞれ理論塗布量(70g/m²)で塗布した。

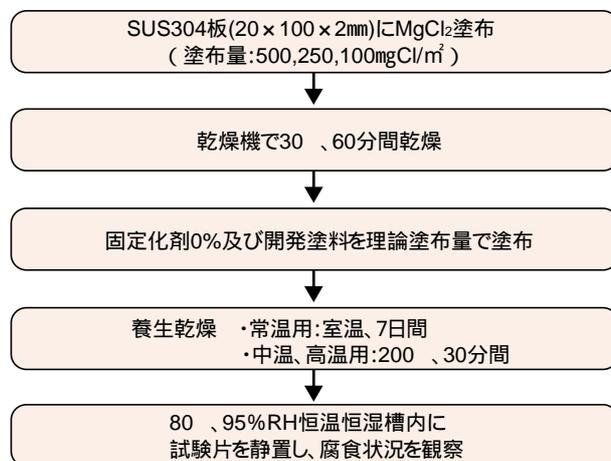


図3 腐食抑制確認試験フロー

養生条件として常温用の開発塗料および固定化剤0%塗料を塗布した試験片は、7日間室温で乾燥した。一方、中温および高温用の開発塗料および固定化剤0%塗料は塗料塗布後、塗膜を完全に硬化させるために200 ×30分の加熱処理を行った。

腐食抑制効果の確認は、養生の完了した各試験片を80、95%RHの恒温恒湿槽内に静置し、経時で腐食痕の状況を適宜観察した。試験フローを図3に示す。

4.1.2 試験結果

	500mg Cl/m ²	250mg Cl/m ²	100mg Cl/m ²
塗料 無塗布			
固定化剤 0%塗料			
開発塗料			

写真1 腐食抑制性能試験結果

写真1に一例として、常温用塗料を塗布した場合の1,300時間試験終了後における外観写真を示した。本結果から明らかな傾向として塩化物イオン塗布量の如何に拘わらず、開発塗料を塗布した場合の方が固定化剤0%塗料のそれに比較して腐食痕の発生程度が少ないことが挙げられる。特に、塗布量が100mg Cl/m²の場合、開発塗料にはほとんど腐食痕を認めなかった。

この結果から、イオン固定化剤による塩化物イオンの固定化およびアニオン性インヒビターによる鋼材面の不動態化という2つの防食機能が働いていることが確認できた。

4.2 塩化物イオン固定化能力確認試験

塗膜中に分散状態で存在するイオン固定化剤がステンレス鋼表面に付着している塩化物イオンを効率的に固定化するためには、塩化物イオンが塗膜中を拡散・移動する必要がある。ここでは、常温用塗料を用いて塗膜の塩化物イオン固定化能力を以下の試験で確認した。

4.2.1 試験概要

試験フローを図4に示す。

試料には開発塗料および比較用として固定化剤0%塗料の2種類を準備した。試験基材には塩化物溶液を均一に塗布するため、濡れ性の良い擦りガラス板を用いた。擦りガラス板に0.2wt./vol.%のNaCl溶液を50mg Cl/m²となるよう塗布し、24時間室内で乾燥させた。これに試料を理論塗布量(70g/m²)で塗布し、7日間養生乾燥したものを試験片とした。この試験片に対し、塗膜内への水分の浸透を促進させるために80、85%RHの恒温槽内で14日間静置した。

その後、各試験片から塩化物イオンを抽出し、固定化量(=塗布量-抽出量)を定量した。

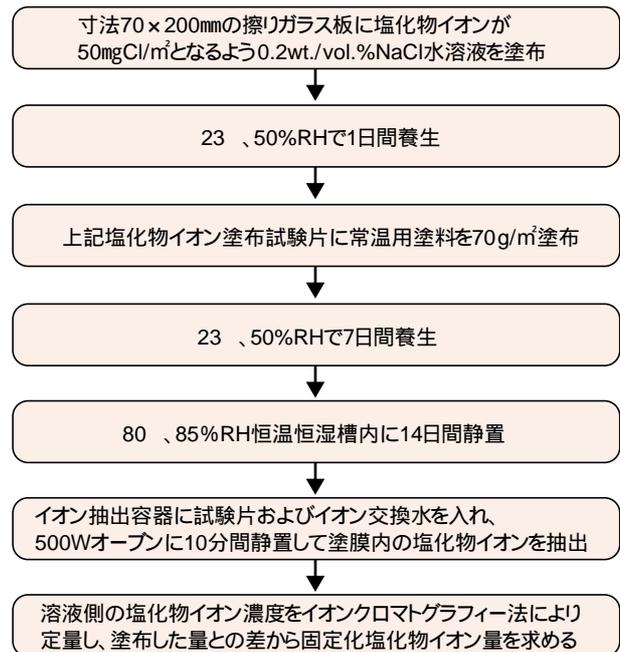


図4 イオン固定化能力確認試験フロー

4.2.2 試験結果

試験結果を表1に示す。表1の は試験片(0.014m²)当たりの塗布塩化物イオン量である。 は抽出した塩化物イオン量であり、固定化剤0%塗料の塩化物イオン固定化量を0と仮定してイオン抽出率 を算出した。この値を用いて抽出塩化物イオン量の補正值を に記した。この補正值と塗布塩化物イオン量の差から試験片当た

表1 塩化物イオン固定化能力確認試験結果

試験塗料	塗布Cl量 ($\mu\text{g}/\text{TP}$)	抽出Cl量 ($\mu\text{g}/\text{TP}$)	イオン抽出率 = /	抽出Cl量 (補正值) = /	固定化Cl量 = -	固定化したCl量	Clイオン 固定化率
固定化剤0%塗料 (比較として)	700	576	0.823	(700 $\mu\text{g}/\text{TP}$)	(0 $\mu\text{g}/\text{TP}$)	(0 mg/m^2)	(0%)
常温用塗料		120	(0.823)	146 $\mu\text{g}/\text{TP}$	554 $\mu\text{g}/\text{TP}$	39.6 mg/m^2	約80%

りの固定化塩化物イオン量を求めた。

この結果から、塩化物イオンの固定化率は約80%であり、基材表面に付着している塩化物イオンでも塗膜中でそれが拡散・移動し、イオン固定化剤に吸着・固定化されることを確認した。

4.3 塩化物SCC抑制能力比較試験

ここでは、実験室における塩化物SCC促進条件下で、開発塗料の塩化物SCC抑止能力を調べた。塩化物SCCを促進させる方法は当社の既往の検討で開発した試験方法に基づき、塩化物SCC発生までの時間を相对比较することにより抑止能力の比較を行った。

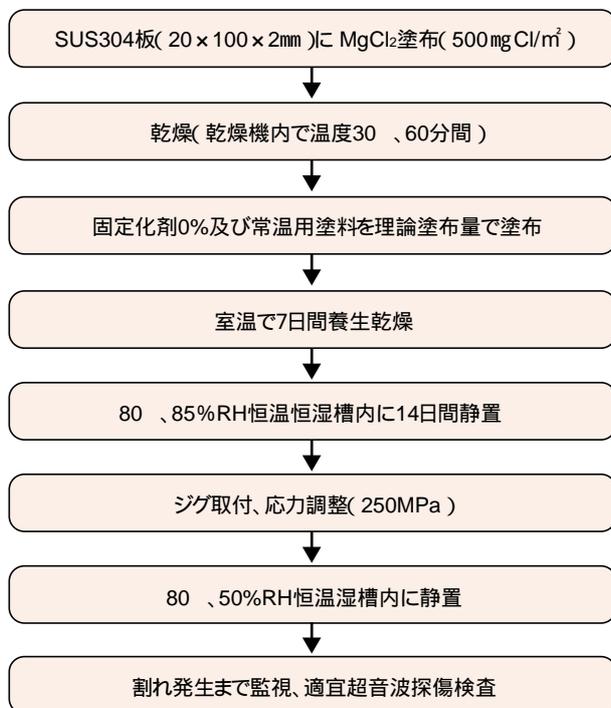


図5 塩化物SCC抑止性能確認試験フロー

4.3.1 試験概要

試験フローを図5に示した。寸法100×20×2mmのステンレス鋼板(SUS304)にMgCl₂溶液を塩化物イオン濃度が500mgCl/m²となるよう塗布し乾燥させた後、試験塗料を各々の理論塗布量で塗布した。この試験塗料を塗布した試験片は7日間室温で養生乾燥した後、80、85%RHの恒温恒湿槽内に14日間静置した。

上記養生を完了した試験片に対し、図6に示す4点曲げ治具を用いて試験片中央の塩化物塗布部分に250MPaの引張り応力が発生するよう曲げ载荷を施した。なお、250MPaの応力は降伏点に近い応力であるため、試験片の塑性変形や割れが発生した場合には応力が緩和される。その場合には図6のボルトを増し締めして緩和した応力を初期値に戻す操作を繰り返した。また、それら応力値は試験片裏面にひずみゲージを取り付けてひずみの変化を管理した。

荷重付加後、試験片を取り付けた治具毎80、50%RHの恒温恒湿槽内に投入し、塩化物SCCの発生を促進させた。塩化物SCC発生の判定は超音波探傷で割れを検知することによって行った。なお、探触子は試験

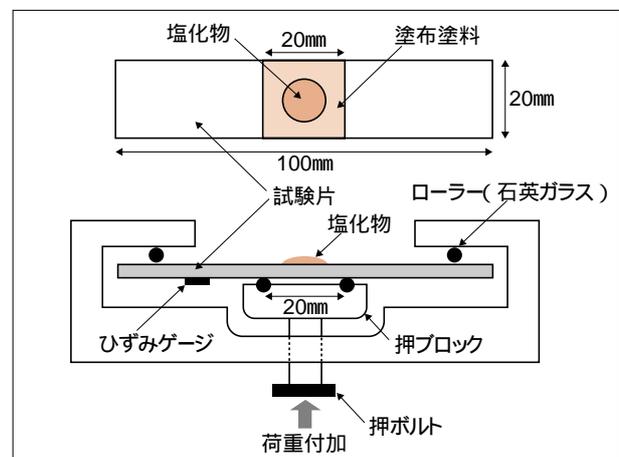


図6 4点曲げ治具模式図

片表面から割れを採傷できる表面波を利用した特殊な探触子を用いて行った。

4.3.2 SCC促進試験条件詳細

(1) 試験板鋭敏化処理

ステンレス鋼板(SUS304)を700℃で1時間加熱処理することで鋭敏化処理を行った。

(2) 応力載荷

試験板表面に降伏点に近い引張り応力(250 MPa)が発生するように曲げ載荷を施した。なお、この応力は配管表面に残留する応力として想定した約200MPaの1.25倍の応力に相当するものである。

(3) 温度および湿度条件

試験加速のために温度を80℃、湿度50%RHという条件を採用した。なお、この温度、湿度条件は既往の検討結果から、塩化物SCCが最も短時間で発生する条件である。

(4) 塗布塩化物溶液および塗布塩化物イオン量

塗布塩化物には潮解性が高いことから水溶液にした場合のステンレス鋼に対する濡れ性が良いMgCl₂を選択した。また、塗布塩化物イオン量は原子力発電所内での調査において、付着量が最も多かった箇所では500mgCl/m²であったことから採用したが、一方で、この量では基材表面に塩化物の結晶が目視確認できる状態であった。

(5) 供試試料

試料には常温用の他に、比較用として固定化剤0%塗料を使用した。また、塩化物溶液のみを塗布した試験片も比較用として用いた。

4.3.3 試験結果

図7に試験結果を示した。この結果から以下のことが明らかになった。

塗料を塗布しない試験片では写真2に示すように68時間で、固定化剤0%塗料の場合では653時間でSCCが発生した。これに対し、常温用塗料では4,000時間経過しても塩化物SCC発生の兆候すら見られず、塗料を

塗布しない場合と比較すると40倍以上のSCC耐用性があることが確認できた。ここで、無塗装の場合に比べて固定化剤0%塗料を塗布した場合にはSCCの発生が約580時間遅延したが、これはSCCの発生に必要な水分の供給が塗膜の遮断効果により遅延したためであると考えられる。

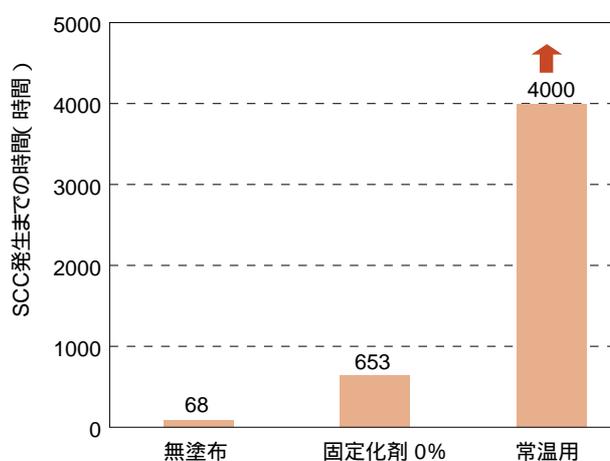


図7 塩化物SCC抑止性能の試験結果

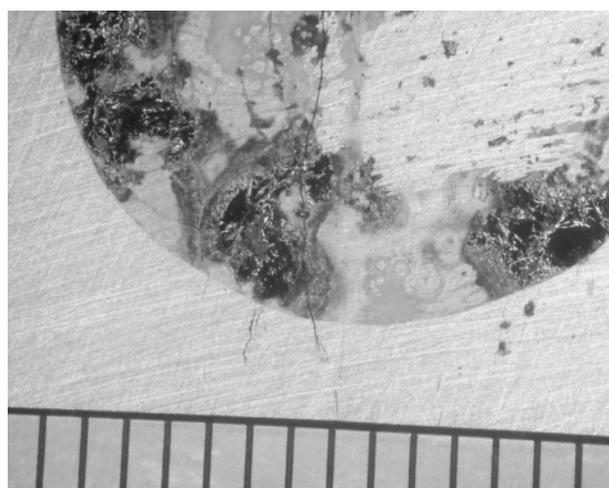


写真2 無塗布試験片で発生したSCC

5. まとめおよび SCC抑制塗料の実機適用状況

以上、塩化物SCC発生の原因の一つである塩化物イオンを固定化し無害化する機能を持った塩化物SCC抑制塗料の開発概要を記した。その所論を以下に要約する。

- (1) 使用温度域に対し常温用、中温用および高温用の3種類の塗料を開発した。
- (2) 素地面の塩化物イオン固定化能力を調べる試験において、開発塗料は80%以上の塩化物イオンを固定化できることを確認した。
- (3) 塩化物SCC抑止性能を加速した試験条件で調べる試験において、開発塗料は塗布しない場合の40倍以上の塩化物SCC耐用性を持つことを確認した。

なお、常温用塗料については平成15年2月に四国電力株式会社・伊方発電所の1次系ステンレス配管外面への適用に続き、同発電所のステンレス製タンク外面にも適用された。従来、同発電所ではステンレス配管外面に飛来塩分に起因する塩化物SCC対策として一般的な防食塗装が施されていたが、今般、塩化物SCC対策としての万全を期すため、下塗に本SCC耐用開発塗料が適用された。また、これ以外にも福岡県および新潟県に所在する液化天然ガスプラント設備のステンレス配管にも適用されている。

6. 謝辞

本開発に実機試験等で終始協力頂いた四国電力株式会社、並びに中温用および高温用塗料の開発に協力頂いた大島工業株式会社の関係各位に深甚なる謝意を表する。

参考文献

- 1) 社団法人 日本防錆技術協会：「防錆管理」vol. 50, No.5, p1-5, 2006
- 2) 伊藤伍郎：「腐食科学と防食技術」, p187-217, 1979
- 3) 社団法人 材料学会編：「応力腐食割れ事例の収集と解析」, p24-29, 41, 1978
- 4) 高橋雅和, 木村勝美, 星野充宏：「表面SH波及びSH波斜角探触子のエコー指向性に関する実験的検討」非破壊検査, vol. 45, No.9, p688-696, 1996
- 5) 社団法人 日本鋼構造物協会：第28回 鉄鋼塗装技術討論発表予稿集, p97-102, 2005