

# 塩化物応力腐食割れ耐用塗料 「SCCシャット」の開発

株式会社四国総合研究所

西森 修次

多積 淳

大日本塗料株式会社

里 隆幸

【月刊「電気現場技術」2004年10月号より抜粋】

# 塩化物応力腐食割れ耐性塗料 「SCC シャット」の開発

四国総合研究所・新素材研究部 西森 修次  
多積 淳  
大日本塗料・開発本部一般塗料部 里 隆幸

ステンレス鋼材は本来耐食性に優れた素材であるが、いくつかの悪条件が重なれば応力腐食割れ (SCC = Stress Corrosion Cracking) が発生する。すなわち、

- ①材料：鋭敏化していること
- ②応力：残留応力が高いこと
- ③環境：塩化物イオンなどの腐食性イオン濃度が高いこと

などの条件が重なれば SCC が発生する。

この対策として、SCC が発生しにくい金属材料に変更する方法、残留応力を除去する方法、そして腐食性イオンを低減する等の方法が挙げられ

る。

原子力発電所などの電力設備には配管・タンク等にステンレス鋼が多数使用されているが、近年、塩化ビニルテープ痕の残留塩化物イオンを原因とする塩化物 SCC が発生する事例が散見されたため、配管・タンク等を水洗し、塗装を施す対策を採っている場合がある。

すなわち、まず表面の腐食性イオンを低減する意味で、ステンレス鋼配管表面などを超純水でふき取り、その上からさらに腐食性イオンが付着しないよう通常の塗装を施す方法を採用している場合がある。

しかし、この水洗方法では、エルボ下部など応力の高い部分にかえって塩化物イオンが濃縮される可能性がある (図1) ため、残留塩化物イオン自体を固定化し、無害化できる塩化物 SCC 耐性塗料「SCC シャット」の開発を行なった。

SCC シャットは、常温用 (~80℃)、中温用 (80~200℃)、高温用 (200~300℃) の3種類で開発を行い、各設備の温度域に対応できるようにした。

以下にその詳細を報告する。

## 1. 塩化物 SCC 防止メカニズム

今回の開発には、塩化物イオンを吸着・固定化し、無害化する能力を持ったイオン固定化剤 (亜硝酸イオンを含有した無機系物質で、塩化物イオ

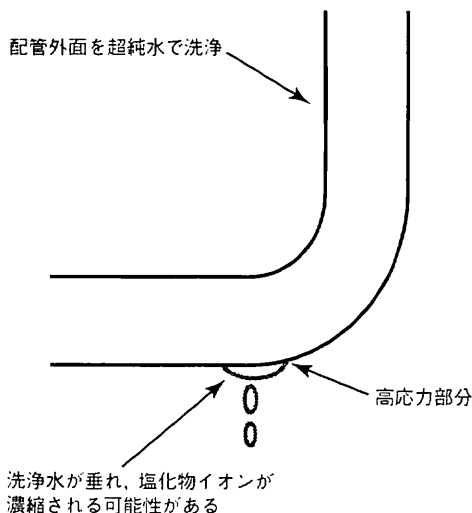


図1 - 配管エルボ下部での塩化物イオン濃縮の可能性

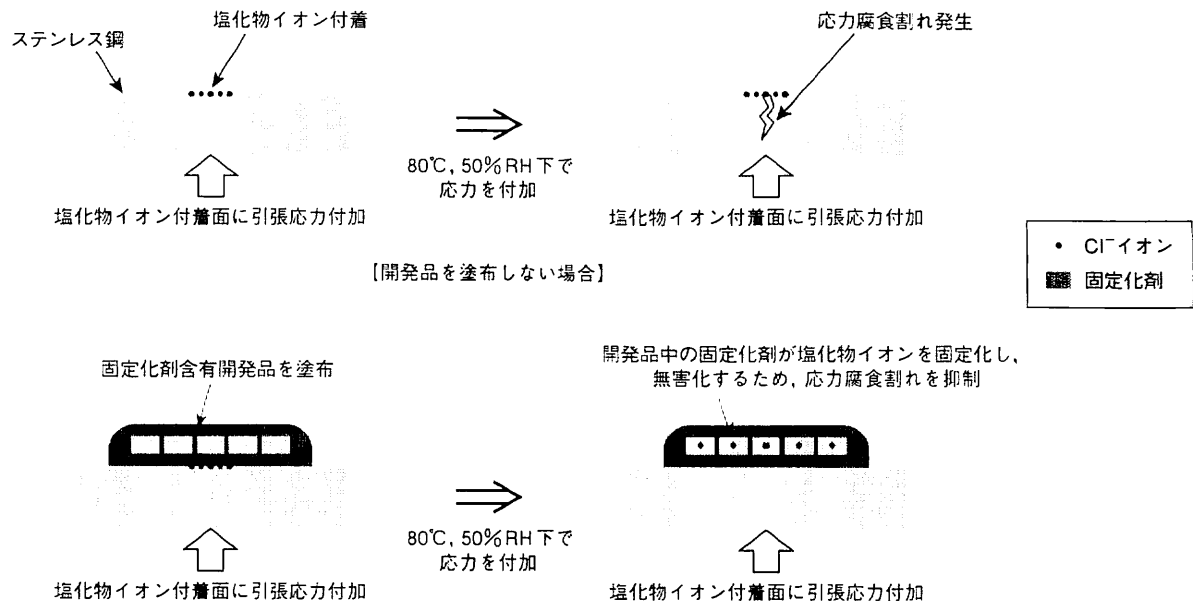


図2 - 塩化物 SCC 防止メカニズム

ンや硫酸イオンなどの腐食性イオンを内部の亜硝酸イオンとイオン交換し、固定化する) を使用した。このイオン固定化剤を塗料に配合し、塩化物 SCC 発生要因の一つである塩化物イオンを無害化して、塩化物 SCC の発生を防止する方法を採ることとした (図2)。

また、イオン固定化剤には、塩化物イオンを吸着・固定化した際に、イオン交換された亜硝酸イオンが、鋼材表面を不動態化し、腐食抑制剤として作用する防食性についての利点も兼ね備えている。

## 2. 塗料開発

塗料開発は、それぞれの温度域に最適な樹脂系の塗料にイオン固定化剤を配合して行なった。

高温用塗料 (200~300°C) はストレートシリコーン樹脂、中温用塗料 (80~200°C) はエポキシ変性シリコーン樹脂、常温用塗料 (~80°C) は湿気硬化型ウレタン樹脂を、それぞれ基本樹脂として採用した。

高温用塗料は基本樹脂にイオン固定化剤を適正量配合した A 液、促進剤を B 液として、中温用塗料は基本樹脂にイオン固定化剤を配合した A 液、硬化剤を B 液とする 2 液混合タイプの塗料を試作した。

常温用塗料は、基本樹脂を用いた A 液と、イオン固定化剤を配合した B 液の 2 液混合タイプ

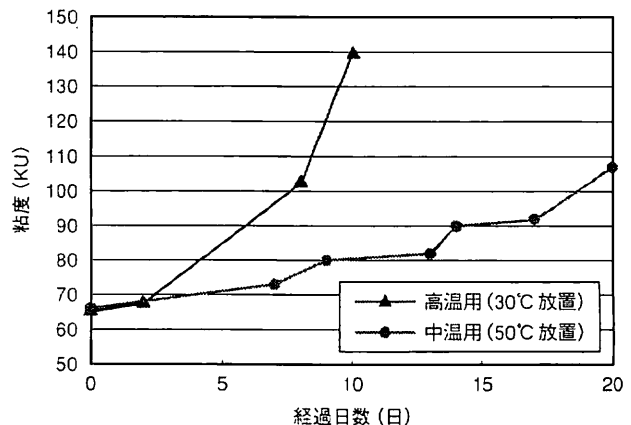


図3 - 試作塗料 (中温・高温用 2 液タイプ) の貯蔵安定性

とした。

その試作品を基に、それぞれ樹脂・顔料比率など配合設計に改良を加えながら、外観・接着性・耐湿性等に最も優れた配合設計を見い出した。

しかし、貯蔵安定性については、常温用塗料では問題はなかったが、中温用・高温用塗料では問題が確認された。中温用塗料は 50°C の条件で放置したところ、約 5 日後から増粘し始め 20 日後にはゲル化した。高温用塗料は 30°C の条件で放置すると 10~12 日でゲル化した (図3)。

そこで、中温・高温用塗料は基本樹脂であるシリコーン樹脂にイオン固定化剤を配合することを断念し、最終的に主剤・硬化剤 (促進剤)・イオン固定化剤の 3 液混合タイプとすることとした。

また、本開発品の重要な要求性能として、後述のように、塗膜中で塩化物イオンが拡散・移動できるということが挙げられる。詳細は明らかにできないが、鋭意検討の結果、本開発品にはイオンを拡散・移動しやすくする機能も付与した。

### 3. 試作塗料性能評価試験

#### 3-(1) ステンレス鋼の腐食(錆)抑制能力確認試験

前述したように、開発試作品（以下「SCC シャット」）をステンレス鋼材に塗布すると、その中に配合されているイオン固定化剤が腐食性イオンを固定化し、亜硝酸イオン放出する。その亜硝酸イオンによるステンレス鋼材の腐食(錆)抑制効果の確認試験を行なった。

##### a. 試験方法

試験サンプル塗料として、SCC シャットと、イオン固定化剤を全く配合していない塗料（一般的な防食塗料、以下「固定化剤0%塗料」）の2種類を採用した。また、比較用として塗料を塗布しないサンプルも加えた。

テストピース基板には、ステンレス板（SUS 304, 100 L×20 W×2 t）を用い、テストピース上3箇所MgCl<sub>2</sub>溶液を塩化物イオン濃度が500 mg/m<sup>2</sup>, 250 mg/m<sup>2</sup>, 100 mg/m<sup>2</sup>となるよう塗布した。

塗布方法は、MgCl<sub>2</sub>溶液を滴下すると約1 cm<sup>2</sup>の面積となるちょうど良い滴下量が0.12 mlであることから、この量でそれぞれ500, 250, 100 mg/m<sup>2</sup>となるよう0.417, 0.208, 0.083 g/l濃度の

MgCl<sub>2</sub>溶液を滴下した後、乾燥機30℃で約60分乾燥させた。その上にSCC シャット、固定化剤0%塗料をそれぞれ理論塗布量塗布した。

塗料塗布後の養生は、常温用のSCC シャット・固定化剤0%塗料は、塗布したテ

ストピースを7日間室温で乾燥した。また、中温・高温用のSCC シャット、固定化剤0%塗料は、塗料塗布後、200℃×30分の加熱処理を行なって塗膜を完全に硬化させた。その後、80℃/95%という錆の促進しやすい環境にテストピースを静置し、錆の発生状況を適宜観察した。

試験フローを図4に示す。

##### b. 試験結果

試験の結果、SCC シャットの方が固定化剤0%塗料に比較して錆の程度が少なく、腐食(錆)の抑制に優れるという結果となった。これは、塩化物イオン濃度500, 250, 100 mg/m<sup>2</sup>いずれの場合も同様であった(図5)。特に塩化物イオン濃度100 mg/m<sup>2</sup>の上にSCC シャットを塗布したものは、ほとんど錆が発生しない結果となった。

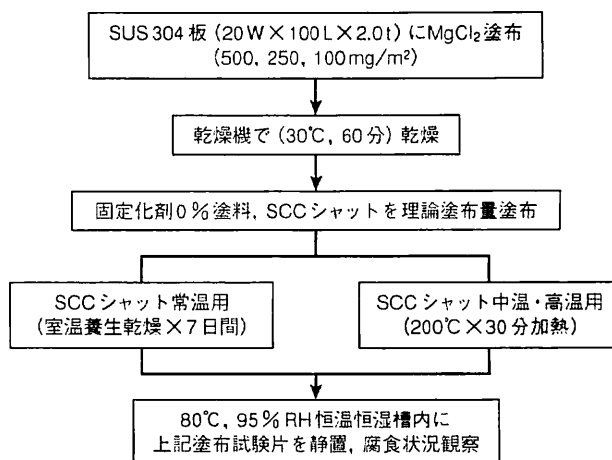


図4 - 腐食抑制確認試験フロー

	500 mg/m <sup>2</sup>	250 mg/m <sup>2</sup>	100 mg/m <sup>2</sup>
塗料無塗布			
固定化剤0%塗料			
SCC シャット			

(常温用塗料: 1,300 Hr 経過後)

図5 - 腐食抑制性能試験結果

このことから、SCC シャットを塗布することにより、

- ①イオン固定化剤の塩化物イオンの固定化
  - ②亜硝酸イオンの鋼材面の不動態化
- という2つの防食機能が働くことを確認できた。

### 3-(2) 塗装塗膜の塩化物イオン固定化能力確認試験

次に、塗装塗膜の塩化物イオン固定化能力を確認する試験を実施した。すなわち、ステンレス素地表面に付着した塩化物イオンはわずかに数Åの大きさであるが、その塩化物イオンが塗膜中に拡散し、約20 $\mu$ mの厚さの塗膜中に分散しているイオン固定化剤まで移動・固定化される機能を確認する試験を実施した。

常温用塗料の試験結果を以下に示した。

#### a. 試験方法

試験フローを図6に示す。

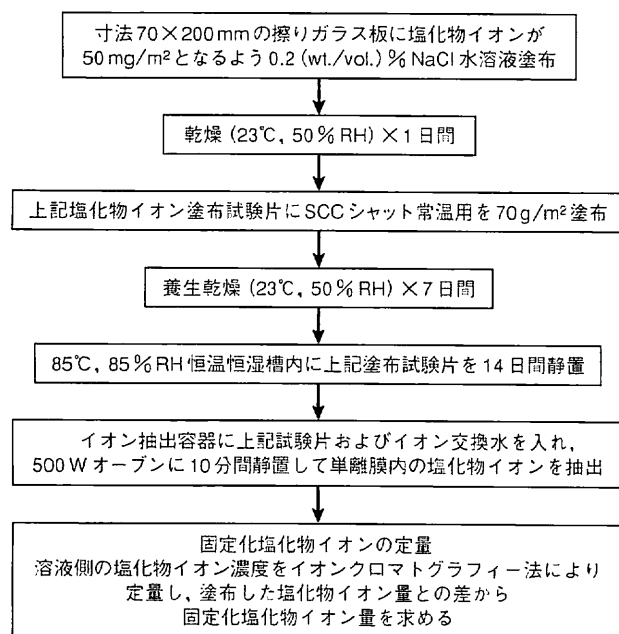


図6 - 塩化物イオン固定化能力確認試験フロー

試験サンプル塗料として、SCC シャットと、比較用として固定化剤0%塗料の2種類を採用した。テストピース基板には、塩化物溶液を均一に塗布するため、溶液の濡れ性が良い擦りガラス板(70mm×200mm)を採用した。擦りガラス板に0.2%濃度のNaCl溶液を50mg/m<sup>2</sup>となるよう塗布し、乾燥させた後、その上にサンプル塗料を理論塗布量である70g/m<sup>2</sup>塗布した。

7日間養生乾燥後、塗膜内への水分の浸透と硬化を促進させるため、85°C・85%の恒温恒湿槽内で14日間静置した。その後、各テストピースから塩化物イオンを抽出してイオン固定化量を定量した。

#### b. 試験結果

試験の結果を表1に示す。表1の表記内容を以下に記す。

- ①テストピース(0.014m<sup>2</sup>)当たりの塗布塩化物イオン量。50mg/m<sup>2</sup>塗布しているので、700 $\mu$ g/TPとなる。
- ②抽出した塩化物イオン量。
- ③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。
- ④③の抽出率を用いて算出した抽出塩化物イオン量の補正值。
- ⑤④の抽出塩化物イオン量補正值と①塗布塩化物イオン量の差から求めたテストピース当たりの固定化塩化物イオン量。

この結果、塗布塩化物イオン量700 $\mu$ g/TPに対して、SCC シャットは554 $\mu$ g/TP固定化されていた。すなわち、塗布塩化物イオンのうち約80%の塩化物イオンが固定化されていた。

なお、未確認ではあるが、この試験では、塗料塗布後、養生期間も合わせて約3週間でイオ

表1 - 塩化物イオン固定化能力確認試験結果

サンプル	塗布Cl量 ( $\mu$ g/TP) ①	抽出Cl量 ( $\mu$ g/TP) ②	イオン抽出率 ③=②/①	抽出Cl量 (補正值) ④=②/③	無害化Cl量 ⑤=①-④	無害化したCl量	塩化物イオン無害化率
固定化剤0%塗料 (比較サンプル)	700	576	0.823	(700 $\mu$ g/TP)	(0 $\mu$ g/TP)	(0mg/m <sup>2</sup> )	(0%)
SCC シャット常温用		120	0.823	146 $\mu$ g/TP	554 $\mu$ g/TP	39.6mg/m <sup>2</sup>	約80%

ン抽出しており、養生期間をさらに長くすれば、最終的には100%近くの固定化率になると考えられる。

以上のことから、ステンレス表面に付着している塩化物イオンでも、塗膜中に拡散・移動し、イオン固定化剤に吸着・固定化されることが確認された。

### 3-(3) 塩化物 SCC 抑止性能確認試験

次に、実際に塩化物 SCC を促進させる環境を実験室内で模擬し、SCC シャットを塗布することによる塩化物 SCC 抑止性能を確認する試験を実施した。塩化物 SCC を促進させる方法は、四国総研で実績のある実験方法をベースにして行い、抑止性能の評価は塩化物 SCC 発生までの時間により行なった。

#### a. SCC 促進試験条件

SCC を促進させるため、以下の4項目の試験条件を設定した。

##### ①テストピースの鋭敏化

ステンレス板テストピース (SUS 304) を  $700^{\circ}\text{C} \times 1$  時間の条件で加熱処理。

##### ②付加応力

まず、配管表面に残留する応力を約 200 MPa と想定し、さらに試験を促進させるため、その 1.25 倍の 250 MPa という降伏点に近い引張り応力がテストピース表面に発生するよう、テストピースに曲げ荷重を付加。

##### ③温度・湿度条件

試験加速のために温度を  $80^{\circ}\text{C}$ 、湿度 50% という条件とした。湿度 50% は過去の実績から最も塩化物 SCC が短時間で発生する条件であることから採用した。

##### ④塗布塩化物溶液および塩化物イオン濃度

塗布塩化物には、ステンレスに対する塩化物水溶液の濡れ性が良く、潮解性のある  $\text{MgCl}_2$  を選択することとした。塩化物イオン濃度は、原子力発電所内でモニタリングした中で、最も塩化物イオン付着量が多かった箇所  $500 \text{ mg/m}^2$  の塩化物イオンが付着していたことから、この濃度を採用することとした。

なお、 $500 \text{ mg/m}^2$  の濃度であれば、基材表面に塩化物が白く析出した状態となり、実際にはそのような面に塗装することはあり得ないと

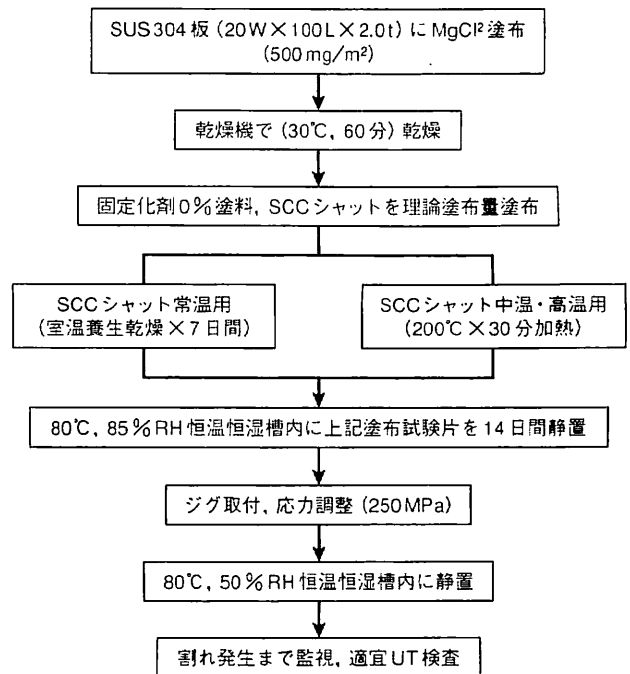


図7 - 塩化物 SCC 抑止性能確認試験フロー

予測されるが、より試験を促進させるため採用した。

#### b. 塗布塗料の種類

試験サンプル塗料には、SCC シャット常温用・中温用・高温用および固定化剤 0% 塗料を使用した。また、比較用として、塩化物溶液のみ塗布してその上に塗料を塗布しないテストピースも作製した。

#### c. 試験方法

試験フローを図7に示す。3-(1)の腐食抑止性能試験と同様、ステンレス板(SUS 304,  $100 \text{ L} \times 20 \text{ W} \times 2 \text{ t}$ ) に、 $\text{MgCl}_2$  溶液を塩化物イオン濃度が  $500 \text{ mg/m}^2$  となるよう塗布・乾燥させ、その上に SCC シャット、固定化剤 0% 塗料をそれぞれ理論塗布量塗布した。

塗布後の養生は、常温用の SCC シャット・固定化剤 0% 塗料は 7 日間室温で養生乾燥した後、塗膜内への水分の浸透と硬化を促進させるため、 $80^{\circ}\text{C} \cdot 85\%$  の恒温恒湿槽内に 14 日間静置した。中温・高温用の SCC シャット、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  $200^{\circ}\text{C} \times 30$  分の加熱処理を行なった。

次に、それら塩化物・塗料を塗布したテストピースに曲げ荷重を付加した。テストピース中

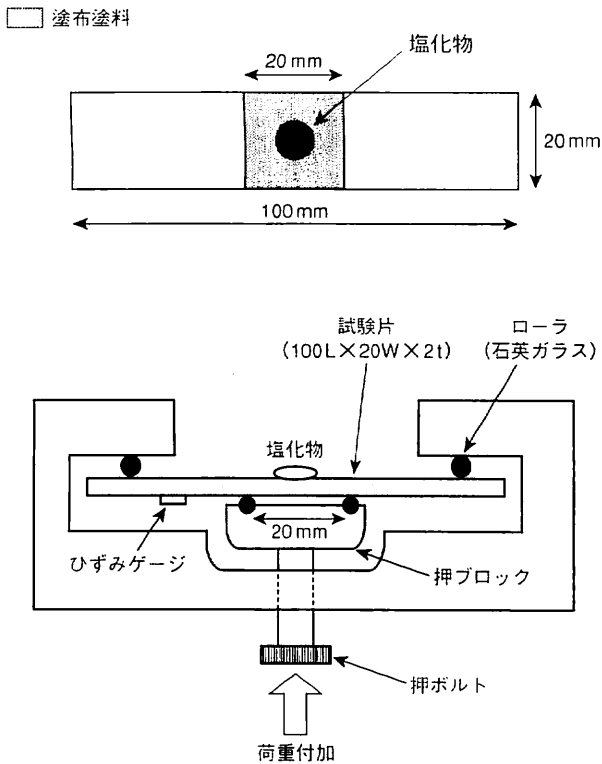


図 8 - 4点曲げジグ模式図

中央の塩化物塗布部分表面に 250 MPa の引張り応力が発生するよう、図 8 に示す 4 点曲げジグを使用して曲げ加重を付加した。

ただし、250 MPa の応力は降伏点に近い応力であるため、テストピースの塑性変形や割れが発生することによって、応力が緩和される。その場合、図 8 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す、常にテストピース中央部分に 250 MPa の引張り応力が発生するよう調節した。

また、それら応力値は直接計測することができないため、テストピース裏面にひずみゲージを取り付けてひずみの変化を計測し管理することとした。

それら荷重を付加したテストピースを 80℃/50% の恒温恒湿槽内に静置して、塩化物 SCC 発生まで経過観察することとした。

d. 塩化物 SCC 発生判定方法

塩化物 SCC 発生の判定は、塗料に色が付いており、目視で判定することが困難であったため、超音波探傷で割れを検知することによって行なった。探触子は、テストピース表面から割れを探傷できる表面波を用いた特殊な探触子を

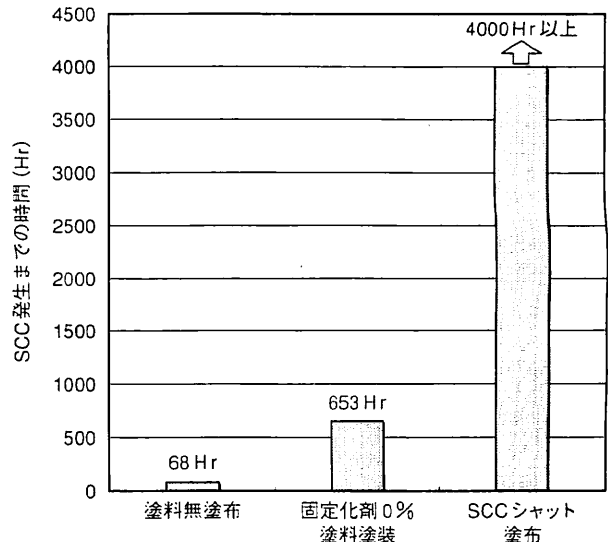


図 9 - 塩化物 SCC 抑止性能試験結果

用いて行なった。

e. 試験結果

試験の結果を図 9 に記す。塩化物 SCC 発生までの時間は、

- ①塗料を塗布せず塩化物イオンのみ塗布したサンプル：68 時間 (図 10)
- ②固定化剤 0% 塗料：653 時間
- ③ SCC シャット：4,000 時間経過しても微候すら見られない

という結果であった。この結果から、SCC シャットは、塗料を塗布しないサンプルと比較すると、加速した試験状態で約 60 倍以上の SCC 耐用性があることが確認できた。

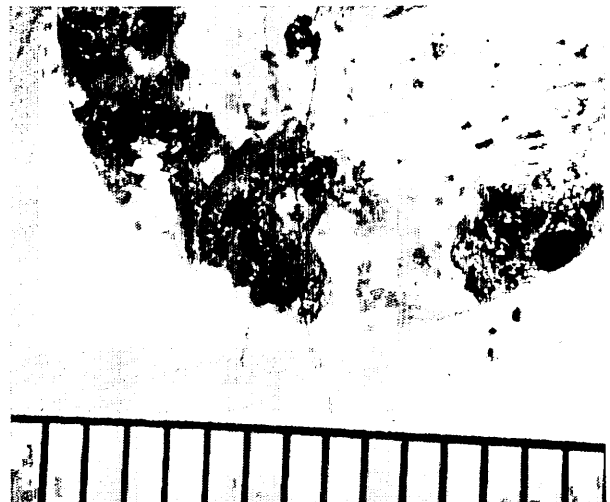


図 10 - 塗料無塗布テストピースで発生した塩化物 SCC

なお、固定化剤0%塗料で、塗装しない場合に比べSCC発生が約580時間遅延したが、これは塗膜によりSCCに必要な水分の供給が遅れた効果であり、必要な水分量が鋼材表面に到達してからは、塗装しない場合と同様に、短時間でSCCが発生したものと考えられる。

すなわち、通常の防食塗料を塗装しても、ステンレス表面の塩化物を無害化しているわけではないので、水分が到達するとSCCは発生するが、SCCシャットを塗布すれば、塩化物そのものを無害化しているため、水分が到達してもSCCが発生しないものと考えられる。

#### 4. SCC シャット実機適用状況

SCC シャット常温用については、平成15年2月に四国電力・伊方発電所1次系ステンレス配管外面塗装約50m<sup>2</sup>に採用された。

伊方発電所では、従来ステンレス配管外面に外から飛来した塩化物イオンが付着して塩化物SCCを発生しないよう、通常の防食塗装が施されていたが、塩化物SCC対策としてより万全を期すため、「SCC シャット」が採用された。

具体的には、下塗りにSCCシャットを塗装し、配管表面に付着した塩化物イオンを固定化するとともに、上塗り塗装を施すことによって、外部から飛来する塩化物の付着を防止する方法が採用された。

また、平成16年7月には同発電所の新設ステンレス製タンク外面塗装約600m<sup>2</sup>にも同様の仕方で採用された。

塗装作業性についても良好で、塩化物SCC対策として大きな効果が期待される。

#### 5. まとめと今後の展開

ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れを引き起こす要因の一つである塩化物イオンを固定化・無害化する機能を持った塩化物SCC耐用塗料「SCC シャット」の開発を行なった。様々な温度域の設備に対応できるよう、常温用（～80℃）、中温用（80～200℃）、高温用（200～300℃）の3種類開発した。

それら開発塗料の性能確認試験を行なった結果、

①塩化物イオン固定化性能：約20μmの塗膜中に分散したイオン固定化剤により、素地表面に付着した数Åの塩化物イオンを80%以上固定化。

②塩化物SCC抑止性能：SCCシャットを塗布した場合、塗布しない場合と比較して約60倍以上のSCC耐用性。

以上の2点を確認することができた。

なお、SCCシャット常温用については、既に四国電力・伊方発電所のステンレス配管外面、ステンレス製タンク外面への塗装が採用された。塗装作業性も問題なく、塩化物SCC対策として大きな効果が期待される。

SCCシャット中温用・高温用についても、常温用同様、電力プラント・化学プラントなどへの適用を積極的に働きかけ、発生すると大きな事故にも繋がりにくい塩化物SCC防止に少しでも寄与していく予定である。

なお、本開発に実機試験等でご協力いただいた四国電力(株)、ならびに中温用・高温用塗料の開発にご協力いただいた大島工業(株)の関係各位に深く感謝の意を表したい。

#### [参考文献]

- (1)伊藤伍郎：「腐食科学と防食技術」, P 187-217 (1979)
- (2)社団法人材料学会編：「応力腐食割れ事例の収集と解析」, P 24-29, 41 (1978)
- (3)高橋雅和, 木村勝美, 星野充宏：「表面SH波およびSH波斜角探触子のエコー指向性に関する実験的検討」, 非破壊検査第45巻9号, P 688-696 (1996)

#### [問い合わせ先]

- ・(株)四国総合研究所 新素材研究部 (西森修次)  
香川県高松市屋島西町 2109-8  
TEL: 087-844-9211 FAX: 087-844-9231  
E-mail: snishimori@ssken.co.jp
- ・大日本塗料(株) 開発本部 一般塗料部  
構造物塗料グループ (里 隆幸)  
栃木県大田原市下石上 1382-12  
TEL: 0287-29-1917 FAX: 0287-29-1922  
E-mail: sato@star.dnt.co.jp