オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに対する陰極防食*

北 村 義 治** 森 田 茂***

The Cathodic Protection for the Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels

Yoshiharu Kitamura and Shigeru Morita

As effective methods for preventing the stress-corrosion cracking of austenitic stainless steels, the surface of stainless steel piece was coated with flame-sprayed aluminum or with zinc-rich paint. Stress-corrosion tests were carried out by the constant-strain method and by the constant-stress one in 42 percent magnesium chloride solution at 154°. The results showed that the

stress-corrosion cracking, immediately followed by the rupture, of the testing specimens whose surface were treated as mentioned above occurred much tardily in comparison with untreated ones.

Further evidence was obtained by measuring the natural electrode potential and the cathodic polarization curves.

1. 緒 言

応力腐食割れの防止対策としては、適正な材質の選定、装置の設計面からの改善、応力を除去するための処置、ショットピーニングなどによる表面加工および腐食環境の改善などのほかに、陰極防食法が有効であるとされている¹⁻⁴⁾。本報は、オーステナイト系ステンレス鋼の場合について、流電陽極効果を有する表面処理材料による陰極防食試験を行ない、応力腐食割れの防止効果を明らかにしたものである。

2. 定歪法による試験

2.1 試験装置

図 1 定歪法試験装置

図 2 試験片の保持法

逆流コンデンサー付き 1l 三角フラスコを使用し、その概略を図 1 に示した。また、試験片の保持法は図 2 に示した。

2.2 試験片および試験条件

試験片の材質は SUS 28 および SUS 33 を用い、その化学成分を表 1 に示し、形状および寸法は図 3 に示した。また、表面は JIS R-6001 40 μ に仕上げた。試料の数量は鋼種別に blank および表面処理別のものそれぞれ 1 個ずつとした。表面処理材料としては、Al メタリコンおよび高濃度亜鉛塗料を用いた。Al メタリコンは Al 純度 99.99% のものを厚さ 0.1~0.2 mm に施し、高濃度亜鉛塗料は乾燥塗膜中の亜鉛粉末含有量 95% 以上、残部珪酸塩といわれているものを 0.1~0.2 mm の厚さに塗布した。

表 1 試験片の化学成分 (%)

材 質	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS 28	0.03	0.57	1.44	0.013	0.018	11.14	18.82	—	—
SUS 33	0.03	0.69	1.46	0.014	0.022	14.78	17.87	2.52	—
SUS 27	0.06	0.71	1.70	0.024	0.015	9.03	18.46	—	—

* 昭和 37 年 10 月 12 日 第 6 回材料試験連合会講演会 (京都) にて発表

** 味の素 (株) 中央研究所 (川崎市鈴木町 2,964)

*** 日本冶金工業 (株) 川崎製造所 (川崎市大師河原 7,007)

図3 試験片の形状、寸法および表面処理状態

試験液は 42% $MgCl_2$ ($MgCl_2$ は試薬 1 級品) を用い、沸点で試験を行ない、試験片に付加した応力は試験片を図 2 に示したように塑性領域まで彎曲した。

2.3 試験結果

表面処理状態および材質別の割れ発生時間を表 2 に示し、試験後の試験片外観を写真 1 に示した。これらより明らかなように、ステンレス鋼表面に流電陽極効果を有する表面処理材料を施したものは、割れ発生までの時間が相当延長されることがわかった。

表 2 表面処理状態別割れ発生時間

表面処理状態	材 質	割れ発生時間
blank	SUS 28	2.5hr
	SUS 33	7.0hr
Al メタリオン	SUS 28	7.0hr で実験中止 割れ発生せず
	SUS 33	
高濃度亜鉛塗料	SUS 28	7.0hr で実験中止 割れ発生せず
	SUS 33	

Al メタリオン

blank

写真 1 試験後の試験片外観

3. 定負荷法による試験

3.1 試験装置

図 4 および写真 2 に示したような、最大荷重 1,500 kg

図 4 直接荷重式応力腐食割れ試験装置

写真 2 直接荷重式応力腐食割れ試験装置外観

の直接荷重式応力腐食割れ試験装置を使用した。

3.2 試験片および試験条件

試験片の材質は SUS 27 を用い、その化学成分は表 1 に示した。また、形状および寸法は図 5 に示し、表面は JIS R 6001 40 μ に仕上げた。試料の数量は blank および表面処理別にそれぞれ 2 個ずつとした。なお、表面処理材料は、2.2 で述べたものと同一のものをそれぞれ 0.1~0.2 mm の厚さに施した。

試験液も 2.2 と同様 42% $MgCl_2$ を用い、沸点で試

図 5 試験片の形状、寸法および表面処理状態

写真3 試験片外観

表3 表面処理状態別破断時間

表面処理状態	材質	破断時間 (hr)
blank	SUS 27	1.0
Alメタリコン	SUS 27	285.0以上
高濃度亜鉛塗料	SUS 27	84.5
		260.0以上
		46.2

験を行なった。また付加応力は 25 kg/mm^2 とした。

3.3 試験結果

表面処理状態別の破断時間を表3に示し、試験前後の試験片の外観を写真3に示した。これらの結果より、ステンレス鋼表面に Al メタリコンを施したものは、特に、破断までの時間が延長されることが明らかに認められた。

4. 自然電極電位の測定

4.1 試験片および試験条件

試験片は、SUS 27、ガラス板上に施した Al メタリコンと高濃度亜鉛塗料および SUS 27 の試験片表面露出部の一部に Al メタリコンまたは高濃度亜鉛塗料を施したものをを用い、図6にこれら試験片の形状および寸法を示した。

試験液は、応力腐食割れ試験に一般に用いられている $20\% \text{ NaCl} + 1\% \text{ Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

水溶液 (pH 4.4) を用いた。その理由は、 $42\% \text{ MgCl}_2$ のように高温でなければ液化しないものは電位測定には不適当であるためである。なお、測定時の温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、高入力抵抗直流電圧計 (東亜電波 HM-5 型) を用いて測定した。

4.2 試験結果

図7に $20\% \text{ NaCl} + 1\% \text{ Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に対する各試料の自然電極電位測定結果を示した。これらの結果より、それぞれの電位は約2時間程度でほぼ一定の安定した電位となる。ステンレス鋼に Al メタリコンまたは高濃度亜鉛塗料を施した試料は、これら表面処理材料のみの電位にごく近い値をとることが明らかとなった。この

ことから、ステンレス鋼-Alメタリコン系およびステンレス鋼-高濃度亜鉛塗料系の分極特性はほとんど完全に近い陰極支配であることが想定される。

A: SUS 27 B: SUS 27-Alメタリコン C: Alメタリコン
D: SUS 27-高濃度亜鉛塗料 E: 高濃度亜鉛塗料

図7 自然電極電位測定結果 (SCE 基準)

図8 ポテンショスタットのブロックダイアグラム

図9 電解槽

5. 陰分極曲線の測定

5.1 試験装置

試験装置はポテンショスタット（日亜計器 N-FP₂ 型）を使用し、そのブロックダイアグラムを図 8 に、また、電解槽を図 9 に示した。

5.2 試験片および試験条件

試験片は SUS 28、SUS 28 の試験片表面露出部の全面に Al メタリコンを施したものおよび同表面露出部の一部に Al メタリコンを施したものを、図 10 にこれら試験片の形状および寸法を示した。

なお、試験液は 4.1 と同一とした。

図 10 試験片の形状および寸法

5.3 試験結果

各試料の陰分極曲線測定結果を図 11 に示した。図中 A、C 点は Al メタリコンおよび SUS 28 の表面の一部に Al メタリコンを施したものの自然電極電位である。図 7 および図 11 より、ステンレス鋼-Al メタリコン電極系の分極特性はほとんど完全な陰極支配であると考えられるから、C 点を通り横軸に平行に引いた線と、

図 11 陰分極曲線測定結果 (SCE 基準)

SUS 28 の陰分極曲線との交点を B とすれば、A、B 点を結んだ線は Al メタリコンの陽分極曲線となり、B 点に相当する電流は SUS 28 の防食電流を示す。

6. 考察

定歪法および定負荷法による応力腐食割れ試験結果より、流電陽極効果を有する表面処理材料をステンレス鋼の表面に施すことは、割れ防止に有効であると考えられる。本試験条件下では、試験中 Al メタリコンまたは高濃度亜鉛塗料の部分的な剝離または溶出が認められ、それが割れ発生時間または破断時間を決定づける結果となった。筆者らは、これら表面処理材料の剝離防止のため、下地に Mo または METOCO No. 40 C (80% Ni, 20% Cr) の金属溶射を行ない、その上に Al メタリコンまたは高濃度亜鉛塗料を施したところ、ある程度有効であることを確認した。また、図 7 に示した自然電極電位および図 11 に示した陰分極曲線測定結果より、表面処理材料を施した試料は十分に陰極防食の効果を期待しうるものと考えられる。

7. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの防止対策の一つとして、Al メタリコン、高濃度亜鉛塗料などの適用は、すぐれた効果のあるものと考えられる。特に実装置環境においては、本試験条件より mild な場合が多く、そのため付着陽極材料の溶出または剝離は少なくその寿命は延長され、本試験の結果よりさらに良好な成績が期待される。筆者らはさきに、温度が常温から 100°C で NaCl 0.2% (Cl⁻ 1,300 ppm) を含むアミノ酸類水溶液環境で使用した SUS 27 製熱交換器ヘッダーが、使用時間約 5,000 時間で応力腐食割れを起こしたことを経験し、その防止対策として Al メタリコンをヘッダーに施し、約 1 年経過したが割れの発生をみず、すぐれた成果をおさめている。

なお、防食効果を向上させるため、Mg、Al または Zn を主体とした陰極防食用流電陽極合金を用いたメタリコンの場合などに関し、引き続き実験を進めている。

本実験の実施にあたり、日本冶金工業株式会社川崎製造所川畑正夫副所長、味の素株式会社中央研究所岡野一良第 3 研究部長よりご懇篤なるご指導を賜わり、ここに衷心より謝意を表する。（昭和 38 年 3 月 6 日受理）

文 献

- 1) H. R. Copson: *Corrosion*, **10**, 124 (1954)
- 2) H. H. Uhlig & J. Lincoln: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 325 (1958)
- 3) T. P. Hoar & J. G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **182**, 124 (1956); **184**, 166 (1956)
- 4) W. G. Renshaw: *Corrosion*, **12**, 477 (1956)

Der kathodische Schutz vor dem Beanspruchung-Korrosion-Spalt der austenitischen nichtrostenden Stähle

Yoshiharu Kitamura und Shigeru Morita

Ein effektiver Schutz der austenitischen nichtrostenden Stähle vor dem Beanspruchung-Korrosion-Spalt besteht darin, dass die Oberfläche des nichtrostenden Stahles mit Aluminium-Metallspritzen oder mit zinkreichem Anstrich bedeckt ist.

Das Ergebnis der Beanspruchung-Korrosion-Prüfung, sowohl bei konstanter Belastung als bei konstanter Beanspruchung in 42 prozentiger $MgCl_2$ Lösung bei 154° zeigen eine deutliche Verzögerung

des Beanspruchung-Korrosion-Spalt der nichtrostenden Stahl-Probe, deren Oberfläche wie oben geschrieben bedeckt sind, in Vergleich mit unbedeckter Probe.

Die Effektivität des Korrosion-Schutz der austenitischen nichtrostenden Stähle mit Aluminium oder Zink wird auch mittels der Ermittlung der natürlichen Elektrodenpotentiale und der kathodischen Polarisations-Kurven bestgestellt.

塗装塗膜の断面をみる一方法

青 木 敬 雄* 島 田 実*

A Preparation Method of Cross Section of Painted Steel for Microscopic Observation

Keio Aoki and Minoru Shimada

It is important for us to observe the cross sections of painted steels in the study of anti-corrosive coatings. But it is not easy task to prepare the cross sections of painted steels.

We found an improved method to prepare the cross sections, and obtained many knowledges and useful microphotographs.

1. ま え が き

塗装鋼板を切断して、その断面の様子を観察すると、塗装についての興味ある事実をみることができる。たとえば、塗料の塗り重ねの様子、被塗面の凹凸への塗料のなじみ具合、あるいは塗装に生じたフクレ、錆などの欠陥を立体的に観察することができる。

しかしながら、塗装鋼板の断面を観察することは、切断や研磨のときに塗膜を傷め易く、容易ではない。そのためか、これを塗料の試験や研究の手段として実際的に応用した例をいままであまりみない。たゞ鉄箔を用いた塗装断面の観察例が報告されている¹⁾。

筆者らは、水圧鉄管塗装の研究を進めるうえで、凹凸の激しい被塗面に起こる塗装の問題点を明らかにするため、この“塗装断面の観察”を実際的手段として用いた。その結果、塗装鋼板の断面を観察することは、いままで考えられていたほど困難なことではなく、切断した塗装鋼板の断面を一定の研磨方法で磨くことによって手軽に行なえることがわかった。この方法による塗装塗膜

の観察は、多方面に応用が考えられるので、その詳細について報告する (写真 1)。

2. 断面の観察方法

2.1 試片の作り方

断面観察をする塗装鋼板(とくに厚さの制限はないが、3 mm 厚程度のものを用いるのが、切断のときに容易である)は、切断の前に、あらかじめその個所を含めてエポキシ樹脂接着剤などで 3 mm 厚ほどに塗装面を覆っておく。これによって、切断や研磨のときに塗膜がはがれ落ちたり、傷つけられたりするのを防ぐことができる。数 100 μ の膜厚に及ぶライニング塗装面などでは、とくにこの処置をする必要はない。塗装面を覆った樹脂が十分に硬化してから、これを金鋸で切断する。このまゝでは面が非常に粗いので、まず細目の平ヤスリで研磨して、金鋸によって生じた凹凸を平滑にする。このあとに 320 番と 600 番の 2 種の研磨紙を用いて粗さの順に研磨する。このとき、次にあげるような点に注意しながら研磨を進める。

平ヤスリのときも、研磨紙の場合も、研磨の方向を常

* 電力中央研究所技術研究所 (東京都北多摩郡狛江町)