

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 38/10 (2006.01)

C22C 38/12 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510081490.3

[45] 授权公告日 2009年11月25日

[11] 授权公告号 CN 100562598C

[22] 申请日 2005.6.29

[21] 申请号 200510081490.3

[30] 优先权

[32] 2004.6.29 [33] JP [31] 2004-191758

[32] 2004.10.21 [33] JP [31] 2004-307130

[73] 专利权人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

[72] 发明人 阪下真司 汤濑文雄 久本淳  
大垣诚一 冈野重雄 小林洋一郎  
安永龙哉

[56] 参考文献

JP2004-100027A 2004.4.2

JP2002-3942A 2002.1.9

JP2005-60769A 2005.3.10

JP58-161720A 1983.9.26

JP2001-214236A 2001.8.7

JP58-133351A 1983.8.9

JP2001-107196A 2001.4.17

审查员 王晓燕

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书1页 说明书20页 附图3页

[54] 发明名称

耐蚀性优异的船舶用钢材

[57] 摘要

本发明提供一种不实施涂漆或电防蚀，也能够实用化的耐蚀性优异的造船用钢，以质量%计含有C：0.01~0.30%、Si：0.01~1.50%、Mn：0.01~2.0%、Al：0.005~0.10%，另外还含有Co：0.01~5.00%及Mg：0.0005~0.020%，余量由Fe及不可避免的杂质构成。根据本发明的方法得到的钢材，能够提高对裂隙腐蚀的耐久性，同时即使对于因起因于海水的盐分附着和湿润环境造成的腐蚀，也发挥优异的耐久性。

1. 一种耐蚀性优异的船舶用钢材，以质量%计含有 C: 0.01~0.30%、Si: 0.01~1.50%、Mn: 0.01~2.0%、Al: 0.005~0.10%、Co: 0.01~5.00%、Mg: 0.0005~0.020%、Cu: 0.01~5.0%、Cr: 0.01~5.0%、Ni: 0.01~5.0%、Ti: 0.005~0.20%、Ca: 0.0005~0.020%，余量由 Fe 及不可避免的杂质构成，其中 Co 含量[Co]和 Mg 含量[Mg]的比值[Co] / [Mg]为 2~350。

2. 如权利要求 1 所述的船舶用钢材，还含有 Mo: 0.01~5.0%和/或 W: 0.01~2.0%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的船舶用钢材，还含有从由 B: 0.0001~0.010%、V: 0.01~0.50%及 Nb: 0.003~0.50%构成的组中选择的一种以上。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的船舶用钢材，还含有 Zn: 0.001~0.10 质量%。

5. 如权利要求 3 所述的船舶用钢材，还含有 Zn: 0.001~0.10 质量%。

6. 一种耐蚀性优异的船舶用焊接结构体，其特征在于：通过焊接权利要求 1~5 中任一项所述的船舶用钢材而形成，熔敷金属和母材钢材中所含的 Co 及 Mg 的关系，满足下式 (1) 及 (2)，

$$0.30 \leq \text{熔敷金属的 Co 含量} / \text{母材的 Co 含量} \leq 3.0 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.30 \leq \text{熔敷金属的 Mg 含量} / \text{母材的 Mg 含量} \leq 3.0 \quad \dots\dots (2)。$$

## 耐蚀性优异的船舶用钢材

### 技术领域

本发明涉及在油船、货船、客船、军舰等船舶中用作主要结构材的船舶用耐蚀性钢，具体涉及在暴露于海水形成的盐分和恒温多湿的环境下的耐蚀性优异的船舶用钢材。

### 背景技术

在上述各船舶中，用作主要结构材（例如，外板、压载箱、油罐等）的钢材，由于暴露于海水形成的盐分和恒温多湿的环境下，因此多遭受腐蚀损伤。如此的腐蚀，由于有导致浸水或沉没等海难事故的顾虑，因此必须对钢材实施一定的防腐手段。作为至今进行的防腐手段，以往熟知的方法有，(a) 涂漆或 (b) 电防蚀等。

其中，在以多次涂漆为代表的涂漆中，由于存在涂膜缺陷的可能性高，也有时因制造工序中的冲撞损伤涂膜，所以多露出基体钢材。在如此的钢材露出部，局部地或集中地腐蚀钢材，导致内存的石油系液体燃料的早期泄漏。

另外，在电防蚀中，对于完全浸渍在海水中的部位，非常有效，但在大气中受到海水飞溅的部位等，有时不能形成防蚀所需的电路，不能充分发挥防蚀效果。此外，在防蚀用的牺牲阳极异常消耗或脱落，在消失的情况下，有时立即开始加速腐蚀。

除上述技术外，作为提高钢材本身的耐蚀性的技术，还提出了例如专利文献 1 的技术。在该技术中，公开了通过适当调整钢材的化学成分，提高耐蚀性，即使无涂漆也能够使用的造船用耐蚀钢。此外，在专利文献 2 中，通过适当设计钢材的化学成分组成，公开了提高涂膜寿命的船舶用钢材。在上述技术中，与以往相比，可以说能够确保某种程度的耐蚀性。

但是，对于在更严酷的腐蚀环境下的耐蚀性，仍然还不能说十分好，要求更加提高耐蚀性。特别是，在异物与钢材的接触部分、在因结构上的

原因或防蚀涂膜的损伤部分等处形成的“裂隙”部分上的腐蚀（即裂隙腐蚀）显著，有时降低寿命，但是在以前提出的技术中，如此部分上的耐蚀性不足。

专利文献 1：特开 2001-17381 号公报 要求保护的范围等

专利文献 2：特开 2002-26605 号公报 要求保护的范围等

## 发明内容

本发明是鉴于以上的事实而提出的，其目的在于，提供一种即使不实施涂漆或电防蚀，也能够实用化的耐蚀性优异的造船用钢，具体提供一种造船用钢材，能够谋求提高对裂隙腐蚀的耐久性，同时即使对于因起因于海水的盐分附着和湿润环境造成的腐蚀，也发挥优异的耐久性。

能够达到上述目的的本发明的造船用钢材，优选，除分别含有 C：0.01~0.30%（表示质量%，下同）、Si：0.01~1.50%、Mn：0.01~2.0%、Al：0.005~0.10%外，含有 Co：0.01~5.00%及 Mg：0.0005~0.020%，余量由 Fe 及不可避免的杂质构成。在该造船用钢材中，优选将 Co 的含量[Co]与 Mg 的含量[Mg]的比值（[Co] / [Mg]）调整在 2~350 的范围内。

此外，在本发明的船舶用钢材中，根据需要，含有（1）从由 Cu：0.01~5.0%、Cr：0.01~5.0%、Ni：0.01~5.0%及 Ti：0.005~0.20%构成的组中选择的一种以上，（2）Ca：0.0005~0.020%，（3）Mo：0.01~5.0%和/或 W：0.01~2.0%，（4）从由 B：0.0001~0.010%、V：0.01~0.50%及 Nb：0.003~0.50%构成的组中选择的一种以上，（5）Zn：0.001~0.10%，也是有效的，根据所含成分的种类，能够进一步改进造船用钢材的特性。

在本发明的造船用钢材中，通过含有规定量的 Co 和 Mg，同时适当调整化学成分组成，即使不实施涂漆或电防蚀，也能够实现可实用化的耐蚀性优异的造船用钢，具体能够实现一种造船用钢材，能够提高对裂隙腐蚀的耐久性，同时即使对于因起因于海水的盐分附着和湿润环境造成的腐蚀，也发挥优异的耐久性。如此的船舶用钢材，不仅用作油船、货船、客船、军舰等船舶中的外板，而且还可用作压载箱、油罐等的基材。

## 附图说明

图 1 是表示耐蚀性试验所用试验片 A 的外观形状的说明图。

图 2 是表示耐蚀性试验所用试验片 B 的外观形状的说明图。

图 3 是表示耐蚀性试验所用试验片 C 的外观形状的说明图。

图 4 是表示耐蚀性试验所用试验片 D 的外观形状的说明图。

图 5 是表示耐蚀性试验所用试验片 E 的外观形状的说明图。

图 6 是表示耐蚀性试验所用试验片 F 的外观形状的说明图。

### 具体实施方式

本发明者们，为解决所述问题，进行了深入研究。结果发现，只要通过含有规定量的 Co 和 Mg，同时适当调整化学成分组成，就能够实现可解决上述问题的造船用钢材，从而完成本发明。

在本发明的钢材中，重要的是并用地含有 Co 和 Mg，缺少上述成分中的任何一种，也不能达到本发明的目的。这些成分中的各种作用效果后述，但通过并用它们，提高耐蚀性的理由可认为如下。

Mg，是具有抑制腐蚀部分上的 pH 降低，抑制腐蚀反应，提高耐蚀性的作用的元素。如此的作用，在通常的钢材（例如，Si-Mn 钢材）的成分系中，由于生成的锈是多孔的，所以溶解的 Mg 不停留在钢板表面附近，立即向外部（例如，在海水中）扩散。因此，如果单独含有 Mg，耐蚀性的提高效果小。但是，通过与 Mg 一同含有 Co，能够形成微细的表面锈被膜，能够抑制 Mg 向外部的扩散。此外，认为，通过与溶解的 Co 的水解平衡反应的协同效果，能够大幅度提高耐蚀性。

如此的效果，通过控制为后述的适当量可得到发挥，但也优选适当控制它们的含量的比值（[Co] / [Mg]：质量比）。即，如果该值（[Co] / [Mg]）小于 2，局部腐蚀的抑制容易不充分，如果超过 350，全面腐蚀的抑制就会不足。该 [Co] / [Mg] 的值，优选规定在 10~350 的范围，更优选规定在 20~60 的范围。

在本发明的钢材中，为了满足作为该钢材的基本特性，还需要适当调整 C、Si、Mn、Al 等基本成分。关于这些成分的范围限定理由，下面，与上述 Co、Mg 各元素的作用效果一同说明。

C: 0.01~0.30%

C, 是确保材料强度所需的元素。要得到作为船舶的结构件的最低强度, 即一般 400MPa 左右 (但也根据使用的钢材的厚度而定), 需要含有 0.01% 以上。但是, 如果超过 0.30% 地过剩含有, 韧性会劣化。因此, C 含量的范围规定在 0.01~0.30%。另外, C 含量的优选的下限为 0.02%, 更优选规定在 0.04% 以上。此外, C 含量的优选的上限为 0.28%, 更优选规定在 0.26% 以下。

Si: 0.01~1.50%

Si, 是脱氧和确保强度所需的元素, 如果低于 0.01%, 不能确保作为结构件的最低强度。但是, 如果超过 1.50% 地过剩含有, 焊接性劣化。另外, Si 含量的优选的下限为 0.02%, 更优选规定在 0.15% 以上。此外, Si 含量的优选的上限为 1.25%, 更优选规定在 1.00% 以下。

Mn: 0.01~2.0%

Mn, 也与 Si 同样, 是脱氧和确保强度所需的元素, 如果低于 0.01%, 不能确保作为结构件的最低强度。但是, 如果超过 2.0% 地过剩含有, 韧性劣化。另外, Mn 含量的优选的下限为 0.05%, 更优选规定在 0.10% 以上。此外, Mn 含量的优选的上限为 1.80%, 更优选规定在 1.60% 以下。

Al: 0.005~0.10%

Al, 也与 Si、Mn 一样, 是脱氧和确保强度所需的元素, 如果低于 0.005%, 脱氧无效果。但是, 如果超过 0.10% 地添加, 由于损害焊接性, 所以 Al 添加量的范围规定在 0.005~0.10%。另外, Al 含量的优选的下限为 0.010%, 更优选规定在 0.015% 以上。此外, Al 含量的优选的上限为 0.040%, 更优选规定在 0.050% 以下。

Co: 0.01~5.0%

Co, 是在高盐分环境下, 形成很有助于钢材耐蚀性提高的致密的表面锈被膜所需的不可缺的元素。为发挥如此的效果, Co 含量需要规定在 0.01% 以上。但是, 如果超过 5.0% 地过剩含有, 焊接性劣化。因此, Co 含量规定在 0.01~5.0%。另外, Co 含量的优选的下限为 0.015%, 更优选规定在 0.020% 以上。此外, Co 含量的优选的上限为 4.5%, 更优选规定在 4.0% 以下。

Mg: 0.0005~0.020%

Mg, 由于显示通过溶解提高 pH 的作用, 因此具有抑制铁溶解引起的局部阳极上的水解反应造成的 pH 降低, 抑制腐蚀反应, 提高耐蚀性的作用。为发挥如此的效果, Mg 需要含有 0.0005% 以上, 但是, 如果超过 0.020% 地过剩含有, 加工性和焊接性劣化。因此, Mg 含量在 0.0005~0.020% 的范围是适当的。Mg 含量的优选的下限为 0.0007%, 更优选含有 0.0010% 以上。此外, Mg 含量的优选的上限为 0.018%, 更优选规定在 0.015% 以下。

本发明的船舶用钢材中的基本成分如上述, 余量由铁和不可避免的杂质 (例如, P、S、O 等) 构成, 但除这些以外, 也容许不阻碍钢材特性程度的成分 (例如, Zr、N 等)。但是, 这些容许成分, 如果其含量过多, 由于劣化韧性, 所以程度应控制在 0.1% 以下。

此外, 在本发明的船舶用钢材中, 除上述成分外, 根据需要, 含有 (1) 从由 Cu、Ni、Ti 及 Cr 构成的组中选择的一种以上, (2) Ca, (3) Mo 和/或 W, (4) 从由 B、V 及 Nb 构成的组中选择的一种以上, (5) Zn 等, 也是有效的, 根据所含成分的种类, 能够进一步改进造船用钢材的特性。

从由 Cu: 0.01~5.0%、Cr: 0.01~5.0%、Ni: 0.01~5.0% 及 Ti: 0.005~0.20% 构成的组中选择的一种以上

Cu、Cr、Ni 及 Ti, 都是提高耐蚀性的有效元素。其中, Cu 及 Cr, 与 Co 相同, 对于形成很有助于耐蚀性提高的致密的表面锈覆膜, 是有效的元素。为发挥如此的效果, 所有都优选含有 0.01% 以上, 但由于如果过剩含有, 焊接性或热加工性劣化, 所以优选规定在 5.00% 以下。含有 Cu 及 Cr 时的更优选的下限为 0.05%, 更优选的上限为 4.50%。

Ni, 对于使很有助于耐蚀性提高的致密的表面锈覆膜稳定化, 是有效的元素。为发挥如此的效果, 优选含有 0.01% 以上。但是, 如果 Ni 含量过剩, 由于焊接性或热加工性劣化, 所以优选规定在 5.0%。含有 Ni 时的更优选的下限为 0.05%, 更优选的上限为 4.50%。

Ti, 是使很有助于耐蚀性提高的表面锈覆膜致密化、提高其环境遮断性、同时抑制裂隙内部的腐蚀、也提高耐裂隙腐蚀性的元素。为确保在如此环境下所要求的耐蚀性, 优选含有 0.005% 以上, 但如果超过 0.20% 地含有, 热加工性和焊接性劣化。所以含有 Ti 时的更优选的下限为 0.008%, 更优选的上限为 0.15%。

Ca: 0.0005~0.020%

Ca, 与 Mg 同样, 是显示通过溶解提高 pH 的作用, 抑制铁溶解引起的局部阳极上的水解反应造成的 pH 降低, 抑制腐蚀反应, 提高耐蚀性的有效元素。通过含有 0.0005% 以上的 Ca, 可有效发挥 Ca 形成的如此效果, 但如果超过 0.020% 地过剩含有, 加工性和焊接性劣化。含有 Ca 时的更优选的下限为 0.0010%, 更优选的上限为 0.015%。

Mo: 0.01~5.0% 及 / 或 W: 0.01~2.0%

Mo 及 W, 具有提高腐蚀的均匀性, 抑制局部腐蚀形成的穿孔的作用。特别是通过与 Co 同时含有, 能发挥显著提高均匀腐蚀性的作用。为发挥如此的效果, 都优选含有 0.01% 以上, 但如果过剩含有, 由于焊接性劣化, 所以 Mo 优选规定在 5.0% 以下, W 优选规定在 2.0% 以下。含有 Mo 时的更优选的下限为 0.02%, 更优选的上限是 4.50%。此外, 含有 W 时的更优选的下限为 0.02%, 更优选的上限是 1.8%。

从由 B: 0.0001~0.010%、V: 0.01~0.50% 及 Nb: 0.003~0.50% 构成的组中选择的一种以上

在船舶用钢材中, 根据应用的部位, 有时更要求高强度化, 而这些元素是提高强度所必需的元素。其中 B, 通过含有 0.0001% 以上, 提高淬硬性, 对提高强度是有效的, 但如果超过 0.010% 地过剩含有, 由于母材的韧性劣化, 所以不优选。V, 通过含有 0.01% 以上, 对提高强度是有效的, 但如果超过 0.50% 地过剩含有, 由于导致钢材的韧性劣化, 所以不优选。Nb, 通过含有 0.003% 以上, 对提高强度是有效的, 但如果超过 0.50% 地过剩含有, 导致钢材的韧性劣化。另外, 这些元素的更优选的下限, B 为 0.0003%、V 为 0.02%、Nb 为 0.005%。此外, 更优选的上限, B 为 0.0090%、V 为 0.45%、Nb 为 0.45%。

Zn: 0.001~0.10%

Zn, 具有与盐分或硫反应, 在钢材表面形成氯化锌或硫化锌的沉淀覆膜, 将钢基体与环境的水分隔断, 抑制腐蚀的效果。在限制物质移动的涂膜内或裂隙部分, 由于氯化锌或硫化锌在海上容易不飞溅地沉积在钢材表面, 所以尤其对涂膜下或裂隙部的腐蚀抑制效果好。

为起到如此的效果, 确保所要求的耐蚀性, Zn 含量需要规定在 0.001%

以上。但是，如果超过 0.10%地过剩含有，加工性和焊接性会劣化。因此，Zn 含量规定在 0.001~0.10%。另外，Zn 含量的更优选的下限为 0.003%，更优选规定在 0.005%以上。此外，Zn 含量的优选的上限为 0.09%，更优选规定在 0.08%以下。

在通过焊接本发明的钢材形成焊接结构物的情况下，如果实施采用通常的焊接条件或焊接材料，由于上述有效元素的浓度在焊接接头处变化，所以有时在焊接部未发现耐蚀性。尤其是，在 Mg 及 Co 含量与熔敷金属和母材的比（熔敷金属的含量 / 母材的含量）小于 0.3 的情况下，未发现添加这些元素形成的耐蚀性提高的协同效果，熔敷金属部分的耐蚀性不足。此外，如果该比大于 3.0，由于引起焊接部的韧性劣化，所以从机械强度方面考虑不优选。因此，推荐在 0.3~3.0 的范围内调整该比，更优选在 0.5~2.0 的范围内调整。

此外，关于 Mg、Co 以外的提高耐蚀性的有效元素，即 Cu、Cr、Ni、Ti、Ca、Mo、W、Zn，在也添加这些元素的情况下，推荐在 0.3~3.0 的范围内调整熔敷金属和母材的含量比（熔敷金属的含量 / 母材的含量），更优选在 0.5~2.0 的范围内调整。

本发明的造船用钢材，基本上即使不实施涂漆，也能发挥钢材本体的优异的耐蚀性，但是也可以根据需要，与后述实施例所示的焦油环氧树脂涂料、或其以外的有代表性的多重防蚀涂漆、富锌涂料、工厂底涂料（shop prime）、电防蚀等其它防蚀方法并用。在实施如此的防蚀涂漆的情况下，如后述的实施例所示，涂漆膜本身的耐蚀性（涂漆耐蚀性）也良好。

以下，举例实施例，更具体地说明本发明，但本发明并不受以下的实施例的限制，当然可以在符合前后的宗旨的范围内，增加变更地实施，这些都包含在本发明的技术范围内。

## [实施例]

### 实施例 1

用转炉熔炼下表 1~3 所示的化学成分组成的钢材，通过连续铸造及热轧制作各种钢板。切断得到的钢板，进行表面研磨，最终制成 100×100×25（mm）的尺寸的试验片（试验片 A）。图 1 示出试验片 A 的外观形状。

此外，如图 2 所示，使 4 个 20×20×5（mm）的小试验片，与 100×

100×25 (mm) 的大试验片 (与上述试验片 A 相同) 接触, 制作形成裂隙部的试验片 B。裂隙形成用的小试验片和大试验片为相同化学成分组成的钢材, 表面精加工也与上述试验片 A 相同, 规定为表面研磨。并且, 在小试验片的中心开  $\Phi 5\text{mm}$  的孔, 在基材侧 (大试验片侧) 开螺孔, 用 M4 塑料制螺栓固定。

另外, 也采用全面实施平均厚度  $25\ \mu\text{m}$  的焦油环氧树脂涂料 (底涂料: 富锌涂料) 的试验片 C (图 3)。并且, 为了研究因损坏防蚀涂膜露出基体钢材时的腐蚀进展程度, 在试验片 C 的单面, 用切割刀片形成到达基体的切伤 (长度: 100mm、宽: 大约 0.5mm)。

对所述表 1~3 所示的各化学成分组成的试样, 分别采用各 5 个试验片 A、试验片 B 及试验片 C, 供于腐蚀试验。此时的腐蚀试验方法如下。

#### [腐蚀试验方法]

首先, 模拟海洋环境, 进行海水喷雾试验和重复恒温恒湿形成的复合循环腐蚀试验。在海水喷雾试验中, 水平  $60^\circ$  倾斜地在试验槽内设置试样 (各试验片 A~C), 雾状喷雾  $35^\circ\text{C}$  的人工海水 (盐水)。盐水的喷雾平时连续进行。此时在试验槽内, 在水平设置的面积  $80\text{cm}^2$  的圆形皿中, 每小时在任意的位置采取  $1.5 \pm 0.3\text{mL}$  的人工海水, 如此预先调整喷雾量。恒温恒湿试验, 在调整到温度  $60^\circ\text{C}$ 、湿度 95% 的试验槽内, 水平  $60^\circ$  倾斜设置试样地进行。海水喷雾试验以 4 小时作为 1 个循环, 恒温恒湿试验以 4 小时作为 1 个循环, 交替进行上述试验, 促使试样腐蚀。总的试验时间定为 6 个月。

(1) 关于试验片 A, 将试验前后的重量变化换算成平均板厚减少量  $D\text{-ave}$  (mm), 算出 5 个试验片的平均值, 评价各试样的全面腐蚀性。此外, 采用触针式 3 维形状测定装置, 求出试验片 A 的最大侵蚀深度  $D\text{-max}$  (mm), 按平均板厚减少量 [ $D\text{-ave}$  (mm)] 标准化 (即算出  $D\text{-max} / D\text{-ave}$ ), 评价腐蚀均匀性。另外, 试验后的重量测定及板厚测定, 在利用柠檬酸氢二铵水溶液中的阴极电解法 [JIS K8284] 除去铁锈等腐蚀生成物后进行。

(2) 关于试验片 B, 进行裂隙部 (接触面) 的目视观察, 调查有无裂隙腐蚀发生, 在发现裂隙腐蚀的情况下, 利用上述阴极电解法, 除去腐蚀生成物, 采用触针式 3 维形状测定装置, 测定最大裂隙腐蚀深度  $D\text{-crev}$

(mm)。

(3) 关于实施涂漆处理的试验片 C (带切伤), 测定在试验后形成切伤的面上的涂膜鼓出面积的比率 (鼓出面积率)。用格子点法 (格子间隔 1mm) 求出鼓出面积率。即, 将用总格子点数除以确认鼓出的格子点的数得出的值, 定义为鼓出面积率, 求出 5 个试验片的平均值, 此外, 用卡尺测定与切伤垂直方向的涂膜鼓出宽度, 将 5 个试验片的最大值定义为最大鼓出幅度。

在所述耐全面腐蚀性 (D-ave)、腐蚀均匀性 (D-max / D-ave)、耐裂隙腐蚀性 (D-crev)、涂漆耐蚀性 (鼓出面积及最大鼓出幅度) 的评价基准如下表 4 所示。下表 5~7 示出腐蚀试验结果。

能够根据上述结果, 考察如下。不含 Co 或 Mg 中任何一种的 No.2、3 的试样, Co 或 Mg 的含量小于本发明规定的下限值的 No.4、5 试样, 通过 Co 或 Mg 的添加效果, 与以往钢 (No.1) 相比, 耐全面腐蚀性稍有提高, 但是, 在不含 Co 的 No.2 试样及 Co 量不足的 No.4 试样中, 在腐蚀均匀性和鼓出面积率方面未发现改进效果。此外, 在不含 Mg 的 No.3 试样及 Mg 量不足的 No.5 试样中, 在耐裂隙腐蚀性和最大鼓出幅度方面未发现改进效果。作为船舶用钢材的耐蚀性不足。

对此, 得知, 在并用地适量含有 Co 及 Mg 的试样 (No.6~50) 中, 通过利用添加 Co 及 Mg 的协同效果, 所有的耐蚀性都优于以往钢 (No.1), 优选用作造船用耐蚀钢。尤其, 除并用 Co 及 Mg 外, 通过另外再含有 Cu、Cr、Ni、Ti、Ca、Mo、W 及 Zn 等的耐蚀性提高元素, 进一步提高钢材的耐蚀性。

其中, 在添加 Cu、Cr、Ni 或 Ti 的试样中, 发现尤其降低涂漆试样的最大鼓出幅度的效果 (No.13~15 等), 判断是这些元素的锈致密化作被用于切部的锈稳定化, 抑制腐蚀进展的结果。另外, 确认 Ca 提高裂隙腐蚀性的效果 (No.16、20、22 等), 认为 Ca 更加强化裂隙内的 pH 的降低抑制效果, 降低腐蚀。另外, 得知, 添加 Mo 或 W, 对提高腐蚀均匀性或涂漆鼓出性非常有效果 (No.31~33 等)。此外, No.30、33、34、35 等的结果表明, 通过适当调整 ([Co] / [Mg]) 的值, 具有各种耐蚀性大幅度提高的效果。此外, 在添加 Zn 的试样 (No.40、41、42 等) 中, 还具有提高涂漆

耐蚀性或耐裂隙腐蚀性的效果。例如，除 Mg 及 Co 的并用外，适量添加 Zn 的试样 No.41，与只并用 Mg 及 Co 的 No.6 相比，结果降低试验片 C 的鼓出面积率。以上通过添加 Zn 形成的耐蚀性提高，推断是通过在钢材表面上形成氯化锌或硫化锌的沉积覆膜，发挥使钢基体与环境中的水分隔离，抑制腐蚀的效果的结果。

### 实施例 2

用转炉熔炼下表 8 所示的化学成分组成的钢材，通过连续铸造及热轧制作各种钢板。切断得到的钢板，进行表面研磨，最终制成  $300 \times 150 \times 25$  (mm) 的尺寸的试验片 D'。采用表 9 所示的化学成分的焊接材料，进行隐弧焊，利用 2 个 D' 制作图示的接头试验片 D (图 4)。另外，所有焊接材料的丝径为 4.8mm、坡口形状为 V 型。入热量在  $1 \sim 10 \text{kJ/mm}$  的范围内适宜调整。

此外，使 2 个  $60 \times 60 \times 5$  (mm) 的小试验片，与试验片 D 的焊接部接触，制作形成裂隙部的试验片 E (图 5)。裂隙形成用的小试验片的化学成分组成与试验片 D 的母材相同，表面精加工也与上述试验片 D 相同，规定为表面研磨。并且，在小试验片的中心开  $\Phi 10 \text{mm}$  的孔，在基材侧 (大试验片侧) 开螺孔，用 M8 塑料制螺栓固定。

另外，也采用全面实施平均厚度  $250 \mu\text{m}$  的焦油环氧树脂涂料 (底涂料：富锌涂料) 的试验片 F (图 6)。并且，为了了解因防蚀涂膜损伤而露出基体钢材时的腐蚀进展程度，在试验片 F 的单面，用切割刀片，在与焊接线的垂直及水平方向，形成到达基体的切伤 (长度：200mm、宽：大约 0.5mm)。

对采用所述表 8、9 所示的母材及焊接材料制作的接头试验片，分别采用各 5 个试验片 D、试验片 E 及试验片 F，进行腐蚀试验。此时的腐蚀试验方法 (实船暴露试验) 如下。

#### [腐蚀试验方法]

在 VLCC 原油罐的内面的罐体内面的底板上，安装制作的试样、各试验片 D~F 各 5 个，在 5 年间的通常航运后，调查各试样的腐蚀状况。在 5 年间的暴露后，对试验片 D，利用柠檬酸氢二铵水溶液中的阴极电解法 [JIS K8284]，除去铁锈等腐蚀生成物。此外，对试验片 E，取下裂隙形成

用的小试验片，用相同的方法除去腐蚀生成物。

(1) 关于试验片 D，将试验前后的重量变化换算成平均板厚减少量  $D\text{-ave}$  (mm)，算出 5 个试验片的平均值，评价各试样的全面腐蚀性。此外，采用触针式 3 维形状测定装置，求出试验片 D 的最大侵蚀深度  $D\text{-max}$  (mm)，按平均板厚减少量  $[D\text{-ave}(\text{mm})]$  标准化 (即算出  $D\text{-max} / D\text{-ave}$ )，评价腐蚀均匀性。

(2) 关于试验片 E，采用触针式 3 维形状测定装置，测定大试验片侧的最大裂隙腐蚀深度  $D\text{-crev}$  (mm)。

(3) 关于实施涂漆处理的试验片 F (带切伤)，用卡尺测定与切伤垂直方向的涂膜鼓出幅度 (mm)，将 5 个试验片的最大值定义为最大鼓出幅度。

在所述耐全面腐蚀性 (平均板减少量:  $D\text{-ave}$ )、腐蚀均匀性 ( $D\text{-max} / D\text{-ave}$ )、耐裂隙腐蚀性 ( $D\text{-crev}$ )、涂漆耐蚀性 (最大鼓出幅度) 的评价基准，如下表 10 所示。下表 11 示出腐蚀试验结果。但是，在表 11 中， $I(\text{Co})$  表示熔敷金属的 Co 含量 / 母材的 Co 含量， $I(\text{Mg})$  表示熔敷金属的 Mg 含量 / 母材的 Mg 含量。

焊接部上的 Mg 及 Co 含量未满足关系式 (1) 或 (2) 的 No.51 及 52，虽然耐全面腐蚀性优异，但在耐裂隙腐蚀性等其它方面，不能满足。这是腐蚀在焊接金属的部分上扩展的结果。对此，在该比满足关系式 (1) 及 (2) 的 No.53~58 的耐蚀钢 (No.2~4) 中，在所有腐蚀特性方面，发现都提高耐蚀性，结果，显示出优选作为焊接结构体的耐蚀性。

另外，在本实施例中，将利用隐弧焊接法的焊接部作为评价对象，但用涂药电焊法或电渣焊接法等其它焊接方法，也能得到相同的效果。此外，所用的焊接材料也不局限于表 9。

表 1  
试样的化学成分组成 (质量%)

No.	试样的化学成分组成 (质量%)														[Co]/[Mg]		
	C	Si	Mn	Al	Co	Mg	Cu	Ni	Cr	Ti	Ca	Mo	W	其它			
1	0.18	0.20	0.98	0.016	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0.18	0.21	0.98	0.014	—	0.0068	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.18	0.20	1.01	0.015	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0.17	0.25	0.95	0.015	0.008	0.0112	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.71
5	0.18	0.21	1.20	0.009	0.22	0.0003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	733.3
6	0.18	0.24	1.59	0.017	0.01	0.0015	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.7
7	0.16	0.20	1.32	0.016	1.08	0.0032	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	337.5
8	0.23	0.22	0.94	0.012	0.15	0.0198	—	—	—	—	—	—	—	B:0.0008	—	—	7.6
9	0.18	0.99	0.96	0.025	2.51	0.0115	—	—	—	—	—	—	—	Nb:0.015	—	—	218.3
10	0.17	0.21	0.97	0.014	1.05	0.0064	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	164.1
11	0.18	0.50	0.95	0.015	2.33	0.0125	—	—	—	—	—	—	—	B:0.0002, Nb:0.498	—	—	186.4
12	0.18	0.10	0.90	0.005	4.98	0.0149	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	334.2
13	0.18	0.19	0.95	0.016	0.72	0.0041	0.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	175.6
14	0.20	0.12	0.92	0.014	0.65	0.0039	—	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	166.7
15	0.19	0.31	1.49	0.011	0.08	0.0048	—	—	—	0.026	—	—	—	V:0.14	—	—	16.7
16	0.19	1.32	1.55	0.012	0.15	0.0102	—	—	—	—	0.0094	—	—	—	—	—	14.7
17	0.09	0.21	0.92	0.011	0.52	0.0075	0.29	0.34	—	—	—	—	—	—	—	—	69.3
18	0.16	0.18	0.93	0.010	0.82	0.0089	0.39	0.18	—	—	—	—	—	B:0.0010, V:0.012	—	—	92.1
19	0.12	0.20	0.92	0.012	0.22	0.0029	1.36	—	—	0.006	—	—	—	—	—	—	75.9
20	0.18	0.48	1.35	0.011	0.05	0.0050	0.78	—	—	—	0.0049	—	—	—	—	—	10.0

表 2

No.	试样的化学成分组成 (质量%)														[Co]/[Mg]
	C	Si	Mn	Al	Co	Mg	Cu	Ni	Cr	Ti	Ca	Mo	W	其它	
21	0.09	0.29	0.95	0.011	0.09	0.0011	—	4.98	—	0.019	—	—	—	—	81.8
22	0.05	0.11	0.90	0.012	0.19	0.0024	—	2.06	—	—	0.0196	—	—	—	79.2
23	0.08	0.09	0.95	0.036	0.48	0.0032	—	—	—	0.012	0.0028	—	—	—	150.0
24	0.08	0.20	0.90	0.020	0.13	0.0009	0.35	0.38	—	0.015	—	—	—	—	144.4
25	0.18	0.48	0.92	0.009	0.21	0.0033	0.02	0.34	—	—	0.0006	—	—	—	63.6
26	0.18	0.18	0.95	0.012	0.29	0.0044	—	0.98	—	0.196	0.0027	—	—	—	65.9
27	0.18	0.33	0.98	0.013	0.44	0.0054	0.30	0.32	—	0.018	0.0020	—	—	—	81.5
28	0.17	0.20	1.42	0.018	0.54	0.0129	0.36	0.38	—	0.052	0.0012	—	—	—	41.9
29	0.15	0.21	0.90	0.029	0.31	0.0063	4.97	—	1.12	—	—	—	—	—	49.2
30	0.15	0.34	0.92	0.024	0.13	0.0028	0.28	0.33	0.15	0.012	0.0035	—	—	—	46.4
31	0.11	0.20	1.55	0.011	0.21	0.0055	—	—	—	0.005	—	1.02	—	—	38.2
32	0.13	0.19	1.28	0.010	0.59	0.0099	0.02	1.02	—	—	—	—	0.99	—	59.6
33	0.09	0.45	1.01	0.015	0.79	0.0188	0.23	0.30	4.95	—	0.0016	0.08	—	—	42.0
34	0.15	0.21	0.91	0.016	0.23	0.0049	—	0.49	—	—	0.0006	0.29	0.02	—	46.9
35	0.18	0.20	0.90	0.014	0.12	0.0021	—	0.01	0.03	0.009	0.0015	—	0.11	—	57.1
36	0.15	0.22	0.91	0.016	0.10	0.0048	0.19	0.12	0.35	—	0.0016	0.01	1.97	—	20.8
37	0.14	0.25	0.90	0.015	0.10	0.0028	0.09	0.89	0.81	0.012	—	5.00	0.35	—	35.7
38	0.10	0.19	1.24	0.009	0.08	0.0022	0.24	0.31	0.09	0.014	0.0015	—	—	B:0.0011, Nb:0.010,V:0.011	36.4
39	0.12	0.20	1.19	0.014	0.38	0.0088	1.25	1.29	0.92	—	0.0047	3.23	0.55	V:0.497	43.2

表3 试样的化学成分 (mass%)

No.	C	Si	Mn	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Co	Ti	Ca	Mg	其它	Co/Mg
40	0.15	0.19	1.21	0.011	—	—	—	—	—	0.18	—	—	0.0005	Zn:0.015	360.0
41	0.14	0.21	1.02	0.015	—	—	—	—	—	0.20	—	—	0.0012	Zn:0.099	166.7
42	0.20	0.18	0.99	0.013	0.25	0.29	—	—	—	0.05	—	—	0.0011	Zn:0.005	45.5
43	0.19	0.25	0.95	0.015	0.30	0.33	—	—	—	0.14	0.020	—	0.0049	Zn:0.001	28.6
44	0.15	0.20	1.09	0.021	0.19	0.22	—	—	—	0.42	0.011	0.0031	0.0043	Zn:0.056	97.7
45	0.16	0.26	1.11	0.006	—	1.02	—	—	—	0.29	0.009	0.0012	0.0038	Zn:0.020	76.3
46	0.20	0.24	1.20	0.016	—	—	—	0.05	—	0.33	—	—	0.0041	Zn:0.032	80.5
47	0.11	0.23	0.99	0.013	—	0.54	0.49	0.03	1.05	0.51	—	—	0.0032	Zn:0.022,B:0.0012	159.4
48	0.21	0.25	1.03	0.015	0.32	0.30	—	0.11	—	0.23	0.015	0.0022	0.0022	Zn:0.018	104.5
49	0.20	0.19	1.02	0.016	—	—	0.18	—	0.09	1.21	—	0.0021	0.0041	Zn:0.028	295.1
50	0.11	0.18	1.05	0.010	1.26	1.05	1.08	—	0.12	0.82	0.089	0.0007	0.0037	Zn:0.015,Nb:0.010	221.6

表 4

试验片	评价特性	测定项目	判定			
			×	△	○	◎
A	耐全面腐蚀性	D-ave(mm)	0.50mm 以上	0.10mm 以上 低于 0.50mm	0.05mm 以上 低于 0.10mm	低于 0.05mm
		D-max/D-ave	2.5 以上	2.0 以上 低于 2.5	1.5 以上 低于 2.0	低于 1.5
B	耐裂隙腐蚀性	D-crev(mm)	0.50mm 以上	0.10mm 以上 低于 0.50mm	0.05mm 以上 低于 0.10mm	低于 0.05mm
C	涂漆耐蚀性	鼓出面积率 (%)	5% 以上	0.5% 以上 低于 5%	0.1% 以上 低于 0.5%	低于 0.1%
		最大鼓出幅度(mm)	5mm 以上	2mm 以上 低于 5mm	1mm 以上 低于 2mm	低于 1 mm

表 5

No.	试验片 A		试验片 B		试验片 C		综合判定
	耐全面腐蚀性	腐蚀均匀性	耐裂隙腐蚀性	鼓出面积率	最大鼓出幅度		
1	X	X	X	X	X	X	X
2	△	X	X	X	X	X	X
3	X	△	X	X	X	X	X
4	△	X	X	X	X	X	X
5	X	△	X	X	X	X	X
6	○	○	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○	○	○
8	○	○	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○	○
11	○	○	○	○	○	○	○
12	○	○	○	○	○	○	○
13	◎	○	○	○	◎	◎	○~◎
14	◎	○	○	○	◎	◎	○~◎
15	◎	○	○	○	◎	◎	○~◎
16	◎	○	◎	○	◎	◎	○~◎
17	◎	○	○	○	◎	◎	○~◎
18	◎	○	○	○	◎	◎	○~◎
19	◎	○	○	○	◎	◎	○~◎
20	◎	○	◎	○	◎	◎	○~◎

表6

No.	试验片 A		试验片 B	试验片 C		综合判定
	耐全面腐蚀性	腐蚀均匀性	耐裂隙腐蚀性	鼓出面积率	最大鼓出幅度	
21	◎	○	○	○	◎	○~◎
22	◎	○	◎	○	◎	○~◎
23	◎	○	◎	○	◎	○~◎
24	◎	○	○	○	◎	○~◎
25	◎	○	◎	○	◎	○~◎
26	◎	○	◎	○	◎	○~◎
27	◎	○	◎	○	◎	○~◎
28	◎	○	◎	○	◎	○~◎
29	◎	◎	○	◎	◎	○~◎
30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
31	◎	◎	○	◎	◎	◎
32	◎	◎	○	◎	◎	◎
33	◎	◎	◎	◎	◎	◎
34	◎	◎	◎	◎	◎	◎
35	◎	◎	◎	◎	◎	◎
36	◎	◎	◎	◎	◎	◎
37	◎	◎	○	◎	◎	◎
38	◎	◎	◎	◎	◎	◎
39	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表 7 腐蚀试验结果

No.	试验片 A		试验片 B 耐裂隙腐蚀性	试验片 C		综合判定	备注
	耐全面腐蚀性	腐蚀均匀性		鼓出面积率	最大鼓出幅度		
40	○	○	○	○	○	○	本发明
41	○	○	○	◎	○	○~◎	"
42	◎	○	○	◎	◎	○~◎	"
43	◎	○	○	◎	◎	○~◎	"
44	◎	○	◎	◎	◎	○~◎	"
45	◎	○	◎	◎	◎	○~◎	"
46	◎	◎	◎	◎	◎	◎	"
47	◎	◎	◎	◎	◎	◎	"
48	◎	◎	◎	◎	◎	◎	"
49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	"
50	◎	◎	◎	◎	◎	◎	"

表 8 接头试验片母材的化学成分 (mass%)

No.	C	Si	Mn	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Co	Ti	Ca	Mg	其它	Co/Mg
M1	0.11	0.25	0.99	0.014	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.0009	-	55.6
M2	0.12	0.18	1.05	0.013	-	0.51	-	-	-	0.09	0.020	-	0.0012	-	75.0
M3	0.18	0.28	0.98	0.012	0.33	0.38	-	-	-	0.16	-	0.0050	0.0020	B:0.0013	80.0
M4	0.15	0.21	1.19	0.018	0.19	0.22	-	0.12	-	0.08	0.009	0.0029	0.0026	-	30.8
M5	0.18	0.18	0.99	0.014	0.39	0.54	0.49	0.03	1.05	0.28	-	-	0.0015	Zn:0.022	186.7
M6	0.12	0.20	1.05	0.014	-	-	-	0.54	-	0.99	-	-	0.0092	Zn:0.051	107.6

表 9 接头试验片制作用的焊接材料的化学成分 (mass%)

No.	C	Si	Mn	Co	Mg	Fe
W1	0.15	0.20	1.56	-	0.0033	余量
W2	0.14	0.18	1.39	0.08	0.0005	余量
W3	0.12	0.22	1.58	0.05	0.0011	余量
W4	0.11	0.20	1.44	0.06	0.0082	余量
W5	0.12	0.21	1.33	0.49	0.0081	余量
W6	0.12	0.22	1.37	0.05	0.0056	余量
W7	0.12	0.23	1.72	0.19	0.0039	余量
W8	0.11	0.22	1.08	2.08	0.052	余量

表 10 腐蚀试验结果的评价基准

试验片	评价特性	测定项目	判定			
			×	△	○	◎
D	耐全面腐蚀性	D-ave(mm)	3.00 以上	0.50 以上 低于 3.00	0.10 以上 低于 0.50	低于 0.10
	腐蚀均匀性	D-max/D-ave	5.0 以上	2.0 以上 低于 5.0	1.5 以上 低于 2.0	低于 1.5
E	耐裂隙腐蚀性	D-crev(mm)	3.00 以上	0.50 以上 低于 3.00	0.10 以上 低于 0.50	低于 0.10
F	涂漆耐蚀性	最大鼓出幅度 (mm)	10 以上	2 以上 低于 10	1 以上 低于 2	低于 1

表 11 腐蚀试验结果 (实船曝露试验)

No.	母材	焊接材料	I(Co)	I(Mg)	耐全面 腐蚀性	腐蚀 均匀性	耐裂隙 腐蚀性	涂漆 耐蚀性	综合 判定	
51	M1	W1	0.28	0.88	○	△	×	×	×~○	比较例
52	M2	W2	1.09	0.29	○	△	×	△	×~○	"
53	M2	W3	0.69	0.30	○	○	○	○	○	本发明
54	M3	W4	0.51	0.82	◎	○	◎	○	○~◎	"
55	M3	W5	2.99	0.79	◎	○	◎	○	○~◎	"
56	M4	W6	0.82	1.28	◎	◎	◎	◎	◎	"
57	M5	W7	0.77	0.54	◎	◎	◎	◎	◎	"
58	M6	W8	1.92	2.89	◎	○	◎	◎	○~◎	"

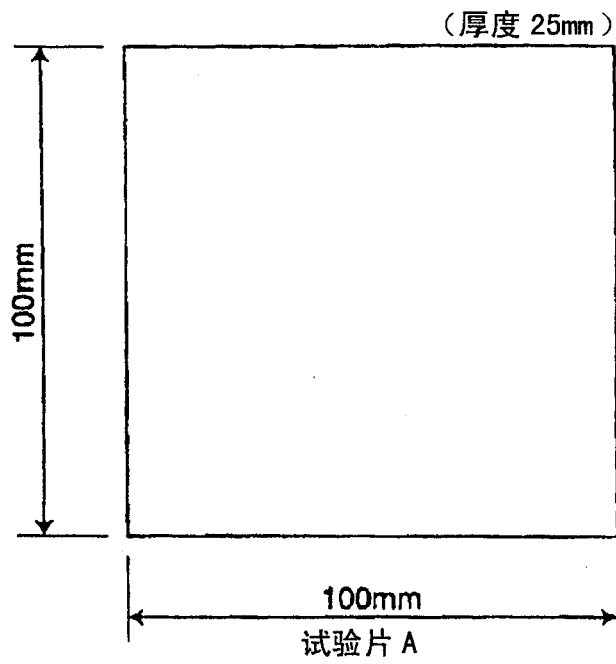


图 1

小试验片 20×20×5mm

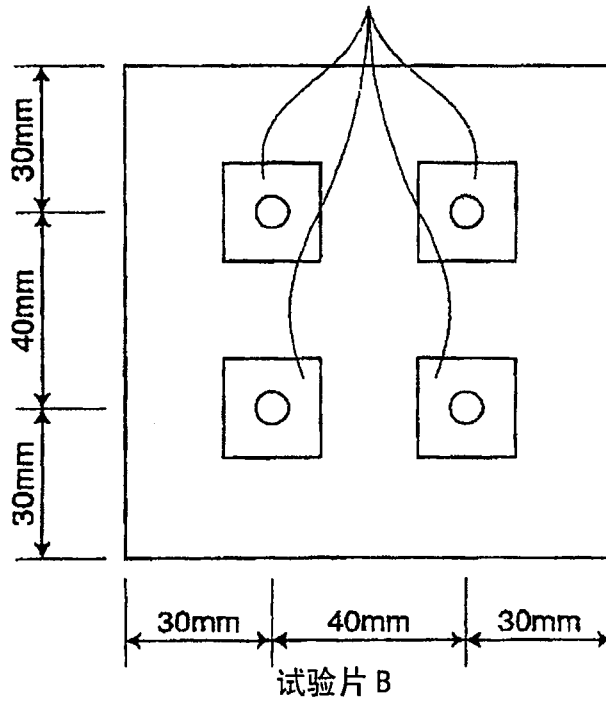


图 2

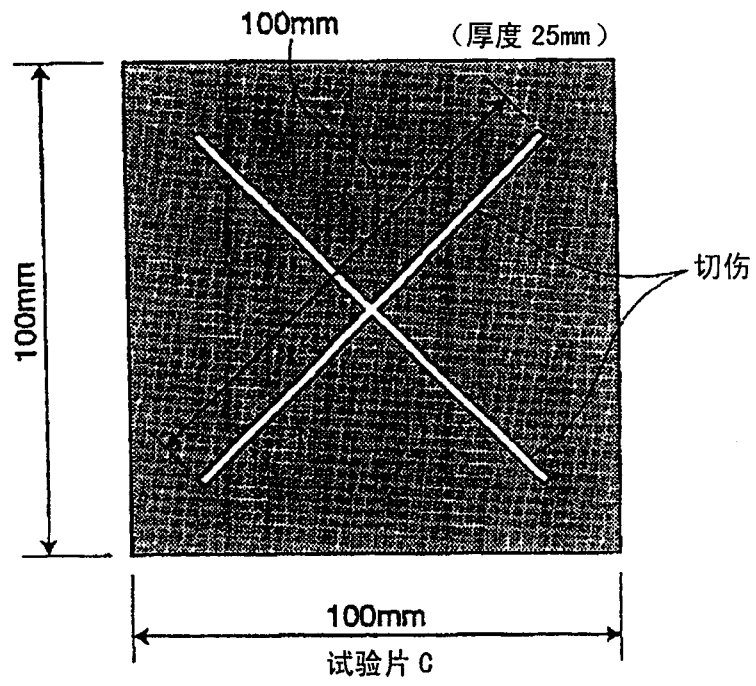


图 3

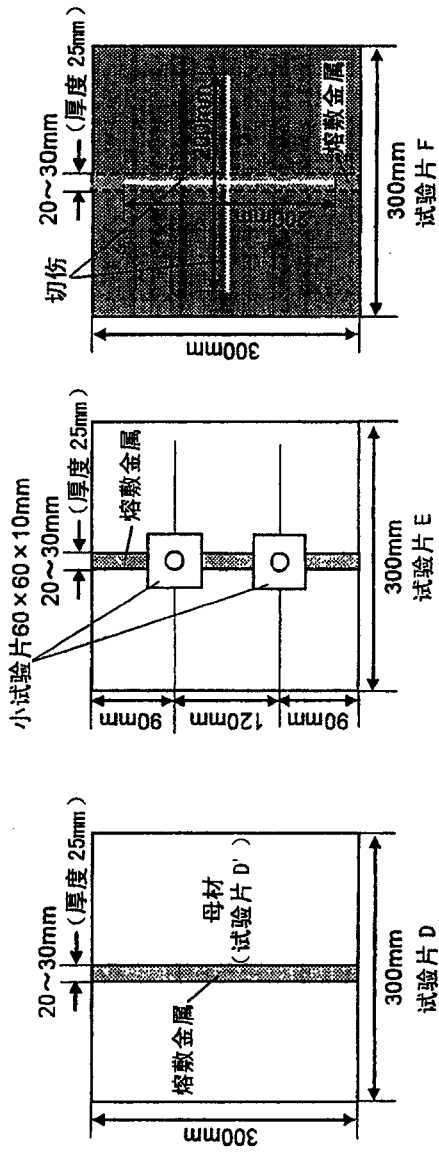


图 6

图 5

图 4