

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-150006
(P2017-150006A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 F	4 D 0 7 5
C 2 2 C 38/60 (2006.01)	C 2 2 C 38/60	4 F 1 0 0
C 2 3 C 26/00 (2006.01)	C 2 3 C 26/00 A	4 K 0 4 4
B 0 5 D 5/00 (2006.01)	B 0 5 D 5/00 Z	
B 0 5 D 7/14 (2006.01)	B 0 5 D 7/14 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-30879 (P2016-30879)
(22) 出願日 平成28年2月22日 (2016. 2. 22)

(71) 出願人 000006655
新日鐵住金株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100113918
弁理士 亀松 宏
(74) 代理人 100187702
弁理士 福地 律生
(74) 代理人 100126848
弁理士 本田 昭雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装耐食鋼材及び耐食鋼材の防食方法

(57) 【要約】

【課題】高塩化物環境において、優れた耐食性を発現する塗装耐食鋼材、及び、耐食鋼材に塗装を施す防食方法を提供する。

【解決手段】質量%で、Cu：0.10～1.00%、P：0.001～0.20%を含有し、Cr：0.30%以下に制限した鋼材と、前記鋼材の表面、又は、前記鋼材の表面に存在するさび層に接するSn含有層とを有し、前記Sn含有層はSnイオン供給物質とバインダーとを含有し、前記Snイオン供給物質の量は、前記Sn含有層の全固形分質量に対して金属Sn換算量で1～54質量%である塗装耐食鋼材。前記鋼材の表面の上、又は、前記鋼材の表面に形成されたさび層の上に、全固形分質量に対して金属Sn換算量で1～54質量%になるように、Snイオン供給物質をバインダーに混合してSn含有塗料を塗布してSn含有層を形成する耐食鋼材の防食方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、

C : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 %、

Si : 0 . 0 1 ~ 2 . 5 0 %、

Mn : 0 . 1 0 ~ 2 . 0 0 %、

Cu : 0 . 1 0 ~ 1 . 0 0 %、

P : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 %

を含有し、

S : 0 . 0 5 % 以下、

Cr : 0 . 3 0 % 以下

に制限し、残部が Fe 及び不可避免的不純物からなる鋼材と、

前記鋼材の表面、又は、前記鋼材の表面に存在するさび層に接する Sn 含有層とを有し

10

、
前記 Sn 含有層は Sn イオン供給物質とバインダーとを含有し、

前記 Sn イオン供給物質の量は、前記 Sn 含有層の全固形分質量に対して金属 Sn 換算量で 1 ~ 5 4 質量%であることを特徴とする塗装耐食鋼材。

【請求項 2】

前記鋼材が、更に、質量%で、

Ti : 0 . 1 5 0 % 以下、

Mo : 1 . 0 0 % 以下

の一方又は両方を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の塗装耐食鋼材。

20

【請求項 3】

前記鋼材が、更に、質量%で、

W : 1 . 0 0 % 以下、

Ni : 0 . 5 0 % 未満、

Sn : 0 . 5 0 % 以下

の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の塗装耐食鋼材

。

【請求項 4】

前記鋼材が、更に、質量%で、

Nb : 0 . 1 5 0 % 以下、

V : 0 . 5 0 % 以下、

Ta : 0 . 0 4 0 % 以下、

B : 0 . 0 1 0 % 以下

の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の塗装耐食鋼材。

30

【請求項 5】

前記鋼材が、更に、質量%で、

Al : 0 . 1 0 % 以下、

Ca : 0 . 0 1 0 % 以下、

Mg : 0 . 0 1 0 % 以下、

REM : 0 . 0 1 0 % 以下

の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の塗装耐食鋼材。

40

【請求項 6】

前記 Sn 含有層が、更に、 Cu^{2+} イオン、 Ni^{2+} イオン、 Cr^{3+} イオンの 1 種又は 2 種以上を供給する 1 種以上の酸可溶性の金属イオン供給物質を含有し、

前記 Sn イオン供給物質及び前記金属イオン供給物質の量は、前記 Sn 含有層の全固形分質量に対して金属 Sn 換算量、金属 Cu 換算量、金属 Ni 換算量、金属 Cr 換算量の合

50

計が 65% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の塗装耐食鋼材。

【請求項 7】

前記 Sn 含有層に接する有機樹脂層を有し、前記有機樹脂層は、10 ~ 100 μm の膜厚であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の塗装耐食鋼材。

【請求項 8】

前記 Sn 含有層は、5 ~ 50 μm の膜厚であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の塗装耐食鋼材。

【請求項 9】

質量%で、

C : 0.001 ~ 0.20%、

Si : 0.01 ~ 2.50%、

Mn : 0.10 ~ 2.00%、

Cu : 0.10 ~ 1.00%、

P : 0.001 ~ 0.20%

を含有し、

S : 0.05% 以下、

Cr : 0.30% 以下

に制限し、残部が Fe 及び不可避免的不純物からなる鋼材を準備し、

全固形分質量に対して金属 Sn 換算量で 1 ~ 54 質量% になるように、Sn イオン供給物質をバインダーに混合して Sn 含有塗料を準備し、

前記 Sn 含有塗料を前記鋼材の表面の上、又は、前記鋼材の表面に形成されたさび層の上に塗布して Sn 含有層を形成することを特徴とする耐食鋼材の防食方法。

【請求項 10】

前記鋼材が、更に、質量%で、

Ti : 0.150% 以下、

Mo : 1.00% 以下

の一方又は両方を含有することを特徴とする請求項 9 に記載の耐食鋼材の防食方法。

【請求項 11】

前記鋼材が、更に、質量%で、

W : 1.00% 以下、

Ni : 0.50% 未満、

Sn : 0.50% 以下

の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の耐食鋼材の防食方法。

【請求項 12】

前記鋼材が、更に、質量%で、

Nb : 0.150% 以下、

V : 0.50% 以下、

Ta : 0.040% 以下、

B : 0.010% 以下

の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 9 ~ 11 の何れか 1 項に記載の耐食鋼材の防食方法。

【請求項 13】

前記鋼材が、更に、質量%で、

Al : 0.10% 以下、

Ca : 0.010% 以下、

Mg : 0.010% 以下、

REM : 0.010% 以下

の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 9 ~ 12 の何れか 1 項に記載の耐

10

20

30

40

50

食鋼材の防食方法。

【請求項 14】

全固形分質量に対して金属 S n 換算量、金属 C u 換算量、金属 N i 換算量、金属 C r 換算量の合計が 65% 以下になるように金属イオン供給物質をバインダーに混合して S n 含有塗料を準備することを特徴とする請求項 9 ~ 13 の何れか 1 項に記載の耐食鋼材の防食方法。

【請求項 15】

前記 S n 含有層を形成した後、更に、厚みが 10 ~ 100 μm の有機樹脂層を形成することを特徴とする請求項 9 ~ 14 の何れか 1 項に記載の耐食鋼材の防食方法。

【請求項 16】

前記 S n 含有層を 5 ~ 50 μm の膜厚に形成することを特徴とする請求項 9 ~ 15 の何れか 1 項に記載の耐食鋼材の防食方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗装耐食鋼材及び耐食鋼材の防食方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鋼材は、海洋構造物、港湾施設、船舶、建築・土木構造物、自動車など多方面に広く用いられているが、自然環境に曝されると腐食するという問題がある。特に、海浜地域、凍結防止剤が散布される地域、船舶などの高塩害環境では厳しい腐食環境となり、鋼材の腐食の進行が速くなる。

【0003】

飛来塩分量が 1 m d d 以上の厳しい塩害腐食環境下では、鋼材に防食塗装を施しても、腐食による塗膜劣化のため、約 10 年毎の補修塗装（再塗装）が必要となる。この補修塗装には多大な工数と、維持管理に莫大な費用がかかることから、塗膜寿命の延長化が望まれている。

【0004】

このような問題に対して、長期耐久性に優れた塗膜による被覆が提案されている（例えば、特許文献 1 ~ 3、参照）。特許文献 1 ~ 3 は、S n イオンを供給源とする物質を含有させた塗膜を鋼材表面に形成する方法である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2007 - 230088 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 315238 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 316139 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

S n イオンを含む塗装を施した鋼材は、塗装疵部や塗装脆弱部などで地鉄鋼材が露出しても、その近傍での腐食の進行が抑制される。しかし、本発明者らの検討により、塗膜剥離が進行した部位では、腐食した箇所が高耐食性の根源となる S n イオンが供給されにくいため、部分的に腐食が進展することがあり、更なる改善が必要であることがわかった。

【0007】

本発明は、このような実情に鑑み、高塩化物環境において、優れた耐食性を発現する塗装耐食鋼材、及び、耐食鋼材に塗装を施す防食方法の提供を課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、高塩化物環境での鋼材の耐食性に及ぼす、C u、C r、T i、N i、S

10

20

30

40

50

nなどの合金成分の添加、Snイオンを含む塗装やその他の種々の塗装の影響について検討を行った。その結果、Cuを添加し、Crの含有量を制限した鋼材とSnイオンを含む塗装との組合せにより、塗装疵部や塗装脆弱部などで、予想を超える耐食性が発現されるという知見を得た。さらに、鋼中のCuに加えて、Ti、Moを添加することによって、更なる耐食性の向上が認められた。

【0009】

即ち、本発明の高塩化物用耐食鋼材は、Cuを添加した鋼材とSnイオンを含まない塗装との組合せや、Cuを含まない鋼材とSnイオンを含む塗装との組合せに比べて、高塩化物環境で極めて顕著な耐食性を発現する。また、Cuを添加せず、鋼中にSnを添加した鋼材に、Cuイオンを含む塗装を施しても、本発明のように顕著に耐食性が向上することはなかった。

10

【0010】

本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

[1] 質量%で、

C: 0.001 ~ 0.20%、

Si: 0.01 ~ 2.50%、

Mn: 0.10 ~ 2.00%、

Cu: 0.10 ~ 1.00%、

P: 0.001 ~ 0.20%

20

を含有し、

S: 0.05%以下、

Cr: 0.30%以下

に制限し、残部がFe及び不可避免的不純物からなる鋼材と、

前記鋼材の表面、又は、前記鋼材の表面に存在するさび層に接するSn含有層とを有し、

前記Sn含有層はSnイオン供給物質とバインダーとを含有し、

前記Snイオン供給物質の量は、前記Sn含有層の全固形分質量に対して金属Sn換算量で1 ~ 54質量%であることを特徴とする塗装耐食鋼材。

30

[2] 前記鋼材が、更に、質量%で、

Ti: 0.150%以下、

Mo: 1.00%以下

の一方又は両方を含有することを特徴とする上記[1]に記載の塗装耐食鋼材。

[3] 前記鋼材が、更に、質量%で、

W: 1.00%以下、

Ni: 0.50%未満、

Sn: 0.50%以下

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記[1]または[2]に記載の塗装耐食鋼材。

40

[4] 前記鋼材が、更に、質量%で、

Nb: 0.150%以下、

V: 0.50%以下、

Ta: 0.040%以下、

B: 0.010%以下

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記[1] ~ [3]の何れか1項に記載の塗装耐食鋼材。

[5] 前記鋼材が、更に、質量%で、

Al: 0.10%以下、

Ca: 0.010%以下、

Mg: 0.010%以下、

50

REM : 0.010% 以下

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記[1]~[4]の何れか1項に記載の塗装耐食鋼材。

[6] 前記Sn含有層が、更に、 Cu^{2+} イオン、 Ni^{2+} イオン、 Cr^{3+} イオンの1種又は2種以上を供給する1種以上の酸可溶性の金属イオン供給物質を含有し、

前記Snイオン供給物質及び前記金属イオン供給物質の量は、前記Sn含有層の全固形分質量に対して金属Sn換算量、金属Cu換算量、金属Ni換算量、金属Cr換算量の合計が65%以下であることを特徴とする上記[1]~[5]の何れか1項に記載の塗装耐食鋼材。

[7] 前記Sn含有層に接する有機樹脂層を有し、前記有機樹脂層は、10~100 μ mの膜厚であることを特徴とする上記[1]~[6]の何れか1項に記載の塗装耐食鋼材。

10

[8] 前記Sn含有層は、5~50 μ mの膜厚であることを特徴とする上記[1]~[7]の何れか1項に記載の塗装耐食鋼材。

[9] 質量%で、

C : 0.001~0.20%、

Si : 0.01~2.50%、

Mn : 0.10~2.00%、

Cu : 0.10~1.00%、

P : 0.001~0.20%

20

を含有し、

S : 0.05% 以下、

Cr : 0.30% 以下

に制限し、残部がFe及び不可避的不純物からなる鋼材を準備し、

全固形分質量に対して金属Sn換算量で1~54質量%になるように、Snイオン供給物質をバインダーに混合してSn含有塗料を準備し、

前記Sn含有塗料を前記鋼材の表面の上、又は、前記鋼材の表面に形成されたさび層の上に塗布してSn含有層を形成することを特徴とする耐食鋼材の防食方法。

[10] 前記鋼材が、更に、質量%で、

Ti : 0.150% 以下、

Mo : 1.00% 以下

の一方又は両方を含有することを特徴とする上記[9]に記載の耐食鋼材の防食方法。

30

[11] 前記鋼材が、更に、質量%で、

W : 1.00% 以下、

Ni : 0.50% 未満、

Sn : 0.50% 以下

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記[9]又は[10]に記載の耐食鋼材の防食方法。

[12] 前記鋼材が、更に、質量%で、

Nb : 0.150% 以下、

V : 0.50% 以下、

Ta : 0.040% 以下、

B : 0.010% 以下

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記[9]~[11]の何れか1項に記載の耐食鋼材の防食方法。

40

[13] 前記鋼材が、更に、質量%で、

Al : 0.10% 以下、

Ca : 0.010% 以下、

Mg : 0.010% 以下、

REM : 0.010% 以下

50

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記[9]～[12]の何れか1項に記載の耐食鋼材の防食方法。

[14] 全固形分質量に対して金属Sn換算量、金属Cu換算量、金属Ni換算量、金属Cr換算量の合計が65%以下になるように金属イオン供給物質をバインダーに混合してSn含有塗料を準備することを特徴とする上記[9]～[13]の何れか1項に記載の耐食鋼材の防食方法。

[15] 前記Sn含有層を形成した後、更に、厚みが10～100μmの有機樹脂層を形成することを特徴とする上記[9]～[14]の何れか1項に記載の耐食鋼材の防食方法。

[16] 前記Sn含有層を5～50μmの膜厚に形成することを特徴とする上記[9]～[15]の何れか1項に記載の耐食鋼材の防食方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高濃度の塩化物環境において、塗装欠陥部において、長期に渡り優れた耐食性を発現する塗装耐食鋼材、及び、耐食鋼材に塗装を施す防食方法を提供することが可能になり、本発明は産業上の貢献が極めて顕著である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

鋼中にCuを含み、Snイオンを含む塗装を施した本発明の塗装用耐食鋼材は、海浜地域や凍結防止剤が散布されるような地域において、極めて優れた耐食性を発現する。そして、本発明の塗装耐食鋼材の耐食性の向上の効果は、Cu及びSnを同時に添加した鋼材の裸材の耐食性や、Snイオンを含む塗装を施した普通鋼の結果から予想される効果を越えた、極めて顕著なものである。

【0013】

本発明の塗装耐食鋼材が高塩化物環境において極めて優れた耐食性を発現する理由について、本発明者らは以下のように推定している。

【0014】

塗装を施した鋼材では、塗装疵部や塗装脆弱部（例えば、塗膜が薄いところ）などの限定された部位で局部的に腐食が進行する。即ち、塗装疵部がアノード、塗装部がカソードとなり、腐食が進展する。塗膜中にSnイオンを含有していない場合、高塩化物環境では、塗装疵部でアノード反応が生じ、腐食進展とともに地鉄界面に塩化物が濃化する。その結果、地鉄界面のさび層中に多くの塩化物が含まれることになり、緻密なさびを形成しにくくなり、腐食抑制効果が得られにくいと考える。

【0015】

一方、Snを含有する塗膜で被覆された鋼材は、塗膜疵部の腐食の初期段階で、塗膜に含まれるSn化合物がイオン化し、腐食が進行する箇所に、非常に多くのSnイオンを含有する水膜環境が形成される。即ち、高塩化物環境となる激しい腐食環境で、Snを含有する塗膜の疵部の腐食が進展する場合、初期段階で塗膜中から溶出したSnイオンが塗膜疵部においてアノード抑制効果を発揮する。

【0016】

そして、顕著に腐食の進展が抑制され、鉄の加水分解が生じにくくなり、地鉄界面側に塩化物イオンが濃縮しにくくなる。その結果、地鉄界面では、塩化物の影響を受けにくくなり、鋼中のCuがイオン化してさびの核生成サイトになりやすくなることで、微細で緻密なさび層が形成され、高塩化物環境においても塗膜疵部の腐食進展の抑制に作用するものと考えられる。

【0017】

なお、鋼中にCuが添加されていない場合は、Cuによる保護性さびの形成が困難となり、塗膜疵部での腐食抑制には至らない。また、Cuを添加した鋼材は、塩化物環境においても優れた耐食性を発揮することから、Cuは、塗装疵部のアノード抑制にも作用していると考えられる。

10

20

30

40

50

【0018】

このように、Snを含有する塗膜の疵部では、Snイオンがアノード抑制効果を発揮して腐食が抑制され、かつ、塩化物イオンの濃縮が抑制されて、鋼中のCuが保護性さびの形成を促進し、更なる塗膜剥離も抑制され、新たなアノードサイトを形成しにくくなる。その結果、顕著な塗装疵部の腐食抑制に至ったと考えられる。

【0019】

更に、Crは塗膜疵部で局部腐食を著しく進展させることから、含有量を制限することが必要であるという知見が得られた。また、本発明の塗装鋼材のCu含有鋼にPやTiを複合添加することで、緻密なさび層の形成を助長すること、また、Moの複合添加によって、初期のアノード溶解反応を抑制することで、緻密なさび層を形成しやすくなることがわかった。

10

【0020】

一方、Cu及びSnを同時に添加した耐食鋼材に、Snを含有しない塗装をした場合は、初期段階で高塩化物環境における塗膜疵部のアノード抑制に伴う地鉄界面の塩化物の濃縮を抑制させるためのSnイオンの供給が間に合わず、さび層に塩化物を多く含んでしまう。その結果、塗装疵部に緻密なさび層が形成されず、顕著な腐食抑制には至らないと考えられる。

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0022】

まず、鋼材の成分を限定した理由について説明する。なお、%の表記は特に断りがない場合は質量%を意味する。

20

【0023】

(C: 0.001~0.20%)

Cは、強度を向上させる元素であり、0.001%以上を含有させることが必要である。好ましくはC量を0.01%以上とする。一方、C量が0.20%を超えると耐食性が劣化するため、C量を0.20%以下とする。好ましくは、C量を0.10%以下とし、より好ましくは0.05%以下とする。

【0024】

(Si: 0.01~2.50%)

Siは、脱酸及び強度の向上に寄与する元素であり、0.01%以上を含有させることが必要である。好ましくはSi量を0.05%以上とする。一方、2.50%を超えるSiを含有させると熱延スケールの固着や韌性の低下の原因となるため、Si量を2.50%以下に制限する。好ましくはSi量を1.00%以下、より好ましくは0.50%以下とする。

30

【0025】

(Mn: 0.10~2.00%)

Mnは、強度及び韌性を向上させる元素であり、0.10%以上を添加する。好ましくはMn量を0.20%以上とし、より好ましくは0.50%以上とする。一方、2.0%以上のMnを添加すると、粗大なMnSが生成し、耐食性や機械特性が劣化するため、Mn量を2.0%以下とする。好ましくはMn量を1.50%以下とし、より好ましくは1.20%以下とする。

40

【0026】

(Cu: 0.10~1.00%)

Cuは、上述のように、本発明では重要な元素であり、緻密なさび層を形成させ、耐食性を顕著に発現する極めて重要な元素である。耐食性を確保するために、Cu量を0.10%以上とすることが必要である。好ましくはCu量を0.20%以上とする。一方、1.00%を超えてCuを添加すると製造性が低下するため、Cu量を1.00%以下とする。好ましくはCu量を0.70%以下、より好ましくは0.40%以下とする。

【0027】

50

(P : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 %)

P は、保護性さびの形成を助長させるため、0.001%以上を含有させてもよい。保護性さびの形成を重視する場合は、好ましくはP量を0.02%以上、より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.09%以上とする。一方、Pは、鋼材の機械特性や製造性を低下させる元素でもあることから、P量の上限を0.20%以下にすることが必要である。機械特性を重視する場合は、P量を0.10%以下にすることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

(S : 0 . 0 5 % 以下)

S は、不純物であり、熱間加工性や鋼材の機械特性を低下させるため、S量を0.05%以下に制限する。好ましくはS量を0.02%以下、より好ましくは0.015%以下とする。

10

【 0 0 2 9 】

(C r : 0 . 3 0 % 以下)

Cr は、耐候性を高める元素であるが、塗膜疵部で局部腐食を著しく進行させるため、Cr量を0.30%以下に制限する。より好ましくはCr量を0.20%以下、更に好ましくは0.10%以下とする。Crは、焼入れ性を高めて強度を向上させる元素でもあり、0.01%以上を含有させてもよい。

更に、塗装耐食性を向上させるために、Ti、Moの一方又は両方を含有させることができる。

20

【 0 0 3 0 】

(M o : 1 . 0 0 % 以下)

Mo は、Cuと同時に添加することにより、塗装疵部での耐食性を向上させる元素である。Mo量は0.01%以上が好ましく、より好ましくは0.10%以上とする。一方、Moは高価な元素であるため、コストの観点からMo量は1.00%以下が好ましく、より好ましくは0.50%以下とする。

【 0 0 3 1 】

(T i : 0 . 1 5 0 % 以下)

Ti もCuと同時に添加することにより、塗装疵部での耐食性を向上させる元素である。Ti量を0.01%以上とすることが好ましい。より好ましくはTi量を0.03%以上とする。更に好ましくは、0.08%である。一方、0.150%超のTiを添加すると、機械特性が劣化することがあるため、Ti量の上限は0.150%以下が好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

更に、塗装耐食性を向上させるために、W、Ni、Snの1種又は2種以上を含有させることができる。

【 0 0 3 3 】

(W : 1 . 0 0 % 以下)

W は、高塩化物環境での耐食性を向上させる元素であり、0.01%以上を含有させてもよい。より好ましくはW量を0.10%以上とする。一方、Wも高価な元素であるため、コストの観点からW量は1.00%以下が好ましく、より好ましくは0.50%以下とする。

40

【 0 0 3 4 】

(N i : 0 . 5 0 % 未満)

Ni は、塩化物環境での耐食性を向上させる元素であり、また、本発明の塗装用耐食鋼材のようにCuを含有する場合、製造性を高める効果を発現する。好ましくはNi量を0.01%以上とし、より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.10%以上とする。一方、Niも高価な元素であるため、コストの観点からNi量は0.50%未満が好ましく、より好ましくは0.30%以下、更に好ましくは0.20%以下とする。

【 0 0 3 5 】

(S n : 0 . 5 0 % 以下)

Sn は、耐食性を向上させる元素であり、0.01%以上を含有させてもよい。より好

50

ましくはS n量を0.02%以上、更に好ましくはS n量を0.05%以上とする。一方、S nを過剰に含有させると熱間加工性や韌性が低下するので、S n量は0.50%以下が好ましい。より好ましくはS n量を0.30%以下とする。

【0036】

更に、機械特性等を向上させるため、V、Nb、Ta、Bの1種又は2種以上を含有させることができる。

【0037】

(Nb: 0.150%以下)

Nbは、窒化物を形成する元素であり、結晶粒の微細化や強度の向上を目的として、0.001%以上を含有させてもよい。より好ましくはNb量を0.005%以上とする。一方、0.150%超のNbを添加すると、機械特性が劣化することがあるため、Nb量の上限は0.150%以下が好ましい。Nb量のより好ましい上限は0.10%以下であり、更に好ましくは0.050%以下とする。

10

【0038】

(V: 0.50%以下)

Vは、Nbと同様、窒化物を形成する元素であるが、主に、析出強化による強度の改善のために添加することができる。効果を得るために、V量を0.005%以上とすることが好ましい。より好ましくはV量を0.010%以上とする。一方、0.50%超のVを添加すると、機械特性が劣化することがあるため、V量の上限は0.50%以下が好ましい。V量のより好ましい上限は0.20%以下であり、更に好ましくは0.30%以下とする。

20

【0039】

(Ta: 0.040%以下)

Taは、強度の向上に寄与する元素であり、0.001%以上を含有させてもよい。また、メカニズムは必ずしも明らかでないが、Taは耐食性の向上にも寄与し、より好ましくはTa量を0.005%以上とする。一方、Taを過剰に含有させるとコストが上昇するため、Ta量は0.040%以下が好ましい。より好ましくはTa量を0.020%以下とする。

【0040】

(B: 0.010%以下)

Bは焼入れ性を高めて強度を向上させる元素であり、0.0001%以上を含有させてもよい。より好ましくはB量を0.0003%以上、更に好ましくは0.0005%以上とする。一方、0.010%超のBを添加すると、機械特性が劣化することがあるため、B量の上限は0.010%以下が好ましい。B量のより好ましい上限は0.005%以下であり、更に好ましくは0.003%以下とする。

30

更に、脱酸や介在物の制御を目的として、Al、Ca、Mg、REMの1種又は2種以上を含有させることができる。

【0041】

(Al: 0.10%以下)

Alは、脱酸剤であり、0.005%以上を含有させることが好ましく、より好ましくはAl量を0.01%以上、更に好ましくは0.02%以上とする。一方、Alを過剰に含有させると、介在物の増加によって延性や熱間加工性を損なうことがあるため、好ましくはAl量を0.10%以下とする。より好ましくはAl量を0.05%以下、更に好ましくは0.03%以下とする。

40

【0042】

(Ca: 0.010%以下; Mg: 0.010%以下; REM: 0.010%以下)

Ca、Mg、希土類元素(REM)は、酸化物や硫化物の制御に用いられる元素であり、それぞれ、0.0005%以上を含有させてもよい。Ca、Mg、希土類元素(REM)は、何れも0.010%を超えて添加すると、機械特性が損なわれる場合があるため、上限は0.010%以下が好ましい。より好ましくは、それぞれ、上限を0.005%以

50

下とする。

【0043】

本発明においては、上記元素以外の残部はFe及び不可避免的不純物からなるが、本発明の作用効果を害さない範囲内で他の元素を微量に添加することができる。

【0044】

本発明の耐食鋼材の形状は特に限定されず、鋼板、鋼帯、形鋼、鋼管、棒鋼、鋼線等であればよい。鋼板、鋼帯、形鋼、鋼管等の鋼材の厚さは特に限定されないが、通常3～50mmである。好ましい下限は6mm、より好ましくは10mmであり、好ましい上限は40mm、より好ましくは30mmである。

【0045】

次に、Sn含有層について説明する。上述の成分組成を有する耐食鋼材の表面の上に直接、又は、耐食鋼材の表面に形成されたさび層の上に、バインダーとSnイオン供給物質とを含むSn含有層を形成する。「Snイオン供給物質」とは、酸性溶液に溶解して Sn^{2+} イオンと Sn^{4+} イオンの一方又は両方を供給することができる物質を意味する。そのようなSnイオン供給物質は、具体的には、2価Sn化合物、4価Sn化合物、更には金属Snを包含する。

【0046】

Sn含有層によって被覆された耐食鋼材では、腐食の進行が塗装疵部や塗装脆弱部などに限定される。そして、Sn含有層から溶出するSnイオンと鋼中から溶出するCuとの相乗効果により、高塩害環境において耐食性が著しく向上すると考えられる。

【0047】

このような効果を発現させるためには、樹脂層中のSnイオン供給物質の量がSn金属換算量で1質量%以上とすることが必要である。好ましくは2質量%以上とする。一方、樹脂層中のSnイオン供給物質の量がSn金属換算量で54質量%を超えると、相対的にSnイオン供給物質を結合するバインダーの量が不足し、Sn含有層の密着性が低下するため、上限を54質量%以下とする。好ましくは40質量%以下とする。

【0048】

Snイオン供給物質がSn化合物である場合のSn金属換算質量は次式に従って算出できる。

$$(\text{Sn化合物の添加量}) \times [(\text{Sn原子量}) / (\text{Sn化合物の分子量})]$$

【0049】

Snイオンの供給物質は Sn^{2+} 又は Sn^{4+} イオンを生ずる、酸可溶性の2価Sn化合物又は4価Sn化合物と、金属Snのうち少なくとも1種あればよい。好ましくは2価の化合物である。2価の化合物の具体例として、硫酸スズ(II)、酸化スズ(II)、ピロリン酸スズ(II)を挙げることができる。硫酸スズ(II)は中性領域で溶解しがたく、低PH領域になると溶解するので、本発明において使用するのに特に好ましいSnイオン供給源である。

【0050】

バインダー中には、Snイオン供給源に加えて、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} イオンなど、耐食性を向上させる金属イオンの供給源となる金属イオン供給物質を共存させても良い。この金属イオン供給物質についても、酸可溶性の金属化合物又は金属を使用しても良い。例えば、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiSO_4 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ などの金属塩を用いることができる。

【0051】

これら追加の金属イオン供給物質は耐食性を改善するために、1種又は2種を使用することができる。好ましくは、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} イオンの一方又は両方の金属イオンの供給源となる金属イオン供給物質を共存させる。そして、金属イオン供給物質の添加量は金属換算での総添加量が、樹脂中の全固形分に基づき、1質量%以上とすることが好ましい。上限は20質量%以下が好ましい。また、Snイオン供給物質との合計量は全固形分に基づき、金属換算量で65質量%以下とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0052】

金属イオン供給物質がM化合物（Mは、Cu、Niの1種）である場合の金属換算質量は、Snイオン供給物質がSn化合物である場合のSn金属換算質量と同様、次式に従って算出できる。

$$(M \text{ 化合物の添加量}) \times [(M \text{ 原子量}) / (M \text{ 化合物の分子量})]$$

【0053】

バインダーは特に制限されず、塗料に使用される各種の有機樹脂を使用することができる。具体的にはエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、フタル酸樹脂、ブチラル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等を挙げることができる。これらは溶液又はエマルジョンのいずれの状態であってもよい。バインダーの固形分としての量は、塗膜層の強度を確保する面から、塗膜層の全固形分に基づいて、25質量%以上であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上である。その他の成分として、モリブデン酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩などを、含有してもよい。

10

【0054】

Sn含有層の厚みは、塗装疵部や塗装脆弱部などにSnイオンを供給して酸性環境における耐食性を向上させるために、5 μ m以上とすることが必要である。好ましくは、10 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上とする。Sn含有層の厚みの上限は、耐食性の観点からは厚いほど好ましいが、塗装の作業性などの観点から、50 μ m以下とする。

20

【0055】

耐久性を向上させるために、Sn含有層の上に、更に、厚みが10 μ m以上の有機樹脂層を形成してもよい。厚みの上限は、耐久性の観点からは厚いほど好ましいが、塗装の作業性などの観点から、100 μ m以下が好ましい。上限は、より好ましくは50 μ m以下とする。

【0056】

有機樹脂層は特に制限されないが、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、フタル酸樹脂、ブチラル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などの塗料が有機樹脂層の形成に使用できる。また、ベンガラ、二酸化チタン、カーボンブラック、などの着色顔料と、タルク、シリカ、マイカなどの体質顔料とを、それぞれ1種又は2種以上添加することができる。

30

【0057】

次に、本発明の塗装耐食鋼材の製造方法について説明する。常法で製造した上述の成分を有する耐食鋼材の表面、又は、耐食鋼材の表面に形成されたさびの上に、Snイオン供給物質とバインダーとを含む表面処理剤を常法で塗布して乾燥させて、Sn含有層を形成する。

【0058】

Sn含有層を形成する前の耐食鋼材は、例えば、溶鋼を転炉、電気炉等の公知の方法で溶製し、連続鑄造法、造塊法等の公知の方法でスラブやビレット等の鋼素材とし、熱間圧延を施して製造すればよい。なお、溶鋼に、取鍋精錬や真空脱ガス等の処理を施してもよい。鑄造や造塊後の鋼素材をそのまま熱間圧延してもよい。更に、熱間圧延後、熱処理や冷間加工を施すことができる。

40

【0059】

前記表面処理剤は、前記バインダーの固形分質量、前記Snイオン供給物質及び金属イオン供給物質の固形分質量の合計の質量に対して、金属Sn換算量が1～54質量%になるように、前記バインダー、前記Snイオン供給物質及び金属イオン供給物質の量が調整される必要がある。しかし、Snイオン供給物質とバインダーとを含む表面処理剤を用いた塗装は、常法に従って行うことができる。

【0060】

例えば、前述したSnイオン供給物質とバインダーとを、必要に応じて金属イオン供給物質を加えて溶媒中に入れ、ディゾルバーやボールミルなどで分散させ、表面処理剤を調

50

製し、当該表面処理剤を前記鋼材の表面の上、又は、耐候性鋼材の表面に塗布し、乾燥することによって、前記Sn含有層を形成しても良い。

【0061】

或いは、前述したバインダーと、前述したSnイオン供給物質及び金属イオン供給物質とを均一に混合して表面処理剤を調製し、当該表面処理剤を前記耐候性鋼材の表面に塗布することによって、前記Sn含有層を形成しても良い。前記表面処理剤は、前記バインダーと溶媒とを均一に混合、或いは前記バインダーを前記溶媒に溶解して溶液を調製した後、前記Snイオン供給物質及び金属イオン供給物質を前記溶液に均一分散することによって製造しても良い。尚、前記溶媒は、エタノール等の有機溶媒、水、これらの混合液であっても良い。

10

【0062】

Snイオン供給物質とバインダーとを含む表面処理剤を用いた塗装は、常法に従って行うことができる。例えば、既存の構造物の場合には、エアスプレー、エアレススプレー、刷毛塗り等の方法が適当である。工場内で塗装する場合は、ロールコート、浸漬などの他の方法も採用できる。溶媒は塗装後に自然乾燥により蒸散させることが好ましく、そのような溶媒を使用することが好ましい。塗装は乾燥後に5～50μmの厚みの塗膜層が形成されるように行う。Sn含有層の上に有機樹脂層を形成する場合も、同様に、常法で行えばよい。

【実施例】

【0063】

表1に示す成分組成の鋼を溶製し、鑄造し、得られた鋼片を1100に加熱し、仕上温度を740として5mm厚さまで熱間圧延し、室温まで空冷した。得られた鋼板から長さ150mm、幅60mm、厚み4mmの試験片を採取した。試験片の表面には、Sa2.5(ISO 8501-1)以上になるようにブラスト処理を施した。

20

【0064】

ブラスト処理後の試験片には、Snイオンの供給源となる硫酸スズ(II)(SnSO₄)を含有したエポキシ系樹脂を塗布し、Sn含有層を形成した。一部の試験片には、SnSO₄と共に表2に示す金属塩からなる金属イオン供給物質を含有するエポキシ系樹脂を用いて、Sn含有層を形成した。また、他の一部の試験片には、本発明との比較のためにSnイオンを含有しないエポキシ系樹脂、Snイオン供給源に替えてCuイオン供給源を含むエポキシ系樹脂を塗布し、塗膜を形成した。一部の試験片には、Sn含有層の表層にフロン系樹脂を塗布し、有機樹脂層を形成した。表2に鋼板表面に塗布した樹脂の組成を示す。

30

【0065】

Sn含有層又はSnイオン供給源を含まない塗膜を形成した試験片には、幅0.6mm、長さ50mmの2本の直線が、互いに試験面の下部で試験片上からみて45°で交わるXカットをカッターで入れ、地鉄面を露出させた。Xカットは、不可避免的な欠陥を模擬するものである。これらの試験片を用いて腐食試験を行った。

【0066】

腐食試験には人工海水を用い、乾湿繰り返し試験にて実施した。試験条件は人工海水噴霧35、4時間、乾燥工程は60、相対湿度25%以下、2時間、湿潤工程は50、相対湿度95%以上、2時間を1サイクルとする条件にて、540サイクル実施した。

40

【0067】

【表 1】

鋼 No.	成分 (質量%)														REM					
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Ti	Ni	Sn	W	Nb	V		Ta	B	Al	Ca	Mg
1	0.031	0.28	0.98	0.066	0.015	0.30	0.01													
2	0.085	0.28	0.65	0.050	0.015	0.25	0.01		0.04											
3	0.040	0.25	1.02	0.110	0.015	0.12	0.01		0.04								0.03			
4	0.090	0.19	1.37	0.008	0.002	0.33	0.01	0.05		0.20							0.02			
5	0.085	0.28	1.22	0.055	0.015	0.25	0.05			0.15										
6	0.110	0.29	1.09	0.037	0.002	0.44	0.01	0.01		0.20	0.15	0.008					0.02			
7	0.089	0.27	1.02	0.055	0.018	0.25	0.10	0.05		0.20		0.010	0.005					0.001		
8	0.089	0.27	0.65	0.115	0.004	0.27	0.01		0.05		0.15								0.001	0.001
9	0.003	0.30	0.35	0.015	0.022	0.25	0.03	0.05		0.10	0.05			0.01			0.03			
10	0.089	0.27	1.02	0.068	0.018	0.12	0.10			0.15					0.0010	0.03				
11	0.040	0.25	1.02	0.010	0.015	0.28	0.51			0.15										
12	0.089	0.27	1.02	0.015	0.018	—	0.01				0.10									
13	0.091	0.27	0.98	0.010	0.015	—	0.10	0.05	0.03		0.10									
14	0.089	0.27	1.02	0.015	0.018	—	0.01													

下線が付された数値は本発明の範囲外であることを意味する。

空欄は元素を意図的に添加していないことを意味する。

符号“—”は元素を意図的に添加しておらず、且つ本発明の範囲外であることを意味する。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

塗膜	A	A'	B	C	D	E	F
樹脂 (バインダー成分) の固形分 (質量%)	35	35	35	35	35	35	35
Sn金属換算質量 (質量%)	5	5	5	5	5	-	-
金属イオン (Snイオン以外)	-	-	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	-	Cu ²⁺
金属イオン (Snイオン以外) の供給物質 (金属塩)	-	-	Cu(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂	-	Cu(NO ₃) ₂
金属換算質量 (質量%)	-	-	5	5	5	-	5
Sn含有層若しくは塗膜の膜厚 (μm)	30	30	30	30	30	30	30
有機樹脂層の厚み (μm)	0	50	0	0	0	0	0

表2中、“-”が付された欄の成分は、当該欄に対応する塗膜に意図的に添加していないことを示す。

【0069】

腐食試験後、スクレーパーにて容易に剥離可能な被膜を除去した後、クエン酸アンモニウム溶液にてさびを除去した。その後、腐食深さを17点計測し、平均腐食深さとした。

【0070】

10

20

30

40

50

合金元素を含有しない普通鋼（表 1 の鋼 No . 1 4 ）と S n イオン供給源を含まないエポキシ系樹脂（表 2 の塗膜 E ）との組合せの平均腐食深さを 1 0 0 とした場合の、各種鋼材の平均腐食深さの相対比で評価を行った。平均腐食深さの相対比が 3 0 % 以上を x 、 3 0 % ~ 1 5 % を ○ 、 1 5 % 以下を ◎ と評価し、結果を表 3 - 1 及び表 3 - 2 に示した。

【 0 0 7 1 】

表 3 - 1 に示したように、鋼 No . 1 ~ 1 0 に S n イオン供給源を含有する塗膜 A ~ C 形成した場合は、耐食性が良好である。一方、表 3 - 1 及び表 3 - 2 に示したように、C u を含まない鋼 No . 1 1 ~ 1 4 や、S n イオン供給源を含まない塗膜 E 及び F を形成した場合は、耐食性が低下している。

【 0 0 7 2 】

【表 3 - 1】

10

鋼No.	塗膜					備考
	A	A'	B	C	D	
1	○	○		◎		本 発 明
2	○	○	◎			
3	○	○			○	
4	○	○		○		
5	○	○			◎	
6	○	○	◎	◎		
7	○	○				
8	○	○	◎		◎	
9	○	○		◎		
10	○	○	○	○		
11	x	x		x	x	比 較 例
12	x	x	x			
13	x	x				
14	x	x	x	x	x	

20

空欄は試験を行っていないことを意味する。

30

【 0 0 7 3 】

【表 3 - 2】

鋼No.	塗膜		備考
	E	F	
1	×		比較例
2	×	×	
3	×		
4	×		
5	×	×	
6	×	×	
7	×		
8	×		
9	×	×	
10	×		
11	×	×	
12	×	×	
13	×		
14	基準	×	

空欄は試験を行っていないことを意味する。

10

20

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の塗装耐食鋼材及び防食方法によれば、例えば、海浜地域、凍結防止剤が散布される地域、船舶などにおける鋼構造物などの耐食性を向上させることが可能になり、本発明は産業上の貢献が極めて顕著である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 C			
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B	15/08	G			

(74)代理人 100140121

弁理士 中村 朝幸

(72)発明者 長澤 慎

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 上村 隆之

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 佐藤 雄一

東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 日鉄住金総研株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AE03 AE07 AE27 CA33 DB02 DC05 DC06 DC08 DC12 EB15
 EB19 EB22 EB32 EB33 EB35 EB36 EB38 EC10 EC54
 4F100 AA02B AA37A AB01A AB03A AB09A AB10A AB11A AB12A AB13A AB14A
 AB16A AB17A AB20A AB21A AB31A AK01B AK53 BA02 CC00B EH46B
 GB07 GB32 GB90 JA20B JB02B YY00A YY00B
 4K044 AA02 AB02 BA12 BA19 BA21 BB01 BB03 BC02 CA53