

(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2004-332009

(P2004-332009A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷**C 2 3 F 15/00****B 3 2 B 15/04****C 2 3 C 28/00**

F I

C 2 3 F 15/00

B 3 2 B 15/04

C 2 3 C 28/00

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

4 K 0 4 4

4 K 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2003-125745 (P2003-125745)

(22) 出願日

平成15年4月30日 (2003. 4. 30)

(71) 出願人

000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(74) 代理人

100068423

弁理士 矢暮 知之

(74) 代理人

100080171

弁理士 津波古 繁夫

(72) 発明者

吉崎 信樹

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72) 発明者

三村 博幸

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐剥離防食性に優れた重防食被覆鋼材

(57) 【要約】

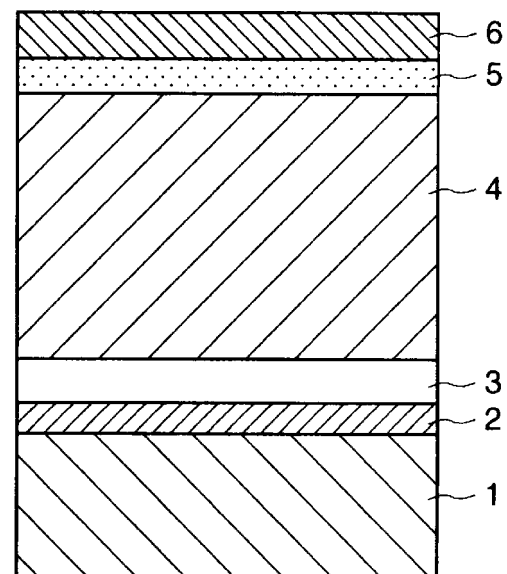
【課題】 重防食鋼材ではその超寿命化が要求されており、チタン金属を被覆する以外の安価で生産性の良い方法が必要であることから、本発明はこのような要望に応える耐剥離防食性に優れた重防食被覆鋼材を提供するものである。

【解決手段】 重防食被覆に酸素遮断膜を含有させる。例えば、従来の重防食被覆、あるいは下地に化成処理を施した重防食被覆に酸素透過を遮断する有機樹脂フィルム6を積層すること。

【効果】 酸素遮断フィルムによって被覆の上部から透過する酸素が抑制されて接着界面の破壊が抑制され、被覆端部や傷部からの接着劣化進展を抑制することが出来る。これにより従来よりも信頼性の高い防食被覆を得ることが出来る。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼材表面に防食被覆層を有した重防食被覆鋼材において、前記防食被覆層の内部または表面に、酸素透過度が 100 cm^3 (標準) / $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20℃) 以下に調整された酸素遮断膜を有することを特徴とする耐剥離防食性に優れた重防食被覆鋼材。

【請求項 2】

鋼材表面に、下地処理層、樹脂プライマー処理層、 $500 \mu\text{m}$ 以上の厚みによる防食樹脂層、接着層、及び厚み $10 \sim 500 \mu\text{m}$ で酸素透過度を 100 cm^3 (標準) / $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20℃) 以下に調整した酸素遮断フィルムを順次積層したことを特徴とする耐剥離防食性に優れた重防食被覆鋼材。

10

【請求項 3】

前記酸素遮断フィルム層の表層に更に着色フィルムを積層したことを特徴とする請求項 2 記載の耐剥離防食性に優れた重防食被覆鋼材。

【請求項 4】

前記下地処理層がクロム化合物を含まない化成処理層であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の耐剥離防食性に優れた重防食被覆鋼材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重防食被覆を施した鋼材の被覆端部及び傷部からの剥離進展が少なく長期の防食性に優れる重防食被覆鋼材に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

海洋等の厳しい腐食環境での鋼材使用には重防食被覆が必須である。重防食被覆は数十年の耐久性が期待されるために、その信頼性向上が要求される。重防食被覆は、被覆に使用されるプラスチックの耐久性が非常に高いために、その機能維持には被覆端部や疵部の耐剥離性が重要である。また、重防食被覆は陰極防食が併用されることから耐陰極剥離性も重要となる。

【0003】

激しい腐食環境に使用される海洋鋼構造物等の鋼材は防食塗装が行われ、なかでも厚みが数mmに及ぶ重防食塗装が有効である。数十年に及ぶ長期耐久性が必要とされる場合、電気絶縁性、耐薬品性等の種々の防食性に優れ、安価な樹脂であるポリオレフィン、あるいはポリウレタンといった樹脂を被覆材として使用した重防食被覆鋼材が製造されている。重防食被覆では、特許文献 1 に示される様な特殊な鋼材の下地処理、プライマー処理に防食被覆を組み合わせることで長期の接着耐久性が確保されている。

30

【0004】

同様にラインパイプ等で長期防食性が要求される場合、ポリオレフィン樹脂を被覆した重防食被覆鋼管が使用される。配管は埋設で使用される場合が多いために、樹脂被覆鋼管では搬送や施行工事において貫通疵発生を想定し、疵部の鋼材腐食を抑制するため陰極防食が併用される。ところが、陰極防食は疵周辺部の被覆接着力を低下させる陰極剥離を生じさせるため、ラインパイプに使用する重防食被覆鋼管では耐陰極剥離性が重要である。これに対して従来は、重防食被覆はそのままに下地処理にクロメート処理、樹脂プライマー処理を施すことで耐陰極剥離性を向上させていた。例えば、下地処理に用いるクロメート処理剤に特許文献 2 に示されるように高温の陰極剥離性を改善した磷酸クロメートがある。

40

【0005】

下地処理以外で防食被覆の耐久性を向上させる手法としては、表層にチタン等の耐食金属を更に積層して、表面強度向上と、光、酸素、水等の劣化要因を完全に遮断して、耐傷性と被覆の信頼性を向上させる手法が提案されている。しかしながら耐食金属を表層に被覆する方法は、生産性や材料コスト、適用鋼材形状の自由度の問題を解決することが難しい

50

という問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開平3-23527号公報

【特許文献2】

特許第1696992号

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

重防食の下地処理工程の化成処理には主としてクロメート処理が行われており、クロム化合物を含まない化成処理では十分な性能を確保するのが難しいという問題があった。一方、重防食の長期耐久性を向上させる耐食金属を表面に貼る方法は鋼管以外の構造物では製造が困難であることに加え、耐食金属そのものが高価であることから一般的な防食方法としての適用は難しく、別の安価な耐久性向上手法が要望されていた。

【0008】

現在重防食に使用されているポリオレフィン及びポリウレタン樹脂は、安価で耐久性に優れ、実環境での実績による信頼性も高い。また、数mmの厚膜であることから、一般塗装に比較して耐傷性にも優れる。ポリオレフィンやポリウレタン樹脂が数mm被覆されていれば、鋼材腐食が問題となる量の水や酸素、イオン成分が防食被覆表面から鋼材に到達することを抑制することが可能である。しかしながら、腐食は問題とならない程の微量な水分や酸素でも、鋼材と樹脂の接着力を低下させる可能性があるため、接着耐久性や耐剥離性といった接着性能の保持には優れた下地処理とプライマー処理との組み合わせが必要であった。被覆の透過を抑制する対策に防食被覆の厚みを増やす方法が考えられるが、非常に効率が悪い。更に厚みが厚くなると、被覆の内部応力も増加して剥離の要因として作用し、厚みに比例した効果を得にくいという問題がある。

【0009】

そこで、本発明では従来の厚膜重防食被覆で防食は十分と考えられていた樹脂材料の改良に着目し、従来防食層に酸素透過抑制機能を持つ薄膜フィルムを組み合わせることによって、コストや内部応力にも問題無く、耐剥離性に優れた新しい重防食被覆を提案するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の耐剥離性に優れた重防食被覆鋼材とは、酸素透過度を 100 cm^3 （標準）/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ （ 20°C ）以下に調整された酸素遮断膜を防食被覆の内部またはその表面に有するものである。その被覆構成として例えば、図1の断面図に示す如く、鋼材1の表面に下地処理層2（もちろんショットブラスト処理などは層として存在しないが、本発明ではその場合も含むものである）、プライマー層3、防食樹脂被覆層4、接着層5、酸素遮断フィルム層6を順次積層したものである。表層フィルムの耐候性が問題になる場合には、図2に示す如く、耐候性に優れた保護層として更に着色フィルム層7を酸素遮断フィルム層6の表面に積層する。防食樹脂被覆層4及び接着層5の各フィルムは熱ラミネート、粘着材、接着剤を使用して積層する。防食樹脂層3としては、変性ポリオレフィン単独、又は変性ポリオレフィン接着剤層とポリオレフィンの2層被覆、あるいはポリウレタン系の樹脂被覆が望ましい。以上の積層被覆により耐剥離性に優れた重防食被覆鋼材を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に使用する鋼材とは普通鋼、あるいはC、Si、Mn及び窒素、酸素を制御した鋼材、及び、Cu、Ni、Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Mg、V、Ca等の元素を添加した合金鋼である。その代表的な品種としては重防食被覆が適用される鋼管、また、海洋構造物等で使用される鋼管杭、鋼管矢板、鋼矢板、H形鋼、線材等である。これらの鋼材

はその表面のスケール、汚染物等を除去するため、アルカリ脱脂～酸洗、サンドブラスト処理、グリッドブラスト処理、ショットブラスト処理等のいずれかの下地処理を必ず行なう。更に、性能向上のために化成処理を行っても良く、性能要求の高い場合はクロメート処理を行う。化成処理にクロメート以外のクロム化合物を含まない処理リン酸亜鉛処理や、その他の水溶性化成処理を施しても、本発明の重防食被覆を行うことで、従来のクロメートを用いた従来被覆構成の重防食と同等以上の性能が期待出来る。

【0012】

本発明の下地処理後に施す重防食被覆について説明する。まず、防食被覆と鋼材の接着性、耐陰極剥離性、防食性を向上させるためにプライマー処理を実施する。プライマーには熱硬化性の樹脂を用い、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、あるいはこれらの変性物に硬化剤と無機顔料を添加したものを主成分として用いると良い。ポリウレタン樹脂としてはプレポリマーを使用した湿気硬化型の1液タイプのもの、あるいはイソシアネートとポリオールとの反応を利用した2液硬化タイプのものが代表的である。プライマーにはエポキシ樹脂を用いる場合、一般にその主成分としてはビスフェノールA型、ビスフェノールF型の樹脂を単独、もしくは混合して使用する。高温特性が要求される場合、多官能性のフェノールノボラックやハロゲン化樹脂を上記のビスフェノールA型あるいは、ビスフェノールF型の樹脂と組み合わせて用いる。

10

【0013】

硬化剤には、2液硬化型のアミン系硬化剤、あるいは潜在性硬化剤であるイミダゾール化合物にジシアンジアミド、またはフェノール系硬化剤を単独又は混合して用いると密着性、耐食性に優れる。また、無機顔料を全体積に対して3～30vol%の範囲で添加することで収縮歪みが低減され、密着特性が大きく改善出来る。無機顔料には、シリカ、酸化チタン、ウォラストナイト、マイカ、タルク、カオリン、酸化クロム、ホウ酸亜鉛、磷酸亜鉛等の顔料、もしくは亜鉛、Al等の金属粉、あるいはセラミック粉等、その他にリン酸バナジウム等の防錆顔料を適宜用いることが出来る。これらの顔料は樹脂との濡れ性を良くするために、その表面にシランカップリング処理を施してもよい。樹脂プライマーは液体で供給される場合、ロール又は刷毛塗装、しごき塗り、エアースプレー塗装等の方法を用いる。粉体で供給される場合、静電粉体塗装等の方法を用い、20～1000μmの範囲で塗装する。膜厚が20μmより薄い場合にはピンホールが多数発生する。一方、膜厚の上限は樹脂の種類によって異なるが、500μmを越える厚膜塗装では低温での耐衝撃性は低下しやすい。

20

30

【0014】

重防食被覆に使用するポリオレフィン樹脂は、その主成分としては低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどの従来公知のポリオレフィン、及びエチレン-プロピレンブロックまたはランダム共重合体、ポリアミド-プロピレンブロック又はランダム共重合体等公知のポリオレフィン共重合体を含む樹脂である。他成分としては、耐熱性、耐候性対策としてカーボンブラック又はその他の着色顔料、充填強化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の耐候剤等を任意の組み合わせて添加する。ポリオレフィン樹脂を被覆に用いる場合、下地のプライマーと接触する下層部分にはポリオレフィンを変性した接着剤を用いる。

40

【0015】

この接着剤は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの公知のポリオレフィン、及び公知のポリオレフィン共重合体樹脂を、マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和カルボン酸または、その酸無水物で変性したもの、あるいは、その変性物をポリオレフィン樹脂で適宜希釈したもの等、従来公知の変性ポリオレフィンである。50～700μmの薄い変性ポリオレフィン接着剤層に0.3～5mmのポリオレフィン樹脂層を組み合わせて用いる方法が価格、性能のバランスからは好ましいが、ポリオレフィン被覆層を省略し、変性ポリオレフィン樹脂層を0.3mm以上被覆して防食層として用いても良い。

【0016】

50

ポリオレフィン被覆の方法としては、例えばダイスを用いて加熱溶融した樹脂を直接鋼材に被覆する押出被覆方法を用いる。あるいは、加熱した鋼材に予め成形したポリオレフィンシートを貼り付ける方法、粉碎したポリオレフィンを粉体塗装して溶融して皮膜を形成する方法がある。これらの方法により0.3mm以上の膜厚を有するポリオレフィン防食被覆層を形成する。

【0017】

重防食被覆にはポリウレタン樹脂を塗装する方法もある。ポリウレタン樹脂は、ポリオールと充填無機顔料、着色顔料の混合物からなる主剤と、イソシアネート化合物からなる硬化剤を2液混合塗装する。ポリオールとしてはポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ひまし油誘導体、その他含水酸基化合物を用いる。イソシアネートとしてはメチレンジフェニルジイソシアネートなどの一般市販のイソシアネートを使用する。充填無機顔料としては、シリカ、酸化チタン、カオリンクレーなどの一般市販の無機顔料を用いる、また着色顔料には、樹脂に耐候性を付与するため、一般的にはカーボンブラックを用いる。意匠性から他の着色顔料を用いる場合には、紫外線吸収剤を併せて添加する。被覆厚みとしては重防食層としての機能と経済性を考慮し、0.5～6mmまでの間が望ましい。

【0018】

本発明では重防食被覆層の内部あるいは表層に含有する酸素遮断膜には、厚み10～500μmで酸素透過度が $100\text{ cm}^3\text{ (標準)}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm (20℃)}<$ 測定方法はJISK7126による>以下に調整した樹脂フィルムを用いることが重要である。酸素透過度は膜の厚みが厚い方が良いが、厚いと形状に対する追従性や接着性が悪くなるため、厚くても500μmまでのものを使用する。樹脂の種類は酸素透過係数が小さいものほど、本発明の目的を達せられるが、樹脂の柔軟性や強度、接着性を鑑みて選択される。酸素透過係数の小さい樹脂には、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル（例：ポリエチレンテレフタレート、 $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}]_n-$ ）、ナイロン、ポリビニルアルコール等があげられる。但し、同種の樹脂フィルムでも分子構造や添加剤、延伸によって酸素透過係数を小さくする方法を用いることが出来る。また、いくつかの異なる樹脂フィルムをラミネート積層した多層ラミネート品であっても良い。

【0019】

酸素遮断フィルムは防食層の内部、あるいはその表層に接着剤を介して積層する。積層に試用する接着剤は樹脂種類の組み合わせの影響が大きいので粘着性を持たせたものが好ましく、変性ポリオレフィン、アクリル系、シリコン系、ゴム系、ポリウレタン系等の樹脂を用いることが出来る。酸素遮断フィルムを被覆する行程は、一つは鋼材に重防食を形成した後に粘着、あるいは熱硬化タイプの接着剤を用いて貼り付ける方法がある。一方、ポリオレフィン被覆ではポリエチレンシートを貼り付ける行程が用いられており、酸素遮断フィルムを予めポリエチレンシートとラミネートしておいてから貼り付けても良い。また、大径鋼管のポリオレフィン被覆ではTダイスを用いて押し出したシートを巻き付ける行程が一般的であるため、押し出したポリオレフィン防食シートを巻き付けると同時に、その中間、あるいは表層に接着剤をラミネートした酸素遮断フィルムをスパイラル状に被覆に巻き付けて製造する方法がある。いずれの方法を用いても、本発明の酸素遮断フィルムが接着積層されていれば問題無い。

【0020】

酸素遮断フィルムが防食層の表層になる場合には、更にその表層に着色フィルムを積層しても良い。酸素遮断フィルムの耐水性や、耐候性が十分で無い場合、その機能を補うために表層フィルムには耐候性や耐水性に優れる樹脂を用いると良い。例えば、アクリル系、フッ素系、ポリオレフィン系変性ポリオレフィン系等の樹脂がある。

【0021】

【実施例及び比較例】

9×100×150mmの熱延鋼板に、グリッドブラスト処理を施した。この後、何も化

10

20

30

40

50

成処理をしない場合と、微粒子シリカを含む部分還元クロメート処理、あるいは水溶性エマルジョン樹脂とシリカ成分を含有する化成処理の2種の処理を施した。この後、エポキシ樹脂プライマーを50 μm 塗装し、加熱硬化させた後に、変性ポリオレフィン樹脂を粉碎して生成した粉体接着剤を300 μm 塗布して加熱溶融させた。この後、2 mm厚のポリエチレンと各種酸素遮断フィルムを熱ラミネートしたシートを貼り付けて、本発明の酸素遮断フィルムを有する重防食被覆鋼材を製造した。また、0.2 mm厚みのチタン箔を熱可塑性の接着剤でラミネートしたシートを貼り付けた比較例の重防食被覆鋼材を作製した。

【0022】

作製した重防食鋼材は長期使用における剥離を模擬する目的で、裏面にはエポキシ樹脂でシール塗装を施して50℃の人工海水中に180日間浸漬した。人工海水にはエアーを吹き込むことにより攪拌と酸素の供給を行った。試験後、ポリエチレン被覆を除去して、被覆端部から鋼材面が露出する部分の距離を測定した。ただし、露出する鋼材面は、接着力は低下していても腐食は生じておらず防食面では接着が低下していても問題は見られなかった。

【0023】

表1に各種フィルムの種類、厚みと端部からの鋼材露出面の距離、酸素透過度を示す。比較例1のクロメート処理を用いた重防食被覆鋼材は被覆端部からの接着劣化が生じにくい。一方、比較例2のように従来防食被覆仕様においては、クロメート処理が無い場合には接着劣化距離が増大する。しかしながら、比較例3のチタン金属被覆を有する重防食被覆鋼材では、クロメート処理が無くても被覆の遮蔽効果により、端部からの接着劣化距離が短い。

【0024】

フィルムを表面に貼り付ける場合、比較例4～10の結果から明らかなように、フィルムの酸素透過度が本発明の範囲で無い場合は、厚みに関係無く接着劣化距離は大きい。しかしながら、本発明の実施例11～23では接着劣化距離が大きく減少する。また、実施例24～26のようにクロメート処理以外の化成処理を用いても、従来のクロメート処理を用いた防食被覆と同等以上の性能が得られる。更に、下地にクロメート処理を用いた実施例27～29の場合、比較例1の従来の重防食被覆に対しても接着劣化距離を小さく保つことが出来る。すなわち、フィルムの酸素透過度はフィルムの種類や厚みによって大きく変化するが、酸素透過度を100 cm^3 (標準) / $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20℃) 以下にした酸素遮断フィルムを積層することで端部からの接着低下が抑制され、防食性能を従来の防食被覆よりも向上させることが可能である。

【0025】

【表1】

番号	下地処理	フィルム			接着劣化 距離 (mm)
		樹脂種類	厚み (μm)	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	
比較例	1 クロメート処理	無し	0	∞	4.5
	2 無し	無し	0	∞	17.6
	3 無し	金属 (チタン箔)	400	0	2.8
	4 無し	ポリスチレン	400	246.3	11.9
	5 無し	ポリスチレン	300	328.3	14.4
	6 無し	ポリカーボネート	300	333.5	12.8
	7 無し	ポリプロピレン	200	212.7	13.8
	8 無し	ポリカーボネート	200	500.3	15.2
	9 無し	ポリエチレン	100	967.6	17.6
	10 無し	ポリ塩化ビニル	100	5750	18
実施例	11 無し	超高分子ポリエチレン	500	97.5	9.8
	12 無し	塩化ビニル	500	4	4.5
	13 無し	ポリプロピレン	400	81	8.8
	14 無し	アクリル	250	2.2	5.6
	15 無し	ポリエステル	200	27.9	6.8
	16 無し	アクリル	125	4.4	6.8
	17 無し	PET	100	19.5	5.7
	18 無し	フッ化炭素	50	55.7	7.9
	19 無し	PET	50	39	7.5
	20 無し	ナイロン	30	8	7.2
	21 無し	PVA/着色ポリエチレンラ/ミネート	60	4	5.2
	22 無し	PET	30	0.5	4.6
	23 無し	ポリ塩化ビニリデン	25	1	3.7
	24 化成処理	超高分子ポリエチレン	500	97.5	4.7
	25 化成処理	PET	100	19.5	4.1
	26 化成処理	ポリ塩化ビニリデン	25	1	3.1
	27 クロメート処理	超高分子ポリエチレン	500	97.5	2.8
	28 クロメート処理	PET	100	19.5	2.7
	29 クロメート処理	ポリ塩化ビニリデン	25	1	2.7

10

20

30

40

【0026】

【発明の効果】

本発明の如く重防食被覆に酸素遮断膜を含有させることで、従来重防食被覆の防食性を飛躍的に向上することが出来る。酸素遮断膜の被覆表面からの酸素透過を大幅に減少する機構により、本発明の重防食被覆鋼材は傷部や端部からの接着劣化進展を従来の重防食被覆に比べて大幅に抑制することが出来る。この結果、下地処理として従来の塗布型クロメート処理の省略、あるいはクロム化合物を含まない他の化成処理への代替えも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の重防食被覆鋼材の被覆構成断面図の一例を示す。

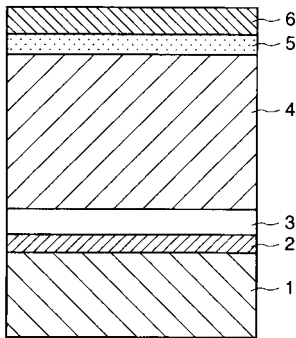
50

【図 2】 本発明の重防食被覆鋼材の被覆構成断面図の他の例を示す。

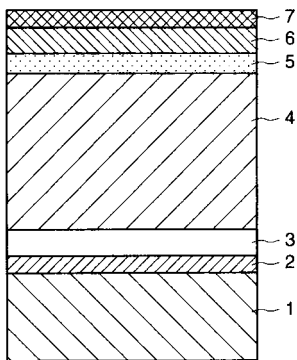
【符号の説明】

- 1 鋼材
- 2 下地処理被膜
- 3 プライマー樹脂
- 4 防食被覆層
- 5 接着層
- 6 酸素遮断フィルム
- 7 着色フィルム

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 佳幸

千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 山本 正弘

千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

F ターム(参考) 4F100 AA20 AB03A AK01B AK01E AK03 AK04 AK53 AL06 AR00D AR00E
BA02 BA03 BA05 BA07 BA10A BA10C EJ68D HB00C JB02B JB09
JD03C JL10C JL11 JM01 YY00B YY00C
4K044 AA02 BA17 BA21 BB06 BB16 BC05 CA16 CA53
4K062 AA05 BC07 BC12 BC30 FA12