

## 環境対応型Znめっき鋼管の開発

## Development of Zn Coated Pipe Corresponding to Environment

竹林浩史\*      山内重道      木村夏樹  
 Hiroshi TAKEBAYASHI    Shigemichi YAMAUCHI    Natsuki KIMURA  
 岡本浩一      曾我好孝  
 Koichi OKAMOTO      Yoshitaka SOGA

## 抄 録

従来、鋼管等のフラックスZnめっきには一般にPb等を含んだ蒸留Znが使用されてきた。しかし、Pbは環境負荷物質であり、RoHS指令などグリーン調達の面からも、削減ニーズが高まっている。そこで、Pb等の環境負荷物質をほとんど含まない最純Znを用いた環境対応型Znめっき鋼管の開発を検討し、実用化した。環境対応型Znめっきにより、性能や操業性は従来と同等か、耐食性や加工時の耐剥離性は不純物の低減により向上する事が判明した。

## Abstract

**In general, for the flux hot dip Zn coating, distilled Zn containing Pb and Cd etc. has been used. However, because Pb and Cd are the substances of concern for example in RoHS, the reduction of them has been demanded recently. Then it was developed the Zn coated pipe using the purest Zn less the substances of concern. The most of the properties and operations with the purest Zn are as same as the distilled Zn, and corrosion resistance and peeling resistance with the purest Zn are better than with the distilled Zn.**

## 1. 緒 言

熔融Znめっき鋼管、特にフラックス法による浸漬めっきいわゆるどぶ漬けZnめっき鋼管は、比較的安価で高い耐食性を有することから、水やガス等の配管、電線管、構造用等に幅広く使用されている。従来、この様なフラックスめっき用Znには一般にPbやCd等を含んだ蒸留Znが多く使用されてきた。しかし、PbやCdは環境負荷物質であり、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令などでは規制対象物質となっているため、昨今のグリーン調達志向の観点から削減ニーズが高まっている。そこで新日鉄住金(株)ではこの環境ニーズに対応すべく、これらの環境負荷物質をほとんど含まない最純Znを用いた環境対応型Znめっき鋼管の開発を検討した。しかし、Pb等の有無で熔融Znの粘度<sup>1)</sup>や反応性<sup>2,3)</sup>、めっき性<sup>4)</sup>等が変化する可能性があるため、本報では蒸留Znから最純Znに変更した際の製品性能や操業に対する効果や懸念事項を実験室で検証し、その後実機にて実用化した結果を報告する。

## 2. 実験室めっき方法

## 2.1 Znめっき浴組成

表1に建浴しためっき浴組成を示す。蒸留Zn浴はPbを飽和濃度にした。

## 2.2 めっき性能調査

実験室めっき用素管には熱間圧延低炭素鋼板を電縫製管した100A(外径114.3mm径×肉厚4.5mm厚)の鋼管を用いた。めっきは、アルカリ脱脂→水洗→酸洗→水洗→フラックス液処理→乾燥→めっき→水冷→乾燥の工程で行った。調査項目は、外観観察、めっき付着量と皮膜組成、皮膜構造、均一性試験(JIS H 0401)、塩水噴霧試験(SST)

表1 めっき浴組成 (wt%)  
 Chemical composition of bath (wt%)

	Pb	Fe	Cd	Zn
Distilled Zn	1.26	0.042	0.089	bal.
Purest Zn	0.0005	0.002	<0.001	bal.

\* 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

による耐食性、フレア（管端つば出し）加工性等を調査した。

### 2.3 鉄釜溶損調査

めっき浴槽に鉄釜を使用している場合、Znの変更で鉄釜溶損が変わる可能性があり、また鉄釜は溶損した場合、溶接補修されるため、溶接部の溶損も評価する必要がある。そこで鉄釜と同材質の鋼板(30mm幅×200mm長×4.5mm厚)の平面部中央に約100mm長さのビード溶接した試料(図11右端)を作製し、めっき浴に浸漬して溶損挙動を調査した。

## 3. 実験結果

### 3.1 めっき外観(図1)

蒸留Znから最純Znに変更してもめっき外観に大差は見られなかった。

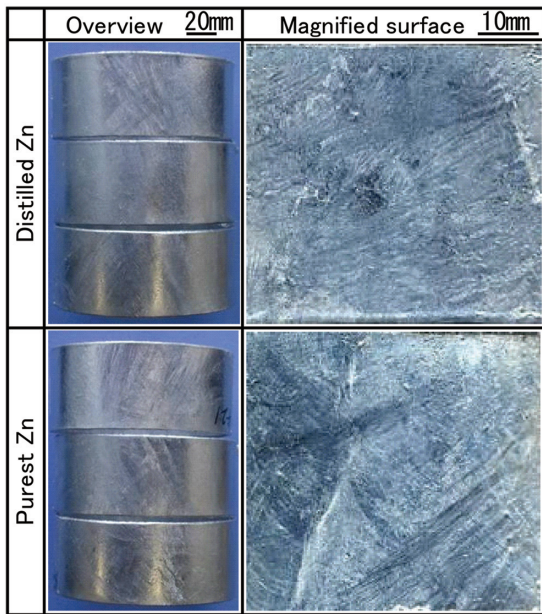


図1 めっき外観  
View of coated pipe

### 3.2 目付量と皮膜組成(図2)

最純Zn化で皮膜中Pb濃度は減少するが、同じめっき浸漬時間での皮膜目付量や皮膜中Fe量は大きく変わらなかった。

### 3.3 均一性試験(図3)

蒸留Znと最純Znで大差なくJIS基準を満足した。

### 3.4 めっき皮膜断面構造(図4)

めっき断面のElectron probe microanalyser (EPMA) マッピングを行った結果、蒸留Znではめっき皮膜中の凝固Zn部分にPbが粒子として多く分散しているのが観察されたが、最純Znでは観察されず、めっき皮膜中の均一性が高いことが判明した。後述する様に、最純Znの使用で耐食性や耐フレア加工性の改善傾向が見られた理由は、このPb等の不純物の減少が要因と考えられる。

### 3.5 耐食性(図5)

耐食性はほぼ同等か最純Znの方が蒸留Znより白錆、赤錆、黒変ともやや改善傾向がみられた。この要因としては蒸留Zn皮膜では図4で示した様に皮膜中に分散したPb

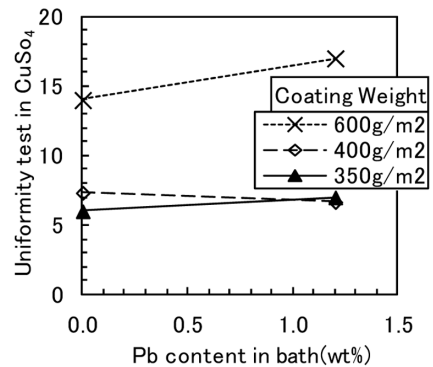


図3 均一性試験結果  
Uniformity test by CuSO<sub>4</sub> aqueous solution

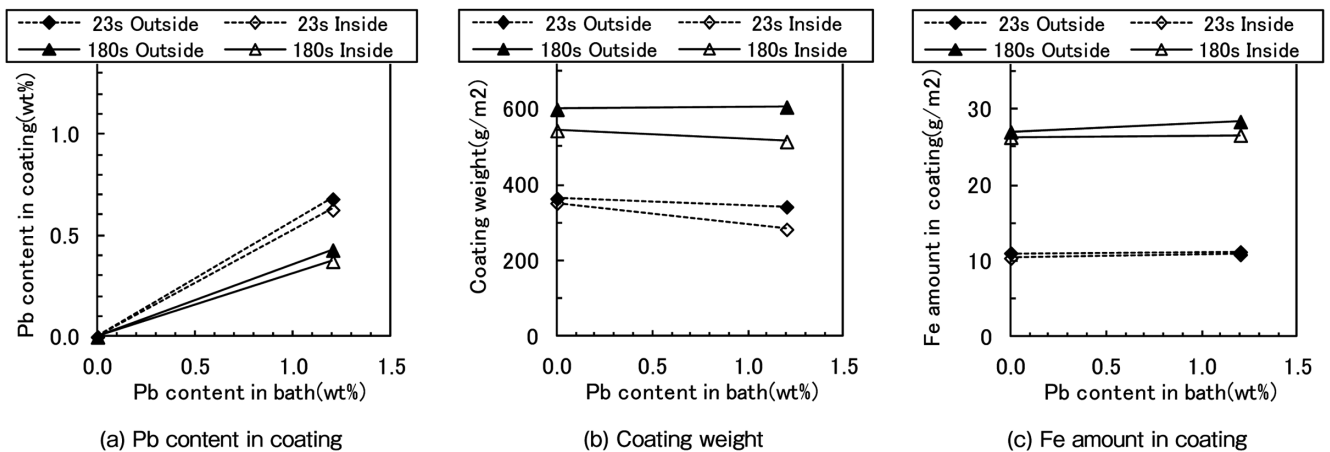


図2 めっき皮膜分析結果(凡例内の秒数はめっき浸漬時間)  
(a) 皮膜中Pb濃度 (b) 皮膜目付量 (c) 皮膜中Fe量  
Chemical analysis of coating (seconds are dipping time in bath)



等の不純物粒子と Zn 間の局部電池反応で腐食が促進されるのに対し、最純 Zn ではそれが無いためと考えられる。

### 3.6 耐フレア加工性 (図6)

フレア加工によるめっき剥離は内面、外面側ともに蒸留 Zn より最純 Zn の方がやや少ないことが判明した。そこでフレア加工部のめっき皮膜断面 (図7) を観察したところ、フレア加工によりめっき皮膜断面には鋼材に対して垂直方向の亀裂が導入されるが、蒸留 Zn ではめっき厚全体を貫通している亀裂が多いのに対し、最純 Zn ではめっき上層

の  $\eta$  凝固 Zn 層が亀裂をまたいで繋がっている個所が多い事が判明した。この事は蒸留 Zn より最純 Zn の方が皮膜の延性が高い可能性を示唆する。そこで、めっき皮膜のビッカース硬度を測定したところ、図8の様に最純 Zn の方が  $\eta$  凝固 Zn 層、合金層とも軟質であることが判明した。また、各 Zn の凝固インゴットから試験片を作製し引張試験をしたところ、図9の様に最純 Zn の方が延性に富むことが判明した。この要因としては蒸留 Zn に分散する Pb 等の不純物が、最純 Zn には無いことで延性が発現したと考えられる。

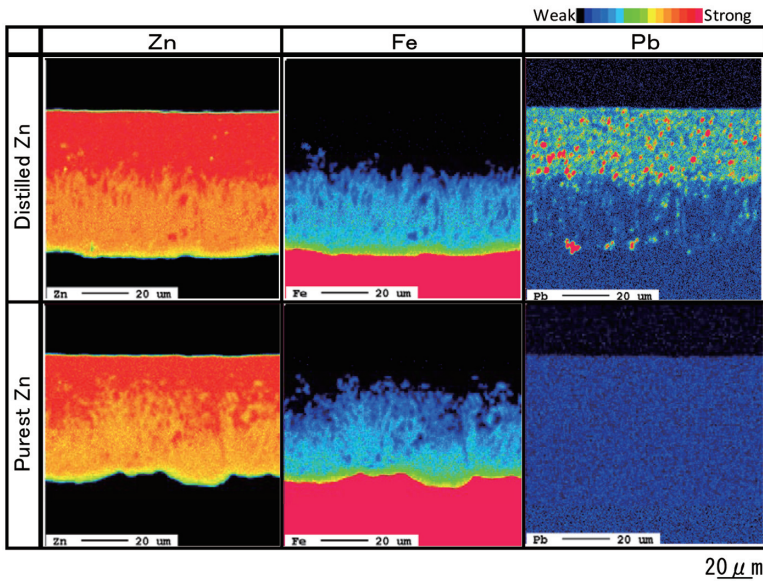


図4 めっき断面 EPMA 元素マッピング  
EPMA element mapping on cross section of coating

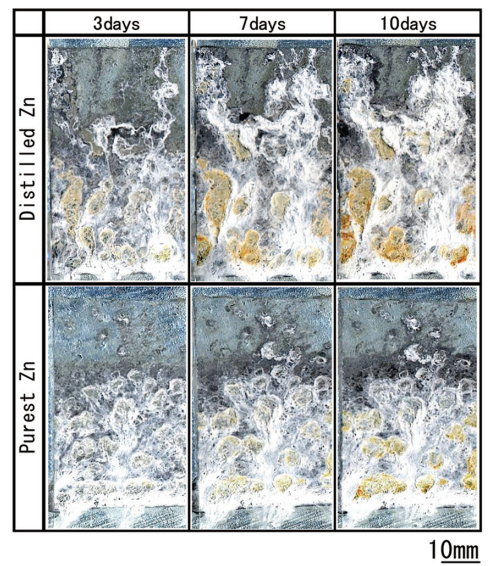


図5 SST 耐食試験後外観  
Views after SST corrosion test

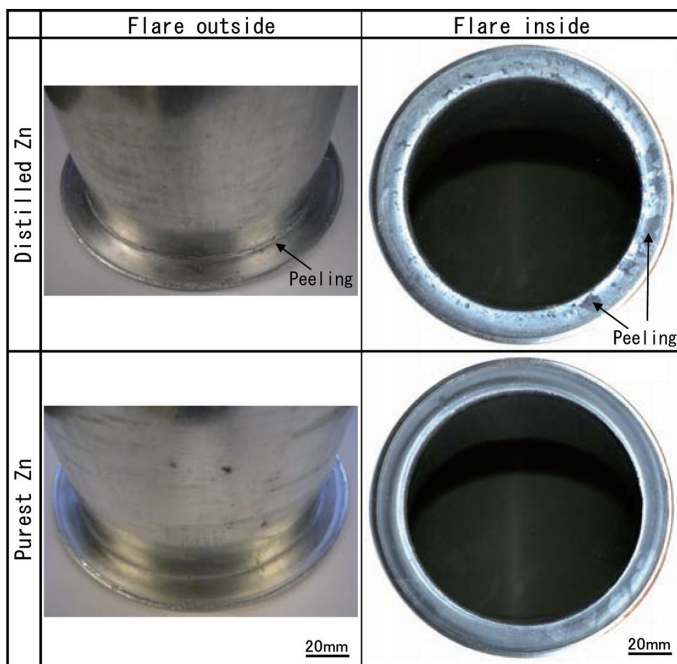


図6 フレア加工外観  
View of flared pipe

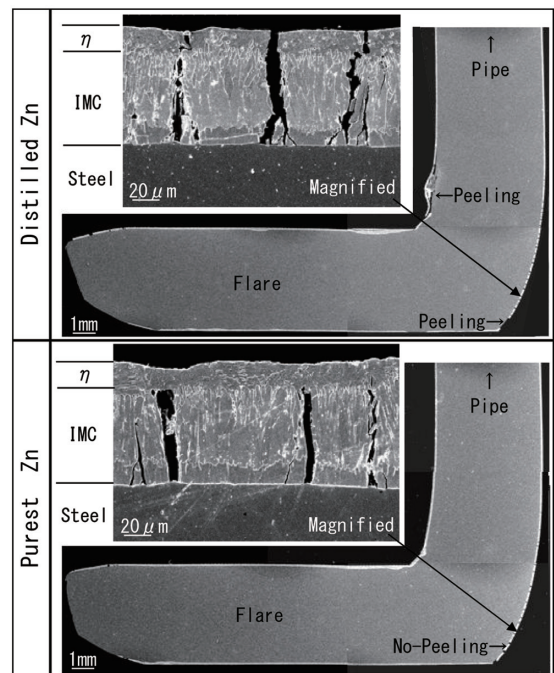


図7 フレア加工後めっき断面 SEM  
SEM (scanning electron microscope) image on the cross section of flared coating

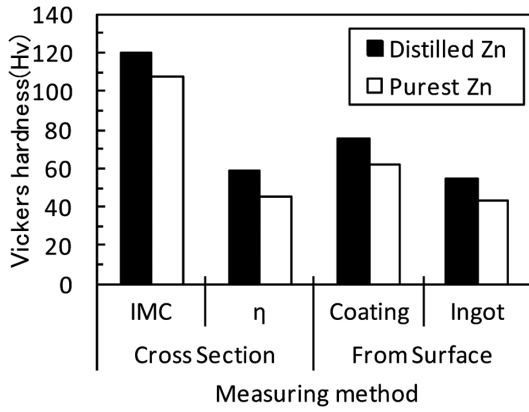


図8 皮膜ビッカース硬度  
Vickers hardness of coating

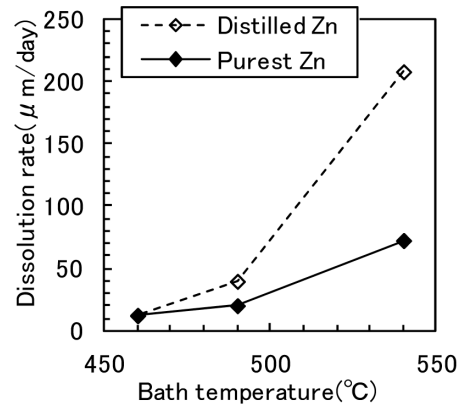


図10 鋼材溶損速度  
Dissolution rate of bath steel

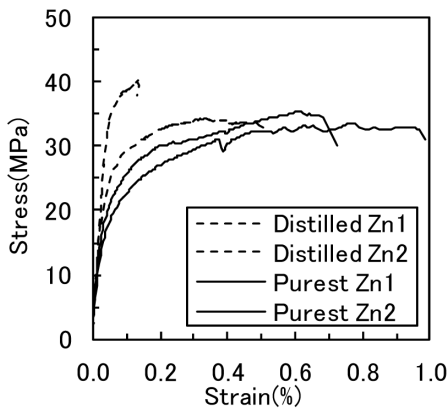


図9 亜鉛引張り試験結果  
Tensile test of Zn

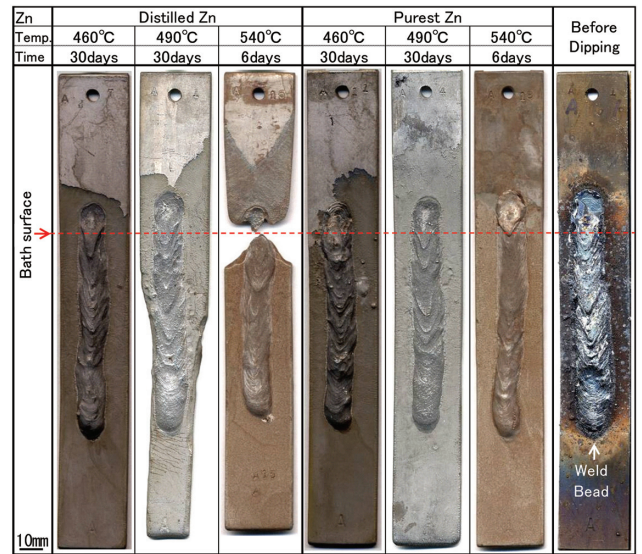


図11 浴浸漬後鋼材の溶損外観（亜鉛は塩酸溶解）  
Dissolved steels in Zn bath

### 3.7 鉄釜溶損 (図10, 図11)

蒸留 Zn より最純 Zn の方が溶損が少ないことが判明した。図10に1日あたりの鋼板の溶損速度を示す。蒸留 Zn は特に高浴温でめっき浴面付近の溶損が増大する傾向が見られた。

## 4. 実験結果まとめと実機実用化

以上の様に実験室試験では蒸留 Zn と最純 Zn で同等か、耐食性や耐フレア加工性では最純 Zn の方が良好な結果が得られた。そこで2010年から最純 Zn めっきの実用化を開始した。実機材の主な結果を図12に示す。実験室での結果と同様に最純 Zn の使用で蒸留 Zn と同等かそれ以上の性能を示している。

## 5. 結 言

環境ニーズに対応するため、従来の蒸留 Zn から Pb 等の環境負荷物質をほとんど含まない最純 Zn を用いた溶融

Zn めっき鋼管を開発し実用化した。最純 Zn の使用により顕著に劣化する性能は無く、むしろめっきの耐食性や耐加工性等の性能、耐鉄釜溶損性が改善することが判明した。これらの性能向上には主に Pb 等の不純物低減が寄与したと考えられる。

### 参考文献

- 1) Neumann, H. et al.: Z. Metallkd. 91 (11), 933 (2000)
- 2) Bablik, H.: Galvanizing (Hot-Dip). E.&F.N.SPON LTD, 1950, p. 186, p. 194, p. 377, p. 419
- 3) 若松良徳 ほか：鉄と鋼. 80, 231 (1994)
- 4) 広瀬祐輔 ほか：鉄と鋼. 68, S375 (1982)



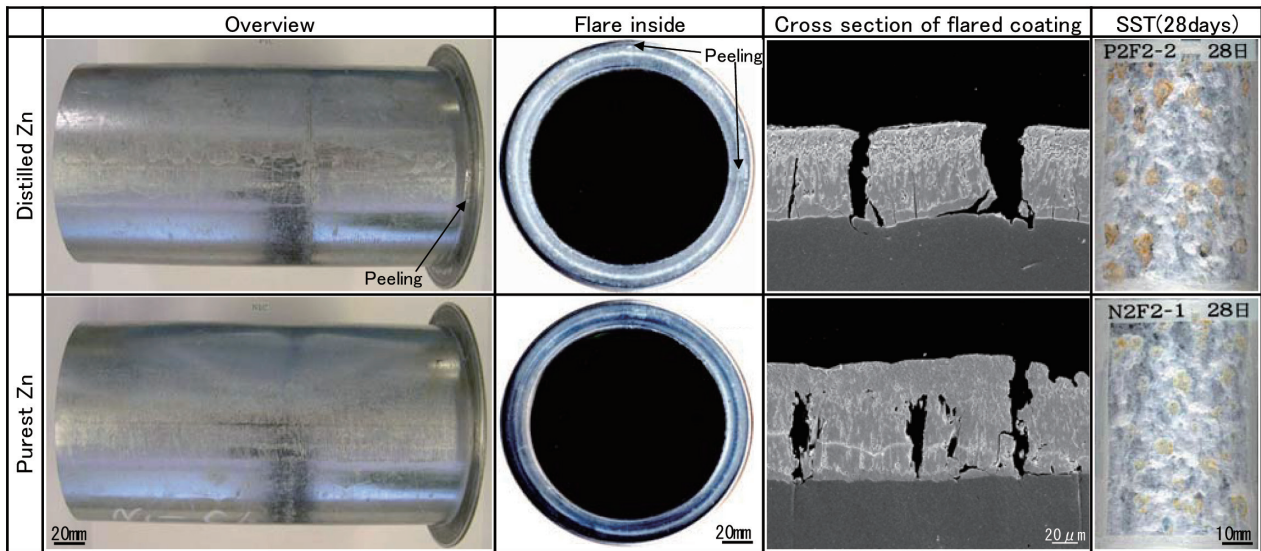


図 12 実機実用化材の主な調査結果  
Main results of commercial products



竹林浩史 Hiroshi TAKEBAYASHI  
鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員  
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



岡本浩一 Koichi OKAMOTO  
和歌山製鉄所 鋼管部 主幹



山内重道 Shigemichi YAMAUCHI  
鹿島製鉄所 鋼管部



曾我好孝 Yoshitaka SOGA  
和歌山製鉄所 カスタマー技術部



木村夏樹 Natsuki KIMURA  
鹿島製鉄所 鋼管部