

## DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	<b>PCT/JP2015/002456</b>
International filing date:	<b>15 May 2015 (15.05.2015)</b>
Document type:	<b>Certified copy of priority document</b>
Document details:	Country/Office: <b>JP</b>
	Number: <b>2014-101795</b>
	Filing date: <b>15 May 2014 (15.05.2014)</b>
Date of receipt at the International Bureau:	<b>29 June 2015 (29.06.2015)</b>

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 1 4 年   5 月 1 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                    特 願 2 0 1 4 - 1 0 1 7 9 5  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

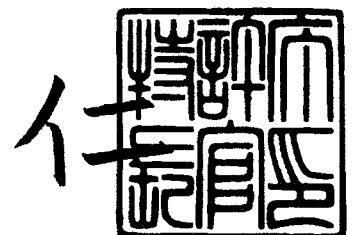
J P 2 0 1 4 - 1 0 1 7 9 5

出 願 人                    新日鐵住金株式会社  
Applicant(s):                株式会社大和化成研究所

2 0 1 5 年   6 月   9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

伊 藤 仁



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NP13073701  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C25D 5/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 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  
【氏名】 木本 雅也  
【発明者】  
【住所又は居所】 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  
【氏名】 石井 一也  
【発明者】  
【住所又は居所】 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  
【氏名】 後藤 邦夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 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  
【氏名】 山本 達也  
【発明者】  
【住所又は居所】 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  
【氏名】 大島 真宏  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県明石市二見町南二見2-1-8 株式会社大和化成研究所内  
【氏名】 中尾 誠一郎  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県明石市二見町南二見2-1-8 株式会社大和化成研究所内  
【氏名】 山口 大輔  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006655  
【氏名又は名称】 新日鐵住金株式会社  
【特許出願人】  
【識別番号】 593002540  
【氏名又は名称】 株式会社大和化成研究所  
【代理人】  
【識別番号】 110001553  
【氏名又は名称】 特許業務法人 森道雄特許事務所  
【代表者】 松永 英幸  
【電話番号】 06-6481-7030  
【連絡先】 担当は竹添忠  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 439303  
【納付金額】 15,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 1211462

【書類名】明細書

【発明の名称】鋼管ねじ継手用めっき液及び鋼管ねじ継手の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっき液に関し、さらに詳しくは、鋼管ねじ継手のめっき液及びそのめっき液を用いた鋼管ねじ継手の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

油田や天然ガス田に使用する油井管の全長は、長いもので数千メートルにもなる。長い油井管は、十数メートル単位長の炭素鋼、ステンレス鋼、高合金製の鋼管同士を、ねじ切り加工した鋼管ねじ継手を使用して多数本継ぎ足して構成される。

【0003】

鋼管ねじ継手には、T&C (Threaded and Coupled) 型の鋼管ねじ継手と、インテグラル型の鋼管ねじ継手とがある。

【0004】

T&C型の鋼管ねじ継手は、2つの鋼管（油井管）の端部に形成された2つのピンと、鋼管より一回り外径の大きな短管のカップリングの両端に形成された2つのボックスとを含む。各ピンは複数の雄ねじが形成された外面を有する。各ボックスは複数の雌ねじが形成された内面を有する。各ピンが各ボックスに挿入され、締め付けられる。つまり、T&C型の鋼管ねじ継手では、カップリングを介して2つの鋼管が接続される。

【0005】

一方、インテグラル型の鋼管ねじ継手は、第1鋼管の端に形成されたボックスと、第2鋼管の端に形成されたピンとを含む。第1鋼管のボックスに第2鋼管のピンが挿入され、締め付けられると、第1及び第2鋼管は互いに締結される。要するに、インテグラル型の鋼管ねじ継手では、第1鋼管が第2鋼管に直接接続される。インテグラル型の鋼管ねじ継手を利用すれば、カップリングは不要である。従って、カップリングの肉厚分の外側へのはみ出しがなく、外側にある鋼管の内面と干渉しない。そのため、インテグラル型の鋼管ねじ継手は、水平掘削など特殊用途に使用される。

【0006】

一般的に、鋼管ねじ継手には、接続された鋼管の自重による軸方向の引張力に耐えること、及び、内外の流体の圧力に耐えることが要求される。

【0007】

鋼管ねじ継手にはさらに、耐焼付き性が要求される。具体的には、ケーシング（大径サイズ）では4回以上、チュービング（小径サイズ）では10回以上の繰り返し使用によっても良好な耐焼付き性が要求される。従来、耐焼付き性を高めるため、鋼管ねじ継手のピン又はボックスの接触表面には、銅めっき皮膜が形成されたり、リン酸塩処理等の表面処理が実施される。ここで、接触表面は、ピン及びボックスが互いに接触する表面部分であって、ねじが形成されているねじ部と、ねじが形成されていないねじ無し金属接触部とを含む。シール部は、ねじ無し金属接触部に相当する。

【0008】

耐焼付き性をさらに高めるために、締結（メイクアップ）前にピン又はボックスの接触表面にドーブが塗布される。ドーブとは、Pb等の重金属を含有するコンパウンドグリスである。

【0009】

しかしながら、重金属は環境汚染の要因となるため、重金属を含有するドーブの使用は制限されつつある。そのため、最近では、Pb、Zn及びCu等の重金属を含有しないドーブ（グリーンドーブと称する）が開発されている。しかしながら、グリーンドーブは従来のドーブよりも耐焼付き性が低い。

【0010】

ドーブを使用せずに耐焼付き性を高める技術として、1) フッ素樹脂の粉末をめっき皮

膜に分散混合する方法、2) スパッタリングにより潤滑性保護皮膜を形成する方法、及び、3) コンパウンドグリスの代わりに固体潤滑皮膜を用いる方法、等が提案されている。しかしながら、これらの技術では、従来のドーブと比較して、耐焼付き性が低い。

【0011】

特開2003-74763号公報(特許文献1)及び特開2008-215473号公報(特許文献2)は、耐焼付き性(耐ゴリング性)に優れた鋼管ねじ継手を提案する。特許文献1では、鋼管ねじ継手のうち、ねじ部とねじ無し金属接触部にCu-Sn合金層を形成する。さらに、特許文献2では、ねじ部とねじ無し金属接触部にCu-Zn-M1合金層(M1は、Sn、Bi及びInから選ばれた1種又は2種以上の元素)を形成する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2003-74763号公報

【特許文献2】特開2008-215473号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、特許文献1では、ピンとボックスとの界面(めっき皮膜が形成された表面とめっき皮膜が形成されていない表面との接触面)で腐食(隙間腐食)が発生しやすい。特に、グリーンドーブ又は固体潤滑剤が利用された場合、隙間腐食が発生しやすい。特許文献2では、隙間腐食は抑制される。しかしながら、鋼管ねじ継手を締結することなく長期間保管する場合、その環境によって、めっき皮膜の欠陥(ポロシティ)を通じて点蝕が発生する可能性がある。つまり、暴露腐食が発生する可能性がある。

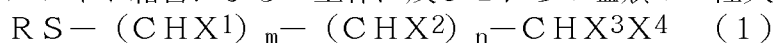
【0014】

本発明の目的は、耐焼付き性、耐隙間腐食性及び耐暴露腐食性に優れためっき皮膜を形成するための鋼管ねじ継手用めっき液、及び、そのめっき液を用いた鋼管ねじ継手の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本実施形態のめっき液は、鋼管ねじ継手用のめっき液である。めっき液は、シアン化合物を含有せず、ピロリン酸銅と、ピロリン酸スズと、ピロリン酸亜鉛と、金属錯化剤としてのピロリン酸塩と、40g/L以下(0を含まない)の硫黄含有化合物とを含有する。硫黄含有化合物は、化学式(1)で定義されるメルカプト化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド結合による二量体、及びこれらの塩類の1種又は2種以上である。



ここで、m、nは、1又は0の整数である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、水素、OH、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H及びCOOHのいずれかである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>のいずれもが水素であることはない。Rは水素、メチル基及びエチル基のいずれかである。

【0016】

本実施形態による鋼管ねじ継手の製造方法は、上記のめっき液を準備する工程と、上記めっき液を用いて、鋼管ねじ継手のピン又はボックスに対して電気めっき処理を実施して、ピン又はボックスに、Cu-Su-Zn合金めっき皮膜を形成する工程とを備える。

【発明の効果】

【0017】

本実施形態のめっき液を用いて製造された鋼管ねじ継手は、耐焼付き性、耐隙間腐食性及び耐暴露腐食性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明者らは、鋼管ねじ継手での焼付き、及び腐食の発生メカニズムについて調査し、その対策について検討した。その結果、本発明者らは次の知見を得た。

#### 【0019】

鋼管ねじ継手で締め付け（メイクアップ）と締め戻し（ブレイクアウト）とを繰り返す場合、ピン及びボックスの接触表面同士が接触して摺動する。この場合、変形抵抗により、接触表面が発熱する。このとき、接触表面の一部の温度が局所的に融点以上に上昇する場合がある。融点以上に温度が上昇した表面部分において、金属同士が融着し、焼付きが発生する。

#### 【0020】

鋼管ねじ継手において、接触表面部分の融点が高く、かつ、硬度が高い場合、変形抵抗が小さい。この場合、優れた耐焼付き性が得られる。ピン又はボックスの接触表面に形成されるめっき皮膜が金属間化合物であれば、めっき皮膜の硬さ及び融点が高くなる。そのため、優れた耐焼付き性が得られる。

#### 【0021】

一方、特許文献1のCu-Sn合金めっき皮膜において、隙間腐食は次の理由で発生すると考えられる。電気化学的に、FeはCuよりも卑な金属である。そのため、Cu-Sn合金めっき皮膜が鋼管ねじ継手の表面に形成された場合、めっき皮膜中のCuと、Cuと接する卑な鋼（Fe）との間でマイクロガルバニックセルが形成される。そのため、めっき皮膜と接触する非めっき部分（Fe）で腐食（隙間腐食）が発生する。

#### 【0022】

隙間腐食を抑制するために、Cu-Sn合金に、Feよりも卑な金属を含有する。具体的には、Cu-Sn合金にZnを含有し、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜にする。この場合、隙間腐食の発生は抑制される。

#### 【0023】

特許文献2においても、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜が開示されている。しかしながら、特許文献2では、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜を形成する場合、シアン化合物を含む水溶液からなるめっき液（以下、シアン化合物めっき液という）が使用される。

#### 【0024】

シアン化合物めっき液では、Cuをシアン化合物で錯化して、金属錯体を形成する。Cuを金属錯体とすることにより、Cuの析出電位を卑にシフトさせることができる。そのため、電気めっき処理において、Cuだけが過剰に析出することなく、析出電位が卑な、及びZnとともに、適切な量のCuが析出（共析）する。その結果、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成される。

#### 【0025】

Cu-Sn合金めっき皮膜のように、比較的電位が近い元素同士からなる合金めっき皮膜では、シアン化合物を含まないめっき液が開発されている。しかしながら、上述のとおりCu-Sn合金めっき皮膜では、隙間腐食が発生しやすい。したがって、耐隙間腐食性を考慮した場合、鋼管ねじ継手には、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜を採用する方が好ましい。

#### 【0026】

しかしながら、シアン化合物によるめっき液を用いてCu-Sn-Zn合金めっき皮膜を形成する場合、保管環境、保管期間等により、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜上に点錆が発生する場合がある。つまり、このCu-Sn-Zn合金めっき皮膜では、耐暴露腐食性が高いとはいえない。点錆が発生するメカニズムは次のとおりと考えられる。シアン化合物を利用した場合、電気めっき処理での電流効率が低下する。電気めっき処理では、金属の析出反応とともに水素が発生する。シアン化合物を利用した電気めっき処理中、電流量が水素の発生に多く利用される。そのため、発生した水素により、めっき皮膜中に微細な空孔欠陥（ポロシティ）が形成される。ポロシティが連結すれば、酸素が、めっき皮膜の外面からポロシティを介してめっき皮膜内に浸入し、めっき皮膜下の鋼材（Fe）に至る。この場合、点錆が発生する。

#### 【0027】

さらに、シアン化合物のめっき液は、酸性の液と混合された場合、有毒な青酸ガスを発

生ずる。電気めっき処理においては一般的に、めっき皮膜を形成する前に、非常に薄いめっき皮膜（Niめっき皮膜等）が形成される。この処理をストライク処理という。ストライク処理を実施して薄膜のめっき皮膜が形成されれば、その後の電気めっき処理により形成されるめっき皮膜の鋼材への密着性が高まる。ストライク処理に用いられるめっき液（ストライク液）は、酸性の液体である（たとえば塩酸ナトリウム液、硫酸ナトリウム液等）。

#### 【0028】

T&C型の鋼管ねじ継手の場合、ストライク液が貯まるストライク槽、水洗用の水槽、及びめっき液が貯まるめっき槽がそれぞれ準備される。ボックスが形成されたカップリングをストライク槽に浸漬してストライク処理を実施する。次に、ストライク処理後のボックスを水槽に浸漬して、水洗を実施する。水洗により、酸性のストライク液はカップリングからほぼ完全に除去される。そのため、次工程の電気めっき処理で使用するめっき槽にシアン化合物が含まれていても、青酸ガスは発生しない。

#### 【0029】

T&C型の鋼管ねじ継手のカップリングは短管であるため、槽に浸漬できる。しかしながら、インテグラル型の鋼管ねじ継手の場合、ピン又はボックスを浴槽に浸漬することは困難である。インテグラル型の鋼管ねじ継手の全長は通常、数十メートルに及ぶからである。したがって、インテグラル型の鋼管ねじ継手のピン又はボックスにめっき皮膜を形成する場合、上述の方法とは異なる他の方法で電気めっき処理が実施される。

#### 【0030】

たとえば、インテグラル型の鋼管ねじ継手の電気めっき処理は、次の方法で実施される。インテグラル型の鋼管ねじ継手のピン又はボックスに、密閉可能なカプセルを取り付ける。そして、カプセル内にストライク液を供給してストライク処理を実施する。次に、カプセル内のストライク液を排出する。ストライク液を排出後、カプセルにめっき液を供給し、電気めっき処理を実施する。

#### 【0031】

このような工程により電気めっき処理を実施する場合、カプセル内に残存したストライク液とめっき液とが混合してしまう場合があり得る。この場合、青酸ガスが発生し得る。したがって、シアン化合物を含有するめっき液を利用するのは好ましくない。

#### 【0032】

本発明者らは、シアン化合物を含まず、かつ、耐暴露腐食性に優れたCu-Sn-Zn合金めっき皮膜を形成可能なめっき液を検討した。その結果、本発明者らは次の知見を得た。

#### 【0033】

ピロリン酸塩を主成分としたアルカリ水溶液と還元性の高い硫黄含有化合物とを含有するめっき液を利用すれば、シアン化合物を含有しなくても、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成可能である。

#### 【0034】

このめっき液で電気めっき処理を実施した場合、水素の発生が抑制される。具体的には、シアン化合物を含有するめっき液で電気めっき処理を実施した場合、電流効率は約30%である。この場合、めっき電流の約70%が水素発生に利用されている。一方、上述のピロリン酸塩及び高還元性硫黄含有化合物を含有するめっき液で電気めっき処理を実施した場合、電流効率は約80%である。したがって、このめっき液で形成されたCu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のポロシティは少ない。そのため、点蝕の発生が抑制され、優れた耐暴露腐食性が得られる。さらに、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のポロシティが少ないため、高い硬度を有する。そのため、耐焼付き性も高くなる。

#### 【0035】

以上の知見に基づいて完成された鋼管ねじ継手用のめっき液は、シアン化合物を含有せず、ピロリン酸銅と、ピロリン酸スズと、ピロリン酸亜鉛と、金属錯化剤としてのピロリン酸塩と、40g/L以下（0を含まない）の硫黄含有化合物とを含有する。硫黄含有化

化合物は、化学式（１）で定義されるメルカプト化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド結合による二量体、及びこれらの塩類の１種又は２種以上である。



ここで、 $m$ 、 $n$ は、１又は０の整数である。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は、水素、 $OH$ 、 $NH_2$ 、 $SO_3H$ 及び $COOH$ のいずれかである。ただし、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ のいずれもが水素であることはない。 $R$ は水素、メチル基及びエチル基のいずれかである。

#### 【００３６】

本実施形態のめっき液を利用して電気めっき処理を実施した場合、水素の発生が抑制される。そのため、電気めっき処理より形成された $Cu-Sn-Zn$ めっき皮膜内のポロシティ量が抑えられる。その結果、点錆の発生が抑制され、耐暴露腐食性に優れる。 $Cu-Sn-Zn$ めっき皮膜はさらに、耐隙間腐食性に優れる。さらに、 $Cu-Sn-Zn$ めっき皮膜内のポロシティ量は少ないため、 $Cu-Sn-Zn$ めっき皮膜の硬さは高く、耐焼付き性に優れる。さらに、本実施形態のめっき液はシアン化合物を含有しなくても $Cu-Sn-Zn$ めっき皮膜を形成できる。そのため、めっき処理において青酸ガスが発生する可能性がない。

#### 【００３７】

本実施形態による鋼管ねじ継手の製造方法は、上記のめっき液を準備する工程と、上記めっき液を用いて、鋼管ねじ継手のピン又はボックスに対して電気めっきを実施して、ピン又はボックスに、 $Cu-Sn-Zn$ 合金めっき皮膜を形成する工程とを備える。

#### 【００３８】

以下、本実施形態の鋼管ねじ継手用めっき液及びそのめっき液を用いた鋼管ねじ継手の製造方法を詳述する。

#### 【００３９】

##### [めっき液]

本実施形態のめっき液は、鋼管ねじ継手のピン又はボックスに対する電気めっき処理に利用される。めっき液は、シアン化合物を含有せず、ピロリン酸銅、ピロリン酸スズ及びピロリン酸亜鉛と、金属錯化剤と、添加剤とを含有する。

#### 【００４０】

##### [ピロリン酸銅、ピロリン酸スズ、及び、ピロリン酸亜鉛]

ピロリン酸銅、ピロリン酸スズ、及びピロリン酸亜鉛は、 $Cu-Sn-Zn$ 合金めっき皮膜を形成するために必須の化合物である。めっき液中のピロリン酸銅含有量の好ましい下限は銅換算で $1\text{ g/L}$ であり、さらに好ましくは $3\text{ g/L}$ である。ピロリン酸銅含有量の好ましい上限は銅換算で $50\text{ g/L}$ であり、さらに好ましくは $15\text{ g/L}$ である。

#### 【００４１】

めっき液中のピロリン酸スズ含有量の好ましい下限は $0.5\text{ g/L}$ であり、さらに好ましくは $2\text{ g/L}$ である。めっき液中のピロリン酸スズ含有量の好ましい上限は $50\text{ g/L}$ であり、さらに好ましくは $14\text{ g/L}$ である。

#### 【００４２】

めっき液中のピロリン酸亜鉛含有量の好ましい下限は $0.5\text{ g/L}$ であり、さらに好ましくは $1\text{ g/L}$ である。めっき液中のピロリン酸亜鉛含有量の好ましい上限は $50\text{ g/L}$ であり、さらに好ましくは $20\text{ g/L}$ である。

#### 【００４３】

##### [金属錯化剤]

添加剤の作用効果を高めるために、めっき液はさらに、金属錯化剤としてのピロリン酸塩を含有する。金属錯化剤としてのピロリン酸塩は、ピロリン酸非金属塩であり、たとえば、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸アンモニウム、又は、これらの混合物である。

#### 【００４４】

めっき液中の金属錯化剤としてのピロリン酸塩の好ましい含有量は、 $P$ 比で $6\sim 15$ である。ここで、 $P$ 比は次の式（ $A$ ）で定義される。



P比=めっき液中の金属錯化剤及び銅、スズ、亜鉛金属塩としてのピロリン酸塩中の $P_2O_7$ の質量/めっき液中の銅、スズ及び亜鉛金属の質量 (A)

【0045】

[硫黄含有化合物]

めっき液はさらに、添加剤として高還元のスルホ含有化合物を含有する。硫黄含有化合物は、次の化学式(1)で定義させるメルカプト化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド結合による二量体、及びこれらの塩類の1種又は2種以上を含有する。



ここで、m、nは、1又は0の整数である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、水素、OH、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H及びCOOHのいずれかである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>のいずれもが水素であることはない。Rは水素、メチル基及びエチル基のいずれかである。

【0046】

硫黄含有化合物はたとえば、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、2-アミノエタンチオール、2-メルカプトエタノール、1-チオグリセロール、メルカプトプロパンスルホン酸、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド、メルカプトコハク酸、システイン、シスチン、メチオニン等である。硫黄含有化合物は、これらの化合物の組み合わせであってもよい。

【0047】

上記高還元のスルホ含有化合物は、卑な金属であるZnの共析を可能とするとともに、電気めっき処理中の水素の発生を抑制し、めっき皮膜中のポロシティ量を低減する。めっき液中の高還元のスルホ含有化合物の含有量が高すぎれば、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成されにくく、不めっきが生じる場合がある。したがって、めっき液中のスルホ含有化合物の好ましい上限は40g/Lである。めっき浴中のスルホ含有化合物の好ましい下限は0.01g/Lである。

【0048】

[界面活性剤]

めっき液はさらに、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、電気めっき処理中に発生した水素ガスを鋼材表面及びめっき皮膜から外部に排出しやすくする。めっき浴中の界面活性剤の好ましい含有量は0.001g/L~10g/Lである。

【0049】

本実施形態のめっき液はシアン化合物を含有しない。上記めっき液は、シアン化合物を含有していないものの、電気めっき処理により、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜を形成することができる。

【0050】

[鋼管ねじ継手の製造方法]

上述のめっき液を用いた鋼管ねじ継手の製造方法は次のとおりである。

初めに、上述のめっき液を準備する。次に、鋼管ねじ継手のピン又はボックスの接触表面に対して、上記めっき液を用いた電気めっき処理を実施する。電気めっき処理方法は特に限定されない。鋼管ねじ継手がT&C型である場合、上述のめっき槽を用いて電気めっき処理を実施すればよい。また、インテグラル型の鋼管ねじ継手である場合、上述のカプセルを用いて電気めっき処理を実施してもよいし、他の方法で電気めっき処理を実施してもよい。電気めっき処理前にストライク処理を実施してもよい。以上の製造工程により、鋼管ねじ継手が製造される。電気めっき処理の条件(浴温、めっき液のpH、電流密度等)は周知の方法で適宜設定されれば、特に限定されない。電気めっき処理前に、脱脂又は酸洗等の前処理が実施されてもよい。

【0051】

[鋼管ねじ継手に形成されためっき皮膜]

上述の製造方法により製造された鋼管ねじ継手は、ピン又はボックスに形成されたCu-Sn-Zn合金めっき皮膜を含む。Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜は、Cuと、Snと、Znとからなり、残部は不純物からなる。Cu-Sn-Znめっき皮膜中の好ましい

Cu含有量は40～70質量%であり、好ましいSn含有量は20～50質量%であり、好ましいZn含有量は2～20質量%である。

【0052】

Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜の好ましい厚さは30～40 $\mu$ mである。上述のとおり、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜の下には、Niめっき皮膜が形成されていてもよいし、Niめっき皮膜に代えて、Cuめっき皮膜が形成されていてもよい。

【0053】

上記製造方法により製造されたCu-Sn-Znめっき皮膜では、従来のシアン化合物を含有するめっき液で製造されたCu-Sn-Znめっき皮膜と比較して、ポロシティ含有量が低い。そのため、上記製造方法で製造されたCu-Sn-Znめっき皮膜を有する鋼管ねじ継手では、点錆が発生しにくく、優れた耐暴露腐食性が得られる。さらに、ポロシティ含有量が低いため、Cu-Sn-Znめっき皮膜の硬さが高く、耐焼付き性に優れる。さらに、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜は、Cu-Snめっき皮膜と比較して、耐隙間腐食性に優れる。

【0054】

Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜を有する鋼管ねじ継手同士を締結（メイクアップ）する場合、ピン又はボックスの接触表面には、周知の潤滑皮膜が形成される。潤滑皮膜は、粘稠液体又は半固体の潤滑皮膜であってもよいし、固体潤滑皮膜であってもよい。また、下層の固体潤滑皮膜と上層の粘稠液体又は半固体の二層構造の潤滑皮膜であってもよいし、固体粉末を含有する潤滑皮膜であってもよい。固体粉末は潤滑効果を発揮する公知の物質であれば特に限定されるものではない。固体粉末はたとえば、黒鉛、MoS<sub>2</sub>（二硫化モリブデン）、WS<sub>2</sub>（二硫化タングステン）、BN（ボロンナイトライト）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、CF（フッ化炭素）、CaCO<sub>3</sub>（炭酸カルシウム）等である。

【0055】

本実施形態の製造方法で製造された鋼管ねじ継手は、従来の重金属を含むドープを利用する代わりに、上記の潤滑皮膜を利用しても、優れた耐焼付き性を示す。

【実施例】

【0056】

複数の継目無鋼管を製造した。各継目無鋼管の化学組成は、13質量%のCrを含有した。各継目無鋼管の外径は244.5mmであり、肉厚は13.84mmであり、長さは1200mmであった。各鋼管の一方の管端内面に対して雌ねじ加工を実施してボックスを形成し、反対側の他方の管端外面に対して雄ねじ加工を実施してピンを形成してインテグラル型の鋼管ねじ継手を製造した。

【0057】

比較例としてシアン化合物を含むめっき液（比較例5）では、T&C型の鋼管ねじ継手のカップリングを準備した。カップリングの両端内面は雌ねじ加工が実施され、ボックスが形成された。カップリングの外径は267.2mm、肉厚は24.0mm、長さは335mmであった。

【0058】

[本発明例1]

下記（A-1）溶液と、下記添加剤と、下記界面活性剤とを含有する水溶液であるめっき液を建浴した。

（A-1）溶液：

- ・ピロリン酸スズ：スズ換算で10g/L、
  - ・ピロリン酸銅：銅換算で10g/L、
  - ・ピロリン酸亜鉛：亜鉛換算で10g/L、
  - ・ピロリン酸ナトリウム：300g/L、P比で7.7、
- 添加剤：
- ・2-アミノエタンチオール：5g/L、

界面活性剤：

- ・両性界面活性剤（花王株式会社製、商品名：アンヒトール24B）：5 mL/L

【0059】

上記めっき液にさらに、ポリリン酸を含有して、めっき液のpHを8に調整した。めっき液の浴温を35℃として、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスに対して電気めっき処理を実施した。具体的には、鋼管ねじ継手のボックスに対して、密閉可能なカプセルを被せた。カプセル内に、上記浴温のめっき液を充填して、電気めっき処理を3分間実施した。電気めっき処理により、ボックスの接触表面には、2 μmの厚さのCu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成された。

【0060】

Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜の化学組成を、EDX（エネルギー分散型X線分析）を用いて測定した。その結果、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のCu含有量は55質量%、Sn含有量は35質量%、Zn含有量は10質量%であった。

【0061】

[本発明例2]

本発明例1と同じ(A-1)溶液、添加剤及び界面活性剤を含有するめっき液を建浴した。めっき液にオルトリン酸を含有して、pHを8に調整した。本発明例1と同じ方法により、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスの接触表面に電気めっき処理を実施した。めっき液の浴温は35℃であった。電気めっき処理を12分間実施した結果、ボックスの接触表面には、8 μmの厚さのCu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成された。本発明例1と同じ方法でCu-Sn-Zn合金めっき皮膜の化学組成を分析した結果、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のCu含有量は55質量%、Sn含有量は35質量%、Zn含有量は10質量%であった。

【0062】

[本発明例3]

下記(A-2)溶液と、下記添加剤と、下記界面活性剤とを含有する水溶液であるめっき液を建浴した。

(A-2)溶液：

- ・ピロリン酸スズ：スズ換算で10 g/L、
- ・ピロリン酸銅：銅換算で10 g/L、
- ・ピロリン酸亜鉛：亜鉛換算で10 g/L、
- ・ピロリン酸ナトリウム：300 g/L、P比で7、7、

添加剤：

- ・メルカプトエタノール：15 g/L、

界面活性剤：

- ・両性界面活性剤（川研ファインケミカル株式会社製、商品名：ソフタゾリンLPB）：5 mL/L

【0063】

上記めっき液にさらに、ポリリン酸を含有して、めっき液のpHを8に調整した。本発明例1と同じ方法により、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスの接触表面に電気めっき処理を実施した。めっき液の浴温は35℃であった。電気めっき処理を3分間実施した結果、ボックスの接触表面には、2 μmの厚さのCu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成された。本発明例1と同じ方法でCu-Sn-Zn合金めっき皮膜の化学組成を分析した結果、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のCu含有量は55質量%、Sn含有量は35質量%、Zn含有量は10質量%であった。

【0064】

[比較例1]

上記(A-1)溶液と、本発明例1の界面活性剤とを含有する水溶液であるめっき液を建浴した。このめっき液は、本発明例1のめっき液と比較して、添加剤を含有しなかった。上記めっき液にさらに、ポリリン酸を含有して、めっき液のpHを8に調整した。本発

明例1と同じ方法により、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスの接触表面に電気めっき処理を実施した。めっき液の浴温は35℃であった。電気めっき処理を12分間実施した結果、ボックスの接触表面には、8μmの厚さのCu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成された。本発明例1と同じ方法でCu-Sn-Zn合金めっき皮膜の化学組成を分析した結果、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のCu含有量は55質量%、Sn含有量は35質量%、Zn含有量は10質量%であった。

【0065】

[比較例2]

上記(A-1)溶液と、下記の添加剤と、本発明例1の界面活性剤とを含有する水溶液であるめっき液を建浴した。

添加剤：

- ・2-アミノエタンチオール：45g/L、

【0066】

比較例2のめっき液は、本発明例1のめっき液と比較して、添加剤の含有量が高かった。比較例2のめっき液にさらに、ポリリン酸を含有して、めっき液のpHを8に調整した。本発明例1と同じ方法により、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスの接触表面に電気めっき処理を実施した。めっき液の浴温は35℃であった。電気めっき処理を12分間実施した結果、ボックスの接触表面には、8μmの厚さのCu-Sn-Zn合金めっき皮膜が形成された。本発明例1と同じ方法でCu-Sn-Zn合金めっき皮膜の化学組成を分析した結果、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜中のCu含有量は55質量%、Sn含有量は35質量%、Zn含有量は10質量%であった。

【0067】

[比較例3]

下記(C-1)溶液と、下記添加剤とを含有する水溶液であるめっき液を建浴した。

(C-1)溶液：

- ・メタンスルホン酸スズ：Sn換算で15g/L、
- ・メタンスルホン酸銅：Cu換算で15g/L、
- ・硫酸：180g/L、

添加剤：

- ・ポリオキシエチレンノニルエーテル：3g/L
- ・アシルチオ尿素：0.2g/L

【0068】

比較例3のめっき液を用いて、本発明例1と同じ方法により、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスの接触表面に電気めっき処理を実施した。めっき液の浴温は35℃であった。電気めっき処理を12分間実施した結果、ボックスの接触表面には、10μmの厚さのCu-Sn合金めっき皮膜が形成された。本発明例1と同じ方法でCu-Sn合金めっき皮膜の化学組成を分析した結果、Cu-Sn合金めっき皮膜中のCu含有量は55質量%、Sn含有量は45質量%であった。

【0069】

[比較例4]

下記(E-1)溶液を含有するめっき液を建浴した。

(E-1)溶液：

- ・硫酸銅：250g/L、
- ・硫酸：110g/L

【0070】

比較例4のめっき液を用いて、本発明例1と同じ方法により、インテグラル型の鋼管ねじ継手のボックスの接触表面に電気めっき処理を実施した。めっき液の浴温は35℃であった。電気めっき処理を15分間実施した結果、ボックスの接触表面には、15μmの厚さのCuめっき皮膜が形成された。

【0071】

【比較例 5】

日本化学産業株式会社製の製薬剤を使用して、下記（F-1）の元素及び化合物を含有するめっき液を建浴した。

（F-1）

- ・ Sn : 8.5 g/L、
- ・ Cu : 23.0 g/L、
- ・ Zn : 0.7 g/L、
- ・ シアン化ナトリウム : 19.0 g/L、
- ・ 苛性ソーダ : 13.0 g/L

【0072】

比較例 5 のめっき液を用いて、T&C型の鋼管ねじ継手のカップリングに対して電気めっき処理を実施した。具体的には、比較例 5 のめっき浴にカップリングを浸漬して、電気めっき処理を実施した。浴温は 45℃であった。電気めっき処理を 40 分実施した結果、8 μm の厚さの Cu-Sn-Zn 合金めっき皮膜が形成された。本発明例 1 と同じ方法で Cu-Sn-Zn 合金めっき皮膜の化学組成を分析した結果、Cu-Sn-Zn 合金めっき皮膜中の Cu 含有量は 55 質量%、Sn 含有量は 35 質量%、Zn 含有量は 10 質量%であった。

【0073】

〔不めっき判定試験〕

各番号（本発明例 1～3、比較例 1～5）で形成されためっき皮膜において、不めっき（局所的にめっき皮膜が形成されておらず、鋼材の表面が露出している部分）が発生したか否かを、目視により判定した。具体的には、各番号のめっき皮膜を目視で観察し、「焦げ」の有無を確認した。表 1 に判定結果を示す。「E」（Excellent）は、焦げが確認されず、めっき皮膜が均一に形成されたことを意味する。「NA」（Not Acceptable）は、めっき皮膜中に「焦げ」が確認されたことを意味する。

【0074】

TABLE1

番号	めっき層		めっき液			めっき評価	焼き評価 (M&B回数)	隙間腐食	暴露腐食
	化学組成	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	基本組成	添加剤	濃度 (g/L)				
本発明例1	Cu-Sn-Zn	2	ピロリン酸塩 (A-1)液	2-アミノエタノール	5	E	10	E	E
本発明例2	Cu-Sn-Zn	8	ピロリン酸塩 (A-1)液	2-アミノエタノール	5	E	10	E	E
本発明例3	Cu-Sn-Zn	2	ピロリン酸塩 (A-2)液	メルカプトエタノール	15	E	10	E	E
比較例1	Cu-Sn-Zn	8	ピロリン酸塩 (A-1)液	なし	-	NA	3	A	A
比較例2	Cu-Sn-Zn	8	ピロリン酸塩 (A-1)液	2-アミノエタノール	45	NA	3	A	A
比較例3	Cu-Sn	10	硫酸塩 (C-1)液	ホリオキシエチレンノニルエーテル	3	E	8	NA	NA
比較例4	Cu	15	硫酸塩 (E-1)液	なし	-	E	3	A	A
比較例5	Cu-Sn-Zn	8	シアン塩 (F-1)液	なし	-	E	8	G	NA

#### 〔耐焼付き性評価試験〕

本発明例1～3及び比較例1～5の電気めっき処理によりめっき皮膜を形成されたボックスの接触表面に対して、次の方法により潤滑被膜を形成した。潤滑剤にはグリーンドープを使用し、具体的には、Bestolife Corporation社製の商品名：Bestolife “3010” NM SPECIALを使用した。潤滑被膜の厚さは100 $\mu$ mであった。

#### 【0076】

上記各番号（本発明例1～3、比較例1～5）の試験材（ボックス）と、めっき処理されていないピンとを用いて、締め付け（メイクアップ）と締め戻し（ブレイクアウト）とを繰り返し実施した。試験は常温（25 $^{\circ}$ C）で実施した。メイクアップ時及びブレイクアウト時のトルクは49351、8N $\cdot$ m（36400ft $\cdot$ lbs）であった。1回のメイクアップ及びアウトブレイクを実施した後、ボックスに対して溶剤洗浄を実施して、潤滑被膜を除去した。潤滑被膜が除去されたボックスの接触表面を目視観察し、焼付きの発生有無を調査した。メイクアップ及びアウトブレイクを最大で10回繰り返し、焼付きが初めて観察された回数Nから1引いた回数（つまり、N-1回、以下、この回数をM&B回数という）を耐焼付き性の評価指標とした。M&B回数が「10」である場合、メイクアップ及びアウトブレイクを10回繰り返した後であっても、焼付きが観察されなかったことを意味する。試験結果を表1に示す。

#### 【0077】

#### 〔隙間腐食試験〕

炭素鋼からなる（JIS G3141（2011）に定義されたSPCCに相当）板材を準備した。板材から、複数の試験片を採取した。試験片に対して、本発明例1～3及び比較例1～5のめっき液を利用して各番号の上述の条件で電気めっきを実施して、本発明例1～3、比較例1～5のめっき皮膜を表面に有するめっき試験片を準備した。

#### 【0078】

板材から採取された試験片のうち、電気めっき処理されていない試験片（以下、非めっき試験片という）と各番号のめっき試験片とを接触させたまま、両者をボルトで固定して、固定試験片を作製した。固定されためっき試験片と非めっき試験片との接触面は50mm $\times$ 50mmであった。

#### 【0079】

固定試験片を用いて隙間腐食試験を実施した。20質量%のNaClを含有する沸騰水に、固定試験片を1ヶ月（31日）浸漬した。1ヶ月後に固定試験片を取り出し、非めっき試験片の表面のうち、めっき試験片と接触していた表面での最大腐食深さを測定した。

#### 【0080】

測定結果を表1に示す。表中の「E」（Excellent）は、最大腐食深さが1 $\mu$ m未満であったことを意味する。「G」（Good）は最大腐食深さが1～5 $\mu$ m未満であったことを意味する。「A」（Acceptable）は最大腐食深さが5～10 $\mu$ m未満であったことを意味する。「NA」（Not Acceptable）は最大腐食深さが10 $\mu$ m以上であったことを意味する。

#### 【0081】

#### 〔暴露腐食試験〕

上記隙間腐食試験で使用したものと同一めっき試験片を準備した。試験片の表面のうち、めっき皮膜が形成された表面（観察面という）は50mm $\times$ 50mmであった。各めっき試験片に対して、JIS Z2371（2000）に準拠した塩水噴霧試験を、24時間実施した。試験後の観察面において、錆（点錆）が発生した部分の面積を求めた。試験結果を表1に示す。表1中の「E」は、観察面全面に錆が発生しなかったことを意味する。「G」は、観察面における錆の発生した面積率が5%未満であったことを意味する。「A」は、観察面における錆の発生した面積率が5%～20%未満であったことを意味する。「NA」は、観察面における錆の発生した面積率が20%以上であったことを意味する。

【0082】

〔試験結果〕

表1を参照して、本発明例1～3では、本実施形態のめっき液が使用された。そのため、形成されたCu-Sn-Znめっき皮膜には焦げが発生せず、均一に形成された。さらに、M&B回数はいずれも10回であり、優れた耐焼付き性を示した。さらに、これらの番号のめっき皮膜では優れた耐隙間腐食性及び耐暴露腐食性が得られた。

【0083】

一方、比較例1のめっき液は、添加剤である硫黄含有化合物を含有しなかった。そのため、めっき皮膜に焦げが観察され、不めっきが発生した。そのため、M&B回数も4回未満と低く、耐焼付き性が低かった。

【0084】

比較例2のめっき液は、添加剤である硫黄含有化合物の含有量が高すぎた。そのため、めっき皮膜に焦げが観察され、不めっきが発生した。そのため、M&B回数も4回未満と低く、耐焼付き性が低かった。

【0085】

比較例3のめっき液で形成された皮膜は、Cu-Sn合金めっき皮膜であった。そのため、耐隙間腐食性及び耐暴露腐食性が低かった。

【0086】

比較例4のめっき液で形成された皮膜は、Cuめっき皮膜であった。そのため、M&B回数も4回未満と低く、耐焼付き性が低かった。

【0087】

比較例5のめっき液では、シアン化合物を含有しためっき液を使用した。この場合、Cu-Sn-Zn合金めっき皮膜が均一に形成された。しかしながら、このめっき液で形成されたCu-Sn-Zn合金めっき皮膜では、耐暴露腐食性が低かった。めっき液がシアン化合物を含有したため、電気めっき処理中に多数の水素が発生し、その結果、めっき皮膜内に多数のポロシティが形成されたためと考えられる。

【0088】

以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。



【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

鋼管ねじ継手用のめっき液であって、シアン化合物を含有せず、

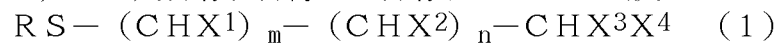
ピロリン酸銅と、

ピロリン酸スズと、

ピロリン酸亜鉛と、

金属錯化剤としてのピロリン酸塩と、

化学式(1)で定義されるメルカプト化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド結合による二量体、及びこれらの塩類の1種又は2種以上であって、40 g/L以下(0を含まない)の硫黄含有化合物とを含有する、めっき液。



ここで、m、nは、1又は0の整数である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、水素、OH、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H及びCOOHのいずれかである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>のいずれもが水素であることはない。Rは水素、メチル基及びエチル基のいずれかである。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の前記めっき液を準備する工程と、

前記めっき液を用いて、前記鋼管ねじ継手のピン又はボックスに対して電気めっき処理を実施して、前記ピン又はボックスに、Cu-Su-Zn合金めっき皮膜を形成する工程とを備える、鋼管ねじ継手の製造方法。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐焼付き性、耐隙間腐食性及び耐暴露腐食性に優れためっき皮膜を形成するための鋼管ねじ継手用めっき液を提供する。

【解決手段】本実施形態の鋼管ねじ継手用のめっき液は、シアン化合物を含有せず、ピロリン酸銅と、ピロリン酸スズと、ピロリン酸亜鉛と、金属錯化剤としてのピロリン酸塩と、40 g/L以下（0を含まない）の硫黄含有化合物とを含有する。硫黄含有化合物は、化学式（1）で定義されるメルカプト化合物、スルフィド化合物、ジスルフィド結合による二量体、及びこれらの塩類の1種又は2種以上である。



ここで、m、nは、1又は0の整数である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、水素、OH、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H及びCOOHのいずれかである。ただし、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>のいずれもが水素であることはない。Rは水素、メチル基及びエチル基のいずれかである。

【選択図】なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 6 5 5

20140411

名称変更

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

5 9 3 0 0 2 5 4 0

19921203

新規登録

兵庫県明石市二見町南二見2-1-8

株式会社大和化成研究所