電 解 加 工 法 の 研 究*

——食塩水の電気化学的特性——

伊東 祐光** 近森 邦夫***

Study on Electrolytic Machining Process

——Electro-chemical Characteristics of Sodium Chloride Solution——

Sukemitsu ITO, Kunio CHIKAMORI

NaCl solution is usually used in electrolytic machining process, so its electro-chemical characteristics were studied experimentally.

The results are as follows.

(1) The influences of the pH value are not recognized in the anodic polarization curves. But the influences are clearly recognized at low current densities in the cathodic polarization curves but they disappear at higher current densities.

(2) The concentration of NaCl does not influence the electro-chemical reaction but the conductivity of the solution.

(3) The anodic polarization curves of stainless steel are nobler than those of mild steel or tool steel. The resistance polarization is detected in the anodes of copper and brass.

(4) The evaluations of the influences of NaCl concentration to the corrosion rate indicate that the corrosion rate of mild steel is slightly minimum at about the concentration of 4 mol/l NaCl.

(5) The corrosion rates of mild steel in 2 mol/l NaCl solution including various inhibitors have been determined. That is the addition of sodium nitrite or one of the commercial inhibitors improves the corrosion characteristic of the solution and decreases the corrosion rate until one-tenth of that of the non added solution.

1. ま え が き

電解加工法は簡単にいえば、工具を陰極に被加工物を陽極にして、その間に電解液を流しながら電流を通じ、電気分解によって被加工物である金属を溶出させる加工法である。しかし加工精度は電解液の流し方、加工電流の波形、被加工物の材質などによって非常に影響される。これには金属と電解液の界面を通して電流を流す際に生ずる分極、すなわち電気化学的特性が重要な要因となっていることが考えられる。これらを調べるには実際の電解加工中における分極曲線を測定し、その解析を行なうことが理想であるが、現段階では技術的にむづかしい。したがって今回は基礎的データを得る目的で、電解液として最も多く用いられている食塩水に関し、プラス

コ試験により分極曲線を測定した。

またこの食塩水は腐食性が強く、困った問題となっている。しかるに上述の分極曲線の測定法を応用すれば、金属の腐食速度を推定することができる。したがってまず軟鋼の食塩水中における腐食速度を求め、つぎに各種の防食剤を添加したときの腐食速度と比較し、その効果を確かめた。

2. 食塩水中の分極曲線

2.1 測定装置

図1に測定装置の結線図を示す。電源部は定電圧方式にするために容量の大きい、すなわち 6V 144 Ah の蓄電池を用い、1Ωのスライド抵抗器によって分圧し、0～6Vの間で任意の電圧を取り出すことができるようにする。図2に電極部分を示す。中央に 5φ×7mm の被測定電極をねじで取り付け取りはずしができるようにし、その外側に対極として2枚の白金黒付白金板を配する。2枚の白金黒付白金板の間隔は約 25mm、中央被

* 昭和38年度精機学会秋期大会学術講演会ならびに昭和39年度精機学会春季大会学術講演会にて発表。

** 正会員 機械試験所

*** 機械試験所

図1 測定回路

図2
電極部分

測定電極の表面と白金黒付白金板の間隔は約 10 mm である。被測定電極の下方約 1 mm の所に塩橋の先端がくるように調節する。塩橋はこの点と外部の飽和カロメル電極とを接続するためのもので、ガラス管の中に飽和塩化カリウム溶液を寒天で封じて作る。これらの電極部分を容量 1 l の電解瓶の中に組み立て、さらに電解瓶を湯浴の中につけて一定温度に保つようにする。2 枚の白金黒付白金板は、普通は対極として図 1 のように外部で一つに結んで使用するが、白金黒付白金板に対する分極曲線を測定するときは、中央の被測定電極を取りはずし、2 枚の白金黒付白金板の一方が陽極に他方が陰極になるように配線し、塩橋の先端はそのときの被測定電極となる白金黒付白金板の近くに調節する。電極電位は、飽和カロメル電極と組み合わせて入力抵抗 100 MΩ の真空管電圧計によって測定する。

2.2 測定方法

食塩水の pH は塩酸を加えて調節する。こうして作った食塩水を電解瓶に入れ、湯浴中で一定温度になるまで 1～2 h あたためる。それから電極をそう入し、塩橋、カロメル電極などをセットしてただちに測定を始める。まず初めにカソード分極曲線の測定を行なう。スライド抵抗器によって電極間電圧をだんだん大きくしていき、

そのとき電極に流れる電流と被測定電極の電極電位を読みとる。カソード分極曲線の測定が終わると、外部配線の極性を逆にして、アノード分極曲線の測定を同様に行なう。食塩水は白金黒付白金に対する分極曲線を測定する場合には数回使用するが、そのほかの場合にはアノード分極曲線を測定するたびに切り換える。白金黒付白金に対する分極曲線を測定するときは測定が終わるたびに両電極間を短絡し、双方の電極電位が等しくなるまで数分間放置する。

2.3 測定結果

2.3.1 白金黒付白金の場合

白金黒付白金は食塩水中では溶解しないので、その分極曲線は食塩水の性質によって支配される。

図 3 は食塩水の濃度を一定にして pH を変えた場合である。カソード分極曲線を見ると、平衡電位から -0.25 V ぐらいまでは電流が不安定な状態を示し、定常値に達するのに 2～10 min を要し、しかもその判定は困難である。電極電位が -0.25 V ぐらいになると、pH の小さい場合は水素の発生が始まり、電流は急に増加して曲線は水平に近くなる。しかしある電流密度のところまでくると今度は急に下降し始める。この電流密度は pH が小さいほど大きい。ある電位まで下降すると再び電流は増加し始め、その後は pH が異なるものも皆同一曲線上をたどる。この間電流密度に比例して水素の発生は激しくなる。pH が中性に近い場合は、 -0.25 V ではまだ水素の発生が起こらず、 -0.8 V ぐらいまで下ったところで水素の発生が始まり、その後電流は急に増加し、電流密度が大きくなったところで pH の小さなものと一致する。

飽和カロメル電極参照電位を、標準水素電極参照電位に換算すると、段の形をした部分の段の上部に当たるところが大体 0 V (図中 OSHE と記入) に相当することか

図3 pHを変えた場合

図 4 濃度を変えた場合

ら、この部分では食塩水に塩酸を加えることによって余分にできた水素イオンの放電が起こっていると考えられる。そして急に下降する部分はその限界拡散電流密度を示す。段の下辺に当たるところは、pH に関係のない別の水素発生メカニズムによるものであるから、直接に水分子から水素の放電が起こっていると考えられる。

アノード分極曲線では酸素の発生が起こる。しかしカソード分極曲線にくらべて単調で、pH による差異はみられない。

図 4 は pH をほぼ中性にして食塩水の濃度を変えた場合である。不安定なため測定誤差の大きい電極電位 0.7 ~ -0.8 V の範囲を除外すると、カソード分極曲線、アノード分極曲線ともに濃度による差は電流密度が 10^{-1} A/cm² まではほとんど現われない。それ以上になるとその差が少しずつ現われるが、これは測定するとき塩橋の先端から電極表面までの 1 mm 程度の間の食塩水での電圧降下分もいっしょに測定しているため、食塩水の濃度による電気抵抗の変化による差異が生じるのであると思われる。カソード分極曲線、アノード分極曲線ともに濃度の小さいほど分極電圧が大きくなっているのはこのこととよく一致するが、さらに電導度計で測定したデータ (飽和食塩水 0.233 Ω/cm, 2 mol/l 食塩水 0.127 Ω/cm) によって 10^{-1} A/cm² における飽和食塩水と 2 mol/l 食塩水の差を概算した結果 (0.036 V) と、分極曲線より読んだもの (0.056 V) とはオーダの一致を示す。

図中矢印のついた曲線は、食塩水を作って最初に行なった (このとき測定前の pH は 5 前後の値を示す) 測定結果である。このとき平衡電位は少し低く 0.4 V ぐらいであり、電流密度が 10^{-5} A/cm² ぐらいまでは独自の曲線をたどり、やがて 1 mol/l, 2 mol/l の 2 回目以後の測定の分極曲線に出合い、それ以後はそれらの曲線と一

図 5 軟 鋼

図 6 ステンレス鋼

致する (図には繁雑になるので書き込まなかった)。

なお測定を行なうごとに pH はかなり上昇する、すなわち 10~20 min ぐらいの 1 回の測定に対し、測定前の値が pH=7 に対して 0.2~0.4, pH=5~6 に対して 1.5~3.2, pH=3~4 に対して 1.2~1.9, pH=2 に対して 0.1~0.3, pH=1 に対して 0.03~0.1 上昇する。

2.3.2 電極が溶解する場合

鉄や銅を電極にすると、それらの溶解電位が酸素発生電位よりも低いので、アノードにした場合酸素は発生せず電極の溶解が起こる。

図 5 は軟鋼の食塩水中における分極曲線で、濃度は 2 mol/l に一定にし、pH を 6.3, 2.3, 1.4 と変えて測定した結果を示す。平衡電位は -0.5~-0.6 V でアノードにするとただちに溶解を始め、電位を少し上げると電流は増大する。液は中性のときは黄色に濁って沈でんするが、酸性のときは薄黄緑色を呈して沈でんしない。カソード分極曲線においては電極の溶解は起こらずに水素が発生する。そのときの pH の影響は白金黒付白金の場合と同じように現われる。

工具鋼 (SKD-1) についても同様の測定を行なった

図7 各種金属の比較 (pH=7)

が、分極曲線は軟鋼とほとんど同じで、アノード分極曲線の測定に際し、液の色は薄黄緑色を呈し、電極の表面には黒い粉状のものが付着する。

図6はステンレス鋼の場合である。軟鋼の場合に似ているが、アノード分極曲線は軟鋼より貴な電位を示し、液は薄黄色を呈する。

図7は各種金属について pH=7 のものを抜き出して一つにまとめたものである。興味があるのは銅および黄銅のアノード分極曲線で、電極電位が0V ぐらいから垂直になっている。この電位以上になると、いくら電位を上げても（電極電位が約5V ぐらいになるまで電圧を加えても）電流は増加しない。電極の表面は黒みがかった酸化被膜のようなものでおおわれている。電極電位を5V ぐらいにしても酸素が発生しないことから、これは電気抵抗の大きな被膜であると思われる。銅のアノード分極曲線を測定した際の液の色は、青味がかった薄乳白色となる。

3. 食塩水の腐食性

3.1 腐食速度の推定

文献によれば²⁾、実験によって得たカソード分極曲線とアノード分極曲線上で、ターフェルの直線を決定し、それらの交点を求めれば、その点の電流密度および電極電位がその金属の腐食時の腐食電流密度 i_c (A/cm²) および腐食電位となることが証明されている（このようにして i_c を決定する方法をかりに第1の方法と呼ぶことにする）。ファラデーの法則によって、金属の溶解量と通過電気量は対応しているから、鉄の腐食速度を M (g/cm²/h) で表わすと、鉄の電気化学当量は鉄が2価で溶けるとして 2.89×10^{-4} g/c であるから

$$M = 60 \times 60 \times i_c \times 2.89 \times 10^{-4} \div 1.04 i_c \quad (1)$$

となる。測定中に電極の表面が変化するためにカソード分極曲線とアノード分極曲線とが食い違うことが起こ

図8 測定回路

る。そのような場合には、それぞれのターフェルの直線をそれぞれの分極曲線測定前に測った自然電極電位まで延長して交点を求めると、それらの点の電流密度がそれぞれカソード分極曲線およびアノード分極曲線より求めた腐食電流密度となるので、その二つを平均したものを i_c とする（第2の方法）。またアノード分極曲線でターフェルの直線を定めることができなかったり不確実な場合はカソード分極曲線から求めたものを i_c とする（第3の方法）。以上のようにして推定した腐食速度は実際の腐食速度とよく一致するといわれている³⁾。

3.2 測定方法

図8に測定装置を示す。これは図1とほとんど同じであるが、今度は測定中に軟鋼電極の表面変化をなるべく起こさせないようにするために電源を定電流的なものにし、できるだけ短時間に測定を行なうようにする。測定は電極電位がほぼ一定になるのを待たために軟鋼電極を食塩水中にそう入してから少なくとも1hは放置した後に行なう。カソード分極曲線を初めに測定し、電流は小さい方からだんだん大きくする、この測定と並行してみかいた軟鋼板の浸せき試験を行ない参考にする。

3.3 測定結果

図9は無添加食塩水中における軟鋼の分極曲線である。食塩の濃度が2mol/l のときは第1の方法で、1mol/l のときは第2の方法で、そのほかの場合は第3の方法で i_c を求める。濃度による差はあまりみられないが、4mol/l (約23%) のとき i_c は最も小さく、以下飽和 (6mol/l 弱)、1mol/l、2mol/l の順に大きくなる。4mol/l と2または1mol/l との i_c の差は浸せき試験でそれらの錆びぐあいの差を認めうるほどである。 i_c より腐食速度を計算した結果は最後に図12で示す。

図10は亜硝酸ナトリウムを添加した場合で、食塩の濃度は2mol/l とし亜硝酸ナトリウムの添加量を変えてある。 i_c は0.1wt% 添加のときは第1の方法で、そのほかの場合は第3の方法で求める。亜硝酸ナトリウムは

図9 無添加食塩水中における軟鋼の分極曲線

図10 亜硝酸ナトリウムを添加した場合

図11 防食剤Aを添加した場合

相当防食効果があり、5 wt% の添加で腐食速度は無添加の場合の 1/10 以下になる。ここで注目すべきはアノード分極曲線で、1 wt% の添加で不安定になり、5 wt%

添加剤	wt %	腐食速度 (g/cm ² /h) $\times 10^{-5}$
1mol/l 食塩水	無添加	4.5
2mol/l 食塩水	無添加	5.5
4mol/l 食塩水	無添加	3.5
飽和食塩水	無添加	3.5
プロパルギルアルコール	0.1	2mol/l NaCl + 防食剤
アセチルアセトン	0.1	軟鋼 46°C
重クロム酸カリウム	1	5.5
亜硝酸ナトリウム	0.1	3.5
	1	1.5
	5	0.5
	15	0.2
亜硝酸カリウム	5	0.5
	15	0.2
水酸化ナトリウム	1	1.5
	5	0.5
防食剤A	0.1	3.5
	1	1.5
	5	0.5
防食剤B	0.1	3.5
	1	1.5
防食剤C	0.1	3.5
	1	1.5
防食剤D	1	3.5
	5	1.5
防食剤E	1	3.5
	5	1.5
防食剤A	1	3.5
亜硝酸ナトリウム	5	0.5

図12 各種防食剤を添加した場合の腐食速度の比較

および 15 wt% 添加した場合は電流の増加に対して電位はほとんど一定となる。これはアノードにおいて鉄の溶解以外に何か多量に存在する物質の反応が起こっていることを示すもので電解加工では問題となる。実際の電解加工では亜硝酸ナトリウムの分解が起こり加工不能となる。

図11は市販の防食剤Aを添加した場合である。市販の防食剤はA, B, C, D, Eと5種類について測定を行ったが、このAだけが食塩水用に作られたもので、それだけに相当よい結果が現われ、1 wt% の添加で腐食速度は無添加の場合の 1/20 くらいになっている。この防食剤は乳白色粘性の液体で、炭素数 16~18 の高級脂肪族アミンを水に乳化した有極性防食剤である。測定結果から適量は 1 wt% 前後と思われる。分極曲線の形から、これを添加しても他の反応は起こらないことが推定できるが、実際の電解加工においても添加が可能である。

図12は今回測定したもの全部について式(1)により腐食速度を計算し、その結果をまとめたものである。重クロム酸カリウム以外は防食剤を添加するとすべて腐食速度は小さくなる。プロパルギルアルコール、アセチルアセトン、防食剤B, C, D, Eなどはあまり効果はないが、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、防食剤Aなどは相当効果があることがわかる。防

食効果のよい防食剤Aと亜硝酸ナトリウムを並用した結果は単独のものよりも悪い結果となる。並行して行なった軟鋼板の浸せき試験はこれらの結果とよく対応する。

以上は食塩水中の軟鋼の防食という面のみ考えたが、実際の電解加工に適用する場合にはさらに検討を加えなければならない。亜硝酸ナトリウムを添加すると、鉄の溶解よりも先に亜硝酸ナトリウムの分解が起こることはすでに述べた。防食剤Aを添加しても電解加工は可能であるが、これも実用に当っては寿命その他の点を検討しなければならない。しかし今回の実験でも明らかなように、食塩水のように強い腐食性をもつものでも、防食剤の添加によりかなり腐食性をおさえることができる。また分極曲線の測定は腐食速度を推定するだけでなく、亜硝酸ナトリウムの場合のように、添加剤を加えることによって生ずる副作用の予想を可能にする点で興味深い。

4. ま と め

以上電解加工用加工液として最も多く用いられている食塩水について、その電気化学的特性を実験的に調べたが、その結果を要約するとつぎのとおりである。

- 1) アノード分極曲線は pH の影響を受けない。カソード分極曲線では電流密度の小さいとき pH の影響が現われるが、電流密度が大きくなると差がなくなる。
- 2) 食塩水の濃度は溶液の電導度に差を与えるが、反

応には直接影響しない。

3) ステンレス鋼は、軟鋼や工具鋼にくらべて貴な電位で溶解する。銅と黄銅はアノードにした場合抵抗分極が現われ溶解しにくい。

4) 食塩水の濃度による腐食性の差異はあまり認められないが、 4 mol/l の場合に腐食速度が最少である。

5) 防食剤の添加による腐食性の減少は、亜硝酸ナトリウムおよび防食剤Aが最も著しく、前者は $5 \text{ wt}\%$ 、後者は $1 \text{ wt}\%$ の添加で腐食速度を無添加の場合の $1/10$ 以下にすることができる。

6) 分極曲線による腐食速度の測定結果と、浸せき試験の結果はよく一致する。

(1964, 9月24日受付)

参 考 文 献

- 1) M. Stern : The Electrochemical Behavior Including Hydrogen Overvoltage of Iron in Acid Environments, J. Electrochem. Soc., Vol. 102, No. 11 (1955) 609.
- 2) M. Stern & A. L. Geary : Electrochemical Polarization, J. Electrochem. Soc., Vol. 104, No. 1 (1957) 56.
- 3) 岡本, 久保田, 永山 : 腐食現象の電気化学的研究 (第3報), 電気化学, 22巻5号 (昭和29年) 213.
- 4) 伊東, 近森, 林 : 電解加工法の研究 (第4報), 機械試験所報, 18巻3号 (1964) 24.