研究論文

電気防錆水中保管法の開発

－防錆剤・油剤を使わない水による金属部品保管法の提唱－

西川 尚 宏*・大橋 一 仁*・須藤 将 仁*・塚本 真 也*

要 旨

現在、鉄系金属部品の保管は防錆剤や油剤を塗布するなどして行われている。ところが、最終製品となるまでのいくつかの工程において、部品に付着した油剤等を脱脂洗浄している。その際の洗浄廃液や油剤を拭った布ワイパ等の廃棄処理に多くの経費が必要である。本研究では廃棄処理の根元となる油剤を使用せずに水のみで工作物の錆を防ぐ電気防錆水中保管法を提案し、電気化学的に錆を抑制する効果を実験的に検証し、その電氣的諸特性を明らかにしている。そして、その特性をもとに開発した実用型水中保管装置は、水中において3日間以上にわたる金属部品の防錆効果のあることが確認され、その際の消費電力がわずか0.03Wに満たないことが明らかになった。また、3日間の電気防錆による金属への水素脆性の影響を検討し、使用上の問題がないことが確認された。本保管法を電気防錆加工法と併用すれば生産現場の環境と生産効率を高めることができると考えられる。

キーワード：電気防錆水中保管法，電気防錆加工法，陰極防錆，水素脆性，保管

1. 緒 言

機械加工等の工程が終了した金属部品は、通常次の工程までの間、錆が生じないように保管される。金属部品は、空気中の湿気や水が付着して錆びるのを防ぐために、油剤やワックスを基材とした防錆剤¹⁾を塗布するなどして保管されている。そして、別の工程に際して、不要な油分などを除去するために金属部品は洗浄される。このような油剤の使用において、環境への漏出や洗浄廃油処理に伴う環境負荷、油剤による作業員への健康問題の懸念がある。そこで、本研究では環境汚染の原因になる油剤などを使用せず、無害な水(水道水・地下水)のみを用いた金属部品の新しい保存方法として電気防錆水中保管法を提案し、その有用性を検討している。水のみを使用した保管法であれば、原理的に環境負荷が削減でき、油剤費用も削減できると考えられる。また、本研究で提案する電気防錆水中保管法と、水のみで金属部品の加工を可能にする電気防

錆加工法^{2,3)}を併用すれば、生産現場における一連の工程において再洗浄工程が省略でき、金属部品を加工から保管まで油剤で汚染することがなくなると考えられる。これにより、生産現場から油剤の使用を大きく減らし、清潔な作業環境が実現できると期待できる。

本研究では、電気防錆水中保管法を開発し、その電氣的諸特性の解明と防錆効果の検証、さらに金属部品への水素脆性の影響を評価した。

2. 電気防錆水中保管法の概念

鋁油や防錆剤を用いずに水中で防錆を行う電気防錆(陰極防錆ともいわれる)⁴⁾は、従来、船舶など海洋構造物の防錆や石油パイプラインの防錆などに用いられてきた。本研究ではこの手法を金属部品の保管に適用し、別報で提案する電気防錆加工法と併用することで環境改善を目的としている。次に、電気防錆の原理を大まかに示す。直流電源に接続された陽極と防錆対象の金属部品を陰極として水槽に浸すと、陰極では直

* 岡山大学大学院 Naohiro NISHIKAWA, Kazuhito OHASHI, Masahito SUDOH, Shinya TSUKAMOTO

2005年9月26日受付
2005年12月22日受理

流電源からの電子の供給により、金属の溶出反応が抑制されて防錆される。その際、中性またはアルカリ性の酸素を含んだ水中における陰極の電解反応は次のとおりである。

一方、陽極では通常、溶出反応が起こるため、耐腐食性があり溶出しにくい材料である炭素棒⁵⁾などを使用するのが望ましい。また、本研究では水のみを使用し、添加物などは一切加えない。使用した水は普通の上水道水（岡山市水道水、24.5℃）で電気伝導度は $9.05\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ である。なお、電気防錆後の金属部品の取り扱いであるが、水中にあって電流が供給されている間しか防錆効果は続かないので、水槽から取り出した後、ただちにエアコンプレッサーなどで表面の水分を除去・乾燥させなければならない。

3. 電気的特性の検証

本章では電気防錆水中保管法の実用化において基本となる電気的諸特性の解明を行う。この特性を明らかにすることにより、得られた知見を効率的に防錆を行う実用機に活かすことができる。図-1に試作した電気特性実験装置を示す。本装置は金属部品への電流をモニタリングできるように無抵抗電流計を備え、陽極と陰極の間隔および金属部品と陽極が水中に浸る位置

図-1 電気特性実験装置

をmm単位で調整することができる。陽極に使用したフェライト電極（ニッケルフェライト）^{5,6)}は、先の2項で述べた炭素電極より耐腐食性と溶出に強く、形状寸法の変動がほとんどないため、より正確な評価を期することができる。本研究で使用した電極の詳細を以下に示す。

・陽極：ニッケルフェライト

N-102RH20×200（TDK（株））

成分：NiO:30~40mol%, Fe₂O₃:60~70mol%

φ19.7mm, 最大沈漬距離（電極長さ）175mm

・陰極：鉄材

2.8mm×142mm, 最大沈漬距離（長さ）128mm

図-2に電極間隔と陰極金属部品ならびに陽極の浸漬面積を一定にし、電圧Eを変化させたときの電流値Iを示す。図より電圧に比例し単調増加しているのがわかる。すなわち、より大きな電圧をかけるほど電流が流れやすくなる。

次に、図-3に電圧Eと陰極金属部品ならびに陽極の浸漬面積を一定にし、電極間距離dを変化させたときの電流値Iを示す。電極間距離dが小さくなるほど

図-2 電圧Eを変化させたときの電流値I

図-3 電極間距離dを変化させたときの電流値I

電流が流れやすく、電流と電極間距離は概して反比例の関係にある。よって、より小さな電圧で効率的に電流を流すには電極間距離を小さくし、陰極と陽極をできるだけ近づければよいことがわかる。

前述の関係より、おおむね本システムはオームの法則に従っているのが確認された。

図-4 に電圧 E と電極間距離 d を変えずに、陰極面積 S_c を一定にして陽極面積 S_a を変化させたときの電流値 I と、陽極面積 S_a を一定にして陰極面積 S_c を変化させたときの電流値 I の変化を示す。陽極面積 S_a を変化させた場合、電流値は浸漬表面積が増加するごとに対数曲線様の増加を示している。オームの法則に従うなら、電流の増加は単調比例するはずであるが、本システムの構造上、浸漬表面積を変える際、陰極電極はそのままの位置にあり陽極との電極間隔は一定であるが、陽極を上下させているため、陽極と陰極の位置関係が変わることが影響していると考えられる。同様に陰極表面積 S_c を変化させたときの電流変化が単調増加を示さないのも上述の陽極面積を変化させた場合と同じ理由によると考えられる。

次に、電気防錆を実施する際、金属部品を錆びさせないために必要な電流値を決定しなければならない。鉄の単位面積あたりの必要最低電流密度 ($0.05\text{A}/\text{m}^2$)⁷⁾ が知られている。したがって、金属部品全体がその電流密度以上になることが必要である。実際には陽極・金属部品形状や電極間距離などの関係で様な電流密度を実現するのは困難であり、金属部品表面積×必要電流密度として単純に計算はできない。そこで、全体として防錆に必要な有効防錆電流を実験的に求める必

図-4 陽極表面積 S_a 、陰極表面積 S_c を変化させたときの電流値 I

要がある。そして、より長時間の防錆を実現するために防錆時間と電流との傾向を解明することが不可欠である。

図-5 に供給電流 I を変化させた時の有効防錆時間 T 、電圧 E および消費電力 P の関係を示す。金属部品の錆の判定は、60分間にわたって1分ごとに目視で確認し、わずかでも錆発生が確認された時点の有効防錆時間として図にプロットしている。図中の着色領域は、金属部品が錆びず防錆が維持される有効防錆領域である。この図から供給電流が 8mA を超えると急激に錆が発生しにくくなり、約 10mA 以上では1時間の防錆に成功している。よってこれより、およそ 10mA が1時間の防錆を可能にする限界有効防錆電流である。この際、陽極と対面している陰極表面ほど錆びにくく背面ほど錆びやすい傾向が示された。また、このように有効防錆時間がこのような増加傾向を示すのは、供給電流を増加させるごとに金属部品表面の電流密度分布が必要最低電流密度を徐々に超え、錆びる部分が加速的に減少するからであると考えられる。また、この結果より、わずか 0.1W 程度の電力で1時間の防錆が可能になることが明らかになり、非常に低い運転コストで電気防錆が実施できることが確認された。

写真1 に1時間の防錆耐久試験を行った時の電気防錆を施した場合と施していない場合の金属部品を示す。(i) の電気防錆をせずに水中に浸しただけの金属部品は全面に錆の発生が見られる。一方、(ii) の電気防錆を施した金属部品にはまったく錆は見られなかった。本実験において電流は 12mA を通電したが、確実に防錆するには安全値として有効防錆電流の数倍の電流を流すのが適切である。

しかしながら、長時間、必要以上に過剰に電流を流

図-5 供給電流 I を変化させたときの有効防錆時間 T 、電圧 E 、および、消費電力 P

(i) 電気防錆なし

(ii) 電気防錆あり：12mA

1 時間後

写真 1 電気防錆の効果

すと、水中に溶け込んでいる硬度成分（炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム）が陰極表面に析出する電解被覆⁸⁾が懸念される。本装置において過防食である $E = 60V$ 、 $I = 130mA$ の条件で約 3 日間電気防錆を行ったところ、陽極に面した金属部品表面すべてと、陽極に対面しない側の一部に白い電解被覆が発生した。この電解被覆はウエス等で拭くと除去できたため、金属部品の防錆には影響しないと思われるが、これが生産に何らかの支障をきたす場合は、多価イオンを選択的に排除でき、大量の水を安価に処理できる逆浸透膜^{9, 10)}やイオン交換膜¹¹⁾あるいは電気透析¹²⁾などを用いて水から硬度成分や炭酸などの微量溶質分を除去すれば防ぐことができると考えられる。

4. 実用型防錆装置の開発

本章では前項において解明した電氣的諸特性に基づいて、より効率的で効果的と考えられる実用型防錆装置を開発し、その効果を検証している。

図-6 に開発した実用型実験装置を示す。水中の金属部品への電流は直流電源装置に接続され、水槽底に敷かれた金属ネットを介して供給されている。この金属ネットにより、金属部品への電極接触固定部を取り除き、金属部品が簡単に出し入れできるように改善した。一方、陽極となるアルミニウム板は絶縁体のプラスチックを介して保持され、陰極金属部品近傍にありながら短絡しないように金属部品の全面と背面から挟み込むように配置されている。このような構造を採ることで、金属部品全面に電流密度分布が偏らないよう、均等な電流供給が可能となり、また、陰極金属部品に陽極アルミニウム板が近接し金属部品全面を覆う面積を有しているので、より小さな電圧で効果的に電流を供給できるようになっている。なお、本装置による実験で

図-6 実用型実験装置

使用した金属部品の形状は板状の基本形状であるが、このように金属部品を陽極と短絡させずに近接させて挟み込んで覆う構造を拡張し、様々な形状の金属部品の表面に沿って陽極を配置することで不定形の金属部品でも効率良く防錆することができると考えられる。

写真 2 に実用型装置を用いて 3 日間、電気防錆を行ったときの金属部品と電気防錆を施さず水中に 1 日間放置した適当な金属部品の写真を示す。防錆耐久試験を行ったとき、金属部品 (50mm×30mm×2.7mm, 材質：S45C) を 50 枚使用した。その際の電力はわずか 0.03W (0.97V×30mA) であった。(1) に実験後の金属部品を示す。50 枚すべてに錆の発生は認められなかった。また、前述の電解被覆による白い付着物も見られなかった。これにより、本装置は長期間の防錆においても十分な効果を示し、実用に足ると判断できる。一方、(2) に示す電気防錆を施さなかった金属部品には顕著な錆が確認できる。また、先の 3 項で述べたように有

(1) 電子防錆あり(3日:72時間後)

実施枚数: 50枚
 $0.97V \times 30mA = 30mW$

(2) 電子防錆なし(1日後)

写真2 実用型防錆装置の防錆効果

効防錆電流を決定し、さらに定電流制御をすることで、より効果的に防錆を行うことができると考えられる。

ところで、本装置では防錆効果を検証する上で取り扱いやすい電極材料としてアルミニウムを陽極に用いているため、電流が微小といえどもわずかに陽極が溶出する。そこで、本装置に対して陽極にアルミニウムの $4 \times 10^5 \sim 6.66 \times 10^5$ 分の 1 しか溶出しない白金または白金酸化物等をコーティングした Ti 板^{5, 13)} などを用いるのが望ましい。

5. 水素脆性の検証

水素脆性とは、金属の結晶格子中に侵入した水素原子(拡散性水素)により、金属が脆くなることをいう。これによって、一定負荷のもと、時間とともに材料の強度が低下し破壊に至る一種の脆性破壊が生じ、この現象を遅れ破壊という。一般に、水素脆性はメッキ工程における酸洗いや電解などから、または環境中の水分などから水素を金属が吸収することにより起こり、より強度の大きい材料ほど水素脆性の危険性が高いことが知られている¹⁴⁾。本研究では、電気防錆を施す際、陰極においてわずかながら水素の発生がある。そこで、金属部品への水素脆性の影響を検証し、金属部品が使用上問題がないかどうかを確認する。

前述の電気防錆水中保管法の実用型装置を用いて、3日間の防錆を先と同条件で行い、遅れ破壊の原因となる金属部品に吸収された拡散性水素¹⁵⁾を実験前後で測定した。実験条件は以下のとおりである。

・金属部品:

S45C (試験片: $5mm \times 5mm \times 35mm$)

引張り強さ: 569MPa

・電流条件: 30mA

・防錆時間: 0 (実験前), 72時間 (実験後)

なお、拡散性水素の測定は昇温脱離ガス分析装置(日本真空技術(株), UPM-ST-200R)を用いて行った。この分析装置は金属部品の温度を徐々に上げ、金属部品から放出される水素を測定するものである。

図-7 および、図-8 に実験前と実験後の金属部品中の拡散性水素量を示す。なお、本実験で測定された水素量の単位は質量 ppm であり、鋼 1 g あたりにおける水素質量 (g) を示している。金属部品の温度が上がるにつれ、固体内に溶け込んでいる拡散性水素、固溶水素および空孔水素などが放出される。図中 A に示すグラフのピークにおいて拡散性水素が放出されている。なお、測定誤差は $\pm 0.01ppm$ である。これらの図より、実験前は $0.081ppm$ 、実験後は $0.137ppm$ の拡散性水素が溶け込んでおり、実験前よりも増加しているのがわかる。これは、水中で電気防錆を行ったことによって水素が発生し、金属部品に吸収されたことを示す。

図-7 実験前の金属部品中の拡散性水素量

図-8 実験後の金属部品中の拡散性水素量

図-9 遅れ破壊の危険性に対する鋼の強度と拡散性水素量の関係

次に、先に示された拡散性水素量が遅れ破壊を起こさない安全域にあるかどうかを検討する。一般的に鋼材の強度と拡散性水素量における遅れ破壊に対する安全領域が知られている^{16, 17)}。これに、前述の測定値を対応させ、使用に際して危険がないか判断する。図-9に遅れ破壊の危険性に対する鋼の強度と拡散性水素量と使用環境の関係を示す。図中にプロットした金属部品の拡散性水素量は、安全のため誤差上の上限値を採用した。図より、実験前後の金属部品は各々、遅れ破壊を起こさない安全領域内にあることがわかり、種々の実用鋼の適正使用範囲よりもむしろ拡散性水素の吸収量が小さいことが示された。また、この結果から、拡散性水素量が時間に比例すると仮定し誤差を考慮すると、本実用型装置で鋼の先在き裂の安全限界を超えるのは936～1976時間後であり、さらに拡散性水素の過吸収による脆性破壊¹⁸⁾を生じるブリストア領域に突入し使用に危険が生じるのは19033～40181時間後であると推測できる。これにより、保管後に金属部品を使用する際は、適正な環境と応力の元で使用されるなら72時間程度の電気防錆では水素脆性はまったく問題がないことが確認された。

6. 結 言

本件研究で得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 環境に配慮した水のみを用いる電気防錆水中保管

法を提案し、その有効性を実験的に検証した。

- (2) 電気防錆の電気的諸特性を明らかにした。
- (3) 実用型装置を開発し、3日間にわたる防錆に成功し、防錆効果を確認した。また、防錆時の電力は0.03Wと非常に小さく、運転コストが低いことが示された。
- (4) 実用型装置を用いて3日間の電気防錆では金属部品への水素脆性の影響は問題がないことが確認された。

謝辞：本研究の実施にあたり、(財)岡山工学振興会からの研究助成を恵贈されたことに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) H.H. ユーリック, R.W. レヴィー：腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書株式会社, p.278-279 (1989)
- 2) 塚本真也, 大橋一仁, 西川尚宏, 須藤将仁, 久保孝典, 中島利勝：円筒研削における電気防錆加工法の提案, 精密工学会誌, **71**, 3, 337-341 (2005)
- 3) S. Tsukamoto, N. Nishikawa, K. Okamoto and K. Ohashi : Development of the Electricity Rust Preventive Machining Method in Surface Grinding Advances in Abrasive Technology VI Key Engineering Materials Vols. 257-258, pp.483-488 (2004)
- 4) H.H. ユーリック, R.W. レヴィー：腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書株式会社, p.59, p.217 (1989)
- 5) 佐藤栄一：外部電源用電極材料について, 防錆管理, **11**, 18-26 (1981)
- 6) 大江一英：フェライト電極の現状, 表面技術, **42**, 8, 778-782 (1991)
- 7) H.H. ユーリック, R.W. レヴィー：腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書株式会社, p.225 (1989)
- 8) 日本学術振興会編：金属防蝕技術便覧, 日刊工業新聞社, p.580-581 (1972)
- 9) 大矢晴彦：分離のサイエンスとテクノロジー, コロナ社, p.113-115 (1998)
- 10) 井出哲夫：(第二版) 水処理工学—理論と応用—, 技報堂出版, p.641-645 (1990)
- 11) 南部祥一, 丹保恵仁：ウェーバー水質制御の物理化学プロセス, 朝倉書店, p.243-248 (1981)
- 12) 木村尚史, 中尾真一：分離の技術—膜分離を中心として, 大日本図書, p.132-141 (1997)
- 13) 日本学術振興会編：金属防蝕技術便覧, 日刊工業新聞社, p.585-586 (1972)
- 14) H.H. ユーリック, R.W. レヴィー：腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書株式会社, p.142-148 (1989)
- 15) 松山晋作：遅れ破壊 (第1版), 日刊工業新聞社, p.53 (1989)
- 16) 松山晋作：遅れ破壊 (第1版), 日刊工業新聞社, p.69-70 (1989)
- 17) 腐食防食協会編：「腐食・防食ハンドブック CD-ROM版」, 丸善, II-7-20 (2001)
- 18) 松山晋作：遅れ破壊 (第1版), 日刊工業新聞社, p.62-65 (1989)

Development of electric rust preventive storage method in water
- **Proposal of metal parts storage using water without rust preventive agent or oil** -

Naohiro NISHIKAWA, Kazuhito OHASHI, Masahito SUDOH, Shinya TSUKAMOTO

ABSTRACT

The storage of ferrous parts of metals has been carried out by covering the surfaces with rust preventive agent or oil. However, the applied rust preventive agent or oil must be cleaned up at the end of the whole processes; and great cost is needed for the disposal of used wipers or cleaning agent in order to remove the oil. In this study, the electric rust preventive storage method, which employs water without oil to avoid the formation of rust in the metals' ferrous parts, is proposed. The characteristic of rust prevention effect is experimentally investigated from an electrochemistry viewpoint. Rust formation is hindered for more than three days by using the developed rust preventive storage apparatus based on the obtained characteristics. The electric power consumption for three days of rust prevention is less than 0.03W. Furthermore, the influence of hydrogen embrittlement on metal parts, which effects electric rust prevention in water, does not matter for practical use. It is considered that improvements in the production field environment and work efficiency are estimated by using the storage method with the electric rust preventive machining.

Key Words : electric rust preventive storage method, electric rust preventive machining method, cathodic protection, hydrogen embrittlement, storage

他の学会や非営利団体の情報を掲載します

以下の内容を下記学会事務局までE-mailにてお送りください。

(1) 学会, 団体名	(2) 掲載行事, 情報
(3) 主催者, 担当者	(4) 開催日時, 締め切り日
(5) 申込先	(6) 有料の場合, その金額
(7) URL (公開のURLがあればリンクをはります。詳細はそちらにアクセスしてもらいます)	

* 本会会員へのサービスの一環として掲載いたしますので, 採否および掲載内容, スタイルは小会へお任せください。

環境技術学会 (<http://www.jriet.net/>)

E-mail: edit@jriet.net

TEL: 06-6357-7611