

新型防錆油による材料の耐食性向上に関する研究

高橋誠一郎*¹ 鈴木昌資*¹ 小林 茂*² 瀬尾 忠司** 星野重夫***

The Research on Corrosion-resistant Improvement of Material by the New-model Rust Prevention Oil.

TAKAHASHI Seiichirou*¹, SUZUKI Masashi*¹, KOBAYASHI Shigeru*²

SEO Chuji**, HOSHINO Shigeo***

抄録

新型防錆油(以下「防錆油」という)は、石油系溶剤のキシレンを基剤として防食性能向上機能をもつ有機物を添加したものである。本研究ではニッケル-クロムめっき品及びクロムめっき品に防錆油を塗布してその評価を行った。キャス試験機及び複合サイクル腐食試験機で試験したところ、防錆効果のあることが判明した。

キーワード：防錆油，キャス試験，複合サイクル腐食試験

1. はじめに

建設機械等に使用されている油圧シリンダのピストンロッドには、工業用クロムめっきが使われているものの、その特性上マイクロクラックがめっき面に多数発生する。そのため作業環境によっては、このクラックから腐食し、発生した錆により機械寿命を縮めるおそれが生じる。

これに対し、めっき面に防錆油を塗布することにより、マイクロクラック等に浸透し、防錆効果の有る被膜を形成し、耐食性を向上することが可能となる。

そこで、石油系溶剤のキシレンを基剤として防食性能向上剤として有機物を添加した防錆油を試験材料に塗布し、キャス試験機及び複合サイクル腐食試験機により耐食性試験を行い、その防食性の効

果について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 浸透試験

2.1.1 治具による浸透試験

油の浸透試験として、大きさが約100mm × 42mm × 7mm のステンレス製の板材について、内側を板厚0.2mm に加工をした部分に貫通穴 50µmを64個(黒で囲んである範囲)開けた治具を使って実験を行った(図1)。

3種類の油(表1)を治具(精密天秤で重さを測定したもの)の裏面にハケで塗布し、10分後に表面の余分な油をアセトンを湿らせた布で拭き取った後、再度精密天秤で重さを測定した。浸透量はその前後の質量差から求めた。

なお、測定はそれぞれの油について5回行った。



図1 治具の表(右)・裏(左)

*¹ 材料技術部

*² 生産技術部

** 光陽精機株式会社

*** 武蔵工業大学

表1 油の物性

種類	比重(24)	粘度
潤滑油	0.8584	高
市販防錆油	0.8049	低
防錆油	0.8572	低

2.1.2 クロム - 銅めっき板による浸透試験

図2に示すクロム - 銅めっき板における膜厚約6μmのクロム上に防錆油を塗



図2 クロム - 銅めっき板

布して24時間後に表面の余分な油を拭きE P M A (日本電子製: JXA - 8900M) による表面と断面の分析を行った。

2.2 防食性試験

2.2.1 鉄板での試験

試験片として、図3のJIS G 3141 SPCC-SBの亜鉛めっき処理してある冷間圧延鋼板(62mm × 130mm × 0.3mm)を、最初に塩酸を使用して亜鉛めっきを除去して清浄な金属面を出し、その後、純水洗浄・乾燥させ、四辺をテープでシーリングしたものを使用した。この試験片2枚に3種類の油をそれぞれ全面に塗布した。24時間経過後、複合サイクル腐食試験機により防食性の試験を行った。試験機としてスガ試験機(株)製のCASSER-12L-CYHを使用した。

なお、試験方法は、JIS H 8502めっき耐食性試験方法で規定する中性塩水噴霧サイクル試験方法に準拠して行った。そのときの試験条件を表2に示す。サイクル条件は、塩水噴霧(2時間) - 乾燥(4時間) - 湿潤(2時間)を1サイクル行った。

なお、試験後は目視により試験片の腐食状態を確認した。

表2 複合サイクル腐食の試験条件

項目	条件
1 塩水噴霧 a) 濃度 b) 塩化ナトリウム g/L	3.5 ± 1 5.0 ± 5
2 乾燥 a) 温度 b) 相対湿度 %RH	60 20 - 30
3 湿度 a) 温度 b) 相対湿度 %RH	50 ± 1 95 以上
4 1サイクルの時間及び内容	8 塩水噴霧 2 乾燥 4 湿潤 2

2.2.2 ニッケル - クロムめっき品での試験

試験片は材質がSPCCでL字型にプレス加工をした試験片を使用した(図4)。

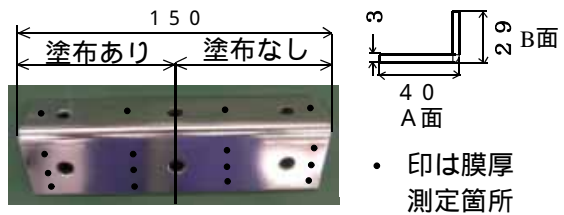


図4 ニッケル - クロムめっき品の試験片

また、めっきの仕様は、ニッケル - クロムめっき品を使用した。

各試験片のA面(幅広の面)は、フェロキシル試験を行った後、ピンホールの有無及びピンホール箇所を次の方法により確認をした。

試験液は、フェロシアン化カリウム10g及びフェリシアン化カリウム10g、塩化ナトリウム60gを純水に順次溶解し、全量を1000mlとした。

試験方法は、予め水にぬらした脱脂綿に酸化アルミの微粉末を付けて試験面をこすり、次に水洗後、清浄な吸い取り紙で水分を拭き取った後、ろ紙に試験液を浸して試験面に貼り付け、5分後に試験紙をはがし、水洗後水分を吸い取り、試験紙に現れた青色はん点の数を調べた。その結果、欠陥個数が少ない試験片では12個、多い物では87個あった(図5)。また、ピンホールの穴の大きさについては、レーザー顕微鏡(カルツァイス製: LSM5 PASCAL)で測定したところ大きなものでは約80μm程度あった(図6)。

	フェロキシル試験結果	欠陥個数
NO1		53
NO2		12
NO3		87
NO4		67
NO5		55
NO6		46

図5 フェロキシル試験結果

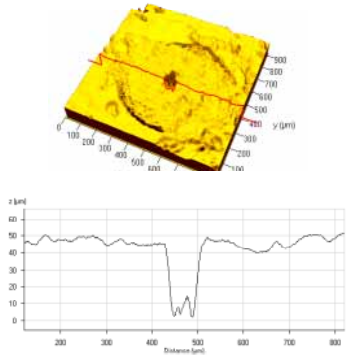


図6 レーザー顕微鏡によるピンホールの測定

めっきの膜厚は、ニッケル及びクロムを蛍光エックス線膜厚計(セイコーインスツルツ製:SEA5230)で試料のA面を12カ所、B面を4カ所ずつ測定した。A面は、クロム0.13~0.23 μm 、ニッケル5.32~16.5 μm であった。B面では、クロム0.04~0.35 μm 、ニッケル4.7~13.6 μm であった。その結果を表3に示す。

表3 ニッケル-クロムめっき品の膜厚測定結果

	A面の膜厚			
	塗布あり		塗布なし	
	C:平均膜厚(μm)	N:平均膜厚(μm)	C:平均膜厚(μm)	N:平均膜厚(μm)
No 1	0.16	14.9	0.17	16.5
No 2	0.07	5.32	0.10	6.1
No 3	0.14	12.6	0.13	12.0
No 4	0.23	14.6	0.23	14.8
No 5	0.14	12.6	0.13	12.0
No 6	0.17	11.1	0.16	11.1
	B面の膜厚			
	塗布あり		塗布なし	
	C:平均膜厚(μm)	N:平均膜厚(μm)	C:平均膜厚(μm)	N:平均膜厚(μm)
No 1	0.19	10.2	0.17	11.4
No 2	0.04	4.7	0.12	6.7
No 3	0.14	12.6	0.16	13.6
No 4	0.22	13.0	0.22	13.4
No 5	0.35	11.9	0.30	11.7
No 6	0.16	10.7	0.17	9.5

油の塗布方法は、図4に示すように試料の中心から半分部分のA面及びB面に塗布し、残りの半分は、塗布なしの無処理とした。また、防食試験の方法は、JIS H 8502に規定するキャス試験方法に準じて行った。その時の試験条件を表4に示す。

なお、キャス試験機は、スガ試験機(株)製のCAP-90を使用した。

表4 キャス試験方法の試験条件

項目	調整時	試験中
塩化ナトリウムの塩濃度 g/L	5.0 \pm 5	5.0 \pm 5
塩化第二銅濃度 g/L	0.26 \pm 0.02	-
pH	3.0	3.0 ~ 3.2
噴霧量 mL/80 cm ² /h		1.5 \pm 0.5
試験槽内温度		50 \pm 2
圧縮空気圧力 kPa		70 ~ 167

2.2.3 工業用クロムめっき品での試験

クロム品は膜厚の異なる2種類の試料について防食性能の試験を行った。

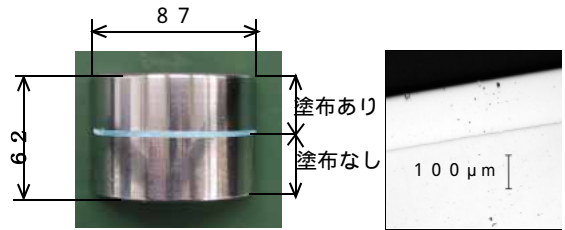


図7 A試料

(1) 試料Aとしてニッケルモリブデン鋼にクロムめっき厚が約150 μm の試料を使った(図7)。

防食性能は、試料の中央より下側に防錆油を塗布した部分と油を塗布をしない部分とで、120時間のキャス試験により比較を行い、試験後は、目視による表面の腐食状態の観察を行った。

(2) 試料Bとして図8のパイプにクロムめっき厚が約30 μm の試料で、防錆油を塗布したものと塗布をしないものを使い、キャス試験で64時間行い、その防食性を比較した。なお、試験後は、目

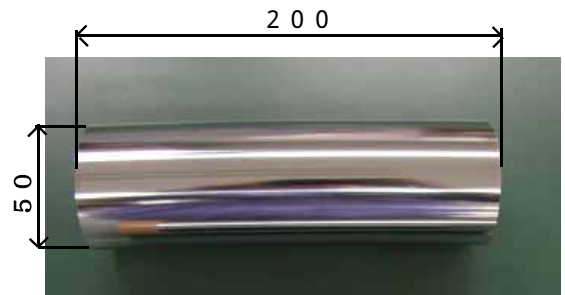


図8 B試料

視による腐食状態の表面の観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 浸透試験

3.1.1 治具による浸透試験結果

浸透試験では、市販防錆油の浸透量が一番多く、反対に防錆油の浸透量は少なかった。結果を図9に示す。この結果は潤滑油・市販防錆油は微細穴に残留しているものの、防錆油は、基剤として沸点の低いキシレンを使用しているため、浸透しても耐食性向上剤の成分だけが残り、液体の部分は蒸発してしまったためと考えられる。しかし、防

錆油は粘度が低いので、市販防錆油と同程度浸透したものと考えられる。

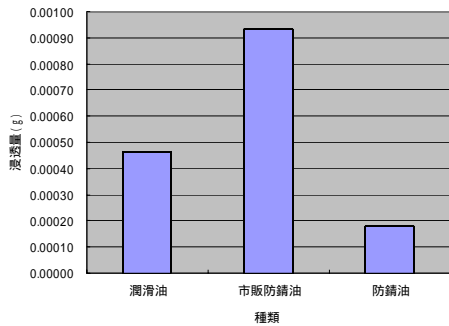


図9 油の種類と浸透量

3.1.2 E P M Aによる分析結果

クロムめっきの表面に防錆油を塗布した部分をE P M Aにより分析したところ、めっき表面のクラックの幅が約0.3 μ mのところ、油の防食剤の成分である炭素が表面から浸透して母材付近まで達しているのが確認ができた(図10)。

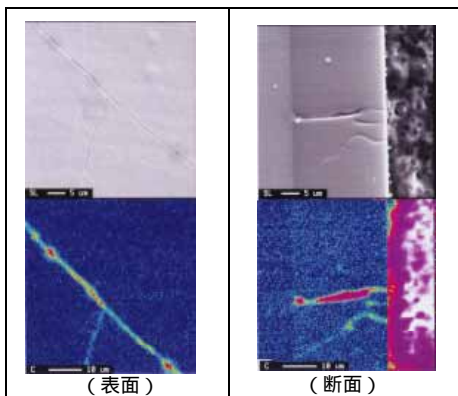


図10 E P M Aによる炭素のマッピング(上段:電子像)

3.2 防食性能試験

3.2.1 鉄板での試験結果

図11に複合サイクル腐食試験の結果を示す。油を塗らない鉄板だけの場合は、試験片の中では一番激しく全面に腐食(均一腐食)が発生した。潤滑油の場合は、試験片の場所による差が鮮明に出た。これは、油を塗布後、斜めに立てかけて置いたので、比較的下部に油が溜まり、油膜層が厚く成り、防食性が良くなったと考えられる。

市販防錆油は、試験片全体の錆の発生量が最も少なく、今回の試験では、防食性能が一番高かった。防錆油は、素材だけの場合と同じように試験片の全体に錆が発生する全面腐食の傾向にあっ

た。ただし、錆の色から予想すると、発生時期は、多少遅いと見られる。この油は、基剤の大部分がキシレンのため、このような試験片に塗布するだけの試験方法では、油膜による防食性を発揮できないと考えられる。

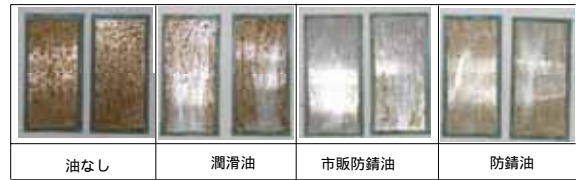


図11 複合サイクル腐食試験の結果

3.2.2 ニッケル-クロムめっき品試験結果

図12に試験時間8時間及び24時間のキャスト試験結果を示す。潤滑油を塗布した試料のうち、試験時間8時間では、試料 No.1、No.2ともA面及びB面の双方から赤錆の発生があったが、塗布した部分は、他の部分に比べて赤錆の発生が少なく、潤滑油でもある程度の防錆効果が認められた。24時間では、A面とB面の赤錆の発生が増え、他の油に比べると赤錆の発生率が高かった。

No.2は、フェロキシル試験結果において、ピンホールの発生は少ない条件の良い試料であったが、赤錆の発生率が高かったのは、油の防錆能力が劣っていると考えられる。

市販防錆油の試料 No.3及び No.4では、2個とも比較的多くのピンホールがあり、他の試料に比べて条件が良くない状態であったが、試験時間8時間では、A面の赤錆の発生率は、他の試料に比べて少なかった。また、B面は、A面より、多少多くの赤錆が発生した。なお、ここまでの時間では、油の防錆能力は高かった。しかし、24時間では、A面は、8時間の時点で発生した錆が進行し、さらに増えた。また、B面では、小さな赤錆の発生箇所が増えた。以上のことから、この防錆油は、8時間程度まではある程度防錆力があるが、時間が長くなると防錆力が低下することが判明した。

防錆油の試料の No.5及び No.6は、8時間の試験では、フェロキシル試験で比較的ピンホールがあると判定されたA面の箇所から赤錆が発生した。錆の色から判断すると試験開始の初期の段階から発生したと考えられる。B面については、ほ

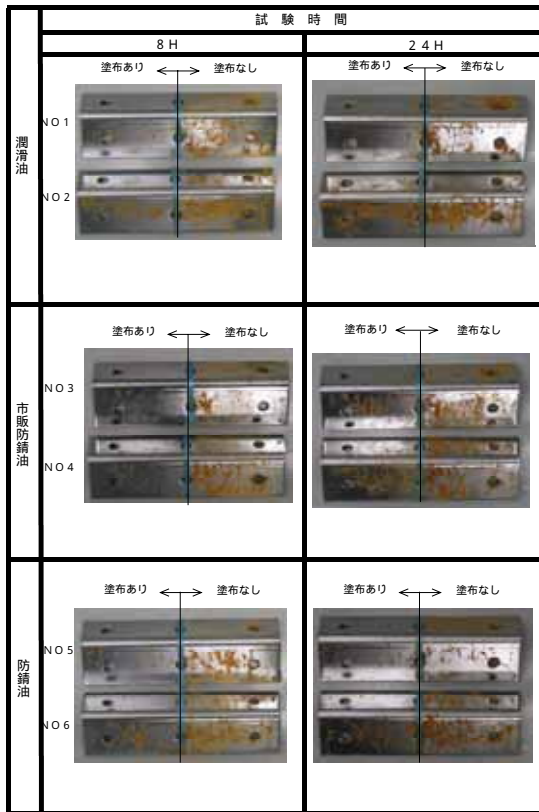


図12 めっきのキャス試験結果

とんど赤錆は発生しなかった。また、24時間では、A面は、前から発生した箇所からの赤錆の量が増加したが、赤錆の発生箇所は増えず、No.6のB面の試料で微小な赤錆の発生が多少増えた。No.5の試料では、B面からの錆の発生はほとんど見られなかった。

ピンホールの径が大きいと比較的、素地に対する防錆効果の能力が低下すると思われる。以上の試験について、レイティングナンバで評価した結果は、表4のとおりである。

表4 レイティングナンバによる判定結果

	試料番号	レイティングナンバ	
		8 H	24 H
潤滑油	NO1	8	7
	NO2	6	5
市販防錆油	NO3	7	6
	NO4	7	6
防錆油	NO5	9	8
	NO6	7	7

3.2.3 工業用クロムめっき品での試験結果

(1) 試料Aの試験結果

図13に120時間での試験結果を示す。防錆油の塗布した部分では、部分的に腐食が発生したものの、塗布しなかった部分は、全体的に腐食生成物が発生した。めっき厚の厚い試料でも、防錆効果があることが確認ができた。

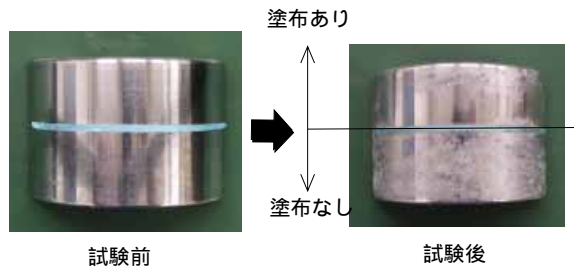


図13 試料Aのキャス試験の結果

(2) 試料Bの試験結果

図14に64時間での試験結果を示す。防錆油を塗布しなかったものは、塗布したものに比べて赤錆が早い時期から発生したと考えられる。また、錆の発生率も高く、防錆油の効果が出ていると考えられる。

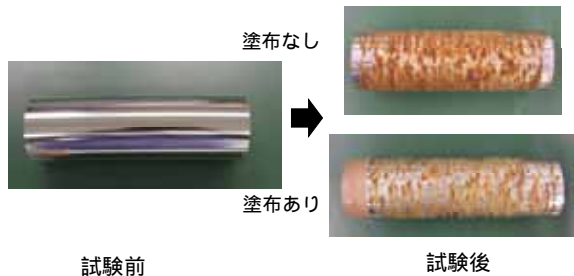


図14 試料Bのキャス試験の結果

4.まとめ

1) めっきのクラック幅0.3μm程度でも油が浸透することが分かった。

2) この防錆油は、鉄素材に直接塗布するタイプではないため、素地を錆から保護する能力は低かった。しかし、クロムめっきなどのクラック・ピンホール等の微細面に対しては、液が浸透して、防錆効果を発揮するのが確認できた。

3) クラック等が大きすぎると、油が素地金属を保護することができなくなり、防錆効果が低下する傾向にあった。

