異種金属接触腐食の機構、事例と対策技術

宮坂松甫 著

株式会社R&D支援センター



はしがき

装置、機器、構造物などでは、各部品あるいは部位に、それぞれに要求される機能(例 えば、強度、硬さ、耐食性、電気・磁気・光学的特性、その他)、生産・製造性、入手性、 コストなどに応じて材料が選ばれるため、複数の異なった種類の材料が組み合わされて使 用されることが多い。ところが、これらの装置、機器、構造物などが、電解質(海水、淡 水、化学薬液、大気環境での水膜、その他)に接して使用される場合、電位が異なる材料 どうしが電解質を介して電池を構成し、電位が低い側の材料が異種金属接触腐食によって 大きな被害を受けることがある。例えば、海水ポンプで、鋳鉄とステンレス鋼が接触した 場合、鋳鉄の腐食が加速される。海水は導電率(電気伝導率または電気伝導度)が高い電 解質であるので、異種金属接触腐食の被害が大きくなりやすい。一方、導電率が低い淡水 中でも、ステンレス鋼製あるいは銅合金製のバルブ、配管などと接触した鋼管の異種金属 接触腐食事例が多数報告されている。また、自動車、航空機では、近年、軽量化の要求か ら、アルミニウム合金や炭素繊維複合材料などの採用が進み、多種類の材料が混用される ケースが増えつつある。自動車、航空機は、むろん常時電解質に没して使用されるわけで はないが、大気中で材料表面に水膜ができると、この水膜を電解質として異種金属間で電 池を構成し、アルミニウム合金のような電位が低い金属の異種金属接触腐食が懸念される。 電子部品でも、多種類の材料が微細な領域で混用されており、湿った大気環境での異種金 属接触腐食事例が報告されている。

異種金属接触腐食は、条件によってはその速度が、通常の(単一材料の)腐食の数十倍 以上にも及ぶことがあり、最も注意を要する腐食形態のひとつといえる。一方で、電位が 高い側の材料は腐食が抑制される。この腐食抑制現象を積極的に利用した防食法はカソー ド防食と呼ばれ、防食方法のひとつとして汎用されている。

本書では、異種金属接触腐食の事例、機構および対策技術を、水溶液腐食の基礎に立ち返って詳しく、わかりやすく解説する。異種金属接触腐食と表裏一体の現象であるカソード防食についても簡単に述べる。異種金属接触腐食は異種金属間の電池形成が原因であるが、材料が同一の場合にも環境側の不均一によって電池が形成し、腐食の加速、抑制の現象が起こる。この現象についても章を設けて解説する。また、複雑な形状である実構造物の異種金属接触腐食とカソード防食の正確な予測には数値解析技術の適用が有効であり、境界要素法解析の手法と適用例について説明する。本書では、著者が行なった実験例をできるだけ多く紹介し、実験装置および方法についても詳しく説明する。今後、読者が異種金属接触腐食の実験を行なう際に参考にしていただきたい。本書が、異種金属接触腐食の機構の理解と防止対策の立案に役立ち、社会と産業の安全・安心に少しでも貢献できれば幸いである。

本書をまとめるにあたって貴重なご助言を賜りました酒井潤一早稲田大学名誉教授、天谷賢治東京工業大学教授、春名 匠関西大学教授、山手利博博士、高崎新一博士、石川雄一博士、篠原 正博士、梶村治彦博士、松川安樹博士、大谷良行博士、八鍬 浩博士、山本涼太郎博士、および本書の出版にあたってお骨折りいただいた株式会社R&D支援センターの平田幸久氏、亀山 翔氏に深甚なる謝意を表します。

2020年11月

宮坂松甫



目 次

第1章	異種金属接触腐食とは(概説)	8
第2章	異種金属接触腐食研究の源流	11
第3章	各環境における問題点と異種金属接触腐食の事例	13
3.1	海水環境	13
3.2	淡水環境	17
3.3	大気環境	23
第4章	水溶液腐食の基礎	29
4.1	腐食反応の式	29
4.2	均一腐食と局部腐食	30
4.3	分極曲線と腐食速度	31
4.4	標準電極電位と自然電位	37
4.5	皮膜の保護性と耐食性	39
4.6	環境因子の影響	41
第5章	異種金属接触腐食の機構と予測	45
5.1	異種金属接触腐食の機構	45
	カソード防食の利用法	48
5.3	異種金属接触腐食の予測の考え方と問題点	50
5.4	不働態金属がより貴な材料と接触した場合の考え方	.55
	4.1 すきま腐食および孔食の機構	55
	4.2 すきま腐食および孔食の発生条件	57
5.	4.3 不働態金属どうしの接触(ケーススタディ)	58
第6章	環境の不均一によって生じるマクロセル腐食	61
6.1	流速差腐食とその事例	61
	流速差腐食の機構	66

複製・再配布等の二次利用はご遠慮ください。

第7章 数値解析技術の適用	73
7.1 数値解析技術の必要性と解析的研究の源流	73
7.2 数値モデル化(支配方程式と境界条件)と境界要素法による解法	74
7.3 解析プログラムの開発と検証	77
7.4 実機ポンプへの適用例	
第8章 異種金属接触腐食の対策技術	85
8.1 適切な材料選択	85
8.1.1 自然電位・分極曲線と異種金属接触腐食	86
8.1.2 異種金属接触腐食へ及ぼす流速の影響	98
8.2 カソード/アノード面積比の縮小	
8.3 液間抵抗の低減または絶縁	
8.3.1 溶液の導電率の影響	
8.3.2 アノード/カソード間の距離の影響	
8.3.3 絶縁対策	
8.4 その他の対策	120
8.5 異種金属接触腐食対策のまとめ	123

異種金属接触腐食の機構、事例と対策技術



第1章 異種金属接触腐食とは(概説)

詳しい説明に行なう前に、まず異種金属接触腐食とは何かを概説する。

異種金属接触腐食は、英語では一般に「galvanic corrosion」と呼ばれる。NACE/ASTM^[1]では、「galvanic corrosion - accelerated corrosion of a metal because of an electrical contact with more noble metal or nonmetallic conductor in a corrosive electrolyte」と定義されている。「腐食性電解質中で、電位が貴な(more noble)金属または非金属導体と、電気的に接触した金属の腐食が加速される現象」と和訳できる。「nonmetallic conductor(非金属の導体)」としては黒鉛、炭素繊維などが該当する。一方、ISO^[2]では、「galvanic corrosion - corrosion due to the action of a corrosion cell」、「bimetallic corrosion - galvanic corrosion, where the electrodes are formed by dissimilar metals」と定義され、異種金属接触腐食として「bimetallic corrosion」という用語もあてられている。異種金属接触腐食は「ガルバニック腐食」とも呼ばれるが、本書では「異種金属接触腐食」で統一する。なお、「電食」という用語をときおり耳にすることもあるが、「異種金属接触腐食」を指す用語としては用いない。

もう少し具体的に異種金属接触腐食を考える。各種材料は電解質中で異なる電位を示し、例えば常温海水中では、図1-1[3]のような測定値が得られている。横軸は電位(基準電極は飽和甘こう電極 = SCE: Saturated Calomel Electrode)で、左側ほど電位が高く、右側ほど電位が低い。腐食の分野では、電位が高いことを「貴: noble」、電位が低いことを「卑: less noble」という。

図1-2のように、電位が異なるふたつの金属が電解質を介して導通されると、電位が卑な金属がアノード、電位が貴な金属がカソードとなる電池回路が構成され、電流が卑な金属から電解質中へ腐食電流として流れ出し、電解質中を通って貴な金属へ流れ込み、金属自体(1-2a)、あるいは導線(図1-2b)を通じて卑な金属へと戻る(アノードとカソードについてと、そこで起こる反応については、第4章で詳しく説明する)。金属中では電流は逆方向へ進む電子(e)の移動が担い、電解質中では電流は溶存イオンの移動が担う。このようにして、卑な金属の腐食が加速され、貴な金属の腐食が抑制される。アノード側の腐食加速現象を「異種金属接触腐食」と呼び、カソード側の腐食抑制現象を利用した防食法を「カソード防食」と呼ぶ。ここに流れる電流が大きい(アノードの単位面積あたりの電流=電流密度が高い)ほど、異種金属接触腐食の速度は高くなる。

例えば、ステンレス鋼部品と鋳鉄部品が電解質を介して接触した場合、鋳鉄のほうがステンレス鋼と比べて電位が卑であるので(図1-1参照)、鋳鉄はアノードとなって「異種金属接触腐食」によって腐食が加速され、カソード側のステンレス鋼は鋳鉄が犠牲となって「カソード防食」される。また、防食対象が鉄鋼製品として、これに犠牲陽極として亜鉛陽極を取り付けた場合、亜鉛陽極側から見れば「異種金属接触腐食」によって(犠牲となって)腐食が加速され、鉄鋼製品側から見れば「カソード防食」される。貴側の金属の腐食が実用上十分に低いレベルにまで抑制される電位を「防食電位」と呼ぶ。このように、異種金属接触腐食とカソード防食は、それぞれ個別の現象としてではなく、表裏一体の現象として理解すべきである。

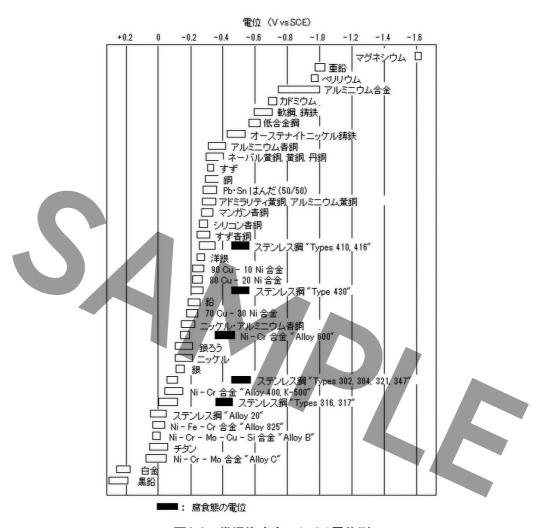
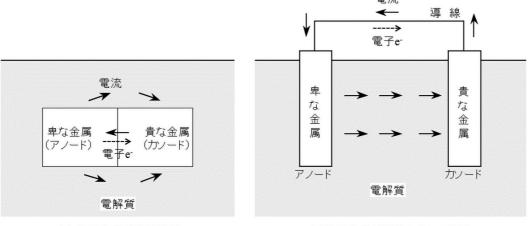


図1-1 常温海水中における電位列

腐食防食協会編: 『腐食・防食ハンドブック』, 丸善, p.174 (2000). (原典: F. L. LaQue: "Marine Corrosion", John Wiley & Sons Inc., p.179 (1975).)

異種金属接触腐食およびカソード防食は、電位が異なる金属が電解質を介して構成する 電池であるので、そこに流れる電流の大きさは、基本的にそれぞれの金属の電気化学的挙動(電 位および分極挙動)と電池回路の抵抗によって決まる。回路の抵抗のうち金属部分の抵抗 は小さいので、通常は電解質の抵抗が異種金属接触腐食の速度を支配する。

第1章 異種金属接触腐食とは(概説)



(a) 異種金属が直接接触

(b)異種金属が導線を介して接触

図1-2 異種金属接触腐食およびカソード防食の概念図

参考文献

- 1) NACE/ASTM G193 12d, Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion (2012).
- 2) ISO 8044, Corrosion of metals and alloys Basic terms and definitions (2017).
- 3) 腐食防食協会編: 『腐食・防食ハンドブック』, 丸善, p.174 (2000). (原典: F. L. LaQue: "Marine Corrosion", John Wiley & Sons Inc., p.179 (1975).)