

異種金属接触腐食の機構と対策

宮坂松甫*

MIYASAKA Lab.,
公益社団法人腐食防食学会腐食センター

Mechanisms of Galvanic Corrosion and Countermeasures

Matsuhom Miyasaka *

MIYASAKA Lab.,
JSCE Corrosion Center

*責任著者 (Corresponding Author) 〒113-0033 文京区本郷 2-13-10 湯浅ビル 5F (5F, Yuasa build. 2-13-10 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan)
Email: matsuhom@gmail.com

Materials for the various parts of products, are selected to match the required function of the part. As such, in many cases products feature a combination of different materials. When such products are used in contact with an electrolyte, the materials with potential on the less noble side may become severely damaged by galvanic corrosion. In this paper, definitions, mechanisms, corrosion examples of galvanic corrosion, and countermeasures (appropriate selection of materials, decrease in cathode/anode area ratio, increase in circuit resistance, insulation, and others) are described. A boundary element analysis system developed for prediction and diagnosis of galvanic corrosion and cathodic protection is also introduced.

Key words : galvanic corrosion, cathodic protection, potential, polarization curve, seawater, freshwater, atmospheric corrosion, microbially influenced corrosion (MIC), boundary element method (BEM)

1. はじめに

装置, 機器, デバイス, 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に応じて材料が選ばれるため, 電位が異なる材料が混用されることが多い。これらが電解質(例えば水溶液のような, イオン伝導性を有する媒体)に接して使用されると, 異種材料が電解質を介して電池を構成し, 電位が卑な(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こうむることがある。

例えば, 海水中で鋳鉄とステンレス鋼が接触した場合, 電位が卑な鋳鉄の腐食が加速される。海水は導電率が高いので異種金属接触腐食の被害が大きくなりやすい¹⁾。いっぽう, 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や配管と接続された鋼管などに異種金属接触腐食の事例が報告されている^{2),3)}。

大気環境も例外ではない。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事例が増えつつある(いわゆるマルチマテリアル化)。大気中でも材料表面に水膜が形成されると, これが電解質となって異種金属間で電池を構成し, 電位が卑な材料の異種金属接触腐食が懸念される^{4),5)}。電子部品では, 微小な領域で電位が異なる多種類の材料が混用されており⁶⁾, 湿った大気環境下での異種金属接触腐食の発生が指摘されている⁷⁾。

異種金属接触腐食は, 条件によってはその速度が, 単一材料の腐食の数十倍にも及ぶことがあり, 最も注意を要する腐食形態の一つと言える。異種金属接触腐食の機構は環境に依らず同一であるが, 本稿では, 筆者が経験

した海水環境での腐食事例と実験例を主に紹介しながら, 異種金属接触腐食の機構および対策技術について述べる。

2. 異種金属接触腐食とは(概説)

詳細な説明に移る前に, まず異種金属接触腐食について概説する。異種金属接触腐食は, 英語では「galvanic corrosion」と呼ぶ。NACE/ASTM⁸⁾では「galvanic corrosion—accelerated corrosion of metal because of an electrical contact with more noble metal or nonmetallic conduction 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(電位が高い側の)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(筆者訳)。「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。いっぽう, ISO⁹⁾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」とされ, 異種金属接触腐食に「bimetallic corrosion」という用語もあてられている。なお, 「電食」という言葉を時折耳にするが, 異種金属接触腐食を指す用語としては用いない。異種金属接触腐食は「ガルバニック腐食」とも呼ばれるが, 本稿では「異種金属接触腐食」で統一する。

各種材料は電解質中で異なる電位を示す。LaQueは海水中で測定した各種材料の自然浸漬電位を公表しており¹⁰⁾, このデータは広く引用されている(例えば, 参考文献11)。ここでは, 筆者が海水中で測定したポンプ用材料の自然浸漬電位をTable 1¹²⁾に示す(測定方法は5.1節を参照)。

Fig. 1に示すように, 電位が異なる二つの金属が電解

質中で接すると、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、マクロな電流(ガルバニック電流と呼ぶ)がアノードから電解質中へ流れ出し、電解質中を通してカソードへ流れ込み、金属自体(Fig. 1(a))または導線(Fig. 1(b))を通してアノードへと戻る。電流は、金属中では逆方向へ進む電子(e⁻)の移動が、電解質中では溶存イオンの移動がそれぞれ担う。このガルバニック電流によって、アノード側では腐

食が加速され、カソード側では腐食が抑制される。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。これら腐食の加速および抑制の機構については、第4章で詳しく説明する。

3. 異種金属接触腐食の事例

海水環境における異種金属接触腐食の事例を紹介する。Fig. 2¹⁾に示す口径1,000 mmの縦軸海水ポンプで、Type 304 ステンレス鋼(JIS SCS13)製ガイドケーシングと接触する鋳鉄(2%Ni-JIS FC200 相当品)製のコラムパイプおよび軸受ケーシングに激しい異種金属接触腐食が見られた。運転期間は21箇月である。コラムパイプはタールエポキシ塗装が施されていたが(注：現在は環境保護の観点からタール入りの塗料は採用されない)、Fig. 3¹⁾に示すように、コラムパイプの塗装欠陥部(A部)に深さ約20 mmに及ぶ浸食が見られた。コラムパイプのフランジ面(B部)にも同様に深い腐食が見られた。また、軸受ケーシングもフランジ部分が同様の被害を受け、侵食深さは約25 mmにも及んだ(Fig. 4¹⁾)。いずれの腐食部にも鋳鉄の腐食の特徴である黒鉛化腐食が見られたが、黒鉛化層は脆弱であるため容易に切除することができ、そこには深い侵食が観察できる(Fig. 4では一部

Table 1 Potential of materials in seawater (flow velocity: 0.5 m/s, temperature: 25°C, measured after 18 h immersion)¹²⁾.

Materials	Potential V vs.SCE
Type 304 stainless steel JIS SUS304	- 0.10
Type 304 stainless steel casting JIS SCS13	- 0.14
Bronz casting JIS CAC406	- 0.28
Austenitic nickel cast iron ASTM A436 type 2	- 0.43
Mild sttel JIS SS400	- 0.65
Cast iron JIS FC200	- 0.67

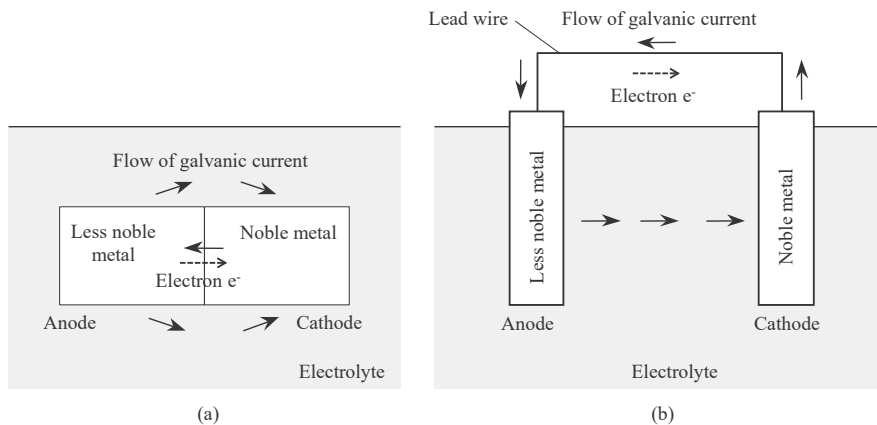


Fig. 1 Schematic description of galvanic corrosion and cathodic protection, (a) direct contact, (b) contact via lead wire.

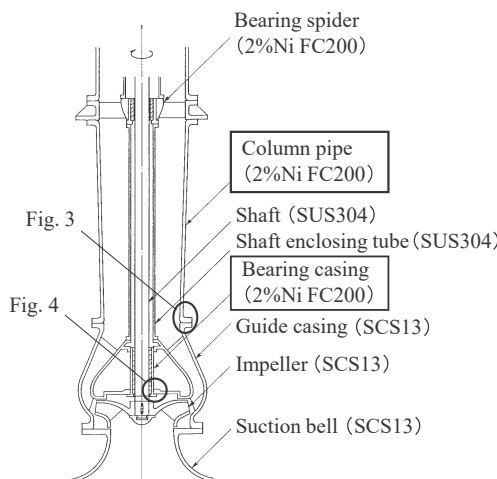


Fig. 2 Cross section of vertical seawater pump¹⁾.

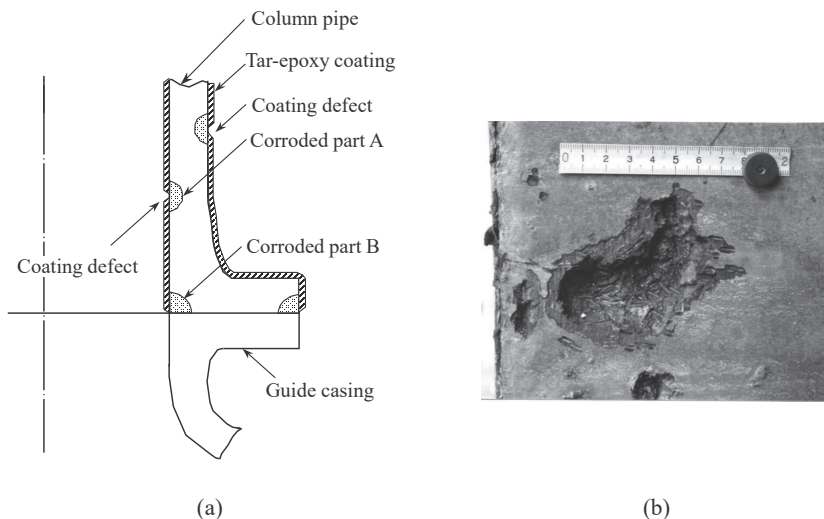


Fig. 3 Galvanic corrosion of column pipe under coating defect (graphitized zone was removed)¹⁾. (a) cross section of column pipe and guide casing. (b) corroded part of column pipe.

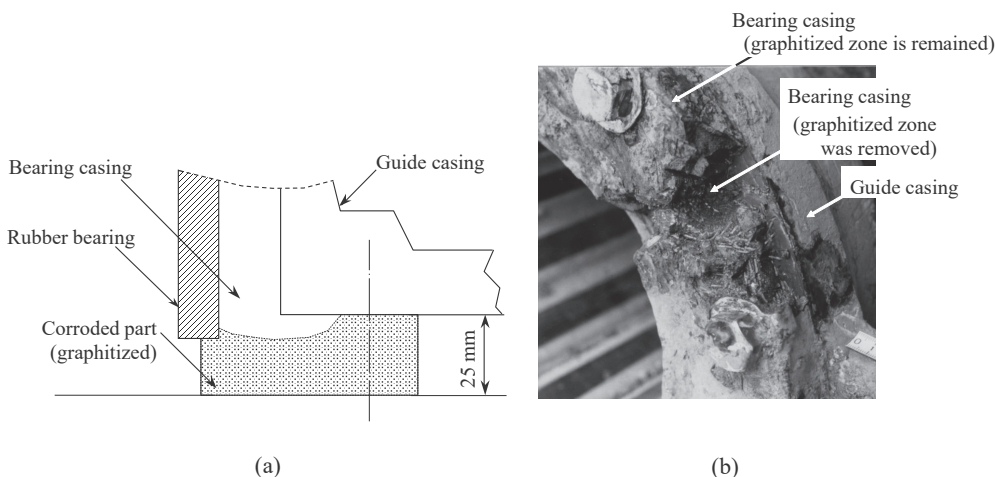


Fig. 4 Galvanic corrosion of bearing casing¹⁾. (a) cross section of bearing casing and guide casing. (b) corroded part of bearing casing.

黒鉛化層が残っている様子も見ることができる)。

Table 1 に示したように、鋳鉄はステンレス鋼よりも自然浸漬電位が卑であるため、鋳鉄がアノード、ステンレス鋼がカソードとなる異種金属接触対が構成される。異種金属接触腐食の被害がこれほど大きくなったのは、コラムパイプでは、大面積の無塗装ステンレス鋼部品(カソード)に対して、鋳鉄部品の塗装欠陥部および塗装されていないフランジ面が小面積のアノードとなったためである。軸受ケーシングにおいても同様に、ここでは塗装はされていないものの、小面積の鋳鉄部品(アノード)が大面積のステンレス鋼部品(カソード)と接したことが深い腐食を招いた要因である。カソード/アノード面積比の影響については、5.2 節で改めて述べる。

この事故後、対策として、コラムパイプとガイドケーシングの間には絶縁措置が採られ、軸受ケーシングは鋳鉄製からステンレス鋼製に交換された。

なお、このポンプのステンレス鋼部品の鋳鉄部品と接するすきま面には、すきま腐食の発生が見られなかった。鋳鉄部品が大きな異種金属接触腐食の被害を受けた反面、ステンレス鋼部材はカソード防食されたことを示

している。

4. 異種金属接触腐食の機構

第 2 章で概説した異種金属接触腐食のしくみを、ここでより詳しく説明する。Fig. 1(b)で示した異種金属接触腐食の概念図を、溶存酸素を含む中性水溶液中の鉄(Fe)/銅(Cu)接触対に置き換えた図が Fig. 5 である。但しこの図は、電解質の抵抗がある程度高いことによって Cu は完全には防食されず、マクロ的にカソードである Cu 表面でも、ミクロ的なアノード反応(Cu の溶解反応)が残っている条件を想定している。

Fe の自然浸漬電位は Cu のそれよりも卑であるため、電解質を介して Fe がアノード、Cu がカソードとなる電池が構成される。ガルバニック電流 I_G は Fe から電解質中へ流れ出し、電解質を通して Cu へ流れ込んだ後導線を通じて Fe へと戻る。Fe 表面全体のアノード電流(腐食電流)は、Fe 自身の表面の溶存酸素還元反応に伴う電流 I_0 (Fe の自己腐食分に相当する)に加え、ガルバニック電流 I_G も受け持つことになるので、Fe 単独の場合よ

りも腐食が増加することになる(導通後のFeの腐食量は $I_S + I_G$ に相当する)。この腐食加速現象が異種金属接触腐食である。Feの腐食速度は、この電流 $[I_S + I_G]$ をFeの表面積で除した値(電流密度)に相当する。いっぽう、Cu表面での酸素還元に伴うカソード電流のうち I_G 分は、導線を通じてFeの側に流れてしまいCuの腐食に寄与しない。

この図を見てわかるように、マクロ的にアノードであるFeの表面でも酸素の還元反応(カソード反応)が行われ、マクロ的にカソードであるCuの表面でも、電解質の抵抗がある程度高くCuが完全に防食されない場合にはCuの溶解反応(アノード反応)が行われることに留意しなければならない。このように、どちらの電極表面でもミクロ的にはアノード反応とカソード反応が混在することも多いが、トータルとしては両電極間にガルバニック電流 I_G が流れ異種金属接触腐食が引き起こされる。

次に、ガルバニック電流 I_G の大きさがどうやって決まるのかを見ながら、アノード側での腐食の加速およびカソード側での腐食の抑制の機構を、分極図を用いて詳しく説明する。電位が異なる二つの金属(卑な金属Lおよび貴な金属N)が電解質中で接した場合についてFig. 6¹³⁾で考える。Fig. 6の金属LおよびNは、それぞれFig. 5のFeおよびCuに相当するので、両図を見比べながら

以下を読んでいただきたい。

最初に断っておくが、Fig. 6に書き入れた「分極曲線」は、金属LおよびNの分極曲線(電流密度 i と電位 E の関係)を、それぞれ表面積 S_L および S_N を持つ金属LおよびN電極面上の、総電流 I と電位 E の関数に換算したものである(総電流 $I = \text{電流密度 } i \times \text{表面積 } S$)。このように横軸に「総電流」を置くのは、異種金属接触対では、両電極に流れるガルバニック電流の絶対値はどんな場合でも等しくなければならないことが理由である。また、両電極間の電解質内の電位差 $\Delta E (= I_G \times R_S)$ (R_S : 溶液抵抗)を考慮するためにも横軸は電流 I であることが好都合である。この電位 E と電流 I の関係を、「分極曲線」(電位 E と電流密度 i の関係)と区別して、ここでは「分極曲線*」とする。それぞれの電極面上では電位および電流密度は均一とする。

金属LおよびNそれぞれの、内部アノード分極曲線*を A_L および A_N 、内部カソード分極曲線*を C_L とおよび C_N とする。金属LおよびNが同一環境に置かれていればカソード反応の種類は同じであるが(溶存酸素を含む中性水溶液中では、カソード反応は酸素の還元反応)、材料によってその表面での反応の速度が同じとは限らないことから C_L と C_N は別々の曲線として描いた。ちなみに、 C_L と C_N は入れ替わってもかまわない。なおFig. 6

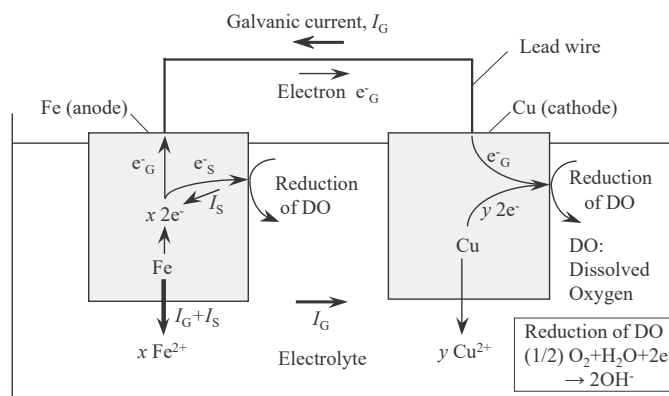


Fig. 5 Schematic drawing of anodic and cathodic reactions on Fe/Cu galvanic couple in neutral aqueous solution with dissolved oxygen (DO), where Cu is not fully cathodic protected.

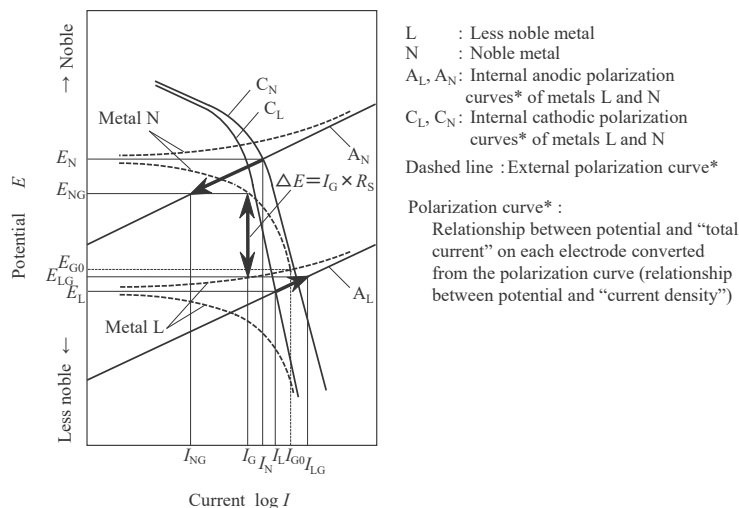


Fig. 6 Polarization diagram showing the mechanism of galvanic corrosion¹³⁾.

ではカソード分極曲線*を、拡限界電流密度が明確にあらわれない形で描いている。 A_L および C_L , A_N および C_N はいずれも内部分極曲線*であるので直接測定することができない。我々が実測できるのは Fig. 6 に破線で示す外部分極曲線*である。

金属 L および N が接触せずに単独で存在する場合、それぞれ混成電位(腐食電位とも呼ぶ)は E_L および E_N , 腐食電流は I_L および I_N である(金属 L および N それぞれの、内部アノード分極曲線*と内部カソード分極曲線*の交点の値)。この混成電位を各金属で実測したものが Table 1 で示す自然浸漬電位に相当する。

金属 L と金属 N が電気的に導通すると、溶液抵抗 R_S を無視できる場合には両金属は等電位 E_{G0} (金属 L と金属 N の外部分極曲線*の交点の電位)となり、両金属間にガルバニック電流 I_{G0} (金属 L と金属 N の外部分極曲線*の交点の電流)が流れる。溶液抵抗 R_S が大きくなって無視できない場合は両金属間に電位差 $\Delta E (= I_G \times R_S)$ が生じ、金属 L および N はそれぞれ異なった電位 E_{LG} および E_{NG} を示す ($\Delta E = E_{NG} - E_{LG}$)。導通後の金属 L および N の腐食電流は、導通後のそれぞれの金属の電位 (E_{LG} および E_{NG}) における内部アノード分極曲線*の電流値 I_{LG} および I_{NG} となる。つまり、異種金属の接触によって金属 L の腐食は $I_{LG} - I_L$ 分だけ増大し、金属 N の腐食は $I_{NG} - I_N$ 分だけ減少する。それぞれの金属について外部分極曲線が得られれば、Fig. 6 のような考え方で I_G を予測することができる。但し、実際の複雑な系では溶液抵抗 R_S を正確に見積もることが難しいので、定量的な予測を行うには数値解析の助けを借りざるを得ない。

この系をカソード防食としてとらえる場合には、金属 L が犠牲陽極、金属 N が防食対象となる。金属 N の接触後の電位 E_{NG} が特定の電位 E_p (防食電位) よりも卑になれば金属 N の防食が達成できる。防食電位としては、各種材料について実用的に防食が達成される電位(実験値あるいは経験値)が採用されている。

5. 異種金属接触腐食の対策技術

異種金属接触腐食の対策技術を考えるにあたって、もう一度異種金属接触腐食のしくみを整理する。異種金属接触腐食の速度は、異種金属接触対を構成する金属の自然浸漬電位・分極特性、配置・面積(比)、およびアノード/カソード間の回路抵抗に支配される。自然浸漬電位および分極特性は、それぞれの金属自身が持つ特性と、金属と環境条件の組み合わせによって決まる。アノード/カソード間の抵抗は、溶液抵抗と金属の抵抗を含むが、金属側の抵抗が問題になるのは、金属部品がラインパイプのように長大であったり、細い線のような場合、まためっきのように薄膜を扱う場合などに限られ、通常は溶液抵抗のみを考慮する。溶液抵抗は、電解質の導電率、アノード/カソード間の距離や電解質を囲む場の形状によって決まる。異種金属接触腐食の抑制は、ガルバニック電流をいかに低く抑えるかにかかっている。

以上を念頭に置きながら、異種金属接触腐食の対策技術について、主に、①アノードとカソードの材料選択、②カソード/アノード面積比、および③回路抵抗の三つの視点から、実験例を紹介しながら解説する。

5.1 適切な材料選択

異種金属接触腐食を防止するには、LaQue のデータ^{10,11)} や Table 1 などを参考にして、自然浸漬電位の差が小さい材料の組み合わせを選ぶことが望ましい。軟鋼、普通鉄、低合金鋼などの低合金の鉄系材料どうし、あるいは、各種青銅・黄銅などの銅合金どうしであれば、厳密に言えば互いに異種金属ではあるものの異種金属接触腐食の心配は少ない。但し、オーステナイトニッケル鉄は、名称は鉄であるが、上記の低合金の鉄系材料とは区別し、互いを異種金属として扱う必要がある。

異種金属接触腐食を考える時、上述のように、まず異種金属間の自然浸漬電位の差を見ることは重要であるが、異種金属接触腐食速度と異種金属間の電位差は必ずしも比例せず、時には、その関係が逆転することすらあるので注意しなければならない。それは、Fig. 6 に示したように、異種金属間に流れるガルバニック電流の量は、異種金属間の電位差ではなく異種金属双方の分極特性(分極曲線の形)に支配され、分極特性は環境条件、とりわけ流速に依存して多様であるからである。以下に具体例をあげて説明する。

鉄 (JIS FC200) / 青銅 (JIS CAC406) または鉄 (JIS FC200) / ステンレス鋼 (JIS SUS316) の組み合わせにおいて、海水中における鉄の異種金属接触腐食に及ぼす各材料の電位および分極特性の影響を検討した¹⁴⁾。いずれの実験でも実験室内に汲み置きされた自然海水を使用している。

各材料の分極曲線の測定は、流速ゼロではビーカ内の海水中で、流動条件では Fig. 7¹²⁾ に示す試験セルの、矩形断面を持つ流路(電極面間隔 x mm × 幅 30 mm)に海水を流すことによって行った。電極面間隔 x は流速ゼロおよび 0.5 m/s では 40 mm、流速 5 および 15 m/s では 4 mm とした。試験片表面は $\phi 20$ mm、温度は 25°C、溶存酸素は飽和とした。分極曲線の測定は、試験片を海水に浸漬してから電位が安定する 18 h 後に開始した。アノード分極曲線は自然浸漬電位からアノード側へ、カソード分極曲線は自然浸漬電位からカソード側へ、それぞれ 1.8 V/h の速度で電位を走査させることによって測定した。Table 1 で示した自然浸漬電位の測定も同様に Fig. 7 の装置を用いている。

異種金属接触腐食試験は、流速ゼロ、0.5 および 5 m/s の条件で、Fig. 7 の分極測定における試験片/対極の配置をそのままアノード/カソード試験片に置き換えて実施した。試験期間は 336 h、その他の条件は同一である。この実験中電位測定も行っているが、海水の導電率が高く異種金属間の距離も近いので、アノードとカソードの電位は ± 1 mV の範囲内で一致した。つまり、この実験系では溶液抵抗は無視し得る。

Fig. 8¹⁴⁾ に、FC200 の異種金属接触腐食および単独腐食による減量と流速の関係を示す。単独での腐食減量は流速の上昇に従って増加している。FC200 を CAC406 または SUS316 と導通させた場合の腐食減量は、いずれの条件でも単独の場合よりは多いものの、その程度はカソード材料および流速によって大きく異なっている。異種金属と接した FC200 の腐食減量は、流速ゼロおよび 0.5 m/s においてはカソード材料に依らずほとんど同じであるが、流速 5 m/s になると、CAC406 をカソードと

した場合は、SUS316をカソードとした場合と比べて2倍以上大きくなっている。つまり、FC200/CAC406の自然浸漬電位の差がFC200/SUS316のそれよりも小さい (Table 1参照) にもかかわらず、FC200の異種金属接触腐食はCAC406と接する場合のほうが大きくなってい

る。自然浸漬電位の差と異種金属接触腐食速度が比例しないことと、場合によってはその関係が逆転することを示す好例である。

この理由は、カソード材料の分極特性の違いによって説明できる。Fig. 9¹⁴⁾はFC200およびCAC406、Fig. 10¹⁴⁾

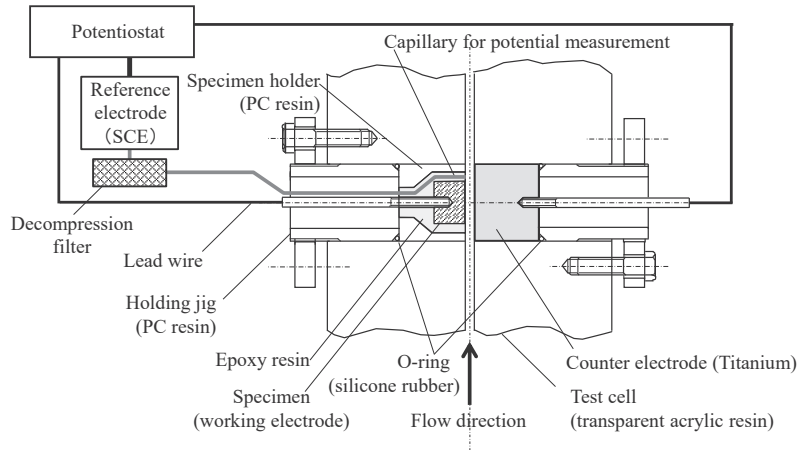


Fig. 7 Configuration of polarization measurement system in flowing liquid¹²⁾.

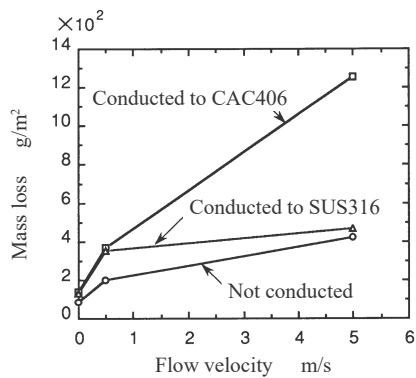


Fig. 8 Effect of flow velocity on galvanic corrosion rate of cast iron in seawater with saturated DO at 25°C¹⁴⁾.

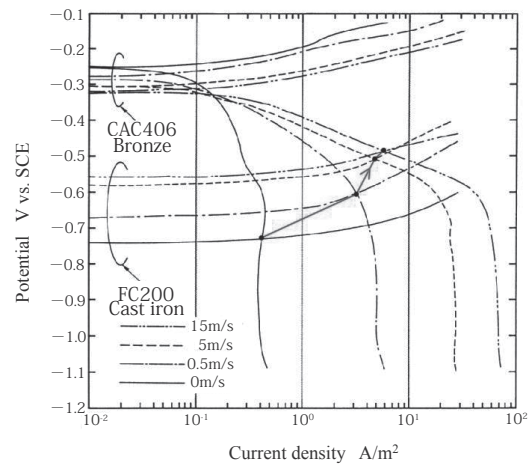


Fig. 9 Effect of flow velocity on polarization curve of cast iron and bronze casting in seawater with saturated DO at 25°C, measured after 18 h immersion¹⁴⁾.

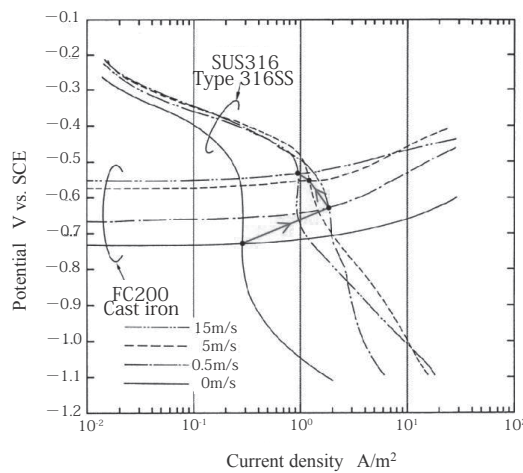


Fig. 10 Effect of flow velocity on polarization curve of cast iron and stainless steel in seawater with saturated DO at 25°C, measured after 18 h immersion¹⁴⁾.

はFC200およびSUS316の分極曲線の流速依存性をそれぞれ示している。FC200/CAC406対およびFC200/SUS316対のアノード/カソード分極曲線の交点の電流密度(異種金属接触による腐食速度の増分に相当)を比較すると、流速ゼロおよび0.5 m/sではそれ程大きな差異は無いものの、流速がそれよりも増加すると、FC200/CAC406対では交点の電流密度が単調に増加するのに対し、FC200/SUS316対では飽和もしくは減少している。FC200/CAC406対の自然浸漬電位の差がFC200/SUS316対のそれよりも小さいにもかかわらず、FC200/CAC406対のFC200の異種金属接触腐食速度が上回る理由である。ある流速以上でカソード電流密度に飽和傾向が見られるという、ステンレス鋼のカソード分極曲線(流速依存性)の特異性がこの現象の原因となっている。LaQueはステンレス鋼およびチタンをカソードとする鋼の異種金属接触腐食の流速依存性に調べ、両者ともFig. 8の鑄鉄/ステンレス鋼対の挙動と同様であることを示している¹⁵⁾。不動態金属のカソード分極特性の類似性が示唆される。

5.2 カソード/アノード面積比の縮小

異種材料の混用が避けられない場合に異種金属接触腐食を軽減するための最も重要な留意点は、カソード/アノード面積比を小さくすることである。カソード/アノード面積比が大きいと、大面積のカソード上で発生する大きなカソード電流を小面積のアノード上で(アノード電流として)受け持つことになり、アノード電流密度(腐食速度に相当)が大きくなるからである。

Fig. 11¹²⁾は、鑄鉄(2%Ni-FC200相当)/ステンレス鋼(JIS SUS304)対のカソード/アノード面積比を変化させて異種金属接触腐食実験を行なった結果である。実験は現場(プラントの取水口)の自然海水中で98日間行なったもので、流速はおよそ0.5 m/sである。両材料の円板($\phi 100$ mm)を重ね合わせて固定し、ステンレス鋼は無塗装とし、アノードとなる鑄鉄は表面の一部を残してタールエポキシ塗装を施し、無塗装部分の面積を変えることによってカソード/アノード面積比を2~144に変化させた。この実験は塩素処理を施した海水中でも行っているが、後者の結果については5.4節で言及する。

鑄鉄の腐食深さはカソード/アノード面積比の増加と共に増しており、自然海水中では最大5.2 mm(腐食速度19 mm/yに相当)に達した。この腐食速度は海水ポンプ

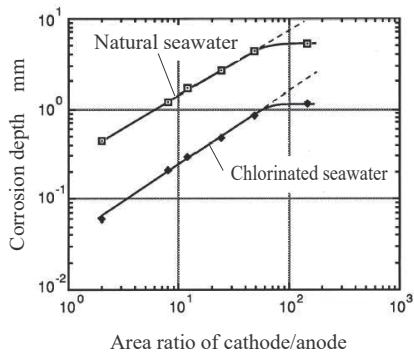


Fig. 11 Effect of cathode/anode area ratio on galvanic corrosion of cast iron in seawater (cathode: type 304 stainless steel, test duration of 2,352 h)¹²⁾.

の異種金属接触腐食事例(第3章)に見られた腐食速度に近いものであり、カソード/アノード面積比の増大によって著しい異種金属接触腐食の被害を受けることを改めて示している。逆にカソード/アノード面積比が小さくなれば、異種金属接触腐食は低くなり、徐々にアノード単独の腐食速度に近づいていく。

Fig. 3の腐食事例におけるアノード(鑄鉄)への塗装は「腐食しやすい箇所を塗装で守る」との発想で行なわれたものであろう。しかし、塗装が無欠陥を維持できれば良いが、欠陥を完全に無くすることは難しい経時的な塗膜の劣化も避けられない。また、フランジ面は無塗装であった。これらの箇所が小面積のアノードとなって異種金属接触腐食の被害が大きくなる。鑄鉄部品(アノード側)ではなく、むしろステンレス鋼部品(カソード側)を、あるいはアノード・カソードの両面を塗装すれば、異種金属接触腐食の被害を抑制することができる。

5.3 回路抵抗の増大および絶縁

異種金属接触対の回路抵抗は、前述のように、一般に異種金属接触対に接する電解質の抵抗に支配される。Fig. 6で説明したように、アノード/カソード間の溶液抵抗が大きくなるほどアノードの電位はそれ自身の自然浸漬電位に近づき、異種金属接触腐食速度が小さくなる。溶液抵抗は、電解質の導電率が小さいほど、またアノード/カソード間の距離が離れるほど大きくなる。

大気と接する金属面上の水膜は厚さが薄いため、金属面に対して水平方向の溶液抵抗は、異種金属接触対が電解質に深く没する場合と比べて大きくなる(電解質の導電率が同じであれば)。つまり、大気環境では、異種金属が互いに及ぼす電気化学的な影響範囲が狭くなる 경우가多く、その場合には、カソード/アノードの、電気化学的な影響を及ぼし合う実効面積比は、見かけの面積比とは変わってくる。

回路抵抗を上げる究極の方法は異種金属間を絶縁することであり、例えば配管類の絶縁などに広く採用されている^{3), 16), 17)}。絶縁対策を行なう場合、対象物の周囲にあるサポート、架台、鉄筋など導電性の構造物に誤って接することにより、異種金属が互いに導通する場合があるので、それらを避けるよう十分注意を払わなければならない。

5.4 その他の対策

異種金属接触腐食はカソード防食や環境制御によっても抑制することができる。カソード防食において、異種金属対のアノードの電位をカソード側の作用に打ち勝って十分卑な電位まで下げられるよう、犠牲陽極または外部電源方式における陽極の種類・配置などの条件を適切に選べば異種金属接触腐食を防止することができる。異種金属接触腐食におけるカソード反応は中性水溶液中では溶存酸素の還元反応であるので、脱気処理をすれば異種金属接触腐食速度を(腐食そのものを)抑制できる。大気環境では、乾燥を維持して材料表面への水膜の形成を防げば腐食自体が起きない。塗装や電子デバイスの樹脂封止のように、異種金属接触対を環境(電解質)から遮断する方法もあるが、塗膜や樹脂の劣化・含水、欠陥形成などに注意する必要がある。含水が進んだ塗膜や樹脂は

電解質としての振る舞いをするし、アノード側の塗装欠陥は第3章で示したように大きな腐食被害を招くことになる。

海水や河川水・湖水のような自然水中では、微生物の影響も無視できない。著者らが、鋳鉄/ステンレス鋼対の異種金属接触腐食実験を塩素処理海水中でも行ったところ、Fig. 11¹²⁾のような結果が得られた。異種金属接触腐食速度は、塩素処理海水中では自然海水と比べて約一桁低くなっている。塩素処理の影響については、Ferrara¹⁸⁾、Larché¹⁹⁾も海水中での実験で類似の結果を得ている。FerraraらはTi-6Al-4V合金と接する70/30 キュプロニッケルの異種金属接触腐食が、また、Larchéらは、二相ステンレス鋼(UNS S32750)と接する炭素鋼あるいは90/10 キュプロニッケルの異種金属接触腐食速度が塩素処理によって抑制されることを確かめている。これは、自然海水中の微生物の影響によるカソード電流密度の上昇^{19),20)}が、塩素処理(微生物の不活化)によって抑制されるためと考えられる。塩素処理は主に生物の付着による配管などの閉塞を防ぐために行われるが、このように、ステンレス鋼、チタンなどがカソードとなる系の異種金属接触腐食を抑える効果も期待できる。但し塩素自体が強い酸化剤であるので過度な注入は控えるべきであり、Gundersonは残留塩素濃度0.1 ppmで殺菌の効果は十分であるとしている²¹⁾。

6. 数値解析による予測

前章までに述べてきたように、異種金属接触腐食の機構を理解して事前に対策を施すことによって、その被害を防止あるいは軽減することができる。ところが、実際の機器や構造物のように材料の構成や形状が複雑な場合、実験的アプローチや経験だけでは異種金属接触腐食の速度を定量的に予測することは困難である。異種金属接触腐食と同様にマクロセルを構成するカソード防食、酸素濃淡電池腐食、流速差腐食²²⁾などの予測についても同じことが言える。

従来、異種金属接触腐食の予測は経験則に頼ることが多かったが、1980年代から、差分法、有限要素法、境界要素法など、数値解析を用いた試みが盛んに行われるようになった²³⁾。筆者らは、腐食問題では材料表面における物理量(電位および電流密度)が重要であるので、内部

の要素分割を必要としない境界要素法による数値解析技術の開発を進めてきた²³⁾。そして、これまでに、複雑な3次元領域を扱う解析プログラムを開発し、異種金属接触腐食^{24),25)}、カソード防食²⁶⁾⁻²⁸⁾および流速差腐食^{29),30)}の予測などに活用している。

境界要素解析の手法^{23),24)}を簡単に説明し解析事例を紹介する。Fig. 12に境界要素解析のための基礎方程式および境界条件を示す。異種金属接触腐食などのマクロセル腐食およびカソード防食のいずれも、アノードおよびカソードが電解質を介して構成する電池と考えることができる。電解質内の電位 ϕ はラプラス方程式 $\nabla^2\phi=0$ に支配される。アノードおよびカソード表面における境界条件は各材料の分極曲線($\phi=-f(i)$)を表す非線形の関数であり実験により求められる。 i 、 ϕ および電解質の導電率 κ の関係式は $[i\equiv\kappa\partial\phi/\partial n]$ である。ここで、 $\partial/\partial n$ は外向き(溶液から外部へ向かう方向)法線方向の微分である。ここで、解析で取り扱う電位 ϕ と我々が実際に測定する電極電位 E は、 $\phi=-E$ の関係がある。

境界を要素に分割し、境界条件のもとでラプラス方程式を解けば、各要素の電位および電流密度を求めることができる。電位からは、腐食の加速・抑制の状態が判断でき、アノード電流密度からは、異種金属接触腐食の速度、または犠牲陽極の消耗速度が計算できる。但し、計算されるアノード電流密度は異種金属接触による腐食加速分に相当し、全体の腐食量はこれに自己腐食分を加算したものになる。ここまでの説明では、簡単のために金属は2種類としているが、金属は何種類でもよく、また同じ金属でも要素ごとに分極曲線を変えることもできる。

ここで、Type 316 ステンレス鋼(JIS SCS14)製縦軸海水ポンプ(型式はFig. 2と同一、口径700 mm)にZn犠牲陽極によるカソード防食を施した系の解析事例を紹介する²⁶⁾⁻²⁸⁾。ここでの解析事例はカソード防食であるが、むしろ異種金属接触腐食への適用方法もこれと全く変わらない。解析では、ポンプおよびZn犠牲陽極の表面を要素分割し、各要素に、それぞれの材料と流速に応じた分極曲線(Fig. 13²⁸⁾)を境界条件として与えた。ポンプ外面の没水面には流速ゼロの分極曲線を与えている。海水の導電率は4.6 S/m(20°C)とした。Fig. 14²⁷⁾はポンプ内表面の電位分布および電流密度分布解析結果である。電位分布からポンプ全域がSUS316のすきま腐食発生臨界電位(-0.32 V vs. SCE)³¹⁾よりも卑になることを確認し、

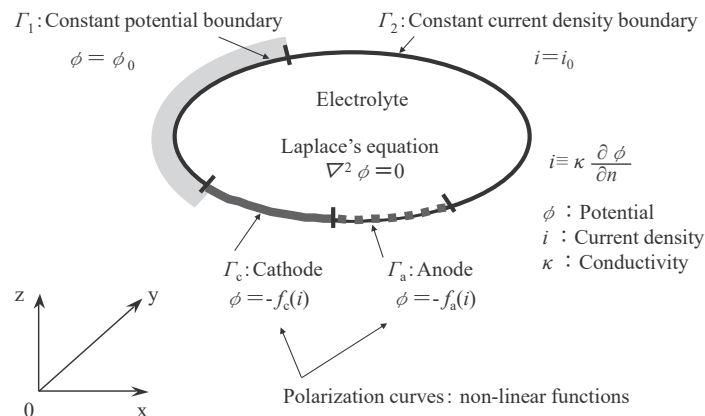


Fig. 12 Basic equation and boundary conditions for boundary element analysis

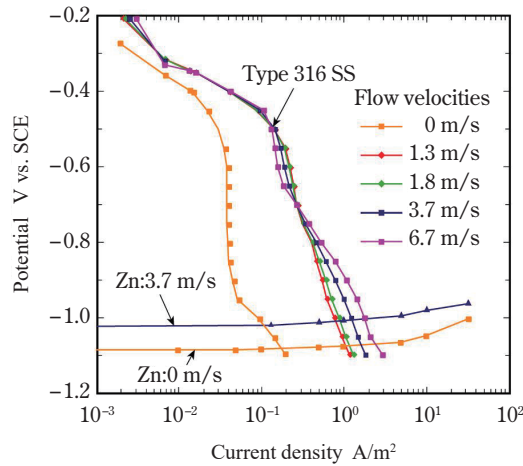


Fig. 13 Polarization curves applied for boundary element analysis²⁷⁾.

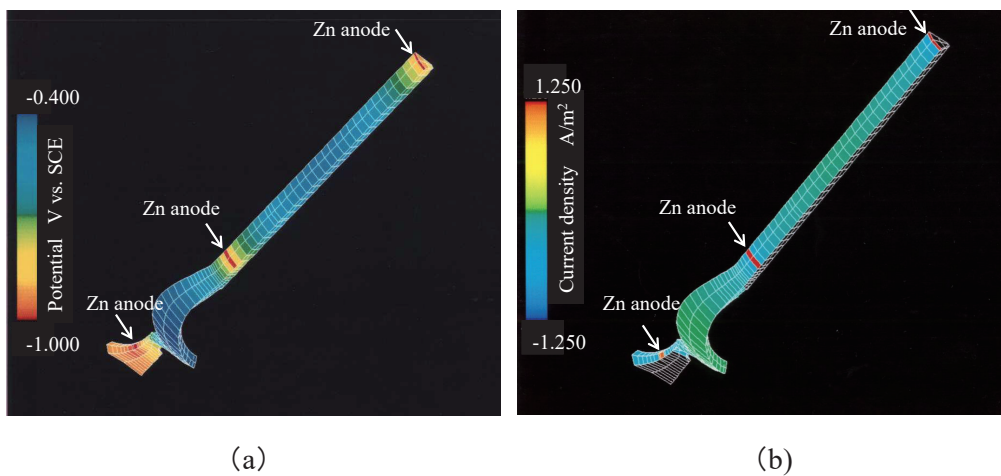


Fig. 14 Analyzed potential and current density distribution inside seawater pump with cathodic protection²⁶⁾. (a) potential distribution, (b) current density distribution

防食が達成できることを予測した。また、Zn 犠牲陽極表面の電流密度から Zn 犠牲陽極の消耗速度が計算できる。

ここでは、電解質(海水)の性状を一様として解析を行っているが、大気環境のように電解質(水膜)の厚さが極めて薄い場合には、電解質中の溶存物質は物理的攪拌による均質化が困難であり、それらの移動は泳動と拡散に限られるため、腐食反応が進むにつれて溶存物質の濃度の偏りが生じて新たな配慮が必要となる。また金属表面の分極挙動の把握にも困難さがある。これらの課題を克服するため、数値シミュレーションを援用した新たな取り組みがなされている^{32),33)}。

7. あとがき

異種金属接触腐食の事例、機構および対策について、海水環境を中心に述べた。異種金属接触腐食は導電率の高い海水中だけでなく淡水や大気中でも、あらゆる場面で経験される現象である。いずれの場合も同様に、異種金属接触腐食は、構成する材料の電気化学的特性(自然浸漬電位および分極特性)とアノード/カソード間の抵抗によって支配されるので、その機構の理解と対策の検討のため本報が役立てば幸いである。より詳しくは、参

考文献 13 および 23 を参照していただきたい。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、東京工業大学天谷賢治教授から貴重なアドバイスをいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) M. Miyasaka: Ebara Engineering Review, No.222(2009) pp.33-43.
- 2) T. Yamate: Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering No.426(1991) 67-81.
- 3) T. Yamate: Takenaka Technical Research Report, No.64 (2008) pp.21-30.
- 4) Proc. 190th Symposium, JSCE, (2020).
- 5) T. Inagawa: Corros. Eng., 39(1990) 556-562.
- 6) A. J. Griffin, S. E. Hernandez, F. R. Brotzen and C. F. Dunn: J. Electrochem. Soc., 141(1994) 807-809.
- 7) Y. Ishikawa: Electrochemistry, 73(2005) 150-155.
- 8) NACE/ASTM G193 -12d, Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion(2012).
- 9) ISO 8044:2020, Corrosion of metals and alloys—Vocabulary(2020).
- 10) F. L. LaQue: Marine Corrosion, (John Wiley & Sons Inc., 1975) p.179.
- 11) JSCE, Corrosion Handbook, (Maruzen, 2000) p.174.
- 12) M. Miyasaka: Doctoral Dissertation, Tokyo Institute of

- Technology (1994).
- 13) 宮坂松甫, 異種金属接触腐食の機構, 事例と対策技術, p.47, (株)R&D 支援センター(2020)
 - 14) M. Miyasaka, Proc. JSCE Materials and Environments, (JSCE, 1994) pp.227-230.
 - 15) (Introduced as F. L. LaQue's research work) H. R. Copson: Industrial and Engineering Chemistry, **44** (1952) 1745-1752.
 - 16) 国土交通省大臣官房官庁管轄部設備・環境課, 公共建築設備工事標準図(機械設備工事編)平成31年版(平成31年3月20日国営設188号), (2019)101.
 - 17) *Handbook of air-conditioning and sanitary engineering 14th edition*, (The Society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan, 2010) p.617.
 - 18) R. J. Ferrara, L. E. Taschenberg and P. J. Moran: Proc. CORROSION/85, (NACE, 1985) Paper No.211.
 - 19) Larché N., et. Al: Proc. CORROSION/2012, (NACE, 2014) Paper No.0001080.
 - 20) M. Akashi and G. Nakayama: Proc. Symp. on Critical Factors in Localized Corrosion III-A Symposium in Honor of the 70th Birthday of Jerome Kruger, (The Electrochem. Soc., 1999) pp.353-365.
 - 21) R. Gunderson, et al: Corrosion, **47** (1991) 800-807.
 - 22) M. Miyasaka: Ebara Engineering Review, No.221 (2008) 32-41.
 - 23) 青木 繁, 天谷賢治, 宮坂松甫, 境界要素法による腐食防食問題の解析, 裳華房(1998)
 - 24) S. Aoki, K. Kishimoto, K. Yoshibe and M. Miyasaka: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., **35** (1986) 791-796.
 - 25) M. Miyasaka, K. Hashimoto, K. Kishimoto and S. Aoki: Corros. Sci., **30** (1990) 299-311.
 - 26) M. Miyasaka, J. Ishiguro, K. Kishimoto and S. Aoki: Zairyo-to-Kankyo, **44** (1995) 226-232.
 - 27) M. Miyasaka, H. Takayama, K. Amaya and S. Aoki: Zairyo-to-Kankyo, **46** (1997) 378-383.
 - 28) M. Miyasaka, H. Takayama, K. Amaya and S. Aoki: Zairyo-to-Kankyo, **47** (1998) 156-163.
 - 29) M. Miyasaka, K. Kishimoto and S. Aoki: Zairyo-to-Kankyo, **40** (1991) 401-406.
 - 30) M. Miyasaka, K. Kishimoto, S. Aoki: A Study on Differential-Flow-Rate-Cell-Corrosion in Seawater, Corrosion'95, Orland, USA, Paper No.287 (1995.3)
 - 31) S. Tsujikawa, M. Kashiwase, K. Tamaki and Y. Hisamatsu: Corros. Eng., **30** (1981) 62-69.
 - 32) K. Masuya, Y. Onishi and K. Amaya: Zairyo-to-Kankyo, **66** (2017) 246-254.
 - 33) K. Amaya, K. Masuya and Y. Onishi: The Annual Event of the European Federation of Corrosion (EUROCORR 2016), Vol.1 of 4, pp.2145-2147.

(2023年7月12日受理)

要 旨

製品を構成する部品の材料は、それぞれに必要とされる機能に応じて選ばれるため、各種の異なる材料で構成されることが多い。その製品が電解質中で使用される場合、電位が低い材料は異種金属接触腐食によって激しい被害を受けることがある。本解説では、異種金属接触腐食の定義、機構、腐食事例および対策技術(適切な材料選択, カソード/アノード面積比の減少, 回路抵抗の増大, 絶縁, その他)について説明する。また、異種金属接触腐食とカソード防食の予測と診断のために開発された境界要素法解析システムについても紹介する。

キーワード 異種金属接触腐食, カソード防食, 電位, 分極曲線, 海水, 淡水, 大気腐食, 微生物腐食 (MIC), 境界要素法 (BEM)