

各種金属の接触腐食の研究

Study of Galvanic Corrosion of Various Metals

川西六郎* 大内敬次*
Rokurō Kawanishi Keiji Ōuchi

内容梗概

海水のような電解質溶液中で異種金属が接触したときには、電解質溶液を通して局部電池が形成され電気化学的に卑なる金属が陽極となり、次第に腐食される。

この腐食現象をふくめて腐食の問題を検討するために、通常使用されている各種金属について、人工海水中での接触腐食の現象について実験を行なった。

その結果、腐食現象は電気化学的に電位列に示された結果とほぼ良く一致していることを確認した。

1. 緒言

通常、金属または合金を単独で使用する場合はその使用環境に応じた防食方法を行なうことが必要である。しかし、各種金属材料を組み合わせて使用する場合には単独で使用する場合とことなり、異種金属材料の接触により形成される局部電池作用により一般に低電位金属の腐食が促進される現象がおこる。

このため各種金属材料を組み合わせた場合の接触腐食については数多くの研究^{(1)~(7)}がなされている。

一面、上記の点を無視したために発生した事故も、しばしば見受けられることである。

本報告はケーブル被覆用金属または、ケーブル付属品などに使用されている各種金属について、単独腐食、接触腐食を行なった場合の腐食状況について検討した結果をまとめたものである。

2. 試料および実験方法

実験に使用した金属は、銅(99.95%)、鉄(99.9%)、鉛(99.99%)、亜鉛(99.99%)、アルミニウム(99.53%)、ステンレス(sus 27. cs)および黄銅(30% Zn)の7種類である。試験片はすべて1mm厚さのものを使用した。

試料の前処理は、エメリー紙(#02)で研磨、ベンジンで脱脂乾燥した。

第1図は試験片の形状を示す。図中斜線をほどこした部分は腐食液中に長時間耐えるメラミン樹脂を焼き付け、腐食液に浸される試片の面積が常に一定(50×20mm²)になるようにした。接触腐食の場合には図中に示したとおり両金属間の距離を一定(40mm)に保つために銅板に試料を対応させて固定した。

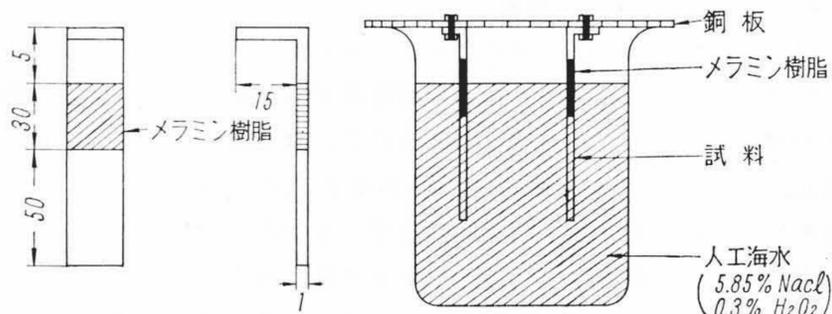
腐食液としては5.85% NaCl+0.3% H₂O₂の促進腐食食塩水を使用し、腐食量の測定は10日ごとに行ない、同時に腐食液の交換も行なった。なお、重量測定には精密天びんを用いた。

また、接触腐食試験の場合には一部腐食電流を精密電位差計により測定し、接触する金属相互の面積比がどのように関係するかについて検討した。

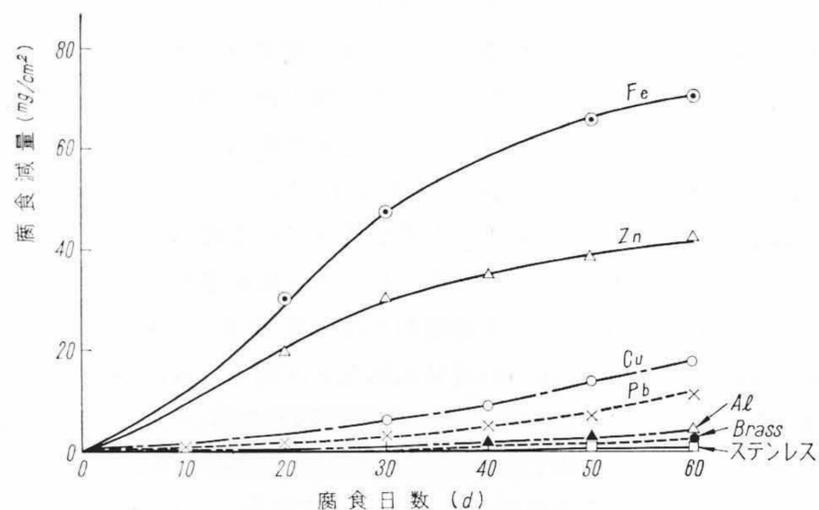
3. 各種金属の単独腐食

第2図は各種供試材の腐食減量と試験期間の関係曲線を示したものである。

図にみられるとおり、鉄および亜鉛の腐食減量は大きく、特に鉄の減量は時間とともに増加していることがわかる。一方、銅、鉛、アルミニウム、真中およびステンレスは腐食減量の非常にすくないことがわかる。



第1図 試験片の形状および試料設置方法



第2図 各種金属の腐食減量

4. 各種金属の接触腐食

4.1 アルミニウムと他金属の組み合わせ

第1図に示した方法によりアルミニウムと他金属の接触腐食による腐食減量および外観状況をしらべた。

第3図はアルミニウムと他金属を組み合わせた場合のアルミニウムの腐食量と試験時間の関係を示したものである。

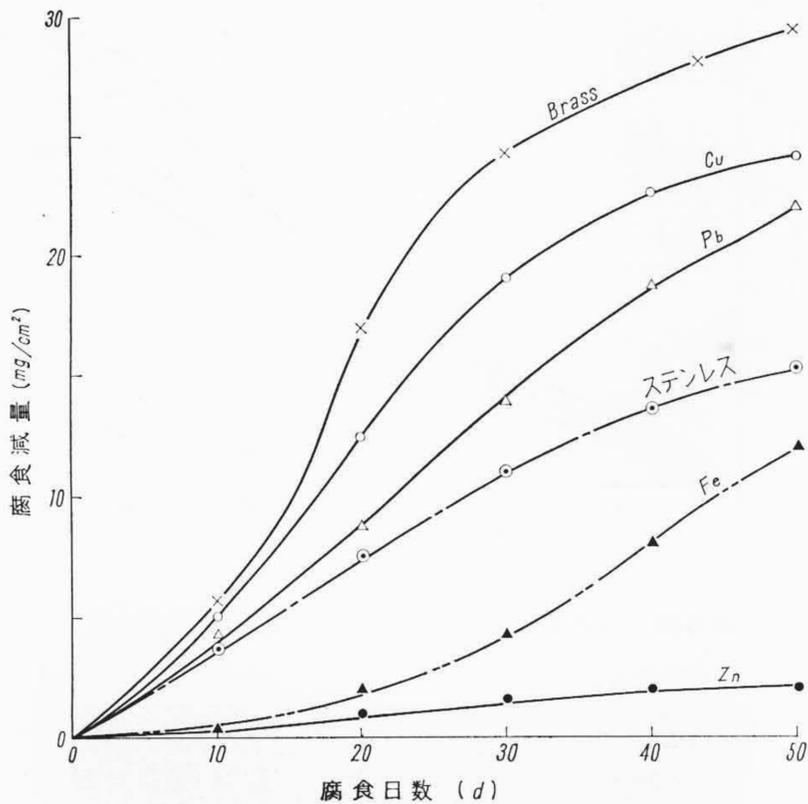
第4図は試験後の外観状況を示したものである。

第3図の結果からみられるとおりアルミニウムの腐食減量は単独腐食のときに比較して非常に多くなっていることがわかる。また腐食減量も組み合わせ金属の種類により極端に違っていることがわかる。

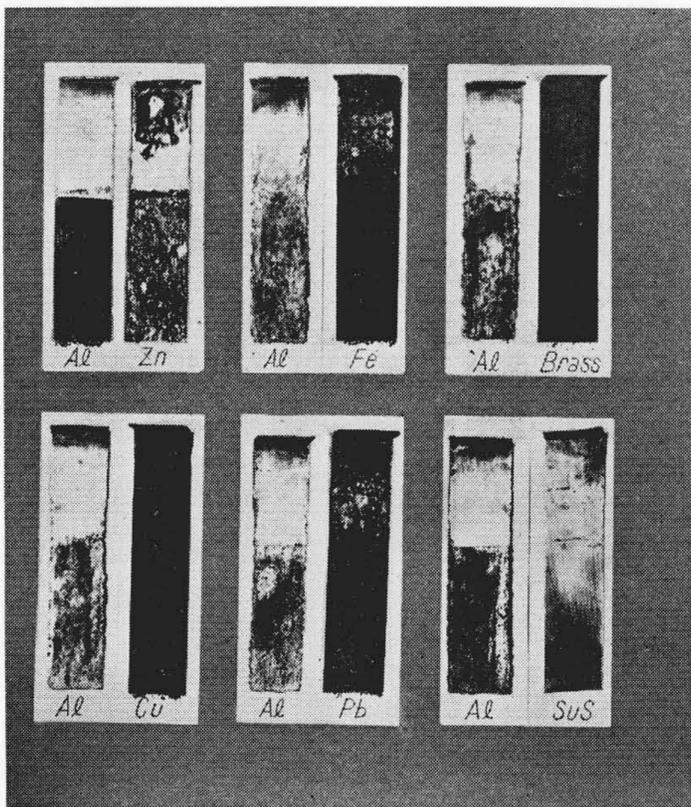
このような腐食量の増加は、供試材の電極電位、電極面の性質、電極の大きさ、試験液の種類、温度などに影響されるのであるが、これらの因子の中で、電極の大きさ、前処理、試験液の種類などはすべて同一条件で規定したので、腐食電流に大きな関係がある電極電位より考えてみる。

金属の電極電位は、その金属と使用した水溶液のエネルギーの差

* 日立電線株式会社電線工場



第3図 各種金属と接触腐食によるアルミニウムの腐食減量



第4図 接触腐食試験後の外観状況(アルミニウム)

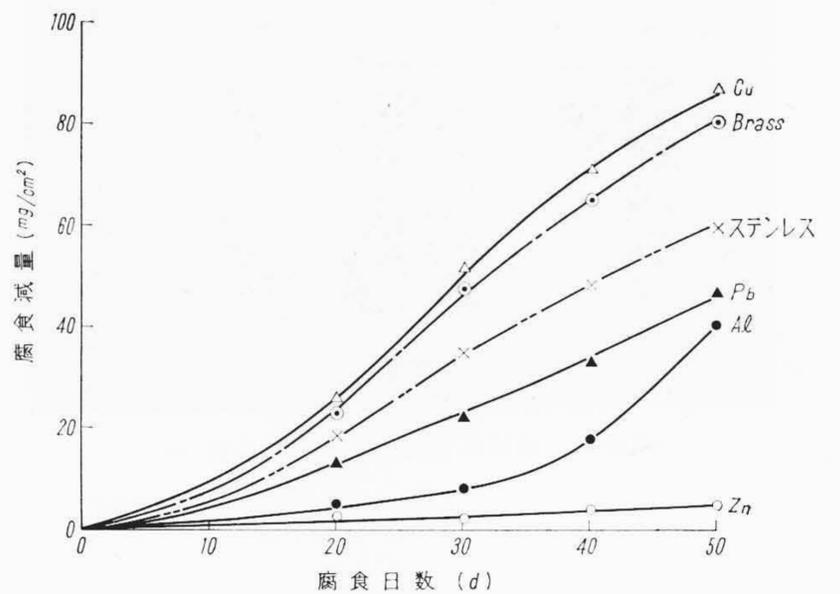
であるから、当然、試験液の種類により異なることになる。本試験では 5.85% NaCl+0.3% H₂O₂ の水溶液を使用したのでこの液に対する電極電位より上記の結果について考察してみる。

第1表は各種金属の電極電位⁽⁸⁾を示す。

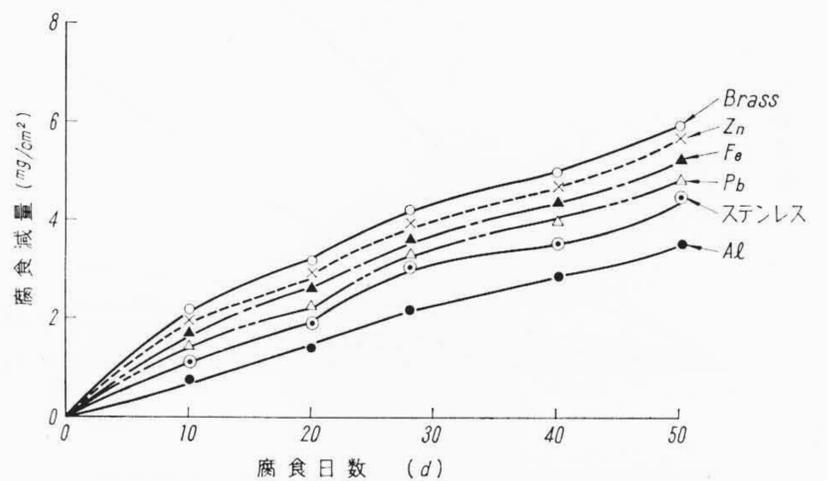
この表にみられるとおり金属の電極電位は異なっており、異種金属を接触させた場合には電解質水溶液中で電位の低い金属から電位の高い金属に電流が流れ、両極間に流れる腐食電流に相当するだけの金属(陽極)が液中にとけこむことになる。したがって、上記の観点より推定すると、ステンレス、銅、黄銅、鉛および鉄の組み合わせ順にアルミニウムの腐食量は低下していくことになる。実験結果は大體電位列の差から推定したと同じ結果になっている。ただ、ステンレスとの組み合わせの場合には、電位列より推定した場合と異なり、アルミニウムの腐食量は低くなっている。ステンレスは第1表に示した電位列にみられるとおり貴な電位であり、アルミニウムと組み合わせた場合にはアルミニウムの腐食量が相当考慮される

第1表 各種金属の電位列

金属名	電位(V)0.1N甘コウ電位	金属名	電位(V)0.1N甘コウ電位
Mg	-1.73	Sn	-0.49
Zn	-1.00	Brass	-0.25
Al	-0.83	Cu	-0.20
Fe	-0.58	ステンレス(不働態)	-0.09
ステンレス(活性態)	-0.56	Ag	-0.08
Pb	-0.55		



第5図 各種金属と接触腐食による鉄の腐食減量



第6図 各種金属と接触腐食による銅の腐食減量

が、接触する他金属との間の電位差が大きいときには、しばしば受動態から活性状態に変化することがある⁽⁹⁾。この実験において、ステンレスと組み合わせた場合のアルミニウムの腐食量が低いのは上記理由によるものと推定される。

亜鉛と組み合わせた場合に腐食量が非常にすくないのは、亜鉛の方が電位が低いため、アルミニウムが陰極となるからである。

4.2 鉄と他金属との接触腐食

第5図は鉄を各種金属と組み合わせた場合の鉄の腐食量を示したものである。

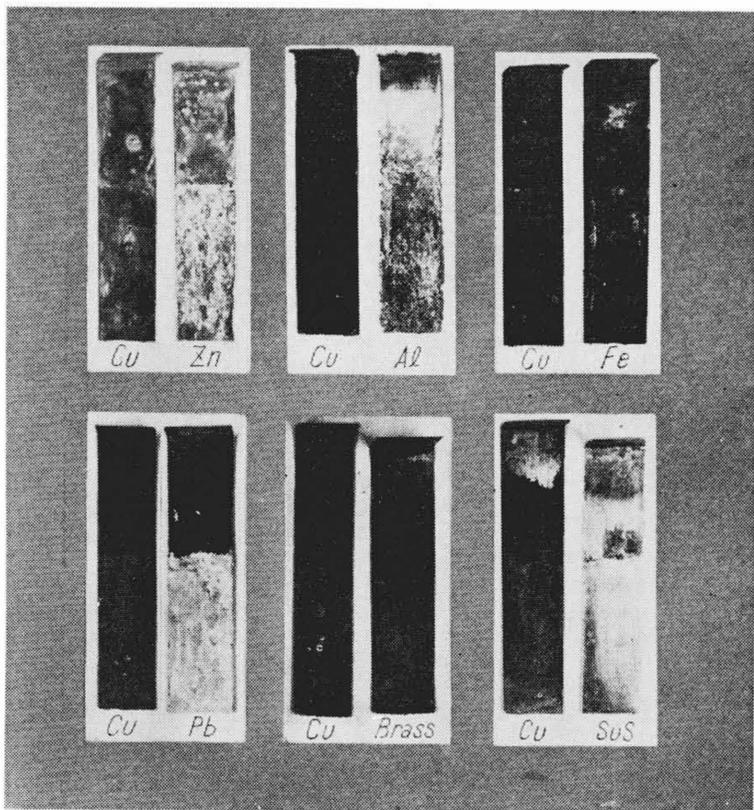
腐食量そのものを、単独腐食の場合に比較してみると大きく変化はしていないが、組み合わせた金属の種類からみると、鉄との電位差の大きい金属との接触の方が腐食量が多いことがわかる。

4.3 銅と他金属との接触腐食

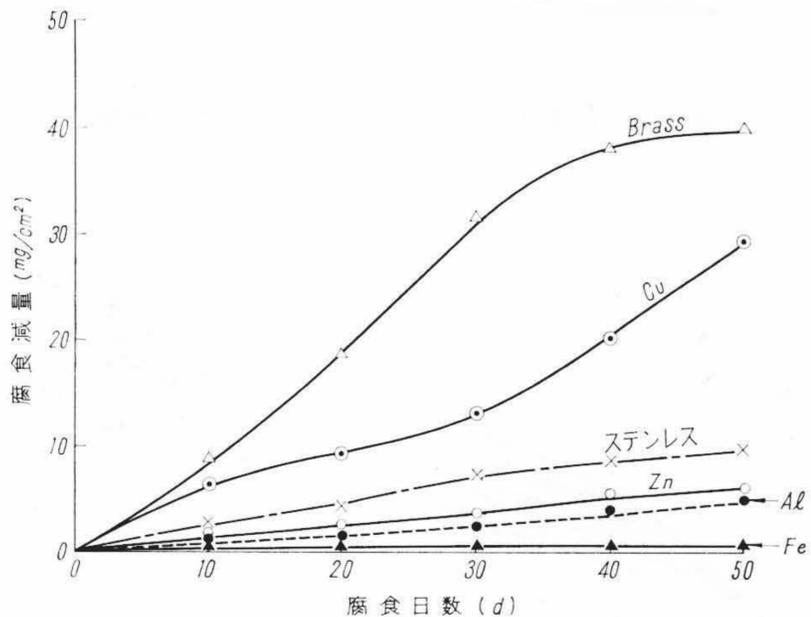
第6図は銅を各種金属と組み合わせた場合の銅の腐食減量を示したものである。

銅は組み合わせた他金属に比較して電位が高く、常に陰極として作用するために腐食減量がきわめてすくないことがわかる。

第7図は試験後の外観を示したものである。この図から、アルミニウム、亜鉛など電位の低い金属の腐食がはげしいことがわかる。



第7図 接触腐食試験後の外観状況(銅)



第8図 各種金属と接触腐食による鉛の腐食減量

4.4 鉛と他金属との接触腐食

第8図は鉛と他金属を組み合わせた場合の鉛の腐食減量を示したものである。

腐食減量は黄銅、銅との組み合わせの場合に比較的多く、他金属との場合は割合に低い値を示している。なお、外観状況を観察した結果では、ステンレスとの組み合わせの場合に鉛表面の浸食がもっとも顕著であった。

4.5 亜鉛と他金属との接触腐食

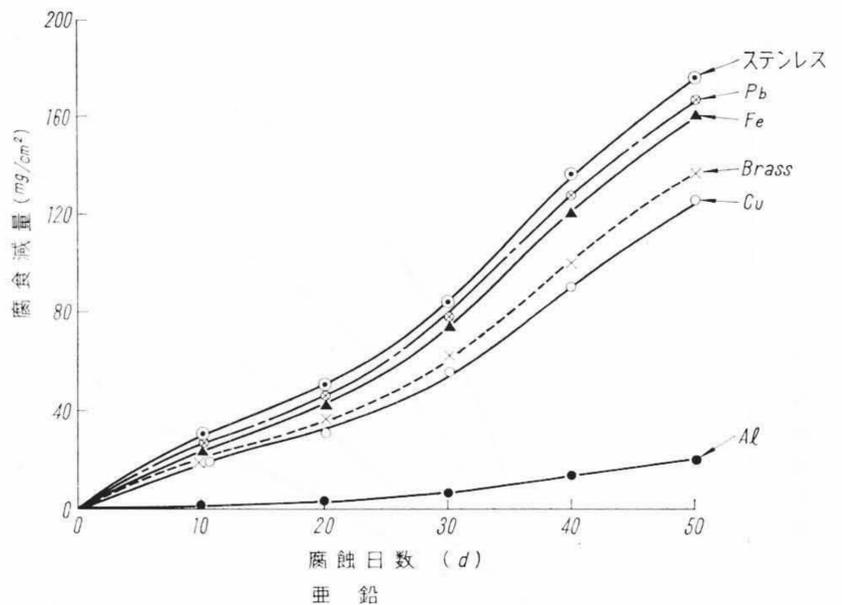
第9図は亜鉛と他金属を組み合わせた場合の亜鉛の腐食減量を示したものである。

図にみられるとおりに亜鉛の腐食減量は前述の他金属の腐食減量と比較して大きい値を示していることがみとめられる。これは、この実験で使用した供試材の中で亜鉛がもっとも低い電位を示しており、常に陽極として作用するためと思われる。

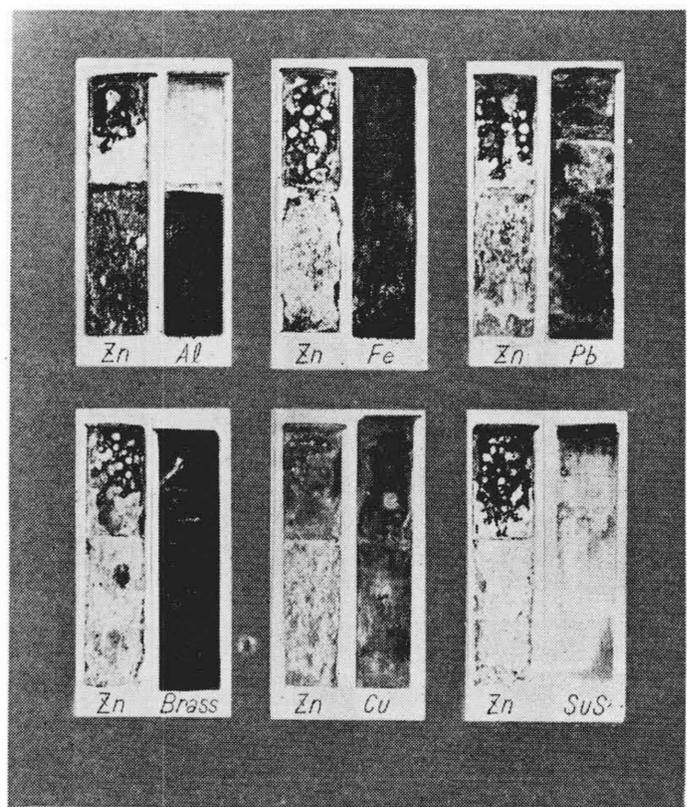
第10図は試験後の外観を示したものであり、全般的に浸食状況がはげしいことがわかる。

5. 接触面積と腐食電流の関係

上記の試験結果は接触する表面積が同一の場合について比較したものである。



第9図 各種金属と接触腐食による亜鉛の腐食減量



第10図 接触腐食試験後の外観状況(亜鉛)

一般に使用される場合に相接する金属の種類も複雑であり、またその表面積も異なるのが普通である。形状がどのように影響するかについて検討した例もあるが、実用上はあまり重要ではない。

接触腐食によって生ずる腐食量の大小は当然その間に流れる腐食電流によって左右されることになる。したがって、腐食電流の大きさをわかれば、腐食の程度を判定することができる。そこで、相接する金属の表面積の変化により腐食電流がどのように変化するか検討を行なった。

実験方法は第1図に示した回路内に精密電位差計を入れて、腐食電流を測定する方法をとった。腐食液は前述の組成のものである。

試料は代表的なものとして銅と鉄、銅とアルミニウムの組み合わせについて行なった。

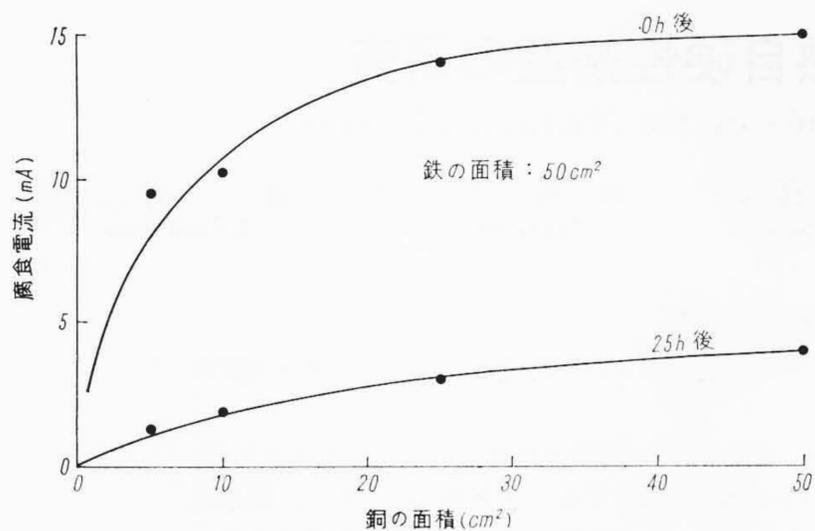
5.1 鉄と銅の場合

第11図は鉄の面積を一定にして銅の面積を変えたときの相互の金属の間に生じた電流を示したものである。

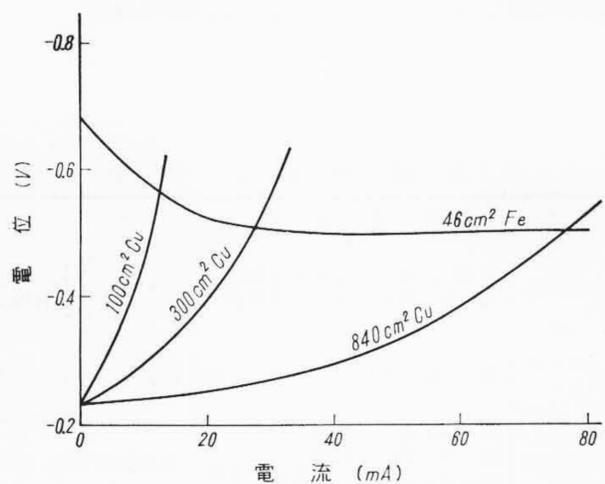
図に示したとおりに、腐食電流は銅の面積とともに増しており、また経過時間につれて腐食電流は次第に低下している。

腐食電流が銅の面積とともに増加しているのは、陰極である銅の分極が面積によって異なるからである。

第12図は食塩水中における鉄と銅の分極曲線⁽¹⁰⁾を示した例である。



第11図 腐食電流と接触面積の関係



第12図 鉄の陽極分極曲線と銅の陰極分極曲線

図にみられるように陰極分極は陽極分極より大きく、また前者はその面積が小さいほどひどくなっている。分極がひどくなれば、それにつれて腐食電流は小さくなっていく。

第13図は陰極分極の増加により腐食電流の減少するのを模型的⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾に示したものである。

すなわち、最初ABであったものが、分極がましてAB'になるとすれば、電流は*i*より*i'*に変化することになる。したがって、分極作用がひどくなれば腐食電流は次第に小さくなるから、接触腐食の進行は最初の状況よりおそくなっていくことになる。

第11図で示したように腐食電流が、一定時間経過後減少しているのは1部は上述の現象である。しかし、逆に複極作用により陰極の分極が破壊されて腐食電流は流れやすくなることに注意する必要がある。

銅と鉄との組み合わせの場合には陰極支配の形となり、腐食電流は銅の面積によって異なる。したがって、鉄の面積が銅の面積に比較して小さい場合には、その電流密度が大きくなり、腐食がはげしくおこることになる。

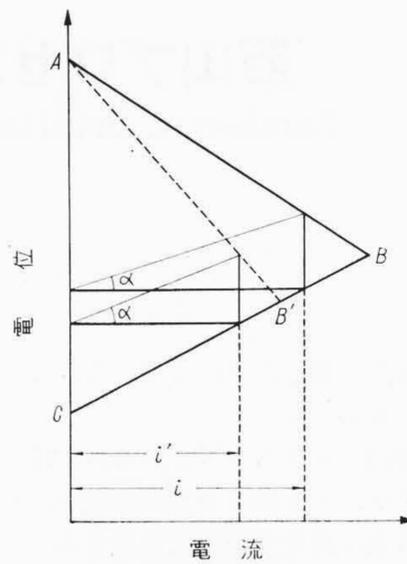
5.2 銅とアルミニウムの場合

第14図は銅またはアルミニウムの面積を一定にした場合の両極金属の面積により腐食電流がどのように変化するかを示したものである。

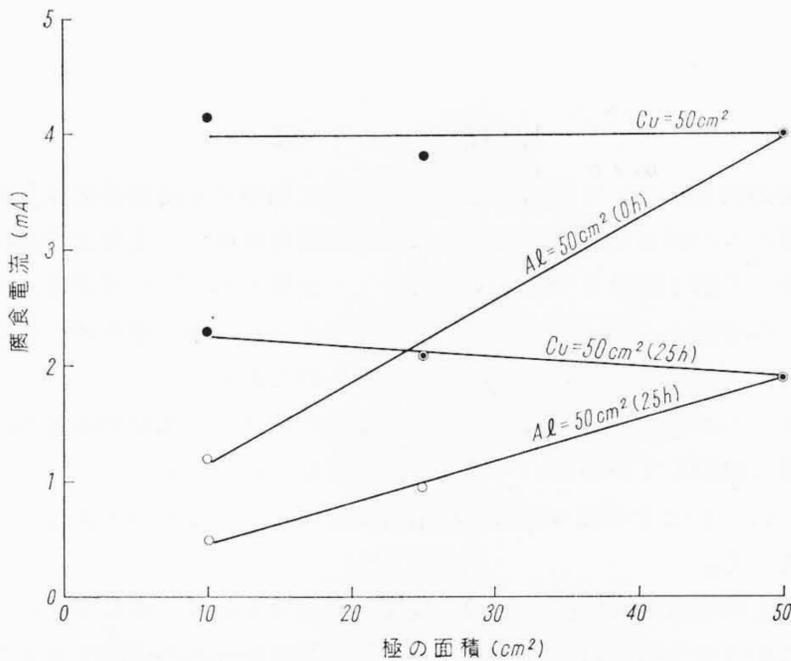
図からみられるとおり、アルミニウムの面積を変化しても腐食電流に影響しないが、銅の面積は腐食電流にほぼ比例して変化している。これは陰極分極が陽極分極に比較し大きいからであり、反応は陰極支配の形となる。したがって、この場合にはアルミニウムの面積が銅の面積に比較して小さい場合には電流密度が大きくなり腐食ははげしくおこることになる。

6. 結 言

最近、送電線、配電線またはケーブルの各構成材料において、異



第13図 陰極分極による腐食電流減少の模型図



第14図 腐食電流と接触面積の関係

種金属の接触使用の例が多く、この場合その使用環境により、当然単独使用の場合と異なり Galvanic Corrosion の問題に注意する必要がでてくる。この点を検討するために、通常使用されている各種金属の接触腐食状況について、腐食促進食塩水 (5.85% NaCl+0.3% H₂O₂) を腐食液とし検討を行なった。

おもな実験結果は以下のとおりであった。

- (1) 接触腐食による腐食の程度は、使用した腐食液の単極電位の差によりほぼ決定される。
- (2) 異種金属の面積に差があるときには、陰極支配か陽極支配かにより、極となる面積を適当にかえて腐食電流密度を小さくするようにすることが必要である。

終わりにいろいろご指導いただいた、日立電線株式会社電線工場第2研究課長山路博士、ならびにこの実験に熱心に協力された、千葉、小沼両氏にお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) 麻田, 小原: 軽金属 8 (4), 35 (1958)
- (2) 国本, 池田: 軽金属 14 (3), 59 (1955)
- (3) 伊藤: 軽金属 8 (1), 93 (1958)
- (4) 伊藤: 軽金属 18 (3), 181 (1954)
- (5) F. L. Laque, G. L. Gox: Proc. A. S. T. M. 40, 670 (1940)
- (6) W. W. Bradley: Corrosion 11, (9) 383 (1955)
- (7) S. C. Britton, V. Stacpoole, Metallurgia 12, (310) 64 (1955)
- (8) E. H. Pix, R. H. Brown: Metals Handbook (1948)
- (9) 長谷川: ステンレス鋼便覧
- (10) 日本学振腐蝕防止委員会編: 金属防蝕技術総覧