

各種構造材料の塩化物を含む環境での異種金属接触腐食挙動

近年、様々な金属材料の組み合わせによる機能拡大を意図して、異種材料から構成される構造体、部品の使用が増えつつある。特に、自動車の分野では軽量化のために、鉄鋼材料とアルミニウム、マグネシウムなどの軽金属との複合化が試みられ、異材接合の可否とともに、異種金属接触腐食が懸念されている。さらに、加工性の異なる複数の素材を摩擦攪拌接合(FSW)など強加工に基づき構造化する手法も実用に近づきつつあり、異材構造体の信頼性担保が必要とされる。

本稿では、アルミニウム、銅、ニッケル、ならびにオーステナイト系ステンレス鋼を様々な面積比で接触させ、塩化物雰囲気での腐食挙動を調査し、異種金属接触腐食挙動の特徴を検討したので報告する。

異種金属接触腐食とは

異種金属接触腐食を生じる組み合わせとしてステンレス鋼とアルミニウムが代表的であるが、どちらも中性環境では優れた耐食性を示す。図1で異種金属接触腐食の状況を分極曲線を用いて示す。

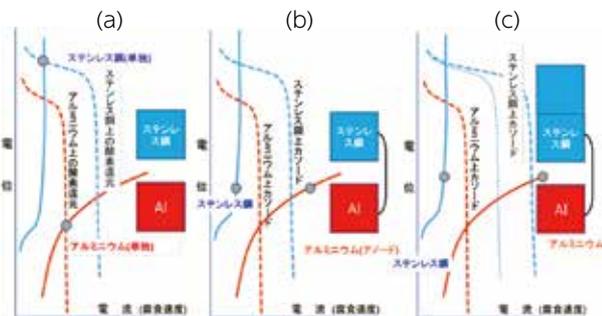


図1. 異種金属接触腐食での分極曲線の概念図

図中、ステンレス鋼とアルミニウムのそれぞれについて、実線は金属の溶解を意味するアノード電流、破線は酸素還元などのカソード電流を示している。図1(a)に示すようにそれぞれ単独のとき、ステンレス鋼のほうがアルミニウムより貴な腐食電位を示すが、どちらの金属も優れた耐食性を示し、電流すなわち腐食速度は小さい。しかし、(b)に示すようにステンレス鋼とアルミニウムが電氣的に接続されると、二つの金属の腐食電位は近づき、両金属のアノード電流の和とカソード電流の和とが等しくなるように一致する。このとき、ステンレス鋼の腐食速度はやや低下する。一方、ステンレス鋼上でのカソード反応は増大し、大部分がアルミニウムのアノード反応に費やされてアルミニウムの腐食速度が増大する。さらに、(c)に示すようにステンレス鋼の面積が倍になればカソード電流も倍になり、ステンレス鋼のアノード反応はほとんど変化しないがアルミニウムのアノード反応はさらに大きくなってアルミニウムの腐食が加速される。以上のように、異種金属接触腐食は電氣的に接触している二つの金属上でのアノード反応が一方の金属に偏り、どちらかの金属が接触前よりも腐食速度が大きくなる現象と理解できる。

試料準備

銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)並びにSUS304ステンレス鋼(SUS304)をそれぞれ面積を変化させてボルト締結した異種金属接触腐食試験片を作成した。幅(縦)15mm、

厚さ4mm(Niのみ3mm)で、長さ(横)を15、30および60mmとした。よって、組み合わせの面積比は0.25、0.5、1.0、2.0および4.0となる。

これらの材料を、図2に示すようにSUS304製のボルト・ナットで締結して腐食試験体とした。なお、樹脂製スリーブ、アルミナワッシャを用いて、締め具と試料とを電氣的に絶縁している。また、異種金属間のすき間を一定の条件に保つため、締結ボルトは試料の大きさに応じて1~4本とし、また締め付けトルクを一定とした。なお、比較のため異種金属を接触させない、単独試料の試験も実施した。

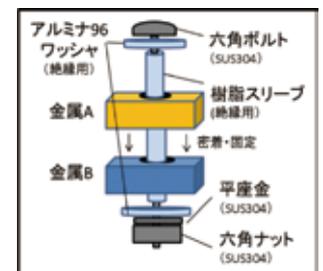


図2. 異種金属試料の構成

腐食試験の方法

JASOM610に準じた複合サイクル試験、ならびにJIS Z 2371に準じた塩水噴霧試験を実施した。複合サイクル試験の実施パターンを図3に示す。1サイクル8時間を図3に示す。1サイクル8時間を1日3サイクル、14日間にわたり、42サイクル実施した。なお、用いた塩水はJASOM610に規定される中性塩水噴霧試験液5%NaCl水溶液である。一方、塩水噴霧試験は、連続噴霧の条件で14日間実施した。試験液にはJIS Z 2371に規定される中性塩水噴霧試験液である35℃のpH7の5%NaCl水溶液を用いた。

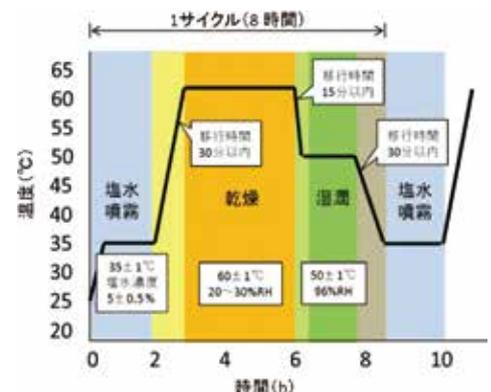


図3. 複合サイクル試験のパターン

試験結果

試験結果の一例として、Cu-Al異種金属接触試料の塩水噴霧試験前後の各試料の重量差から得た重量減少を図4に示す。横軸は試料の面積比、Cu/Alを示している。Alの単位面積当たりの重量減少はCu/Alの面積比の増大に伴い著しく増大

している。一方、Cuの重量変化はAlと比べてわずかであり、Cu面積の増加に伴い重量の増加傾向がみられる。実際にはCuはほとんど腐食しておらず、Alの腐食によって生成した水酸化物などの腐食生成物がCuに付着したため重量が増加したと思われる。以下では紙面の都合で主にAlの異種金属接触腐食の結果を示す。

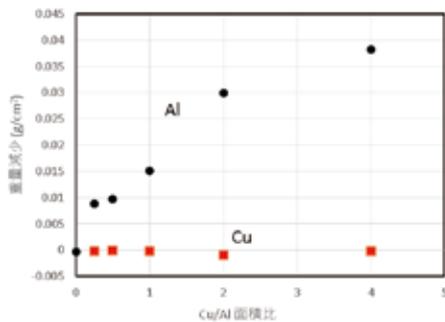


図4. Cu-Al締結試料の塩水噴霧試験後の各金属の単位面積あたり重量減少

まず、塩水噴霧試験による異種金属接触腐食による重量変化を図5に示す。Alと接触する異種金属Xとの面積比をX/AlとしてAlの重量減少を接触する各異種金属毎に示している。Alはいずれの異種金属との接触により腐食減量は単調に増加している。

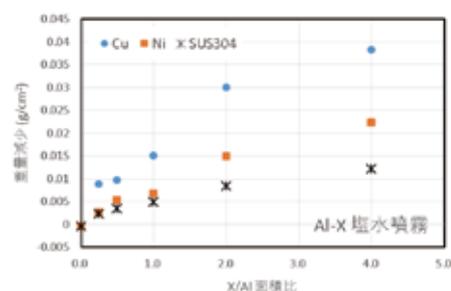


図5. Alとの異種金属締結試料の塩水噴霧試験による重量減少

次に、複合サイクル試験の結果を図6に示す。塩水噴霧試験のときと同様に、Alは他の3つの金属との接触で腐食減量が増大する典型的異種金属接触腐食を生じている。しかし、塩水噴霧試験と比べて異種金属接触によるAl腐食の加速は小さい。

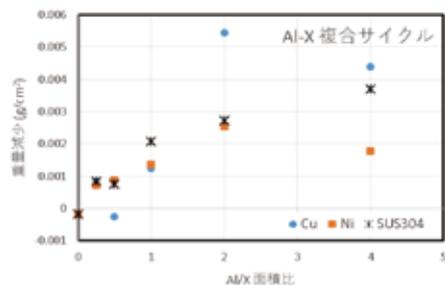


図6. Alとの異種金属締結試料の複合サイクル試験による重量減少

異種金属接触しない単体試料では、塩水噴霧試験で外観からはSUS304ステンレス鋼、Niには腐食は全く見られなかった。Al、Cuについては腐食減量がみられるが比較的均一である。一方、複合サイクル試験では、SUS304ステンレス鋼、Niに僅かな腐食がみられた。しかし、Alについては、腐食はわずかであるのに対し、Cuには黒色、緑色、赤色の様々な腐食生成物がみられた。

考察

従来から知られているとおり、Alは多くの耐食性金属材料と接触すると腐食が加速する。今回、塩水噴霧試験と複合サイクル試験とを実施したが、塩水噴霧では試料は常に濡れた状態であり、異種金属間の電気化学条件を反映しやすいと思われる。図5に示したように、Alと接触する各異種金属との面積比

の増加に伴い腐食減量は増加している。Alに対する腐食加速効果は大きい方からの順で、Cu>Ni>SUS304となっている。Cuの腐食電位と平衡電位はいずれもNiより高いので妥当な結果であるが、通常最も貴な腐食電位を示すSUS304ステンレス鋼の加速効果がCu、Niよりも少ない。ステンレス鋼は塩化物環境にて局部腐食を生じると腐食電位が低下して、Cu、Niを下回ることが知られており、今回の検討でも塩化物水溶液環境での試験ゆえ、局部腐食を生じて腐食電位が低下したと思われる。

複合サイクル試験の結果については、8時間のサイクルのうち塩水噴霧時間が2時間、湿潤時間が2時間弱であり、腐食が進行する時間がサイクルのうちの半分程度なので常に濡れている塩水噴霧試験とは条件がかなり異なっている。たとえば、図6に示すように、Alの複合サイクル試験では、塩水噴霧試験の場合と比べて腐食減量がかなり小さく、Cuとの接触では1/10程度になっている。また、異種金属接触による腐食の加速効果は金属の種類によって明確でない。複合サイクル試験では、乾燥時に耐食性皮膜が再生されるとともに、付着した塩が腐食生成物とともに固着して、アノード、カソード両反応を抑制していることが考えられる。

なお、SUS304ステンレス鋼は、塩水噴霧、複合サイクル試験とも厳しい塩化物環境ではあるが、単独ではほとんど発錆していない。一方、異種金属接触試験片では接触面ですき間腐食を発生している場合が多くみられた。ステンレス鋼は塩化物環境ではすき間腐食を発生しやすく、単独試験片の時と比べて腐食電位は低下しているものと思われる。

おわりに

工業的に用いられることが多いAl、Cu、NiならびにSUS304ステンレス鋼について、塩水噴霧および複合サイクル試験により、各金属間での異種金属接触腐食の状況を検討したところ、以下の結果を得た。

1. AlはCu、Ni、SUS304のいずれの金属と接触しても異種金属接触腐食を生じ、接触する金属の面積の増大に対応して腐食速度も増加した。また、多くの場合にすき間腐食を発生した。
2. 塩水噴霧試験では、おおむね腐食電位が高い金属が、低い腐食電位の金属に対して異種金属接触腐食による腐食促進をもたらしており、電気化学的に妥当な挙動を示した。ただし、ステンレス鋼は塩化物イオンが存在すると局部腐食が発生して腐食電位が低下した。
3. 複合サイクル試験では、耐食性皮膜の再生、さらに腐食生成物と金属塩の固着が生じ、腐食電位から予測される異種金属接触腐食とはならなかった。

※詳細は、当センター発行の「技報No.48 2020」をご参照ください。



藤本 慎司 氏

専門分野：環境材料学、材料電気化学、表面分析。医療材料から原子力まで、幅広い環境での腐食科学と表面改質などを対象に、教育・研究に従事。