# 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

藤　本　慎　司[*1]

［要　　旨］

工業材料として広く使われているアルミニウム、銅、ニッケル、ならびにオーステナイト系ステンレス鋼の試験片を様々な面積比で締結し、塩水噴霧試験ないしは塩化物雰囲気での複合サイクル試験を実施した。Al はいずれの金属とも異種金属接触腐食を生じ、接触する金属の面積増大とともに腐食速度は増加した。腐食電位が低い金属が異種金属接触腐食をおこすが、腐食生成物の付着により状況が変化する。

## １　はじめに

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、従来からの鉄鋼材料にアルミニウム、マグネシウムなどの軽金属を複合化した異種金属構造体が試みられ、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、最近では加工性の異なる複数の素材を摩擦拡販接合(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、異材金属構造体の信頼性の担保が必要とされる。いわゆる、貴な金属と卑な金属との組み合わせによる異種金属接触腐食は単独金属では想定外の大きな腐食速度を生じることがあり、十分な配慮が必要である。

本稿では、工業的に広く用いられている代表的な耐食性金属材料である、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それぞれ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。

＊１　大阪大学　教授

## ２　異種金属接触腐食

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金属材料である。異種金属接触腐食の状況を分極曲線として図１に示す。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、いずれ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気的に接続されると、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。ステンレス鋼上のアノード反応はやや低下するが、ステンレス鋼上およびアルミニウム上のカソード反応は増大する。結果として、アルミニウムの電位は上昇して腐食速度は増大する。このとき、ステンレス鋼の腐食速度はやや低下するもののほとんど変化しない。一方、ステンレス鋼とアルミニウム両方でのカソード反応は、大部分がアルミニウムのアノード反応に費やされ、ア

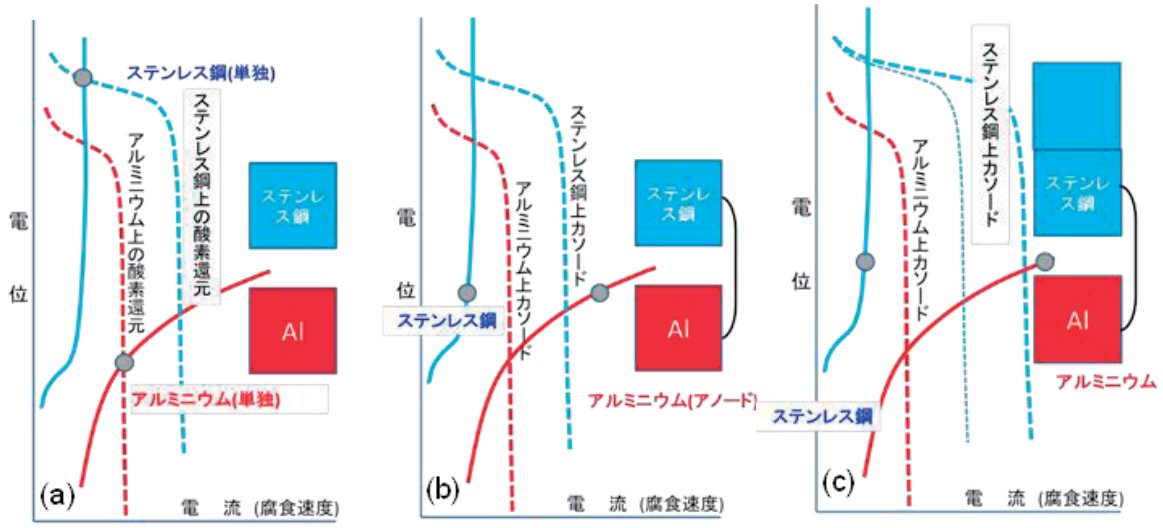


**図１　異種金属接触腐食での分極曲線の概念図**

ルミニウムの腐食速度は増大する。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ことになる。

以上のように、異種金属接触腐食は電気的に接触しているふた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整理できる。このとき、面積差も大きな要因となる。例えば、図２（ａ）では異種金属が接触しているが、腐食電位が低いアルミニウムが大きな面積を占めるとき、ステンレス鋼と接触することによるアルミニウムの電位上昇はわずかで、このような場合には異種金属接触腐食は顕著でない。一方、（ｂ）ではステンレス鋼付近に水が溜まっているときでは、ステンレス鋼周辺のアルミニウムの電位は上昇し、アルミニウムが異種金属接触腐食により損傷する。

ところで、金属のアノード、カソード分極特性は塩化物などによって大きく変化し、例えば希薄でも塩化物を含む水溶液中ではアルミニウムの電位が上昇すると耐食性を担っている不働態皮膜が局部的に破壊され、孔食などの局部腐食を生じ、異種金属接触腐食の状況は大きく変わることになる。また、異種金属とボルト締結等で構造体を形成した時には接触面がすき間構造となり、閉塞されたすき間内の液性の変化により異種金属接触腐食の様相が変化することもありうる。

なお、各種金属の腐食電位と熱力学的平衡電位とは必ずしも関係がなく、腐食電位は皮膜が生成した状況での金属のイオン化に相当するアノード反応と酸素還元等のカソード反応によって決定されることに注意する必要がある。一般的に海水中での各種金属の腐食電位の例として、平衡電位が低いチタンが銀やステンレス鋼より高い腐食電位を示すことや、ステンレス鋼が腐食を生じると、腐食電位がかなり下がる傾向がある。また、アル

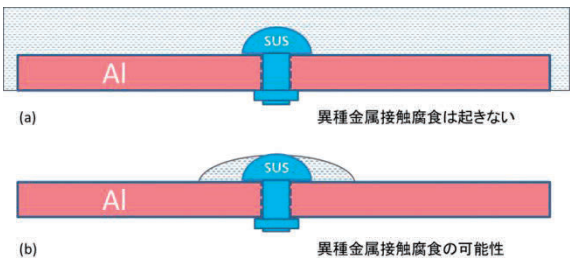


**図２　異種金属接触腐食での分極曲線の概念図**

ミニウムは比較的低い腐食電位であるが、塩化物のない環境では腐食電位は高くなることが知られている。

## ３　各種金属材料のボルト締結構造体の塩化物環境での異種金属接触腐食挙動

### ３．１　試料準備

銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)並びSUS304 ステンレス鋼(SUS)に対してそれぞれ面積を変化させてボルト締結した試験片を作成した。供試材として準備した金属の組み合わせと、面積比とを図３に示す。幅(縦)15 mm，厚さ４ mm（Niのみ３mm ）とし、横を 15mm x １、 ２、３ さらに ４ として、横長さ比を１：４ ～ ４：１ とした、すなわち、面積比が 0.25，0.5，1.0，2.0，および 4.0　である。

これらの材料を、図４に示すように M4 長さ 20 mm の SUS304 製のボルトナットで締結した。このとき樹脂製スリーブ、アルミナ・ワッシャを用いて、締め具と試料とを電気的に絶縁した。また、異種金属の接触面となる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１N・m（M4 ボルト締め規格値、但しアルミナ・ワッシャ破損しない程度）として一定にした。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。

| 金属組み合わせ（金属A　金属B） | 面積比率／形状等 |
|---|---|
| Cu　Al | 1:4　2:4　4:4　4:2　4:4 |
| Cu　Ni | |
| Cu　SUS304 | |
| Al　Ni | |
| Al　SUS304 | 縦15mm 横 面積比に応じて縦×1、×2、×4 を総当たり 厚み4mm（ただしNiのみ3mm） |
| Ni　SUS304 | |

**図３　検討した金属の組み合わせと面積比**

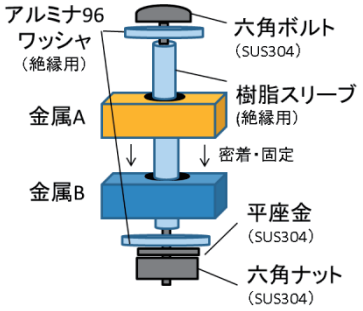


**図４　異種金属試料の締結方法**

異種金属締結体試料の組み立て手順を以下に示す。

① 金属Ａ、金属Ｂアセトン洗浄（拭きとり紙使用）
② 組み立て使用部品アセトン洗浄（浸漬）
③ 金属および組み立て使用部品とも超音波洗浄
④ 乾燥機内保管（30℃）
⑤ 翌日以降、写真撮影（金属ペアの組み合わせ：10 個毎に１枚：計 12 枚）
⑥ 全数重量測定
⑦ 組み立て
⑧ トルクレンチ（１N・m：M4 ボルト締め規格値、但しアルミナ 96 ワッシャ破損しない程度）で締結
⑨ 写真撮影（金属ペアの組み立て品：５個毎の計６枚：計 12 枚）
⑩ ポリ・サンプル袋にて保管
⑪ 複合サイクル試験、塩水噴霧試験実施

### ３．２　腐食試験

JASO M610 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５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 JASO M610 に規定される中性塩水噴霧試験液５% NaCl　である。

塩水噴霧試験は、連続噴霧の条件で 14 日間実施した。試験液は JIS Z 2371 に規定される中性塩水噴霧試験液である pH 7 の5% NaCl 水溶液で、試験温度は35 ℃である。

両試験とも、試験終了後 以下の手順で試料を処理した。

① 流水にて洗浄
② 超音波洗浄
③ 80℃のお湯に浸漬
④ 超音波洗浄
⑤ 流水にて洗浄
⑥ エアーブロー

（①～⑥：析出塩がなるべくきれいに取れるまで）

⑦ 打刻（マーキング）
⑧ 写真撮影（金属ペアの組み立て品：５個毎の計６枚：計 12 枚）
⑨ 締結ばらし
⑩ 流水にて洗浄
⑪ 超音波洗浄
⑫ 80℃のお湯に浸漬
⑬ 超音波洗浄
⑭ 流水にて洗浄
⑮ エアーブロー

（⑨～⑮：析出塩がなるべくきれいに取れるまで）

⑯ 写真撮影（1 つずつ、接触面・４側面の計５枚）

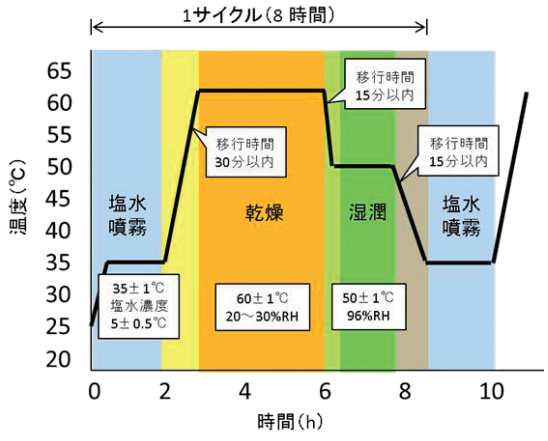


**図５　複合サイクル試験のパターン**

⑰ 全数重量測定
⑱ 乾燥機内保管（30℃）
⑲ 翌日以降、サンプル袋入れ、保管

以上のように、試験の前後での重量測定、写真撮影を実施して異種金属接触腐食状況を評価した。

## ４　試験結果

試験結果の一例として、Cu-Al の異種金属締結試料の塩水噴霧試験前後の各試料の重量とその前後差を表１に示す。この表の横軸は各試料の面積比を示しており、寸法の１は２x1.5x1.5 + 2 x0.4x1.5 $cm^2$ = 5.7 $cm^2$ に相当する。

一部を除き、重量は試験前より減少しており、すなわち腐食減量があった。サイクル試験後に重量増加（表中の負値）している試料があるが、これは腐食減量を上回る重量の腐食生成物が付着したからである。また、この表には異種金属接触しない単独試料の腐食減量も示している。このままでは、各試料の腐食減量を比較できないので、単位面積当たりの重量変化に換算する。ここで、試料面積は表、裏面と側面の和とした。ただし、試料長手方向の両端の端面の面積は加えていない。この表より、Al では接触する Cu の面積の増加に伴い腐食減量が大きくなっていることがわかる。

一方、Cu の重量はほとんど変化していない。図６に面積比と重量変化の関係を示す。すなわち、上述のように Al の腐食減量は接触する Cu の面積

**表１　Cu-Al の異種金属締結試料の塩水噴霧試験前後の各試料の重量とその前後差**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al（前） | 8.782 | 8.811 | 8.76 | 8.857 | 4.367 | 2.102 |
| Al（後） | 8.791 | 8.609 | 8.539 | 8.513 | 4.026 | 1.884 |
| Al(前－後) | -0.009 | 0.202 | 0.221 | 0.344 | 0.341 | 0.218 |
| Al腐食減量 ($g/cm^2$) | -0.00039 | 0.00886 | 0.00969 | 0.01509 | 0.02991 | 0.03825 |
| Cu/Al 面積比 | 0 | 0.25 | 0.5 | 1 | 2 | 4 |

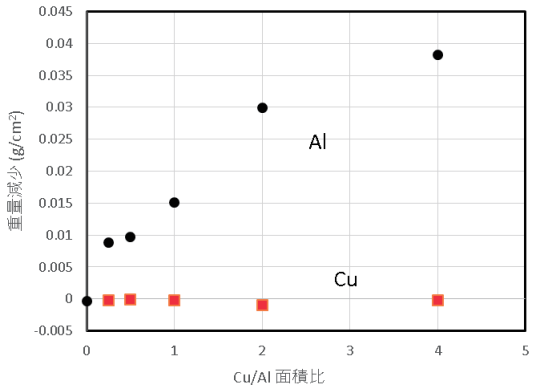


**図６　面積比と重量変化の関係**

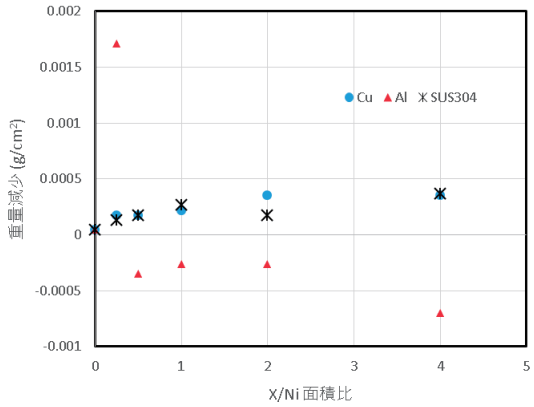


**図７（ａ）　Al-X 塩水噴霧（X：Cu，Ni，SUS304）**

に対応して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いないと思われ、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 に付着したためと思われる。

次に、異種金属締結試料の塩水噴霧試験後の重量変化を Al，Cu，Ni，SUS304 それぞれにつき、他の金属との接触による腐食減量の変化として図７（ａ）～（ｃ）にそれぞれ示す。

図７（ａ）は Al に Cu，Ni，および SUS304 を接触させた結果で、接触の相手がいずれの金属の場合でも、接触した金属の面積比の増大に伴い、腐食減量は単調に増加している。増加効果は、Cu が最も大きく、Ni，SUS304 が続いている。図７（ｂ）に示す Ni では Cu，SUS304 の接触によりやや増加している。図７（ｃ）に示す Cu では Ni との接触で、僅かではあるが腐食減量の増加傾向がみられる。すなわち、Cu，と Ni 相互に腐食速度を増大させていることになる。一方、図７（ｄ）に示す SUS304 では他の金属との接触に伴う重量変化はわずかで、また特に傾向はみられなかった。

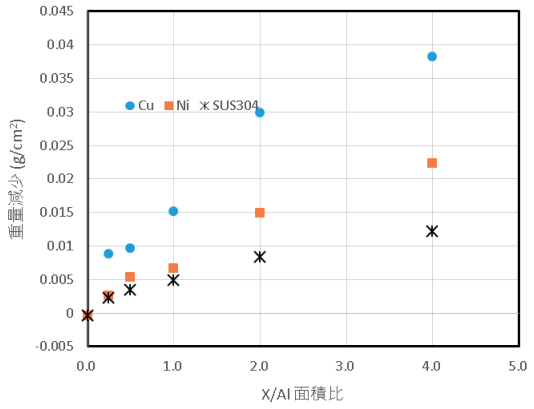


**図７（ｂ）　Ni-X 塩水噴霧（X：Cu，Al，SUS304）**

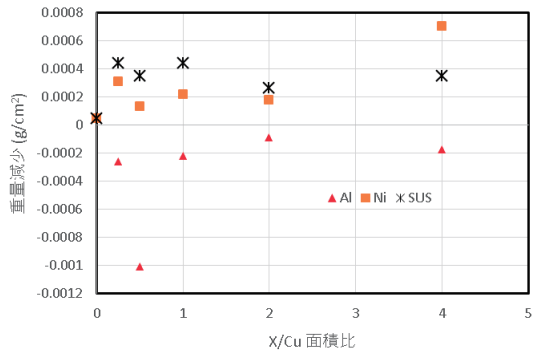


**図７（ｃ）　Cu-X 塩水噴霧（X：Al，Ni，SUS304）**

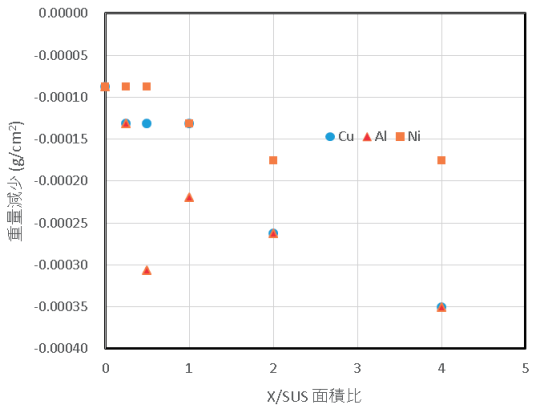


図７（d）　SUS-X 塩水噴霧（X：Cu，Al，Ni）

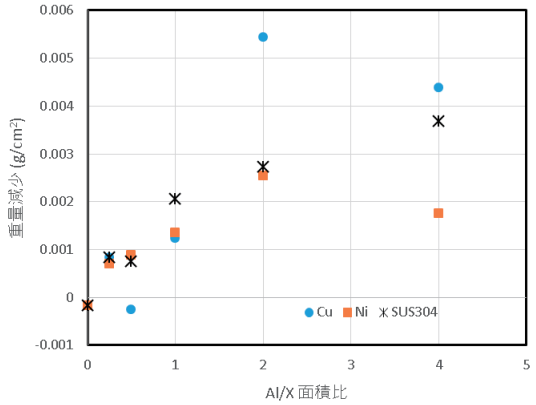


図８（a）　Al-X サイクル（X：Cu，Ni，SUS304）

次に、複合サイクル試験の結果を説明する。塩水噴霧試験の結果と同様に、Al，Cu，Ni，SUS304 それぞれにつき、他の金属との接触による腐食減量の変化を図８（a）～（d）にそれぞれ示す。

塩水噴霧試験と同様に、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る。Ni では、塩水噴霧とほぼ同様の結果である。Al との接触では Al の面積増大に伴い重量が増加しており、これはほとんど腐食しない Ni に Al の腐食生成物が付着したからと思われる。Cu については SUS304 との接触での腐食減量増大は明確であるが、Ni との接触では腐食減量増大の傾向が認められるが明確でない。ステンレス鋼では塩水噴霧試験のときと同様、重量変化はわずかで特に傾向もみられない。

なお、異種金属接触しない試料については、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たいし、Cu には黒色、緑色、赤色の様々な腐食生成物がみられた。

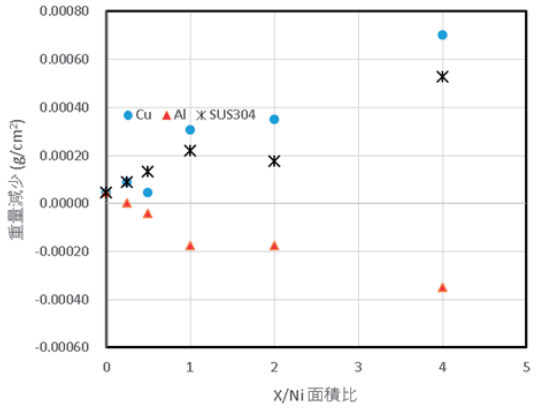


図８（b）　Ni-X サイクル（X：Cu，Al，SUS304）

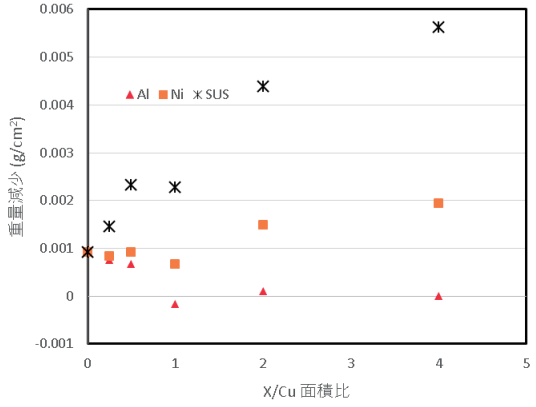


図８（c）　Cu-X サイクル（X：Al，Ni，SUS304）

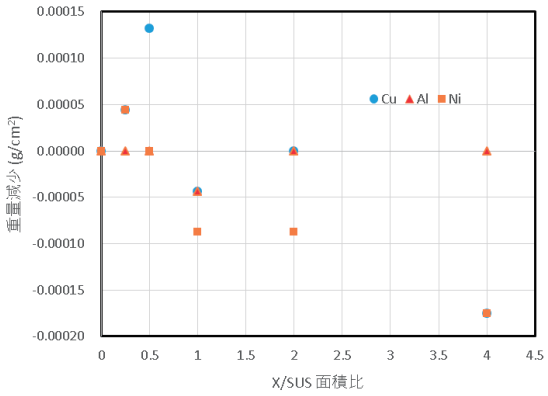


**図８（d）　SUS-X サイクル（X：Cu, Al, Ni）**

## ５　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異種金属接触腐食を生じて腐食が加速する。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 7（a）に示した Al の場合、接触する各金属ともに面積比の増加に伴い腐食減量も対応して増加している。ここで、注目したいのは Al に対する腐食加速効果が大きいからの順で、Cu>Ni>SUS304 となっていることである。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。ステンレス鋼の腐食電位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 を下回ることもあることが知られており、今回の検討でも塩化物中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ていたと思われる。Cu と Ni は、Al 以外との接触で異種金属接触腐食の傾向がみられる。ただ、Cu と Ni とは相互に接触面積比の増大に伴い腐食減量が増大している。言い換えると、試料全体の表面積が大きいほど腐食減量が大きくなることを意味する。今回の試料では、すき間を形成する接触面での腐食が大きいようであり、すき間の腐食速度が自由表面よりも大きいと考えれば、腐食電位が近く、かつ表面での局部腐食を生じにくい Ni と Cu との組み合わせで、試料面積が大きくなると腐食減量が増大することは理解できる。

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であり、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８（a）に示す 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成するとともに、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。

ところで、SUS304 ステンレス鋼については、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。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。

## ６　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。

1　Al は Cu, Ni, SUS304 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。

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による局部腐食発生のため、腐食電位はやや低下する。

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、必ずしも、単独試料の腐食電位から予測される異種金属接触腐食とはならない。

4　異種金属締結試料では、多くの場合にすき間腐食を発生するが、すき間内に腐食が集中するわけではない。