

「腐食防食講座—海水ポンプの腐食と対策技術—」

第3報：異種金属接触腐食とカソード防食

宮坂松甫*

Lecture on Corrosion and Corrosion Protection of Seawater Pumps - Part 3: Galvanic Corrosion and Cathodic Protection -

by Matsuho MIYASAKA

Special attention is required for galvanic corrosion in seawater as, depending on conditions, its speed of progress can become multiple-fold than that of other corrosion (of single material) in seawater. When materials constituting parts with different corrosion potentials are used together in seawater, macro-cells form between these parts, with seawater as the electrolyte, and galvanic corrosion promotes the corrosion of materials whose potential is on the base side. In contrast, corrosion of materials with their potential on the noble side becomes inhibited. Cathodic protection (galvanic anode and impressed current) is a method which makes effective use of this corrosion inhibition phenomenon. The following discusses an actual case of galvanic corrosion in a seawater pump, features and protective measures, as well as the features and application of cathodic protection.

Keywords: Corrosion, Seawater, Pump, Galvanic corrosion, Cathodic protection, Galvanic protection, impressed current protection, Sacrificial anode, Potential, Polarization curve

1. はじめに

一般に、ポンプ等の機器においては、各部品に要求される機能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、ポンプが、海水のように高い電気伝導度の溶液を扱う場合、電位が異なる材料どうしが海水を電解質とするマクロセルを構成し、電位が卑側の材料が異種金属接触腐食によって大きな被害を被ることがある。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るので、海水腐食の中で最も注意を要する腐食形態の一つと言える。一方、電位が貴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、海水ポンプの防食にも多用されている。本報では、異種金属接触腐食の事例、機構及び対策技術、カソード防食の機構及び利用法について述べる。数値解析を用いた異種金属接触腐食とカソード防食の予測技術については次報で詳しく述べる。

2. 異種金属接触腐食・カソード防食とは（概説）

詳細な説明に移る前に、まず異種金属接触腐食及びカソード防食とは何かを概説する。

図1 (a) のように、電位が異なる二つの金属が電解質中で接すると、卑な金属がアノードとなって腐食が助長され、貴な金属がカソードとなって腐食が抑制される。これは、両金属間に電池が形成されることによって、互

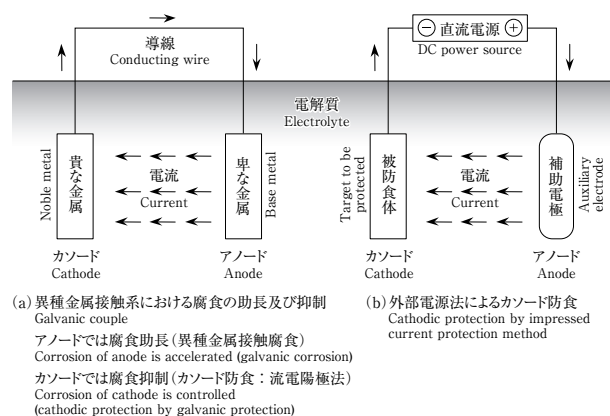


図1 異種金属接触腐食及びカソード防食の模式図

Fig. 1 Schematic drawing of galvanic corrosion and cathodic protection mechanism

* (株)荏原総合研究所
工学博士，腐食防食専門士（社）腐食防食協会認定

いの金属の電位が近づき、卑な金属は電位が貴側に移行することによってアノード反応が助長され、逆に貴な金属は電位が卑側へ移行することによってアノード反応が抑制されるためである。アノード側の腐食助長現象を異種金属接触腐食と呼び（ガルバニック腐食とも言う）、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。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その金属の防食電位と呼ぶ。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。

カソード防食には、被防食体を、その自然電位よりも卑な金属を接続して防食する方法（流電陽極法又は犠牲陽極法）と、外部電源（直流電源）と補助アノード（不溶性又は難溶性アノード）を用い、被防食体にカソード電流を流し込んで防食する方法（外部電源法）[図1 (b)]とがある。

3. 異種金属接触腐食事例とカソード防食施工事例

3-1 異種金属接触腐食事例

ここで紹介するのは、1970年代に当社が海水ポンプで経験した異種金属接触腐食の典型的な事例である。これは顧客と当社にとって苦い経験であると同時に、その後の海水ポンプの防食技術開発・確立に多くの示唆を与えた貴重な教訓でもある。

本ポンプは、口径1000 mmの海水取水用立軸斜流ポンプであり、1年9箇月間ほぼ連続で運転され、定期点検の際、鋳鉄製部品に著しい異種金属接触腐食の被害が認められた。図2にポンプの断面図を示す。このポンプは、羽根車、ガイドケーシング及び吸込みベルがステンレス鋼（SCS13）、保護管及び主軸系部品がステンレス鋼（SUS304）、これら以外のコラムパイプ、軸受ケーシング、軸受支えなどの部品が片状黒鉛鋳鉄（2%Ni鋳鉄FC200相当品：大型鋳造品の鋳造性・組織健全性を向上させる理由から、本ポンプでは約2%のNiを添加した片状黒鉛鋳鉄を採用している。以後、本報では2%Ni-FC200と略称する）という材料構成であった。ステンレス系材料は無塗装であり、鋳鉄製部品の表面にはタールエポキシ塗装が施されている。鋳鉄製部品には塗装欠陥部及び無塗装部（コラムパイプ及び軸受ケーシングのフランジ端部など）があり、当該部分に激しい異種金属接触腐食が見られた。

図3は、コラムパイプの塗装欠陥部及び同フランジ端

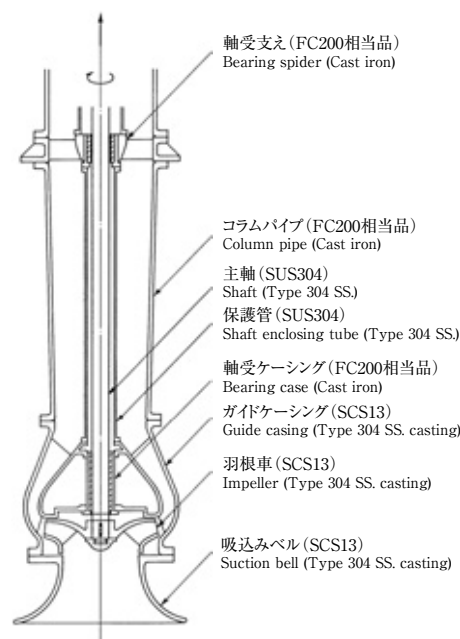


図2 立軸海水ポンプ断面図
Fig. 2 Cross section of vertical seawater pump

部に見られた腐食の状況を示している。ガイドケーシングと接するフランジ端部では、腐食は円周状に連続して発生しており、腐食深さが20 mmにも達していた。図4は、軸受ケーシングに見られた腐食である。この部品は、周囲を大面積のステンレス鋼製ガイドケーシングに囲まれる位置にあったため腐食被害が大きくなったものである。ここでは、厚さ25 mmのフランジ部が金属部分をほとんど残さずに腐食していた。コラムパイプ内（流速約4 m/s）の鋳鉄単独の腐食速度を約0.8 mm/yと見積もると（第2報図6参照）、1年9箇月間での25 mmの腐食（腐食速度14.3 mm/yに相当）は、その約18倍に達するものである。

ここで、鋳鉄の腐食形態として特徴的な黒鉛化腐食について説明しておく。鋳鉄は一般にはFe-C-Si系合金であり、2~4%程度のCと、2%前後のSiを含むものが多い。その組織は、フェライト又はパーライト素地に黒鉛が分散したものになっている。黒鉛は密度が小さいため、その存在割合は体積比率で7~10%に達する。フェライト又はパーライト素地は腐食によって鉄酸化物（錆）に変り、黒鉛はそのまま残存する。残存した黒鉛に腐食生成物が捕捉される形で腐食層が形成される。この腐食層を黒鉛化層、黒鉛化層を形成する腐食形態を黒鉛化腐食と呼んでいる。図4で黒鉛化腐食の様子がよく観察できる。軸受ケーシングフランジ部（厚さ：25 mm）がほとんど腐食しているにもかかわらず、製作時の形状をそのま

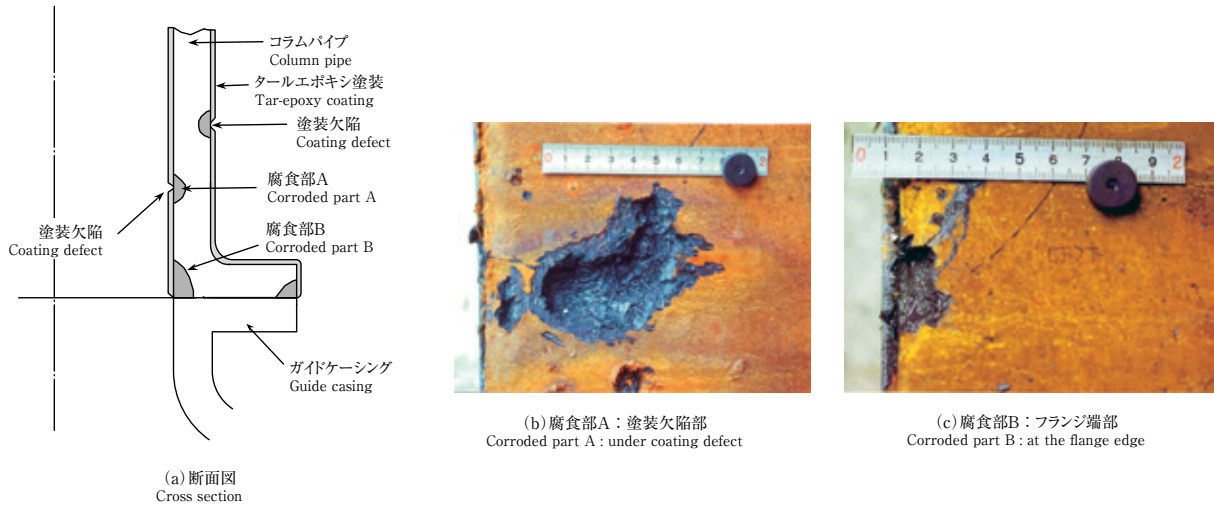


図3 コラムパイプ塗装欠陥部及びフランジ端部の異種金属接触腐食（黒鉛化層を除去後）
Fig. 3 Galvanic corrosion of column pipe under coating defect and at the flange edge, grafitized zone was removed

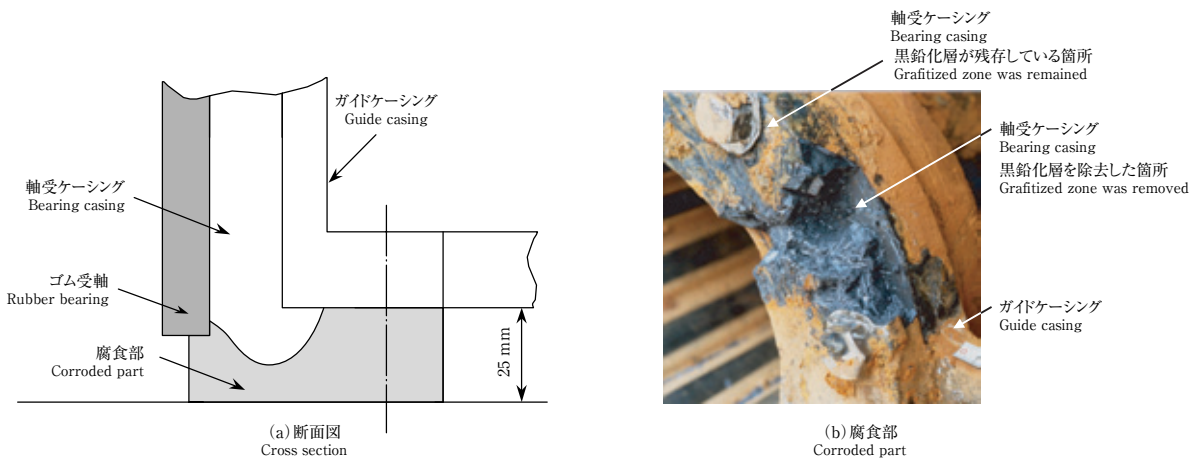


図4 軸受ケーシングの異種金属接触腐食
Fig. 4 Galvanic corrosion of bearing casing

ま残している。黒鉛化層は強度は極めて低いため、写真のように、ドライバーのような工具を用いて容易に除去することができる。

本事例のポンプでは、羽根車及びガイドケーシングのように高い流速にさらされる部品にはエロージョン・コロージョンにも耐えられるようにステンレス鋼を採用し、コラムパイプなどには、流速がさほど高くないため価格の低い鋳鉄を選んだもので、その限りでは合理的な材料選定と言える。しかし、大きな問題は電位が卑な鋳鉄部品に塗装を施し、電位が貴なステンレス系部品を無塗装としたことであった。タールエポキシ塗装では塗装欠陥を完全に無くすことは難しいし、また、フランジ面などの合わせ

面は無塗装のまま残された。また、大面積のガイドケーシングに囲まれる小面積の軸受ケーシングに鋳鉄を選定している。つまり、塗装欠陥部、無塗装部など、ごく小さい面積の鋳鉄（アノード）と大面積のステンレス鋼（カソード）という異種金属接触対が形成され、鋳鉄部品に著しい異種金属接触腐食被害がもたらされたのである。

幸いこのポンプは絶縁板を挿入可能な構造であったので、異種金属間の絶縁を中心とした以下のような防食対策を実施した。

(1) ガイドケーシング・コラムパイプ間、及び下部保護管・軸受支え間を樹脂製絶縁板及び絶縁ボルトを用いて電氣的に絶縁した。

(2) 上部保護管表面にはタールエポキシ塗装を施し、カソード面積を低減した。

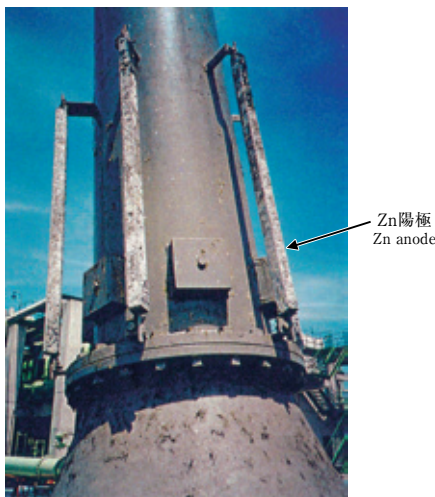
(3) ガイドケーシングと接する軸受ケーシングの材料を鋳鉄からステンレス鋼に変更した。

最後に、ステンレス鋼部品で、鋳鉄部品に近い箇所にはすきま腐食及び孔食の被害がほとんど見られなかったことを特筆しておく。304系ステンレス鋼は対策無しで海水に使用すると短期間に必ずすきま腐食を発生するが、本ポンプでステンレス鋼部品に腐食が少なかったのは、鋳鉄部品が犠牲陽極として働き、カソード防食効果をもたらしたためである。

3-2 カソード防食の施工事例

カソード防食の機構及び利用法についての詳細は以下で述べることにし、ここで、施工事例を2件紹介する。

写真1 (a) は、主要部品がステンレス鋼 (316系) 製の立軸海水ポンプに Zn 陽極を取り付け、局部腐食 (すきま腐食及び孔食) を防止している事例である。また、



(a) Zn陽極
Zn anode



(b) Al陽極
Al anode

09-01 01/222

写真1 カソード防食 (流電陽極法) 適用事例

Photo 1 Examples of cathodic protection (galvanic protection)

写真1 (b) は、ステンレス鋼と鋳鉄とが混用されているポンプに Al 陽極によるカソード防食を施した事例である。カソード防食によって、ステンレス鋼及び鋳鉄双方をそれらの防食電位よりも卑にすることによって、異種金属接触腐食の防止をねらったものである (異種金属接触腐食はカソード防食によっても防止が可能である)。

4. 異種金属接触腐食及びカソード防食の機構

電位が異なる二つの金属 (卑な金属 B 及び貴な金属 N) が海水中で接した場合のマクロセルについて、腐食の助長及び抑制の機構を図5で説明する。金属 B 及び N 上のアノード反応 (金属 B 及び N の溶出反応) に伴う分極曲線を A_B 及び A_N 、金属 B 及び N 上のカソード反応 (海水中ではいずれも溶存酸素の還元反応) に伴う分極曲線を C_B 及び C_N とする。ただし、両金属表面での A_B 及び C_B 、 A_N 及び C_N はいずれも内部分極曲線と呼ばれ、直接測定することができず、通常我々が実測できる分極曲線はそれらが複合された図5の赤線で示されるものである (外部分極曲線と呼ぶ)。

金属 B 及び N が接触せずに単独で存在する場合の自然電位は E_B 及び E_N 、腐食電流 (電流密度は腐食速度と等価) は I_B 及び I_N である。両金属間が電氣的に導通すると、回路抵抗を無視できる場合、両金属は等電位 (外部分極曲線の交点の電位 E_{G0}) となり腐食電流 I_{G0} が流れる。回路抵抗 (金属の抵抗は通常無視できるので、溶液抵抗 R_s) が存在する場合は両金属間に電位差 ΔE (両金属間

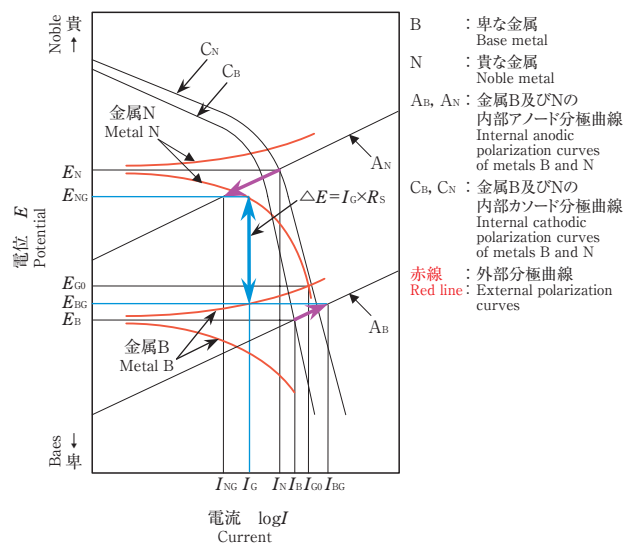


図5 異種金属接触対における腐食の助長及び抑制を示す分極図
Fig. 5 Polarization diagram showing the corrosion mechanism of galvanic couple

に流れる電流 I_G と R_S の積)が生じ、金属B及びNはそれぞれ異なった電位 E_{BG} 及び E_{NG} を示す。導通後の金属B及びNの腐食電流はそれぞれの電位における内部アノード分極曲線の電流値 I_{BG} 及び I_{NG} となる。つまり、異種金属接触によって金属Bの腐食は $I_{BG} - I_B$ 分だけ増大し、金属Nの腐食は $I_N - I_{NG}$ 分だけ減少する。金属Bの腐食助長現象を異種金属接触腐食と呼び、金属N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。この腐食系をカソード防食としてとらえる場合には、金属Bが犠牲陽極、金属Nが防食対象となる。それぞれの金属に関して外部分極曲線が得られれば、図5のような考え方で I_G を予測することができ、この大きさから腐食の助長の程度をはかることができる。また、 E_{NG} が特定の電位 E_p (防食電位：金属Nの腐食電流 I_{NG} が0になる電位)よりも卑になれば金属Nが完全に防食される。防食電位は、理論的にはそれぞれの金属(M)の M/M^{z+} 系の平衡電位に相当するが、現実には、各実用材料について実験値あるいは経験値が採用される(6章参照)。

異種金属接触腐食の機構を、FeとCuが海水中で導通した場合を例に、より分かりやすく説明する(図6)。FeはCuよりも電位が卑であるためアノードとなって腐食が助長される。Cu側からFe側へ導線を通して流れる電流を I_G 、Fe表面でのカソード反応に伴う電流(マクロ的なアノードの中にもミクロ的なカソードが存在する)を I_S とするとFeは $I_G + I_S$ 分の腐食をすることになる。つまり、Feは異種金属接触によってほぼ I_G 分腐食が助長される(異種金属接触腐食)。 I_S は外部から測定できないが、測定可能な I_G の大きさからFeの腐食が助長される程度を知ることができる。一方、Cu表面での反応を見てみよう。この図6は、Cuが完全に防食され

ていないと想定しているため、マクロ的なカソードであるCu表面でもアノード反応が残っている。しかし、Cu表面のカソード反応による電流の内 I_G がFeの腐食に使われるので、その分Cuの腐食が抑制されることになる(カソード防食)。

5. 異種金属接触腐食の対策技術

異種金属接触腐食を防止(軽減する)する方法は、以下のとおりである。

- (1) 自然電位の差が小さい材料の組合せを選ぶ(ただし、分極特性に留意)。
 - (2) カソード/アノードの面積比を小さくする。
 - (3) 回路抵抗を大きくする。
 - (4) その他
- それぞれの方法の機構及び留意点を以下で述べる。

5-1 自然電位の差と分極特性

異種金属接触腐食を防止するには、自然電位の差が小さい材料の組合せを選ぶことがまず重要である。軟鋼、鋳鉄、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、厳密には異種材料どうしとはいっても異種金属接触腐食はあまり問題とならない。海水ポンプで異種金属接触腐食が現実に問題となる材料の組合せは、以下のようである。

- (a) 軟鋼、鋳鉄及び低合金鋼に対し、ニレジスト鋳鉄及びそれよりも自然電位が貴側の材料を接触させた場合
- (b) ニレジスト鋳鉄に対し、銅合金及びそれよりも自然電位が貴側の材料を接触させた場合
- (c) 銅合金に対し、ステンレス鋼及びそれよりも自然電位が貴側の材料を接触させた場合

異種金属接触腐食に対する電位差の影響を考える場合、アノードの異種金属接触腐食速度と異種金属間の電位差とは必ずしも比例しないことに留意することが重要である。時には、電位差と異種金属接触腐食速度の関係が逆転することすらある。それは、図5に示すように、異種金属間に流れる電流量(異種金属接触腐食による腐食増分)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)に支配されるからであり、また、各材料の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、材料の分極特性が異種金属接触腐食に影響を与える様子を、具体例をあげて説明する。

流速を変化させて異種金属接触腐食実験及び分極曲線測定を行い、鋳鉄(FC200)/銅合金(CAC406)又はステンレス鋼(SUS316)の組合せにおいて、鋳鉄の異種金属接触

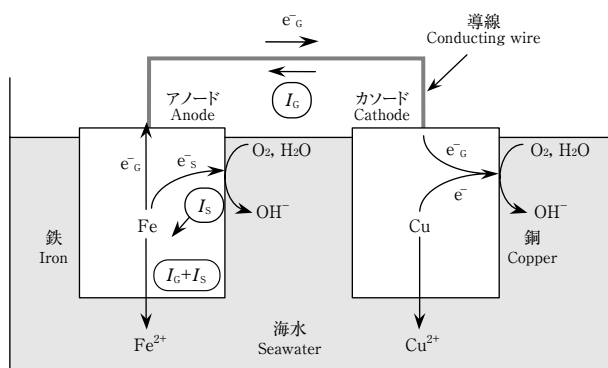


図6 鉄/銅の異種金属接触対の腐食挙動模式図

Fig. 6 Schematic drawing of corrosion mechanism of Fe/Cu galvanic couple

腐食に及ぼす各材料の分極特性の影響を考察する。

各材料の試験片（表面直径20 mm）を、海水を介し40 mm離して対向させ、腐食実験を行った。異種金属接触腐食実験を行うときは双方の試験片を導線で接続させ、単独の腐食を調べる場合は導線の接続を解いた。流速0 m/sの実験はピーカ中で行い、流速0.5 m/s及び5 m/sでの実験は、断面40×30 mmの矩形流路壁面に試験片を取り付け（面間隔40 mm）、流路に海水を流すことによって行った。温度を25℃、溶存酸素を飽和とした。試験期間は336 hである。分極曲線測定は、試験片を環境に浸漬してから電位が十分に安定する18 h後に開始した。電位走査速度は1.8 V/hとした。

図7¹⁾に铸铁FC200の異種金属接触腐食及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(g/m²)は流速の上昇と共に増加している。FC200をCAC406又はSUS316と導通させた場合の腐食減量（異種金属接触腐食による）は、いずれの条件でも単独の場合と比較して増加はしているものの、その程度はカソード材料及び流速によって大きく異なっている。まず、流速0 m/s及び0.5 m/sにおいては、FC200の異種金属接触腐食速度は、カソード材料に依らずほとんど同一となっている。ところが流速5.0 m/sでは、FC200の異種金属接触腐食速度はCAC406をカソードとした場合、SUS316をカソードとした場合と比べて2倍以上となっている。つまり、铸铁・銅合金の電位差が、铸铁・ステンレス鋼の電位差よりも小さいにもかかわらず、銅合金と接する場合のほうが铸铁の異種金属接触腐食が大きくなってい

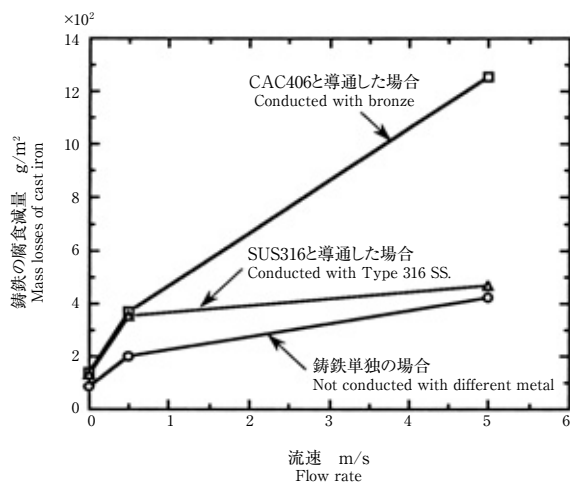


図7 铸铁（FC200）の異種金属接触腐食速度と流速の関係¹⁾（海水、25℃、DO飽和、336 h）

Fig. 7 Relationship between galvanic corrosion rate of cast iron and flow rate (in seawater with saturated DO at 25℃, for 336 h)

る。自然電位の差と異種金属接触腐食速度が比例しないこと、及び、場合によってはその関係が逆転することを示す好例として紹介した。

この理由は、これら材料の分極特性によって説明できる。図8¹⁾はFC200及びCAC406、図9¹⁾はFC200及びSUS316の分極曲線の流速依存性をそれぞれ示している。FC200/CAC406対及びFC200/SUS316対のアノード・

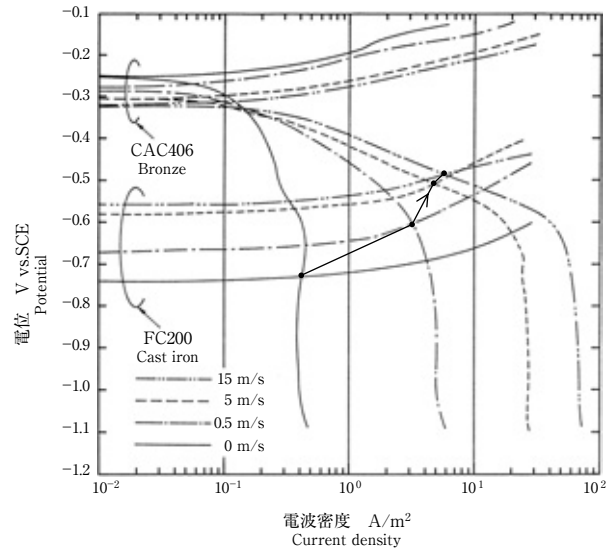


図8 FC200及びCAC406の分極曲線¹⁾（海水、25℃、DO飽和、18 h浸漬後測定）

Fig. 8 Polarization curves of cast iron and bronze in seawater with saturated DO at 25℃, measured after 18 h immersion

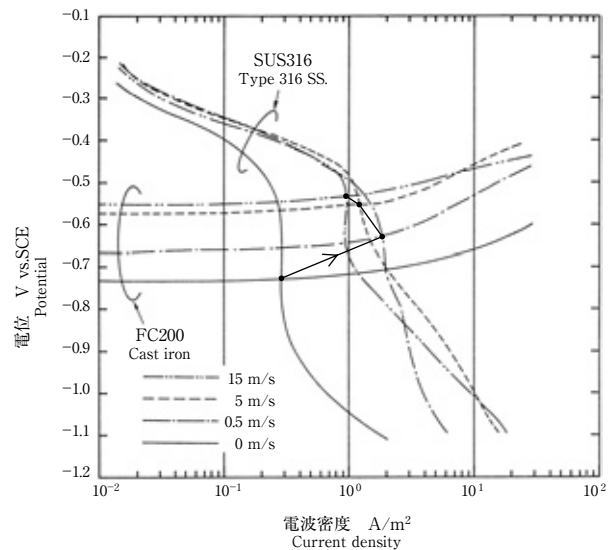


図9 FC200及びSUS316の分極曲線¹⁾（海水、25℃、DO飽和、18 h浸漬後測定）

Fig. 9 Polarization curves of cast iron and Type 316 SS in seawater with saturated DO at 25℃, measured after 18 h immersion

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増分に相当)を比較すると、流速0 m/s及び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対では電流密度が単調に増加するのに対し、FC200/SUS316対ではむしろ減少している。FC200/CAC406対の電位差が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。ここには載せないが、ニレジスト鑄鉄のカソード分極曲線の流速依存性も、銅合金と類似の傾向を示しており、ニレジスト鑄鉄をカソードとする場合、鉄鋼・鑄鉄の異種金属接触腐食は、ステンレス鋼をカソードとする場合以上に助長されることがある。

異種金属接触腐食の流速依存性が、カソード材料によって大きく異なることは既にCopsonも示している²⁾。図10(文献2のデータから作成)は、ステンレス鋼、Ti、Cu又はNiと、海水中で面積比1:1で接触させた鋼の異種金属接触腐食速度と流速の関係を示している。鋼の異種金属接触腐食は、流速0.15 m/sにおいては、カソード材料によって大きな差異は無いが、流速2.3 m/sでは、CuあるいはNiと接触させた場合のほうが、これらと比べてもっと電位差が大きいステンレス鋼やTiと接触させたときよりも大幅に大きくなっている。

このような分極特性の多様性を見ると、異種金属接触腐食防止のための材料選定は非常に難しく思えるが、前述の、海水ポンプで異種金属接触腐食が問題となる材料の組合せ(a)、(b)及び(c)をできるだけ避けること

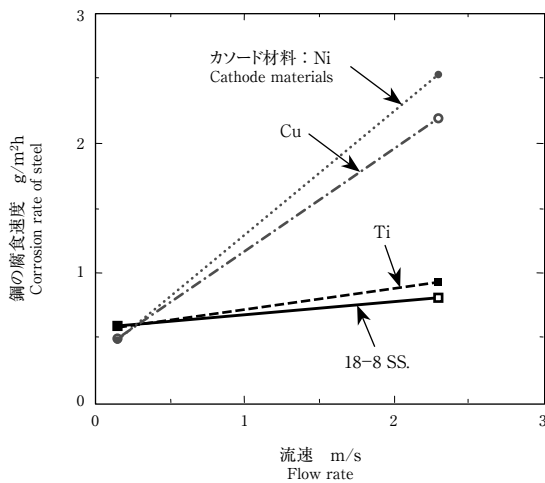


図10 海水中での鋼の異種金属接触腐食に及ぼす流速の影響²⁾
(面積比1:1, 10°C)

Fig. 10 Effects of flow rate on galvanic corrosion rate of steel in seawater at 10°C, area ratio of anode/cathode: 1/1

をまず念頭に置く必要がある。もしそれができない場合は、次節で述べるように、カソード/アノード面積比を小さくすることが最も重要である。

5-2 カソード/アノード面積比

海水ポンプにおいて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。図11^{3, 4)}は、各種材料(アノード)とステンレス鋼(SUS304)(カソード)を面積比1:1で接触させた場合、アノードの異種金属接触腐食速度を、単独で

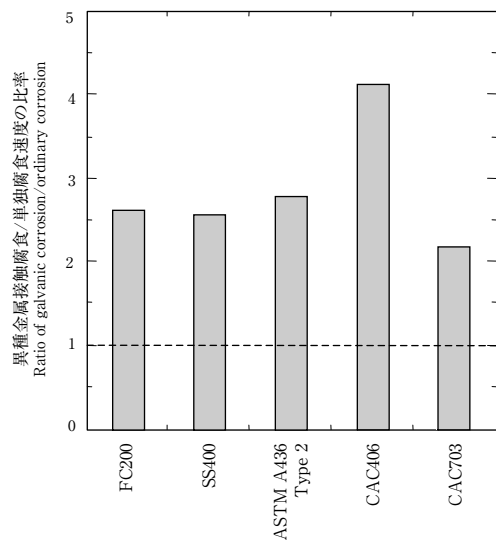


図11 異種金属接触腐食/単独腐食速度の比率^{3, 4)}
(カソード: SUS304, 面積比1:1)

Fig. 11 Ratio of galvanic corrosion/ordinary corrosion (cathode: Type 304 SS., area ratio of anode/cathode: 1/1)

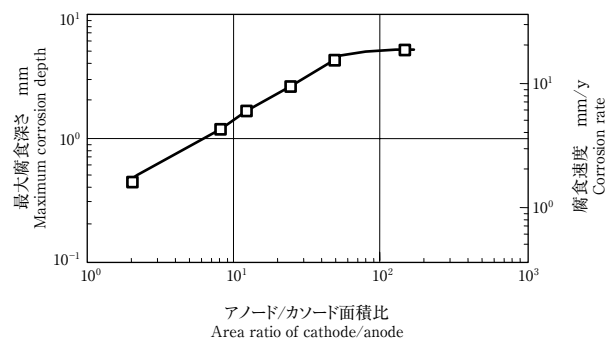


図12 海水中の異種金属接触腐食速度に及ぼすカソード/アノード面積比の影響(アノード: 2%Ni-FC200, カソード: SUS304, 試験期間: 2352 h)^{3, 4)}

Fig. 12 Effect of area ratio of cathode/anode on galvanic corrosion of cast iron in seawater (cathode: Type 304 SS., duration: 2352 h)

の腐食速度と比較した増加率（異種金属接触腐食/単独腐食速度）で示したものである。実験は、海水ポンプの取水路で98日間行ったもので、流速はおよそ0.5 m/sである。いずれの材料もステンレス鋼との接触によって腐食が増加しているものの、単独の場合と比較した腐食の増加率は2～4倍程度に留まっている。

次に、鋳鉄（2%Ni-FC200）/ステンレス鋼（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った。実験を行った環境及び期間は前記と同一である。2種類の材料の円板（直径100 mm）を重ね合わせて（導通させて）樹脂製ボルトで固定し、ステンレス鋼は無塗装とし、アノードとなる鋳鉄表面の一部分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。結果を図12^{3, 4)}に示す。鋳鉄の最大腐食深さは、カソード/アノード面積比の増加と共に増しており、最大5.2 mm（腐食速度19 mm/y）に達した。この値は、海水ポンプの異種金属接触腐食事例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、異種金属接触腐食が小さくなり、徐々にアノード単独の腐食速度に近づいていく。

3-1節の腐食事例におけるアノードへの塗装は「腐食しやすい箇所を塗装で守る」との発想で行われたものであろうが、塗装が完全に無欠陥である場合はこれでも良い。しかし、欠陥を完全に無くすことは難しいし、フランジ部など端部には無塗装部が残されることが多く、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大きな被害を受けることになる。異種金属接触腐食の被害を抑えるには、むしろカソード側を、あるいはアノード・カソード双方を塗装することが望ましい。

5-3 回路抵抗

異種金属接触対の回路抵抗は、金属が薄い箔や細い線のような特殊な場合を除けば、溶液抵抗だけに支配される。図5にも明らかなように、アノード・カソード間の溶液抵抗が大きくなればなるほどアノードの電位は自然電位に近づいていき、異種金属接触腐食速度は小さくなる。溶液抵抗は、電解質の電気伝導度とアノード・カソード間の距離に依存し、電気伝導度が小さいほど、また距離が離れるほど大きくなる。

海水ポンプの場合、電解質（海水）の電気伝導度は大きな変化は無いので、アノード・カソード間の距離が異種金属接触腐食にとって主たる支配因子である。カソードから遠く離れた位置にあるアノードでは異種金属接触腐食速度は小さくなる。

図13⁵⁾のように、ステンレス鋼（SUS316）管と接続させた（念のため電氣的に絶縁した）ポリエチレン塗装鋳鉄管内に、SUS316管と電氣的に導通させた鋳鉄（FC200）試験片（以下、導通試験片と呼ぶ）を配置し、鋳鉄の異種金属接触腐食に及ぼすカソードからの距離の影響を調べた。管の内径は80 mm、FC200試片の外径は33.8 mmである。FC200試験片はアクリル樹脂製管（外径33.8 mm）内を貫通するSUS316製丸棒（外径12 mm）によって互いに導通させ、更にこれらをSUS316管と導通させた。一方、異種金属接触による影響を受けない単独の腐食速度を調べるためSUS316管と導通させないFC200試験片（以下、単独試験片と呼ぶ）も配置した。SUS316管内及びFC200試験片を取り付けた管内の流速は、それぞれ1.5及び1.8 m/sである。試験装置の都合上、試験は断続にならざるを得なかった。総試験時間は7065 hであるが、管内を海水が流れていたのは3860 hであり、残りの3196 hは管内に海水は存在していなかった。

図14⁵⁾に試験結果を示す。腐食速度は、試験時間を3860 hとして計算した。FC200の腐食速度は、SUS316管に近い位置で著しく大きいが、そこから離れるに従っ

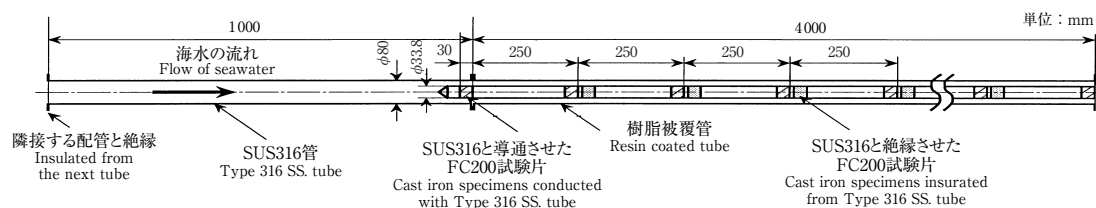


図13 海水送水管を利用した異種金属接触腐食試験における試験片配置図⁵⁾

Fig. 13 Layout drawing of cast iron specimens in the galvanic corrosion test used a seawater delivery tube

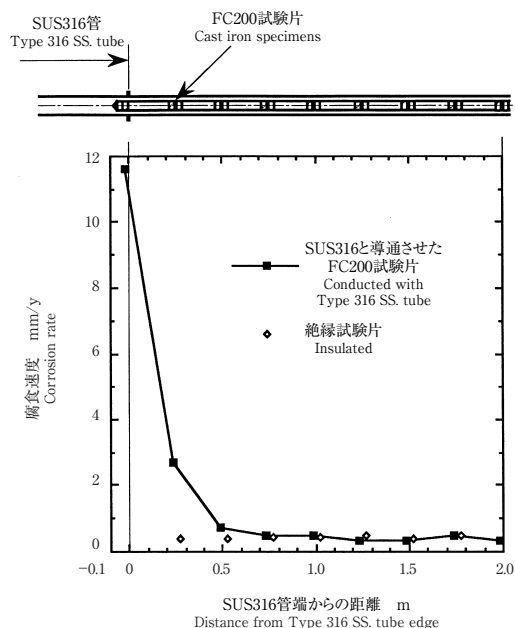


図14 FC200の異種金属接触腐食速度とSUS316管端からの距離の関係，試験期間：3680 h⁵⁾

Fig. 14 Relationship between galvanic corrosion rate of cast iron and the distance from the Type 316 SS. tube edge, duration : 3680 h

て小さくなり，距離約0.7 m近くでは絶縁試験片の腐食速度と等しくなった。異種金属接触腐食はアノード・カソード間の距離が離れるに従って小さくなること示されているが，異種金属の影響が及ぶ範囲は固定的なものではなく，管径にも依存する。つまり，管径が大きくなると溶液抵抗が下がり，異種金属接触腐食が起こる範囲はより遠くまで及ぶ。

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る。絶縁には樹脂製の絶縁板と共に，ボルト・ナットも絶縁用のものを用いる必要がある。絶縁対策を行う場合，サポート，鉄筋など海水ポンプに接触している導電性の構造物が異種金属接触間を導通させる場合もあるので，十分な注意を払わなければならない。

5-4 その他

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可能である。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ようように，犠牲陽極を適切に選び，配置すれば異種金属接触腐食を防止することが可能となる。また，異種金属接触腐食におけるカソード反応は溶存酸素の還元反応であるので，溶存酸素濃度が低い条件では異種金属接触腐食速度も小さくなる。

6. カソード防食の利用法

第2章で述べたように，カソード防食は，流電陽極法（又は犠牲陽極法）と外部電源法とがあり，防食対象とする機器にカソード電流を流すことによって，機器の電位を防食電位以下に下げ，防食を達成する。防食電位には，実験値や経験値が用いられ，鉄鋼・鋳鉄では -0.77 (V vs.SCE, 以下同じ) が推奨されている。銅合金では，蜂谷は $-0.35 \sim -0.5$ の値を示している⁶⁾。また，田らは，65Cu/35Zn黄銅の防食電位が -0.35 であるとしている⁷⁾。ステンレス鋼も銅合金と同様，鋼種によって防食電位の値に幅があるが，例えば，SUS316のすきま腐食の成長を防止する電位（腐食すきま再不働電位）としては， -0.32 （ガスケットがアスベストシートパッキンの場合）， -0.18 （ガスケットが四ふっ化エチレン樹脂の場合）などの値が示されている^{8, 9)}。アスベストシートパッキンは現在新規の使用はされないが，各種ガスケットの中では最もすきま腐食を起こしやすいので，SUS316のすきま腐食を防止するため，防食電位として -0.32 の値を採用すればより安全と考えられる。ニレジスト鋳鉄の防食電位（SCC防止）については第5報で述べる。

6-1 流電陽極法

一般に，流電陽極法で採用される犠牲陽極の種類としては，鉄系，亜鉛系，アルミニウム系及びマグネシウム系があるが，海水ポンプでは，亜鉛系及びアルミニウム系の採用例が多い。

犠牲陽極として具備すべき機能は以下のとおりである¹⁰⁾。

- (1) 被防食体を十分に防食できる電位を有し，しかも使用中を通じてこの電位を保持すること。
- (2) 単位質量当りの有効電気量（発生電気量）が大きく，陽極の電流効率が高いこと。

機能(1)は，図15のように説明できる。つまり，陽極Aのように，犠牲陽極の自然電位 (E_{SP}) が防食対象機器の防食電位 (E_P) よりも卑であることはむろんのこと，防食対象機器の電位 (E_A) を防食電位以下に保つには電流を流した状態でも電位が大きく変化しないことが必要である。陽極表面に腐食生成物がたい（堆）積したり，陽極が不働態化することによって陽極Bのような分極特性を示すようになれば，防食対象機器の電位 (E_B) を防食電位以下に保つことができなくなる。

機能(1)及び(2)を評価する方法として，(社)腐食防食協会規格：流電陽極試験法 JSCES-9301¹⁰⁾ が規格化されている。所定の溶液 [Al及びZn系：人工海水又は天然海水，Mg系：Mg(OH)₂飽和水溶液] 中で，陽極に定

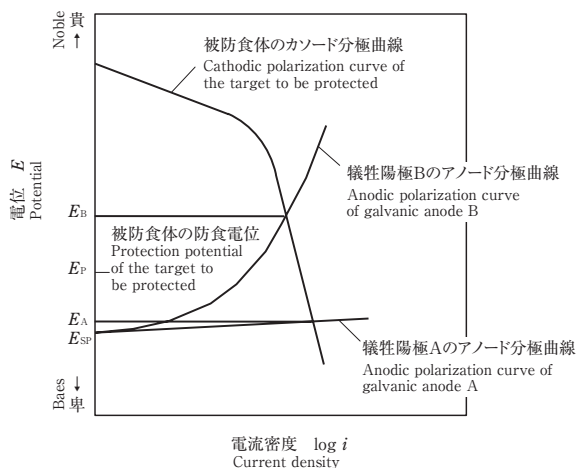


図15 犠牲陽極の性能に及ぼす分極特性の影響 (回路抵抗を無視した場合)

Fig. 15 Effect of polarization property on the performance of galvanic anode (solution resistance is assumed to be zero)

アノード電流密度 (Al及びZn系: 1.0 mA/cm², Mg系: 0.1 mA/cm²) を, 一定時間 (Al及びZn系: 168 h, Mg系: 240 h) 印加し, 次の各指標で流電陽極性能を評価する。

・最終陽極電位

$$\text{有効電気量 (A}\cdot\text{h/kg)} = \frac{\text{電気量 (A}\cdot\text{h)}}{\text{陽極減量 (kg)}}$$

$$\text{電流効率 (\%)} = \frac{\text{有効電気量 (A}\cdot\text{h/kg)}}{\text{理論電気量 (A}\cdot\text{h/kg)}} \times 100$$

犠牲陽極に前述の機能 (1) 及び (2) を具備させるために, 添加元素の調整がなされる。国内で市販されているZn及びAl系陽極の例を表1及び表2に示す。Zn系陽極は, 当初, 機能 (1) を保持するためには高純度であることを必要とし, 特にFeの含有量は厳しく制限されていた。その後, 重野らは, Znに0.1~0.5%のAlを添加することにより長時間使用しても電位が上昇しないことを確かめ¹¹⁾, また, 適量のCdを添加した合金が優れていることも分かった。現在, これらの知見がZn系陽極の合金設計に生かされている。Alは不動態化しやすく, また不純物 (Fe, Cu) が性能に悪影響を及ぼすので, これを防ぐため, 高純度のAl-ZnあるいはAl-Zn-Mg合金に適量のIn, Snを添加している。Hg含有のAl合金は性能が高く, かつて使用されたことがあったが, 環境汚染の危険から現在は使われていない。

6-2 外部電源法

外部電源法は直流電源を用い, 補助電極をアノードと

表1 Zn系陽極の例

Table 1 Commercial Zn galvanic anodes

No.	化学成分 (mass%) Chemical composition						
	Zn	Al	Cd	Sn	Fe	Pb	Cu
1	残 Bal.	0.1 ~ 0.3	0.03 ~ 0.06	-	≤ 0.005	≤ 0.006	≤ 0.004
2	残 Bal.	-	-	-	≤ 0.0014	≤ 0.003	≤ 0.001
3	残 Bal.	0.03 ~ 0.5	-	0.0005 ~ 0.02	≤ 0.005	≤ 0.006	≤ 0.005

表2 Al系陽極の例

Table 2 Commercial Al galvanic anodes

No.	化学成分 (mass%) Chemical composition					
	Al	Zn	Mg	In	Si	Sn
1	残 Bal.	1.0 ~ 3.5	1.0 ~ 3.0	0.015 ~ 0.030	0.11 ~ 0.70	-
2	残 Bal.	1.0 ~ 3.5	-	0.015 ~ 0.030	≤ 0.10	0.010 ~ 0.030
3	残 Bal.	2.5 ~ 5.0	0.5 ~ 3.0	0.01 ~ 0.03	-	-

して, 防食対象機器にカソード電流を流すことによって防食を達成する。補助電極としては, 一般に, Pt被覆金属 (Ti, Nb, Ta), 高い素鉄などの不溶性あるいは難溶性電極が使用される。最近では, MMO (Mixed Metal Oxide) と称される複合酸化物電極 (Ir, Ta, Ruなどの酸化物) の採用が増えてきている。鉛系電極は, 現在は環境保全の観点から新規に使用されることはない。

7. あとがき

「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」の第3報として, 異種金属接触腐食とカソード防食について解説した。海水中で電位が異なる異種材料が接触すると, 異種材料どうしが海水を電解質として電池を構成し, 電位が卑な材料は異種金属接触腐食によって腐食が助長され, 逆に電位が貴な材料はカソード防食によって腐食が抑制される。したがって, 異種金属接触腐食とカソード防食は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る必要がある。本報では, 異種金属接触腐食及びカソード防食の事例, 機構及び対策・利用法について詳しく解説したが, これらの現象を支配する因子は多岐にわたり, 実験や経験に頼るだけで定量的な予測を行うことは難しい。次報では, 境界要素法を利用した腐食防食解析技術について述べる。

参考文献

- 1) 宮坂松甫：腐食防食協会腐食防食'94講演集，B-309, p.227 (1994).
- 2) H.R.Copson: Industrial and Engineering Chemistry, 44, 1745 (1952).
- 3) 木下和夫他：荏原製作所社内資料 (1978).
- 4) 宮坂松甫：東京工業大学博士論文 (1984).
- 5) 宮坂松甫，天谷賢治，青木繁：材料と環境，44, 293 (1995).
- 6) 蜂谷実：防食技術，34, 635 (1985).
- 7) 田大熙，田重錫：材料と環境，40, 3 (1991).
- 8) 辻川茂男，柏瀬正晴，玉置克臣，久松敬弘：防食技術，30, 62 (1981).
- 9) 辻川茂男：腐食・防食ハンドブック，丸善株式会社，p.64 (2000).
- 10) 社団法人腐食防食協会規格：流電陽極試験法JSCES-9301 (1993.9.1).
- 11) 重野隼太，吉野久雄：防食技術，6, 281 (1957).

「腐食防食講座－海水ポンプの腐食と対策技術－」

第1報：腐食の基礎と海水腐食の特徴

(08年7月発行済み，第220号)

第2報：海水腐食に及ぼす流れの影響

(08年10月発行済み，第221号)

第3報：異種金属接触腐食とカソード防食 (本号)

第4報：防食解析技術 (09年4月発行予定)

第5報：ステンレス鋼及びニレジスト鑄鉄の腐食と対策技術

(09年7月発行予定)

