

2. マニピュレータ用素材の海水腐食試験について^{※1}

名 執 薫^{※2} 橋 本 惇^{※2} 堀 田 宏^{*}

海中作業用マニピュレータの素材に要求される性質としては、耐腐食性、耐摩耗性に富み、強度／重量比が大きく、加工性が良好であるなどが考えられる。

特に、マニピュレータの取扱い重量を増加させ、システムの全重量を軽くするためにもマニピュレータ要素の重量は軽量化すべきである。

そのために本試験ではマニピュレータの主構成要素材として採用された、表面に硬質陽極酸化処理（ハーダーマイト）を施した耐食アルミニウムHMAL6061-T6（以下HMという）と、その母材である耐食アルミニウムAL6061-T6（以下ALという）および、マニピュレータの各関節の軸受部などに使用されたオーステナイト系ステンレス鋼SUS304（以下SVSという）を用いて、HMの耐食性、HMが損傷などにより母材が露出したときの耐食性について腐食におよぼす影響が大きいと考えられる温度、溶存酸素量、さらにHMとSUSの電食に着目し、人工海水を用いて水槽試験を行うと同時に実海面においても浸漬試験を行いHMのマニピュレータ構成要素材としての適性を検討することを目的とした。

人工海水を用いた水槽試験と実海面での試験を比較すると明らかに実海面の方が腐食の進行が早いことがわかった。これはHMを用いた水槽試験で温度、溶存酸素量によって腐食量の差が明確でなかったことを考え合わせると生物や懸濁物質の付着が腐食により大きな影響を与えたと考えられる。今回の試験ではHMのマニピュレータ構成要素材としての適性を判定するまでには到らなかったが、マニピュレータの実際の運用年数を考慮した上でのHMの耐食性を検討していくために、今後はこの結果をふまえた上で実海面での生物付着防止用防汚塗料の試験を行っていく必要がある。

Corrosion Test in Sea Water on Manipulator Materials

Kaoru NATORI^{※3}, Jun HASHIMOTO^{※3}, Hiroshi HOTTA^{※3}

The material for an underwater manipulator requires a large corrosion and abrasion resistance, a large ratio of strength to weight, and good workability. In particular, the weight of manipulator element must be light in order to decrease the whole weight of the system and to increase the handling capacity of the manipulator.

For these reasons, HMAL 6061 - T6 (referred to as HM) has recently been introduced as the main material of the manipulator. This is the metal administered a hard anodic oxidation treatment (HARDERMITE) on corrosion resisting aluminum, AL 6061 - T6 (referred to as AL). In this experiment we examined

^{※1} 本研究は、科学技術庁研究調整局から委託を受けた「バイラテラル方式のマニピュレータの研究」の一環として実施したものである。

^{※2} 海洋開発技術部

^{※3} Marine Development Technology Department

the aptitude of HM as the main material of the manipulator through immersion tests both in the laboratory and in seawater. At the same time, the Al test was conducted to examine a corrosion effect when AL, foundation of HM, is exposed to seawater by any damage.

In the laboratory test using the cistern with artificial seawater, we controlled the temperature and quantity of dissolved oxygen in order to simulate actual conditions of underwater works. Also, we examined electrolytic corrosion between HM and austenitic stainless steel, SUS 304 (referred to as SUS), which has been applied to the bearing part of each joint in the manipulator.

The following facts were obtained from the experiment.

- (1) In the cistern test with artificial seawater, a significant difference was not found between corrosion of HM and that of AL, because weight loss due to corrosion was so small that the value was within the measurable error range under various conditions at given temperatures and quantity of dissolved oxygen.

Electrolytic corrosion between HM and SUS did not occur.

- (2) In seawater corrosion was apparently accelerated.
- (3) On the test pieces immersed in seawater some attachments were observed; first, suspended substance, next, sessile organisms such as Algae, Amphipods, Polychaetes, and Cirripeds.

Faster corrosion occurred in seawater than the laboratory as above mentioned (2). Also the weight loss due to corrosion caused by temperature and quantity of dissolved oxygen was not significant as above mentioned (1).

Therefore, it is concluded that the attachments such as suspended substance and sessile organisms have a large effect on corrosion.

In these experiments we have not obtained satisfactory result to determine the aptitude of HM for the main material of the manipulator. In future, we plan to continue further cistern tests by expanding the test period, applying more pieces of test materials, and aiming at PH and velocity of flow which are controllable under laboratory test conditions among primary factors of the corrosion environment. Also, considering the practical operation period of the manipulator, tests of antifouling paints to prevent attachments should be done under seawater conditons, taking account of the effect of suspended substance and sessile organisms on the degree of corrosion.

1. 人工海水を用いた水槽による腐食試験

1.1. 試験方法および装置

金属の腐食試験に関する規格には「塩水噴霧試験方法」(JIS Z2371)、「アルミニウム及びアルミニウム合金の大気腐食試験」(JIS H0521) などがある。

しかし、特にアルミニウムおよびアルミニウム合金の海水に対する腐食試験方法については規格がないため本試験においては、試験前後の試験片の処理法、腐食生成物の除去法、腐食程度の評価などについてはこれらの規格を参考とした。

試験項目、環境条件、試験片の種類、タイムコース(経過日数)は表1に示すとおりである。特に水中・空中放置のタイムコースは実際にマニピュレータを運用する場合を想定したものである。

水中放置における温度は夏の平均海面水温25℃、冬の平均海面水温5℃として定め、また溶存酸素はその温度における飽和量、半飽和量を求めその値になるように制御した。

試験片はAL、HM、SUSともに表面積によって腐食量に差があるかどうかを調べるため大小2種類用意した。その大きさはそれぞれ2mmt×50mmw×60mmh、2mmt×20mmw×30mmhである。

人工海水は金属の腐食試験に使用されているASTM規格(D-1141-52)により調整し塩分濃度35‰、PH8.2とした。

図1は水中放置のうちの自然放置、水中・空中放置、およびHMとSUSの電食の試験に用いたアクリ

ル製水槽である。そして各試験片はこのようにナイロン製ハンガーにはさみ釣用ナイロン糸を用いて吊り下げた。

図2は水中放置のうちに温度を5℃に保つための冷蔵庫と温度を記録した熱電対式温度計である。

図3はデシケータ内温度を25℃に保つためのクーラーラインおよびDO計である。そして溶存酸素が半飽和以上になったときにはボンベから窒素を注入しDOを半飽和に保った。

試験終了後各試験片は、水道水、蒸留水で洗浄した後、腐食生成物はALの場合は1ℓの水に35mlの磷酸と20gのクロム酸を含む沸騰液中に10分以内浸漬することにより除去し、HM及びSUSの場合には15℃以下の硝酸に10分間浸漬した。

腐食生成物除去後各試験片は水道水、蒸留水で洗浄し、ドライヤで仮乾燥させた後デシケータ内に48時間放置し直示天秤で秤量した。そして試験前後での試験片の単位面積あたりの重量減を腐食減量(単位mg/cm²)とした。

1.2. 結果ならびに考察

1.2.1. 水中放置

1.2.1.a 自然放置

浸漬開始1日後AL表面には気泡がつき、そのあとに図4のような白い綿状の腐食生成物があらわれた。5日後には図5のように各試験片とも腐食生成物が成長したがその分布状態はそれぞれ異なっていた。

図6は20日後のAL表面であるが腐食生成物はこのように直径約1mm程度まで成長したがこの状態に

表1 試験項目、環境条件、試験片種類、タイムコース(経過日数)

Test items, environmental conditions, kinds of test pieces, time courses (lapse days)

試験項目	環境条件	試験片種類	タイムコース(経過日数)
水中放置	自然放置	AL HM	20, 40, 50, 70, 134
	温度	HM	20, 40, 50, 70, 134
	容存酸素量		
	5℃ 飽和 25℃ 飽和 25℃ 半飽和		
水中・空中 放置	自然放置	AL	A 水中 20 7 7 B 空中 40 40 C 水中 40 14 10 14 D 空中 50 84 E 水中 70 54
		HM	
HMとSUS の水中における 電食	自然放置	HM SUS	20, 40, 50, 60, 70, 134

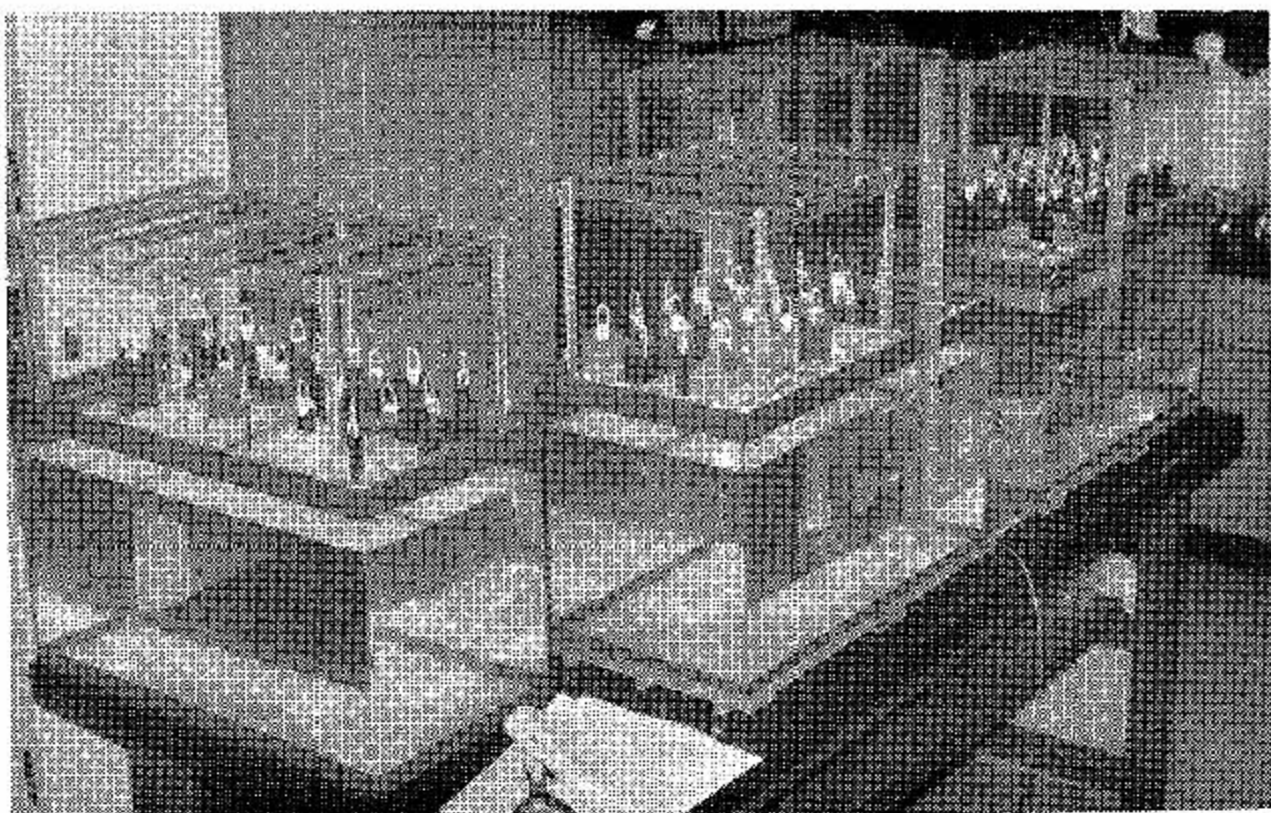


図1 アクリル水槽および試験片ハンガー
Acrylic cisterns and hangers for test pieces

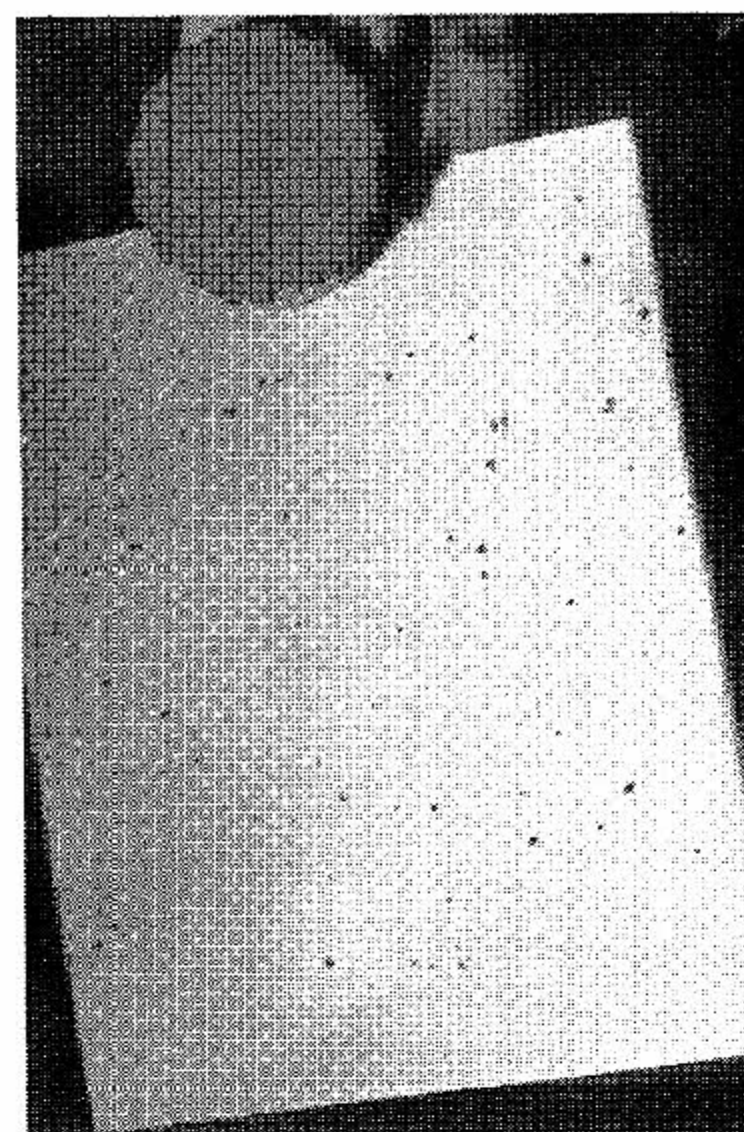


図4 1日後のAL表面
AL surface after 1 day

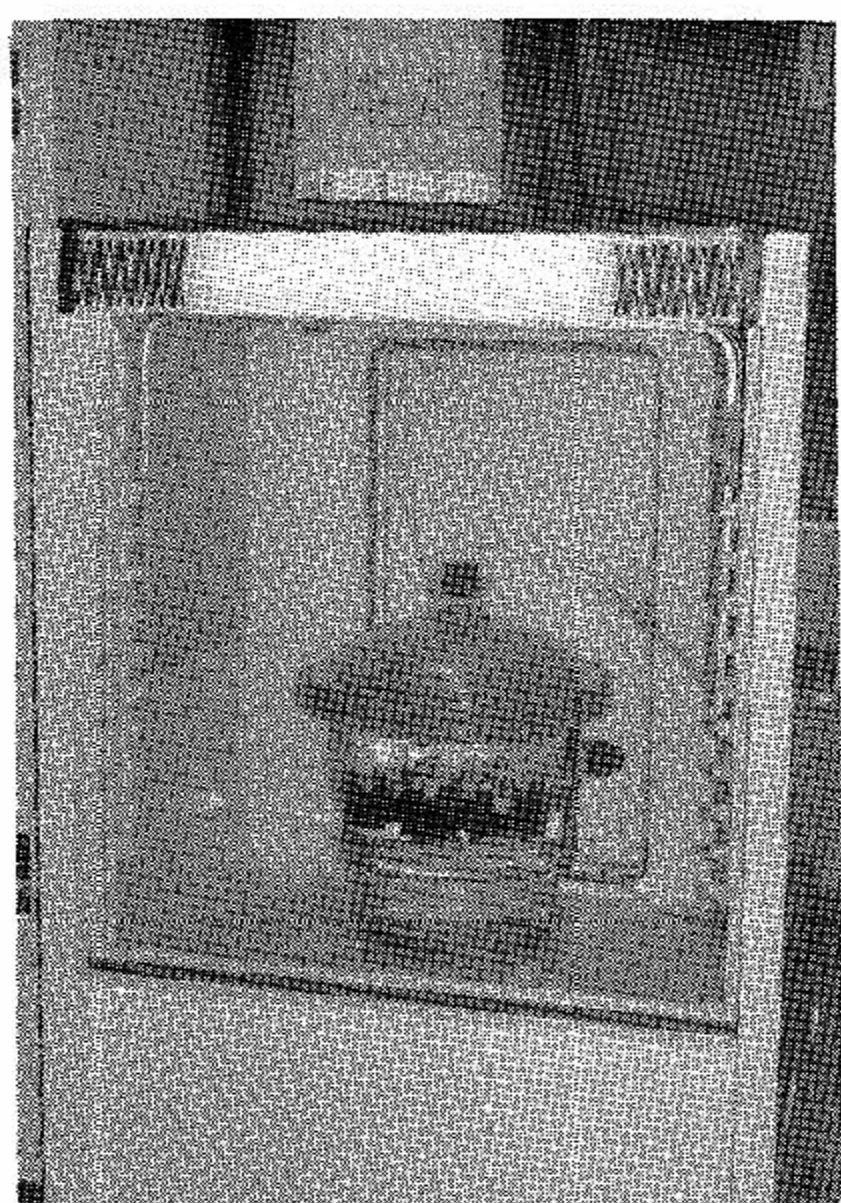


図2 冷蔵庫および熱電対式温度計
Refrigerator used for keeping temperature to be 5°C and thermoelectric thermometer for monitoring the temperature

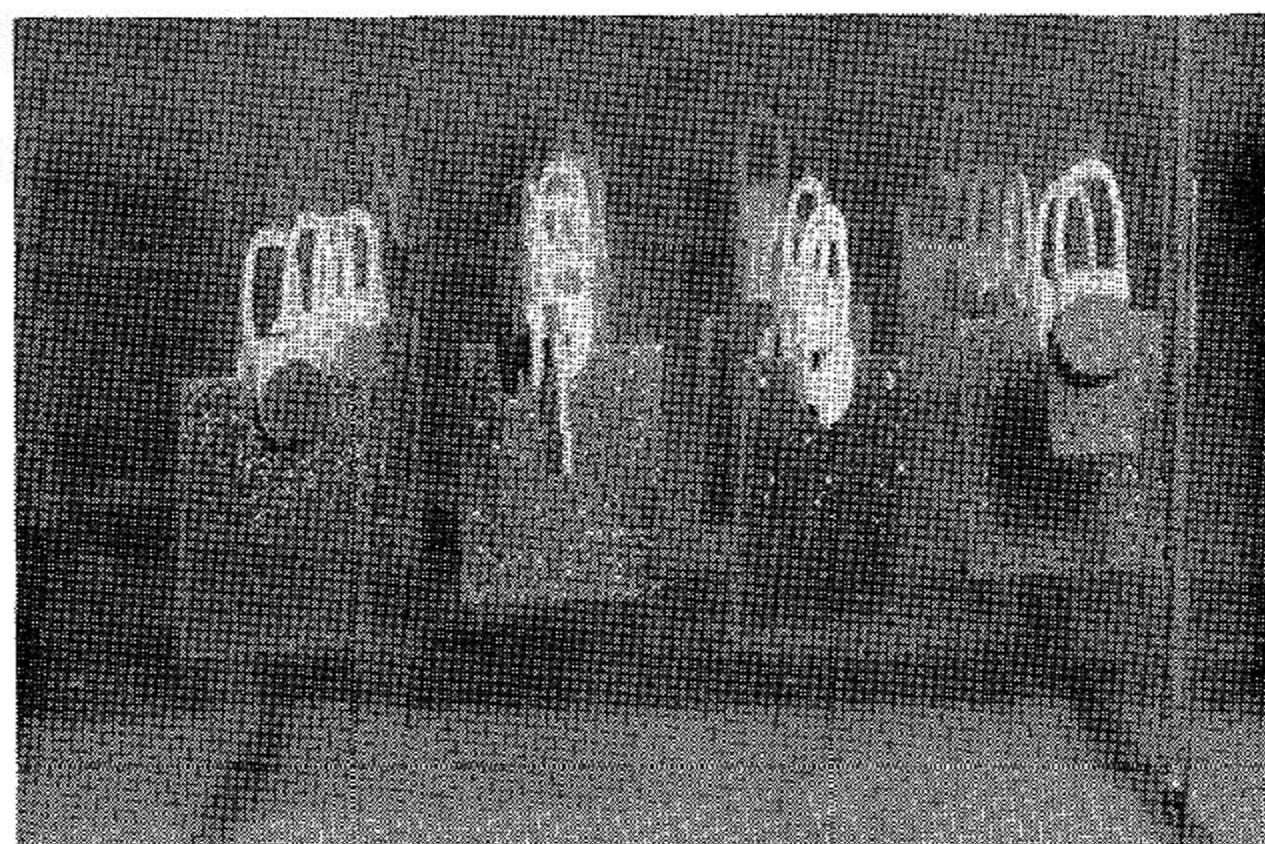


図5 5日後のAL表面
AL surface after 5 days

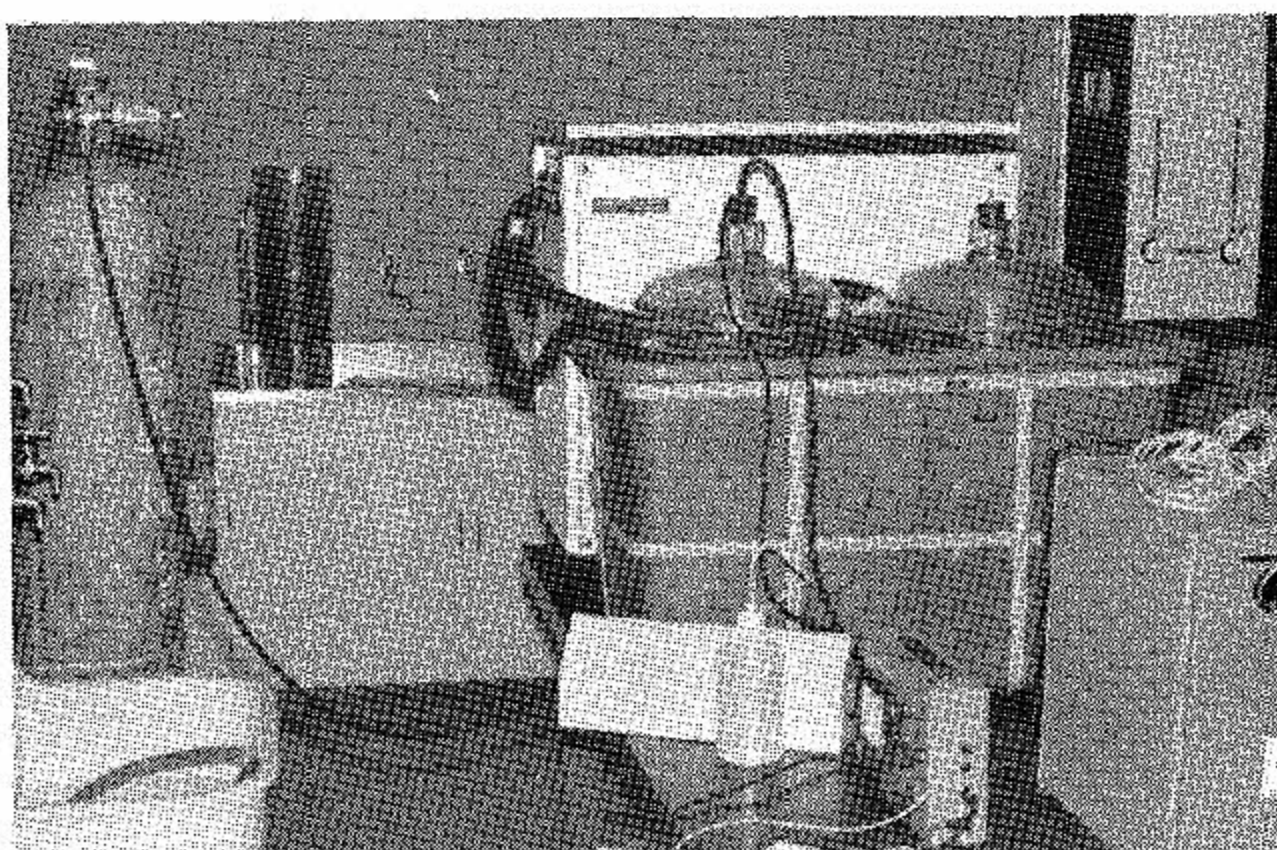


図3 クールライン、ちっ素ボンベおよびDO計
Cool line, nitrogen vessel and DO meter

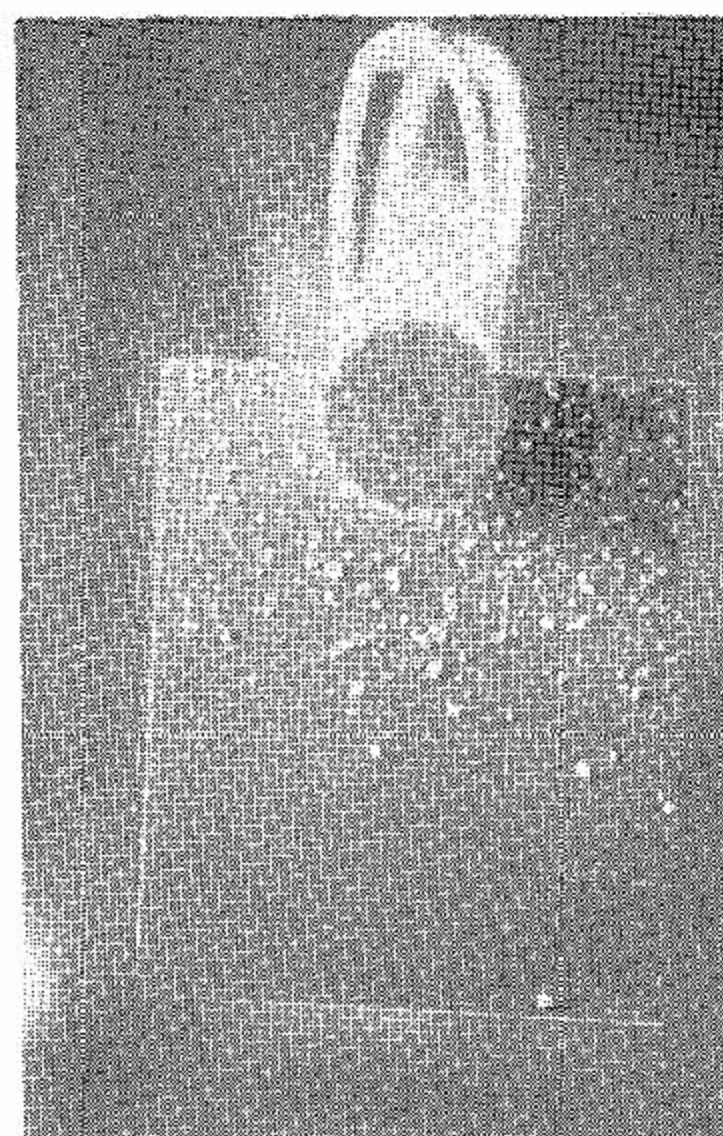


図6 20日後のAL表面
AL surface after 20 days

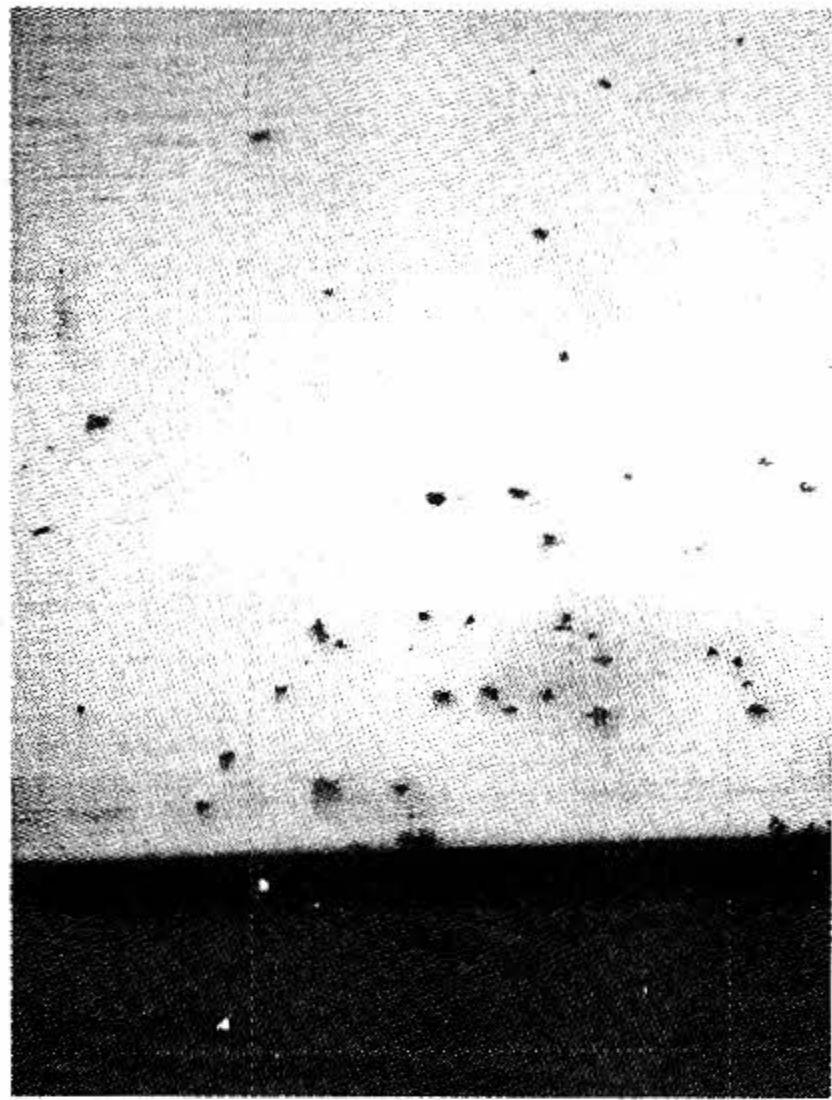


図7 20日後のAL表面の孔食

Pitting corrosion of AL surface after 20 days

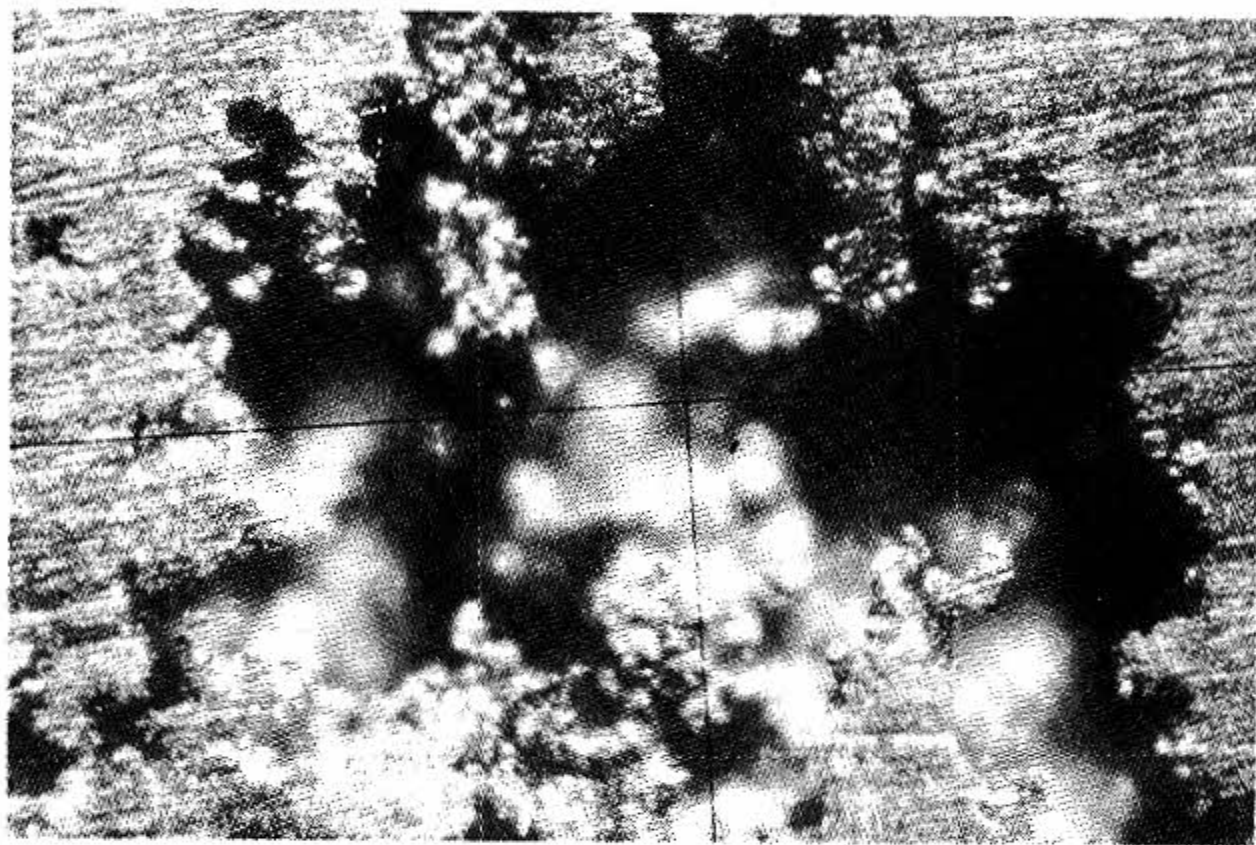


図8 20日後のAL表面の孔食(×100)

Microscopic picture of pitting corrosion of AL surface after 20 days (X100)

なってしまうとその後は試験終了時までほとんど変化しなかった。

図7は腐食生成物を除去した後のAL表面であるが、腐食生成物があらわれたあとにはこのような孔食がみられた。図8は、この孔食を金属顕微鏡(×100)でみたもので、その直径は0.5~1mm、深さは60μ程度であった。これに対してHMは表面の光沢が鈍る程度でほとんど変化がみられなかった。

図9および図10はそれぞれAL、HM試験片の大、小について経過日数と腐食減量の関係を示したものである。これらのグラフからわかるようにAL、HMともに腐食量は、非常に小さく測定誤差範囲内に入ってしまうと考えられる。従ってAL、HMには有意な差は、みられず、また試験片表両積の大小、経過日数の長短による腐食量の差も明確でなかった。

これらのことは、腐食の進行が非常に遅かったことを示している。

表2 タイムコースに対するAL、HMの腐食減量 (mg/cm²)

Weight loss due to corrosion of AL and HM for time courses (mg/cm²)

試験片 タイム コース		A . L		H M
A	L	0.470 0.208	L	0.491 0.450
	S	0.350 0.579	S	0.498 0.257
B	L	0.092 0.028	L	0.030
	S	0.143 -0.029	S	0.836 0.350
C	L	0.398 0.405	L	0.047 0.110
	S	0.571 0.721	S	0.050 0.186
D	L	0.040 0.014	L	0.048 0.017
	S	0.043 0.079	S	-0.043 0.079
E	L	-0.014 -0.006	L	0.019 0.023
	S	0.036 0.121	S	0.029 0.086

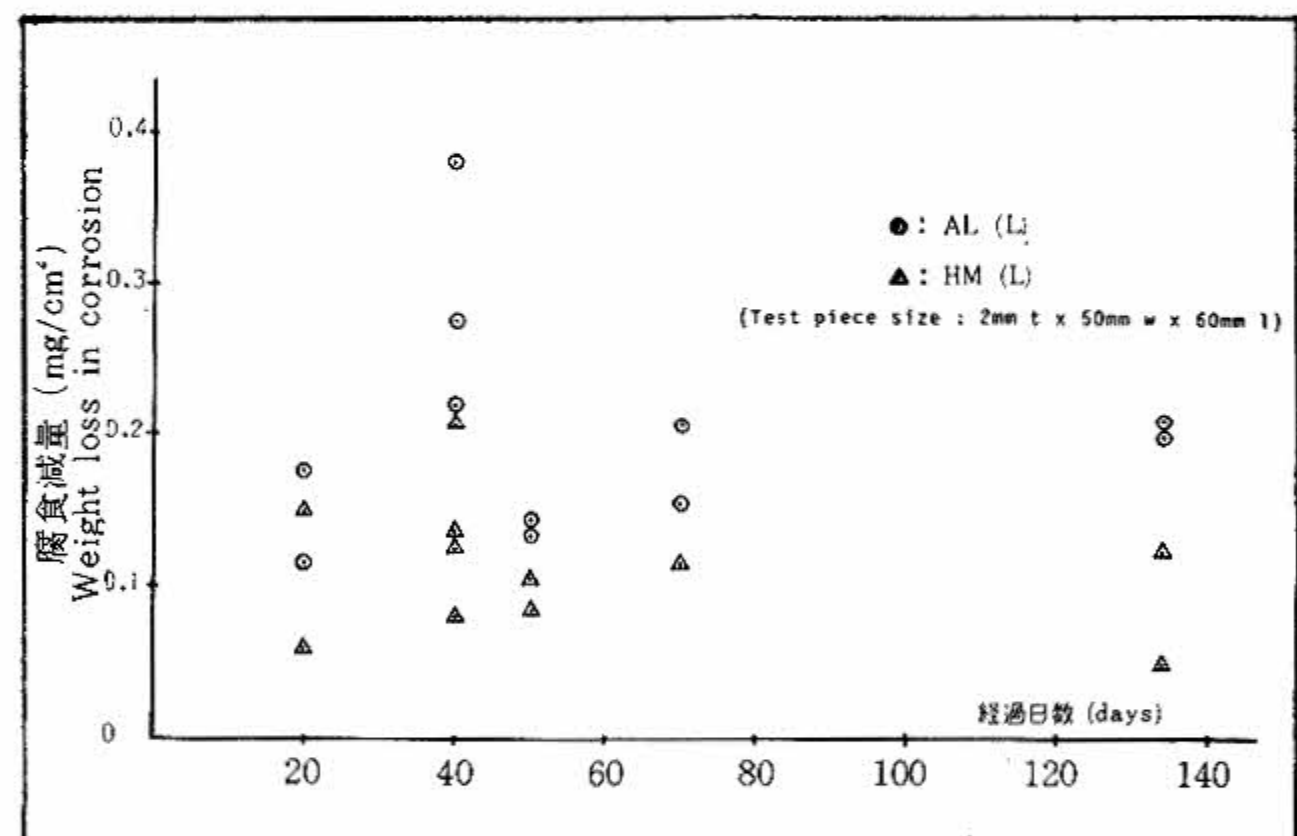


図9 水中自然放置

(Left naturally in water)

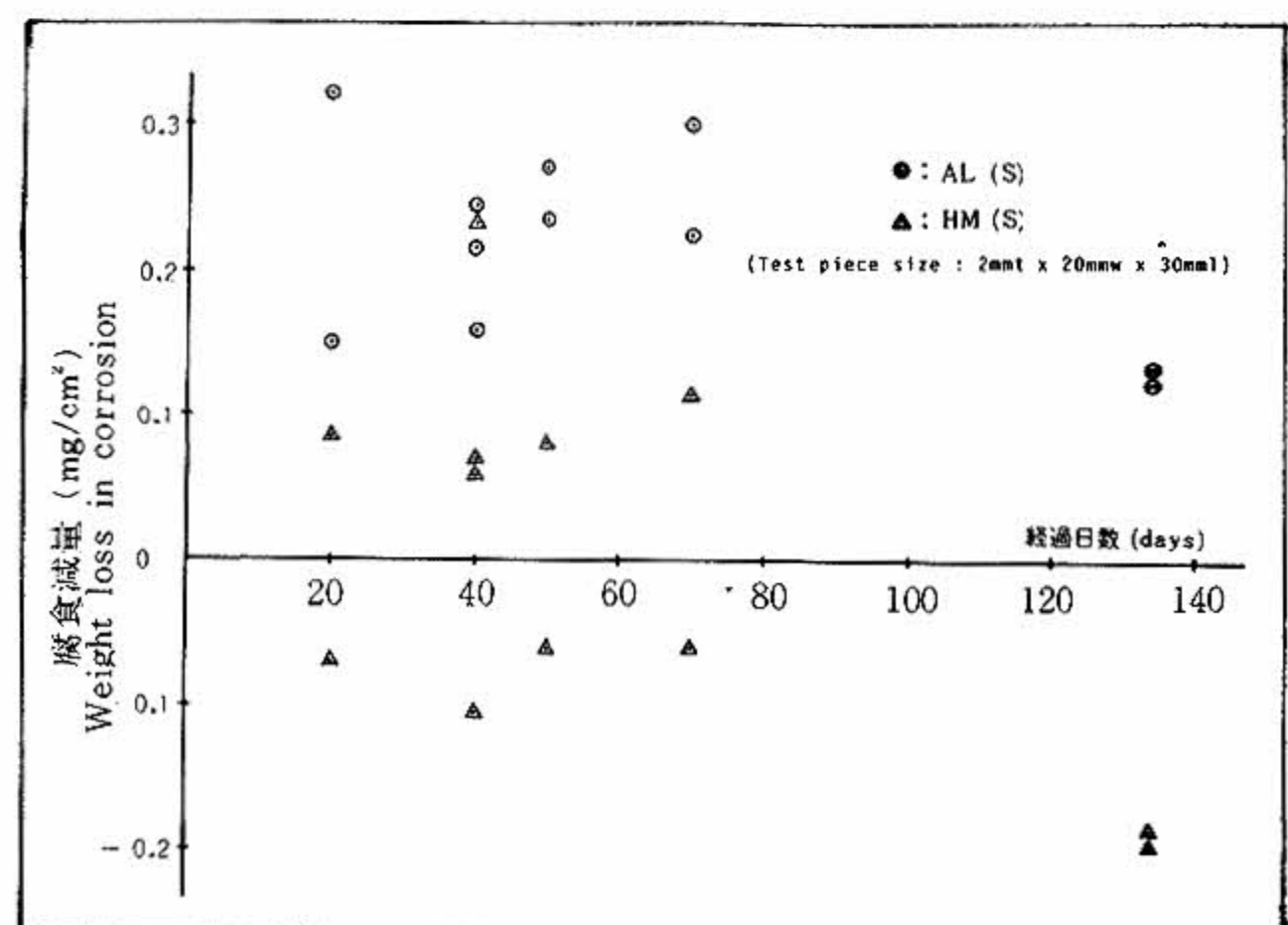


図10 水中自然放置

(Left naturally in water)

1.2.1.b 温度制御

図11および図12は、人工海水中の溶存酸素を飽和量に保っておいて、水温を5℃、25℃に制御した場合のHMについての経過日数と腐食減量の関係を示したものである。この場合にも腐食量は非常に小さく、従って温度差、表面積の大小、経過日数の長短による腐食量の差は明確でなかった。

1.2.1.c 溶存酸素量制御

図13および図14は、水温を25℃に保っておいて、溶存酸素を飽和量、半飽和量に制御した場合のHMについての経過日数と腐食減量の関係を示したものである。この場合にも腐食量は、非常に小さく、従って溶存酸素量の差、表面積の大小、経過日数の長短による腐食量の差は明確でなかった。

1.2.2. 水中・空中放置

表2は各タイムコース（A、B、C、D、E）に対するAL、HMの腐食減量を示したものである。この中で一番条件が厳しいのは、水中40日間、それ以後毎日10時間水中、14時間空中を繰り返すCの場合であるが、これも腐食量がきわめて小さく、従って各タイムコース、表面積の大小による腐食量の差は明確でなく、またAL、HMにも有意な差は、みられなかった。

1.2.3. HMとSUSの電食

図15および図16は、水中自然放置したHMとSUSと接触させて水中自然放置したHMの経過日数と腐食減量の関係を示したものである。

ALは、電位列中、高位にあるため、より貴なSUSと接した場合には腐食しがちであるが、このグラフからもわかるように、両者では、腐食量に明確な差はみられず、また表面積の大小、経過日数の長短による腐食量の差も明確でなかった。

以上のように、どの試験項目においても腐食量が極めて小さく、従ってAL、HMには有意な差がみられず、また温度差、溶存酸素量の差、SUSとHMの電食、試験片表面積の大小、経過日数の長短、各タイムコースによる腐食量の差は明確でなかった。

これは試験期間が約4カ月と比較的短かったこと、試験片数が少なく測定誤差によるデータのばらつきが大きかったこと、試験を水槽やデシケータ内の静水中で行ったため腐食の進行がきわめて遅かったことなどが少なからず影響を与えていると考えられる。

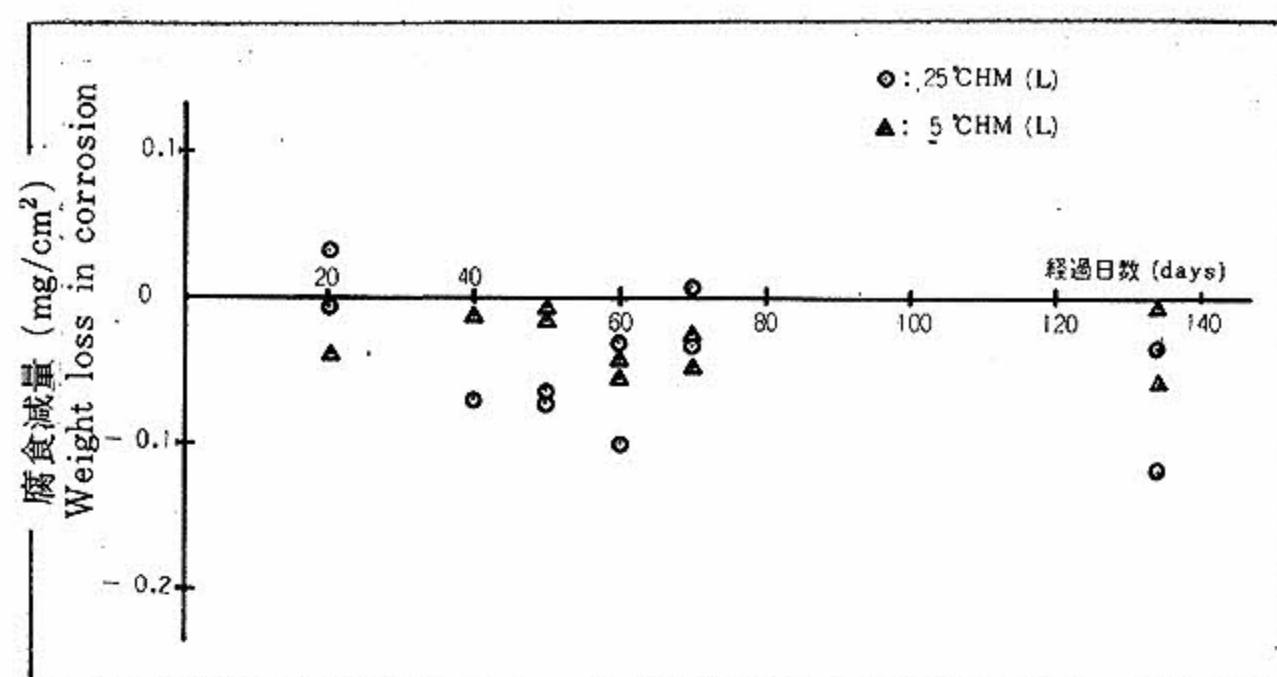


図11 水中放置（温度制御）

Left in water (controlled the temperature)

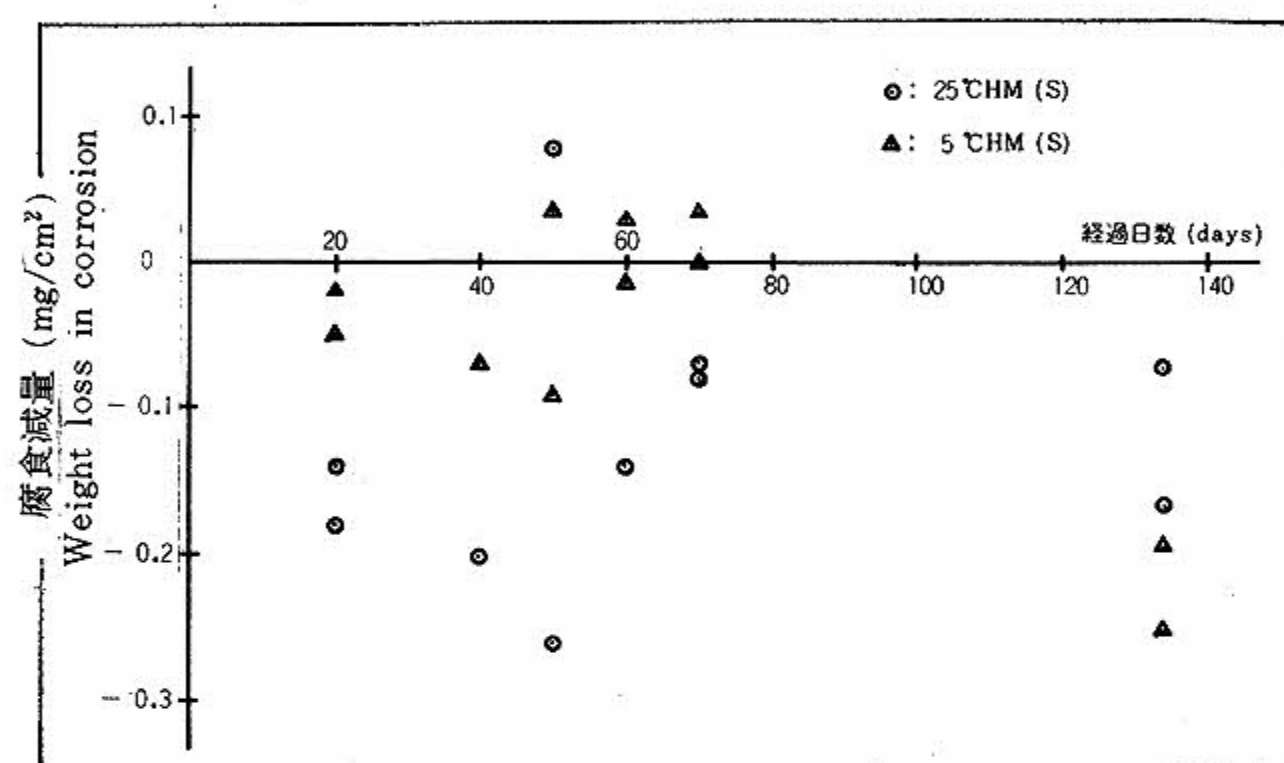


図12 水中放置（温度制御）

Left in water (controlled the temperature)

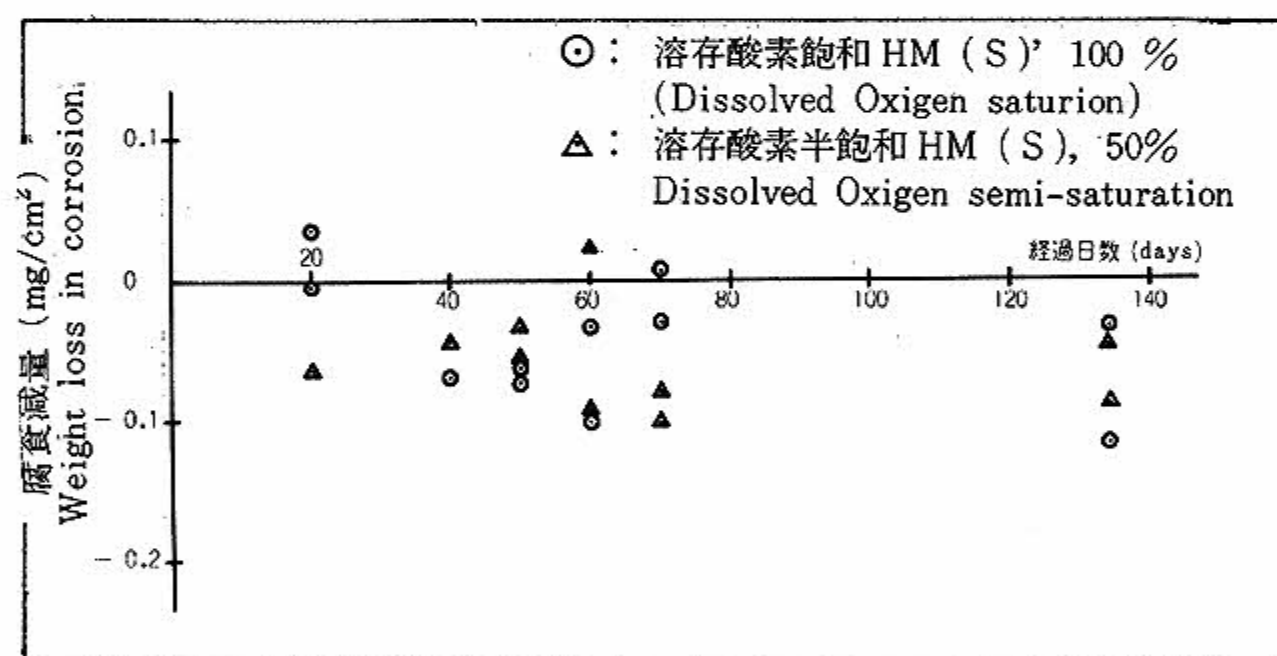


図13 水中放置（溶存酸素量制御）

Left in water (controlled the quantity of dissolved oxygen)

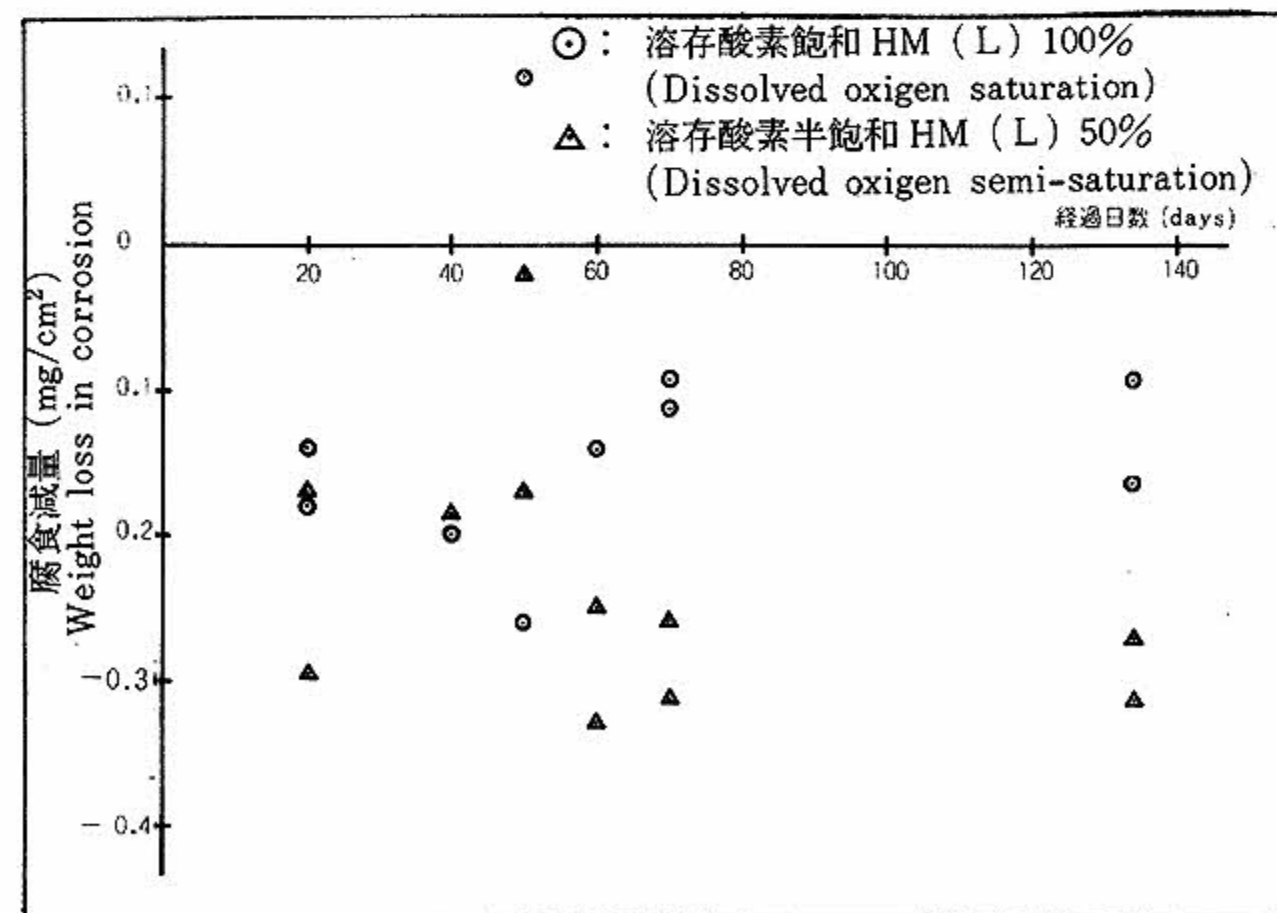


図14 水中放置（溶存酸素量制御）

Left in water (controlled the quantity of dissolved oxygen)

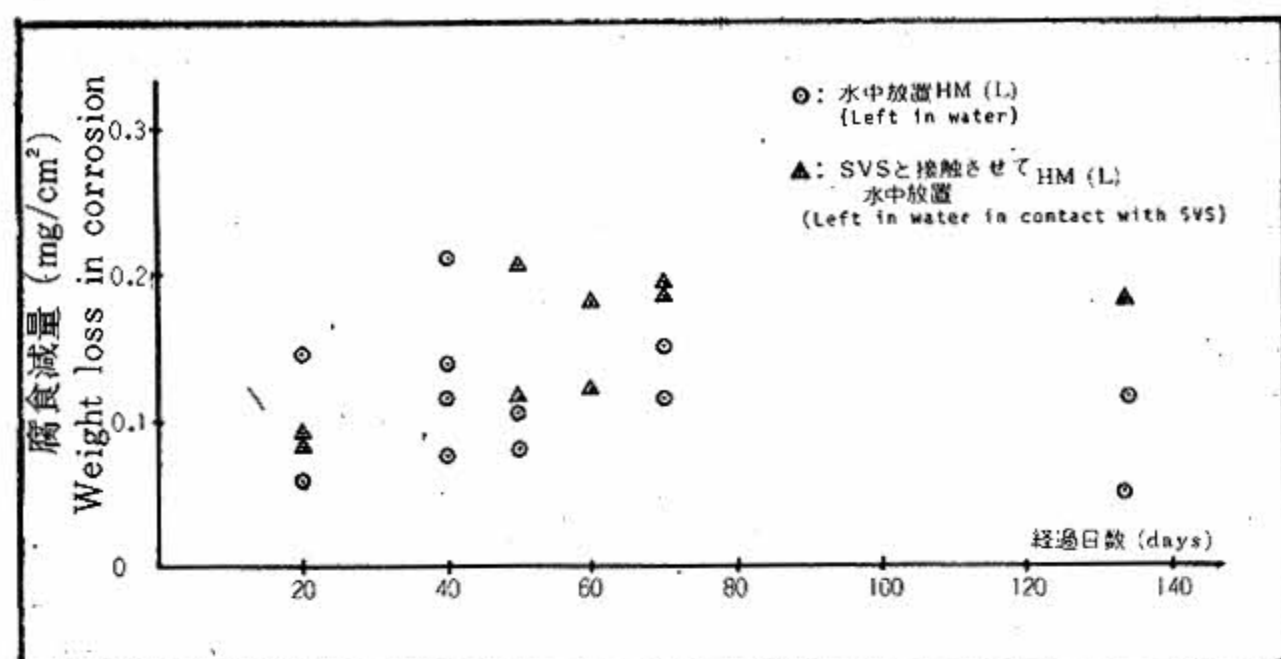


図15 水中放置 (SVSとの電食)

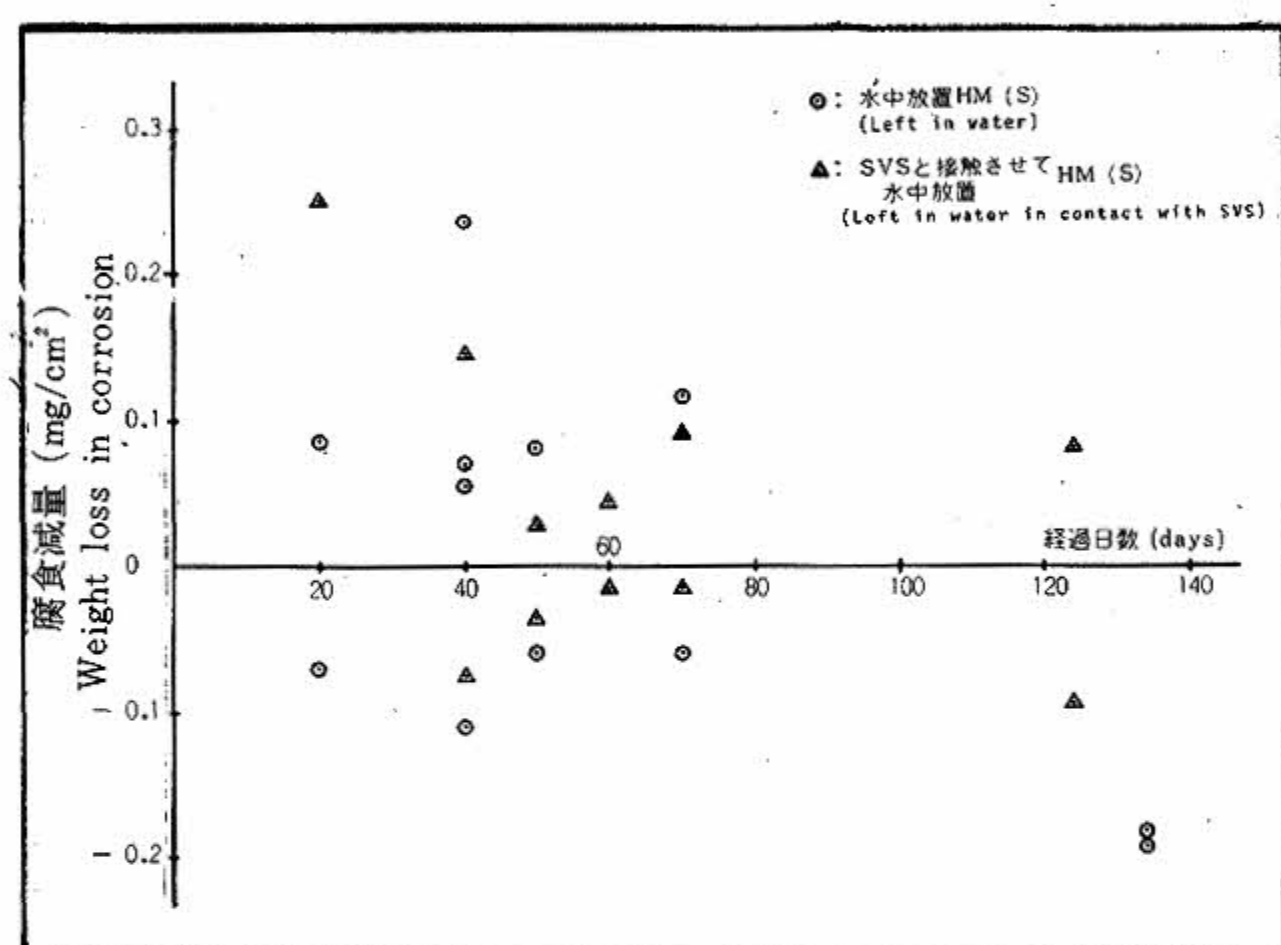


図16 水中放置 (SVSとの電食)

2. 実海面における腐食試験

2.1. 試験場所及び方法

試験場所は、海洋科学技術センター地先の水深約8mのところである。図17のように、アンカ、ブイを設置し、それに図18のような木製試験片枠を水面下0.5～1mの深さになるように取り付けた。使用した試験片は水槽試験のものとまったく同じで、各試験片は、アクリル板でまわりを囲い釣用ナイロン糸で枠に固定した。試験期間は、昭和49年12月～50年3月までであり、その間水温、塩分量を測定した。水温は8.8℃～15.2℃、塩分量は30.08‰～33.40‰の範囲であった。

75日、106日後に試験片の半数ずつを枠より取り外し、接写撮影、顕微鏡撮影および秤量を行った。秤量方法、試験片の処理方法は水槽の場合と同様である。なお付着生物は、適宜、試験片表面より採取し、5%中性ホルマリン中に固定後、査定した。

2.2. 結果ならびに考察

浸漬開始後すぐにAL表面には、人工海水の場合と同様に、白い腐食生成物があらわれ、HM、SUSは表面の光沢が鈍り始めた。

3日後、ロープ、枠などにハネモを含む緑藻類が

つき始めた。14日後、枠のすみに懸濁物質が付着し始め、緑藻類の量が増加した。

17日後ごろより、枠、ロープなどに付着した藻類懸濁物質に、トゲワレカラなどを含む端脚類が付着し始め、ロープには珪藻類が群体を形成した。AL表面では、腐食生成物とその全体にわたって分布するとともに、懸濁物質が付着し始め、これに珪藻類、端脚類が付着した。この時点まではHM、SUSともにほとんど変化がみられなかったが、50日後にはHM、SUSにも懸濁物質、珪藻類が付着し始めた。

ALは表面全体をこれら付着物に覆われ試験片がほとんど見えない状態となった。

60日後、各試験片を覆っていた珪藻類が減少し始め、70日後にはこの珪藻類にかわって、ヒラアオノリを含む緑藻類、フタツガサネ、イトグサを含む紅藻類が付着し始め、多毛類、藍藻類が付着し始め、多毛類、藍藻類もみられるようになった。

90日後、HMだけに直径2、3mm程度のフジツボが平均3個ずつ付着しているのが見られた。試験終了の106日後には枠全体をヒラアオノリが被い、懸濁物質、付着生物もさらに増加した。図19、20、21はそれぞれ浸漬1日後、44日後、106日後の試験片枠の状態であるが、付着物の増加していく様子がよくわかる。また、付着物の量は、明らかに、枠の外側の方が内側よりも多いことがわかった。

このことから、水の流れが生物や懸濁物質の付着に関与していると考えられる。

図22は106日後のAL表面の付着物付着状態で、HM、SUSもこれとほぼ同様な付着状態であった。図23は腐食生成物、付着物除去後のAL表面の孔食であり、表面全体に一様に分布しており、水槽試験に比べて腐食が激しいことがわかる。

図24は試験開始前のHM表面状態であるが、水槽

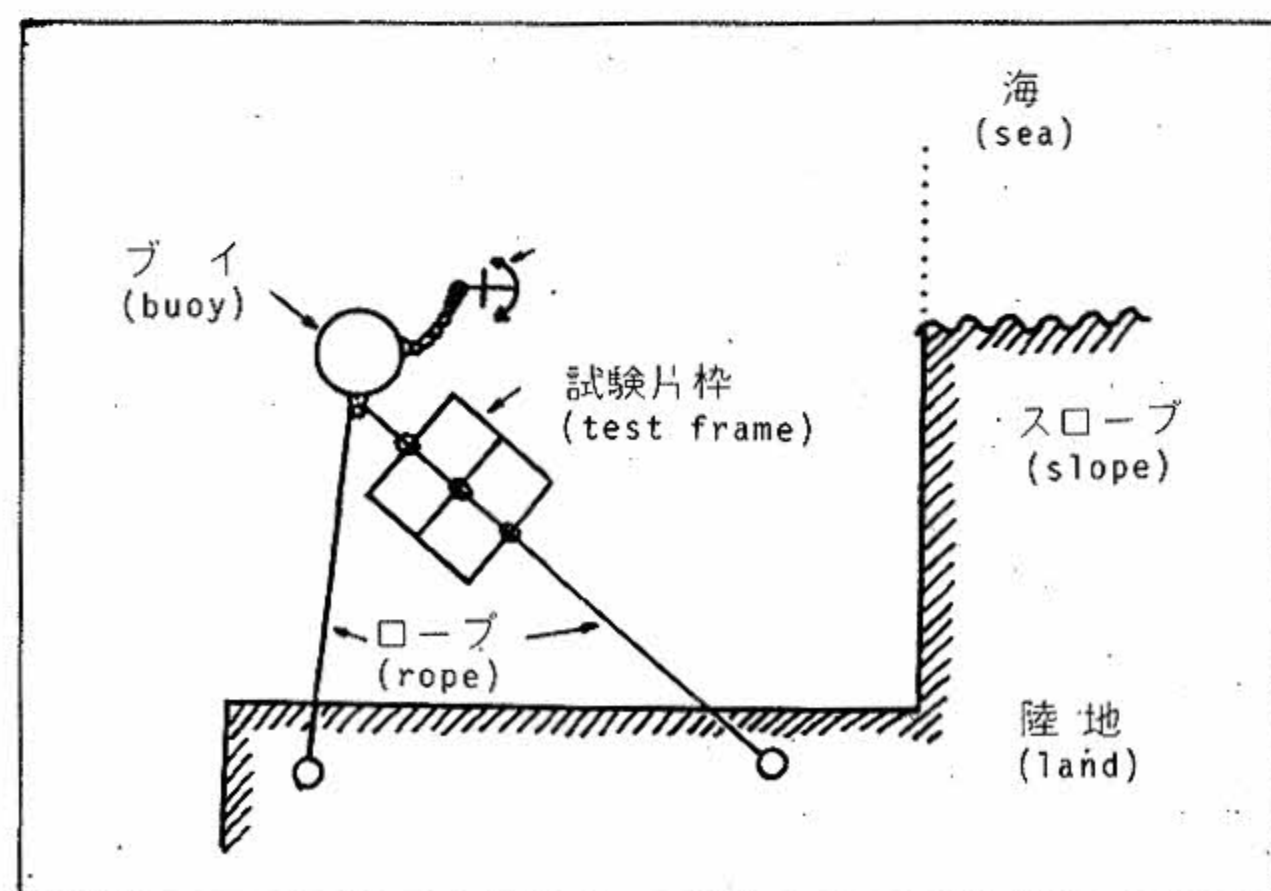


図17 試験場所

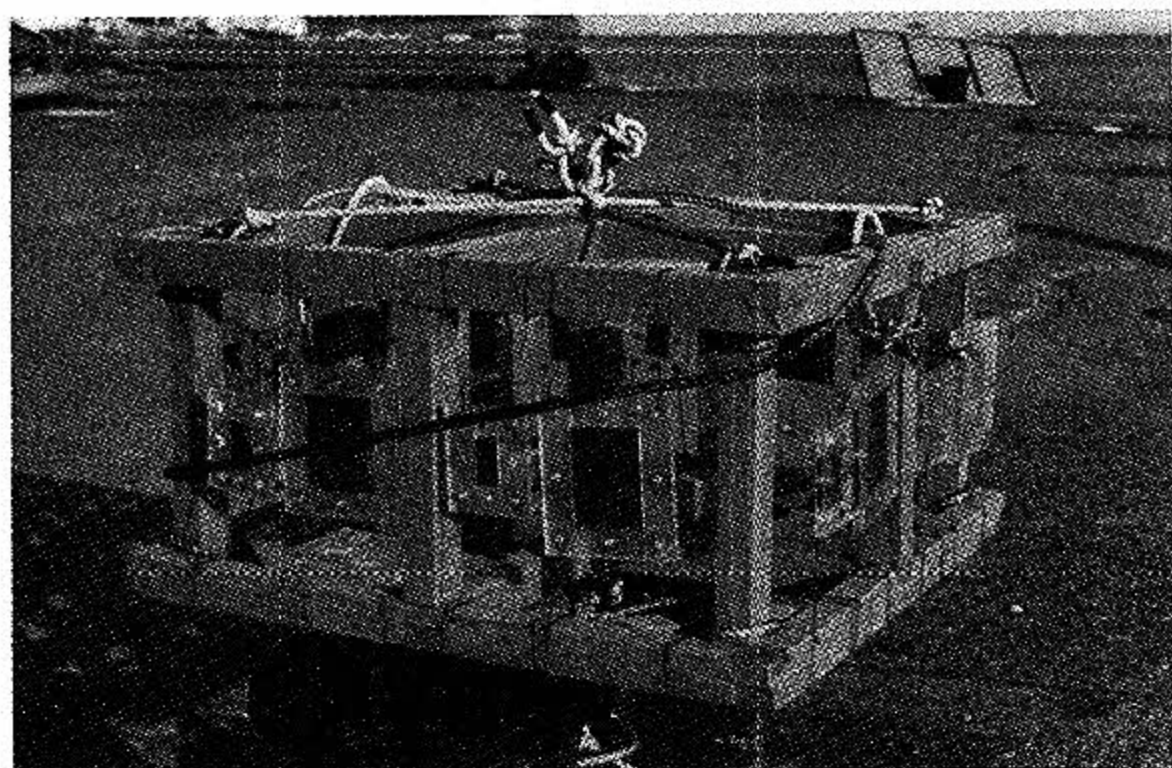


図18 試験片枠
Frame for test pieces

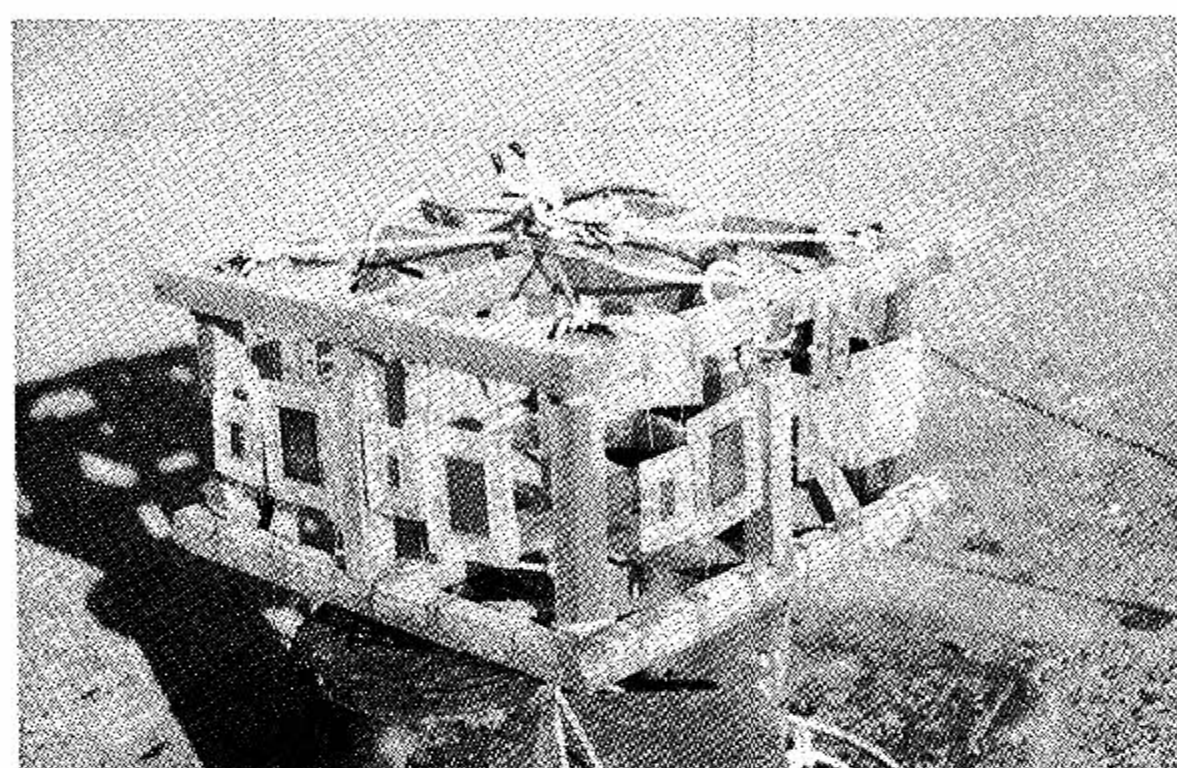


図19 1日後の試験片枠
Frame for test pieces after 1 day



図20 44日後の試験片枠
Frame for test pieces after 44 days



図21 106日後の試験片枠
Frame for test pieces after 106 days



図22 106日後のAL表面の付着物
Attached matters of AL surface after 106 days

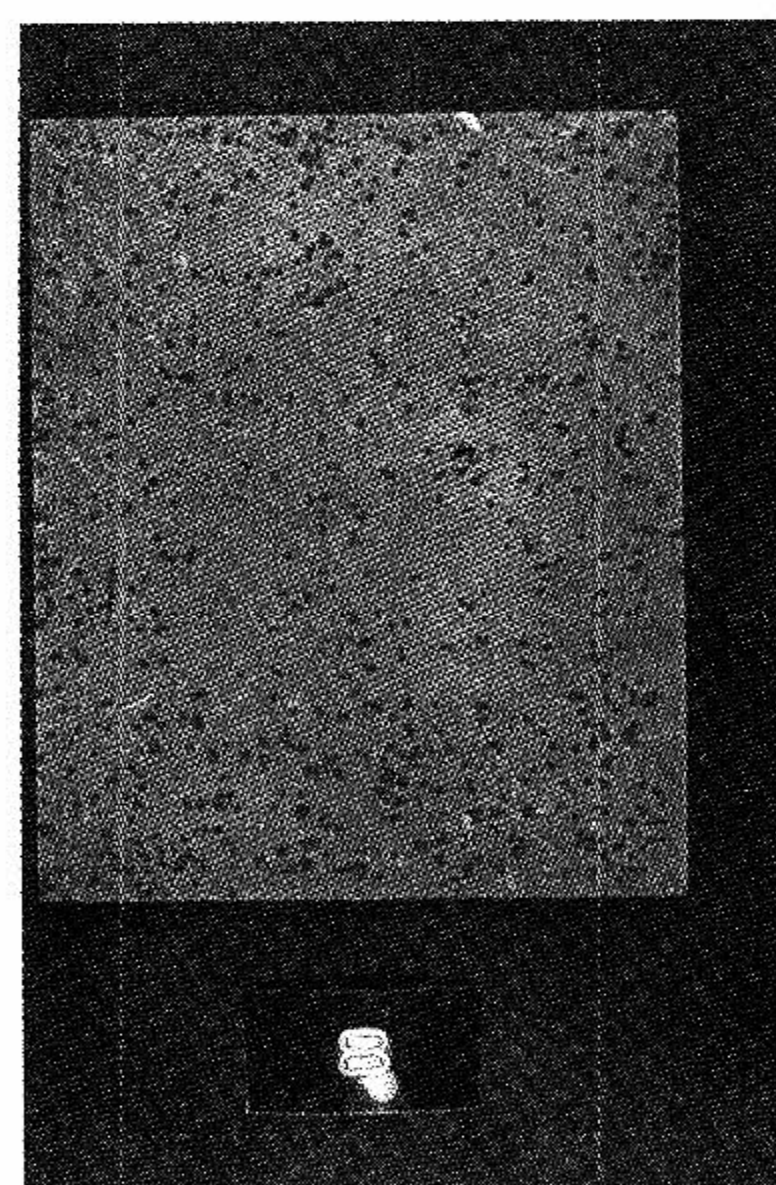


図23 106日後のAL表面の孔食
Pitting corrosion of AL surface after 106 days

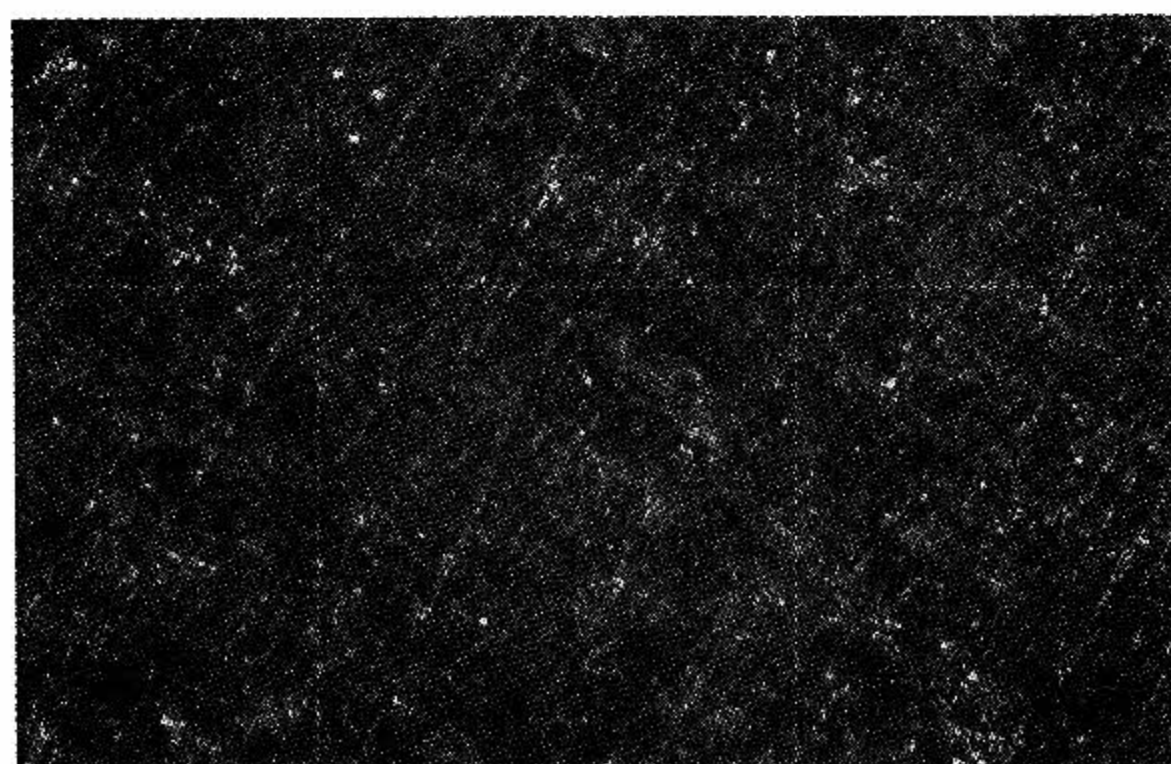


図24 試験開始前のHM表面
HM surface before test

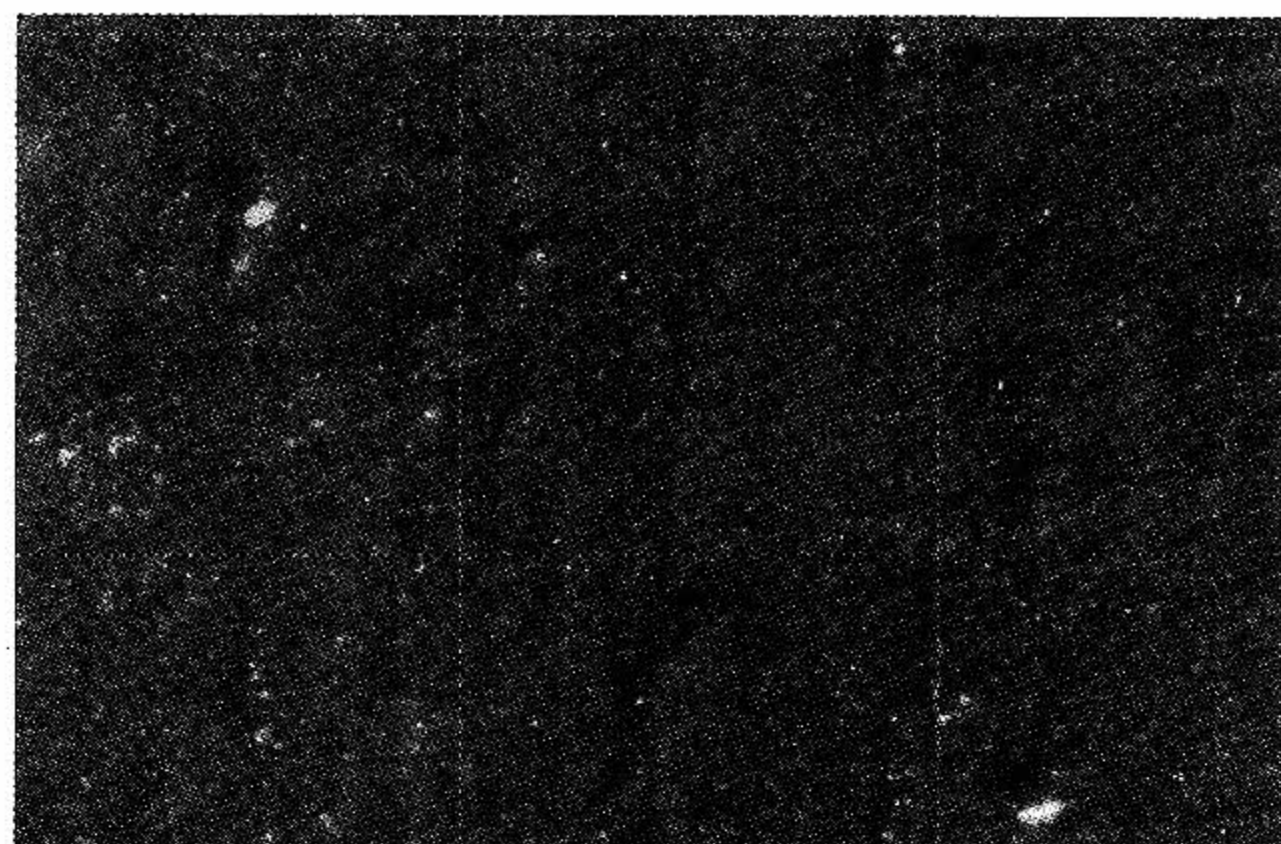


図25 106日後のHM表面
HM surface after 106 days

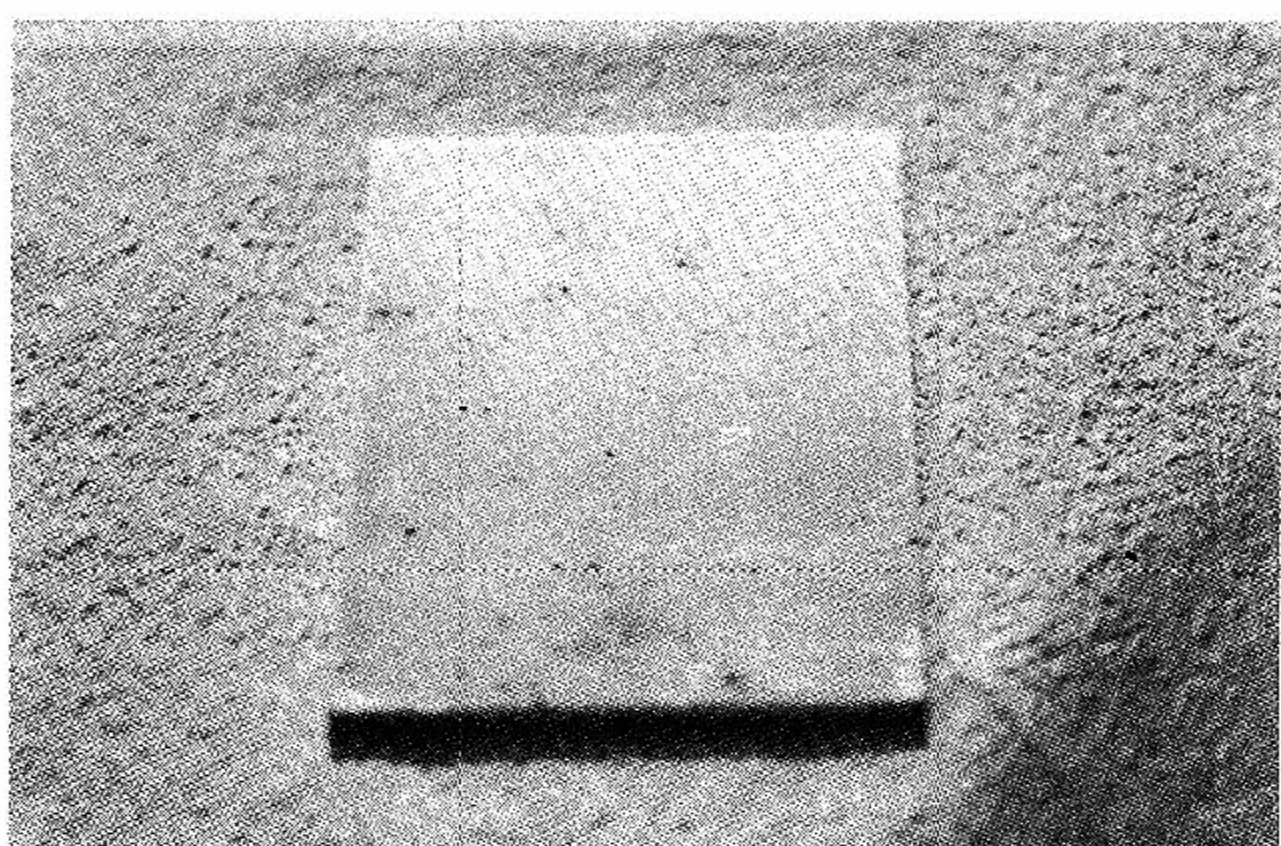


図26 134日後のAL表面
AL surface after 134 days

試験では試験終了時までほとんど変化のみられなかったHMも、実海に106日間浸漬された後には図25のように表面が凸凹におかされていることがわかった。またフジツボを除去した跡は、周囲と比較してほとんど差はみられなかった。

これに対して、SUSは試験前後での表面の変化はほとんどみられなかった。

表3、4はそれぞれ、付着物乾重量、腐食減量を示したものである。各試験片の付着物乾重量には大きな差はないが、腐食の進行がはやいALは他のものよりわずかに多いことがわかる。また、腐食量も水槽試験の0.2～0.3 (mg/cm²) に比べて明らかに多い。

人工海水を用いた水槽試験と実海面での試験を比較すると、明らかに実海面の方が腐食の進行がはやい。水槽試験における134日後のAL表面(図26)と、実海面での106日後のAL表面(図23)を比較してもこれは明らかである。

またHMについても前述したように、実海面ではその表面が凸凹におかされたことから明らかである。そして、HMを用いた水槽試験で、温度や溶存

酸素量による腐食量の差が明確でなかったことを考え合わせると、生物や懸濁物質の付着が腐食により大きな影響を与えたと考えられる。

表3 付着物乾重量 (mg/cm²)

Dry weights of attached matters (mg/cm²)

試験片 経過 日数	AL (L)	AL (S)	HM (L)	HM (L)	HM (S)	HM (S)	SUS(L)	SUS(S)
75	13.4	9.9	7.0	4.8	11.1	5.1	5.0	3.4
106	14.4	12.0	5.5	4.8	7.7	6.5	3.5	3.6

表4 腐食減量 (mg/cm²)

Weight loss due to corrosion (mg/cm²)

試験片 経過 日数	AL (L)	AL (S)	HM (L)	HM (L)	HM (S)	HM (S)	SUS(L)	SUS(S)
75	6.7	22.3	2.0	1.8	20.6	19.6	0.0	19.8
106	12.5	26.7	2.9	27.8	20.9	20.5	0.0	19.8

3. 結 論

マニピュレータの素材としてのアルミ材料の人工海水を用いた水槽による腐食試験と実海面における腐食試験の結果は以下のごとくである。

1. 人工海水を用いた水槽試験では腐食量が測定誤差範囲内に入ってしまうほど小さいため、ALとHMとでは有意な差はみられなかった。また、温度、溶存酸素量、各タイムコースによる腐食量の差は明確でなく、HMとSUSとの腐食も認められなかった。

2 腐食の進行は人工海水を用いた水槽試験よりも実海面の方が明らかに早かった。

これは1で述べたごとく、温度、溶存酸素量によって腐食量の差が明確でなかったことを考え合わせると生物や懸濁物質の付着が腐食により大きな影響を与えたと考えられる。

3 実海面での試験片への付着物は、まず懸濁物質が付着し、次いで藻類、端脚類、多毛類、蔓脚類などの生物が付着した。

4 試験片の表面積の大小による腐食量の差は、水槽試験、実海面試験ともに明確でなかった。

4. 今後の課題

今回の人工海水を用いた水槽試験と実海面での試験では、HMのマニピュレータ構成要素材としての適性を判定するまでには到らなかったが、今後は試験期間をもっと長く、試験片数を多くし、腐食環境を支配する要因のうちで実験室試験によって比較的

容易に制御できると考えられるPHや流速にも着目して水槽試験を行うと同時に、マニピュレータの実際の運用年数を考慮した上でのHMの耐食性を検討していくためには生物、懸濁物質の付着の影響が大きかったことをふまえ、実海面での付着防止用防汚塗料の試験を行っていく必要がある。

参 照 文 献

- 1) Ailoy, W. H. Jr., "Alluminum Alloys After Five Years in Seawater" American society for Testing and Materials, ASTM STP 445, 1969, P115-130
- 2) American Society for Testing and Materials, "Standard Specification for Substitute Ocean Water", (ASTM D 1141-52)
- 3) 米 幸雄, "海水腐食の諸問題と防食対策", 金属材料, 9(3), P. 23-29(1969)
- 4) 日本規格協会, "アルミニウムおよびアルミニウム合金の大気腐食試験方法", JIS H 0521 (1968)
- 5) 日本規格協会 "アルミニウムおよびアルミニウム合金の陽極酸化皮膜", JIS H 8601 (1968)
- 6) 日本規格協会 "塩水噴霧試験方法", JIS Z 2371(1955)
- 7) 萩原 理樹, "アルミニウム合金表面処理材の海水による腐食の研究" 住友軽金属技報, 11(3) P.21-31(1970)