海塩粒子の吸湿過程の QCM を用いた検討

山本正弘*, 升田博之*, 小玉俊明*

* 科学技術庁金属材料技術研究所

Investigation of Wetting Process of Sea Salt Particles by QCM

Masahiro Yamamoto*, Hiroyuki Masuda* and Toshiaki Kodama*

* Science Technology Agency, National Research Institute for Metals

Wetting processes of sea salt particles were analyzed using an optical microscope combined with a QCM (quartz crystal microbalance). Sea salt particles used were collected at some seashore areas. Resonance frequencies of QCM were measured with every several % of relative humidity step. QCM results frequently indicate that the weight gains according to moisture absorption were not observed and frequency change corresponding to weight loss were measured. These phenomena were discussed in comparison with thermodynamic and fluid mechanical calculation. It was found that the oscillation of QCM was attenuated in the water droplets, which were created by moisture absorption of sea salt particles. The weight change indicating the moisture absorption of sea salt particles is difficult to detect by the QCM sensor used in this study, having 10 MHz of resonance frequency.

Key words: atmospheric corrosion, QCM, sea salt particle, wetting process, calculation of water absorption.

1. 緒 言

材料の大気腐食において、海から飛来する海塩粒子が大きく影響を与えることは良く知られていて、海塩粒子量を測定することは大気腐食を評価するために重要な情報になる。そのために、JIS ではガーゼを用いた測定法が規定されている¹⁾。また、ISO では、ウェットキャンドル法と呼ばれる手法が規定されている²⁾。しかしながら、これらの方法では、1 か月程度の時間間隔で積算された飛来海塩粒子量しか計測されない。

元田らは、Fe/Ag を櫛状の電極対として構成する ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) と名付けたセンサーを用いて、鋼材の腐食速度や環境の腐食性を評価する方法を検討した³⁾。この中で、湿度と ACM センサー出力を組み合わせることで海塩粒子量を推定できることを示している。また、付着した海塩粒子の時間的な変化を報告し、海塩粒子付着量が 3 日程度で上限値を持ち、この値が清水と沖縄では異なっていることも示している。

ところで、海塩は塩化ナトリウムや塩化マグネシウムを主成分とする混合物であるため、大気中の湿度変化に伴い、その平衡溶解度に従った溶液として存在する。武藤らは、異なった濃度の NaCl-MgCl₂ 混合溶液を作製し、各種相対湿度の中での平衡濃度を測定し、熱力学的な計算結果と対応があることを示している。そして、海塩粒子が吸湿した際に、生成する溶液の濃度が相対湿度により定まることを示している⁴⁾。

鋼材の大気腐食を研究する上で最も重要な因子は、海塩粒子が鋼材の上に付着し、そして温度や湿度の変化に伴い、吸湿していく過程である。その過程が明らかになると鋼材の大気腐食機構はより明確になるものと予測できる。しかしながら、海塩粒子の実際の形態や、それが吸湿していく過程の詳細な解析は、これまであまり行われていない。

QCM (水晶振動微量天秤法) は、極微量の重量変化を精度良く測定できる手法であり⁵⁾、金属表面に対する水の吸着過程の研究に数多く適用されている^{6)~8)}。また、著者らは、環境中の海塩粒子を捕集する方法を考案し、捕集した海塩粒子を AFM により観察し、海塩粒子は約 20 μm 径の円形状の外観を有し、その中心に結

* 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1 (1-2-1, Sengen, Tsukuba, 305-0047 Japan)

Fig.1 Schematic illustration of experimental apparatus.

晶状の塩化ナトリウムが存在し、その周辺に 10 nm 程度の塩化マグネシウム溶液と推定される液膜が存在していることを既に明らかにした⁹⁾。

そこで、同様の方法で捕集した海塩粒子の形態や湿度変化に伴う吸湿過程を QCM と光学顕微鏡を組み合わせた装置により観察した。

2. 実験方法

2.1 海塩粒子の捕集

金蒸着した QCM センサーとグラファイトの劈開面を千葉県富津市の海岸付近（海から約 500 m）と沖縄県具志頭村の海岸付近（海から約 50 m）の屋外に暴露した。金蒸着した QCM センサーは、超純水で超音波洗浄を 2 回行った後に、特級アセトンにより洗浄し、乾燥させて使用した。暴露はいずれも昼間の相対湿度の低い時間に数日間行い、トータルの時間として約 24 時間になるようにした。また、暴露中に表面で結露が起こっていないことを確認した。また、海塩粒子のサイズの効果を検討するため、実験室で人工海水を液滴として滴下した場合と霧状に噴霧した場合の比較も行った。

2.2 海塩粒子の分析

暴露後のグラファイト表面を、光学顕微鏡、SEM、並びにマイクロ AES（オージェ電子分光法）により観察し、海塩粒子の形態と元素分析を行った。

2.3 海塩粒子の吸湿過程の観察

暴露後の QCM センサーは、光学顕微鏡と組み合わせたセル内に入れ、形態を観察しながら重量変化を測定した。その構造を Fig. 1 に模式的に示す。また、このセルに外部より定湿度発生装置を用いて定められた湿度の

Fig.2 Optical micrograph of sea salt particles collected at Futtsu city.

空気を送り、湿度変化に伴う重量変化を測定した。送風する空気の湿度は、 MgCl_2 が乾燥する 25% RH から 95% RH まで約 5% 間隔でステップ状に変化させながら測定を行った。

測定に用いた金蒸着 QCM センサーは、基準周波数 10 MHz、有効電極面積 0.2 cm^2 、周波数定数 $N=1.67 \times 10^6 \text{ Hz} \cdot \text{mm}$ 、水晶の密度 $\rho=2.648 \text{ g/cm}^3$ のものを用いた。これより、片面の重量変化に伴う周波数変化量は $\Delta M/\Delta f=8.85 \times 10^{-10} \text{ g/Hz}$ となる。洗浄後の本センサーが 25% RH で示す共振周波数を、海塩粒子の付着していない、かつ、表面に水の吸着のない状態と考え、これを基準として解析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 海塩粒子の構造と組成

Fig. 2 に富津市においてグラファイト上に捕集した海塩粒子の光学顕微鏡写真を示す。中央の縞状のものは、グラファイトの劈開面の段差である。中央部左の大きな粒子と右の小さな複数の粒子が海塩粒子である。これらが海塩粒子であることは、光学顕微鏡の観察中に高湿度の空気を送り込むと吸湿し、液滴になることより確認した。Fig. 2 中で観察された小さな粒子群の一つを SEM により観察した結果を Fig. 3 に示す。光学顕微鏡では、正方晶のように見えていた中央部の結晶も SEM の高真空中では中の水分が蒸発したため形が崩れて見えている。Fig. 3 下段の写真は、上段の写真中 C の部分を拡大して観察したものである。光学顕微鏡では観察できなかった微小な粒子が数多く結晶の周りに存在するのが確認できた。

SEM 観察により確認した結晶と結晶の周りの微小な粒子をマイクロ AES により分析した結果を Fig. 4 に示す。a) 部において、海水の成分である Na, K, Cl, S (硫酸塩起因), N (硝酸塩起因), O などが検出された。

Fig.3 SEM images of sea salt particles collected at Futtsu city.

Cは下地がグラファイトであることと、大気中からの汚れ成分もあり海水成分とは判定できない。同様に海水の主成分であるMgはAESでの感度が鈍いため、図では検出されていない。しかし、微小領域で積算回数を増やして観察した結果、Mgが含有していることが同定できた。b)部では感度が落ちるものの、a)部と同様の元素の存在が確認できた。すなわち、この微小粒子も海塩由来のものであることが分かる。この結果は、海塩粒子が液体状で空気中を飛来し、付着した際に一部結晶化し、その結晶の周りに濃厚な MgCl_2 飽和溶液が存在しているという既報告の付着機構⁹⁾を支持する。

3.2 QCM 測定結果

Fig. 5には、千葉県富津市で暴露した金蒸着QCMセンサーを用いて、相対湿度を変化させ測定した共振周波数の変化を、洗浄ままのデータと比較して示す。

相対湿度30%の測定値より、付着した物質の重量はQCMの理論計算から、約80 ngと計算される。洗浄まま、並びに暴露後センサー共に、相対湿度の上昇に伴い共振周波数変化が大きくなり、重量変化は図中の第2軸で示した値で増加している。洗浄ままのセンサーでの重量増加は、すでに報告されているように、センサー表面の汚れの吸湿によるものと考えられる⁸⁾。また、暴露後のセンサーの方が湿度増加に伴う共振周波数の変化が大きいため、付着した海塩粒子の吸湿による重量増加が測

Fig.4 Micro-AES spectra of sea salt particles (a; crystalline particle, b; micro particle).

Fig.5 Measured data of QCM sensor exposed at Futtsu with relative humidity.

定できていると考えられる。

次に、沖縄で暴露したQCMセンサーの共振周波数の変化をFig. 6に示す。この場合、30%RHのデータより、海塩粒子の付着重量は約80 ngと計算される。図では、20~40%で重量の増加が起り、50%RHより、重量が減少し始め、70%RHを超えると再び増加傾向になるという複雑な重量変化を示している。重量増加は海塩粒子の吸湿によるものと考えられるが、重量減少に相当する共振周波数の変化は、蒸発などによる重量の減少が起きることが考えられないため、QCMの測定において、何らかの問題が発生しているものと思われる。そこで、この重量減少に相当する変化が測定されることを明らかにするためにいくつかの検討を行った。

Fig.6 Measured data of QCM sensor exposed at Okinawa with relative humidity.

Fig.7 Change in weight ratio of absorbed water to salt particles with relative humidity obtained by thermodynamic calculation.

3.3 吸湿計算量との対応

QCMでの測定値を解析するため、海塩粒子の熱力学的な吸湿挙動を計算した。計算方法は、Tangの方法に従った¹⁰⁾。海塩粒子がNaClとMgCl₂（無水物）のモル比で7.6:1の混合物であり、相対湿度が32%RH以下では、NaCl固体とMgCl₂·6H₂O固体で存在すると仮定した。海塩粒子の単位重量あたりに吸湿される水の重量を計算した結果をFig.7に示す。図中には、比較のために、NaClのみの場合とMgCl₂·6H₂Oのみの場合とを合わせて示している。

縦軸は吸収した水の重量比で、たとえば、NaClのみの場合は、相対湿度73%RHまでは、水が全く吸収されず、これを越えた場合に、塩粒子1g当たり3g強の

Fig.8 Comparison with calculated and measured weight change with relative humidity.

水を吸湿することになる。MgCl₂·6H₂Oのみの場合は逆に32%RHから徐々に吸湿が起これ、その重量増加は連続的で90%RHでようやく塩粒子重量の約3倍の水を吸収することになる。

海塩粒子は、これら両者の特徴を合わせた変化を示す。すなわち32%RHから徐々に吸湿が始まるが、その量は少ない。73.5%RHを越えるとNaClの吸湿に起因する多量の水の吸収が起これる。

この計算結果とFig.5で示した海塩粒子のQCMの測定結果との対応を検討した。暴露したQCMを25%RHに保持した時の重量増がすべて海塩粒子であると仮定し、その海塩粒子が吸湿した場合の重量増加の計算値と、QCM測定値による重量増加を比較した図がFig.8である。相対湿度が73.5%RHまでのMgCl₂の吸湿が起これている領域においては、実測値と計算値は良く一致している。しかしながら、NaClの吸湿が始まり吸湿量が急激に増加する73.5%RH以上の領域では、実測値の重量増加は計算値と一致せず小さな重量増加になる。すなわち、吸湿量が大きくなった場合には、QCMの測定値が吸湿による真の重量増加と対応しなくなることが推定できる。

そこで、QCMセンサー上に人工海水を霧状に噴霧した場合と比較的大きな液滴として滴下した場合での測定を行った。その結果をFig.9に示す。

大きな液滴を滴下した場合には、30%RH程度から共振周波数の変化は重量が減少する方向になる。霧状に噴霧した場合も、共振周波数は50%RH付近から重量が減少する方向に変化する。両者の減少開始の相対湿度は、NaClの臨界湿度よりかなり低い段階からおこり、その傾向は、人工海塩粒子の付着量が多いほど小さい相対湿度より始まる。この領域では、MgCl₂が吸湿

Fig.9 QCM measurements of artificial sea salts with relative humidity.

している状態である。

人工海水を霧状に噴霧した場合の粒子を QCM 測定した際の、粒子の形態を光学顕微鏡で観察した結果を Fig.10 に示す。相対湿度 65% までは徐々に吸湿し結晶が崩れて行くが、相対湿度 70% では急激に液滴状に変化していることが観察された。この結果は、Fig. 7 で示した計算結果と良い対応があり、顕微鏡で観察した吸湿過程は熱力学計算の結果と対応があるものの、QCM の測定値では、海塩粒子の吸湿により形成する液滴の大きな重量増加が計測されていないことが分かる。

3.4 液滴の流体力学的計算結果

QCM の測定で、海塩粒子が大きな液滴になった場合に重量増加が検出できていない原因を流体力学的な計算により検討した¹¹⁾。モデルとして液滴は円筒形と近似した。QCM は AT カット材を用いているので、QCM から液滴に与えられる振動は QCM 結晶表面に対して平行成分のみである。QCM 結晶表面での振動を u 、時間を t 、液滴の動粘性係数を ν 、界面からの距離を y とし、QCM 結晶表面での振動の振幅を U_0 、角振動数を ω とすると、この系の基礎式は、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (1)$$

で与えられる。

このときの境界条件としては、以下となる。

$$u = U_0 \cos \omega t \quad (y=0) \quad (2)$$

$$u = 0 \quad (y=\infty) \quad (3)$$

そして、この式の一般解は、

$$u(y,t) = U_0 e^{-\eta y} \cos(\omega t - \eta y) \quad (4)$$

$$\eta = y(\omega/\nu)^{1/2} \quad (5)$$

Fig.10 Optical micrographs showing the changes of moisture absorption of sea salt particle with relative humidity.

で与えられる。ここで、初期振幅の最大値を $U_0^{\max}$ 、任意の点での振幅の最大値を $u^{\max}$ とし、減衰率を $\gamma = u^{\max}/U_0^{\max}$ 定義すると、

$$\gamma = \frac{u^{\max}}{U_0^{\max}} = e^{-\eta y} \quad (5)$$

となる。これにそれぞれの値を入れ、 y に対してプロットしたのが Fig.11 である。また、計算に用いた数値を Table 1 に示す。溶液の動粘性係数 ν は、化学便覧から粘性係数のデータを読みとり、密度で割って求めた。粘性係数は、溶液の各濃度での数値が得られるので、これらを飽和溶液濃度に外挿し、飽和溶液の動粘性係数を求めた。海水 (NaCl-MgCl_2 混合溶液) の動粘性係数のデータが得られなかったために、図では純水、 NaCl 飽和溶液、 MgCl_2 飽和溶液の計算結果を示している。海塩粒子が吸湿した液滴では、 NaCl 飽和溶液と MgCl_2 飽和溶液の中間の値を示すものと考えられる。

この結果より、仮に振動が半減する厚みまで QCM で重量が検出されていると仮定しても、約 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の厚みまでしか検出されることが分かる。

Fig.10 の顕微鏡写真から、海塩粒子は約 $20 \mu\text{m}$ 程度のサイズであり、これが吸湿した場合に明らかに数 μm 以上の厚みの液滴になっている。並びに、相対湿度が 75

Fig.11 Change in attenuation with thickness of water on QCM obtained by fluid mechanical calculation.

%を越えると海塩粒子の吸湿した液滴の濃度は飽和溶液組成より薄くなる。すなわち純水の減衰率のデータに近づき、より減衰しやすくなる。以上のことから考えると、QCMでは、結晶状の海塩粒子の重量と低湿度で吸湿による形成される水膜厚みが薄い時には、吸湿過程が精度よく測定できたが、相対湿度が高くなり、吸湿量が増加し、液滴の厚みが厚くなった場合には、液体としての重量増加は検出できなくなり、逆に重量が軽くなったような測定値が得られることが分かった。今回用いた共振周波数が 10 MHz の QCM センサーでは 100 ng 以下の海塩粒子の付着と低湿度での吸湿現象は精度良く測定できたが、NaCl の臨界湿度を超える相対湿度での吸湿過程は測定できなかった。これらの現象を測定するためには、共振周波数のかなり小さい QCM センサーを用いる必要がある。

4. 結 論

海塩粒子の吸湿過程を観察するために、光学顕微鏡と QCM を組み合わせた装置により計測した。その結果、湿度が低い場合には海塩粒子が結晶と薄い液体状で存在しているため、QCM による重量測定は精度良く行えたが、吸湿により液膜が厚くなった場合には、吸湿による重量増加が検出できなくなり、見かけ上重量が減少したような結果が得られた。この現象を吸湿の熱力学的な計算と、QCM 上に付着した液滴の振動減衰の流体力学的

Table 1 List of calculation parameters.

Kinematic Viscosity: ν (25°C)	m^2/sec
Pure Water	1.002×10^{-6}
MgCl ₂ Saturated Solution	8.00×10^{-6}
NaCl Saturated Solution	1.60×10^{-6}
Angular Frequency: $\omega = 2\pi f_0$	6.28×10^7

計算結果とを組み合わせで考察した。

その結果、海塩粒子は相対湿度の増加と共に吸湿して液膜が厚くなり、特に NaCl の吸湿臨界湿度（約 74% RH）以上では急激に液滴状に変化する。今回用いた共振周波数 10 MHz の QCM センサーでは、MgCl₂ の飽和溶液でも振動の減衰は 1 μm 以下で起こり、このために高湿度での海塩粒子の吸湿過程が測定できなかった。QCM では表面に付着した物質の振動抵抗を元に重量変化として検出するため、溶液になった場合には、その粘性抵抗から重量を求めることになるため、今回のような吸湿量の大きい現象を解析するためにはセンサーの共振周波数や粒子付着量などを考慮する必要があることが分かった。

(Manuscript received April 30, 1999;
in final form July 9, 1999)

参 考 文 献

- 1) JIS Z 2381 「屋外暴露試験方法通則」
- 2) ISO 9225-92 : Corrosion of metals and Alloys- Corrosivity of atmospheres-Measurement of pollution.
- 3) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原 正, 兒島洋一, 辻川茂男, 押川 渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人: 材料と環境, **43**, 550 (1994).
- 4) 武藤 泉, 杉本克久: 材料と環境, **47**, 519 (1998).
- 5) 瀬尾真浩: マテリア, **35**, 255 (1996).
- 6) 瀬尾真浩, 沢村一郎, Lars Grasjo, 芳賀康宏, 佐藤教男: 材料, **39**, 357 (1990).
- 7) 大城戸忍, 石川雄一: 材料と環境, **47**, 173 (1998).
- 8) 升田博之: 日本金属学会誌, **62**, 961 (1998).
- 9) 升田博之, 山本正弘: 材料と環境, **48**, 307 (1999).
- 10) I. N. Tang: *J. Aerosol. Sci.*, **7**, 361 (1976).
- 11) 橋本英典, 松信八十男ほか: 「入門流体力学」, 東京電気大学出版局 (1972).