鋼材面の防食電流密度と附着生物着生との関係について^{*1}

桑 守 彦, 野 村 和 徳

(1987 年 11 月 24 日受理)

Relation between Protective Current Density and Attaching
of Marine Organisms on Mild Steel SurfaceMorihiko Kuwa^{*2} and Kazunori Nomura^{*3}

The amount of marine organisms attaching to mild steel surfaces which were given cathodic protection by sacrificial anode method using aluminum alloy anode varied according to protective current density. It was smallest below 30 mA/m², largest between 50 at 300 mA/m², and slightly smaller at 1000 mA/m². It was also observed that the attaching organisms treated at protective current densities below 100 mA/m² were liable to peel off from the mild steel surfaces along with corrosion products and it was easiest at 0 mA/m² in no protective condition, while those treated at exactly or over 100 mA/m² were difficult to peel off.

There were no variations in the kind of attaching species to differences in protective current density. It was observed that in mild steel surfaces treated at 100~150 mA/m², each species presented uniform growth, while those treated at below 100 mA/m² or over 150 mA/m² showed uneven distribution of preferential species and non-uniform growth of attaching species.

電気防食した金属表面は、化学的および電気化学的に安定する。すなわち、不動態化するため、附着生物が着生し易いことが推定され、實際上、電気防食されている鋼矢板岸壁や鋼管杭などの港湾鋼構造物表面には、附着生物量の多い傾向が認められる。また、金網生簀において、電気防食した亜鉛めっき鉄線金網では、全面に均一な附着生物の着生がみられたのに対し、その対照金網での着生は不均一で、赤錆発生面には、附着生物の無着生箇所も観察されている。¹⁾

そこで、海洋生物の生息環境保護の見地から、鋼製魚礁、あるいは、埋立地周縁の鋼矢板岸壁などでの附着生物の着生促進化を図る目的で、犠牲陽極法で電気防食した鋼材面における防食電流密度と附着生物量および附着種の関係を調査した。

材料および方法

実験内容 アルミニウム合金陽極を導出した板状の軟鋼試験片を、Fig. 1 に示すとおり、沼津市重寺地先にて、ハマチ養殖中のポリエステル樹脂系網生簀外側の筏枠から水面下 3 m 層に、吊り線兼用のビニール被覆電

線を結線した試験片を吊り下げ、それぞれ防食電流密度の異なる試験片表面の附着生物量と附着種を観察した。

実験は、実験 I および II の 2 回行ない、その条件を Table 1 に示した。実験 I では、電流密度 0~1000 mA/m² において、鉄の腐食量と附着生物量の関係も併せて調査し、実験 II では、電流密度 0~300 mA/m² において、主に電気防食初期における附着生物種を観察した。

防食電流密度の調整 試験片は、表面の酸化被膜を除去した“みがき鋼板”を用いた。各試験片における防食電流密度は、Fig. 1 に示すとおり、試験片と陽極間に抵抗器を挿入して調整し、その値は、電流密度と電位の関係²⁾ から、試験片の表面電位 (対 SCE) を測定し確認した。

陽極は、密度 2.7 g/cm³、有効発生電流量 2600 Ah/kg で、φ 20 mm の棒状のアルミニウム合金陽極を用いたが、各電流密度における挿入抵抗値や陽極有効長は、海水中における鋼構造物の電気防食設計計算式^{3), 4)} から、海水比抵抗 $\rho = 25 \Omega \cdot \text{cm}$ 、試験片 (陰極) と陽極間の有効電位差を 0.25 V に設定し⁵⁾ 算出した。

なお、試験片と陽極以外の金属表面、すなわち、抵抗

^{*1} 本研究の要は、1987 年 4 月、日本水産学会春期大会 (東京) で発表した。

^{*2} 中川防蝕工業株式会社技術研究所 (Corrosion Engineering Research Laboratory, Nakagawa Corrosion Protecting Co., Ltd., Nakaarai 417-16, Ageo, Saitama 362, Japan).

^{*3} 東京水産大学資源増殖学科 (Department of Aquatic Bioscience and Mariculture, Tokyo University of Fisheries, Kohnan 4-5-7, Minato, Tokyo 108, Japan).

Table 1. Contents of experiments

Exp. I	Relations between current density, corrosion rate and amount of attaching organisms. Duration; 211 days, Sep. 16, 1985-Apr. 15, 1986 Location; Shigedera Uchiura-Bay Shizuoka Test piece as cathode* ¹ ; Size: 3.2 ^t ×100 ^w ×220 ^l (mm) Exposed surface area: 440 (cm ²) Cathode resistance* ² : 0.3170 (Ω) Protective current density; 0, 10, 30, 50, 100, 150, 200, 300, and 1000 (mA/m ²)
Exp. II	Conditions of attaching organisms in the early days after cathodic protection. Duration; 71 days, Apr. 15, 1986-Jul. 5, 1986 Location; Ditto Test piece as cathode* ¹ ; Size: 2.3 ^t ×150 ^w ×300 ^l (mm) Exposed surface area: 900 (cm ²) Cathode resistance* ² : 0.2217 (Ω) Protective current density; 0, 10, 30, 50, 80, 100, 150 and 300 (mA/m ²)

*¹ Material: Cold-finished mild steel plate (JIS G-3101, SS-41).

*² $R_c(Q) = 0.266\rho/\sqrt{Sc}$, $R_c(Q)$: cathode resistance, ρ : specific resistivity of sea water (25 Q-cm), Sc : exposed surface area (cm²).

Fig. 1. Test piece suspended from raft frame outside of polyester resins cage net for culturing yellow tail.

器と陽極、試験片と電線などの接続部は、海水中に露出しないように、エポキシ樹脂で被覆後、さらに、シリコン樹脂を被覆した。

腐食量および付着生物の観察 実験 I での腐食量は、実験前後の試験片の重量減から次式⁹⁾より侵食度を求めたが、実験後の試験片は、耐酸インヒビター 0.5% 混入の HCl 水溶液に浸漬し、錆やフジツボ類などの付着痕などを除去し、水洗後、発錆防止のため 5% NaOH 水溶液に浸漬してから乾燥後秤量した。

$$\text{侵食度 (mm/yr)} = \Delta W / (t \times S \times \rho_i)$$

ここに、 ΔW : 試験片の重量減 (g), t : 実験時間 (h), S : 試験片の表面積 (cm²), ρ_i : 試験片の密度, ここでは、Fe=7.86 (g/cm³)

付着生物種は目視観察したが、付着生物量は、実験終了時の秤量値を kg/m² に換算した。また、秤量値において、実験 I では、海水中から引き上げ直後の湿重量を、実験 II では、付着生物の着生した試験片を布で包み、これを 3 か月間自然乾燥後、ブラシで剝離できたム

ラサキイガイや海藻類など、および、剥離できなかったフジツボ類に大別し、それらの乾燥重量を秤量した。

結 果

腐食量と付着生物量 実験Ⅰにおける $0 \sim 1000 \text{ mA/m}^2$ の電流密度に対する腐食量、付着生物量および実験終了時の電位を Fig. 2 に示す。

電位に関し、 50 mA/m^2 以下では、鉄の防食電位 -770 mV より貴電位を示し、また、 100 mA/m^2 は港湾鋼構造物の電気防食設計における防食電流密度の基準値⁷⁾であるが、その 100 mA/m^2 およびそれ以上の高電流密度では、 -770 mV より卑電位を示している。

腐食量は、電位値に呼応するように、 $0 \sim 50 \text{ mA/m}^2$ では、 0 mA/m^2 に近いほど大きな値を示しているが、 100 mA/m^2 以上では、ほとんど零である。

付着生物量をみると、 $0 \sim 30 \text{ mA/m}^2$ では、 1 kg/m^2 以下、 $50 \sim 300 \text{ mA/m}^2$ では $6 \sim 10 \text{ kg/m}^2$ 、 1000 mA/m^2 では約 4 kg/m^2 で減少しているが、腐食量が小さければ付着生物量の多い傾向が認められた。

付着生物の着生状況は、Fig. 3 にその数例を示したが、 100 mA/m^2 以下では、 0 mA/m^2 に近づくほど赤錆発生面の広がりは大 きく、 0 mA/m^2 での付着生物は、その下層の腐食層とともに容易に剥離できた。しかし、 100 mA/m^2 およびそれ以上の電流密度では、赤錆の発生は認められず、とくにフジツボ類の剥離は容易ではなく、その剥離面下にも試験前同様の金属光沢がみられ、同時に、 100 mA/m^2 では、試験片全面に付着生物が着

生したが、 150 mA/m^2 以上では、生物の無着生面も散見された。

付着生物種は、どの試験片も同じで、電流密度の大小による差異は認められないが、着生量や成長量には変化が認められた。

すなわち、フジツボ類はオオアカフジツボ *Megabalanus volcano* が大半で、この他に、アカフジツボ *M. rosa* やタテジマフジツボ *Balanus amphitrite* もみられたが、これらの着生量は 50 mA/m^2 では少なく、とくに 30 mA/m^2 での成長量は小さく、 150 mA/m^2 では、着生量、成長量とも最も大きく、それから 1000 mA/m^2 に近づくにつれ両者の減少傾向がみられた。

この他の主なる付着生物種は、シロボヤ *Styela plicata*、チコケムシ *Watersipora subovoidea*、およびアオサ類 *Ulvae* sp. などもみられたが、これらの大半は、フジツボ類の着生後に着生した傾向もみられた。また、 50 mA/m^2 と 1000 mA/m^2 でのシロボヤの着生量はフジツボ類よりも多かったが、成長量は、 50 mA/m^2 では大きく 1000 mA/m^2 では小さかった。

一方、 100 mA/m^2 での付着生物は、その前後の電流密度に比べ、約 2 kg/m^2 少ない着生量が測定されたが、付着種において、優占種や比較的個体重量の大きいシロボヤなどの偏在はなく、各付着種の成長には均一性がみられた。

電気防食初期の付着生物 実験Ⅱにおける付着生物状況は、Fig. 4 にその一例を示したが、 $0 \sim 80 \text{ mA/m}^2$ では赤錆が発生し、 0 mA/m^2 に近づくほど赤錆発生面積

Fig. 2. Corrosion rate, amount of attaching organisms and potential due to differences in protective current density 211 days after exposure in sea water of experiment I.

Fig. 3. Typical attaching conditions of marine organisms on mild steel plate 211 days after exposure in sea water of experiment I (size of test piece, $3.2' \times 100'' \times 220'$ mm).

A=0 mA/m²: Control of cathodic protection, B=100 mA/m²: Standard protective current density, C=1000 mA/m²: High protective current density.

Fig. 4. Typical surface conditions of mild steel plate 71 days after exposure in sea water of experiment II (scale, 1 div.=1 mm).

A=Rust surface(r) restraining of attachment of marine organisms at 0 mA/m², B=Almost completely covered by attaching organisms at 100 mA/m², C=The bare steel surface(b) are partially remaining by the influence of over protection at 300 mA/m².

は増し、それに伴い付着生物量は減少し、フジツボ類の成長も小さかった。また、100~120 mA/m² では、全面付着生物に覆われていたが、300 mA/m² では、付着生物の無着生面も散見された。

また、実験 I 同様、電流密度の違いで付着生物種が変化するような傾向は認められなかったが、フジツボ類が

優占種で、その着生量は、Fig. 5 に示すとおり、電流密度によって変化し、50~150 mA/m² で最も多く、300 mA/m² でやや少なく、0 mA/m² で最も少なかった。次の多量付着種はムラサキガイ *Mytilus edulis* で、その大半は、海草類やホヤ類などとともに、フジツボ類の着生面に着生していたため、それらの着生量の電流密度の

Fig. 5. Amount of attaching organisms and potential due to differences in protective current density 71 days after exposure in sea water of experiment II.

違いによる変化は、 0 mA/m^2 を除き殆どみられなかった。

付着生物種において、フジツボ類はタテジマフジツボが大半で、イソギンチャク類 *Anthopleura* sp., カラスボヤ *Pyura vittata*, タマネガイ *Musculus cupreu*, ナガレカンザシ *Protula tubularia*, カサネカンザシ *Hydroides elegans* など、生物種は実験 I に比べ、実験時期の違いによるためか、多彩であった。しかし、実験 I, II とも、電流密度と付着生物量の関係や、フジツボ類が優占種であるなどの同じ傾向が認められ、これにより、電気防食初期においても、電流密度の違いにより付着生物種は変化しないことが判った。

考 察

実験 I, II において、電流密度の違いによって付着生物量やその成長量の変化がみられた。

この中で、腐食量が大い程、付着生物量の少なかったのは、腐食進行中の赤錆発生面は酸性域に維持されること⁹⁾に起因しよう。一方、 $100 \sim 150 \text{ mA/m}^2$ では、その前後の電流密度に比べ、着生種の場所的偏在はなく、成長の均一性もみられた。しかし、 100 mA/m^2 以上の、いわゆる高電流密度において、付着生物量の減少や成長の抑制傾向がみられたのは、過防食の影響によるものと思われる。

電気防食された鉄面はアルカリ性を呈し、電流密度の増加に伴い pH は上昇し、高電流密度での pH は 10.9 以上に維持される。⁹⁾そこで、pH と海洋生物の関係として、尾形¹⁰⁾によるアサクサノリの光合成に及ぼす pH の影響が一例として注目される。これによると、アサクサノリの光合成は、海水の pH 値 $8.0 \sim 8.5$ で最も大きく、それより pH が 6.0 または 10.0 以上に近づくにつれ減少する。したがって、この一例が当実験結果に全て関連づけられる訳ではないが、電流密度の違いによる付着生物量の変化は、各試験片表面の pH 値に影響されたことも一因とされよう。

つぎに、付着生物量で、実験 I は 1000 mA/m^2 、実験 II では 300 mA/m^2 において最も少ない。しかし、実験 I の 300 mA/m^2 の付着生物量は、実験 II の同電流密度での付着量よりも多い。このことは、アルミニウム合金陽極などの流電陽極法による電気防食では、陰極となる鉄面に陽極から防食電流が通電されると、陰極電位は卑方向、陽極電位は貴方向にそれぞれ分極し、時間の経過とともに、陰極と陽極の電位は同じ値に近づく、このとき防食電流量は低減する¹¹⁾ということから考えて、高電流密度ほど、電気防食直後は pH の上昇による付着生物の着生は抑制されるが、経時的にその抑制効果が減少するためと推定される。

加えて、防食電流の通電による pH の上昇とともに、

陰極面には CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ などの電解被膜が析出するが,⁹⁾ 付着生物量において, 100 mA/m^2 以上のほうが, 100 mA/m^2 以下よりも多かったことから, これら電解被膜が付着生物の成長に肯定的に作用しているとも考えられよう。

謝 辞

本研究を行なうにあたって, 実験に御協力いただいた沼津市重寺小池水産小池慶太郎氏, 静岡県漁連石井静夫氏, 助言を賜った東京水産大学名誉教授片田 実博士に深謝申し上げるとともに, 本研究の機会を与えられた中川防蝕工業株式会社常務取締役善 一章博士をはじめ同社諸兄に記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 桑 守彦: 日水誌, **50**, 1635-1640 (1984).
- 2) 中川雅央: 海中施設の電気防食, 日本港湾協会,

東京, 1957, pp. 42-50.

- 3) L. L. Shreil: *Corrosion*, Volume 2, Corrosion Control, Butterworth & Co., Ltd., London, 1976, pp. 11.25-11.27.
- 4) 中川雅央: 電気防食法の実際, 地人書館, 東京, 1972, pp. 33-34.
- 5) 桑 守彦: 水産土木, **16** (2), 7-14 (1980).
- 6) 鈴木紹夫: 防食技術便覧 (腐食防食協会編), 日刊工業新聞社, 東京, 1986, p. 778.
- 7) 日本港湾協会: 港湾の施設の技術上の基準・同解説, 第3編, 材料, 日本港湾協会, 東京, 1979, 33 pp.
- 8) M. Pourbaix and N. DE Zoubov: *Atlas of Electrochemical Equilibrium Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974, pp. 307-321.
- 9) H. J. Engell und P. Forchhammer: *Corrosion Science*, **5**, 479-488 (1965).
- 10) 尾形英二: 植物生理, **4** (3), 171-182 (1964).
- 11) H. H. Uhlig: 腐食反応とその制御 (松田誠吾, 松島 巖訳), 産業図書, 東京, 1974, pp. 37-38.