

日本船舶振興会昭和53年度補助事業
“船舶の建造技術の高度化に関する研究”

研究資料 No.318

第 172 研究部会

船舶の防食防汚に関する調査研究

報 告 書

昭 和 54 年 3 月

社 団 法 人

日 本 造 船 研 究 協 会

従来において実施された防食防汚に関する調査研究の各種データおよび問題点の具体的検討・評価を行ない、タンク防食基準の設定に関する調査、防汚毒物選別基準に関する調査および防汚塗料評価促進試験法の調査研究を実施した。

はしがき

本報告書は、日本船舶振興会の昭和53年度補助事業「船舶の建造技術の高度化に関する研究」の一部として日本造船研究部会においてとりまとめたものである。

第172研究部会委員名簿（敬称略、五十音順）

部会長	岡田 正三		
幹事	浅井 孝雄（日本郵船）	阿部 晃（日立造船）	
	石田 富之輔（日本ペイント）	植田 健二（三菱重工業）	
	太田 元久（日本防蝕工業）	小川 信行（日本ペイント）	
	折戸 博允（大阪商船三井船舶）	川島 正一郎（日本油脂）	
	神例 昭一（住友重機械工業）	佐野 隆一（関西ペイント）	
	柴田 清（石川島播磨重工業）	重野 隼太（中川防蝕工業）	
	嶋谷 四郎（三井造船）	糸 弘（日本海事協会）	
	瀬尾 正雄	高野 浩（佐世保重工業）	
	土井 浩（日本油脂）	中川 敬三（関西ペイント）	
	二宮 守之（中國塗料）	樋口 久（日本鋼管）	
	肥和野 邦夫（中國塗料）	馬渡 静夫	
	南 義夫（大分工業大学）	宮嶋 時三（東京商船大学）	
	三好 貢	森 稔（川崎重工業）	
	山本 崇也（三菱重工業）	和田 攻（群馬大学）	
委員	青木 精一（神戸ペイント）	天野 正三（佐野安船渠）	
	池田 檀（川崎製鉄）	石川 浩（カナエ塗料）	
	猪之鼻 春巳（大阪造船所）	岩上 彰夫（中央工産）	
	内堀 利也（日本防蝕工業）	海野 武人（中川防蝕工業）	
	大西 正次（日本アマコート）	川路 正（昭和海運）	
	岸野 敏郎（神東塗料）	木村 朝夫（中川防蝕工業）	
	斎木 昇（大日本塗料）	真田 良（船主協会）	
	沢 潤（モービル石油）	鈴木 省輔（函館ドック）	
	周布 保（林兼造船）	高橋 弘孝（三菱重工業）	
	廣田 信義（中國塗料）	福永 陽司（飯野海運）	
	丸山 裕規（三井金属鉱業）	宮瀬 昭夫（ジャパンライン）	
	宮本 芳文（兎田化学工業）	山田 光二（新日本製鉄）	
	山本 昇三（日立造船）	吉田 守男（東亜ペイント）	

第172研究部会第1W.G.委員名簿

主査	南 義夫（大分工業大学）		
委員	浅井 孝雄（日本郵船）	阿部 晃（日立造船）	
	岩上 彰夫（中央工産）	植田 健二（三菱重工業）	
	内堀 利也（日本防蝕工業）	海野 武人（中川防蝕工業）	

神 例 昭 一 (住友重機械工業)	木 村 朝 夫 (中川防蝕工業)
佐 野 隆 一 (関西ペイント)	柴 田 清 (石川島播磨重工業)
嶋 谷 四 郎 (三井造船)	积 弘 (日本海事協会)
瀬 尾 正 雄	谷 口 誠 (大阪商船三井船舶)
三 好 貢	山 本 升 三 (日立造船)
山 本 崇 也 (三菱重工業)	

第172研究部会第2W.G委員名簿

主 委 員	川 島 正一郎 (日本油脂)	阿 部 晃 (日立造船)
	青 木 精 一 (神戸ペイント)	石 田 富之輔 (日本ペイント)
	石 川 浩 (カナエ塗料)	小 川 信 行 (日本ペイント)
	大 西 正 次 (日本アマコート)	齐 木 升 (大日本塗料)
	岸 野 敏 郎 (神東塗料)	嶋 谷 四 郎 (三井造船)
	佐 野 隆 一 (関西ペイント)	高 橋 弘 孝 (三菱重工業)
	瀬 尾 正 雄	中 川 敬 三 (関西ペイント)
	土 井 浩 (日本油脂)	樋 口 久 (日本鋼管)
	二 宮 守 之 (中国塗料)	馬 渡 静 夫
	広 田 信 義 (中国塗料)	宮 本 芳 文 (兎田化学工業)
	宮 嶋 時 三 (東京商船大学)	吉 田 守 男 (東亜ペイント)
	三 好 貢	
	和 田 攻 (群馬大学)	
討議参加者	飯 田 義 男 (東亜ペイント)	井 内 久 夫 (東亜ペイント)
	岡 本 賢 三 (石川島播磨重工業)	小 野 良 彦 (神戸ペイント)
	織 田 凌 司 (三井造船)	柏 木 栄 一 (大日本塗料)
	小 野 豊 治 (日本防蝕工業)	佐々木 義 昭 (日本鋼管)
	嶋 田 憲 一 (日本ペイント)	鈴 木 成 男 (船主協会)
	鈴 木 昌 巳 (日本防蝕工業)	仙 波 亨 (東亜ペイント)
	竹 本 熟 (日本ペイント)	田 島 弘 (神東塗料)
	丸 岡 義 典 (石川島播磨重工業)	安 田 健 二 (日本海事協会)

目 次

1. タンクの防食基準の設定に関する研究	1
1.1 バラスト率と防食電流密度との関連調査試験	1
○ 1.1.1 試験目的	1
○ 1.1.2 試験方法	1
○ 1.1.3 試験条件	1
○ 1.1.4 試験結果	2
○ 1.1.5 まとめ	4
○ 1.1.6 バラスト専用タンク電気防食基準(案)について	4
1.2 Zn陽極によるバラストタンク防食試験(実験室試験)	18
○ 1.2.1 調査の目的	18
○ 1.2.2 調査方法	18
○ 1.2.3 試験条件	18
○ 1.2.4 測定項目	20
○ 1.2.5 調査結果	20
○ 1.2.6 まとめ	21
1.3 スクラバー海水利用によるバラスト専用タンク防食基準	25
○ 1.3.1 既研究の概要	25
○ 1.3.2 直角タンク内の電位分布と影響因子について	25
○ 1.3.3 電位分布に影響する陰分極抵抗(γ_0)の検討	27
○ 1.3.4 R_s (回路抵抗)の計画防食電流密度に及ぼす影響	29
○ 1.3.5 計画防食電流密度と防食効果について	29
○ 1.3.6 まとめ	30
1.4 Zn陽極によるバラストタンク防食試験 実船調査	43
○ 1.4.1 調査の目的	43
○ 1.4.2 調査結果	43
○ 1.4.3 まとめ	43
1.5 新しい船舶用塗装系と流電陽極併用に関する研究	55
○ 1.5.1 目的	55
○ 1.5.2 実験要領	55
○ 1.5.3 実験方法	55
○ 1.5.4 判定及び評価基準	62
○ 1.5.5 試験結果	63
○ 1.5.6 実験結果の解析	63
○ 1.5.7 まとめ	80
2. 防汚毒物選別基準に関する調査	82
2.1 船底塗料塗膜表面の流体抵抗の測定(回転円筒)	82
○ 2.1.1 目的	82
○ 2.1.2 実験方法	82

2.1.3 検定結果の信頼性	83
2.1.4 実験結果および考察	83
2.1.5 まとめ	89
2.2 防汚剤の毒性に関する調査研究	104
2.2.1 トリプチル錫フルオライドの1回投与法による体内残留試験（実験Ⅰ，実験Ⅱ）	104
2.2.2 トリフエニル錫フルオライドの1回投与法による体内残留試験	110
2.2.3 付 言	111
2.3 防汚塗料の安全取扱基準に関する調査研究 —マスクの遮断効果の参考的実験—	113
2.3.1 目 的	113
2.3.2 実験方法	113
2.3.3 実 験	114
2.3.4 実験結果	114
2.3.5 まとめ	114
3. 防汚塗料評価促進試験法の調査研究	115
3.1 ロータリー式試験装置の製作	115
3.1.1 装置要目	115
3.1.2 設置場所	115
3.2 ロータリー式試験装置試験条件の予備検討	115
3.2.1 供試塗料	115
3.2.2 試験板の作製	116
3.2.3 海中回転浸漬条件	116
3.2.4 ロータリー浸漬試験後の防汚剤量の変化に関する試験	116
3.3 促進リーチングレート試験法の検討	117
3.3.1 リーチング・ソリューションと防汚剤溶解性試験	117
3.3.2 試製リーチング・ソリューションの塗膜に対する適性試験	119
3.3.3 試製リーチング・ソリューションの促進倍率の検討	119
3.4 まとめ	120
4. 文 献 調 査	127
4.1 概 要	127
4.2 文 献 題 目	127
4.3 まとめ	134
5. 第16回防食防汚国際委員会年次総会出席報告	136

1. タンクの防食基準の設定に関する研究

1.1 バラスト率と防食電流密度との関連調査試験

1.1.1 試験目的

これまでの研究において、海水バラスト専用タンクの腐食および電気防食に関しては多くの実験を重ね、海水温度、バラスト条件、繰返し応力集中などの影響について明らかにし、それらをまとめて海水バラスト専用タンクの電気防食基準(案)を作成した。しかし以上の実験の多くは定電流法あるいは定電位法によるものであったため、実船の防食と同様の陽極—陰極短絡状態における自然流電法による確認が望まれていた。以上のような観点から、本年度は自然流電法により、計画防食電流密度を設定して各種バラスト条件に対する電気防食試験を実施した。

1.1.2 試験方法

試験装置および配線状況を図1.1.1に示す。鋼製小型タンクの内壁および吊下げ鋼試片を導線で接続して電気的に一体とし、これを陰極とした。計画防食電流の算定値にもとづく所要面積を露出した丸棒状亜鉛合金陽極を中心部に吊下げ、陰極と短絡して流電防食法を実施した。通常の状態では亜鉛陽極と陰極タンクは短絡されているが、陽極から発生する防食電流を測定する際は0.1Ωの固定抵抗を介する回路に切換えIR-dropとして計測した。亜鉛陽極および陰極タンクの電位測定は飽和甘汞電極(SCE)を用いて短絡状態のまま電極先端を至近の距離に置いて行なった。バラストはJISの人工海水を用い、所定の各種バラスト条件に設定した。各種バラスト条件—発生電流(防食電流密度)—タンク電位—防食率の関係を求めた。

1.1.3 試験条件

自然流電防食法、陽極の接地抵抗算出式、陽極の形状、寸法、タンクの形状、寸法、人工海水などについては基本的事項として日本防蝕協議会と協議してなるべく同一か近似するように配慮した。バラスト条件は一部重複するものの各々の試験目的にかなうように立案した。

(1) 陰極

陰極には鋼製で直径570mm、高さ830mmの円型タンクを用い、内面側壁と底面を陰極部とし、さらに100×125×2.3mmの鋼板4枚を防食試験片としてタンクと接続して吊下げ供試し、陰極面積を合計1.5m²とした。陰極部表面は脱脂の後、短時間の酸洗いで発錆を除去して供試した。

(2) 陽極

陽極には直径20mm、長さ300mmの丸棒状亜鉛合金を用い、その側面を供試した。供試面積は後述の計画防食電流密度に応じて各種の所定の大きさに変えた。

(3) 海水

海水はJIS K-5631の人工海水を用い、タンクの水深を640mmとしたので液量は163ℓを要した。水温は室温で静止状態とし、タンクは電位、電流の測定時以外は通常ビニールシートおよび鉄板で蓋をして空気閉の状態を維持した。人工海水は各張水期ごとに必ず更新した。溶存酸素は当初6.4～7.8ppm程度であるが更新前には約5～6ppmに低減した。

(4) バラスト条件

海水のバラスト率は25%、50%の2種類とし、1回のバラスト日数は7日、14日の2種類とした。各条件のバラストサイクルは3回、6回、12回のいずれかとし、試験日数を通算24週間の168日間にそろえた。バラスト条件は表1.1.1のとおりである。

表 1.1.1 バラスト条件

張水日数—排水日数(バラスト回数)

バラスト率 バラスト日	25%	50%
7日	7日—21日(6回)	7日—7日(12回)
14日	14日—42日(3回)	14日—14日(6回)

(5) 計画、防食電流密度

計画防食電流密度は S R - 1 7 2 部会第 1 年度の電気防食基準(案)にもとづいた。同基準案では海水温度 40°C 未満において、バラスト率 40% 以上、バラスト日数 10 日以上のときをバラストタンクの標準環境条件として計画防食電流密度 $0.2 \text{ A}/\text{m}^2$ を推奨したが、本試験ではバラスト率の大小、一回のバラスト日数の長短により 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 A/m^2 のうちのいずれか 2 種類ずつを適用することとした。陽極の供試寸法は Lloyd の接水抵抗式により所要の防食電流を発生すべき直径、長さを算出した。

$$I = \frac{\Delta E}{R}$$

I : 発生電流

 ΔE : 有効電位差 0.2 V (亜鉛 - 1.0 V, タンク - 0.8 V として)

$$R = \rho / 2\pi L (2.31 \log \frac{4L}{D} - 1) \quad \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \text{ Lloyd 式}$$

R : 棒状陽極の接水抵抗 (Ω) ρ : 水の抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)L : 陽極の長さ (cm)D : 陽極の直径 (cm)

表 1.1.2 には陽極寸法を、表 1.1.3 には適用した計画防食電流密度を示した。

表 1.1.2 陽極寸法および面積

計画防食電流密度	陽極寸法	陽極面積
0.15 A/m^2	$2.0 \phi \times 84 \text{ mm}$	52.8 cm^2
0.20	20×140	88.0
0.25	20×199	125.0
0.30	20×268	168.4

表 1.1.3 計画防食電流密度

バラスト率 バラスト日	25%	50%
7日	0.25, 0.30 A/m^2	0.20, 0.25 A/m^2
14日	0.20, 0.25	0.15, 0.20

1.1.4 試験結果

(1) 亜鉛陽極とタンク陰極の自然電位

図 1.1.2 には各張水期当初の亜鉛陽極と陰極タンクの自然電位をバラスト条件別に示す。亜鉛陽極の自然電位はバラストくり返しでやや上昇し、バラスト率 25% では -1.04 V 程度となるが、バラスト率 50% ではこれよりやや低い値を維持し -1.05 V で安定している。タンクの自然電位もバラスト率 25% では徐々に上昇し、

-0.65 V 程度になるが、バラスト率 50 % では -0.67~-0.69 V でやや低く、しかもほど安定している。自然電位の差としては初期の 0.45~0.50 V から 0.39 V 程度へと減少している。

(2) 1 日後の防食電流密度、タンク電位、陽極電位

図 1.1.3 ~ 図 1.1.5 に通電 1 日経過後の防食電流密度とタンク電位および亜鉛陽極電位を示す。防食電流密度はバラスト率 50 % の方が低減が大きく、著しく小さい値となる。また計画電流密度の大きい場合の方がこの低減傾向が著しい。

タンク電位および亜鉛陽極電位はバラスト率による変化の傾向が顕著で、25 % の場合はバラスト張排水をくり返すごとに次第に電位が上昇し、50 % の場合は両電位とも低下傾向を示す。とくに低バラスト率、短バラスト日の場合の電位上昇が著しい。なおタンク電位はいずれも -0.9 V より低電位を有しているので陽極との電位差が減少し発生電流の低減が著しい。

(3) 張水期間中における防食電流密度とタンク電位の変化

図 1.1.6 ~ 図 1.1.9 には各バラスト条件ごとの各張水期における防食電流密度とタンク電位の変化の一部を示した。自然流電防食においては各張水期とも短絡による通電初期に著しく大きい防食電流が発生し、それとともにタンク電位が急速に陰分極することが明らかである。タンク電位は通常 2 ~ 4 日位の経過でほど安定するがバラスト日数の長い場合はバラスト率の大きい場合には電位が速やかに低下しつつ短期間で安定する傾向が認められる。各バラスト条件において防食電流密度の変化を比較するはじめは計画電流密度の大きい条件下の方が大きい電流値を示しているが、バラストサイクル 2 ~ 3 回ごろからは逆転して計画電流値の大きい防食法の方が低減が大きく小さい防食電流密度を示す。

(4) 各張水期終了時における防食電流密度、タンク電位、陽極電位

図 1.1.10 ~ 図 1.1.13 に各バラスト条件ごとの各張水期終了時における防食電流密度、タンク電位、陽極電位の変化を示す。

防食電流密度は条件によって異なるもののバラストサイクルの増加にともなって当初の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{5}$ 程度に低減する傾向を示し、大バラスト率、長バラスト日数の方が低減が大きく、電流密度は小さくなる。タンク電位は第 1 張水期終了時に各条件とも大体 -0.99 V 位であるがその後はバラスト率 25 % では次第に上昇し、50 % では逆に低下する。バラスト率 25 % では陰分極の効果が残らないが、50 % ではエレクトロコーティングの蓄積効果があるものと思われる。なおバラスト率 25 % の場合、今回の試験期間内はまだ十分な防食電位を有しているがこの電位上昇傾向をさらに継続するかどうかは確認を要する。またバラスト率 50 % でも張水 7 日の場合、計画電流値 0.20 A/mm^2 では電位の低下傾向を示さない。計画電流密度については大きい場合の方が低電位を維持する。亜鉛陽極電位は当初 -1.02 V 程度であるが、バラスト率 25 % では -0.96 ~ -0.99 V に上昇し、50 % の場合はほとんど変わらない。

(5) 腐食速度および防食率

写真 1.1.1 には腐食試験片の表面状況を示す。全期間浸漬の場合は浅い均一全面腐食を呈し、バラスト張排水くり返し条件では粗い腐食面を呈する。

図 1.1.14 には試験片による平均侵食率を示す。全期間浸漬の場合、 0.0845 mm/yr でやや小さいのは密閉によってタンク内の溶存酸素量が若干少なくなっていることに原因があろう。張排水条件下の腐食量はこれより 2 ~ 3.5 倍の腐食速度で $0.16 \sim 0.30 \text{ mm/yr}$ を示した。同じバラスト日数のときはバラスト率の小さい方が、同じバラスト率のときはバラスト日数の短かい方が腐食が大きい。これは結局、張排水くり返し回数の多い方が腐食が大きいことを示している。

防食試験片の腐食量は $0.005 \sim 0.12 \text{ mm/yr}$ にそれぞれ減少している。電気防食の効果は張水日数 14 日間の場合は 86 ~ 97 % の高い防食率を得て、全期間張水の自然腐食より小さい腐食速度に抑えられた。一方、張水

日数 7 日の場合はバラスト率 50 % で計画電流密度が $0.25 \text{ A}/\text{m}^2$ のときは防食効果は十分認められたが、それ以外の条件では 63 % 以下の防食率で十分な効果とは言えない。また計画防食電流密度の大きい方が高い防食率が得られる傾向がある。

写真 1.1.2 ~ 写真 1.1.3 に防食試験片の表面状況を示す。防食率の低い場合は表面に厚い錆が付着し、反対に防食率の高い試験片は発錆はわずかである。錆除去後の表面はそれを顕著に示している。

写真 1.1.4 にはタンク内面の防食状況を示す。同条件の試験片表面とは若干異なるものの防食率の高い場合のエレクトロコーティング生成状況などが明らかである。

(6) 平均防食電流密度

図 1.1.14 に各防食条件ごとの平均防食電流密度を示した。これは各張水回ごとの防食電流密度の経時変化の図から電気量を面積として積算し、平均電流密度を算出したものである。本実験では計画防食電流密度が大きいので各条件とも陰分極が大きく、電位差の減少にともなって発生電流密度の低減も著しい。

平均防食電流密度はバラスト率の大きい方が小さく、またバラスト日数の長い方が小さく、計画防食電流密度による差異は大きい計画値の方が若干小さくなる傾向にある。

(7) 亜鉛陽極の電流効率

表 1.1.4 に各防食条件ごとの亜鉛陽極の電流密度および電流効率を示す。初期の表面積に対して大体 $0.5 \sim 1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の平均電流密度で約 93 ~ 100 % の電流効率を示した。電流効率はバラスト率 50 % における使用の方が若干高い。陽極の消耗量はバラスト率の小さい方が必ずしも小さいとは限らない。むしろ 1 回の張水日数による影響が大きく、14 日張水の場合の消耗量はかなり小さく陽極寿命延長に有利である。短かい周期のバラスト張排水くり返しは不利である。

1.1.5 まとめ

陰極タンクと亜鉛陽極を短絡する自然流電法によって、種々のバラスト条件における防食試験を行なった。

バラスト率 25 % および 50 %、バラスト日数 7 日および 14 日を組合せたバラスト条件下において計画防食電流密度を $0.15, 0.20, 0.25, 0.30 \text{ A}/\text{m}^2$ のうちの 2 種類を適用した。

その結果、陰極タンク電位の分極、亜鉛陽極電位の復極、防食率の向上、防食電流密度の低減などの諸特性に対して、いずれもバラスト率が大きく、1 回のバラスト日数が長く、計画防食電流密度が大きい方がそれぞれ有利であることが明らかであった。とくに当初計画防食電流密度を大きくとる防食法では防食電流密度の低減が大きく、所要防食電気量の減少にともなって亜鉛陽極の消耗量の減少も期待できるので、これは陽極寿命の延長を可能にする。

なお、この結果は実験室における小規模試験のものであるから実船タンクを考えると鋼表面状態や応力付加などの複雑な腐食原因からみてこれほどの防食効果は得られないかも知れない。計画防食電流密度を大きくとる防食法を実船でも確認する必要があろう。

1.1.6 バラスト専用タンク電気防食基準(案)について

すでに述べたように当初計画防食電流密度を大きくとる防食法は多くの点で有利である。とくに本年度の試験結果から張水日数の短かい場合の腐食が大きく、防食電流密度増加の必要性が考えられる。そこで計画防食電流密度の増加係数について次のように追加する。 が追加分。

昭和 52 年度研究による基準案の提案

計画防食電流密度

海水温度	40 ℃未満	のとき	0.2 A/m ²
バラスト率	40 %以上		
バラスト日数	10 日以上		

計画防食電流密度は次の場合増加させる。

(a) 海水温度が 40 ℃以上のときは 1.25 倍

(b) バラスト率が 20 ~ 40 %のときは 1.2 倍

(c) バラスト日数が 10 日未満のときは 1.25 倍

(d) (a), (b), (c)の条件が重なるときは 1.5 倍以上

また平均防食電流密度については本年度の試験結果から、計画防食電流密度を大きくとれば既提案より若干低い値でよいとも考えられるが、既に報告の応力くり返し付加条件下では今回ほどの低減が認められなかった。発錆鋼板に対する試験検討の結果も待って実船に適用できる平均防食電流密度として見直した方がよいと考えられる。

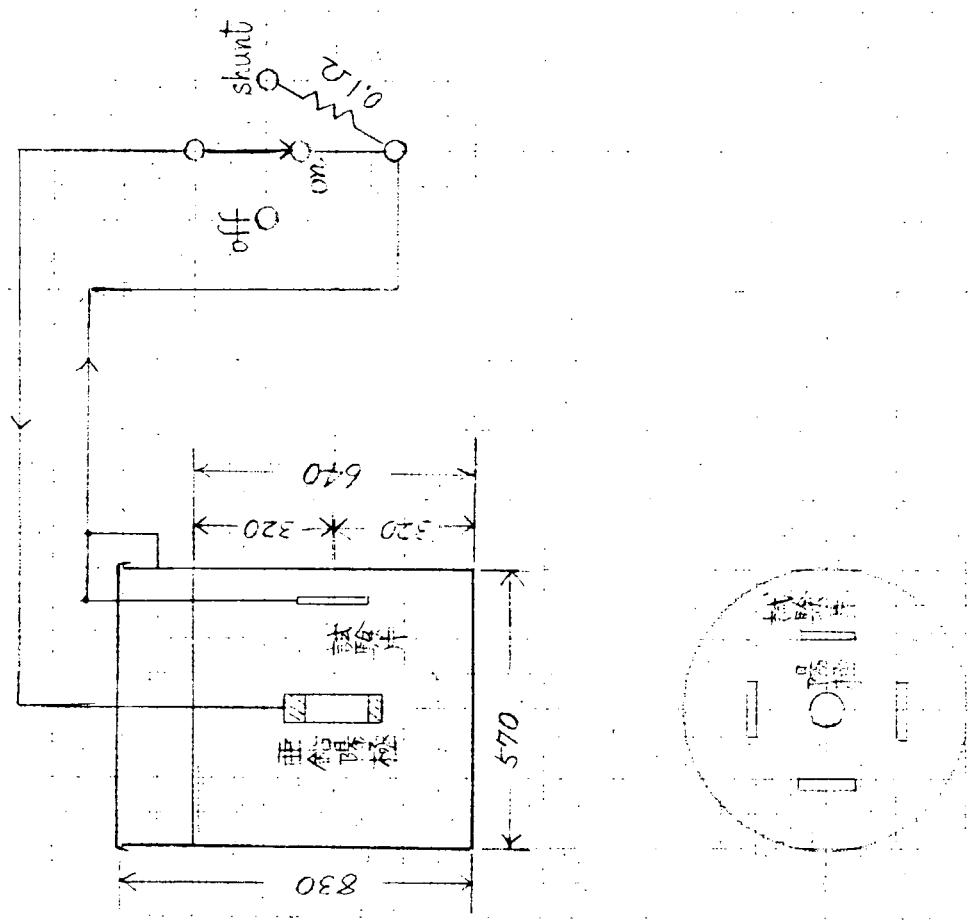


図 1.1.1 試験装置および配線図

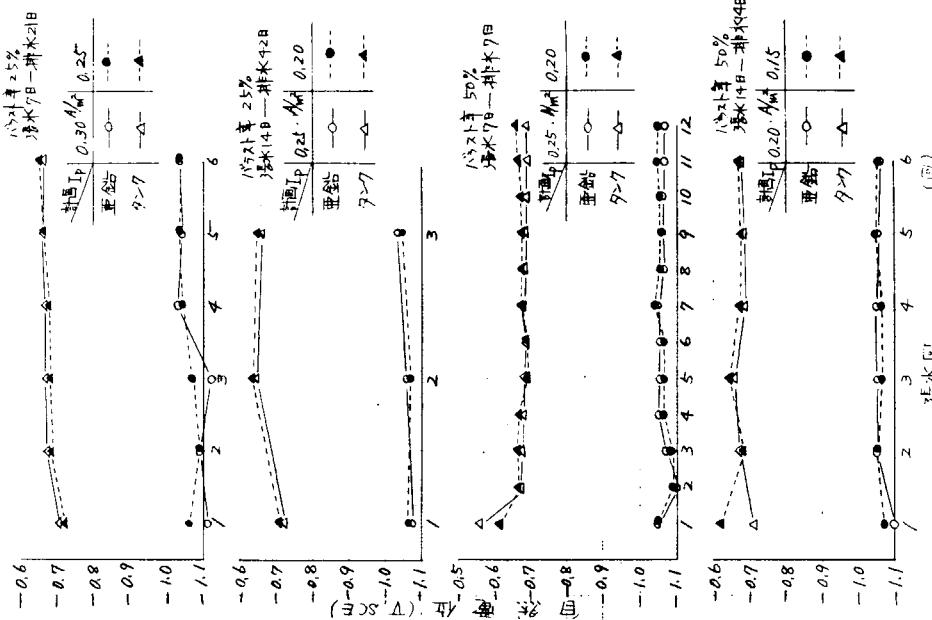


図 1.1.2 各張水期当初の亜鉛ヒータンクの自然電位

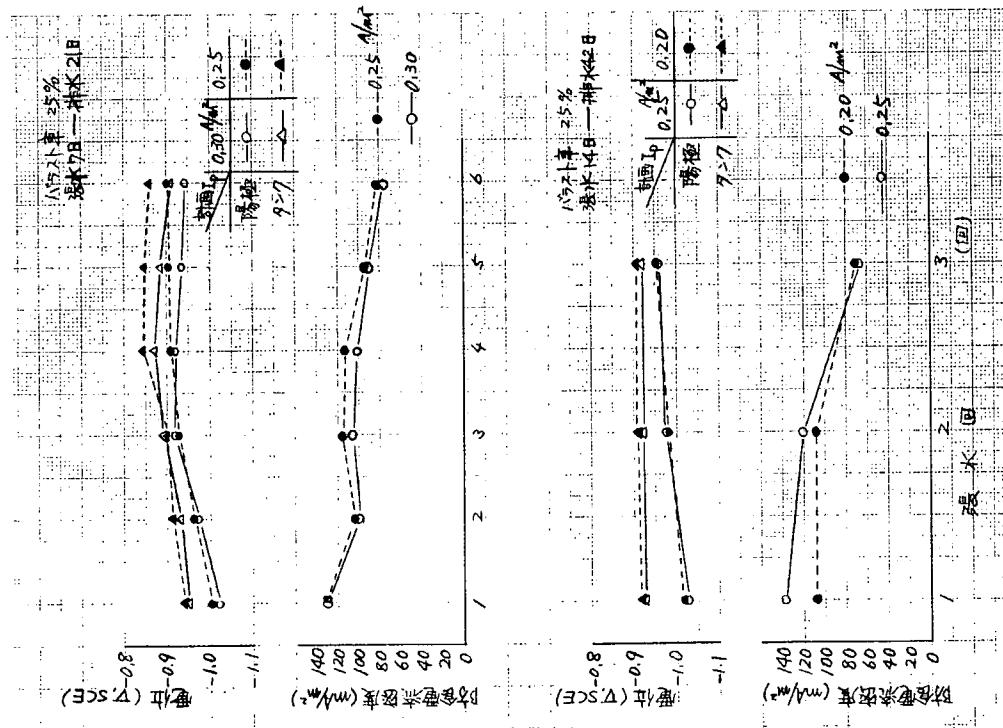


図 1.1.3 各張水期における 1 日経過後の防食電流密度、タンク電位、陽極電位(1)

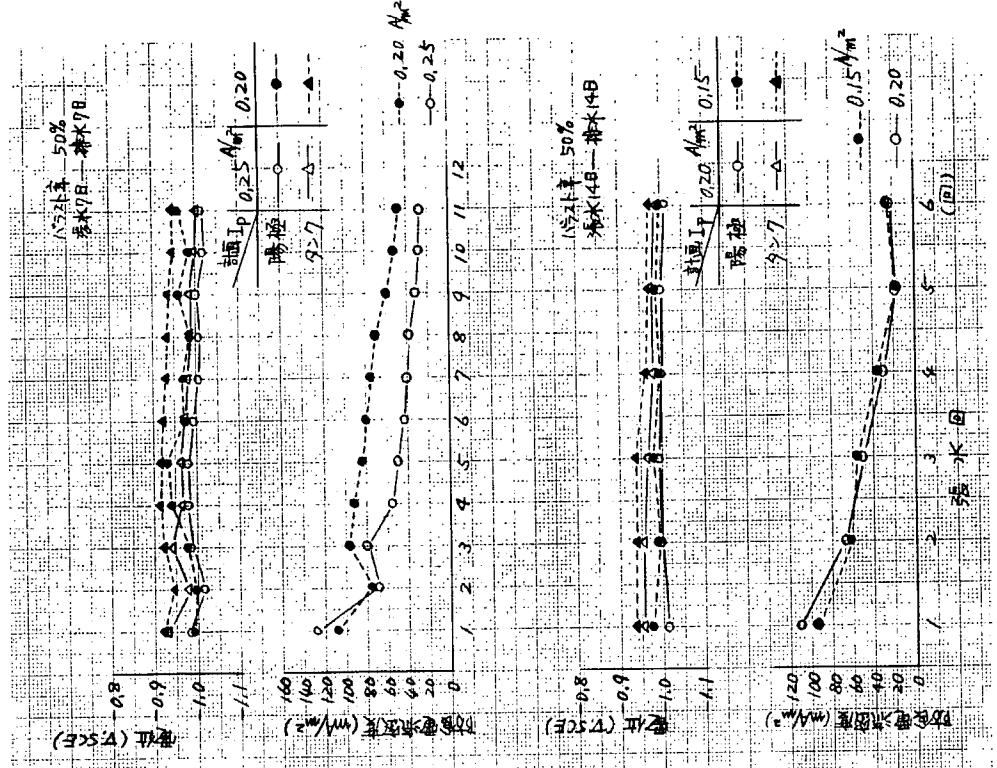


図 1.1.4 各張水期における 1 日経過後の防食電流密度、タンク電位、陽極電位(2)

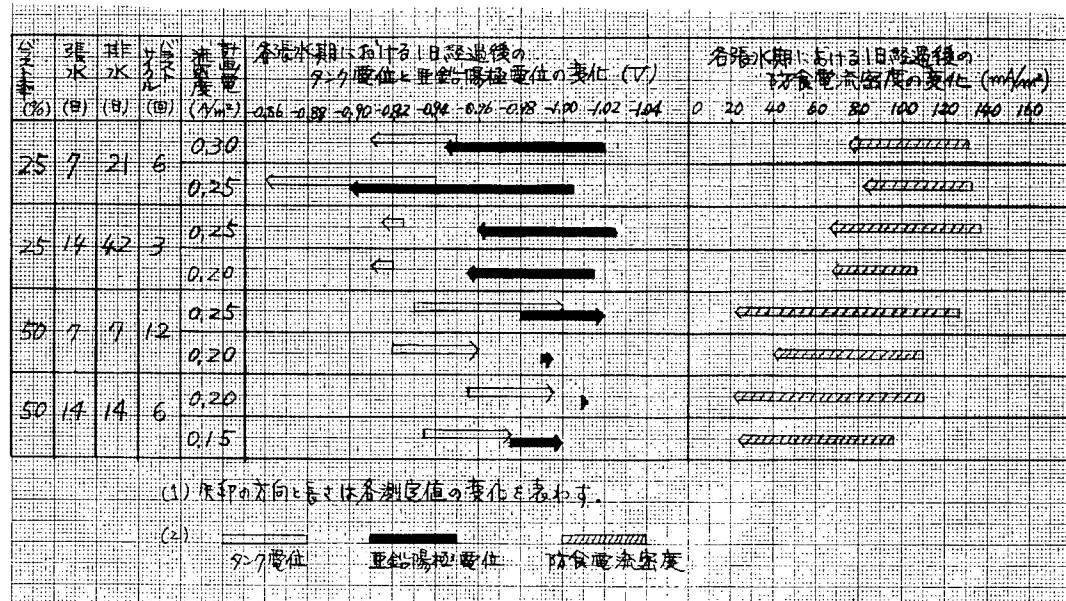


図 1.1.5 1 日経過後の防食電流密度、タンク電位、亜鉛陽極電位の変化

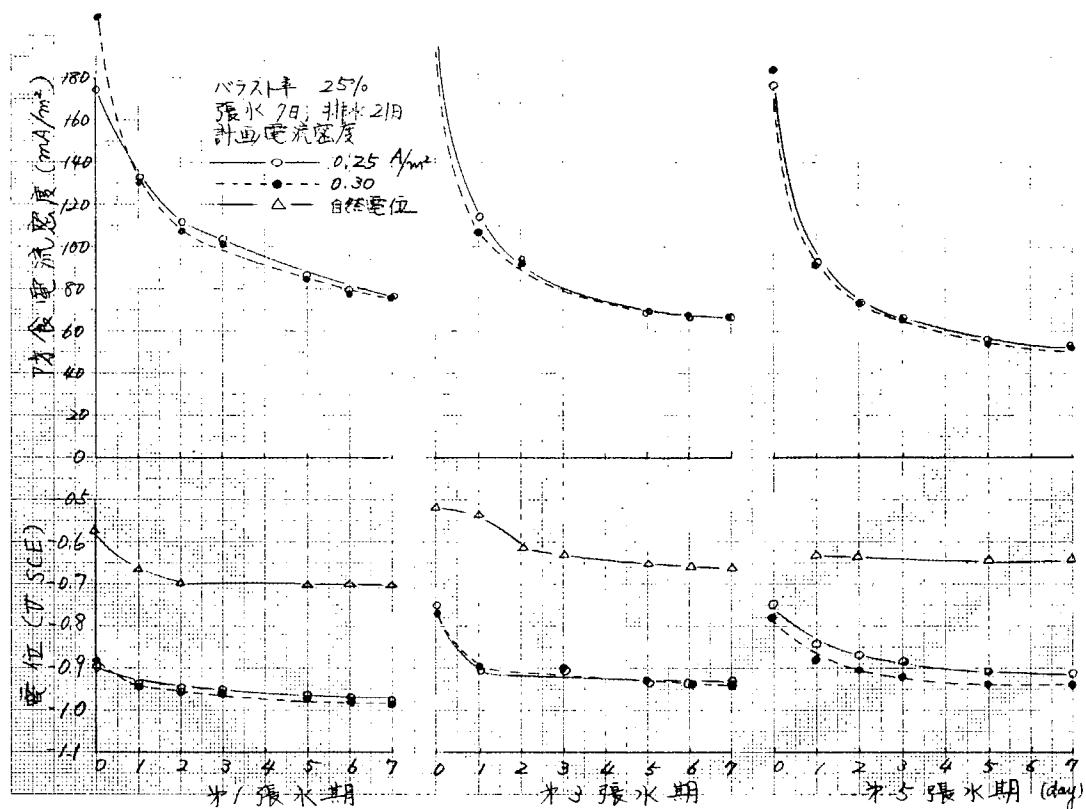


図 1.1.6 防食電流密度とタンク電位 (1)

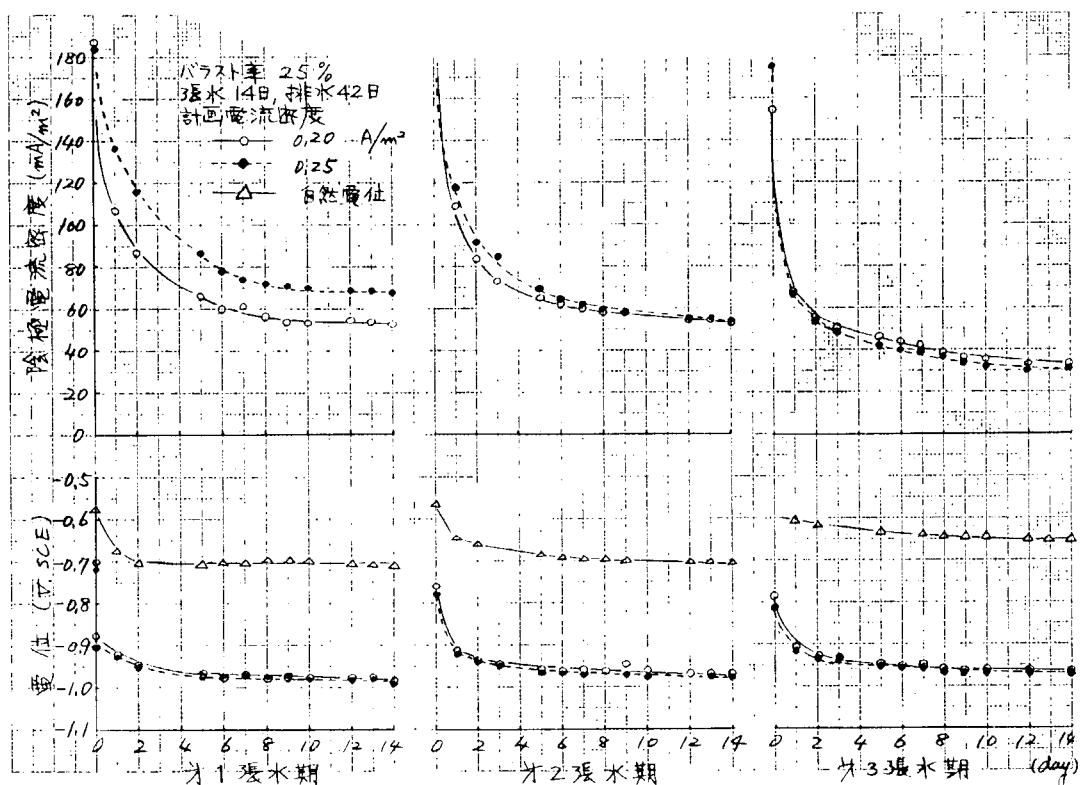


図 1.1.7 防食電流密度とタンク電位 (2)

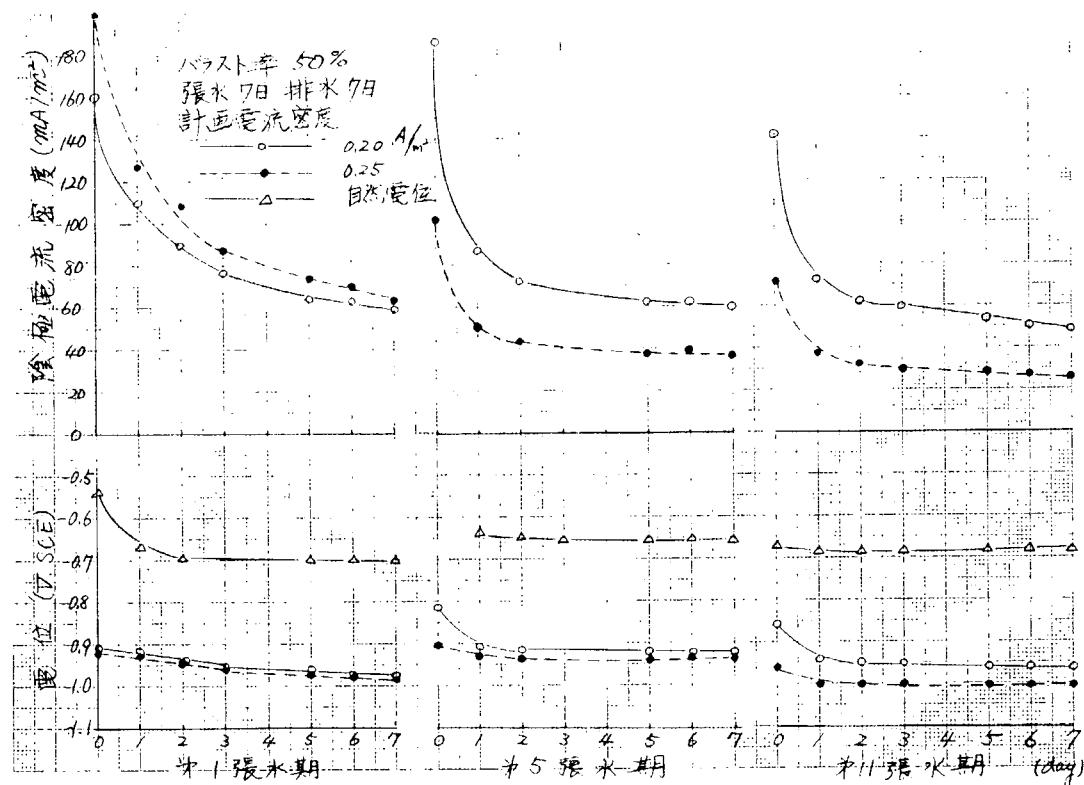


図 1.1.8 防食電流密度とタンク電位 (3)

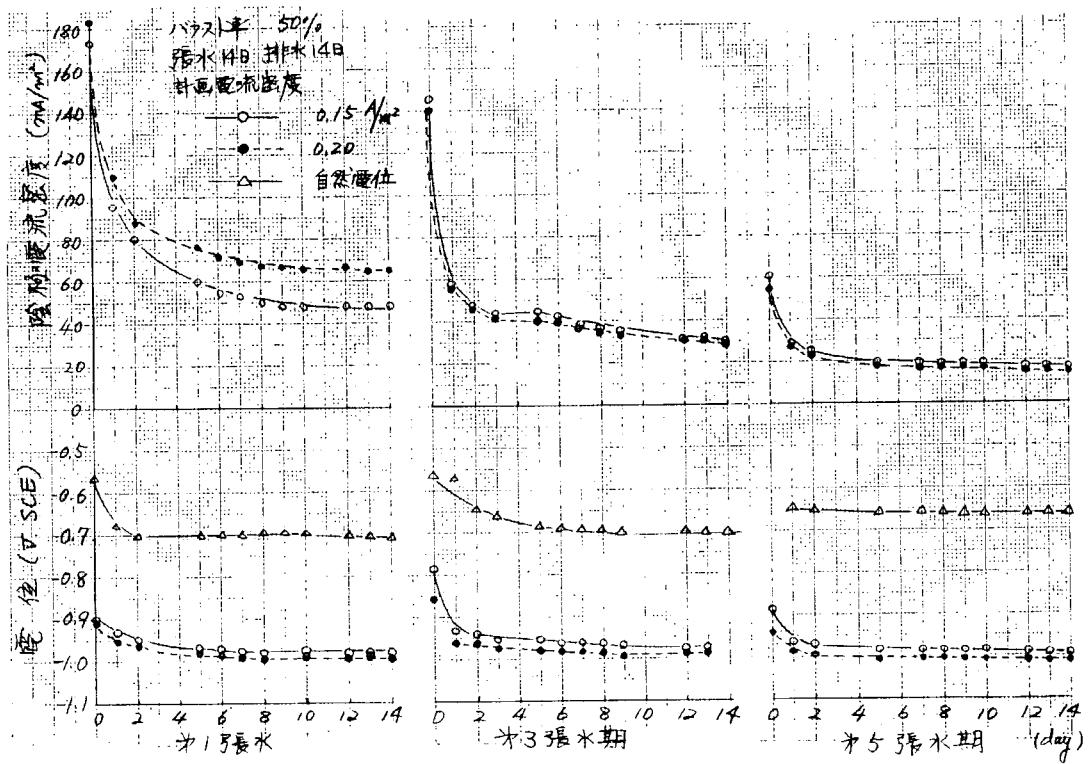


図 1.1.9 防食電流密度とタンク電位 (4)

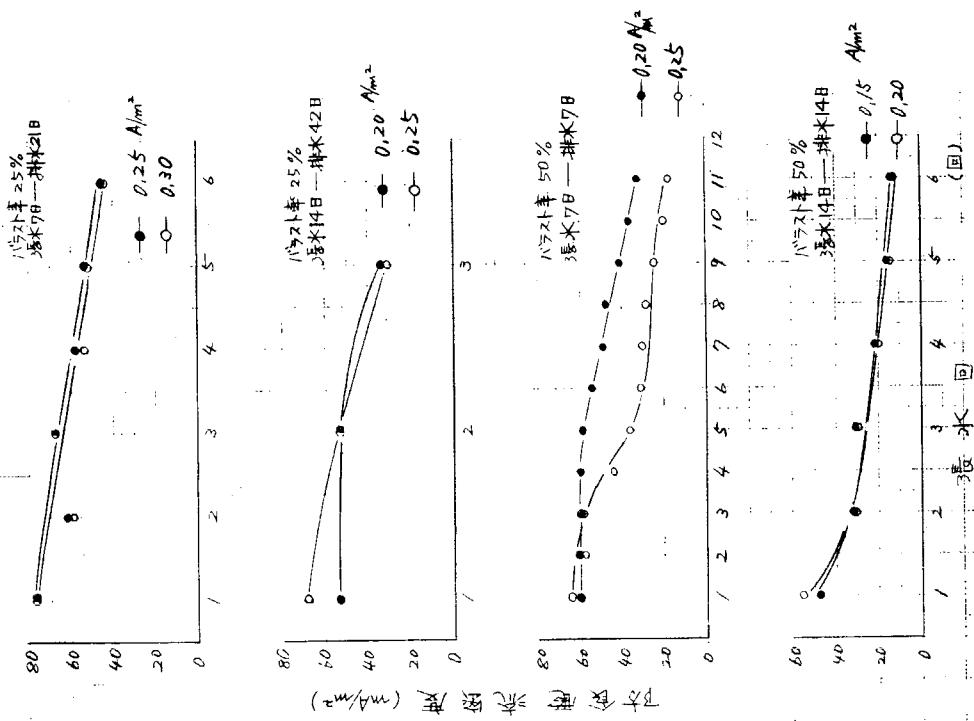


図 1.1.10 各張水期終了時ににおける防食電流密度

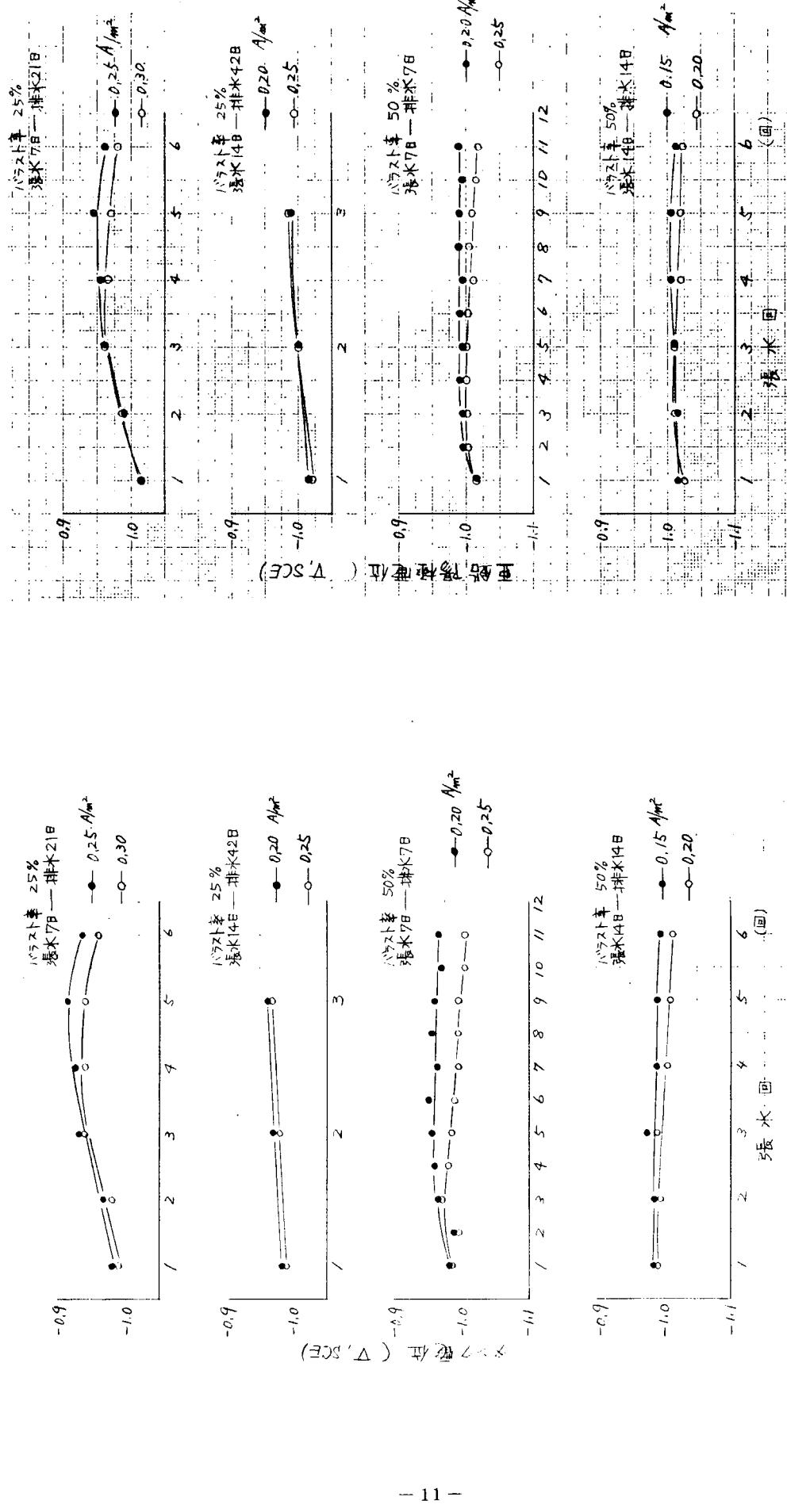


図 1.1.12 各張水期終了時ににおけるタンク電位

図 1.1.11 各張水期終了時ににおけるタンク電位

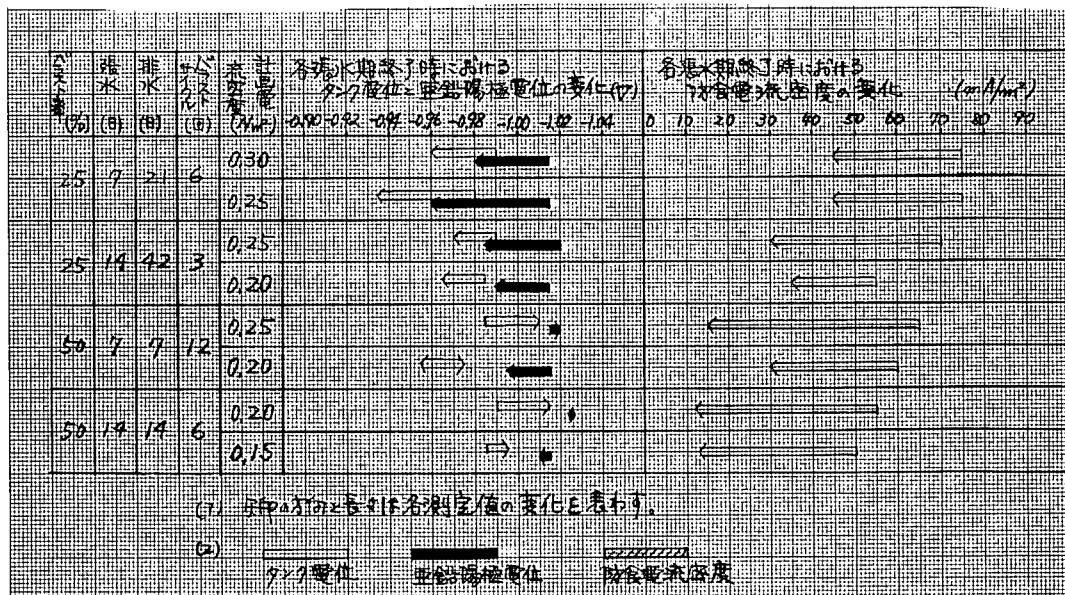


図 1.1.13 各張水期終了時における防食電流密度、
タンク電位、亜鉛陽極電位の変化

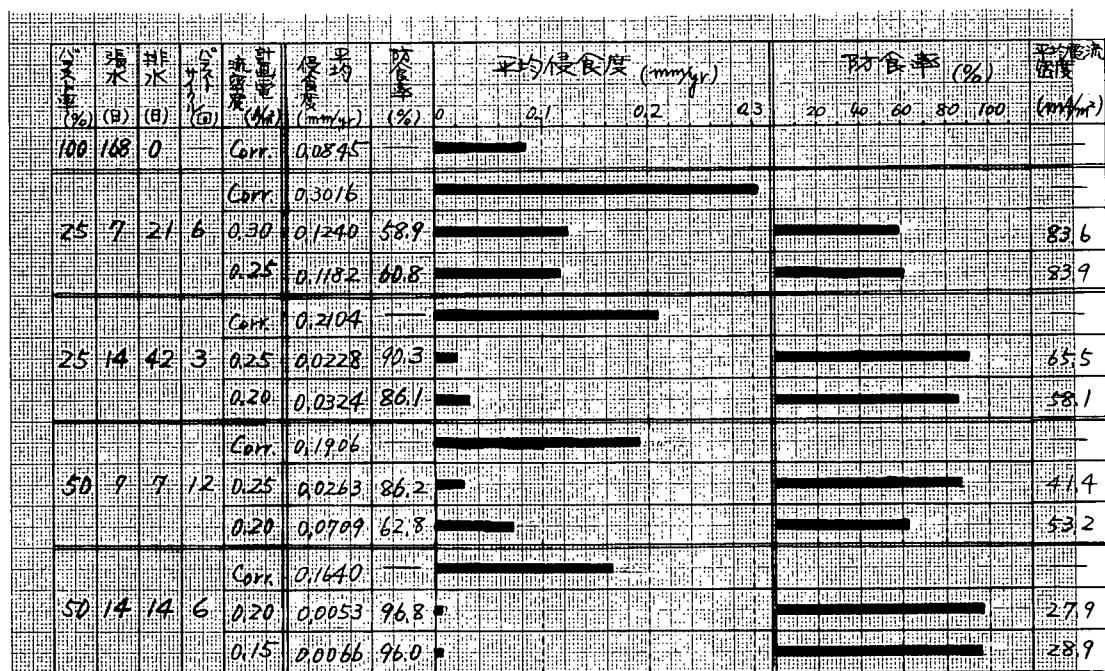


図 1.1.14 試験片の平均侵食度および防食率

表 1.1.4 亜鉛陽極の電流効率

防 食 条 件					亜鉛陽極特性			
パ ラ ス ト 率 (%)	張 水 (匁)	排 水 (匁)	バ ラサ スイ トク ル (回)	計面防食 電流密度 (A/m ²)	陽極面積 (cm ²)	重量減少 (g)	陽極 電流密度 (mA/cm ²)	陽極 電流効率 (%)
25	7	21	6	0.30	168.4	162.5	0.75	94.3
				0.25	125.0	161.5	1.01	95.2
25	14	42	3	0.25	125.0	127.8	0.78	93.9
				0.20	88.0	114.3	0.99	93.2
50	7	7	12	0.25	125.0	157.3	0.50	96.6
				0.20	88.0	195.5	0.91	99.8
50	14	14	6	0.20	88.0	104.8	0.48	97.7
				0.15	52.8	110.3	0.82	96.0

写真 1.1.1 各種バラスト条件における鋼試験片の腐食状況

試験期間 168 日

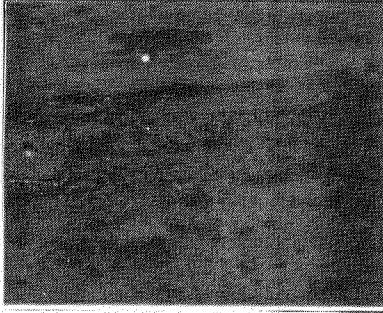
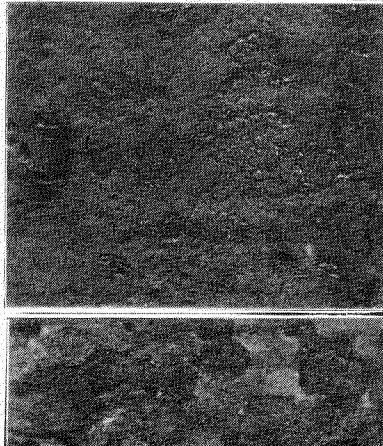
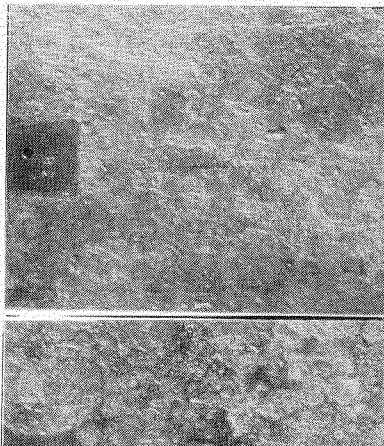
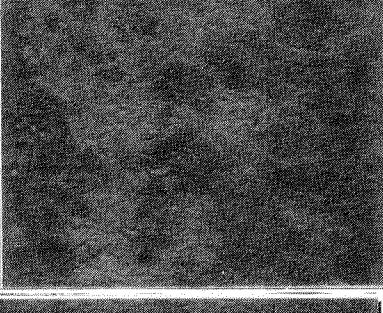
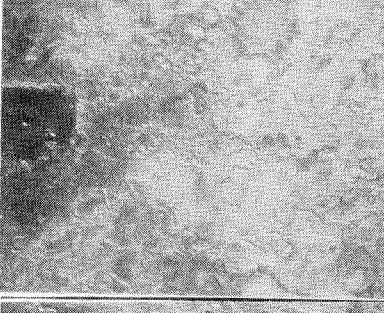
バラスト率 (%)	バラスト日 (日)	錆付着	錆除去
—	全期間 張水		
25 %	7日		
	14日		
50 %	7日		
	14日		

写真 1.1.2 防食試験片の表面状況(錆付着)

計画防食電流密度 A/m^2 , 試験期間 168 日

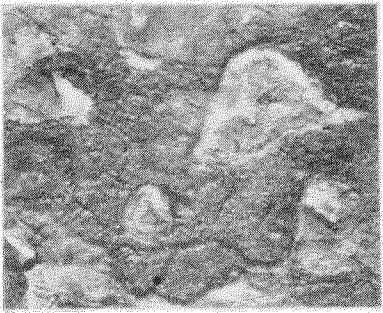
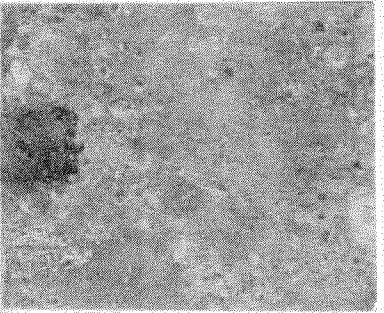
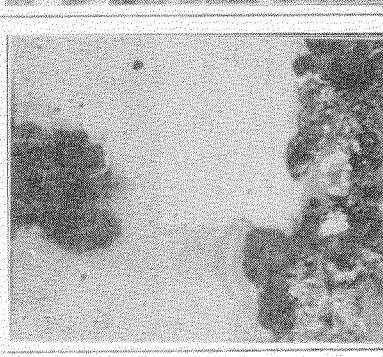
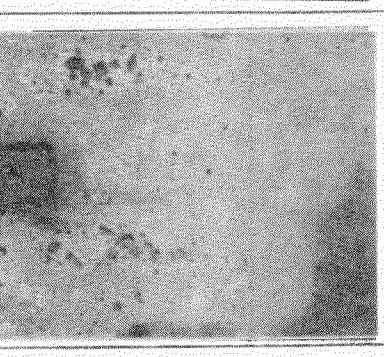
ハラスト 率 ハラスト 日数	25 %	50 %
7 日	$0.30 A/m^2$ 	$0.25 A/m^2$ 
14 日	$0.25 A/m^2$ 	$0.20 A/m^2$ 
	$0.20 A/m^2$ 	$0.15 A/m^2$ 

写真1.1.3 防食試験片の表面状況(除鏽後)

計画防食電流密度 A/m^2 , 試験期間 168日

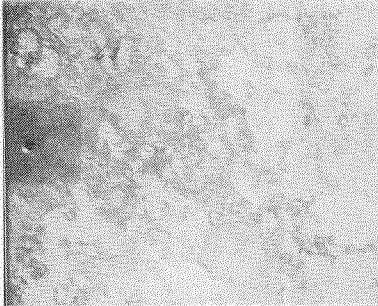
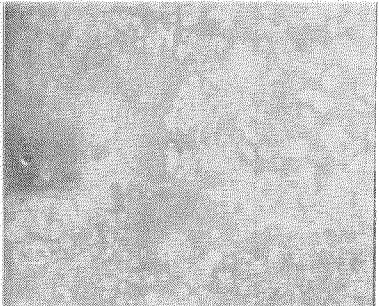
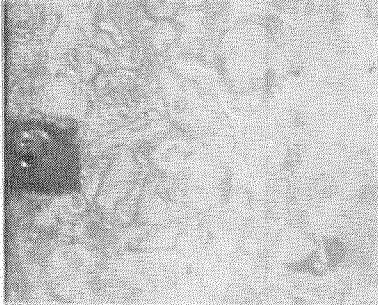
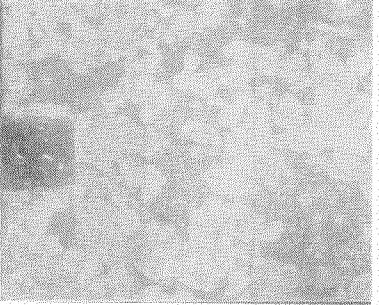
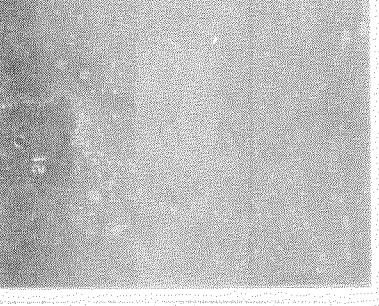
バラスト率 バラスト日数	25 %	50 %
7日	0.30 A/m^2 	0.25 A/m^2 
	0.25 A/m^2 	0.20 A/m^2 
14日	0.25 A/m^2 	0.20 A/m^2 
	0.20 A/m^2 	0.15 A/m^2 

写真1-1-4 防食タンクの表面状況

計画防食電流密度 A/m^2 , 試験期間 168日

バラスト率 バラスト日数	25 %	50 %
7日	0.30 A/m^2	0.25 A/m^2
14日	0.25 A/m^2	0.20 A/m^2
	0.25 A/m^2	0.20 A/m^2
	0.20 A/m^2	0.15 A/m^2

1.2 Z_n 陽極によるバラストタンク防食試験(実験室試験)

1.2.1 調査の目的

S R - 1 4 0 部会で実施してきた研究から、計画電流密度を $0.3 A/m^2$, $0.5 A/m^2$ という高電流密度にしたとき、張水時の電位降下を良好にしある程度の期間空槽時での腐食を防止することができるという結果を得た。このとき実際に流れる電流は張水初期に高電流を必要とするものの定常状態でに計画値の $1/10$ 以下であり、陽極消耗量も少なく経済的にも優れているという結果を得た。

しかし、陽極消耗量が少なくとも $0.3 A/m^2$, $0.5 A/m^2$ で計画した場合陽極の数量は莫大なものとなり、あまり経済的であるといえなくなる。

そこで S R - 1 7 2 部会第 1 年度報告書で取上げている計画電流密度 $0.2 A/m^2$ を使う計画としたとき、陰極電位変化、所要電流、防食状況及び陽極消耗量に与える影響を調査した。

また、無機ジンクリッヂプライマー(以後 I Z P と略す)と電気防食の併用による防食法もテストピースによる試験から、陰極面積を大きくして試験を行ない、より有用性のあるものにする為に今回は小型タンクを使用して試験を行ない防食状況等を調査した。

1.2.2 調査方法

小型タンクの内壁を陰極として、1基当りの Z_n 陽極を計画電流密度から計算して大きさを変えて取付けた。1週間毎に張・排水を繰返し、流電陽極防食の効果をテストピースを取付けて求めた。同時に張水時の陽極発生電流、陰極面の電位を記録した。また I Z P 塗装と流電陽極の併用効果も同様な方法にて調査した。この他にテストピースのみで電気防食をしないもの、テストピースに I Z P 塗装をして電気防食を併用しないものも合わせて調査した。

1.2.3 試験条件

(1) 試験用タンク

形 状	$600\phi \times 800 \text{ mm H}$ (陰極部面積約 $1.8 m^2$)
表面処理	サンドblast
種類	電気防食 2基(計画電流密度 0.1 , $0.2 A/m^2$)
	I Z P 塗装+電防 1基(\wedge $0.08 A/m^2$)
	無防食 1基(テストピースのみ取付)

(2) テストピース

形 状	$100 \times 50 \times 3.5 \text{ mm}^3$ (供試部 $80 \times 50 \text{ mm}^2$)
表面処理	サンドblast
種類	電気防食(0.1 , $0.2 A/m^2$) • 無防食
	I Z P 塗装+電防($0.08 A/m^2$) • I Z P 塗装のみ

(3) I Z P 塗装

サンドblastによる表面処理後、アルキルシリケート系ジンクリッヂプライマーをエアースプレーで約 20μ の膜厚になるように塗装した。

(4) Z_n 陽極

計画電流密度	0.1 , $0.08 A/m^2$ 用	$10\phi Z_n$ 陽極
	\wedge $0.2 A/m^2$ 用	$20\phi Z_n$ 陽極

(5) 人工海水

表 1.2.1 陽極寸法および陰極面積

計画電流密度 (A/m ²)	Zn 陽極 供試部	陰極面積			備考	
		試験槽内壁	テストピース面			
			1～4周期	5～8周期		
0.1 A/m ²	10φ × 100ℓ m/m		0.024m ² (6枚)	0.016m ² (4枚)	0.008m ² (2枚)	
0.2 A/m ²	20φ × 200ℓ m/m	1.791 m ²				
I ZP 0.08A/m ²	10φ × 75ℓ m/m		0.048m ² (12枚)	0.032m ² (8枚)	0.016m ² (4枚)	

電位測定

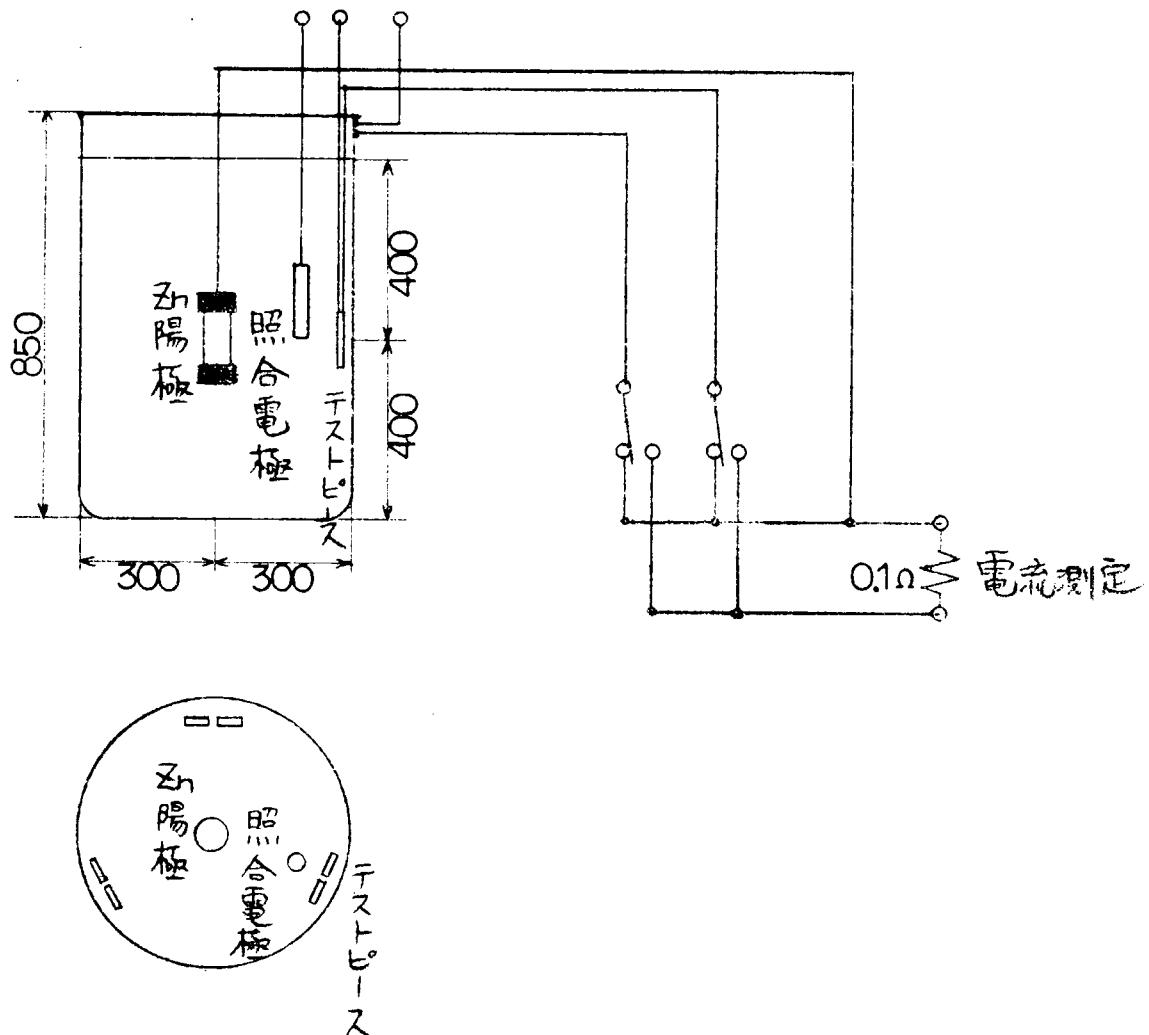


図 1.2.1 試験装置および配線図

(6) 張水率

50% (1周期14日で張水7日, 空槽7日)

(7) 試験期間

現在まで168日間(12周期)終了……継続中

1.2.4 測定項目

- 陰極電位の経時変化及び通電電流
- テストピース及びタンク内壁の防食状況
- 陽極の消耗量

1.2.5 調査結果

表1.2.1にZn陽極消耗量より求めた「通電電気量及び平均電流密度」、図1.2.1～図1.2.4に「陰極電流密度及び陰極電位の経時変化」、図1.2.5に「各周期での定常状態の電流密度及び陰極電位」、図1.2.6に「侵食度」、図1.2.7に「防食率」をそれぞれ示した。

(1) 陰極電位及び通電電流

各条件ともに陰極電位は貴方向へ少しづつ変化している。しかし陰極電流密度は周期を追うごとに低減している。しかしIZP塗装したものは徐々に大きくなっている。これはIZP塗膜中の含有Znが消耗していくためであろう。

計画電流密度 $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ の方が大きく、定常状態では逆に小さくなっていた。電位変化を見ると各張水初期の電位変化は $0.2 \text{ A}/\text{m}^2$ の方が卑方向への変化が早い、しかし定常状態ではあまり差は見られなかった。

IZP塗装と電気防食を併用したものは微少電流で -0.9V より卑な電位を示している。電気防食を併用していないIZP塗装は含有Znの消耗とともに、電位が貴方向へ大きく変化している。しかし防食電位は維持している。

(2) 侵食度及び防食率

IZP塗装したものは電気防食を併用したもの、しないものにかかわらず、塗膜が劣化していないので鉄面への腐食は出でていない。IZP塗装した試験タンクの中に取付けた無塗装テストピースはエレクトロコーティングが厚く付着し良好な防食状況であった。

$0.1 \text{ A}/\text{m}^2$, $0.2 \text{ A}/\text{m}^2$ のテストピースは全面エレクトロコーティングが付着しており良好な防食状況を示したが、IZP塗装したテストピースと比較すると防食率は下回る。

各条件とも、侵食度、防食率に良い結果を得たが、IZP塗装と電気防食を併用したものが最も良く、以下 $0.2 \text{ A}/\text{m}^2$, $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ の順になっている。

(3) 陽極の消耗量

陽極の消耗量より通電電気量と平均電流密度を求めて見た。

表1.2.2 通電電気量及び平均電流密度

計画電流密度	通電電気量		平均電流密度	
	1～4周期	5～8周期	1～4周期	5～8周期
$0.1 \text{ A}/\text{m}^2$	* $27.5 \text{ AH}/\text{m}^2$	$15.2 \text{ AH}/\text{m}^2$	$0.041 \text{ A}/\text{m}^2$	$0.023 \text{ A}/\text{m}^2$
$0.2 \text{ A}/\text{m}^2$	$35.7 \text{ AH}/\text{m}^2$	$10.5 \text{ AH}/\text{m}^2$	$0.053 \text{ A}/\text{m}^2$	$0.016 \text{ A}/\text{m}^2$
IZP $0.08 \text{ A}/\text{m}^2$	0	$2.5 \text{ AH}/\text{m}^2$	0	$0.004 \text{ A}/\text{m}^2$

* Zn陽極のはば全量を消耗している。

1.2.6 まとめ

今回の試験から得られた結果をまとめて見ると、

- 1) 計画電流密度 $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ で計画したものは、張水初期に必要な高電流が得られないため電位降下が遅くなる。
- 2) 計画電流密度 $0.2 \text{ A}/\text{m}^2$ のものは、張水初期に高電流が流れる為、電位降下が早く、しかも防食電位に達した後の電流は非常に低い電流で良い。
- 3) IZP塗装と電気防食を併用したものは張水初期に塗膜中の含有 Zn が働くため、Zn 陽極からの高電流を必要とせず、計画電流密度 $0.08 \text{ A}/\text{m}^2$ でも充分に防食できる。
- 4) Zn 陽極から通電される電気量を見ると $0.1 \text{ A}/\text{m}^2$ で計画した Zn 陽極では容量が足りないため、陽極の消耗量が大きくなっているが、 $0.2 \text{ A}/\text{m}^2$ で計画したものは、初期に電気量が大きくなるものの、その後の消耗量は少なく経済的にも有用性があると思われる。
- 5) IZP塗装と電気防食を併用したものは塗膜中の含有 Zn がある程度消耗するまで陽極からの通電がなく、通電が初まってからも塗膜が良い被覆となり陽極の消耗量を少なくし、良好な防食状況を得る。

以上のような事が今回の試験から得られたが、IZP塗装の劣化など問題が残されているので試験は継続することになった。

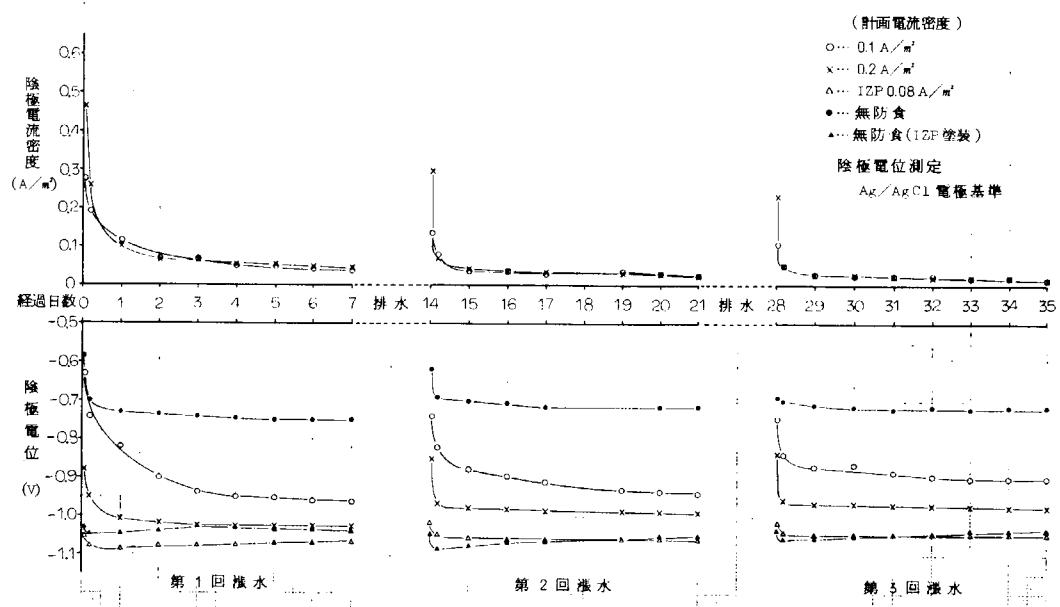


図 1.2.2 陰極電流密度及び陰極電位の経時変化

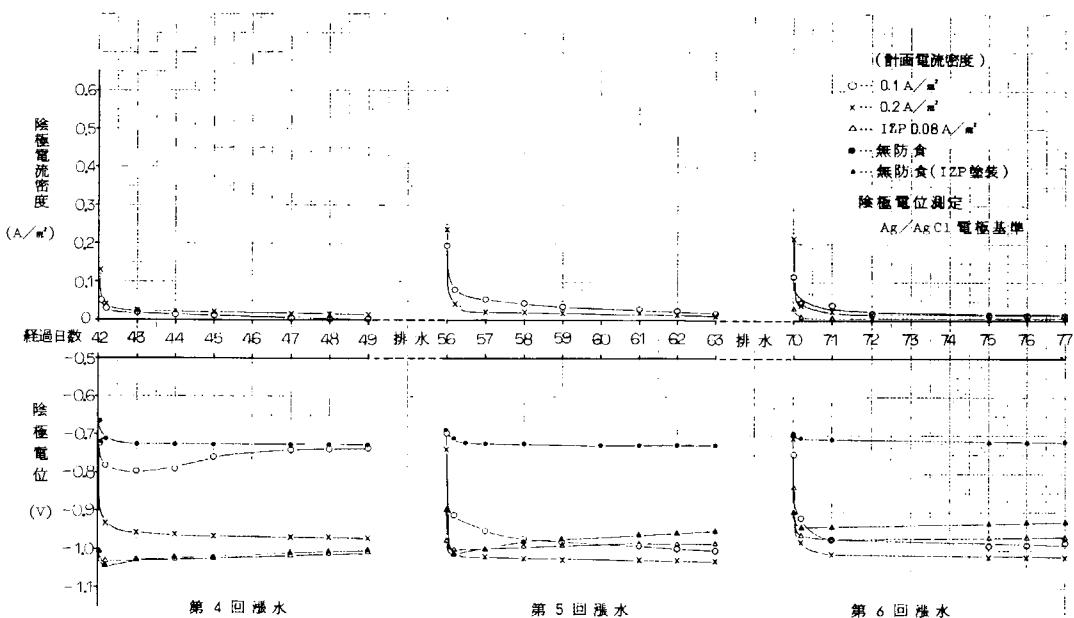


図 1.2.3 陰極電流密度及び陰極電位の経時変化

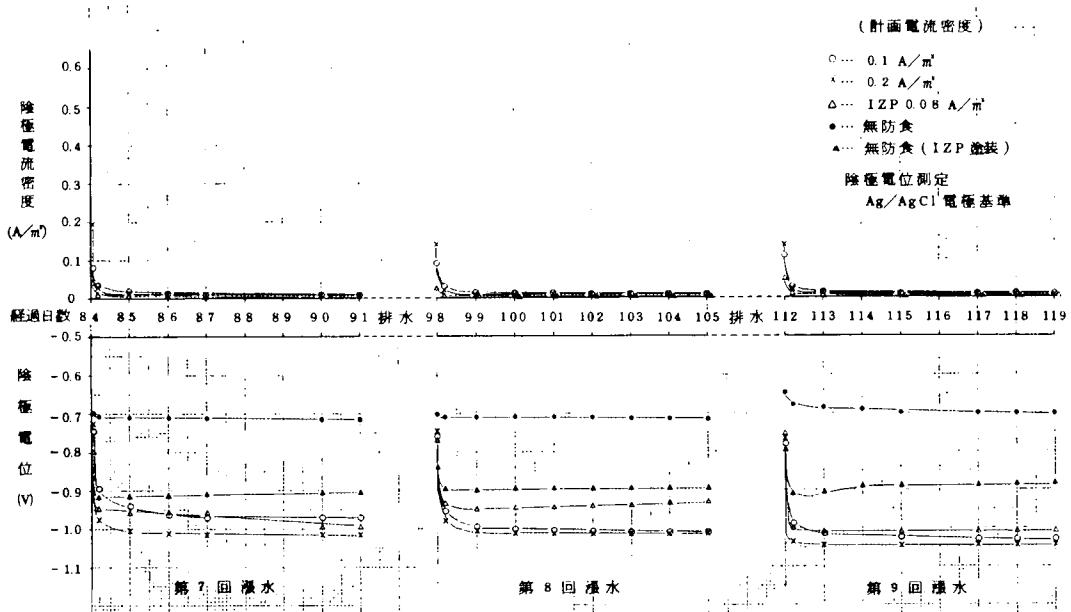


図 1.2.4 陰極電流密度及び陰極電位の経時変化

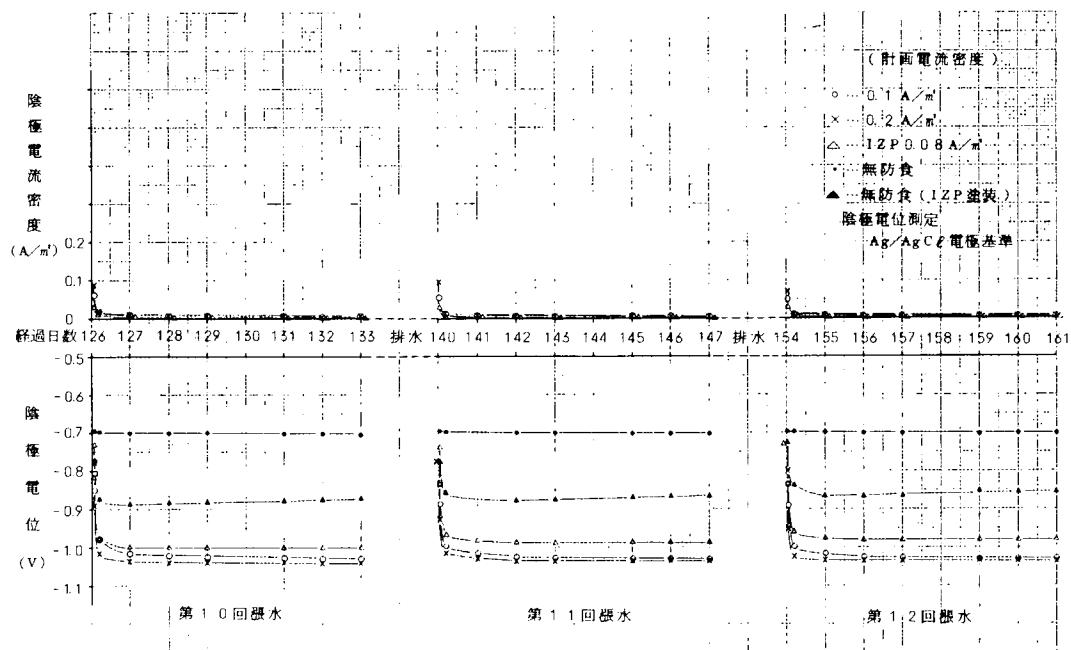


図 1.2.5 陰極電流密度及び陰極電位の経時変化

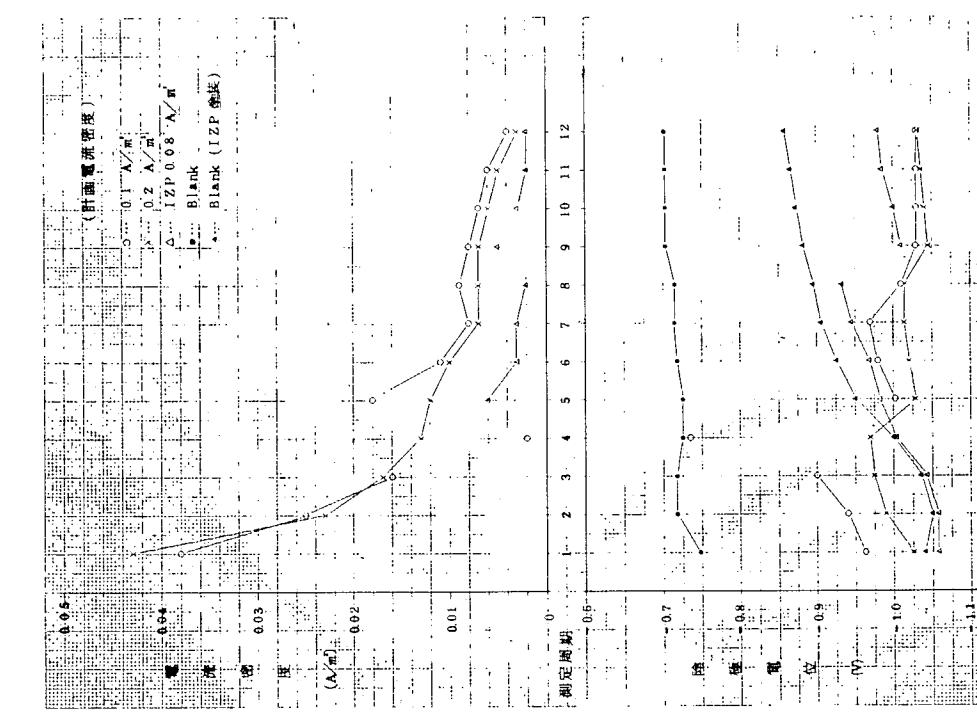


図 1.2.6 各周期の定常状態での電流密度及び陰極電位

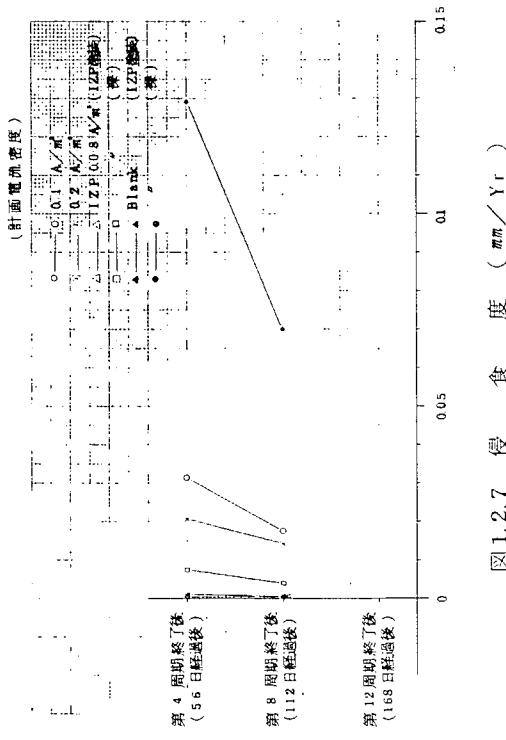


図 1.2.7 侵食度 (mm/Yr)

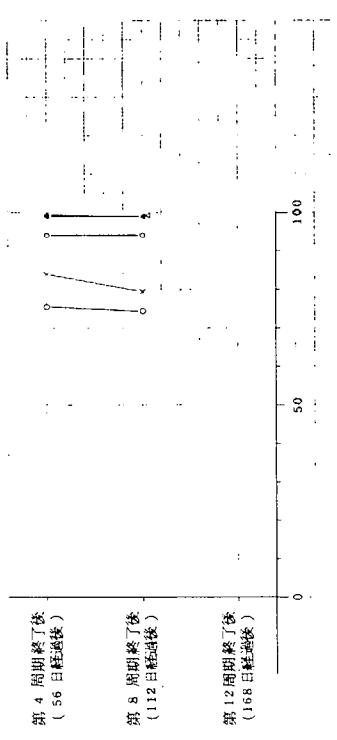


図 1.2.8 防食率 (%)

1.3 スクラバー海水利用によるバラスト専用タンク防食基準

1.3.1 既研究の概要

第1年度調査研究において、バラストタンク防食基準設定を目標にバラストタンク防食方法の一つとして“スクラバー水利用によるバラスト専用タンク電気防食基準”を検討した。

その結果次の基準案をまとめた。

- (1) 本防食は、年間のバラスト率 **40%** 以上、張水日数 **5日** 以上のパーマネントバラストタンクの防食を対象とする。

(2) バラスト海水にはスクラバー海水をバラスト海水全量に対して **30 P.P.m (as SO₃²⁻)**, **PH 6** 以上的条件で注入する。

(3) タンクの空槽部分及び空槽時にはイナートガスを封入する。

(4) 併用する電気防食条件としては

 - (a) 計画防食電流密度 **100 mA/m²**
 - (b) 平均防食電流密度 **35 mA/m²**
 - (c) 陽極を Zn 陽極を使用する
 - (d) 配置は **均等に分散** する
 - (e) Zn 陽極の総重量は **(1式)** *¹ で計算する

この中で問題点として次の項目をかかげておいた。

- (1) 本防食法は実績のないこと
 - (2) イナートガス中の SO_2 濃度規制に対する知見
 - (3) Zn 陽極の取付けに関する知見
 - (4) 過防食とクラックに対する知見

本年度研究は、(3)の Z_n 陽極の取付けに関する問題をとりあげて検討することとした。

1.3.2 直角タンク内の電位分布と影響因子について

船体外板のように比較的平坦な防食体を対象とした電位分布について筆者等は理論式を誘導し、更にこの式のバラストタンクのような直角タンクに対する適用性について検討した。その結果は同一平面内にある陽極による直角タンク内の電位分布も平坦な防食体と略同じように取扱ってよいことが明らかになった。さて、防食効果と密接な関係にある電位分布について無限平板の陰極上の半径 r の陽極による電位分布は(1)式で近似される。

۱۳۷

$$\alpha = \sqrt{\frac{\rho}{r_{\text{eff}}}} \quad (\text{陽極の分極は } 0 \text{ と仮定した})$$

V_0 : 陽極端電位, $K_0(x)$ ペッセル函数の解

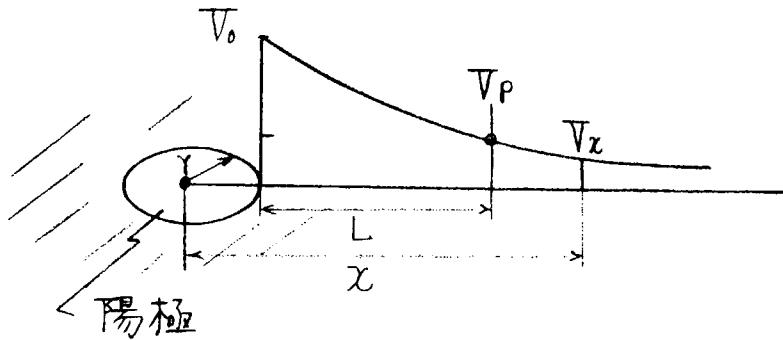
ρ : 海水比抵抗, x : 陽極中心から陰極までの距離

r_0 : 陰極表面上の分極抵抗 ($(\frac{\alpha E}{\alpha_i})_e$, 一定値と仮定)

r : 陽極の半径

* 1 SR 172 第1年度報告参照 研究資料 No. 300 昭和53年3月

V_x : 陽極中心から任意点(P)の陰極電位



参考図1

(1)式による電位(V_x)の減衰状態を参考図1に示す。陽極から離れるにしたがって電位は急激に減衰し、図に示した防食電位(V_P)までの距離(L)が防食の有効範囲である。

(1)式から明らかなように電位分布に大きな影響を及ぼす因子は α すなわち, ρ , r_0^* , r であり、海水抵抗、陽極半径(面積), 陰極表面の分極抵抗(r_0)の組合わせたものである。

実船のバラストタンクに取付けられている亜鉛陽極の一例を図1.3.1に示す。

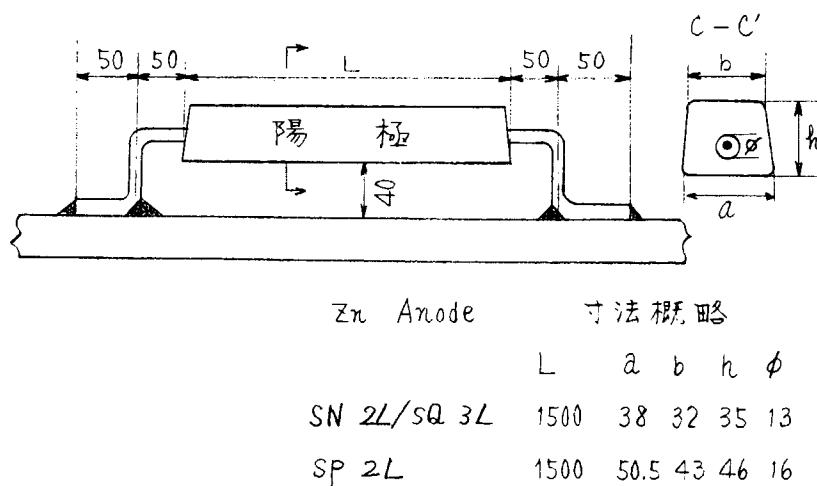


図1.3.1 実船に取付けられている亜鉛陽極の一例

亜鉛の寸法、形状及び取付方法、被防食体(バラストタンク)との空間構造はこのように規定されている。このことは(1)式における陽極の寸法、形状と相関のある(ρ/r)項が定数項化されていることみることができる。したがって、スクラバー水利用で電位分布に大きく影響を及ぼす因子は r_0 であり、これはスクラバー海水の添加によって海水中の酸素が除去されること、PHが変わること等から自然海水の場合と相当異なることが予想される。

このようなことから本研究では r_0 と (ρ/r) 項に相当する陽極、陰極間の抵抗の防食電位、電流密度、防食効果に及ぼす影響を調査した。

- * r_0 は時間によっても変化するので、流電陽極法による防食は外部電源防食法に較べて相当高度の検討が必要である。

1.3.3 電位分布に影響する陰分極抵抗(r_0)の検討

(1) P^H を一定に保持したときの溶存酸素の r_0 に及ぼす影響

実験条件と実験装置を表1.3.1、図1.3.2に示す。実験は海水中の溶存酸素除去に関係なく P^H を8.3に保持し、分極電位の計測は定電流法によった。約1日経過後の電位-電位曲線を図1.3.3に示す。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (a) 自然電位は溶存酸素の有無で約200mV異なり、溶存酸素の除去は鋼材電位を卑電位にする。
- (b) 海水 P^H が約8では脱酸素方法として SO_3^{2-} による脱気も N_2 による脱気も防食計画上からは同一分極挙動を示すとみることができる。
- (c) 鋼材の電位を約1日後に -850~-900mVに維持するのに酸素を含んだ海水では $135mA/m^2 \sim 150mA/m^2$ (定電流条件) の電流密度を必要とするが脱酸素によって $10 \sim 50mA/m^2$ に減少する。

(2) r_0 に及ぼす P^H 、溶存酸素の影響

スクラバー海水は P^H 2~4でありこれをバラスト海水に添加するとバラスト海水は若干酸性になる。

このような溶液中の研磨した鋼材及び鋸びた鋼材の電流-電位曲線を図1.3.4、図1.3.5に示す。それぞれの試験条件を表1.3.2、表1.3.3に示す。

図1.3.4は鋼材表面を研磨した場合、図1.3.5は鋼材を海水で汚染し、空気中に4日間放置して発錆させた試験片の分極を示したものである。これらの実験から次のことが判る。

- (a) 研磨された鋼材は脱酸素海水 ($P^H \approx 6$) 中では通常の海水に較べて分極し難い (r_0 が小さい)。
 - (b) 発錆した鋼材の自然電位は海水中 -500mV、脱酸素海水中 ($P^H \approx 6$) で約 -700mV を示し、脱酸素が完全な場合は研磨した鋼材よりも分極し易い。
 - (c) 通常の海水中では発錆した鋼材はそうでないものより分極し難くなる。
- (a) の結果(図1.3.4)は全く予想しなかった結果であり、その原因是鋼材表面が黒色被膜で覆われていること、この被膜は HCl 中で H_2S 臭を発して溶解することから、FeS が表面に生成したためと考えられる。発錆した鋼材でこのような現象のないのは鋼材表面の酸化物層が硫化物の生成を防げるためであると推定している。

いずれにしても発錆した鋼材は脱酸素した海水中の方がより陰分極する結果が得られた。実船の繕装期間中の錆層の発生が避けがたい事実であること、通常の電気防食による方法では、この錆層の発生のため、防食効果が阻害されること等から、スクラバー海水利用の防食方法は、実情に合った防食方法ということができるよう。

(3) バラスト周期を1サイクル経た後の r_0 の変化について

流電陽極によるバラストタンクの防食計画はバラスト条件(張水率、張水日数)を考慮した計画防食電流密度と平均防食電流密度によって陽極取付個数が決定されている。

一般に計画防食電流密度は24時間経過後に規定の電位になるに必要な防食電流密度であるが、この計画電流密度は陽極の接水抵抗値と陽極・被防食体間の有効電位差 (ΔE) から計算され計画されている。

$$(I = \Delta E / R_s)$$

陽極の接水抵抗値 R_s については1.3.2で述べたように、常数とみなすことができる。陽極・被防食体間の有効電位差と関係のある分極抵抗 r_0 について1.3.1~1.3.2で述べたバラストタンクは海水の張排水のくり返される腐食環境であり、鋼材表面の状態の指標である分極抵抗 r_0 が第1回張水時と第2回……とくり返しても全く変化しないが、大きくなることが流電陽極防食の計画にとって必要なことである。 r_0 が張水毎に小さくなるということは図1.3.5の鋸び試験片の海水中の分極挙動に示唆されるように空槽期間中に腐食が進行していることを意味する。換言すれば r_0 値が各バラスト周期毎に大きくなることは、空槽期間

中も腐食の進行はなく、よく防食されていることを示し、防食計画の適切であったことを意味する。そこで各種の計画防食電流密度で防食した鋼材が、空槽期間を経た後の r_0 の値について検討した。実験条件を表 1.3.4 に実験の方法を図 1.3.6 に示す。

実験は 24 時間経過後の防食電流密度が 150 mA/m^2 , 50 mA/m^2 となるよう通電初期に外部回路に抵抗を入れて調節した。更に実験の組合せは、防食電流密度の同じ試験片群を直列に図 1.3.6 に示したように接続し、3 系列とした。

図 1.3.7 に防食電流密度の経時変化を示す。このようにして 10 日間通電後、空槽期間を 10 日おき、再び海水又は脱酸素海水を注入し、分極を計測した。分極の計測は定電流法で 50 mA/m^2 24 時間計測、その後電流を 100 mA/m^2 に上げて 24 時間計測、再び 150 mA/m^2 に電流を上げて 24 時間計測する方法によった。

図 1.3.8～1.3.10 に電位の経時変化及び 1,6,24 時間後の分極曲線の変化を示す。得られた結果を要約すると次のようになる。

(a) 自然海水の場合

第 1 回張水時の防食電流密度の値によってパラスト 2 週期目の分極挙動が異なる。すなわち、計画防食電流密度* の高いほど分極抵抗 $r_0 = (\frac{\alpha E}{\alpha i})_i$ は大きく、パラスト海水注水 24 時間後の電位を例えば -850 mV , -900 mV に分極するのに必要な電流は次のようになる。

第 1 回張水時の計画 防食電流密度 (mA/m^2)	-850 mV	-900 mV
50 (実測 60)	140 mA/m^2	160 mA/m^2
100 (実測 90)	135 mA/m^2	150 mA/m^2
150 (実測 145)	70 mA/m^2	90 mA/m^2

(b) 脱酸素海水の場合

この場合は、図 1.3.5, 図 1.3.6 に見られるように分極抵抗の値は、第 1 回の張水時の防食電流密度の相違にも拘らず殆んど変わらない。すなわち、24 時間後の電位を -850 mV , -900 mV 分極するに必要な電流は次のようになる。

第 1 回張水時の計画 防食電流密度 (mA/m^2)	-850 mV		-900 mV	
	$\text{SO}_3^{2-} - 30 \text{ P.P.m}$	$\text{SO}_3^{2-} - 60 \text{ P.P.m}$	$\text{SO}_3^{2-} - 30 \text{ P.P.m}$	$\text{SO}_3^{2-} - 60 \text{ P.P.m}$
50 (実測 60)	118	120	140	135
100 (実測 90)	90	115	110	130
150 (実測 145)	195	132	120	145

このように第 1 回張水時の通電条件によって、通常の電気防食の場合は第 2 回以降の分極挙動が大きく変化する結果が得られた。これに対してスクラバー水利用防食の場合は第 1 回張水時の通電条件の変化は第 2 回以降の張水期間の分極挙動に影響を示さず、安定した鋼材の表面状態にあることが示された。

これらの試験は図 1.3.6 に示したように電極反応速度の異なる 3 組のものを直列に接続して、電流の発生を抑制したものであって、第 1 回張水時の防食電流密度の経時変化が実船の防食電流密度と正しくシミ

* 電流の減衰傾向が実船の場合と必ずしも一致していないから、このような呼び方は不適当で、通電当社 1 日間の電気量 (Q) で比較した方がよいと考える。

レートしていないかも知れないが、従来からある電気防食法と防食条件を揃えて、従来の電気防食法を基準としてこの新しい防食法の位置付け^{*1}を考える場合の一つの試験方法であると考える。

1.3.4 R_s (回路抵抗)の計画防食電流密度に及ぼす影響

図1.3.11～図1.3.13はみがき鋼材と亜鉛陽極の組合せにおいて回路抵抗を種々変えたときの電流の経時変化を示したものである。図1.3.11は自然海水中、図1.3.12、図1.3.13は SO_3^{2-} 添加海水の場合を示している。

回路抵抗の数値はそれぞれの図の中に記入してあるが、この数値は外部に挿入した抵抗と鋼材と亜鉛陽極間の電解液抵抗の合計したものである。これらの結果と図1.3.4の結果から、回路抵抗と鋼材の24時間後の電位の関係を作図して図1.3.14に示した。

作図に当って亜鉛の陽分極の値を陽極電流密度 6mA/cm^2 で 50mV 程度と仮定^{*2}した。

この図から一例として -900mV IC電位を保持する計画防食電流密度を満たすに必要な条件を求めるところになる。

	自然海水		SO_3^{2-} 添加海水	
目標電位	電流密度 mA/m^2	外部抵抗 $\Omega(R_B)$	電流密度 mA/m^2	外部抵抗 $\Omega(R_A)$
-900mV	150	433	170	400

上述の結果は表面研磨試片によるものであり、発錆試験片の結果を-----及び———線で併記した。発錆した試験片の場合、 SO_3^{2-} の添加による脱酸素を行った場合は防食に好都合な分極挙動を示すことは前述したとおりである。

分極挙動は発錆の程度によって異なると思われるが、本試験で得られた r_0 の値は、

$$r_0 = \frac{(-0.75) - (-0.95)}{0.15 - 0.05} \times \frac{10^4}{15} = 1333 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

となる。このときの -900mV における電流密度及び外部抵抗(R_s)はそれぞれ次のようになる。

$$\text{電流密度 } 130 \text{ mA/m}^2, R_s, 533 \Omega$$

1.3.5 計画防食電流密度と防食効果について

図1.3.14の分極曲線をもとに計画防食電流密度、電位(ΔE)を設定し、これを満足する回路抵抗を求めた。この抵抗を鋼材-亜鉛陽極間の負荷抵抗(R_s)として張水日数10日、空槽日数10日間で2周期(試験期間40日)の腐食試験を行なった。表1.3.5はこのときの試験条件、腐食試験結果を示したものである。自然海水での計画値と実測値はきわめてよく一致したのに対し、 SO_3^{2-} によって脱酸素した海水では計画値と実測値は $\text{SO}_3^{2-} 30\text{ppm}$ 、負荷抵抗 900Ω 以外はよい一致を示さなかった。これはイナートガス封入条件、 SO_3^{2-} 添加後の海水の pH 等の変化が作用しているものと思われる。しかし、いずれの場合も張水24時間後には防食電位以下の電位に達しており、防食効果も良好であった。

* 1 1.3.3での分極(電流-電位曲線)の計測方法は1枚の試験片で $50\text{mA}/\text{m}^2$ 、24時間保持、続いて $100\text{mA}/\text{m}^2$ 、24時間保持、 $150\text{mA}/\text{m}^2$ 、24時間保持の定電流ステップ法とした。3ヶの試験片にそれぞれ、 $50\text{mA}/\text{m}^2$ 、 $100\text{mA}/\text{m}^2$ 、 $150\text{mA}/\text{m}^2$ 、24時間の定電流による分極計測より若干大きめの分極を生じる。

* 2 この数値の若干の違いはここでの論議には差支えない。

試験片の表面状態は SO_3^{2-} 添加海水では全面均一な腐食を示していたのに、従来の電気防食方法の場合は全体の腐食量は小さいが不均一腐食を示し、スクラバー海水利用による防食法の有用性を示した。これらの結果はいずれも表面研磨の試験片によるもので、発錆した試験片の場合は本防食法によるときは分極が進むことから(1.3.3 -(2)), 更によい結果が期待できる。

1.3.6 まとめ

スクラバー海水を利用し、流電陽極(亜鉛陽極)を使用する防食法において陰分極抵抗(r_0)に及ぼす海水の P^{H} , 酸素濃度, 鋼材表面の影響を検討し, この r_0 と陰極-陽極間の抵抗(R_s) (すなわち, 陽極形状に関するパラメータ) の防食効果に及ぼす影響を調査した結果次の結果が得られた。

- (1) 従来の電気防食法と同じく、本防食方法においても計画防食電流密度の概念が防食計画にあたって使用できる。
 - (2) 計画防食電流の考え方にもとづいて防食試験を行なった結果は従来の電気防食方法(100, 150mA/m²)では腐食率は小さいが不均一腐食を示したのに対し、本防食方法では全面均一な腐食状態を示し良好な防食効果を得た。
 - (3) イナートガスの封入の要領、鋼材の表面状態によって計画防食電流密度の値は異なる。
 - (4) 錆の存在しない鋼材の計画防食電流密度はイナートガス封入要領によって異なるようであるが、 150mA/m² で計画しておけば防食効果は充分であった。
 - (5) 錆の存在する鋼材では安定な分極挙動を示し 100mA/m² の電流密度が示唆された。綱装中の鋼材が発錆していることを考えると本防食方法はきわめて有用な方法である。
- これらの結果は次年度の検討結果を含めてバラストタンクの防食基準に反映させる予定である。

表 1.3.1 P^H を一定に保持したときの溶存酸素の γ_0 における

影響を調べた試験条件

試験片	軟鋼試片 $50 \times 30\text{mm}$ (片面) をペーパー 180番で研磨		
使用海水	自然海水並びに N_2 及び SO_3^{2-} で脱気海水		
海水の P^H 調整	8.3 にて調整、但し N_2 脱気海水は無調整		
空槽部雰囲気	自然海水容器は空気・脱気海水容器は N_2 雰囲気		
イナートガス封入と海水の給水方法	脱気海水を給水後 N_2 を封入し、測定完了まで入替なし。		
分極曲線の測定方法	各電流密度毎に試片を研磨し、海水を取替えた。 分極の測定は $50mA/m^2$ ・ $100mA/m^2$ ・ $150mA/m^2$ の定電流測定		
使用海水性状			分極測定電流密度
海水	P^H	DO PPm	mA/m^2
溶存酸素飽和	8.3	6.6	50
	8.3	6.6	100
	8.3	6.6	150
$SO_3^{2-} 30\text{P.P.m}$ で脱気	8.3	1.4	50
	8.3	1.4	100
	8.3	1.4	150
$SO_3^{2-} 60\text{P.P.m}$ で脱気	8.35	0	50
	8.38	0	100
	8.38	0	150
N_2 で脱気	8.6	0	50
	8.5	0.04	100
	8.6	0	150

表 1.3.2 研磨した鋼材の海水中での分極曲線測定条件

試験片	軟鋼試片 50 × 30 mm(片面)をペーパー180番で研磨		
使用海水	自然海水並びに SO_3^{2-} で脱氣海水		
海水の pH 調整	SO_3^{2-} 30 PPm で脱氣海水は pH 6.5 SO_3^{2-} 60 PPm で脱氣海水は pH 6.1 に H_2SO_4 で調整。自然海水は pH 調整なし。		
空槽部雰囲気	自然海水容器は空気・脱氣海水容器はイナートガス		
イナートガス封入と海水の給水方法	イナートガスを封入後、脱氣海水を給水し、測定完了まで入替なし。		
分極曲線の測定方法	各電流密度毎に試片を研磨し、海水を取替えた。分極の測定は $50 \text{ mA}/\text{m}^2$ • $100 \text{ mA}/\text{m}^2$ • $150 \text{ mA}/\text{m}^2$ の定電流		
使用海水性状			分極測定電流密度
海水	pH	DO PPm	mA/m^2
溶存酸素飽和	8.1	6.26	* 50
	8.1	6.26	100
	8.1	6.26	150
SO_3^{2-} 30 PPm で脱氣	6.48	1.8	* 50
	6.48	1.8	100
	6.48	1.8	150
SO_3^{2-} 60 PPm で脱氣	6.12	0	* 50
	6.12	0	100
	6.12	0	150
(注) *印は $50 \text{ mA}/\text{m}^2 \times 24^\text{h}$ 測定後、引焼き $100 \text{ mA}/\text{m}^2 \times 24^\text{h} \rightarrow 150 \text{ mA}/\text{m}^2 \times 24^\text{h}$ とステップ法でも測定した。(海水の入替なし)			

表 1.3.3 発錆した鋼材の海水中での分極曲線測定条件

試験片	軟鋼試片 $50 \times 30 \text{ mm}$ をペーパー 180 番で研磨後、表面を海水で汚染して空気中に 4 日間放置し、発錆した試片		
使用海水	自然海水並びに SO_4^{2-} で脱氣した海水		
海水の pH 調整	自然海水は pH 調整なし、脱氣海水は H_2SO_4 で調整		
空槽部雰囲気	脱氣海水容器はイナートガス、自然海水容器は空気		
イナートガス封入と海水の給水方法	イナートガス封入後脱氣海水を給水し、測定完了まで入替なし。		
分極測定方法	各電流密度毎に発錆試片及び海水を取替えて測定		
使用海水性状			分極測定電流密度
海水	pH	DO PPm	mA/m^2
溶存酸素飽和	8.26	6.2	50
	8.26	6.2	100
	8.26	6.2	150
$\text{SO}_4^{2-} 30 \text{ P.P.m}$ で脱氣	6.37	1.2	50
	6.37	1.2	100
	6.37	1.2	150
$\text{SO}_4^{2-} 60 \text{ P.P.m}$ で脱氣	6.01	0	50
	6.01	0	100
	6.01	0	150

表 1.3.4 1 周期流電防食した鋼材の海水中での分極曲線測定条件

試験片	軟鋼試片 $50 \times 30 \text{ mm}$ をペーパー 180 番で研磨し、1 周期流電防食後測定		
使用海水	自然海水及び SO_3^{2-} で溶存酸素を脱気した海水使用		
海水の pH 調整	自然海水は pH 調整なし。脱気海水は H_2SO_4 で pH 調整		
空槽部雰囲気	自然海水容器は空気雰囲気・脱気海水容器はイナートガス雰囲気		
イナートガス封入と海水の給水方法	イナートガス封入後、脱気海水を給水。2 周期の給水は試験容器を密閉のまま給水し、イナートガス調整なし。		
分極曲線の測定方法	1 周期を計画電流密度 $50 \text{ mA} \cdot 100 \text{ mA} \cdot 150 \text{ mA/m}^2$ で流電防食した試片を定電流で $50 \text{ mA/m}^2 \times 24 \text{ h} \rightarrow 100 \text{ mA/m}^2 \times 24 \text{ h} \rightarrow 150 \text{ mA/m}^2 \times 24 \text{ h}$ とステップ法で測定(1 周期 20 日 張水率 50 %)		
使用海水性状	1 周期の計画電流密度		分極測定電流密度
海水	pH	DO PPm	mA/m^2
溶存酸素飽和	8.13	6.3	50
	8.13	6.3	100
	8.13	6.3	150
$\text{SO}_3^{2-} 30 \text{ P.P.m}$ で脱気	6.5	1.5	50
	6.5	1.5	100
	6.5	1.5	150
$\text{SO}_3^{2-} 60 \text{ P.P.m}$ で脱気	6.0	0	50
	6.0	0	100
	6.0	0	150

注 1. イナートガス組成は CO_2 15 %, O_2 5 %, SO_2 0.02 % 残 N_2

注 2. 流電防食条件は Zn (15 mm) より発生するピーク電流を外部抵抗で抑制し、 24 h 後 $150 \text{ mA/m}^2 \cdot 100 \text{ mA/m}^2 \cdot 50 \text{ mA/m}^2$ になるように調整し、その後は抵抗値をそのまま固定した。

表 1.3.5 計画防食電流密度と防食効果

条件 No.	使用海水	溶解酸素 μM	溶解CO ₂ 濃度 ガス	回路抵抗 Ω	計画電流・電位		実測電流・電位		腐食速度		防食率 %
					$m_A/\sqrt{m^2}$	mV	$m_A/\sqrt{m^2}$	mV	mm/Y	mm/Y	
1	SO ₃ ²⁻ 60 P.P.m で脱気	P n 6℃	イナートガス 調整	400	170	-900	75	-980	0.0037	0.034	83
2				900	150	-800	75	-915	0.0050	0.046	77
7				∞	0	—	—	-730	0.0090	0.082	60
3	SO ₃ ²⁻ 30 P.P.m で脱気	P 6.4℃	イナートガス 調整	400	170	-900	235	-860	0.0038	0.035	83
4				900	130	-825	145	-810	0.0049	0.045	78
8				∞	0	—	—	-745	0.0178	0.162	21
5				400	150	-900	150	-920	0.0006	0.006	97
6	飽和	和 調整なし	空気	1100	100	-850	100	-860	0.0032	0.029	86
9				∞	0	—	—	-720	0.0224	0.204	0

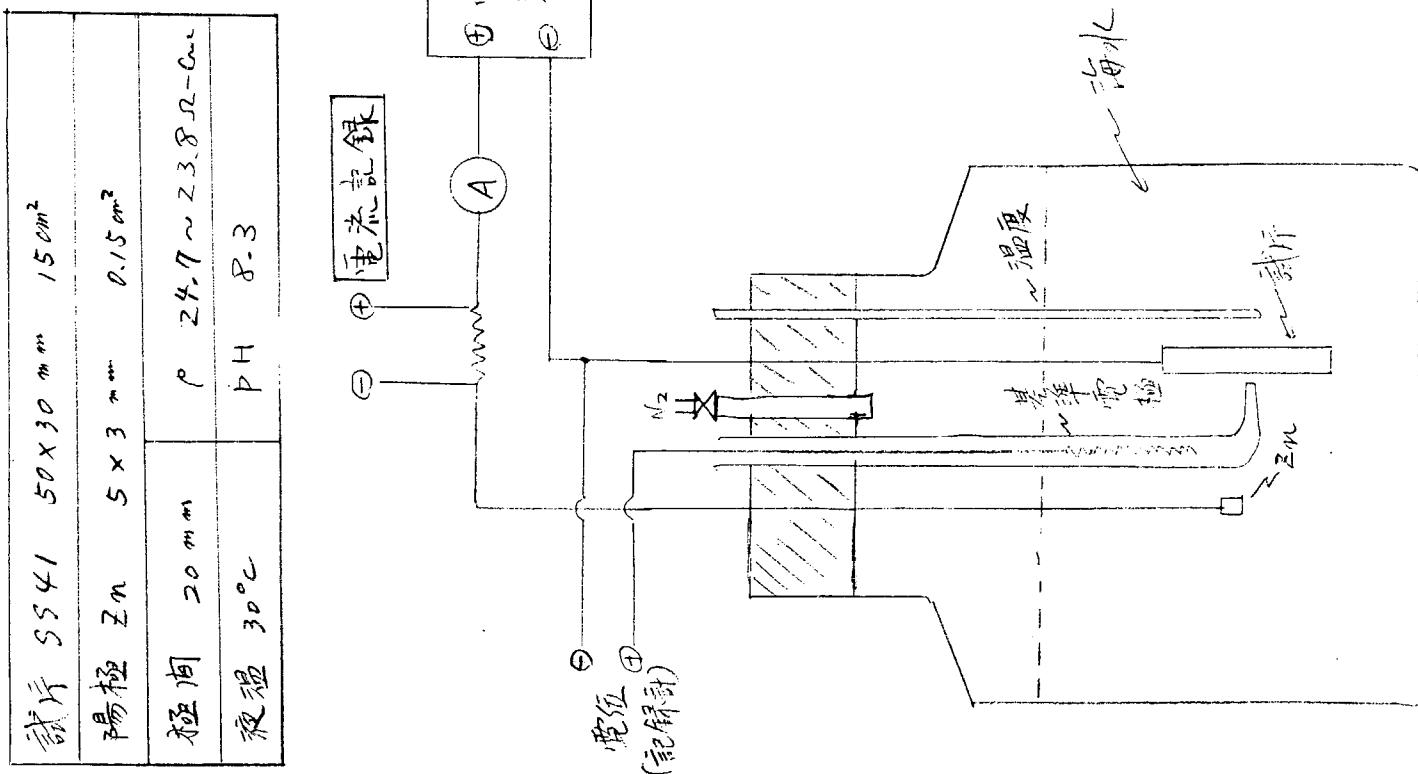


図 1.3.2 試験条件と実験装置

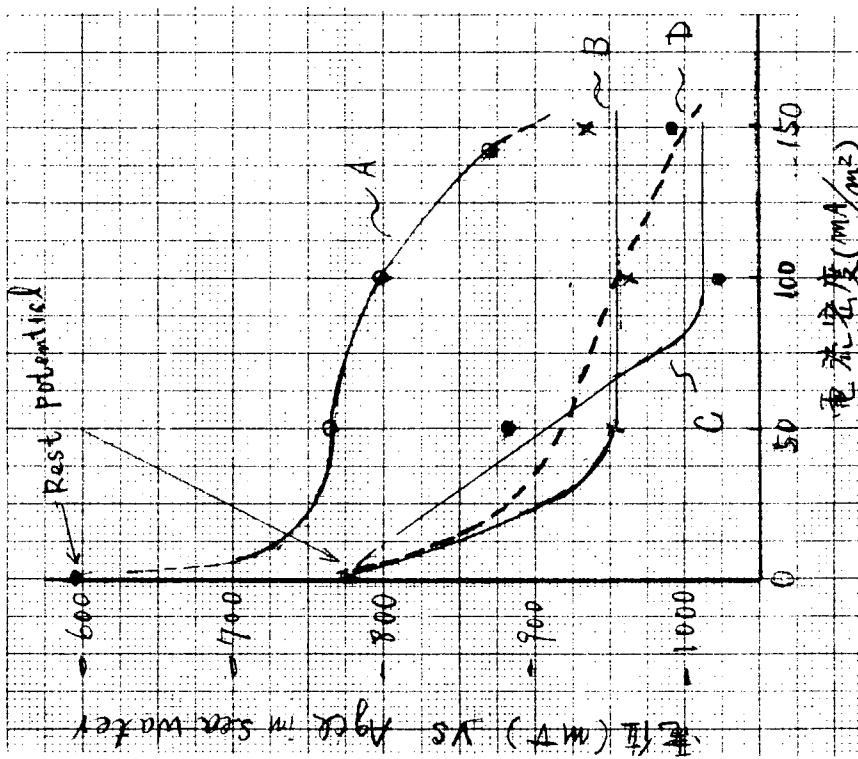


図 1.3.3 鋼材の分極曲線におよぼす脱酸素影響

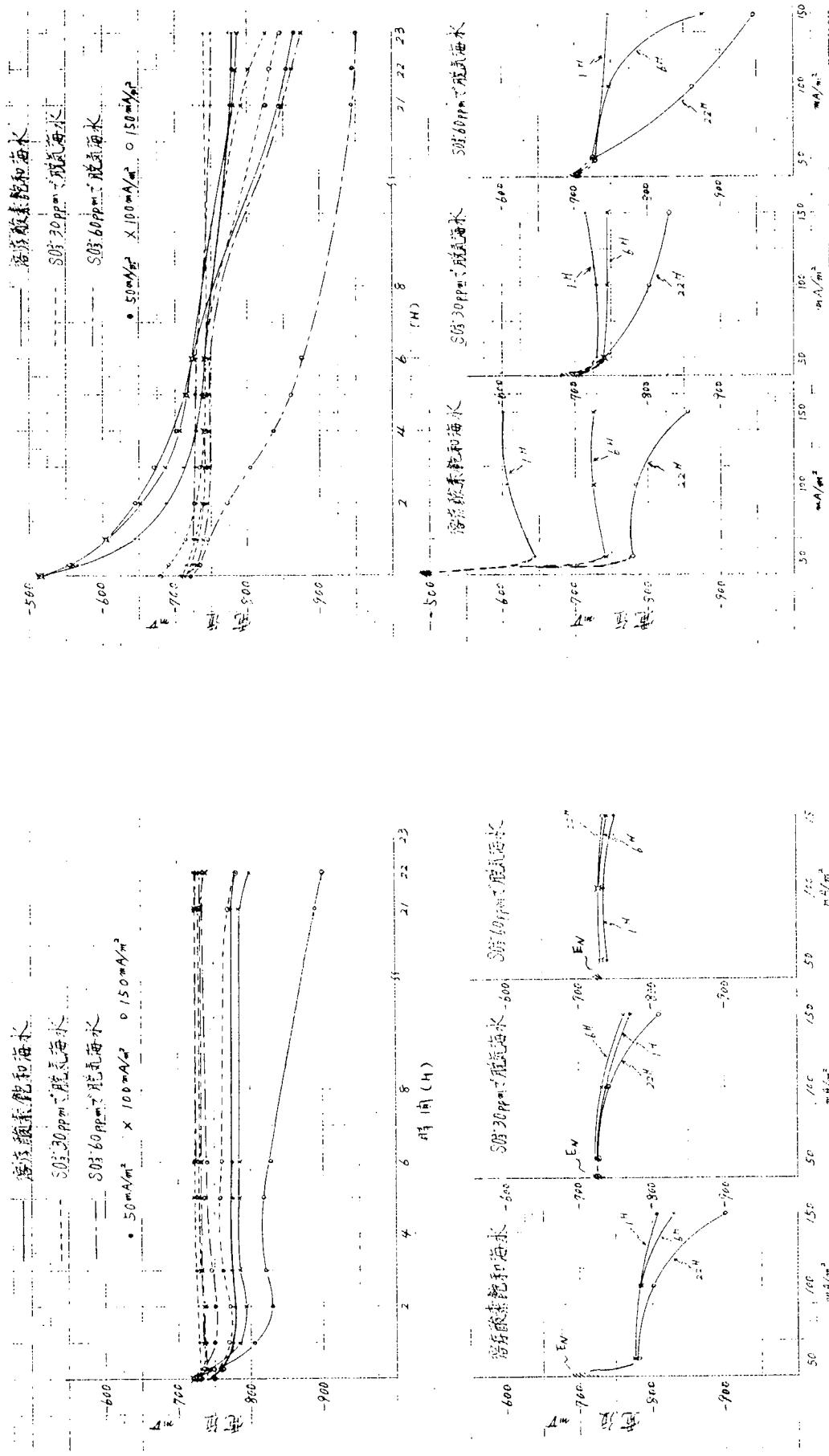
A, 海水 溶存酸素 6.6 PPm $\rho = 22.5 \sim 23.8 \Omega \text{-cm}$
PH 8.3

B, $\text{SO}_3^{2-} 30 \text{ PPm}$ 添加 溶存酸素 0 PPm
PH 8 ~

C, $\text{SO}_3^{2-} 60 \text{ PPm}$ 添加 溶存酸素 0 PPm
PH 8 ~

D, N_2 による脱気
PH 8.6 ~ 8.5

温度 30 °C, 23 時間後の分極曲線



[図] 1.3.4 初磨した鋼材の電流・電位曲線

[図] 1.3.5 磨耗した鋼材の電流・電位曲線

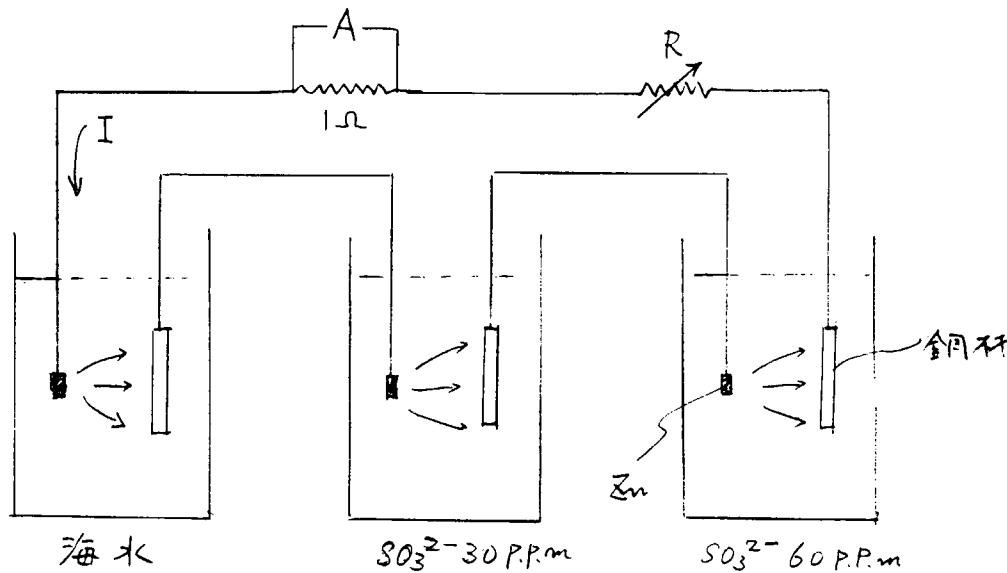


図 1.3.6 実験方法の概要

上図の装置を 3 組用意し、24 Hr 後の電流密度がそれぞれ、 $150 \text{mA}/\text{m}^2$, $100 \text{mA}/\text{m}^2$, $50 \text{mA}/\text{m}^2$ になるよう調節した。

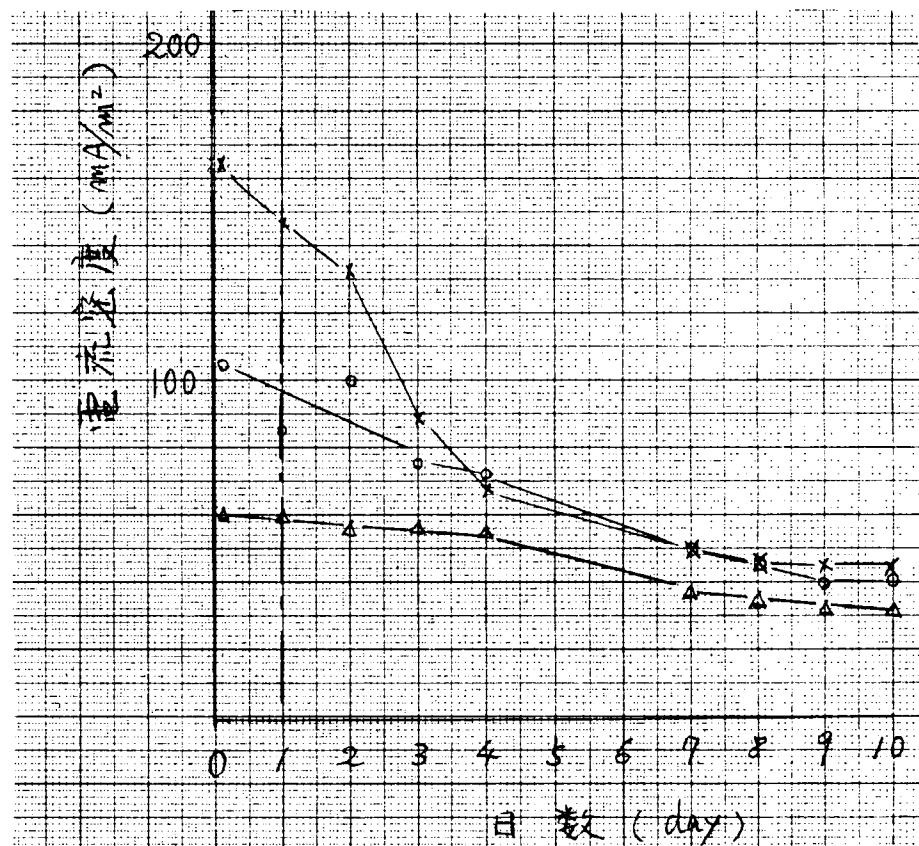


図 1.3.7 防食電流密度の経時変化

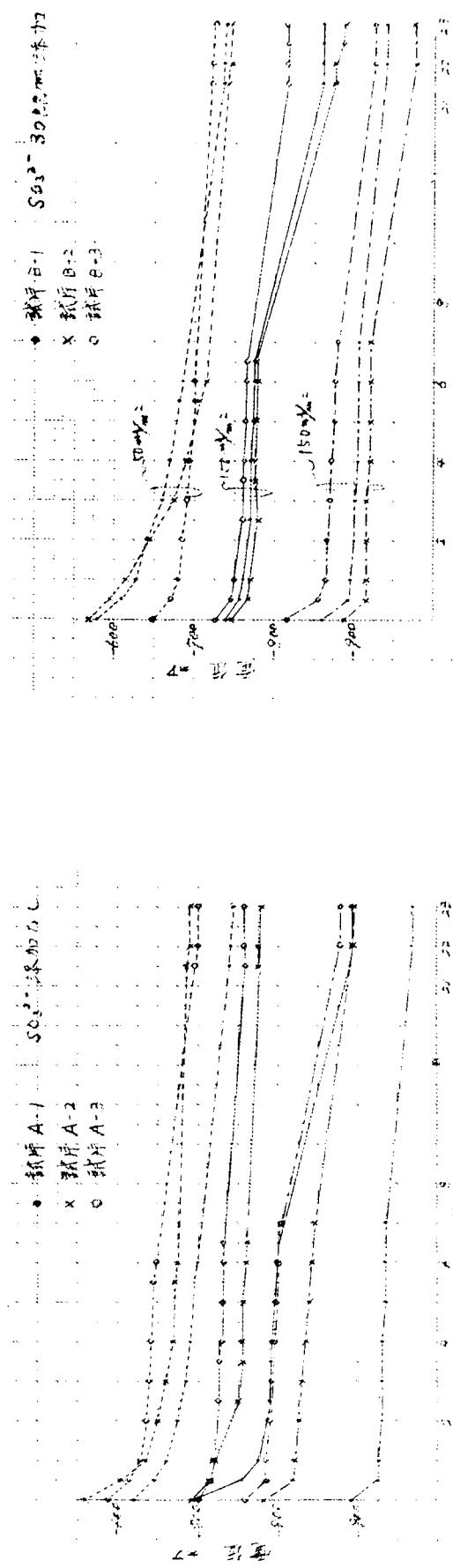


図 1.3.8
張排水をくり返した鋼材の電流・電位曲線

(張水期間 10 日, 空槽期間 10 日経過後の分極曲線)

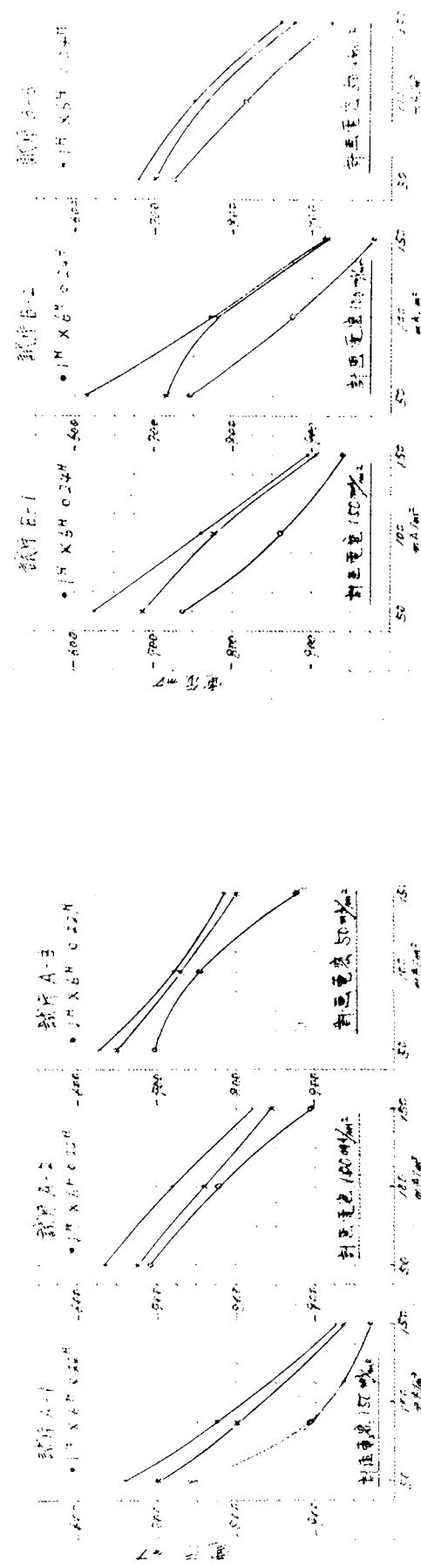


図 1.3.9
張排水をくり返した鋼材の分極曲線
(張水期間 10 日, 空槽期間 10 日経過後の分極曲線)
 SO_4^{2-} 30 P.P.M. 添加

図 1.3.8
張排水をくり返した鋼材の電流・電位曲線
(張水期間 10 日, 空槽期間 10 日経過後の分極曲線)

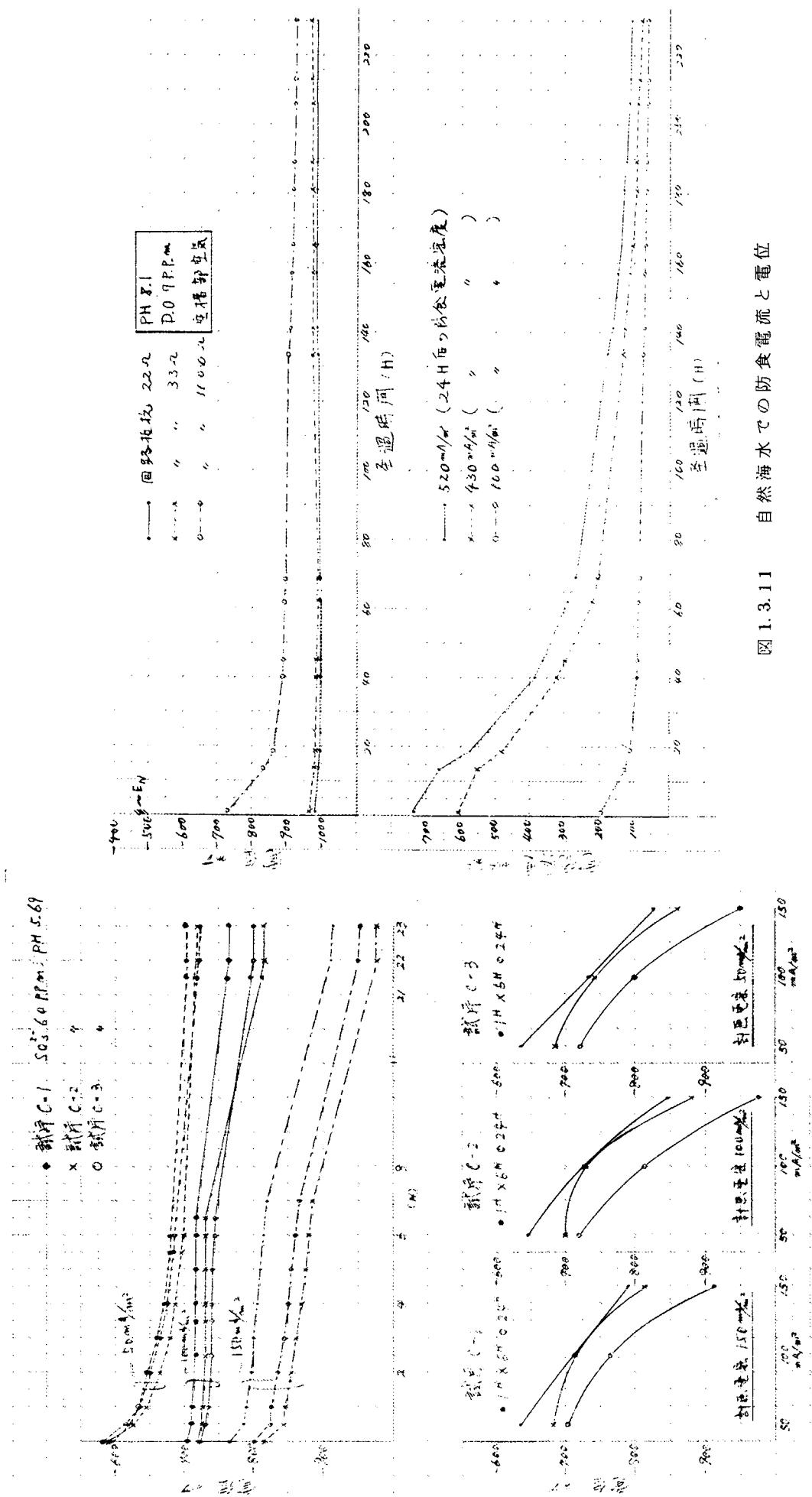


図 1.3.11 自然海水での防食電流と電位

図 1.3.10 張排水をくり返した鋼材の電流・電位曲線
(張水期間 10 日, 空槽期間 10 日経過後の分極曲線)
SO₄²⁻ 60 P.E.m 添加

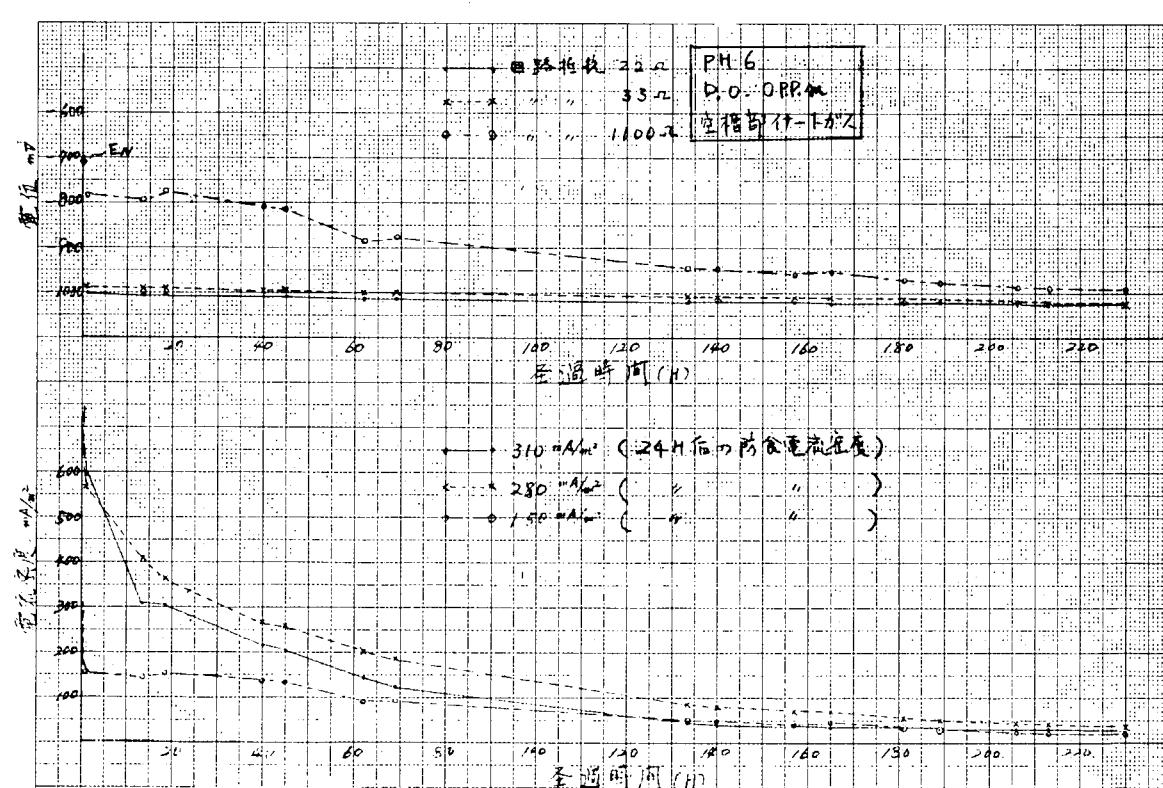
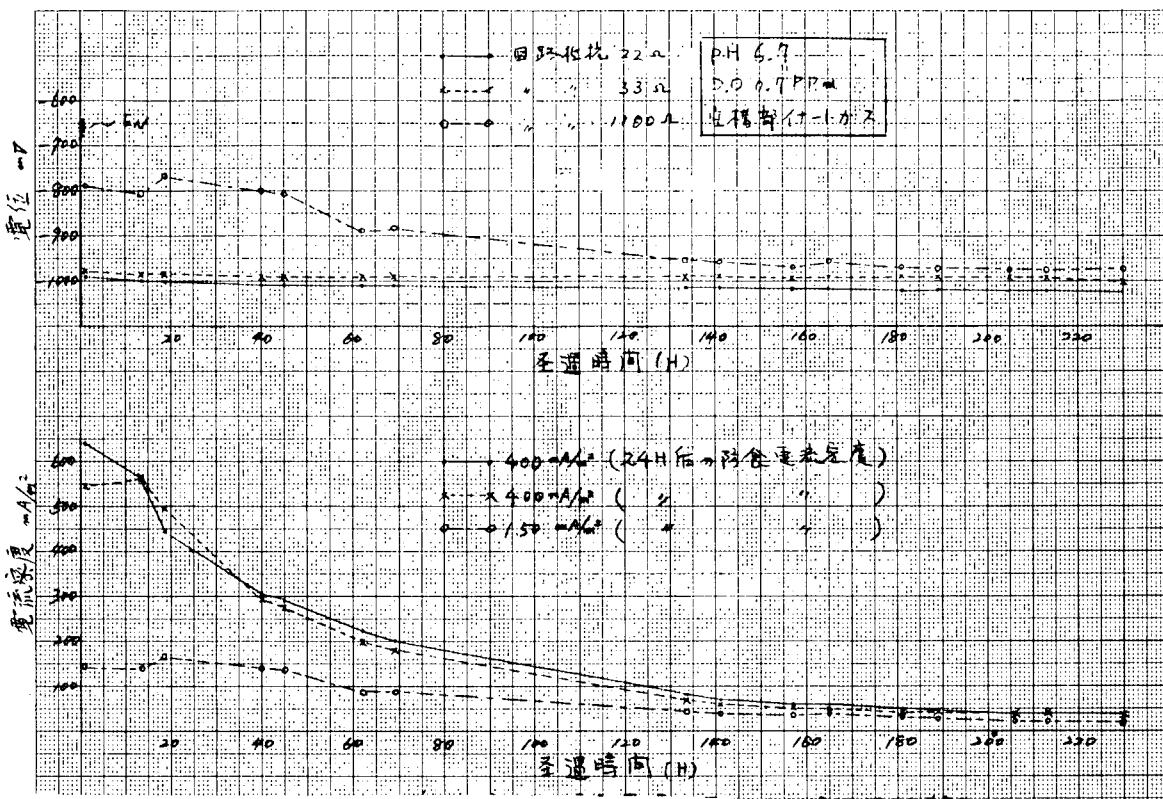


図 1.3.13 脱気海水での防食電流と電位 (SO_4^{2-} 60 P.P.m で脱気)

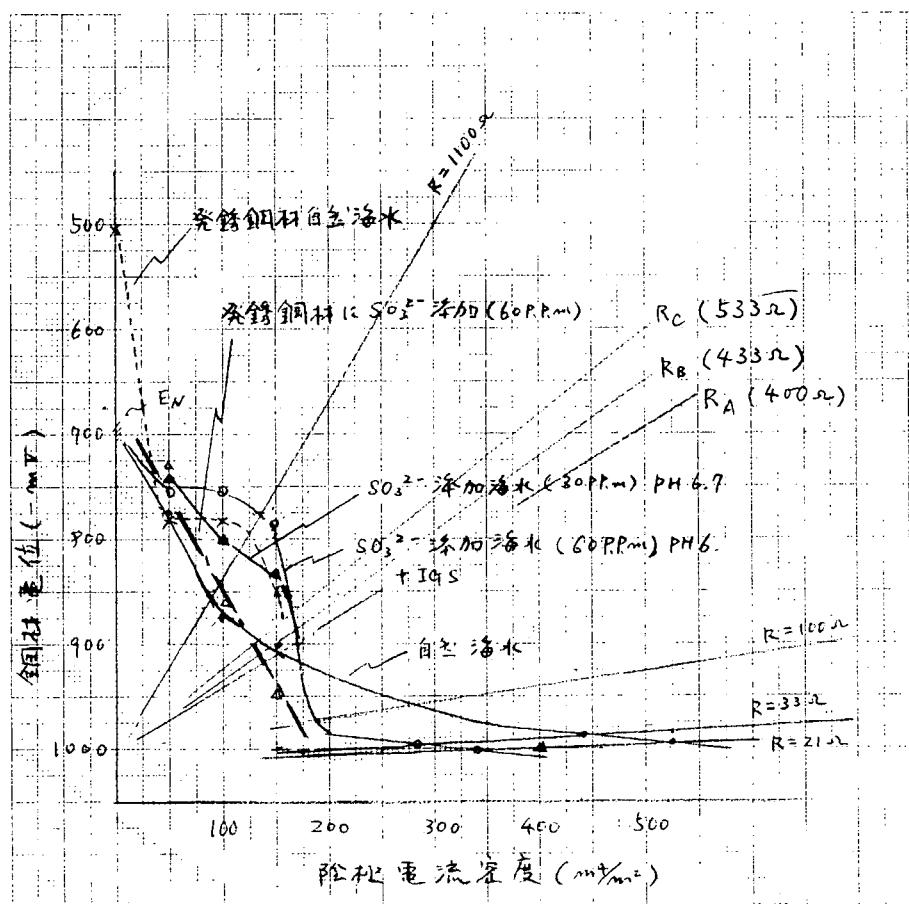


図 1.3.14 分極曲線におよぼす外部抵抗の影響

1.4 Zn 陽極によるバラストタンク防食試験・実船調査

1.4.1 調査の目的

これまでの研究から、初期通電電流密度を増加させると張水時の電位降下を良好にし、ある程度の期間空槽時の腐食の進行を防止することができるという結果を得た。しかし、この結果は実験室試験で得たものであり、実船とではかなり大きな相違があると思われる。

その為、実際に実船を使って試験することが望しいが、タンク全面を対象とする実船試験は経費的にも莫大なものになってしまう。

今回の実船調査は、現在 Zn 陽極にて電気防食を実施中の実船バラストタンクに着目し、各種条件下における防食状況を調査した。

1.4.2 調査結果

表 1.4.1 に「調査船及び調査タンクの概要」を表 1.4.2 ~ 表 1.4.4 に調査タンク別に「タンク内調査結果」を示した。そして「タンク内写真」を最後に添付した。

バラスト率が 50 % 程度得られればエレクトロコーティングの付着も良く防食状況は良好である。しかし、バラスト率の低い条件下ではエレクトロコーティングの付着が不完全であり所々剥離し錆の発生が見られた。

今回の調査では、バラスト専用槽サイドシェル側の防食状況が非常に良く、ロンジバルクヘッド側はエレクトロコーティングと錆が浮上り脱落しているのが認められた。陽極の消耗量で見るとサイドシェル側の方が少なかった。しかし、サイドシェル側でも、応力が繰返し集中すると思われる所ではエレクトロコーティングが錆と共に脱落しており、陽極消耗量も他の部分に比べて多くなっていた。

上部に取付けられた陽極はバラスト水が張水されない場合があり消耗が少なかったが、陽極周囲の防食状況を見ると腐食は少なくある程度の防食効果を得ていた。これに反してバラスト水が常に張水されるボットム部ではエレクトロコーティングの付着は良く、陽極消耗量も少なく良好な防食状況であった。

兼用槽は全体的に油膜の付着が多く、タンク内洗浄に発生したと思われる赤錆が見られる程度であった。しかしホリゾンタルガーター、ボットムロンジ等のフェイスプレート及びボットムプレートに小さな皿状腐食の発生が見られた。

1.4.3 まとめ

- (1) バラスト率が 50 % 程度得られる条件下ではエレクトロコーティングの付着も良く、良好な防食効果を得ることが出来る。
- (2) バラスト率が 25 % 以下という条件下では陽極周囲の高電流密度域である程度の防食効果を期待することができるが、その他の部分では陽極の配置等を考えて防食しなければ防食効果は低いものになるであろう。
- (3) 応力が繰返し集中すると思われる所では、陽極の消耗量は多くなり、防食効果も他の場所と比べて低下しているようである。
- (4) 兼用槽の垂直鋼材には腐食が少ないが、水平鋼材には皿状腐食の発生が認められ（専用槽ではほとんど見られない），イナートガス装置とバターウォースとの相乗効果が懸念される。

表 1.4.1 調査船及び調査ターンクの概要

調査年	月	日	1979年1月5日
施工年	月	日	1978年1月26日 (船合約1年)
D/W (t)			33.090 t.
L × W × D (m)			23.8 × 33.2 × 17 m
吃水			12.16 m (満載時)
航年間	航路	西原↔Seria, Singapore, Cinta, Dumai, Singapore ↔Guan, HongKong	
航海の所要日数	往路	5~10日	復路6~12日
一航年間	航路	約1.5回	停泊3~5日
タンク種類	名	バラスト専用槽	バラスト兼用槽(C)
タンク名	1	2	4
年間バラスト率	25% (計画50%)	50% (計画50%)	10% (計画30%)
一航海でのバラスト日数	4~15日／航海	6~22日／航海	4~12日／航海
バラスト時のアレッジ	5.00~9.55 m	1.00~24.8 m	0.85~20.0 m
電陽極(消耗量付脚の規定値)	サイドシェル 上部	—	—
ロングバルク ヘッド	中部 下部	7.3 kg(-0.31 m/m) 7.9 kg(0)	7.8 kg(-0.05 m/m) 8.0 kg(0)
ホリゾンタル ガーティ	上部 中部 下部	— 1.02 kg(0) 1.07 kg(0)	— 2.4 kg(0) 1.8 kg(0)
ボルトム	上部 中部 下部	— 9.1 kg(0) 6.3 kg(0)	— 3.4 kg(0) 3.9 kg(-0.15 m/m)
電流密度(設計時)	0.1 A/m ²	0.1 A/m ²	0.12 A/m ²
塗装範囲	種類	タルエボキシ Dk裏及びDk裏より 9.5 mまで	タルエボキシ Dk裏より 6 mまで
その他	他	バラストしない航海が5航海	バラストしない航海が7航海
		—	—
			バラストしない航海が3航海

表 1.4.2 バラスト専用槽内調査結果

調査 タンク	調査個所	錆の状態	調査結果
バラ ス ト 専 用 槽	1. デッキ裏 デッキ裏 デッキトラン デッキロンジ	良好	デッキ裏全面タールエポキシ塗装されており、電気防食は施工していない。また、この部分はバラスト張水されない。塗膜のハクリ、フクレ等の発生は見られず良好な防食状況を示していた。
	2. トランスマルク ヘッド		デッキ裏より9mまでタールエポキシ塗装されており、塗装部は電気防食を施工していない。またバラスト張水はデッキ裏より6m程度までである。
	トランスマルクヘッド スティフナー フェイスプレート	良好 } 赤錆	プライマー塗装されており良好な防食状況であった。 一様に赤錆しており、大気腐食のようであった。
	トランスウェーブ スティフナー フェイスプレート	赤錆 全面腐食	船側は薄い赤錆が覆う程度で良好な防食状況であったが、艤側は、エレクトロコーティング、ミルスケール及び錆が鱗片状に浮上っていた。
	3. サイドシェル サイドシェル ロンジ フェイスプレート	局部腐食	デッキ裏より9mまでタールエポキシ塗装されており塗装部は電気防食を施工していない。 エレクトロコーティングと錆が混ざり合った状態であった。 またトランスウェーブとの溶接部では応力が集中する為かロンジが歪んでおり、エレクトロコーティング及び錆が脱落していた。
	4. サイドストリ ンガー サイドストリン ガ	全面腐食 (サビコブ)	小さなサビコブが点在し、全体的に赤錆が発生していた。
ヘ 1)	5. ポットム ポットムプレート ポットムロンジ フェイスプレート	良好	全体的にエレクトロコーティングが付着し所々に赤錆が点在している程度で良好な防食状況であった。
	6. 繩装品 パイプ類 梯子、プラッ トホーム その他	局部腐食 } 良好	トランスウェーブの近くに配置されているパイプがトランスウェーブと同様な状態であった。 一部赤錆ではいるがエレクトロコーティングも付着しており腐食はほとんど見られなかった。

調査タスク	調査箇所	錆の状態	調査結果
バラスト専用槽(2)	1. デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキランス	{ 良好	デッキ裏全面タールエポキシ塗装されており電気防食は施工していない。 塗膜のハクリ、フクレ等の発生は見られず良好な防食状況を示していた。
	2. トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェーブ スティフナー フェイスプレート	良好 { 局部腐食	デッキ裏より 6 mまでタールエポキシ塗装されており塗装部は電気防食を施工していない。 タールエポキシ塗装部はハクリ、フクレ等の発生もなく良好な状態であった。電気防食施工部は全面に薄いエレクトロコーティングが付着し赤錆が点在する程度で良好な状態であった。 サイドシェル側は薄いエレクトロコーティングが付着し良好な防食状態であった。ロンジバルクヘッドに近い部分はエレクトロコーティング、錆が浮上った状態になっており、その下に黒錆が発生していた。特に応力が集中すると思われる個所はこの傾向が著しい。
	3. ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド ロンジ フェイスプレート	良好 { 局部腐食	タールエポキシ以外のロンジバルクヘッドはプライマー塗装を施工してある。 タールエポキシ塗装部はハクリ、フクレ等の発生もなく良好な状態であった。またプライマー施工部も発錆はなく良好であった。ロンジ及びフェイスプレートにはエレクトロコーティングが付着し良好な防食状態を示していたが、トランスウェーブとの溶接部の近くでは、エレクトロコーティング、錆が鱗片状に浮上っていた。
	4. サイドシェル サイドシェル ロンジ フェイスプレート	{ 良好	デッキ裏より 6 mまでタールエポキシ塗装されており塗装部は電気防食を施工していない。 塗装部は劣化もなく良好な防食状態であった。 塗装部以外は全面にエレクトロコーティングが付着し、所々に赤錆が点在している程度で良好な防食状態であった。
	5. ホリゾンタルガーター ホリゾンタルガーター フェイスプレート	{ 良好	所々に錆が見られるもののエレクトロコーティングが付着し良好な防食状況であった。
	6. ポットム ポットムランス ポットムロンジ フェスプレート ポットムプレート	局部腐食 { 良好	ロンジバルクヘッドの近くではエレクトロコーティングと赤錆が混ざり合ったような状態で鱗片状に浮上っていた。 その他の個所は錆の発生も少なく所々エレクトロコーティングが浮上している程度であった。 エレクトロコーティングが全面に付着し良好な防食状況であったがフェイスプレートには所々赤錆の発生が見られた。
7. 純装品	梯子、パイプ類 プラットホーム その他	{ 良好	腐食は少なく良好な防食状態であった。

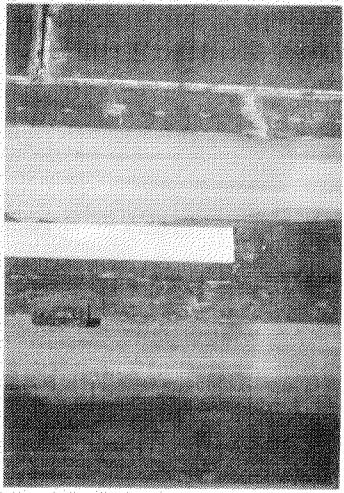
表 1.4.3 バラスト兼用槽内調査結果

調査タンク	調査個所	錆の状態	調査結果
バラスト兼用槽	1. デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキトランジ	良好	デッキ裏及びデッキ裏より 1.5 mまでタールエポキシ塗装。 塗膜は健全であり塗装していない所も薄い赤錆が発生している程度であった。
	2. トランシバルクヘッド トランシバルクヘッド スティフナー フェイスプレート	良好 } 一部赤錆	デッキ裏より 1.5 mまでタールエポキシ塗装。 全面に油膜が付着し錆の発生は見られなかった。 一部に赤錆の発生は見られたが、油膜が大部分に付着しており、ほとんど腐食していなかった。
	3. ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド	赤錆	デッキ裏より 1.5 mまでタールエポキシ塗装。 油膜の付着はほとんどなくタンク内洗浄後に発生したと思われる薄い赤錆が全面を覆っていた。
	4. ホリゾンタルガーター ホリゾンタルガーター フェイスプレート	} 盤状腐食	ホリゾンタルガーター上面及びフェイスプレートに小さな皿状腐食が発生していた。しかし腐食量は少なかった。 ホリゾンタルガーター下面は油膜の付着が多く腐食は見られなかった。
	5. ポットム ポットムロンジ ポットムトランジ ポットムフレート フェイスフレート	良好 孔食	油膜が全面を覆っており錆の発生は見られなかった。 各フェイスフレート上面は油膜の付着がほとんどなく、小さな孔食が発生していた。
	6. 繩装品 パイプ類 梯子 プラットホーム その他	赤錆 良好	タンク内洗浄後に発生したと思われる赤錆が全面を覆っていた。 油膜の付着が多く錆の発生は見られなかった。

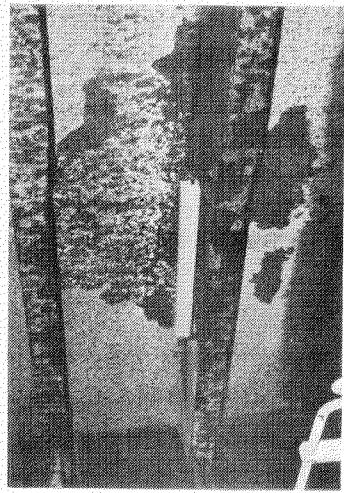
調査タクン	調査個所	錆の状態	調査結果
バ ラ ス ト 兼 用 槽 ヘ 4)	1. デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキランス	} 良好	デッキ裏及びデッキ裏より2mまでタールエポキシ塗装。 塗膜のフクレ、ハクリ等は見られず良好な防食状況を示していた。
	2. トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ フェイスプレート	} 良好 赤錆	デッキ裏より2mまでタールエポキシ塗装 油膜が全面に付着して、一部に薄い赤錆が見られる程度で良好な防食状況を示していた。 油膜の付着はほとんどなく、全体に薄い赤錆が見られる程度であった。
	3. ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド	良好	デッキ裏より2mまでタールエポキシ塗装。 全体に油膜の付着は少ないが所々に薄い赤錆が見られる程度であった。
	4. ホリゾンタルガーター ホリゾンタルガーター フェイスプレート	赤錆 (皿状腐食) 良好	上・中・下段共に上面は薄い赤錆に覆われており、所々に小さな皿状腐食が見られた。 この傾向は上段が多く、下段にはほとんど見られませんでした。 下面是油膜の付着が多く錆の発生は見られなかった。 錆の発生は少なく良好であった。
	5. ポットム ポットムランス ポットムロンジ フェイスプレート ポットムプレート	} 良好 皿状腐食	油膜が全面に付着し錆の発生は見られなかった。 油膜の付着はほとんどなく全面を赤錆に覆われ、小さな皿状腐食が多数発生していた。 赤錆の混った水が混っていたため調査出来ず。
	6. 級装品 パイプ類、梯子 プラットホーム その他	} 良好	水平配置パイプの上面は薄い赤錆が覆っていたものの、他の級装品は油膜の付着等もあり、良好な防食状況であった。

調査タンク	調査個所	錆の状態	調査結果
バ ラ ス ト 兼 用 槽 （ 5 ）	1. デッキ裏 デッキ裏 デッキロング デッキトランス	} 良好	油膜の付着が多いが部分的に油膜のない所には赤錆が発生しているようであった。
	2. トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェーブ	} 赤錆	油膜の付着はほとんどなく全面に薄い赤錆が発生していた。
	3. ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド付 ロンジ フェイスプレート	} 赤錆	上部は油膜がほとんど付着していず、赤錆が発生していたがボットムに近づくにつれ、油膜の付着が多くなり錆の発生は非常に少なかった。
	4. サイドシェル サイドシェル サイドシェル付ロンジ フェイスプレート	} 赤錆	油膜の付着は、ロンジバルクヘッドよりやや多い程度であった。下部では油膜の付着は逆に少なくなり、赤錆ていた。
	5. ボットム ボットムトランス ボットムロンジ フェイスプレート ボットムプレート	} 良好 } 盘状腐食	全体的には油膜の付着が多く錆の発生は見られないが所々油膜が無く薄い赤錆が発生していた。 ほぼ全面に小さな盤状腐食が見られた。
	6. 築装品 パイプ類、梯子 プラットホーム その他	} 良好	全体的に油膜の付着が少なく薄い赤錆に覆われていた。

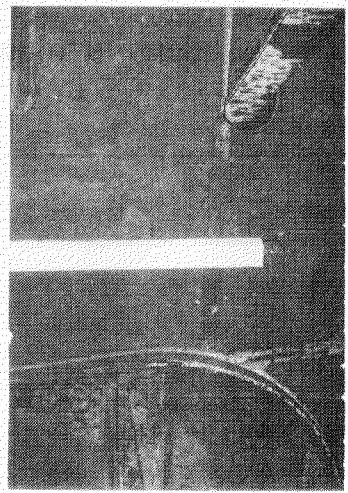
ハラスト専用槽 (1)



① トランスクルヘッド



④ サイドシェル



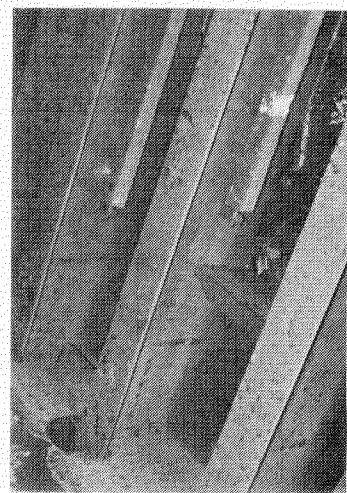
② トランスウェブ(舷側)



⑤ サイドストリップバー

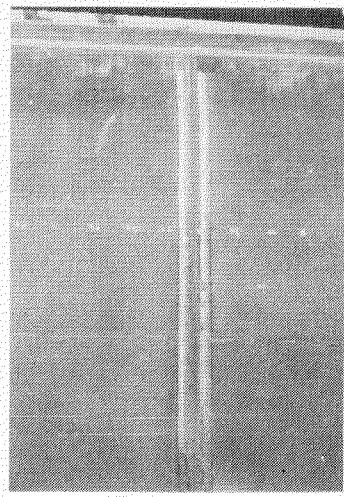


③ トランスウェブ(艉側)

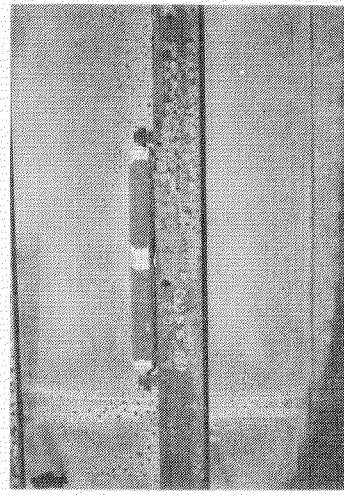


⑥ ポットム

バラスト専用槽 (2)



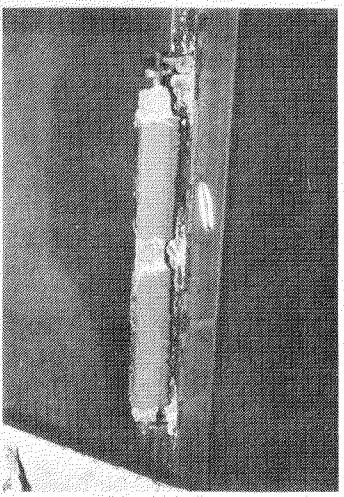
⑦ トランシスウェブ
(サイドシェル側)



⑧ トランシスウェブ
(ロンジングヘッド付)
ロンジとの接合部



⑩ サイドシェル



⑪ ホリゾンタルガーター

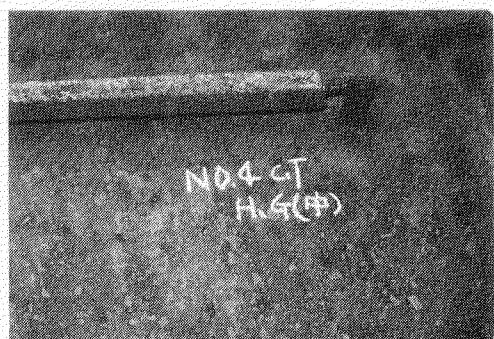


⑫ ポットム

バラスト兼用槽 (3)



⑬ ロンジバルクヘッド

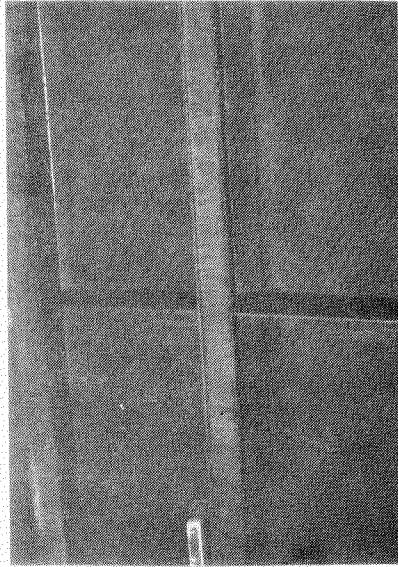


⑭ ホリゾンタルガーター

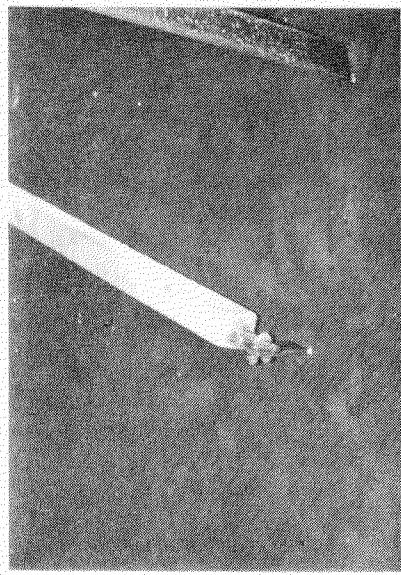


⑮ ポットム

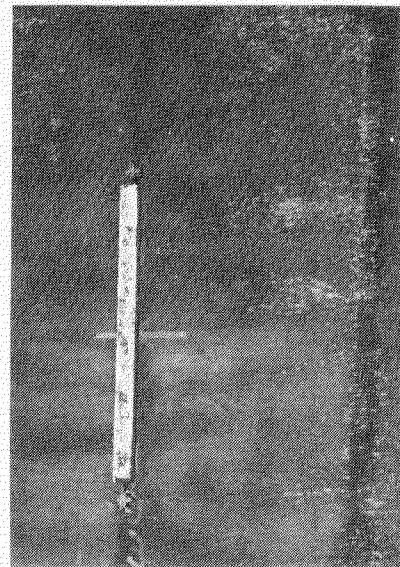
バラスト兼用槽 (1)



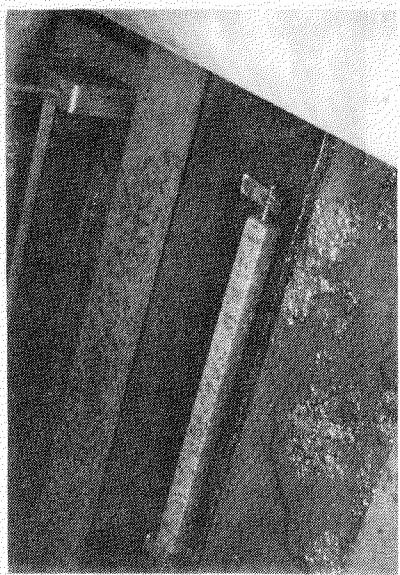
⑯ トランスマルクヘッド
⑰ ロンジマルクヘッド



⑱ ホリゾンタルガーター



⑲ バット



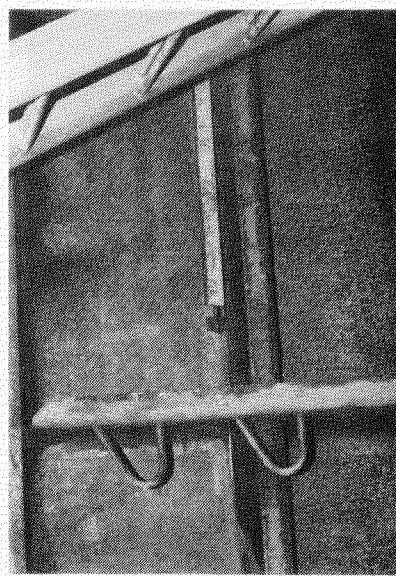
⑳

バストラスト兼用槽 (5)



② サイドセル

① トランスペ
及び
ロングバルクヘッド



② ロングバルクヘッド

③ ポットム

1.5 新しい船舶用塗装系と流電陽極併用に関する研究

1.5.1 目的

船体外板或いは、バラスト TANK 等の如き被塗物の長期防食を計るために従来から亜鉛、アルミニウム流電防食法が塗料と併用して実用されており、これら、被塗物を対象とした塗装系の電気防食併用時の塗膜の適性電位については、数多くの実験結果によって報告されているが、最近塗料の無公害化、省資源化などの観点から塗料用溶剤としての炭化水素の規制、タールエポキシ系塗料からノンタール塗料への移行、防食顔料としてのクロム、鉛の規制の問題などから新しい船舶用塗料が出現し、船舶外板部や、バラスト TANK 等に実用されて来ているが、これら塗装系については、まだ電防併用時の適正防食電位と、塗膜性能の関係について確定した数値が示されていないのでこれらの評価を天然海水浸漬、干満潮帶浸漬試験で行うと同時に、コロージョンレートメータによる促進塗膜耐食性試験と比較し、塗膜評価法に検討を加えるべく実験を行ったものである。

1.5.2 実験要領

実験は適正な陰極防食における各塗装系の防食性能を求めるものではなく、塗膜劣化に及ぼす電気防食の影響を促進的に得るため塗膜に対する印加電圧を、陽極電位に近い値で与えた場合の塗膜劣化と温度勾配法で促進する電気的計測法（コロージョンレートメータ）の相関性について、①塗料の種類、②塗膜に対するスクラッチの有無、③維持電位の差などの条件下で調査したものである。

1.5.3 実験方法

(1) 試験板の製作

試験板は造船用鋼板（SS41）を所定の寸法に切断し、サンドblastにてホワイトメタル（SPSS, Sd³）程度に清浄とした後、タールエポキシ系塗料で完全なバックシールを行ない各塗装系の仕様書に従った塗装を実施し実験に供した。尚、天然試験法に供する試験板については側面に所定の陽極を接続した。

(2) 試験板寸法

天然試験法

SS41 150×250×4.5mm

コロージョンレートメータ法

SS41 70×70×2.3mm(70×150を2分割)

(3) 供試塗料の種類とノンタールエポキシ塗料（NT）について

(a) S/P の種類

ウォッシュプライマー (WP) : Long Life 型

有機ジンクリッヂプライマー (OZ) : 中濃度エポキシ型

無機ジンクリッヂプライマー (IZ) : 高濃度エチルシリケート型

(b) A/C の種類

本実験に用いた A/C は、各種規制問題、省資源の観点からノンタール (NT)、塩化ゴム (CR)、塩化ビニール (CV)、溶剤変更 (NP)、低溶剤 (SL)、無溶剤 (NS) 型の塗料と汎用タールエポキシ (TE-ST) でありその含有するエポキシ及びその他の樹脂量は表 1.5.1 に示す通りである。

表 1.5.1 A/C の種類とエポキシ及びその他の樹脂量

A/C	樹脂 記号	エポキシ樹脂	その他の樹脂
現用溶剤型 ノンタールエポキシ	NT・ST	14.0	石油樹脂 ポリアミド樹脂 12.0 7.7
現用溶剤型 タールエポキシ	TE・ST	10.8	コールタールピッチ ポリアミド樹脂 26.0 4.0
溶剤変更型 塩化ゴム	CR・NP	—	石油樹脂 塩化ゴム樹脂 7.8 11.0
溶剤変更型 塩化ビニル	CV・NP	—	塩化ビニル樹脂 20.8
低溶剤型 タールエポキシ	TE・SL	20.0	アミン樹脂 コールタールピッチ 8.3 18.0
無溶剤型 タールエポキシ	TE・NS	30.0	コールタールピッチ 6.9, ポリアミド樹脂 10.0, 芳香族重合油 17.4

注、樹脂：塗料全体を 100 % とした重量パーセント。

(c) ノンタールエポキシ塗料(NT)について

SRI 65 部会では、ノンタールエポキシ塗料を下記の様に分類している。

CT : コールタール, コールタールピッチを塗料中 5 Wt % 以下含有

BT : アスファルト, 膨潤炭及び石油ピッチ, その他瀝青質を含有

NT : CT, BT, 以外(特化則[※]に定められた範囲内のタール分も含有しないもの)

*注: 特定化学物質等予防規則においてコールタールは次の様に規定されている。『管理第 2 類物質であるコールタール及びこれを含有する製剤, その他のものは表示義務がある。但し, コールタールの含有量が重量の 5 パーセント以下のものを除く』

(4) 各塗装系の膜厚

表 1.5.2 A/C の膜厚(-μ)

本実験では S/P と A/C の相関性で耐食性を調査するため, 天然海水浸漬, コロージョンレートメータ法は標準膜厚を適用しているが, 腐食が比較的激しい干満潮帯浸漬では, S/P を固定因子(0%)とし A/C 膜厚は, 表 1.5.2 に示す様に標準及び大膜厚の 2 水準で評価している。

(5) 塗装方法

(a) TE・NS : 刷毛塗り

(b) 上記以外のもの : エアスプレイ

(6) 塗膜へのスクラッチの有無

A/C	膜厚	大膜厚	標準膜厚
NT・ST	290	190	
TE・ST	270	180	
CR・NP	170	120	
CV・NP	200	140	
TE・SL	250	155	
TE・NS	220	160	

コロージョンレートメータ試験では, 塗膜のスクラッチ傷: 有無について評価を行なった。

しかし, 海水浸漬では, 塗膜インピーダンス試験を除いてスクラッチ有のみを設定し, 一方干満潮帯浸漬では, スクラッチ無のみを設定した。

スクラッチは, アンカー傷, 塗膜欠陥等からの塗膜劣化を調査するため設定したものである。

但し, スクラッチは図 1.5.1 に示す様に海水浸漬用試験板では, 上部の一般部を広くするため下部に長さ 110 mm のものを横方向に設定しコロージョンレート用試験板では中心に 5 mm のものを設定した。

(7) 電極材料

亜鉛陽極（表面積約 10 cm^2 重量 65g）

寸法 $18^{\text{H}} \times 30 \text{ mm}$ 鉄芯入り

マグネシウム陽極（表面積約 70 cm^2 重量 140g）

寸法 $30^{\phi} \times 100 \text{ mm}$ 鉄芯入り

亜鉛陽極及びマグネシウム陽極は試験板1枚ごとに上記寸法のものを接続し、亜鉛は約30%消耗した時マグネシウムは約50%消耗した時、新しい陽極に取替えた。

(8) 防食電位

陽極接続試験板は、夫々、亜鉛及びマグネシウムの自然電位を保持する様に計画した。

電防中の陽極の防食電位は、下記の如きものである。

測定値

亜鉛陽極 (SCE) -1000~-1030 mV

マグネシウム陽極 (SCE) -1350~-1500 mV

(9) 浸漬方法

天然試験法：干満潮帶浸漬試験は、三井造船玉野工場内の岸壁に懸垂された浸漬枠に、写真1.5.1に示す様な状態で、満潮時は水面下約1m、面上約0.5mに位置する様に浸漬した。

海水浸漬試験は、試験用150t海水TANKで、リード線の汲水が無い様浸漬した。

コロージョンレートメータ法：試験板を、2個のセルでサンドイッチ状に固定し、セル中の3%NaClで浸漬するが詳細は試験方法の項で説明する。

(10) 電極材料の取付方法

コロージョンレートメータ法では、陽極取付けの必要はないが、天然法では、図1.5.2に示す様に $150 \times 250 \text{ mm}$ の試験板の右上部に 2 mm 鉄芯を、リード線にした亜鉛又は、マグネシウム陽極を溶接した。

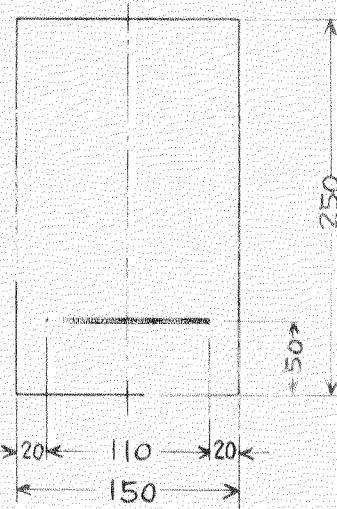
リード線である鉄芯はシールドを完全にし、陽極の余分な消耗を防止した。

尚、海水浸漬試験における電位

測定は、データ取得上必要がないため、電位測定用のリード線は接続しなかったが、必要に応じて口付臨時リード線の接続を可能にし、電極電位に近い陰極電位であることを確認した。

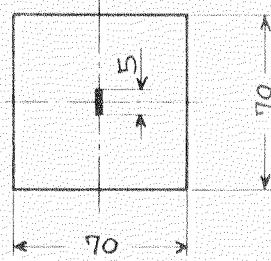
(11) 付着力試験

付着力試験は、海水浸漬試験にのみ適用し、浸漬前、6カ月、実験終了時(18カ月)に、アドヒージョンテスター(エルコメータ社)で測定し kg/cm^2 で表示する。



① 海水浸漬用

スクラッチ付試験板



② コロージョンレートメータ用
スクラッチ付試験板

図1.5.1 塗膜へのスクラッチの状態

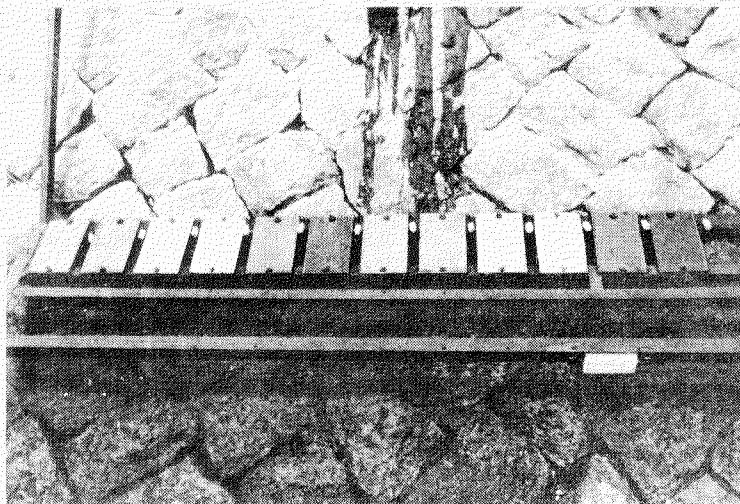


写真1.5.1 干満潮帶浸漬試験の状態

評価は剥離が素地から起っているものに減点を多くし A/C の内部破壊等では減点が少なくなる様配分した。

尚、浸漬前の付着力試験は $70 \times 150 \times 2.3 \text{ mm}$ の塗装板を作成し浸漬板の誤差を少なくする様にした。

(12) 塗膜インピーダンス試験

塗膜のインピーダンス測定は、海水浸漬試験の内 O/Z の系にスクラッチ無の試験板を作成し実施した。

測定は、抵抗値と容量値で表示するが、それらの数値からの計算値である $\tan \delta$ 値を併記した。

(13) コロージョンレートメータによる塗膜耐食性試験

図 1.5.3 に示す高絶縁性のガラス・セルで試料をサンドイッチ状に固定し、塗膜側は $40^\circ\text{C} 3\% \text{ NaCl}$ 、一方は 30°C 清水で浸漬する温度勾配法を適用しコロージョンレートメータで、Cathodic (還元) にしたときの電流を検出して電位・電流曲線とし、腐食量を計算する。

その場合、腐食形態が、図 1.5.4 に示す様に、a) の板厚方向 (孔食) か、b) の表面方向 (スキマ腐食) か腐食方向を加味する必要があるが塗装鋼板を Cathodic に分極すると図 1.5.5 に示す様に c) 不動態挙動的な山状のピークがあるものと、d) ピークがないものの 2 つのパターンが得られる。

このピークは塗膜と金属のスキマ腐食を検出したものであり、ピークのないものは、孔食を検出したものであると言われており、この評価方法は * 大蔵、山本、尾子、川井らによって確立され、一般に認められて来ている。

しかし、その解析技術はソフトウェアとしての要素が強いため、具体的な数値の発表を控え、腐食が多いか、少ないか、腐食形態は、孔食か、スキマ腐食かを検討し天然

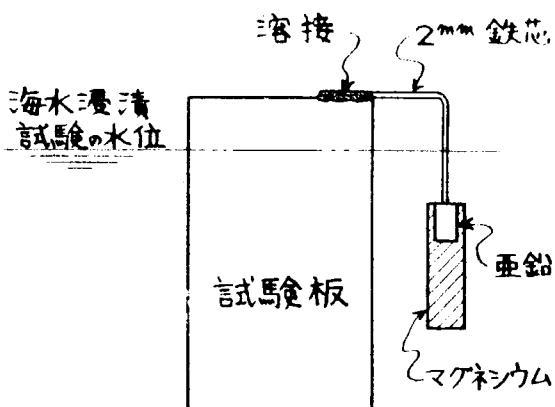


図 1.5.2 陽極材料の取付方法

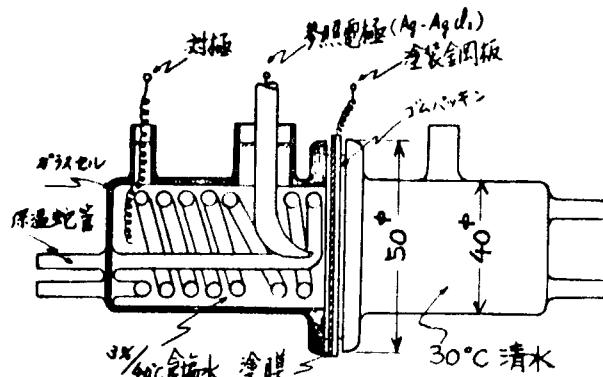


図 1.5.3 コロージョンレートメーター試験用ガラス・セル

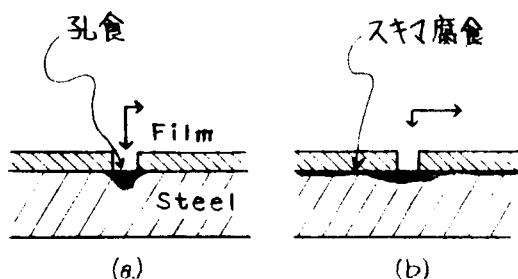


図 1.5.4 塗膜欠陥部の腐食形態モデル

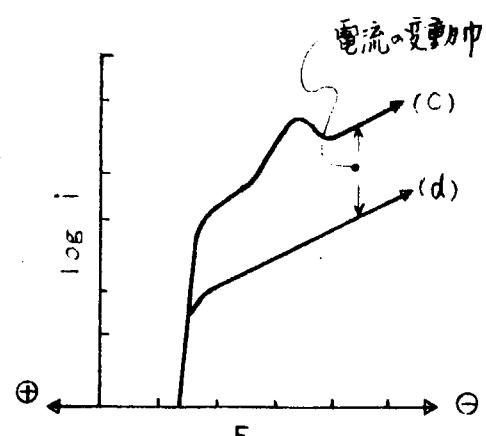


図 1.5.5 塗装鋼板のカソード分極曲線モデル

試験法と比較する方法で解析を行なった。

(14) 実験要因と塗料割付表

実験要因として考慮した諸条件と塗装系水準との組合せを表 1.5.3～5 に示す。CV 系と CR 系は、HB タイプのため、一般型のそれら系に比較し 50～60 % 厚膜に塗装したもので評価した。

表 1.5.3 干満潮帯浸漬試験の要因と塗装

試験板		防食法(流電陽極)				A/C	塗装工程					
NO.	スラッシュ の有無	防食電位	陽極種	陽極重量	陽極表面積	種別	ショット blasting(%)	A/C	%種	M	回	μ
T 1	無	-1.0V	Zn	6.5g	10cm ²	ジンタールエボキシ(NT-ST)	0Z	20	1	190		
T 2						ジルエボキシ(TE-ST)						
T 3						塩化ゴム(CR-NP)						
T 4						塩化ビニル(CV-NP)						
T 5						ジルエボキシ(TE-SL)						
T 6						ジルエボキシ(TE-NS)						
T 7	無	"	"	"	"	ジンタールエボキシ(NT-ST)	0Z	20	2	290		
T 8						ジルエボキシ(TE-ST)						
T 9						塩化ゴム(CR-NP)						
T 10						塩化ビニル(CV-NP)						
T 11						ジルエボキシ(TE-SL)						
T 12						ジルエボキシ(TE-NS)						

表 1.5.4 海水浸漬試験の要因と塗料

試験板 No.	スラッシュ の有無	防食電位	陽極種	陽極重量	陽極表面積	種別	A/C	塗装工程		
							ショットブライス(%)	A/C	回数	μ
S1						ノンケルエボキシ(NT-ST)		20	1	190
S2						ケルエボキシ(TE-ST)		"	1	180
S3	有	-1.0V	Zn	65g	10cm ²	塗化ゴム(CR-NP)	WP	"	2	120
S4						塗化ビニル(CV-NP)		"	2	140
S5						ケルエボキシ(TE-SL)		"	1	155
S6						ケルエボキシ(TE-NS)		"	1	160
S7						ノンケルエボキシ(NT-ST)		"	1	190
S8						ケルエボキシ(TE-ST)		"	1	180
S9	有	"	"	"	"	塗化ゴム(CR-NP)	I.Z.	"	2	120
S10						塗化ビニル(CV-NP)		"	2	140
S11						ケルエボキシ(TE-SL)		"	1	155
S12						ケルエボキシ(TE-NS)		"	1	160
S13						ノンケルエボキシ(NT-ST)		"	1	190
S14						ケルエボキシ(TE-ST)		"	1	180
S15	有	"	"	"	"	塗化ゴム(CR-NP)	O.Z.	"	2	120
S16						塗化ビニル(CV-NP)		"	2	140
S17						ケルエボキシ(TE-SL)		"	1	155
S18						ケルエボキシ(TE-NS)		"	1	160
E1	無					ノンケルエボキシ(NT-ST)		"	1	190
E2						ケルエボキシ(TE-ST)		"	1	180
E3	化ビニル注入 (試験用)	"	"	"	"	塗化ゴム(CR-NP)	O.Z.	"	2	120
E4						塗化ビニル(CV-NP)		"	2	140
E5						ケルエボキシ(TE-SL)		"	1	155
E6						ケルエボキシ(TE-NS)		"	1	160
S19						ノンケルエボキシ(NT-ST)		—	1	190
S20						ケルエボキシ(TE-ST)		—	1	180
S21	有	"	"	"	"	塗化ゴム(CR-NP)	無	—	2	120
S22						塗化ビニル(CV-NP)		—	2	140
S23						ケルエボキシ(TE-SL)		—	1	155
S24						ケルエボキシ(TE-NS)		—	1	160
S25						ノンケルエボキシ(NT-ST)		—	1	190
S26						ケルエボキシ(TE-ST)		—	1	180
S27	有	-1.5V	Mg	140g	70cm ²	塗化ゴム(CR-NP)	無	—	2	120
S28						塗化ビニル(CV-NP)		—	2	140
S29						ケルエボキシ(TE-SL)		—	1	155
S30						ケルエボキシ(TE-NS)		—	1	160

表1.5.5 コロージョンレートメーター試験の要因と塗料

試験板 NO.	測定条件			A/C 種別	塗装工程	
	スカラシ の有無	介極条件	温度勾配		シラフ時間(分) S種 M回 μ	A/C μ
	電位差極 偏圧分極	試験時間 測定側 裏側				
C1				1-7ルエイジン(NT-ST)	20 1 190	
C2	有	±100mV	75mV/min	7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C3				塩化ゴム(CR-NP)	" 2 120	
C4	有	10Sec		7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C5				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C6				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C7				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C8				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C9	無	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	WP " 2 120	
C10				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C11				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C12				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C13				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C14				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C15	有	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	I Z " 2 120	
C16				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C17				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C18				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C19				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C20				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C21	無	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	I Z " 2 120	
C22				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C23				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C24				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C25				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C26				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C27	有	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	O Z " 2 120	
C28				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C29				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C30				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C31				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C32				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C33	無	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	O Z " 2 120	
C34				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C35				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C36				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C37				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C38				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C39	有	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	" 2 120	
C40				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C41				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C42				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	
C43				1-7ルエイジン(NT-ST)	" 1 190	
C44				7ルエイジン(TE-ST)	" 1 180	
C45	無	"	"	塩化ゴム(CR-NP)	" 2 120	
C46				7ルエイジン(CV-NP)	" 2 140	
C47				7ルエイジン(TE-SL)	" 1 155	
C48				7ルエイジン(TE-NS)	" 1 160	

1.5.4 判定及び評価基準

(1) 耐食性

規定期間浸漬後の試験板について、ふくれ、さびを、を次の基準で外観判定し、評価した。

(a) ふくれ

サイズ及び頻度の判定は ASTM. D714-56 の基準に従い、その評価は表 1.5.6 の方法に準じた。

表 1.5.6 塗膜のふくれ評価基準(10点満点)

頻度 サ イ ズ	No.2以上	No.4	No.6	No.8
O K	10	10	10	10
F	5	6	7	8
M	4	5	6	7
M D	3	4	5	6
D	2	3	4	5
D 以上	1	2	3	4

F : Few
M : Medium
MD : Medium Dense
D : Dense

* エッヂより 10% 幅は判定の対象としない。

(b) さび

さびの判定方法は、SSPCによる Examples of Area Percentages 基準に従い、その評価は表 1.5.7 の方法に準じた。

表 1.5.7 さびの評価基準(10点満点)

さび (%)	評価点
0.1 以内	10
0.1 以上～ 1 以内	8
1 % ～ 5 %	6
5 % ～ 10 %	4
10 % ～ 25 %	2
25 以上	1

* エッヂより 10% 幅は判定の対象としない。

(2) 付着力試験

測定結果を表 1.5.8 で評価した。

表 1.5.8 付着力試験評価基準(10点満点)

破壊値 kg/cm ²	Ad 占有面積		
	70～100(%)	20～60(%)	10 %以下
45 以上	10	10	10
44 ～ 35	9	10	10
34 ～ 30	8	9	10
29 ～ 25	7	8	10
24 ～ 20	6	7	10
19 ～ 15	4	5	8
14 ～ 10	2	3	6
10 以下	1	2	4

* Ad : 素地からの剥離

1.5.5 試験結果

- (1) 表 1.5.9 に天然試験 1 カ月後の調査結果を示す。
- (2) 表 1.5.10 に天然試験 3 カ月後の調査結果を示す。
- (3) 表 1.5.11 に天然試験 6 カ月後の調査結果を示す。
- (4) 表 1.5.12 に海水浸漬前後の付着性試験結果(6 カ月) を示す。
- (5) 図 1.5.6 に各塗装系の海水浸漬(1 , 3 , 6 カ月) におけるインピーダンス試験結果(R・f 特性) を示す。
- (6) 図 1.5.7 に各塗装系の海水浸漬(1 , 3 , 6 カ月) における $\tan \delta$ 値を示す。
- (7) 図 1.5.8 にコロージョンレートメータ試験における各塗装系の電位一電流曲線(縮尺: $\frac{1}{2}$) を示す。
- (8) 表 1.5.13 にコロージョンレートメータ試験における各塗装の外観評価と電流変動巾からの腐食量評価を示す。

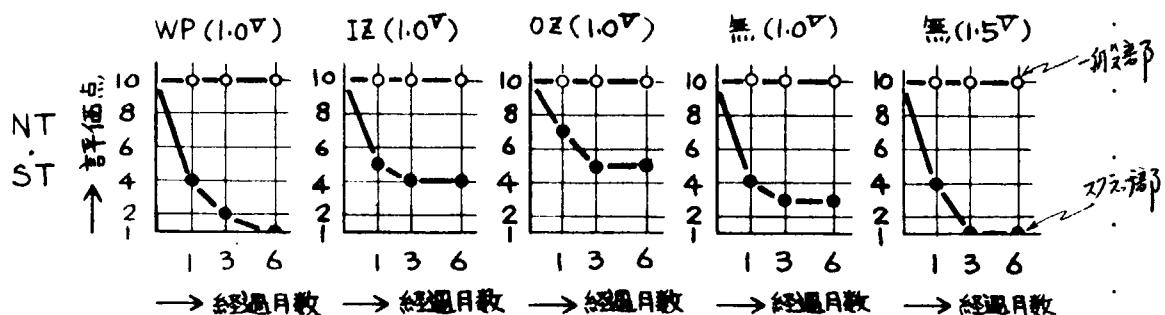
1.5.6 実験結果の解析

天然試験については、実験開始後 1.3.6 カ月を同時に解析し、コロージョンレートメータ試験におけるスクラッチ(有)の解析結果と比較した。

但し、付着力試験は、0.6 カ月の結果で解析している。

- (1) 現用溶剤型ノンタールエポキシ(NT・ST)

(a) 海水浸漬試験



6 カ月の段階迄、一般部は、陽極種、S/P 種に関わらず充分な耐食性を示している。

しかし、亜鉛陽極を併用した塗装系のスクラッチ部ではふくれが多く、特に WP S/P(無) の系は、3 カ月の段階で夫々の評価点: 2 , 3 であり、6 カ月の段階では、10 ~ 20 mm 巾の帯状ふくれに発展している。

IZ の系は、それらに比較し、やや良好な耐ふくれ性を示し、3 ~ 6 カ月共評価点: 4 を示している。

OZ の系は、NT・ST 塗装系中最も良い評価を示し、3 カ月以後 6 カ月迄評価点: 5 の発生にとどまっている。

この良好な状態は $\tan \delta$ 値が 1 , 3 , 6 カ月段階共 0.1 以内に納まっていることでも判断出来る。

マグネシウムを併用した S/P (無) 塗装系のスクラッチ部は、1 カ月の段階迄亜鉛を併用した系と同等のふくれ発生にとどまっているが 3 ~ 6 カ月の段階では、夫々多量のマグネシウム・デボジット(以下 Mg・D) で覆われた 5 , 10 mm 巾のスクラッチに沿った帯状の剥離を起している。

付着力は全塗装系共初期には約 20 kg/cm^2 を示し、完全硬化に至らない。比較的低い数値であったが、6 カ月の段階では、硬化は完全であり最も劣化の激しいマグネシウム併用の系でも 50 kg/cm^2 前後の値を示し、付着性は良好である。

(b) 干満潮帶浸漬試験

S/P が 0% で膜厚は標準とそれの 1.5 倍の 2 水準の条件で、バラストタンク内のバラスト条件以上に厳しい環境での亜鉛併用浸漬であるが、スクラッチ(無) の条件を設定した当試験では、予想外に劣化は進ん

表1.5.9 天然試験1カ月後の調査結果

種類 別定 所	WP				IZ				OZ				無					
	1.0V		1.0V		1.0V		1.0V		塗膜インピーダンス 外観 部 評 価 良 好		干溝潮帶 膜厚(外観) tand 値 04月17日 大 幅 小 幅		1.0V		1.0V			
	一般 部	評 価 良 好 部	評 価 差 部	一般 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部		
NT-ST	OK	10 M	4	OK	10 F	5	OK	10 F以下	7	OK	10 0.034 0.091	OK	10 OK	10 OK	10 No.2 3cm M	4	OK	10 ~大 M
TE-ST	OK	10 No.8 4ヶ	9	OK	10 No.2 F	5	OK	10 OK	10 OK	10 0.070 0.077	OK	10 OK	10 OK	10 OK	10 No.2 3cm M	7	OK	10 ~大 4ヶ
CR-NP	OK	10 0.5cm にて 浮膜	1	OK	10 1.5cm にて 浮膜	1	OK	10 No.8 3cm M	7	OK	10 0.048 0.124	OK	10 OK	10 OK	10 No.8 3cm MD	6	OK	10 塗膜 40% 消耗
CV-NP	OK	10 OK	10 OK	10 大 M	4	OK	10 OK	10 OK	10 OK	10 0.056 0.137	OK	10 OK	10 OK	10 OK	10 No.8 3cm MD	1	OK	10 塗膜 40% 消耗
TE-SL	OK	10 No.6 1ヶ	10 3ヶ	OK	10 3ヶ	8	OK	10 3ヶ	8	OK	10 0.041 0.083	OK	10 OK	10 OK	10 No.2 3cm M	3	OK	10 No.2 3cm MD
TE-NS	OK	10 No.8 F	8	OK	10 No.6~ M	5	OK	10 No.8~ MD	4	OK	10 0.154 0.074	OK	10 OK	10 OK	10 No.4 3cm M	5	OK	10 No.8 3cm D

表1.5.10 天然試験3カ月後の調査結果

種類 別定 所	WP				IZ				OZ				無						
	1.0V		1.0V		1.0V		1.0V		塗膜インピーダンス 外観 部 評 価 良 好		干溝潮帶 膜厚(外観) tand 値 大 幅 小 幅		1.0V		1.0V				
	一般 部	評 価 良 好 部	評 価 差 部	一般 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部	評 価 良 好 部			
NT-ST	OK	10 No.2~ 5cm D	2	OK	10 小 M	4	OK	10 No.2~ F	5	OK	10 0.038	OK	10 OK	10 OK	10 No.4~ 2.3cm MD	3	OK	10 5cm 1/2 剥離	
TE-ST	OK	10 No.8~ 6cm D	5	OK	10 No.2~ F	5	OK	10 OK	10 OK	10 0.071	OK	10 OK	10 OK	10 No.2 3cm M	4	OK	10 5cm 1/2 剥離		
CR-NP	OK	10 0.7cm にて 浮膜	1	OK	10 全面 大 M 3cm 上	1	OK	10 No.6 3cm D	4	OK	10 0.130	OK	10 OK	10 OK	10 No.8 3cm MD	5	OK	10 塗膜 80% 消耗	
CV-NP	OK	10 OK	10 OK	10 No.2~ D以上	1	No.6 3cm D以下	8	No.4 F以下	7	OK	10 0.589	OK	10 OK	10 OK	10 No.8 D以上	4	OK	10 塗膜 70% 消耗	
TE-SL	OK	10 小 M 2	9	OK	10 大 F	6	OK	10 小 F	5	OK	10 0.102	OK	10 OK	10 OK	10 No.2 剥離	10	OK	10 2.5cm 1/2 剥離	
TE-NS	OK	10 No.6 D	4	OK	10 No.2~ D	2	No.8~ F~M	7	No.8 3cm MD	4	OK	10 0.093	OK	10 OK	10 OK	10 No.6~ 剥離 10%	3	剥離 3cm 1/2 剥離	1

表1.5.11 天然試験 6カ月後の調査結果

S/P種 別 別定 所 塗料	WP		IZ		OZ		無	
	1.0V		1.0V		1.0V		1.0V	
	一般 部 評 価 美 好 部	多 孔 部 評 価 美 好 部	一般 部 評 価 美 好 部	多 孔 部 評 価 美 好 部	一般 部 評 価 美 好 部	多 孔 部 評 価 美 好 部	一般 部 評 価 美 好 部	多 孔 部 評 価 美 好 部
NT-ST	OK	10 No.2 3cm D 2cm↑	1 OK	10 No.2 3cm F	4 OK	10 No.2 3cm F 1cm↑	5 OK	10 0.080 0.1% 10 0.1%
TE-ST	OK	10 No.8~ 2.5cm D 2cm↑	5 OK	10 No.8~ 2.5cm D 2cm↑	4 OK	10 No.8~ 3cm D 4cm↑	4 OK	10 0.061 OK 10 OK
CR-NP	OK	10 No.4 3cm M 5cm↑ 5cm↑	1 OK	10 No.4 3cm M 5cm↑ 5cm↑	1 OK	10 No.6 3cm M 1cm↑ 変色	4 OK	10 0.148 0.1% 10 0.1%
CV-NP	OK	10 No.2 3cm F 1.5cm↑ 1.5cm↑	6 OK	10 No.2 3cm F MD 3cm↑	1 No.2 3cm F MD	8 No.2 3cm F FXT	6 No.8~2 3cm F F	7 1.137 0.1% 10 0.1%
TE-SL	OK	10 No.2 3cm 2.5 2.5	9 No.2 6cm F	6 OK	10 No.2 3cm 3.4	5 OK	10 0.092 OK 10 OK	10 OK 10 OK 10 No.8 3cm F MD
TE-NS	OK	10 No.6~ 4.5cm MD 2.5cm↑	4 OK	10 No.4~2 3cm M~MD 2.5cm↑	2 No.8~ 2.5cm 3cm F~M	6 No.8~ 2.5cm D 5cm↑	4 OK	10 0.112 全面 全面 1 全面 1 No.8 3cm F MD

表1.5.12 海水浸漬試験前・後の付着性試験結果(6カ月)

S/P種 別 別定 所 塗料種 別	WP			IZ			OZ			無		
	0 評 価 卓 1.0V	6 評 価 卓 1.0V	0 評 価 卓 1.0V	0 評 価 卓 1.0V	6 評 価 卓 1.0V	0 評 価 卓 1.0V	0 評 価 卓 1.0V	6 評 価 卓 1.0V	0 評 価 卓 1.0V	6 評 価 卓 1.0V	0 評 価 卓 1.5V	
	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	評 価 卓 1.0V	
NT-ST	20 (S100)	10 (S100)	50 (S100)	10 (S100)	20 (S100)	10 (S100)	64 (S100)	10 (S100)	20 (S100)	62 (S100)	20 (S100)	
TE-ST	22 (S100)	10 (S100)	43 (S100)	10 (S100)	25 (S100)	10 (S100)	53 (S100)	10 (S100)	25 (S100)	45 (S100)	22 (S100)	
CR-NP	20 (Co100)	10 (Co100)	28 (Co100)	10 (Co100)	20 (Co100)	10 (Co100)	20 (Co100)	7 (Co100)	22 (Co100)	20 (Co100)	22 (Co100)	
CV-NP	25 (Co20 Co20 S20)	10 (Co20 Co20 S20)	50 (Co20 Co20 S20)	10 (Co100)	20 (Co100)	9 (Co100)	30 (Co100)	8 (Co100)	25 (Co100)	28 (Co100)	25 (Co100)	
TE-SL	32 (Co Ad20 S20)	10 (Co Ad20 S20)	60 (Co Ad20 S20)	10 (Co Ad20 S20)	28 (Co Ad20 S20)	10 (Co Ad20 S20)	52 (Co Ad20 S20)	10 (Co Ad20 S20)	25 (Co Ad20 S20)	65 (Co Ad20 S20)	25 (Co Ad20 S20)	
TE-NS	30 (Co 60 S60)	10 (Co 60 S60)	50 (Co 5 S5)	10 (Co 5 S5)	35 (Co 5 S5)	10 (Co 5 S5)	56 (Co 5 S5)	10 (Co 5 S5)	25 (Co 5 S5)	58 (Co 5 S5)	32 (Co 60 S40)	

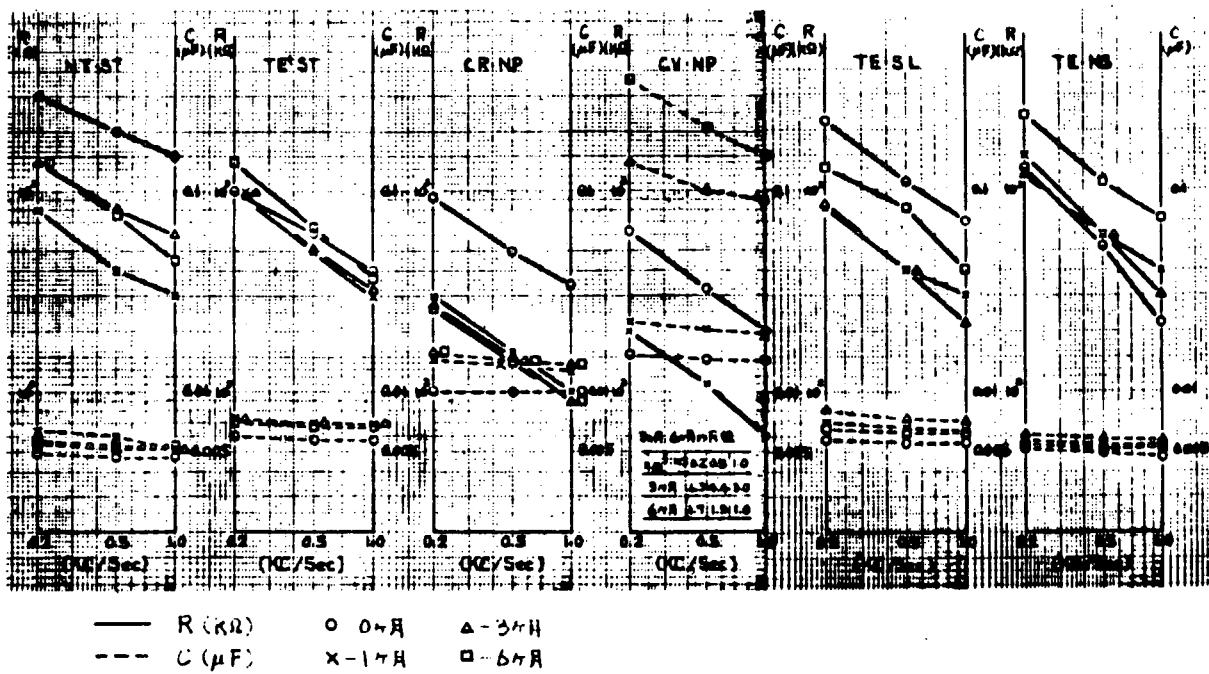


図 1.5.6 海水浸漬試験におけるインピーダンス測定結果($R \cdot f$ 特性)

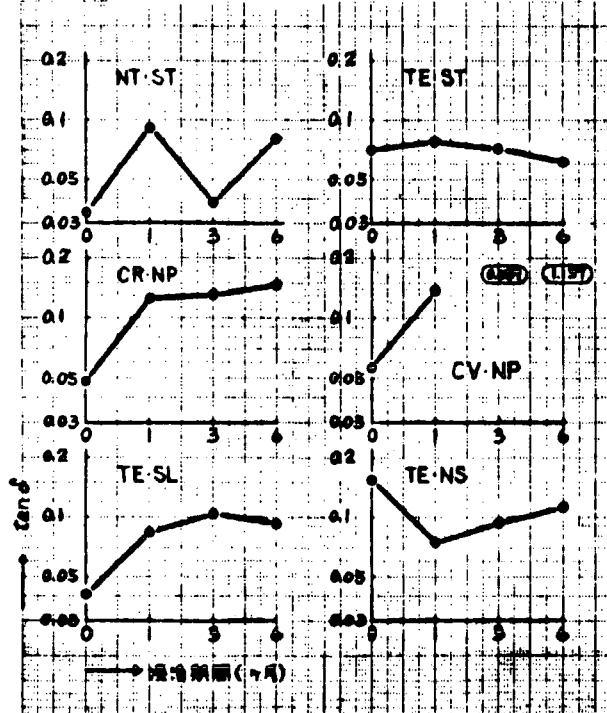


図 1.5.7 海水浸漬試験における各塗装系の $\tan \delta$ 値

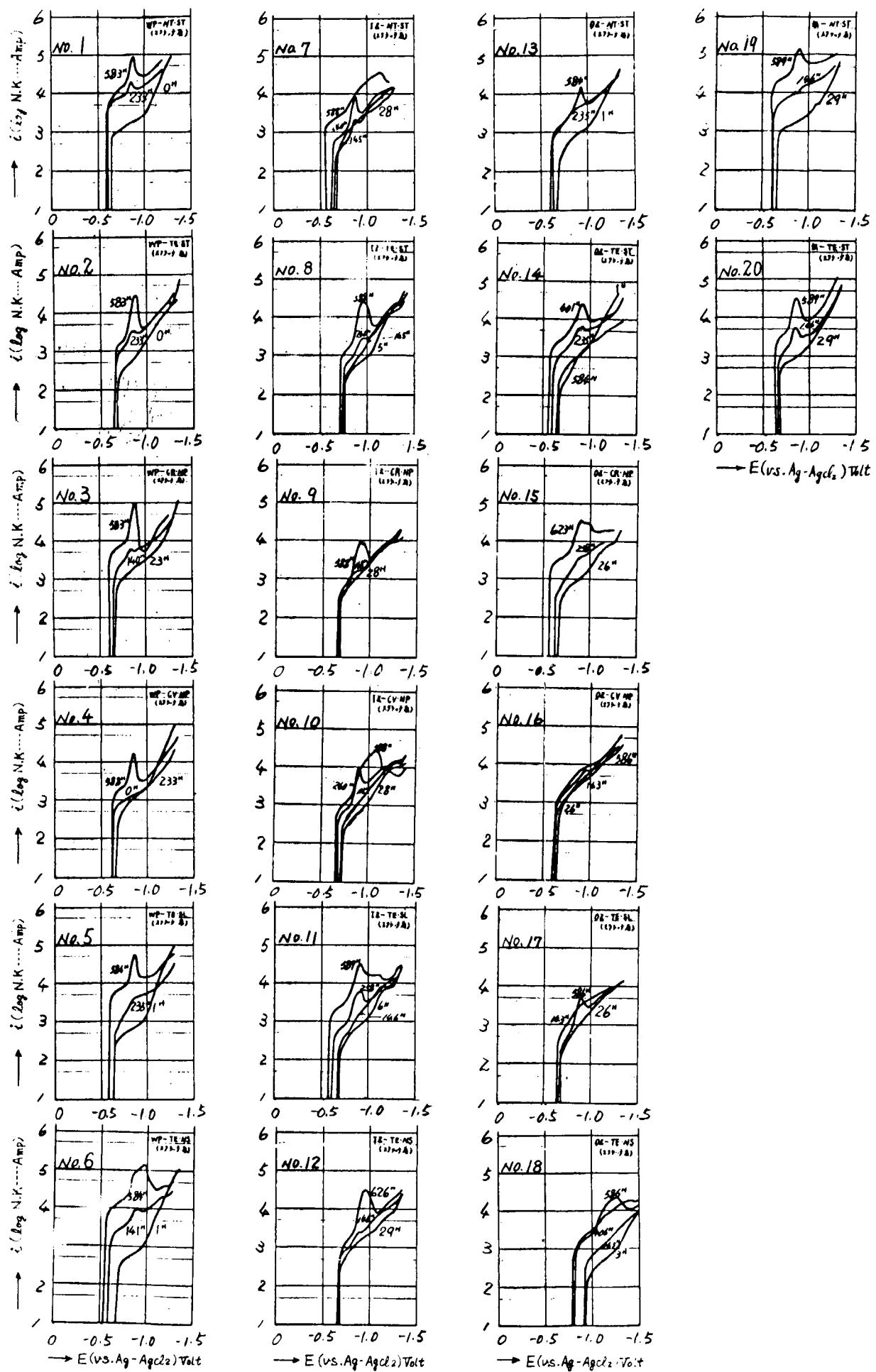


図 1.5.8 コロージョンレートメタ試験における各塗装系の電位・電流曲線(縮尺: $\frac{1}{2}$)

表 1.5.1.3 コロージョンレーティメータ試験における各塗装系の外観評価と電流変動巾による腐食量評価

条件 S/P	外観 評価 値	W P		T Z		O Z		無	
		電流の変動巾 (自然電位) /面	電流の変動巾 (自然電位) /面	外観 評価 値	電流の変動巾 (自然電位) /面	外観 評価 値	電流の変動巾 (自然電位) /面	外観 評価 値	電流の変動巾 (自然電位) /面
NT・ST	OK 10 (640 → 600 ^{mV})	42 mm 3	大 77L 1/4	7 (660 → 530 ^{mV})	33 mm 5	10.8 77L 34	24 mm (670 → 600 ^{mV})	6 M	50 mm (660 → 590 ^{mV})
TE・ST	10.6 77L 5 ^{1/4}	21 mm (620 → 640 ^{mV})	10.8 77L 7	4 (750 → 700 ^{mV})	23 mm 6	OK (650 → 670 ^{mV})	28 mm 5	28 mm OK	28 mm (690 → 630 ^{mV})
CR・NP	OK 10 (660 → 670 ^{mV})	27 mm 6	OK 10	10 (670 → 680 ^{mV})	6 mm 10	OK 10	34 mm (670 → 570 ^{mV})	4	
CV・NP	OK 10 (620 mV)	18 mm 7	OK 10	20 mm (720 → 680 ^{mV})	7 OK	10 (640 → 630 ^{mV})	13 mm 8		
TE・SL	OK 10 (630 → 580 ^{mV})	44 mm 3	10.4 77L 1/4	9 (680 → 570 ^{mV})	28 mm 5	10.8 77L M	16 mm (660 ^{mV})	8	
TE・NS	10.2 77L 5	55 mm 1	10.4~277L (650 → 570 ^{mV})	5 (680 → 650 ^{mV})	14 mm 8	10.8~477L D以上	42 mm (920 → 800 ^{mV})	3	

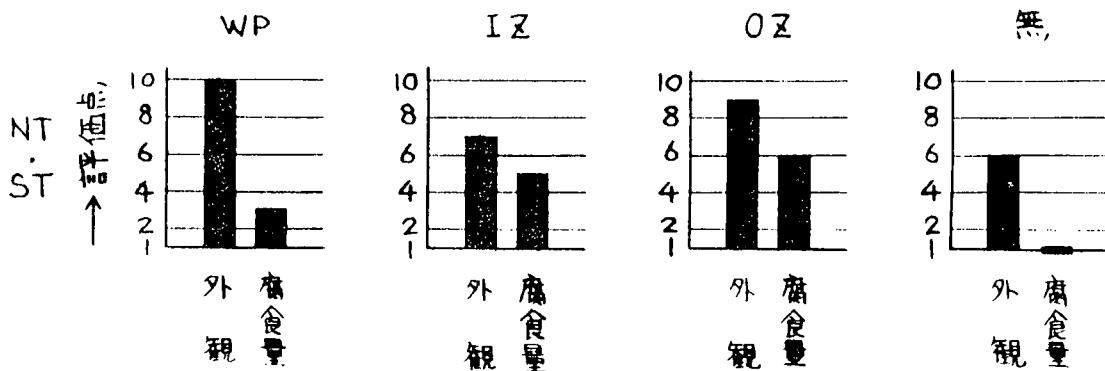
注：腐食種と腐食程度の具（mm：グラフの値）
 mV：測定前の値、nV：測定前の最小、最大自然電位

でいない。

この原因は、亜鉛併用の塗膜劣化が流電中に発生する電解ガス又はエレクトロコーティングのアルカリ等によって促進されるとすれば、乾湿が繰り返されるこの条件下では、それらの影響が海水中への常時浸漬に比べ少ないので当然であると考えられる。

しかし、エレクトロコーティングが少ないために、干満潮時の乾燥条件下では、腐食が進み易く6ヶ月の段階では、ピンホール等の欠陥から膜厚差に拘わらずわずかなさびを発生している。

(c) コロージョンレートメータ試験



WPの系は約100時間後迄ピークはなく、電流の変動巾も32mmと大きいため、スクラッチ部分の孔食が可成り激しいことを示している。

しかし、100時間前後より発生する。ピークは、583時間後の測定完了時迄続いていることが判断出来る。

IZ系は28時間経過時に比較し、87時間経過時の電流値が低くなり、IZの活性度の高さを示す挙動があらわれている。

しかし、116時間後にピークが発生し、588時間後の完了時迄続いている。そのTotal変動巾も33mmと稍大きいため早期からIZ層で稍多いスキマ腐食を起していることが判断出来る。

OZ系は235時間経過後迄ピークはなく、その変動巾も22mmであるため孔食は可成り多い。

しかし、400時間経過時よりピークが発生し、584時間後の完了時迄続くためスキマ腐食に変化したことを判断出来るがそのTotal変動巾は24mmと少ないため僅かな腐食量であると考えられる。

S/P(無)の系は29時間経過後からピークを発生し初期からスキマ腐食を示している。

そのピークは、589時間後の完了時迄続くTotal変動巾も50mmに達するため、鉄素地と塗膜間に起るスキマ腐食の激しいことが判断出来る。

(d) NT・STにおける天然試験とコロージョンレートメータ試験の相関性

相関性は、海水浸漬6ヶ月の外観評価とコロージョンレートメータのTotal変動巾からの腐食量評価および外観評価を比較する。

但し、OZの外観評価の項にtan δと干満潮帶の欠陥を併記する。

S/P	WP	IZ	OZ	無	
				1.0V	1.5V
海水浸漬(6カ月) 一般部 ／スクラッチ部	10 1	10 4	10 5 干満潮帶: さび 0.1% $\tan \delta : 0.080$	10 3	10 1
コロージョンレートメータ試験 外観評価／腐食量評価	10 7	7 5	9 6	6 2	—

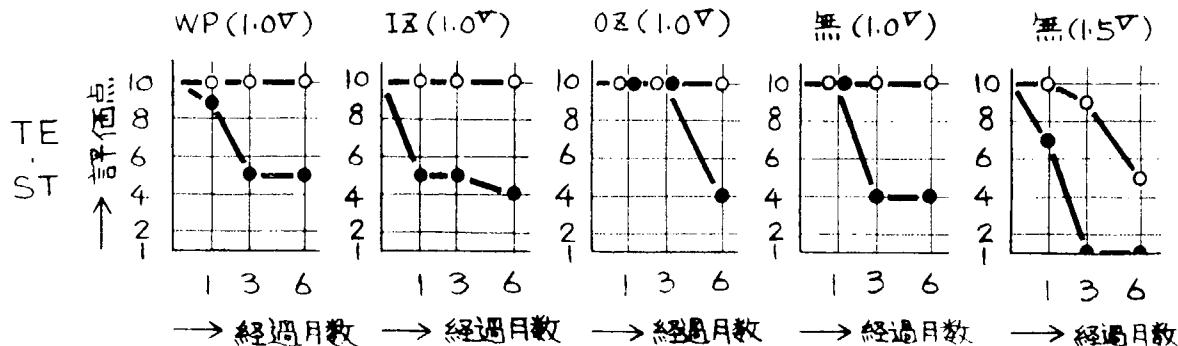
注) Total 裂動巾の評価: 最大巾 55mm を 1 とした変換値

NT・ST 塗装系のコロージョンレートメータによる、腐食量評価は、海水浸漬のスクラッチ部の評価と良く合致する。

しかし、その外観評価は、海水浸漬 6 カ月の一般部に比較し劣化が進んでいるため、S54 年度継続実験で 12, 18 カ月との相関性を求める。

(2) 現用溶剤型タルルエポキシ(TE・ST): 汎用品

(a) 海水浸漬試験



6 カ月の段階では、亜鉛錆用塗装系の一般部は充分な耐食性を示している。

しかし、マグネシウム併用塗装系は、3 カ月で発生したふくれ(大)を起点とした剥離が 25 %を占め評価点: 5 に低下している。

亜鉛錆用塗装系のスクラッチ部では、IZ の系が 1 カ月の段階で評価点: 5 を示し、早期の付着性劣化を起している。

しかし、それ以後 3, 6 カ月は著しい進捗はなく 10mm 巾のふくれにとどまり、1 カ月の段階で良好な耐食性を示した WP, S/P(無) の系が 3, 6 カ月で夫々 20mm 巾のふくれで評価点: 5, 4 に低下したのと同等な評価点に納まっている。

OZ の系は NT・ST と同様に良い評価を示し 3 カ月の段階迄評価点: 10 であったが、6 カ月の段階では、40mm 巾のふくれ発生があり、評価点: 4 に低下している。

$\tan \delta$ 値は 6 カ月の段階においても 0.061 で良好な耐水性を持つ膜であることを示している。

TE・ST は、初期の段階では、S/P(有) が良好な耐食性を示すが、経過月数が増すと S/P 層のスキマ腐食が顕著であり、帯状ふくれの巾は S/P(無) に比較し 2 ~ 4 倍に達している。

マグネシウムを併用した S/P(無) 塗装系のスクラッチ部は 1 カ月の段階でふくれを大を 4 ケ発生したが、それを起点とする剥離の成長が続き、3, 6 カ月の段階では、夫々多量の Mg・D に覆われた 50, 80mm 巾の塗膜剥離により、評価点: 1 に低下している。

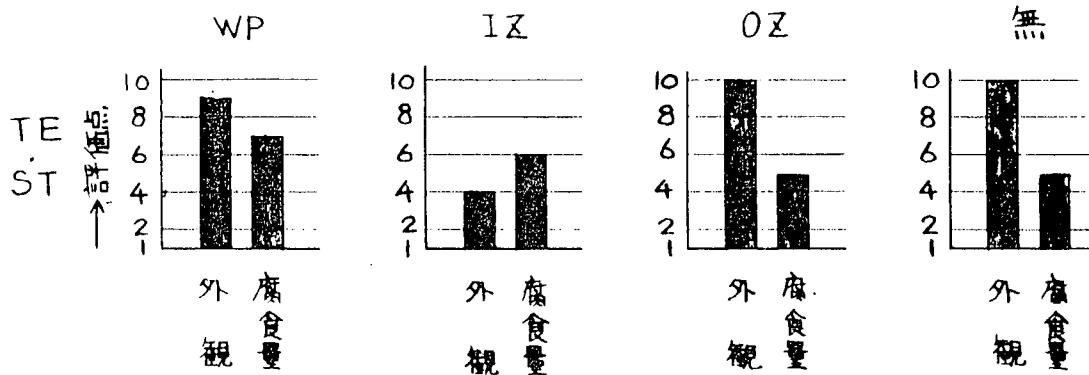
付着力は、全塗装系共 NT・ST と同様に良好であり、40 ~ 50 kg/cm² を示している。

(b) 干満潮帶浸漬試験

6カ月の段階迄ふくれ及びさびの発生はなく、塗膜にピンホール等の欠陥のない事が判断出来る。

干満潮帶は腐食環境として、非常に厳しいものであるが、6カ月程度の浸漬では、紫外線及び温度変化等の影響は少ないため劣化が進んでいないものと思われる。

(c) コロージョンレートメーター試験



WPの系は140時間迄ピークはなく、電流の変動巾は5mmと小さいため、スクラッチ部の孔食は少ないものと思われる。

しかし、230時間後に発生するピークは583時間後の測定完了時迄続く、WP層のスキマ腐食に変化したことが判断出来るが、その腐食電流のTotal変動巾は21mmと少ないため、比較的ゆるやかな腐食であると考えられる。

IZの系は、240時間前後でピークが発生し588時間後の完了時迄続くが、その変動幅は23mmと少ないため、比較的ゆるやかなスキマ腐食の起つていることが判断出来る。

OZの系は、235時間後にピークが発生し、400時間程度迄続くが、483時間以後完了時の584時間迄スタート時点の腐食電流値を下回る様な数値に復している。

この様に、ピークが現われたり、消えたりする現象は、孔食—スキマ腐食を繰り返していると言われており、この塗装系の良好な付着性を判断出来る。

S/P(無)の系は、初期よりピークが発生し589時間後の完了時迄比例的に続くことは塗膜—鉄素地間のスキマ腐食が連続的に進んでいることを示すものである。

しかし、その変動巾は28mmと小さなため、この塗料の良好な付着性が判断出来る。

(d) TE・STにおける天然試験とコロージョンレートメータ試験の相関性

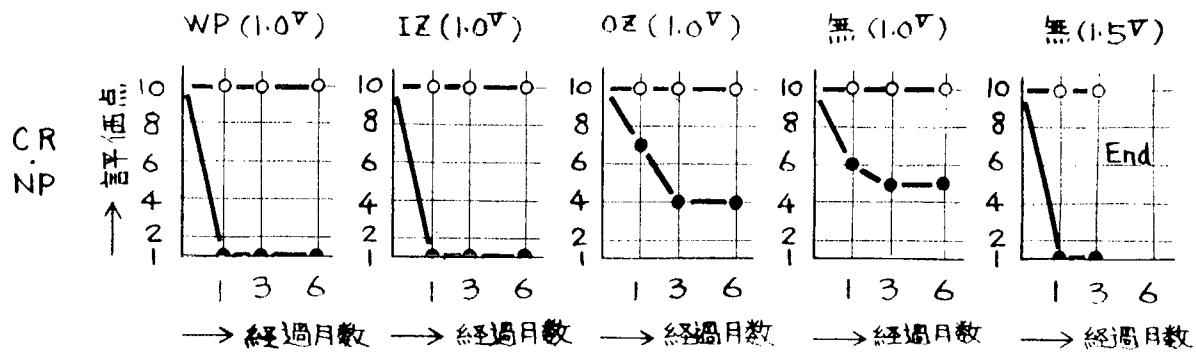
S/P	WP	IZ	OZ	無	
				1.0V	1.5V
海水浸漬(6ヶ月) 一般部／スクラッチ部	10 5	10 4	10 4 干満潮帶: OK $\tan \delta$: 0.061	10 4	5 1
コロージョンレートメータ試験 外観評価 腐食量評価	9 7	4 6	10 5	10 5	—

TE・ST 塗装系のコロージョンレートメータによる腐食量の評価は、NT・ST塗装系と同様に海水浸漬のスクラッチ部の評価と良く合致する。

しかし、IZの系におけるコロージョンレートメータ用試験板の一般部に発生したNo.8ふくれによる評価点：4は異常な程欠陥が大きく、IZとTE-STのマッチングの悪さを示している。

(3) 溶剤変更型塗化ゴム(CR-NP)

(a) 海水浸漬試験



6カ月の段階では、亜鉛併用塗装系の一般部は充分な耐食性を示している。

しかし、マグネシウム併用塗装系一般部は3カ月の段階では良好であるにも拘わらず6カ月の段階では、スクラッチよりのハクリの拡大により、健全な塗膜を失い評価が不可能な状態になっている。

亜鉛併用塗装系のスクラッチ部では、WP, IZの系が1カ月で、夫々5mm, 15mmの剥離を生じたため評価点：1を示し早期の付着性劣化を起している。

3, 6カ月の段階では、それら剥離性が成長し40～50mm巾の変色を伴った付着性不良を起している。

OZの系は、NT-ST, TE-STと同様に良い評価を示し、1カ月の段階で僅かなふくれを発生した後は、3カ月で評価点：4を示し、6カ月迄進歩はない。

この塗膜状態は $\tan \delta$ 値が0.14付近でとどまりCR系の通常の値を示すため塗膜劣化の進んでいないことが判断出来る。

S/P(無)の系は、NT-ST, TE-STと比較し良好な耐食性を示し、1カ月の段階で発生した僅かなふくれが、3カ月で評価点：5に成長するが、6カ月の段階迄進歩はない。

しかし、6カ月の段階では、塗膜の構成に影響があると思われる50mm巾の茶色の帯を発生しS/P(無)では、CR-NPが将来付着性不良を起すことを判断出来る。

マグネシウムを併用したS/P(無)塗装系のスクラッチ部は、1カ月の段階で激しい剥離を起し、評価点：1を示した。3カ月の段階では比例的に発展し、一般部の80%に近い塗膜が剥離している。

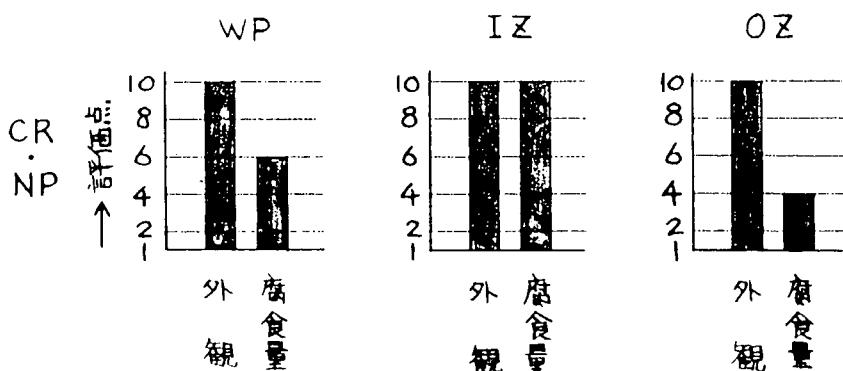
この結果から判断して、亜鉛併用、S/P(無)の系が、将来大きな欠陥を発生することが予測出来る。

付着力は、全塗装系共NT-ST, TE-STと同様に良好であり、CRとしては普通の20～28kg/cm²を示している。

(b) 干満潮帯浸漬試験

3カ月の段階迄、ふくれ、さび等の欠陥はないが、6カ月の段階では、ピンホール等の欠陥から0.1%の点さびを発生している。

(c) コロージョンレートメータ試験



WP の系は 110 時間前後迄ピークはなく、電流の変動巾は 10 mm と小さなため、初期の孔食は少なく、スキマ腐食に変化することが予測出来る。

ピークは 140 時間後に発生し、583 時間後の測定完了時迄続き、その電流の Total 変動巾は 27 mm と普通の値を示しているためスキマ腐食はあまり激しくないことが判断出来る。

IZ の系は、145 時間後迄ピークはなく、腐食電流の変動巾も 3 mm と少ないため、孔食は僅かである。又、245 時間後には、高いピークが発生しているためスキマ腐食に変化していることが判断出来る。

しかし、その変動巾は極めて少ない 6 mm を示しているため、IZ と CR・NP のマッチングは良好であるものと思われる。

OZ の系は 238 時間後迄ピークはないが、変動巾は 12 mm と少ないと孔食は少なく OZ の防食効果の大きいことが判断出来る。

しかし、406 時間後にはピークが発生し、その Total 変動巾も 34 mm と可成り大きいため、IZ の系と比較し、可成り激しいスキマ腐食の起っていることが判断出来る。

S/P(無) の系については、データ解析が遅れているため、S54 年度に報告する。

(以下 CV・NP, TE・SL, TE・NS も同様である)

(d) CR・NP における天然試験とコロージョンレートメータ試験の相関性

S/P	WP	IZ	OZ	無	
				1.0 V	1.5 V
海水浸漬(6ヶ月) 一般部 スクラッチ部	10 / 1	10 / 1	10 / 4 干満潮帶: 0.1 mm $\tan \delta = 0.148$	10 / 5	10 / 1
コロージョンレートメータ試験 外観評価 腐食量評価	10 / 6	10 / 7	10 / 8	—	—

CR・NP 塗装系のコロージョンレートメータによる腐食量評価は、海水浸漬のスクラッチ部の評価と合致はしないが、傾向はあらわれている様である。

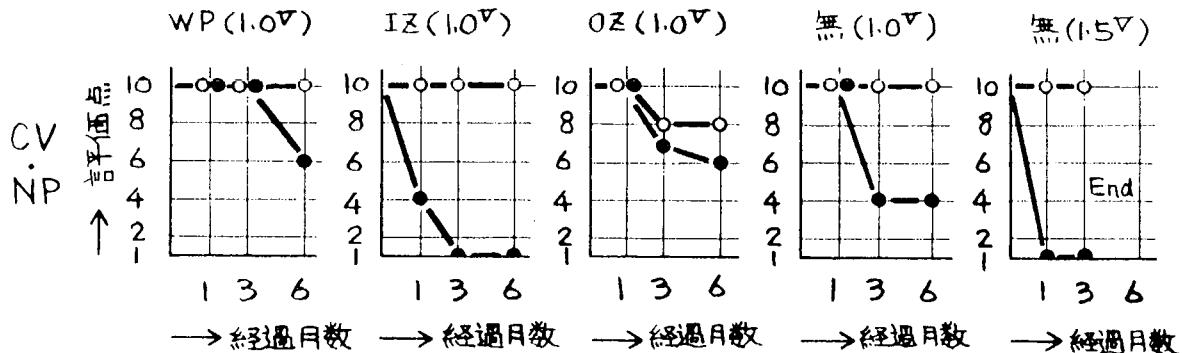
CR・NP のコロージョンレートメータによる劣化促進が大きくなる原因は種々あると思われるが、その一つとして温度勾配法によるふくれ発生が起り難い事が考えられる。

温度勾配法では、熱透析を受けた塗膜は可能な範囲で透水性であるものが、耐ふくれ性を示すと言われて

おり、CR系の密度が勾配法に適したものと思われる。

(4) 溶剤変更型塩化ビニール(CV・NP)

(a) 海水浸漬試験



1カ月の段階迄、一般部は、陽極種、S/P種に拘わらず充分な耐食性を示しているが、3カ月の段階では、WP、IZ、S/P(無)の系は良好であるにも拘わらず、OZの系に僅かなフクレが発生し、6カ月の段階迄あまり進歩はない。この塗膜は劣化を生じていないが、ピンホール等の欠陥からのふくれであり、 $\tan \delta$ 値も 1.137 に低下している。

又、マグネシウム併用塗装系の一般部は、3カ月の段階迄良好であるにも拘わらず、6カ月の段階では、CR・NPと同様に、スクラッチよりの剥離の拡大により、健全な塗膜を失い、評価が不可能な状態になっている。

亜鉛併用塗装系のスクラッチ部ではIZの系が1カ月でふくれ大を可成り発生したため、評価点：4を示し、早期の付着性劣化を起している。

3カ月の段階では、IZの系のふくれが更に進歩し、スクラッチ全面に拡大したため、評価点：1に低下した。

S/P(無)の系は可成りのふくれを発生し評価点：4を示し、OZの系は僅かなふくれを発生し、評価点：7に低下している。

6カ月の段階では、最も評価の良好であったWPの系にふくれが発生し、それに加えて15mm巾の濃度を増したネズミ色の帯を発生し、評価点：6を示す付着劣化が起っている。

それに反し、OZ、S/P(無)の系はふくれの進歩が顕著でなく、S/Pのマッチングについては長期的な判断が必要であると思われる。

マグネシウムを併用したS/P(無)塗装系のスクラッチ部は、1カ月で多量のMg・Dを伴った激しい剥離を起したため、評価点：1を示した。

3カ月の段階では、比例的に発展し、一般部の70%に近い塗膜を剥離している。

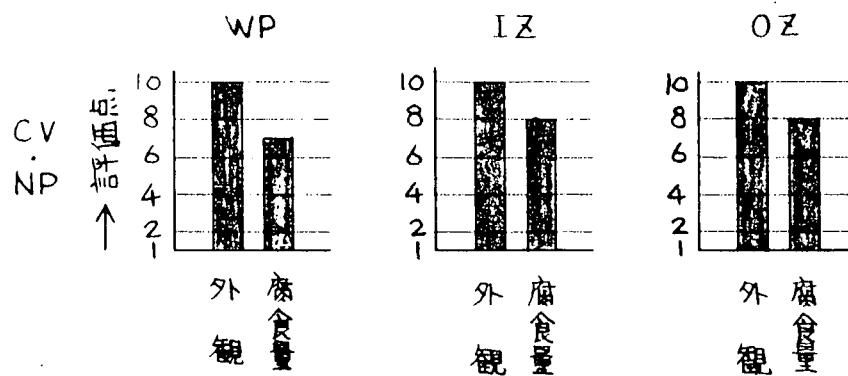
この結果から判断してCR・NPと同様に亜鉛併用S/P(無)の系が将来大きな欠陥を発生することが予測出来る。

付着力は、全塗装系共CR・NPと同様に良好であり、CVとしては普通の25~35kg/cm²を示している。

(b) 干満潮帶浸漬試験

CR・NPと同様に、6カ月の段階で0.1%の点さびを発生している。

(c) コロージョンレートメータ試験



WP の系は、スタート時期(0 時間)に比べ 51 時間後の電流値が低く、111, 233 時間後に元に復する NT・ST の IZ の系と同様な傾向を示し、腐食量の少ないことが判断出来る。

ピークは、380 時間後に発生し、583 時間後の測定完了時迄続いたため、スキマ腐食に変化したことが判断出来るが、その電流の Total 変動巾は、18mm と少ないと、僅かな腐食量であると考えられる。

IZ の系は、116 時間後迄ピークはなく、その変動巾も 15mm と小さいため、初期に僅かな孔食の起つていることが判断出来る。

しかし、240 一間後に発生し、588 時間後の完了時迄続いたため、スキマ腐食に変化したことが判断出来るが、Total 変動巾は 20mm と少ないと僅かな腐食であると考えられる。

OZ の系は、ほとんどピークが認められず、その Total 変動巾も 13mm と少ないと、孔食、スキマ腐食とも僅かであり、耐食性良好であることが判断出来る。

(d) CV・NP における天然試験とコロージョンレートメータ試験の相関性

S/P	WP	IZ	OZ	無	
				1.0V	1.5V
海水浸漬(6ヶ月) 一般部 スクラッチ部	10/6	10/1	8/6 干満潮帶: さび 0.1%/ $\tan \delta = 1.137$	10/4	3ヶ月 10/1
コロージョンレートメータ試験 外観評価 腐食量評価	10/7	10/7	10/8	—	—

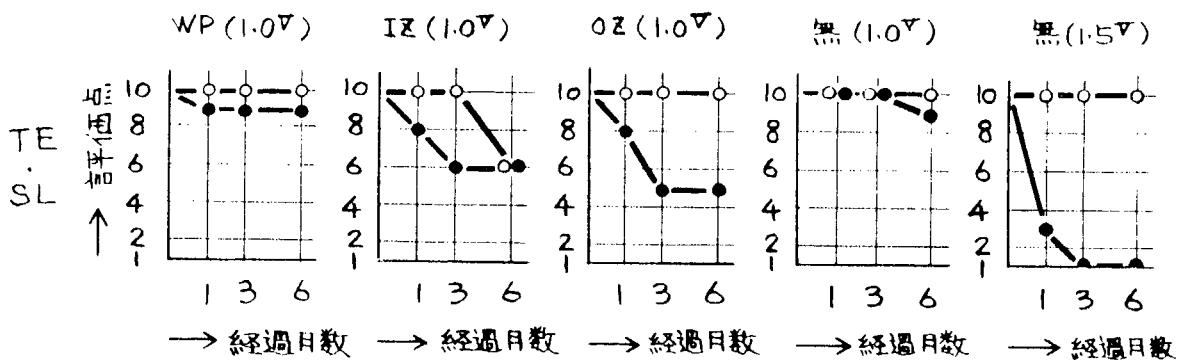
CV・NP 塗装系のコロージョンレートメータによる IZ の系の腐食量評価は、海水浸漬の評価と合致しないが、WP・OZ の系はほぼ一致する。

このバラツキの原因は、ピンホール等の欠陥が発生し易い塗料であり、又、温度勾配法に適した塗料であるため、コロージョンレートメータ試験に適することが考えられる。

いずれにしても、WP との組合せは、マッチングが良好であり、この傾向は、天然試験とよく合致している。

(5) 低溶剤型タールエポキシ(TE・SL)

(a) 海水浸漬試験



3カ月の段階迄、一般部は、陽極種、S/P種に拘わらず充分な耐食性を示している。

しかし、6カ月の段階では、IZの系はピンホールからの僅かなふくれにより、評価点：6に低下している。WP、OZ、無(1.0V, 1.5V)の系は充分な耐食性を示している。

亜鉛陽極を併用した塗装系のスクラッチ部では、WP、S/P(無)の系が、6カ月の段階迄充分な耐食性を示しているが、IZ、OZの系は、1カ月の段階で僅かなふくれを発生し、3カ月の段階では、ふくれの進歩で夫々、評価点：6, 5に低下している。

しかし、6カ月の段階では、進歩はなく評価点の低下はない。

OZの系の $\tan \delta$ 値は、6カ月の段階で0.092を示し、塗膜劣化の傾向は無い。

マグネシウムを併用したS/P(無)塗装系のスクラッチ部は、1カ月の段階で可成りのふくれを発生し、評価点：3に低下し、そのふくれを起点とする剝離の成長が続き、3, 6カ月の段階では、夫々多量のMg・Dで覆われた25, 50mm巾の剝離により、評価点：1に低下している。

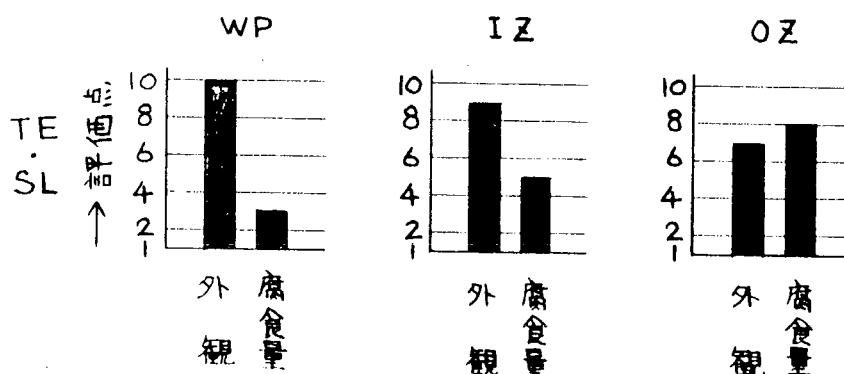
付着力は、初期には $25 \sim 32 \text{ Kg/cm}^2$ を示し、完全硬化に至っていない塗膜であったが、6カ月の段階では硬化は完全であるため、最も激しい、アルカリアタックを受けたマグネシウム併用の系でも、 45 Kg/cm^2 を示し、最高 70 Kg/cm^2 を示す系も見られる程付着性は良好である。

(b) 干満潮浸漬試験

6カ月の段階迄ふくれ及びさびの発生はなく、TE・STと同様に塗膜にピンホール等の欠陥がない事を判断出来る。

今後、12, 18カ月の段階でTE・STとの耐食性を比較する必要がある。

(c) コロージョンレートメータ試験



WPの系は235時間後迄ピークはなく、電流の変動巾も20mmと少ないため、スクラッチ部分の孔食は比較的ゆるやかに起っていることが判断出来る。

しかし、401時間後にはピークの発生があり、584時間後の測定完了時迄続いたため、スキマ腐食に変化したことが判断出来る。

その Total 変動巾は 44 mm を示すため、可成り激しい腐食量であると考えられた、その評価点は、外観が 10 であるにも拘わらず 3 に低下している。

I Z の系は 29 時間経過時に比較し、88, 146 時間経過時の電流値が低くなり、丁度 NT・ST の I Z の系と同様な、I Z の活性度の高さを示す挙動があらわれている。

しかし、258 時間後にピークが発生し、589 時間後の完了時迄続くため、スキマ腐食は起っているものと考えられる。

その Total 変動巾は 28 mm で普通の値を示すため腐食量の評価点は、外観が 9 であるにも拘わらず 5 に低下している。

O Z の系は 406 時間後迄ピークはなく、その変動巾も 16 mm と少ないため、孔食も僅かであると考えられる。

ピークは、完了時の 586 時間後に発生し、その電流値も、85, 114, 406 時間経過時より低いため、スキマ腐食はほとんどなく、付着性良好な塗料であることが判断出来る。

(d) TE・SL における天然試験とコロージョンレートメータ試験の相関性

S P	WP	IZ	OZ	無	
				1.0 V	1.5 V
海水浸漬(6ヶ月) 一般部 スクラッチ部	10/ 1	10/ 4	10/5 干満潮帶: OK $\tan \delta$: 0.092	10/ 3	10/ 1
コロージョンレートメータ試験 外観評価 腐食量評価	10/ 3	9/ 5	7/ 8	—	—

TE・SL 塗装系のコロージョンレートメータによる腐食量評価は、海水浸漬のスクラッチ部の評価と良く合致する。

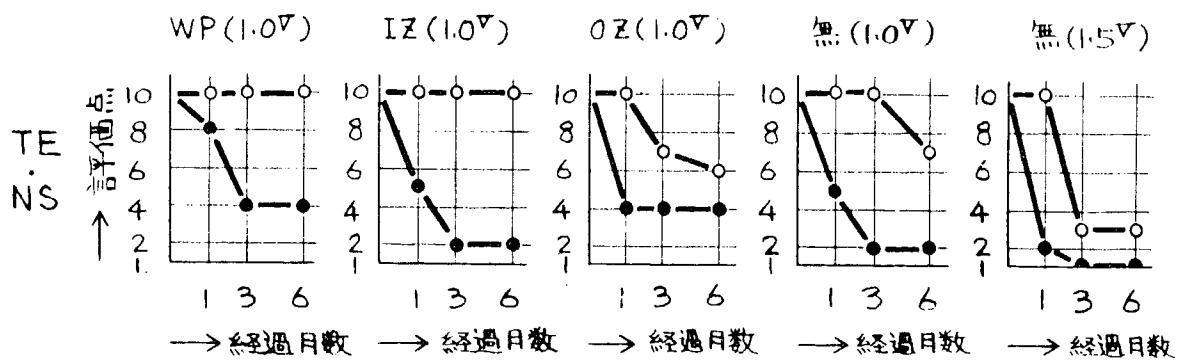
但し、天然試験は、浸漬時間が室内試験に比べ長く、その上、溶存酸素等も多いため、良否の差は大きく表われる傾向がある。

従って、コロージョンレートメータによる評価値の差は、拡大して解釈することが必要ではないかと考えられる。

いずれにしても、この塗料の付着性は良好であり、O Z の系に見られる様に、実測した最高付着力 (70Kg/cm²) を裏付ける。スキマ腐食の少なさを、コロージョンレートメータは証明しているものと思われる。

(6) 無溶剤型タールエポキシ(TE・NS)

(a) 海水浸漬試験



1カ月の段階迄、一般部は、陽極種、S/P種に拘わらず良好な耐食性を示している。

3カ月の段階では、OZの系はかなりのふくれを発生したため、評価点：7に低下し、マグネシウム併用のS/P(無)の系はピンホール等の欠陥により発生したふくれが拡大した10%程度の剥離で、評価点：3に低下している。

6カ月の段階ではWP、IZの系は良好な耐食性を示しているが、OZの系及びマグネシウム併用のS/P(無)の系に加えて、亜鉛併用のS/P(無)の系はピンホール等の欠陥から発生したふくれにより評価点：7に低下している。

亜鉛陽極を併用した、塗装系のスクラッチ部では1カ月の段階で完全な耐食性を示すものではなく、WPの系が稍良好な耐食性を示している。

IZ、OZ、S/P(無)の系は、スクラッチ周辺に発生したふくれにより、夫々、評価点：5、4、5に低下している。

3カ月の段階では、良好な耐食性を示すものではなく、耐食性良好であったWPの系でもふくれの成長が早く、OZの系に追いつめたため、同じ評価点：4に低下し、IZ、S/P(無)の系は更にふくれを進歩し、帯状ふくれを発生したため、評価点：2に低下している。

6カ月の段階では、全塗装系共進歩はなく3カ月の段階と同様な欠陥であるため、WP、IZ、OZ、S/P(無)の系は、夫々、評価点：4、2、4、2を示している。

マグネシウム陽極を併用した塗装系のスクラッチ部では、1カ月の段階でふくれ大が発生し、評価点：2に低下している。

3カ月の段階では、ふくれより成長した多量のMg・Dで覆われた30mm巾の剥離を発生し、評価点：1に低下している。

6カ月の段階で更に剥離が進歩し、その剥離の巾は90mm巾にも達している。

これらマグネシウム陽極併用の系における剥離の傾向から、今後12、18カ月段階では亜鉛陽極併用の塗装系にも、剥離が発生していくことを予測できる。

TE・NSの硬化過程には特異な傾向があるがその傾向は図1.5.7より抜萃した、図1.5.9に示すTE・NSの $\tan \delta$ 値の変化によって判断することが出来る。

一般の塗料は量の多少を問わず、溶剤を配合し粘度調整等物性の改善を行なっているが、TE・NSは、1筒エアレ

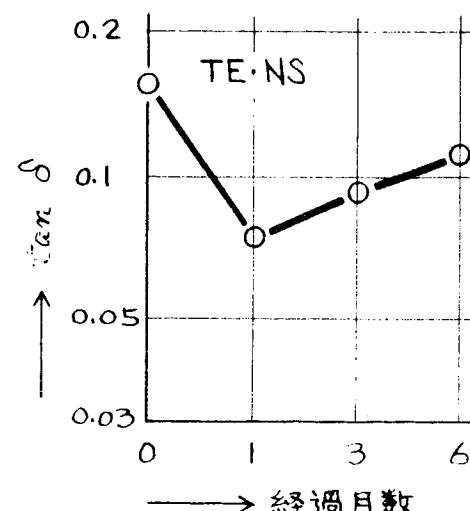


図1.5.9 海水浸漬における $\tan \delta$ 値の変化

すべて適応する様に多量の稀釀剤を添加し物性の改善をしているが、その稀釀剤は、スプレイ時には役立っているものの、溶剤の様に蒸発はしないため樹脂分と硬化剤の間に介在し、硬化を妨げている。

その硬化の遅れが、0カ月の $\tan \delta$: 0.154 であり、浸漬中に硬化が進む状態が、1カ月後の $\tan \delta$: 0.074 である。

それ以後は次第に劣化が進み、3カ月後に $\tan \delta$: 0.093 を示し、6カ月後は、 $\tan \delta$: 0.111 を示す様になっている。

付着力は、初期には $2.5 \sim 3.5 \text{ kg/cm}^2$ を示し、完全硬化に至っていない事を裏付けているが、6カ月の段階では、硬化は完全であるため最も激しいアルカリアタックを受けたマグネシウムの併用の系でも、 5.0 kg/cm^2 を示し、最高 6.4 kg/cm^2 を示す系も見られる程、付着力は良好である。

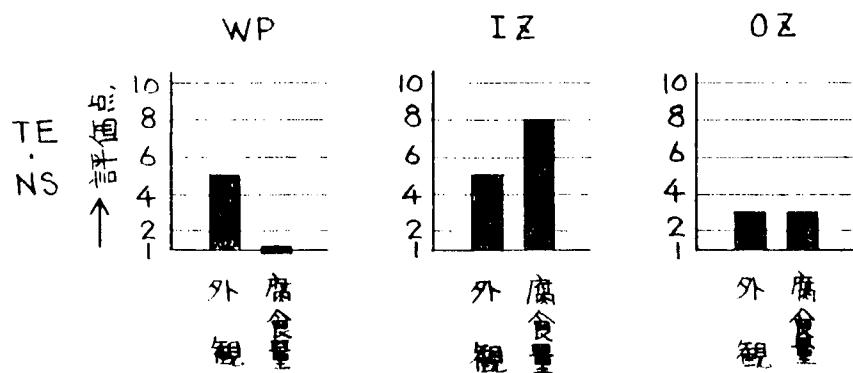
(b) 干満潮帶浸漬試験

6カ月の段階迄、ふくれ及びさびの発生はないが、全面に亀甲状のクラッチが発生している。

この原因は、内部硬化の進捗が遅れ、表層のみ紫外線、温度等の影響を受け、収縮したために起ったものと思われる。

この現象は $\tan \delta$ の変化の項で説明した TE・NS の硬化過程の特異性と良く合致している。

(c) コロージョンレートメータ試験



WP の系は 112 時間後迄ピーカーはなく、電流の変動巾も 18mm とやや少ないため、孔食は比較的ゆるやかに起っているものと思われる。

しかし、141 時間後にはピーカーの発生があり、584 時間後の測定完了時迄続くため、スキマ腐食に変化したことが判断出来る。

その Total 変動巾は 55mm と全塗装系中最大の値を示すため、激しい腐食量であると考えられ、その評価点は、外観が 5 であるにも拘わらず 1 に低下している。

IZ の系は 117 時間後迄ピーカーの発生はないが、その変動巾は 5mm と少ないため、孔食はほとんど起っていないものと思われる。

ピーカーは 146 時間後に発生し、626 時間後の完了時迄続くが、その Total 変動巾は 14mm と少ないため、スキマ腐食は僅かであると思われる。

しかし、外観はふくれの発生がやや多く評価点：5 を示し、腐食量評価点：8 を下廻っている。

OZ の系は 143 時間後迄ピーカーの発生はなく、電流の変動巾も 10mm と少ないため、初期の孔食は僅かである。

しかし、406 時間後に発生するピーカーは 586 時間後の完了時迄続くため、スキマ腐食に変化したこと

が判断出来る。

その Total 变動巾は 42 mm と可成り大きいため、激しい腐食量であると考えられる。

その評価点は、外観、腐食量とも 3 に低下している。

(d) TE・NS における天然試験とコロージョンレートメータ試験の相関性

S/P	WP	IZ	OZ	無	
				1.0V	1.5V
海水浸漬(6ヶ月) 一般部 スクラッチ部	10/4	10/2	6/4 干満潮帶: OK $\tan \delta$: 0.111	7/2	3/1
コロージョンレートメータ試験 外観評価 腐食量評価	5/1	5/8	3/3	—	—

TE・NS 塗装系のコロージョンレートメータによる腐食量評価は、IZ の系を除いては、海水浸漬のスクラッチ部の評価と良く合致する。

しかし、その外観評価は、海水浸漬 6 カ月の一般部に比較し、ふくれが多いため、評価は低くなっている。

今後 12, 18 カ月の海水浸漬試験結果と比較し、相関性を求めなければならない。

1.5.7 まとめ

新しい船舶塗装系と流電防食併用に関する実験は 6 カ月経過後迄の観察を行なって来たが、大略の傾向はコロージョンレートメータ試験との相関性において掌握出来たものと思われる。

- (1) タールエポキシ系塗料のノンタール化は、稍耐食性を低下させている。
- (2) タールエポキシ系塗料の低溶剤化は耐食性に対する影響が少なく稍良好な塗装系もある。
- (3) タールエポキシ系塗料の無溶剤化は多量の希釀剤の影響で硬化が遅い。それはインピーダンス測定によって確認出来るが初期の耐食性を低下させ干満潮帶浸漬では亀甲状のクラックが発生している。
- (4) 塩化ビニール、塩化ゴム系塗料は溶剤変更による耐食性への影響は殆んどないものと思われる。
マグネシウム併用の系はアルカリアタックを受け易く剥離が多い。しかし亜鉛併用の系では耐食性良好なものもある。
- (5) 各塗装系共、海水浸漬 6 カ月後の付着力は完全な硬化又は乾燥をしたため初期($20\sim25\text{kg/cm}^2$)の約 3 倍を示し塗膜劣化の傾向はない。
- (6) 各供試塗料の耐食性は S/P との組み合せで差が大きく TE・ST は OZ, CV・NP は WP, TE・SL は WP 又は S/P(無)の系が良好である。
NT・ST は OZ の系が稍良好であるが、TE・NS は全般に耐食性が劣っている。
- (7) 海水浸漬試験のスクラッチ部とコロージョンレートメータ試験のスクラッチ部の耐食性評価は良く合致し、その実用性は高い。一般部については S54 年度に報告する。

以上

文 献

- (1) 日本造船研究協会 SR 165 部会報告書 昭 52. 3
- (2) 日本造船研究協会 SR 165 部会報告書 昭 53. 3
- (3) 山本・尼子 コロージョンレートメータによる塗装鋼板の防食性評価について 11, 1978
- (4) 中川雅史 電気防食法の実際 昭 42. 5
- (5) 藤井・嶋谷 塗膜に及ぼす電気防食の影響
『三井造船技報』 第65号 昭 41. 1
- (6) 秋山重雄 船舶の塗装系と電気防食についての一考察 『中国塗料』 Vol 2 - 4 1968

2. 防汚毒物選別基準に関する調査

2.1 船底塗料・塗膜表面の流体抵抗の測定(回転円筒)

2.1.1 目的

航行中の船舶の摩擦抵抗は、全抵抗の大部分を占め、船体表面の粗度に影響されるところが大きい。船の外板面は流体力学的の滑面ではなく、船令とともに、また生物附着により粗度は大となる。

摩擦抵抗の測定には相対流速を実船の速力に等しくする必要があり、模型船や平板の曳船試験は制限を受ける。これに対し回転体による抵抗測定は比較的容易に実施できるが、その結果は実船には応用し難い。然し、回転体による実験は、排水抵抗を無視できる利点を有し、摩擦抵抗と表面粗度の関係を調査するのに便利である。

このような考え方により、回転円筒型摩擦抵抗測定装置を試作し、円筒表面に塗装された塗膜による流体抵抗及び、海水に浸漬された後の抵抗増加の関係を調査研究しようとした。

2.1.2 実験方法

(1) 抵抗測定装置

(a) 回転円筒型摩擦抵抗測定装置。図2.1.1に示す如く、水槽内で、試験円筒を速度制御式直流モーターで100～1800 RPMで回転させ、任意回転時ににおける回転軸トルクをトルク変換器を経て、動ひずみ計で検出し、オッショロ記録計で記録する。測定装置の要目を表2.1.1に示す。

(b) 抵抗測定法。供試円筒を正しく装置した後、次の順序で抵抗測定を行なう。

- 1) 水槽に水道水を円筒上端より20cmの位置まで入れる。
- 2) 諸測定器具の調整具合を確認する。
- 3) モーターを駆動し、100RPM増速毎に15秒間保持し、その時の軸トルクを記録する。原則として1600RPM(週速約20ノット)まで記録する。
- 4) 最高回転に至れば、200RPM毎に減速し、同様に記録する。
- 5) 上記の測定は3回繰り返す。

塗装された円筒については、回転により塗膜表面の様相が多少変化するので、上述の測定は次のようにして行なう。

- 1) 円筒を海水より引き揚げた後、円筒両端面を清浄にし、1昼夜室内に放置し、塗膜及びスライムを乾燥状態とする。
 - 2) 前述の方法で抵抗を1回測定する。
 - 3) 30分経過後、第2回の測定を行なう。
 - 4) 更に30分経過後第3回の測定を行なう。
- 2), 3), 4) の測定により、塗膜・スライムの膨潤とスライムの一部脱落が生じ、抵抗は多少変化する。

(2) 供試塗料の種類および塗装法

(a) 供試塗料。供試円筒および塗料の種類を表2.1.2、表2.1.3に示す。

供試円筒の寸法・重量は僅かに異なるが、同一時期に製作したものである。

(b) 塗装法。図2.1.2に示すように円筒を30RPMで回転させ、50cmの距離よりエアレススプレーガンで全円筒表面に均一に塗装する。

(c) 平板の塗装。表面粗度測定用の平板(塩ビ板 100×200×1mm)に同一塗料を円筒面とほぼ同一の条件で塗装する。

(3) 円筒及び平板の海水浸漬法

供試円筒及び粗度測定用平板を、東京商船大学繫船池（隅田川）に上端が20cm深さになるように浸漬する。

(4) 抵抗測定経過(円筒・平板の浸漬期間)

抵抗測定の経過(円筒・平板の浸漬期間)を表2.1.4に示す。

(5) 塗膜表面粗さの測定

円筒表面の粗さを測定することは困難であるから、同一条件の塩化ビニル製の板に塗装し、その表面の粗さを測定する。測定は①断面の顕微鏡写真より判読する。②表面あらさ測定器を使用する、の2方法で行なった。塗装表面については、浸漬によるスライムを湿润状態では測定困難であるから、1昼夜室内に放置後の乾燥塗膜についてその表面粗さを測定した。表面粗さ測定器の形式・要目を次に示す。

表面あらさ測定器	MODEL SE-4A
測定法	触針移動式連続指示
測定項目	中心線平均あらさ(R_a)
	自乗平均あらさ(RMS)
	最大高さ(R_{MAX})
	十点平均あらさ(R_z)
	あらさ曲線
測定倍率	縦倍率 100～20,000倍
	横倍率 10～200倍
平均値フルスケール	0.5～50 μm
測定距離	2～50 mm
測定速度	記録用 0.2 mm/s
触計	ダイヤモンド 5 μmR
測定力	0.4 gr

2.1.3 測定結果の信頼性

(1) 同一円筒の流体抵抗測定

No.11 円筒につき無塗装時の各回転に対する軸トルク測定結果を5回測定の平均値よりのバラツキで示したのが図2.1.3である。5回の測定時の条件を表2.1.5に示す。図2.1.3より、軸トルク測定の誤差は3%以下であり、測定時の軸回転数および、水温が一定であれば、繰り返し測定の信頼性はさらに高くなる。

(2) 水温による流体抵抗測定結果への影響

塗装した同一円筒につき、水槽温度を12℃より22℃宛上昇させ、22℃までの水温状態で抵抗を測定した結果、水温上昇による抵抗の減少率は約3%/10℃であった。水の1 atmにおける動粘度は温度上昇により約0.002 cm²/sec/10℃(10℃～30℃)低下することが影響している。然し精しい検討はしていない。

2.1.4 実験結果および考察

(1) 軸トルク測定結果

各円筒の無塗装時、塗装時、1カ月浸漬時、3カ月浸漬時における、軸トルク測定結果を図2.1.4～図2.1.8に示す。一般に浸漬された円筒面にはスライムが付着し、抵抗を増す。然し測定中に一部膨潤、一部脱落するので、測定値は変動するが、その差は約5%以内である。前記の図はそれぞれ3回測定の平均値で示した。図2.1.9は同一回転時における抵抗の増加傾向を示す。図2.1.4～図2.1.9によれば、無塗装面と塗装直後の面に対する表面抵抗はほとんど変化がなく、むしろ塗装面の抵抗が少しの減少している。

(2)で述べる如く、表面粗さは無塗装面がはるかに平滑であるにもかかわらず、塗装面の表面抵抗とほぼ同一になるのは、抵抗に対して粗さ以外の因子、例えば塗料表面と水との界面に何等かの関係が存在することを意味している。

浸漬1カ月後では表面にスライム層が形成し、表面粗さも増大し表面抵抗は急増する。その増加率は1600RPM(約20ノット)時で平均約10%である。浸漬3カ月後においてはスライム層の成長はそれ程目だたず、表面抵抗もほとんど変化していない。

塗料の種類による比較は顕著でないが、No.19（塩化ゴム・TBTF）の抵抗が最も小であり、No.15（油性亜酸化銅）が比較的大であった。またNo.17（塩ゴム・Cu₂O）、No.18（塩ゴム・TPTF）の3カ月浸漬後の抵抗は比較的小である。

(2) 表面の状態および表面あらさ

円筒および板の表面状況を写真 2.1.1～7 に示す。写真 2.1.1, 2 は塗装後浸漬前の状態であり、いずれも平滑に塗装されている。写真 2.1.3 は浸漬状況を示す。浸漬地は水深が平均潮位で約 3 m で、隅田川に面し、海水比重は 1.010～1.020、夏季にはフジツボ、カサネカンザシの付着が多い。写真 2.1.4, 5 は浸漬 1 カ月後の状態を示す。スライムが一様に付着しているが、№18(TPTF), №19(TBTF) の付着が比較的小である。写真 2.1.6, 7 は 3 カ月浸漬後の状態を示す。汚損はそれ程進んでいない。生物の季節的消長の影響と見られる。

汚損状態および表面粗さの測定結果を表 2.1.6 に示す。

スライム付着量の評価は6段階評価法で示し、数値の大なる程、スライムの付着が多いことを示す。この汚損程度と浸漬による重量増加とは必ずしも比例していないが、その理由は不明である。また表面粗さは浸漬1カ月後の方が浸漬3カ月の状態より大きいが、浸漬前の状態に比較し数倍大きい。すなわち浸漬前の塗装面平均粗さは約 $10\mu\text{m}$ であるが、浸漬1カ月後には約 $20\sim40\mu\text{m}$ になる。なお写真2.1.8に浸漬前塗装面の断面を示す。写真面は200倍で示され、約 $20\mu\text{m}$ 凹凸を持つ、滑らかな面を示している。図2.1.10に小坂式表面粗さ計による、あらさ曲線の例を示す。塩化ビニル(無塗装)の面は $2\mu\text{m}$ 以内の平滑性を示すが、塗装浸漬前の表面粗さは表2.1.6のあらさ測定結果に示す如く約 10μ になり、浸漬によりスライムの付着した状態では $20\sim40\mu$ になる。浸漬後の粗さ増加は0.8(ビニル、Cu₂O)で最大であり、1.5(油性、Cu₂O)で最小であった。次に図2.1.11に塗装面の断面写真よりトレースした表面粗さを示す。この図より読み取った各円筒の最高粗さ(浸漬前)の値を前記表2.1.6に併記したが、両者の粗さは比例していない。粗さ測定部が同一でない点も考慮されるが、この種の表面粗さの測定には、さらに検討すべき多くの問題をふくんでいることを示すものと思われる。

(3) 軸トルクと円筒周速との関係

軸トルクと円筒周速との関係について、08(ビニル, $C_{u_2} = 0$)の円筒による例を図2.1.12に示す。軸トルク($\text{kg}\cdot\text{cm}$)と、円筒周速(m/sec)との関係は図に示されるように両対数紙上で直線関係となり、周速が $3 \sim 4 m/\text{sec}$ (レイノルズ数: $Re = LV/\nu = 1.5 \times 10^6$)付近で屈曲する。

この直線関係は次式であたえられる。

但し $T = \text{軸トルク} \quad (\text{kg} \cdot \text{cm})$

V = 円筒の周速 (m/sec)

K = 定数(摩擦抵抗係数に関する定数)

n = 速度にかかる指数(表面状態に影響する)

及び μ は表面粗度により変化するもので、各

それ K 及び n の値を求める表 2.1.7、表 2.1.8 に示す値を得る。この K 、 n の値を図 2.1.13、図 2.1.14 に示す。 K は摩擦抵抗係数に相当する値であり、表面粗さが大になる程、すなわち汚損が進むにしたがって大になる。図 2.1.13 によれば、太線で示した K の平均値は浸漬 1 カ月の円筒面に対して急増し、3 カ月浸漬の円筒面ではほとんど増加していない。(2)項で述べたように浸漬による汚損程度が 1 カ月浸漬時と 3 カ月浸漬時とで、ほとんど同程度であったことと一致している。円筒によってこの傾向は必ずしも一定ではないが、表面状態の特異性などの理由が介在するものと思われる。図 2.1.14 の低速域においても K の傾向は高速域における場合と本質的には変わらないが、3 カ月浸漬後の値が傾向的にやや異なる。表面状態が影響しているものと思われるが、明らかでない。

n は円筒の周速に関する値であり、円筒表面と水流との接触面における相対流および、水槽内の水流、波渦等の状態に關係する。図 2.1.13 の高速域においては n の値は表面粗さとともに僅かに減少する傾向がある。表面粗さと水流との関係からすれば、本来 n の値は粗さとともに増加すべきであるが、実験の結果は僅かに減少の傾向を示したのは、主として円筒表面に附着した粘性状のスライムが、円筒の回転により次第に離脱して行く結果によるものと考えられる。図 2.1.14 における低速域においても、 n の値は浸漬 1 カ月で大きく減少しているが、この場合にも、円筒表面に付着していた粘性状のスライムが回転の初期に相当量離脱したとの考えれば説明できる。然し、これらの関係については今後さらに検討する必要がある。

(4) 摩擦抵抗系数

(3)において軸トルクは測定時の水温にも影響されるはづであり、2.1.3(2)で述べたように、水温が10℃上昇すれば軸トルクは約3%減少するけれども、今回は考慮しなかった。今、軸トルクの測定値を円筒表面の摩擦抵抗に等しいと仮定し、次の式が成立すると考える。

但し $T = \text{軸トルク} = \text{摩擦抵抗} (\text{kg-cm})$

g =重力の加速度(980 cm/sec²)

$$\rho = \text{水の密度} \quad (g/cm^3)$$

L = 円筒の周長 (cm)

$S = \text{円筒周表面の面積} (\text{cm}^2)$

$$V = \text{円筒の周速} \quad (\text{cm/sec})$$

f = 摩擦抵抗係數(無次元)

Tは回転円筒の場合、排水影

あるが、実際には水槽内に水流による渦が発生しているので、円筒表面の摩擦抵抗は T の値より小さい。 ρ は水温によって変化するが、 $\rho = 1.0$ （一定）とする。実際には ρ の値は 20 ℃で 0.99823, 30 ℃で 0.99567 であり、10 ℃の水温上昇により 0.00256（約 0.2%）小となる。L 及び S は表 2.1.3 に示す如く各円筒によって僅かに異なるが、円筒直径 = 11.4 cm, 円筒高さ = 19.8 cm, 一定として計算した。（この仮定が計算結果に及ぼす影響は 1 %以下である。）V にかかる指数“2”は船舶や平板曳航実験において多く用いられる数値であり、回転円筒に対しては、(3)で述べたように大であるが、比較のために“2”を採用した。

(2)式より摩擦抵抗係数 f を各円筒の塗装直後、1カ月浸漬後、3カ月浸漬後の表面状態に対して求め、(3)式で示すレイノルズ数と対比したのが図2.1.15である。

$$R_e = L D / \nu$$

但し $L =$ 円筒の周長(cm)

V = 円筒の周速 (cm/sec)

ν = 水の動粘性係数 (cm^2/sec)

R_e = レイノルズ数

図 2.1.15 は、円筒 08 についての [$f - \text{Re}$] の関係であるが、他の円筒についても全く同様の関係が得られる。すなわち、摩擦抵抗係数の対数はレイノルズ数の対数と比例しレイノルズ数が約 1.5×10^6 付近で屈折する。この関係は図 2.1.12 の関係と同一である。しかし測定時の水温が水の粘性係数に影響し、したがってレイノルズ数に影響する。20 °Cにおける水の動粘性係数は約 $0.01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ，30 °Cでは約 $0.008 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、その影響は無視できない。その結果、浸漬 1 カ月 (28 °C)，3 カ月 (18.5 °C) における f あるいは K の値は、周速を横軸とした図 2.1.12 とレイノルズ数を横軸とした図 2.1.15 では逆の関係になっている。

次に(2)式の V にかかる指数を n とし、(2)' 式を導き(2)' 式と(1)式より K の値は、(4)式を満足させるものとする。

(2)'式、(4)式に表 2.1.7 で示した n 、 K の値を用いて f' の値を求めるとき、この f' は本実験における摩擦抵抗係数と見ることができる。同様に 0.8 について試算し、前述の図 2.1.15 に記入すると、図中、点線で示す関係が得られる。すなわち、円筒表面の汚損による粗度の影響を考慮した速度指數 n を用いた摩擦抵抗係数 f' はレイノルズ数に無関係に一定となることを示す。したがって (2)'式の速度指數 n は表面粗度によって変化するものであって、少くとも回転円筒表面の摩擦抵抗式としては、(2)'式がより適当であると考えられる。

さらに(4)式の f' は本来、表面粗度に関係するものと考えられるが、従来の平板による平滑面に対する実験式の多くは、レイノルズ数の関数として扱っているので、このことについて検討することにする。図 2.1.16 は、従来より発表されている摩擦抵抗係数とレイノルズ数との関係を示すもので、この図に、今回の回転円筒によって求めた測定値をあてて比較したものである。図の各曲線は次の諸式から求めたものである。

(1) Schlechting の式

(2) Schlichting の層流より乱流への移行式

(3) Gebel の式

(4) Kemf の式

(5) Blasius の式 (Laminar flow)

(A), (B) 本実験(回転円筒)結果から(2)式により求めたもので次式による。

(C) 本実験結果より次式で求めた抵抗係数

- (D) 本実験結果より次式で求めた抵抗係数(g を考慮しない)

- (E) 本実験結果より次式で求めた抵抗係数(g を考慮しない)

上の式中 $r =$ 円筒の半径 (m)

ω = 円筒の回転角速度 (rad)

図2.1.1 6のレイノルズ数は、次のようにして求めたものである。

(1)式～(5)式では $R_n = \frac{L}{\nu}$ の L は半径の長さ, (A), (B), (C)式では L は円筒の周長, (D)(E)式では次式による。

図 2.1.16 によると、回転円筒の場合には A, B, C のように重力の加速度 g を考慮した時に、レイノルズ数 1.5×10^6 以下で抵抗係数 f は立ち上る傾向を示す。これに対し図には示さなかったが、式(D) (E) のように g を考慮しない時には、(5)式の層流の状態に近い傾向を示すようになる。但し f の数値は約 10^{-2} 、小となる。この関係は角速度を用いた場合にも同様であり、本実験の円筒表面の水流は層流に近い状態にあるものと推定される。円筒表面の摩擦抵抗を軸トルクの測定値のモーメントとして求めると、 g の項が影響するので、平板曳船による抵抗と単純に比較できないようである。この場合先の(3)で述べたように速度係数を 2 から $1.5 \sim 1.6$ に変更すると摩擦抵抗係数はレイノルズ数に無関係に一定なることはいうまでもない。

尚、Schliechting は回転する平滑な円板表面に対し次の式をあたえている。

ここで、 R_n は $r^2 \omega / \nu$ であたえられ、 $2M = f \cdot \frac{\rho}{2} \omega^2 r^5$ で f が求められ、 $R_n > 3 \times 10^5$ で乱流に遷移するとしている。

また Dorfman と Granvill は粗面を有する円板に対して

$$f = 0.108 (\text{KS}/r)^{0.272} \dots \quad (14)$$

但し K_s = 表面の粗さ

r = 円板の半径

をあたえている。これらの実験式は回転円板によるものであるから、本実験の回転円筒に対しては、そのままでは適用されないと思うが、一応検討する必要があろう。

(5) 摩擦抵抗係数と円筒表面粗さとの関係

(4)式より摩擦抵抗係数 f は定数 K と常数項 $(\rho / 2g L \cdot S)^{-1}$ (本円筒の場合 ≈ 0.0772) の積で表わされ、円筒表面の粗度に影響されるものと考えられるので、定数 K もまた円筒表面の粗度に関係する数と考えてよい。また、(1)式における n は速度にかかる指数であるが、同じく円筒表面の粗度によって変化するので K 、 n の両者に対する粗度の影響について検討してみる。

円筒表面粗さを塗装処女面, 浸漬1カ月後の面, 浸漬3カ月後の面について測定した結果を, 図2.1.17, 図2.1.18, 図2.1.19に示す。

図 2.1.17 は平均粗度、図 2.1.19 は平均粗度を粗さの平均周期(仮に波長とする)で除した数、図 2.1.18 は、平均粗度の 2 割を平均波長で割った数で表わしたものであるが、図 2.1.18 の方法が本実験結果の整理に最も適するように考えられたので、以下円筒表面の粗度を表わすには、(15)式で示す R_h をもってすることにする。

ここに h_{mean} = 凸筒表面の平均粗さ(μ)

ℓ_w = 円筒表面の粗さの平均波長(μ)

最初に、(2)式で求めた摩擦抵抗係数 f と(15)式の平均粗さ R_h の関係を円筒周速 9.55 m/sec (1600 rpm), 7.16 m/sec (1200 rpm) の 2 点について求めたのが、図 2.1.20 である。図 2.1.20 には 18 箇の供試円筒のそれぞれ塗装直後の面、浸漬 1 カ月後の面、浸漬 3 カ月後の面について、(2)式で求めた摩擦抵抗係数 f の値をプロットしてある。 f と R_h との間には関係が求められないよう見えるが、供試円筒 08, 15 について見ると図 2.1.20 の 1200 rpm 時における鎖線及び点線のように、 f は R_h の増加とともに大きくなることがわかる。然し、 1600 rpm 時における図では、必ずしも両者の関係は明らかでなくなる。その理由はよくわからない。

次に、 K および n と R_h との関係について図 2.1.20 と同様に 18 箇の供試円筒より求めた実測値をプロットすると、図 2.1.21、図 2.1.22 を得る。 K の値は円筒表面粗度 R_h とともに増加し、 n の値は R_h とともに減少する傾向を示す。

図 2.1.21 より試算すれば

を得る。同じような試算を図 2.1.22 よりすれば、

を得る。摩擦抵抗係数は、表面粗度の増加とともに増加することは十分に予想されるところであり、多くの実験結果で確認されているが、表面粗度が速度項の指数に影響することについては、その関係を論じた報告はない。かつて出渕は、船体の曳船実験の結果から、船体表面が清浄な時の速度指数として“1.9”を、また表面が汚れている時の速度指数として“2.1”を用いる方が適当であると指摘した。今回の回転円筒表面の実験では速度指数は1.5～1.64であり、粗さが増す程小になる。未だ実験例に乏しく明らかではないが、今後さらにこの問題は検討しなければならないと考えている。

本実験においては円筒表面の粗さは、僅か3カ月間の海水浸漬後における乾燥塗膜面について、小坂式の触針粗さ計で測定した値を用いている。海水浸漬によって、塗膜表面にはスライム層の形成、海藻類の着生、動物類の幼生の着生等の現象が生じ、さらに防汚剤や塗膜形成要素中の一部物質の溶出等が生じて、次第に粗面化してゆく。然し、その粗面化する速度は、水温、水質、水流によって影響されるのみならず、生物学的にも汚損は一定ではないので、表面粗度の程度を経過的に推定することは極めて困難であろう。むしろ、表面の汚損程度の外観的所見評価と表面抵抗増加の関係を直接比較し得るならば、実用的の処理法としては面白いであろう。今後はこのような面にも考察を加えて行きたいと思う。このことは(16～21)式の R_h の値を表面汚損指数あるいはある条件下における浸漬月数等で置換し得るか否かの問題であり、多くの実験データーの集積を必要とする。

(6) 塗料の種類による比較

塗料の種類による相異は今回の測定からは明確にできなかった。今回の実験では、有機錫防汚剤入り塗料を塗装した円筒(No.19)の生物汚損が小であったので、表面流体抵抗の増加も小となった。またNo.17円筒の表面粗さは浸漬3カ月で小となり、抵抗は減少した。このことは抵抗係数のK、速度指数nにも関係し、No.19円筒のKの値は3カ月浸漬で減少し、nの値は増加し、0.8, 1.5, 1.8の各円筒の傾向と違った傾向を示した。塗料の種類、塗装法の影響による表面流体抵抗の差については、さらに検討する必要があろう。

2.1.5 まとめ

試作した回転円筒型流体摩擦抵抗測定装置を用いて、塗装された円筒表面の抵抗を測定した。硬質塩化ビニル製円筒の表面粗度は塗装面の粗度よりかなり小であるが、その表面摩擦抵抗は塗装面とほとんど変わらない。海水浸漬により塗装円筒表面は防汚剤の溶出・生物の汚損などにより粗度を増し、抵抗は増加する。抵抗増加の傾向は次式に従う。

$$T = K \cdot V^n$$

(軸トルク) (円筒の周速度)

K・nは表面の状態によって定まる定数である。本実験では、Kの値は表面粗さとともに増加し、nの値は表面粗さの増に対し僅かに減少する。また、これらの関係は円筒表面の周速が、約4m/sec付近を境にして屈折し、その前後において、K, nの値は異なる。

Kは摩擦抵抗係数に相当する係数であるが、nの値にその時の表面粗度 h_{mean}/l_w (平均粗さ/平均波長)に相当する値をあたえるとき、KはReynolds数に関係なく一定値をとる。一方従来の船舶に用いてきたn=2の値を用いて摩擦抵抗係数fを求めるとfの対数とレイノルズ数の対数との間に直線関係が成立し、レイノルズ数が約 1.5×10^6 付近で直線は屈折する。このレイノルズ数(周速4m/sec)付近で層流から乱流に移行するものと考えるべきか否か、更に検討する必要がある。

表面粗さの表示法としては、平均粗さを粗さ曲線の平均波長で割った数 h_{mean}/l_w を用いた方が、適当であり、前記のK及びnとの間に相関が得られそうであるが、未だ十分に検討できない。

殊に、本実験では円筒表面の乾燥塗膜について粗度と表面抵抗を測定しているので湿潤状態・自然状態における表面と大いに異なるわけであり、本実験の実用化には未だ距離があるようだ。

今後、湿潤状態にある汚損された円筒表面の抵抗測定が意味を持つようになるために、種々の検討、例えば汚損塗膜表面の固定あるいは定常化をはかるなど、技術的な手法の他に、より多くの基礎的データの積み上げを得た上で、実験工学上の立場で整理してみる必要があろう。また、水槽内の水流、特に円筒表面付近における相対水流の解析が必要であろう。

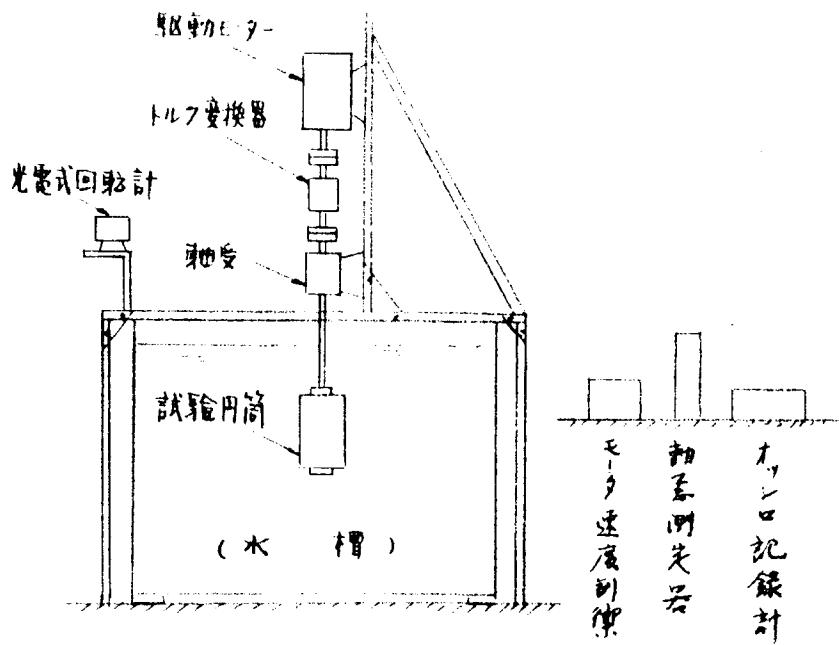


図 2.1.1 回転円筒式摩擦抵抗測定装置

表 2.1.2 回転円筒式摩擦抵抗測定装置要目

駆動用モーター	共栄電子・ブロワ M-7- 4000W・2000RPM
モーター速度制御方式	直流変換・界磁制御方式
動ひづり測定器	共和電業 DPM-110A
トルク変換器	" TPZ0 KCD (20kg-cm)
オシロ記録計	" 直視式電磁オシロ RMS-11
回転軸	ステンレス 25 mm φ
回転円筒	塗化ビニル製 115°・190 mm
回転計	横河電機 光電式回転計 2607
水槽	木製(底に内張り) 700×900×900 mm

表 2.1.3 供試円筒および塗料の種類

番号	供試円筒		供試塗料				
	直径×高さ(mm)	重量(g)	ヒヒクル	防汚剤	分(%)	塗布量gr	膜厚mm
08	114.63×198.85	889.0	ヒヒクル	CuZO	50	24.0	60
15	113.98×200.00	875.65	油性	"	40	36.5	75
17	113.94×199.75	891.90	樹化JL	"	40	16.5	40
18	113.96×199.90	877.85	"	TPTF	20	30.3	70
19	113.93×197.80	870.70	"	TBT	20	36.8	90

表2.1.3 供試塗料の配合

用意No	08	15	17	18	19
WWロジン	5.5	18.0	10.0	12.0	12.0
VYHH	5.5	—	—	—	—
塩化ゴム	—	—	5.0	6.0	6.0
TCP	2.1	5.0	4.0	4.0	4.0
Cu ₂ O	55.1	40.0	40.0	—	—
TPTF	—	—	—	20.0	—
TBTF	—	—	—	—	20.0
ベンガラ	—	5.0	5.0	10.0	10.0
タルク	—	8.0	10.0	15.0	15.0
硫化ベラム	—	2.0	3.0	3.0	3.0
MIBK	19.0	—	—	—	—
X-1	12.8	22.0	23.0	30.0	30.0
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

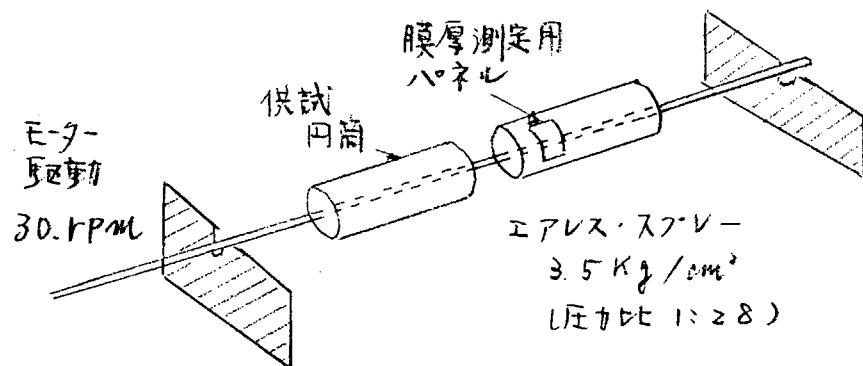


図2.1.2 円筒の塗装要領

表 2.1.4 検定経過

項目	月日	測定時水温(°C)
第1回検査測定(無塗装時) 温養作業	5.23~6.8 7.18~7.22	19.0~19.6 (20.0, 26.70%)
第2回検査測定(塗装面) 海水浸漬	7.26~7.27 7.28~8.30	29.0 (26.0~29.0)
第3回検査測定(1ヶ月浸漬) 海水浸漬	8.31~9.1 9.2~10.23	28.0~28.5 (27.0~29.5)
第4回検査測定(3ヶ月浸漬)	10.24	18.5

表 2.1.5 №11 円筒の表面流体抵抗測定時の条件

測定月日	測定時水温
① 5. 24	18.8 °C
② 6. 14	22.5 °C
③ "	"
④ "	"
⑤ 6. 21	25.5 °C

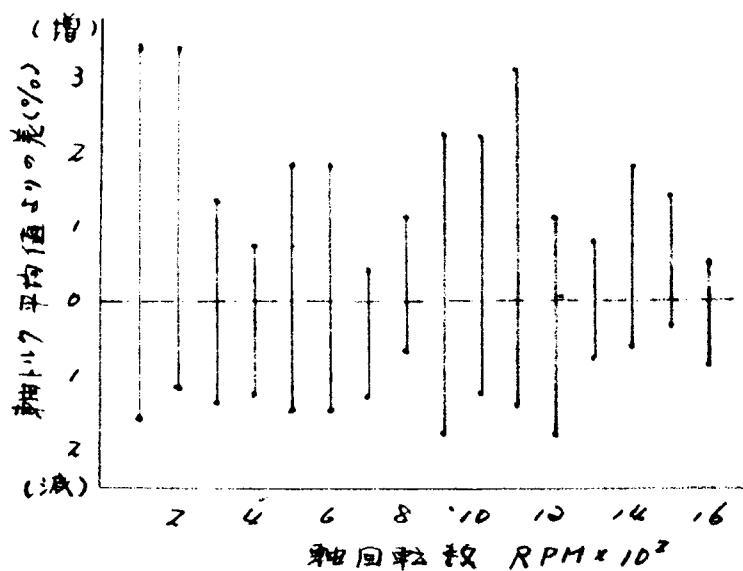


図 2.1.3 抵抗測定値のバラツキ(№11円筒)

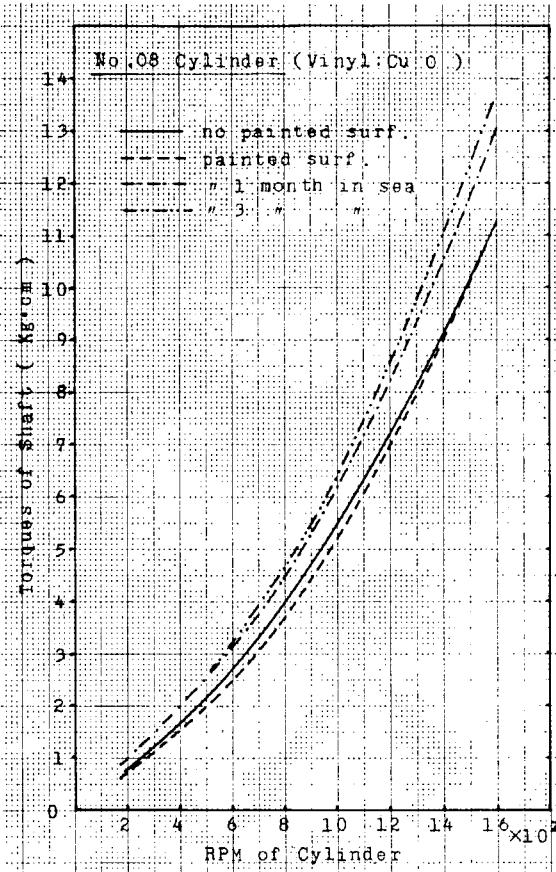


図 2.1.4

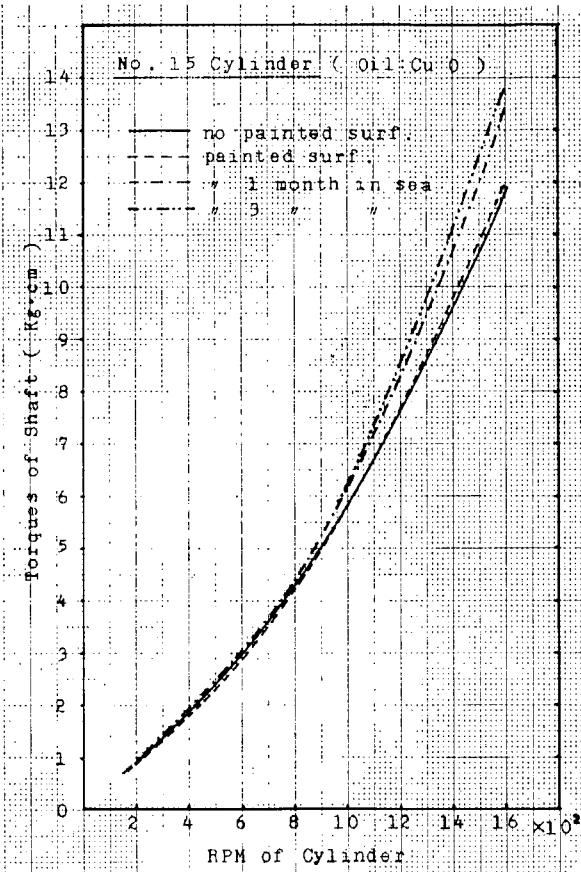


図 2.1.5

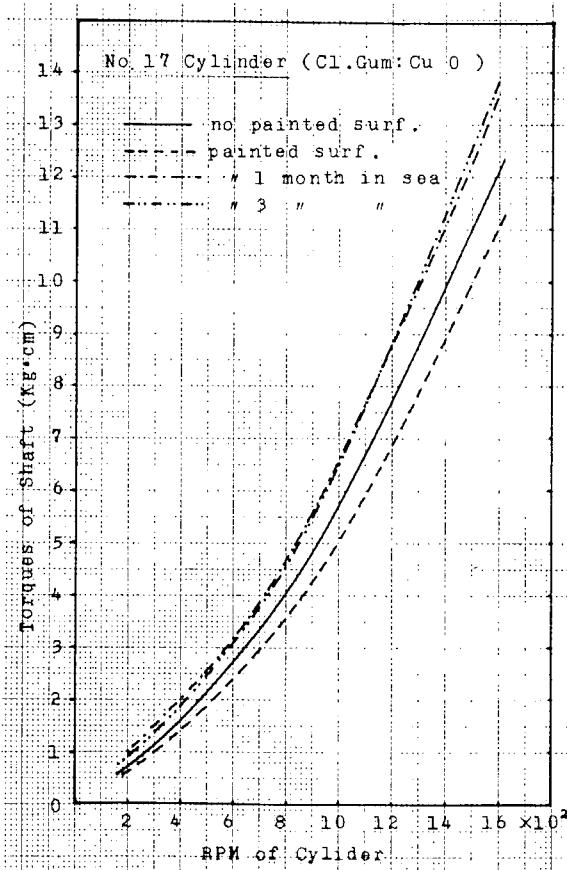


図 2.1.6

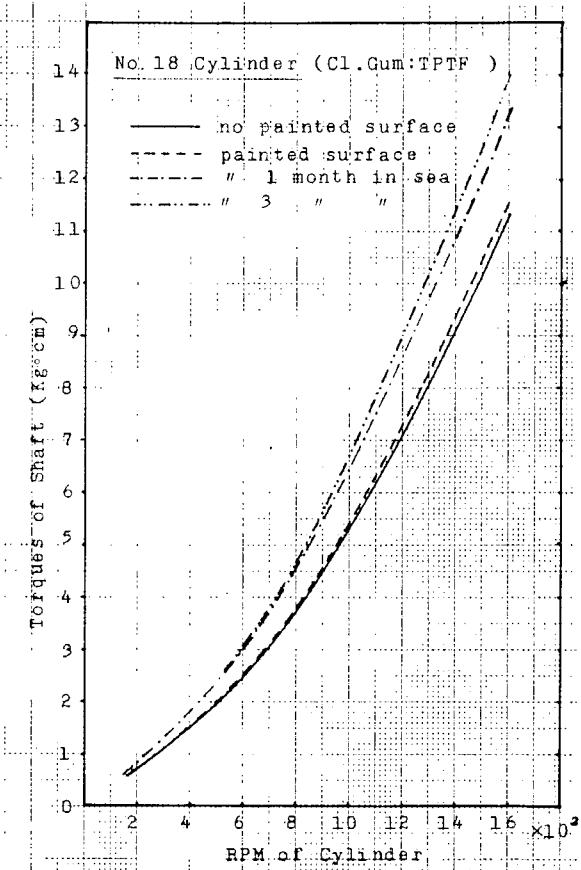


図 2.1.7

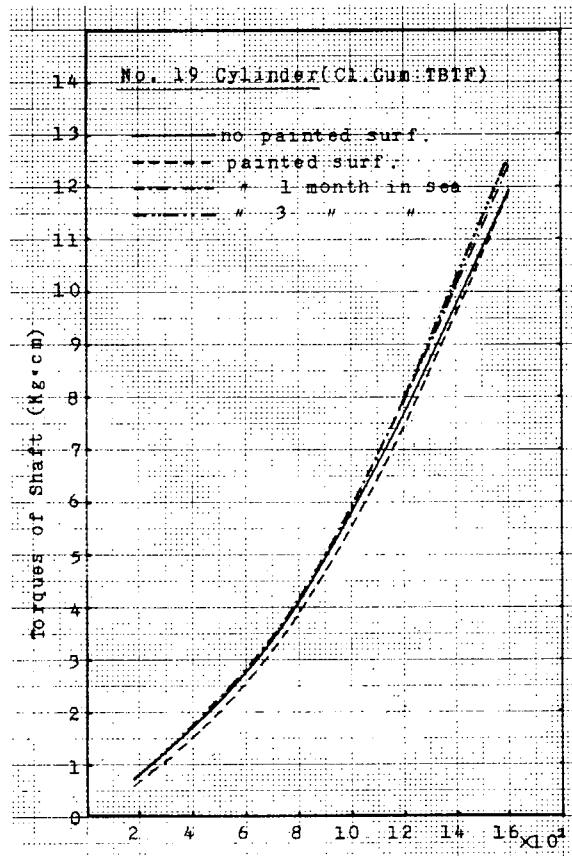


図 2.1.8

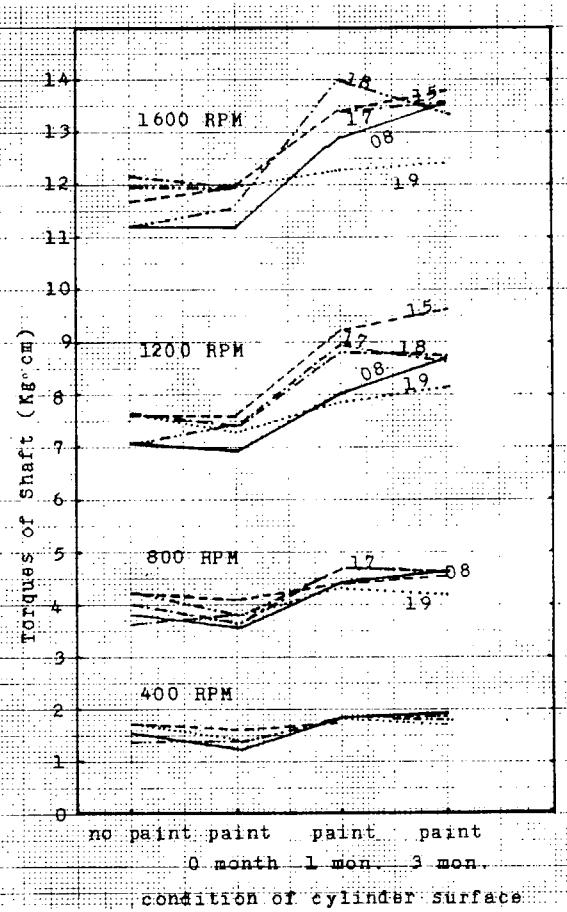


図 2.1.9

表 2.1.6 表面の汚損程度(円筒)および表面あらさ(平板)

内筒 番号	浸漬 月数	内筒重量増 (g)	表面汚損状態、 スライム 状態、	板の表面粗さ(μm)粗さ計			断面写真 最大高さ μm
				最大高さ μm	平均高さ μm	モードネリ	
08	0			14.0	11.1	357	20
(E=16) Cu20	1		3 粘性状	42.8	41.2	556	—
	3	69.0	46.0	45.0	36.1	34.0	357
15	0			8.0	6.1	333	28
(油性) Cu20	1		3 粘性状	25.1	14.2	294	—
	3	80.5	59.5	56.5	25.8	16.9	263
17	0			6.9	3.6	500	12
(塩分) Cu20	1		3 粘性状	40.3	22.7	250	—
	3	63.1	39.9	34.9	31.6	6.9	385
18	0			30.5	14.9	357	14
(塩分) TPTF	1		1 粘性状	40.3	26.8	217	—
	3	73.2	58.2	38.2	35.5	31.2	238
19	0			27.2	19.3	167	11
(塩分) TBT	1		1 粘性状	34.0	25.0	179	—
	3	64.3	58.3	48.3	—*	—*	—*

* 浸漬時从欠落し測定不能

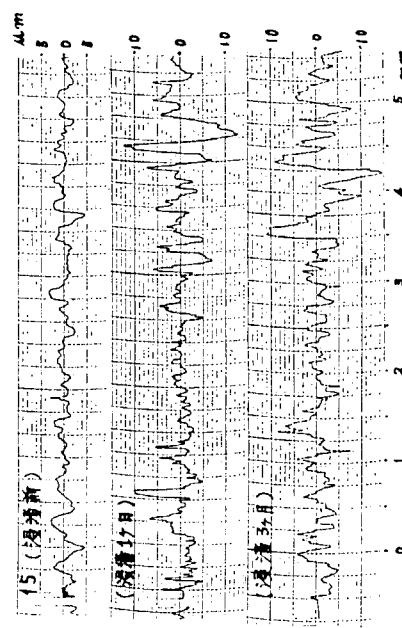
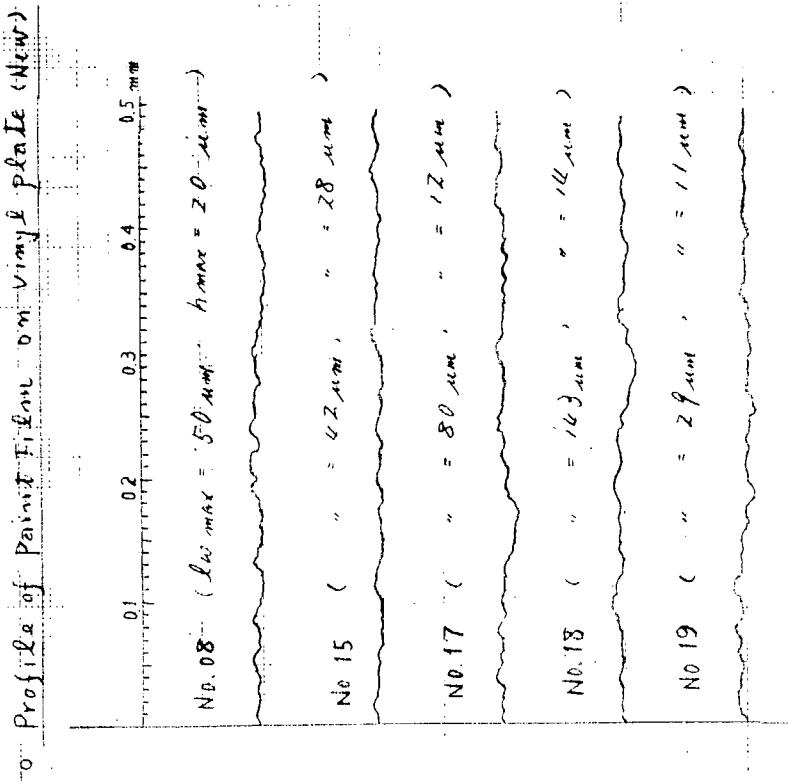
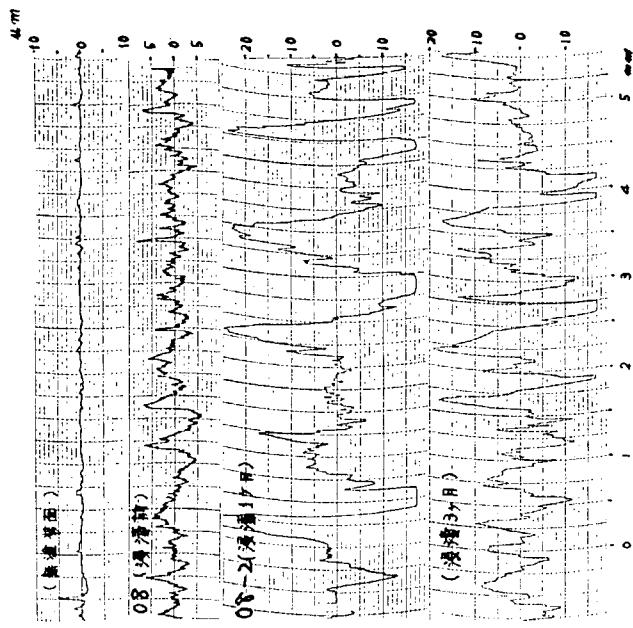


図 2.1.10 試験板表面粗さ（小坂式表面粗さ計）
(上) 無塗装面及び 08 試験板 (下) 15 試験板

図 2.1.11 試験板の表面写真(凡ての塗装表面の粗さ(浸漬前))

表2.1.7 $T = K \cdot V^n$ の定数 K , n の値 ($V = 4 \sim 10 \text{ m/sec}$)

時間 月	浸透 0.7A	K	浸透 1.7A	n	浸透 3.7A	K
8	1.638	0.281	1.660	0.414	1.517	0.447
15	1.592	0.332	1.577	0.376	1.563	0.405
17	1.440	0.440	1.510	0.459	1.455	0.425
18	1.641	0.294	1.535	0.437	1.520	0.441
19	1.610	0.309	1.519	0.396	1.600	0.364
平均	1.558	0.331	1.553	0.416	1.549	0.415

表2.1.8 $T = K \cdot V^n$ の定数 K , n の値 ($V = 2 \sim 4 \text{ m/sec}$)

時間 月	浸透 0.7A	K	浸透 1.7A	n	浸透 3.7A	K
0.5	1.012	0.575	0.899	0.907	1.033	0.800
1.5	1.204	0.616	1.010	0.730	1.054	0.728
1.7	1.286	0.504	0.936	0.904	0.911	0.883
1.8	0.959	0.635	0.957	0.865	1.033	0.786
1.9	1.147	0.551	1.028	0.715	1.124	0.637
平均	1.127	0.566	0.966	0.824	1.025	0.767

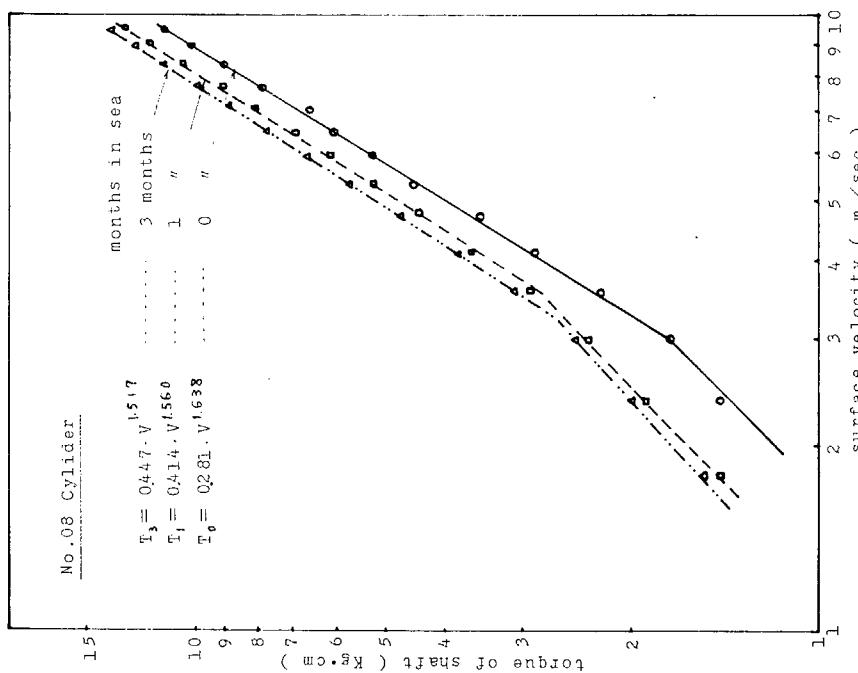


図 2.1.12

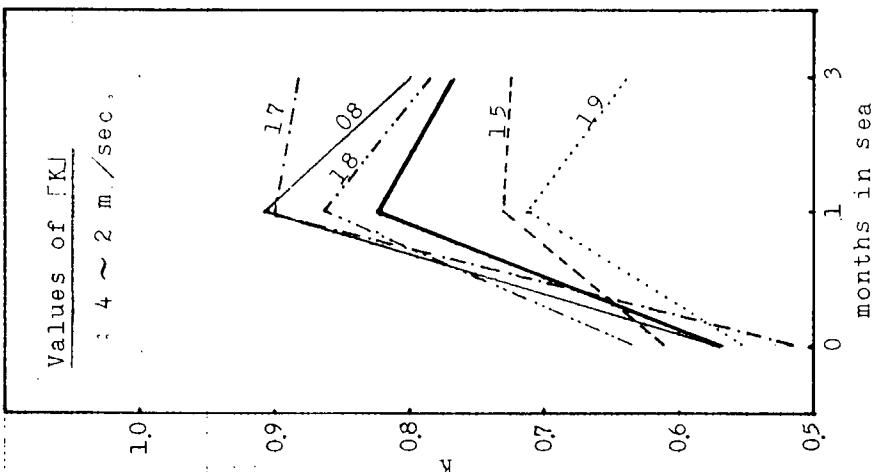


図 2.1.14 (a • b)

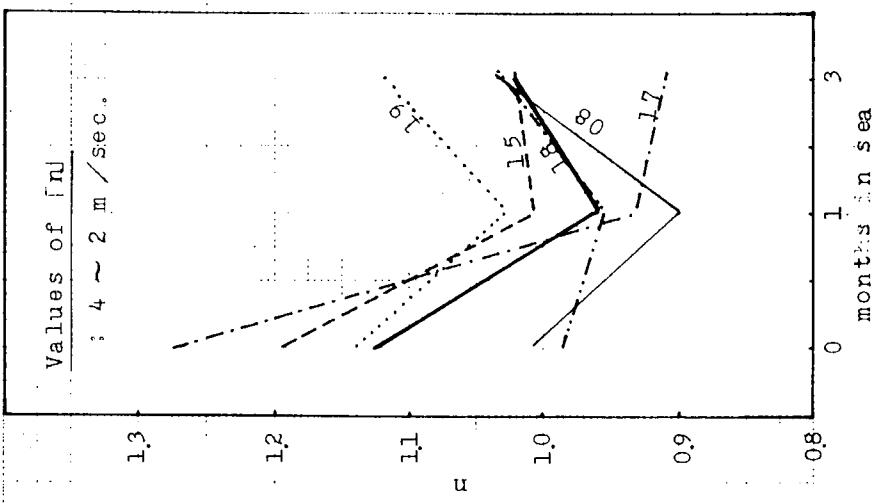


図 2.1.14 (a • b)

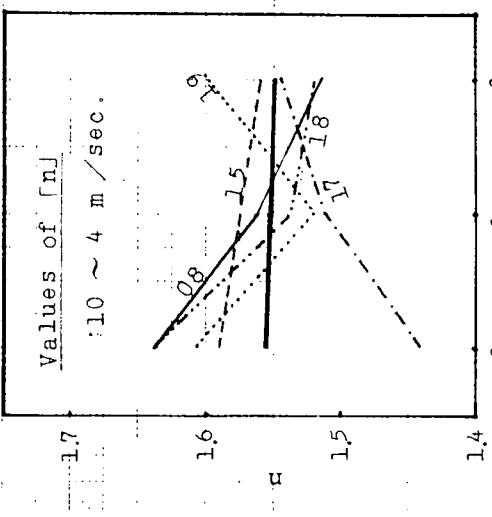
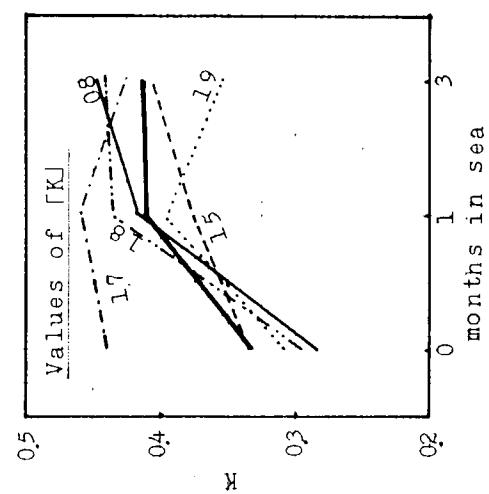


図 2.1.13 (a • b)



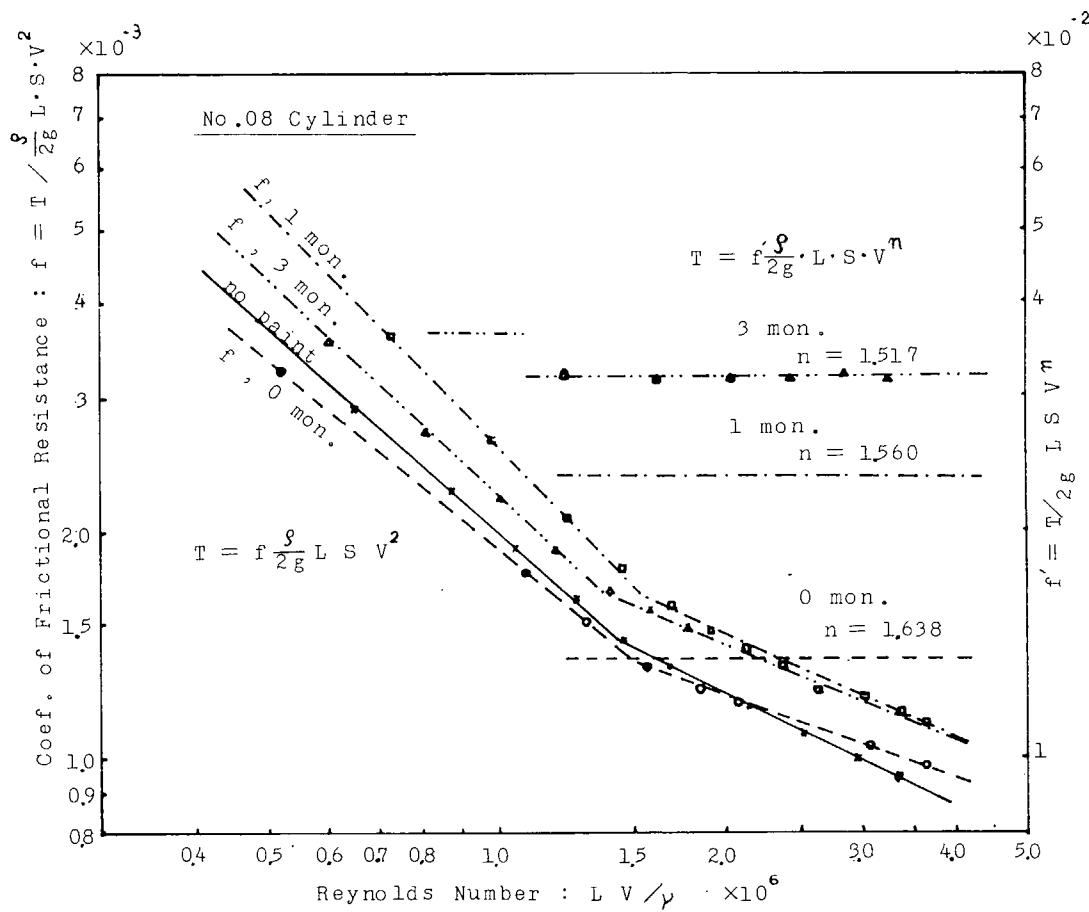


図 2.1.15

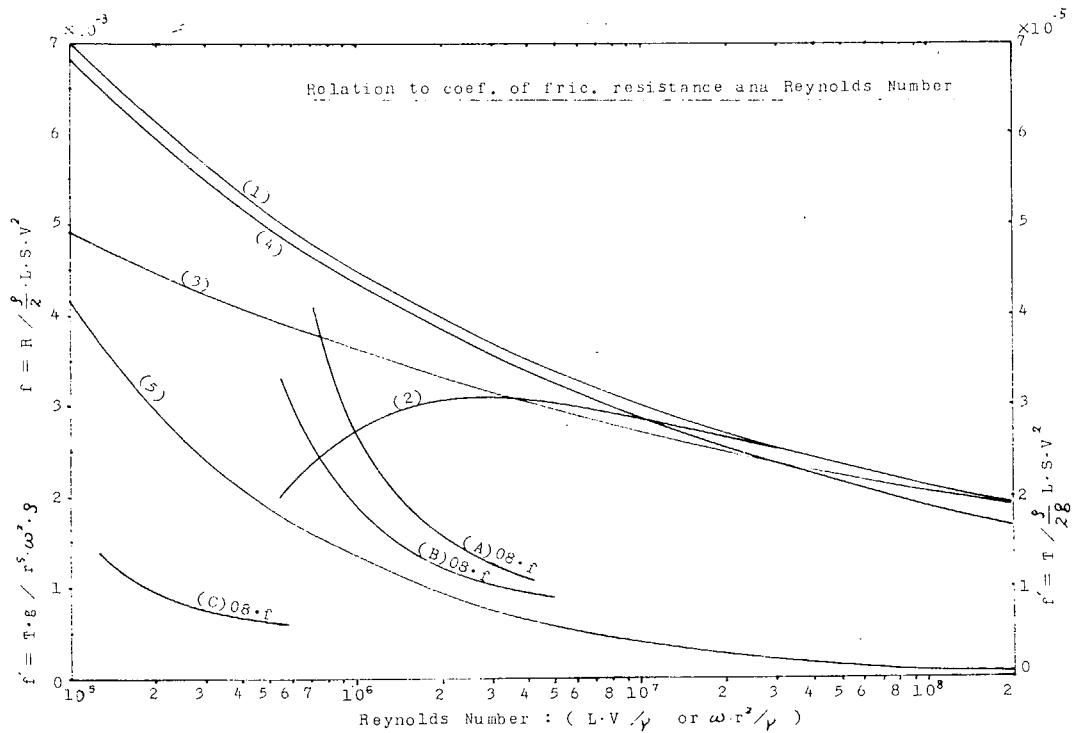


図 2.1.16

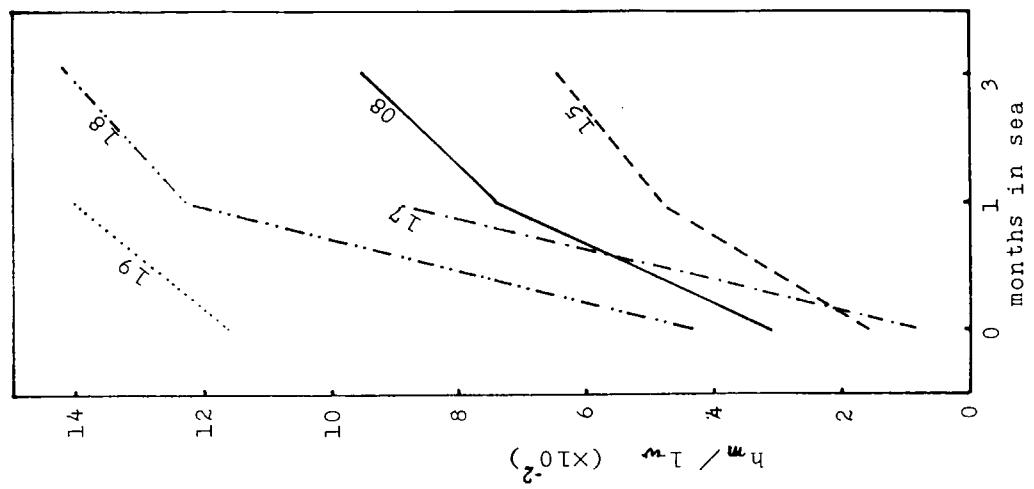


図 2.1.18

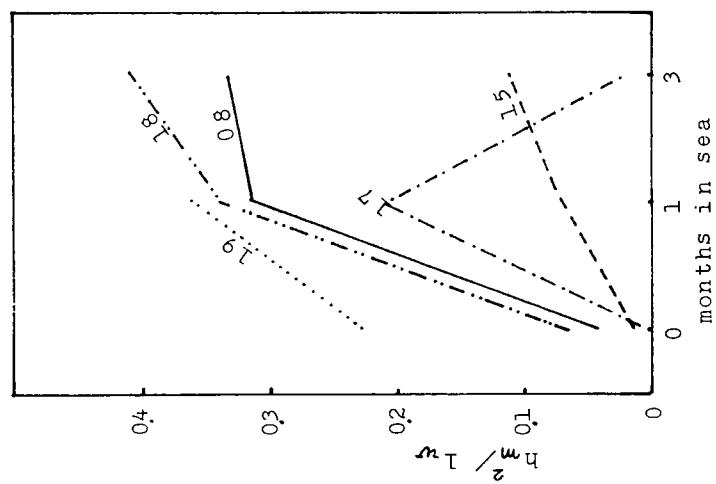


図 2.1.19

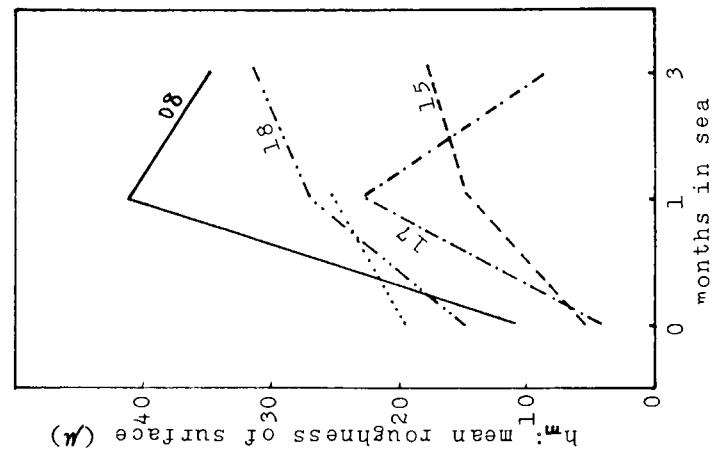


図 2.1.17

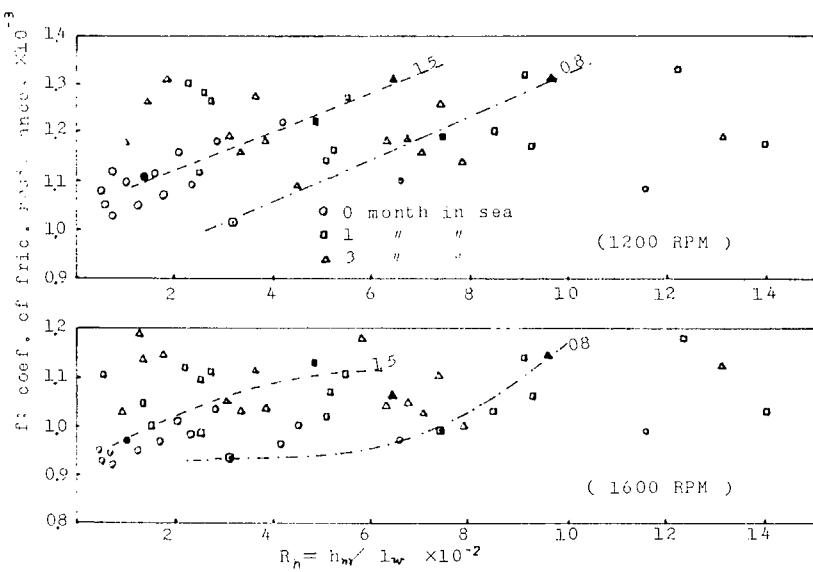


図 2.1.20

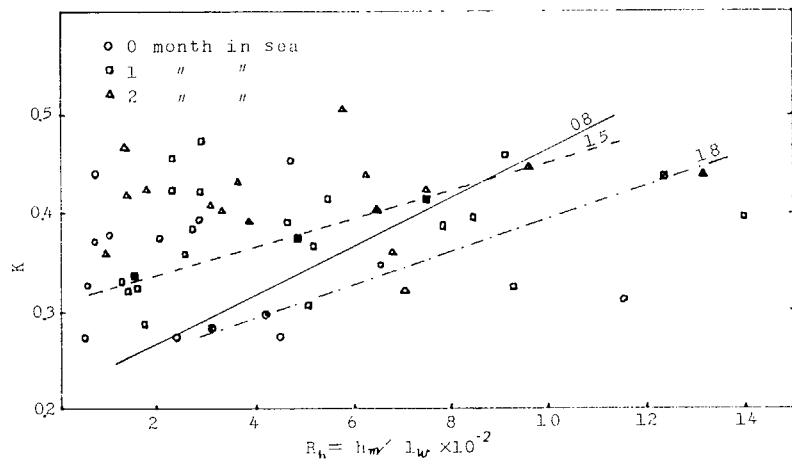


図 2.1.21

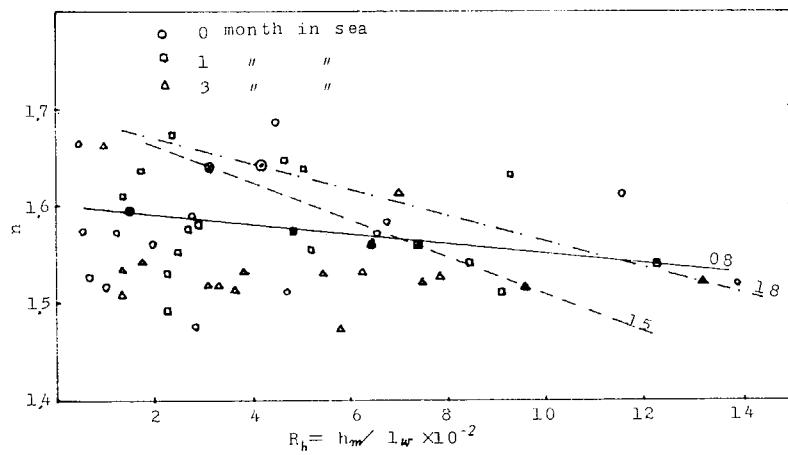


図 2.1.22

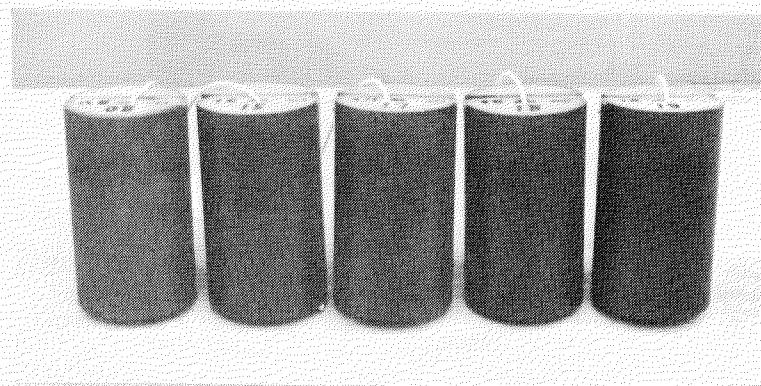


写真 2.1.1
浸漬前の円筒

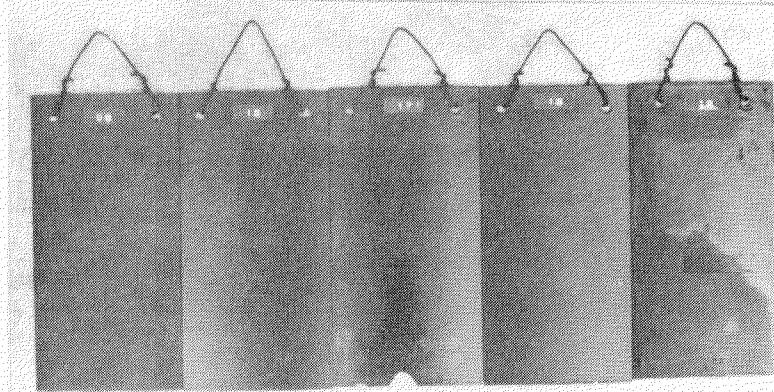


写真 2.1.2
浸漬前の試験片面

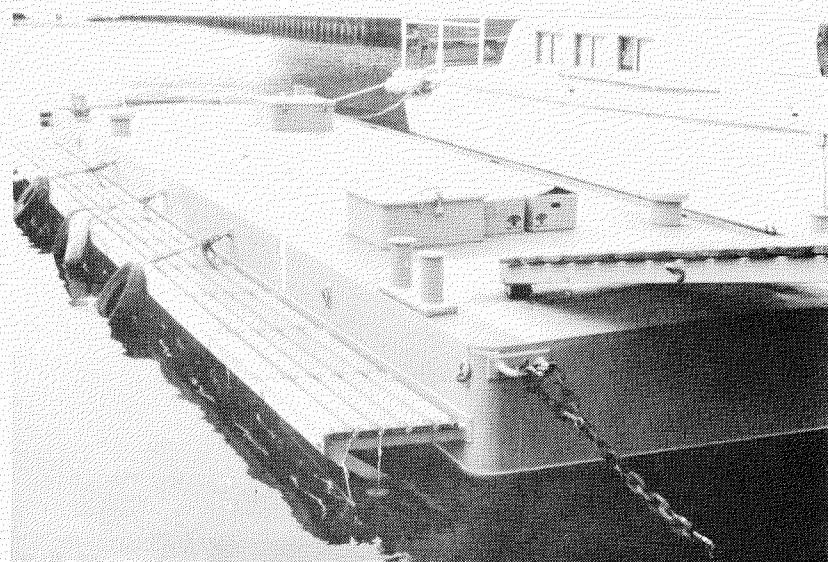


写真 2.1.3
円筒及び試験片の
浸漬状況
(繩船用ポンツーン)



写真 2. 1. 4
浸漬 1 ヶ月後
円筒表面

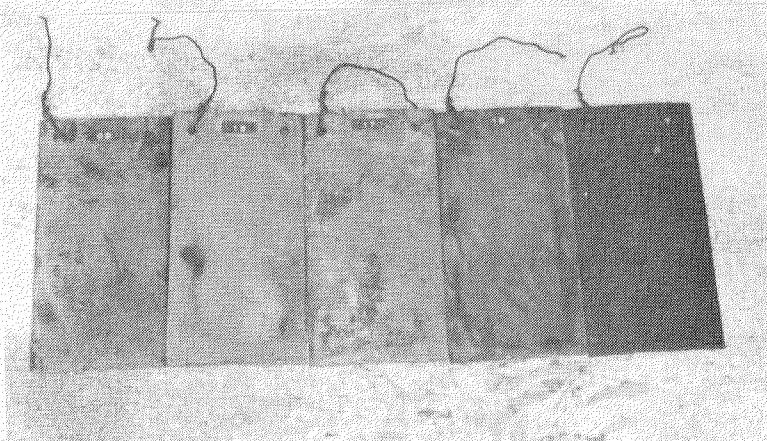


写真 2. 1. 5
浸漬 1 ヶ月
試験片表面

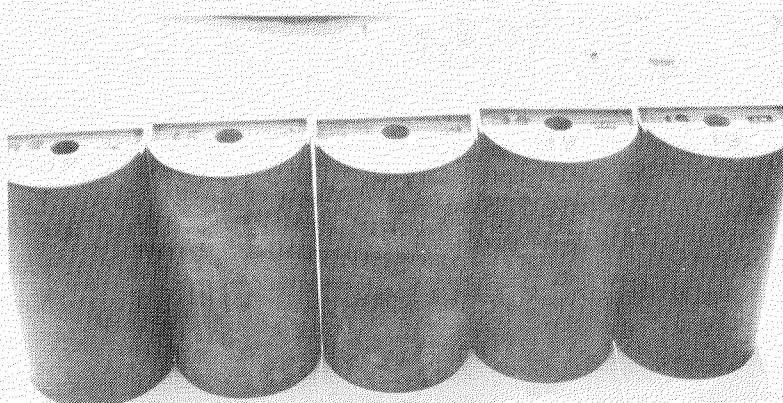


写真 2. 1. 6
浸漬 3 ヶ月
円筒表面

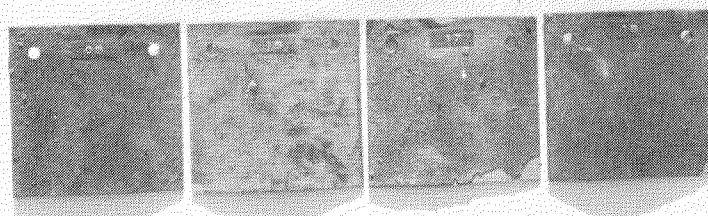


写真 2. 1. 7
浸漬 3 ヶ月
試験片表面

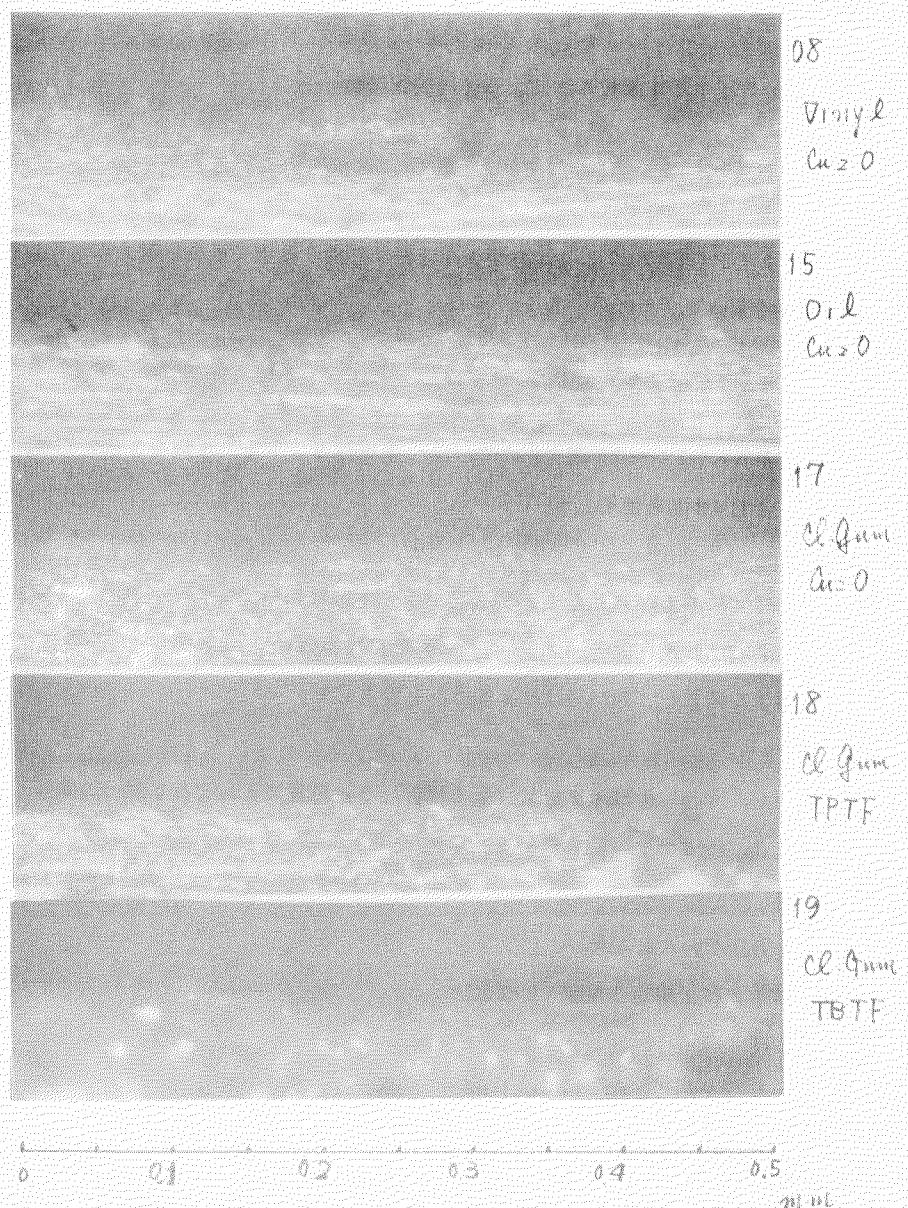


写真 2-1-8
浸漬前試験片の塗膜表面の断面写真
(上より順に、08, 15, 17, 18,
19 の塗膜断面)

2.2 防汚剤の毒性に関する調査研究

2.2.1 トリプチル錫フルオライドの1回投与法による体内残留試験

【実験 I】

(1) 目的

トリプチル錫フルオライド(TBTF)の生体内消長を適確に把握する上で重要と考えられる生物学的半減期(BHT)を以下の実験で求めた。

(2) 実験方法

(a) 実験動物

体重300～350グラム(14～15週令)のWister系雄性ラットを、1群を3匹として、実験群に13群、対照群に1群、合計42匹を使用した。

(b) 投与方法

TB-TF 10mgをゴマ油1mlに溶解し、実験群のラットに経口用ゾンデで強制的に1回経口投与した。投与量は、TB-TFの半数致死濃度 LD₅₀ 値 200 mg/Kgの1/5に当る 40 mg/Kg(1匹当たりゴマ油溶液で1～2ml)となるようとした。対照群はゴマ油のみを投与した。

(c) 臓器摘出

10日目までは毎日、それ以後は12日目、14日目、16日目にそれぞれ1群づつ開腹し、肝臓を摘出して重量を測定した後、トリプチル錫の分析を行った。

(d) 分析方法

分析は次のような方法でおこなった。

- ① サンプルの肝臓5gに1規定の塩酸10mlを加える。
- ② 粉碎均一化する。
- ③ Internal Standard Pb₂ Su Cl 1ppm 1ml
- ④ 塩酸7ml、食塩2g、n-ヘキサン20mlを加え、振とう攪拌する。
- ⑤ 13000 rpm/分で遠心分離する。
- ⑥ 上澄液(n-ヘキサン層)を約1mlに濃縮する。
- ⑦ シリカゲルカラム(1×8cm)で段階的に分取する。
- ⑧ トルエン30mlを加え分取し、濃縮する。
- ⑨ GLC(ECD)で定量する。

(3) 実験結果

実験により得られた肝臓中のTBTF濃度を表2.2.1.1に示した。また、これを時間に対してプロットした減衰曲線を図2.2.1.1に示した。さらに、TBTFの肝臓中濃度の対数を時間に対してプロットして得られる直線を図2.2.1.2に示した。

図2.2.1.2における直線ABはTBTFの初期消失過程を表わし、直線BCは定常的消失過程を表わしているものと思われる。

生体内金属の消失は複雑と考えられるが、生体が均一な系であり、1個の構成成分(コンポーネント)と考えられるなら、生物学的半減期(BHT)は(2)式で表わされる。

$$C = C_0 \times e^{-bt} \quad (1)$$

C ; t時間での臓器内金属濃度

C₀; 0時間での臓器内金属濃度

b ; 除去定数 t ; 時間

$$BHT = \frac{\ell_n 2}{b} \quad (2)$$

実際の計算に当っては図 2.2.1.2 の A-B, B-C 両曲線を外挿し、縦軸との交点を各々 A' , B' (0 時間での臓器内金属濃度) とし BHT を求めた。

(4) TBTF の肝における生物学的半減期

初期消失過程 1.4 日

定常的消失過程 2.4 日

表 2.2.1.1 肝臓中の TBTF 濃度 ($\mu g/g$; ppm)

経過日数 巾	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日
最高値	1.10	0.75	0.91	0.21	0.23	0.14	0.13	0.14
最低値	0.46	0.47	0.46	0.08	0.04	0.14	0.09	0.06
平均値	0.78	0.61	0.685	0.145	0.135	0.14	0.11	0.10

経過日数 巾	9日	10日	12日	14日	16日			
最高値	0.07	0.05	0.03	0.02	0.01			
最低値	0.06	0.02	0.02	0.01	—			
平均値	0.065	0.035	0.025	0.015	—			

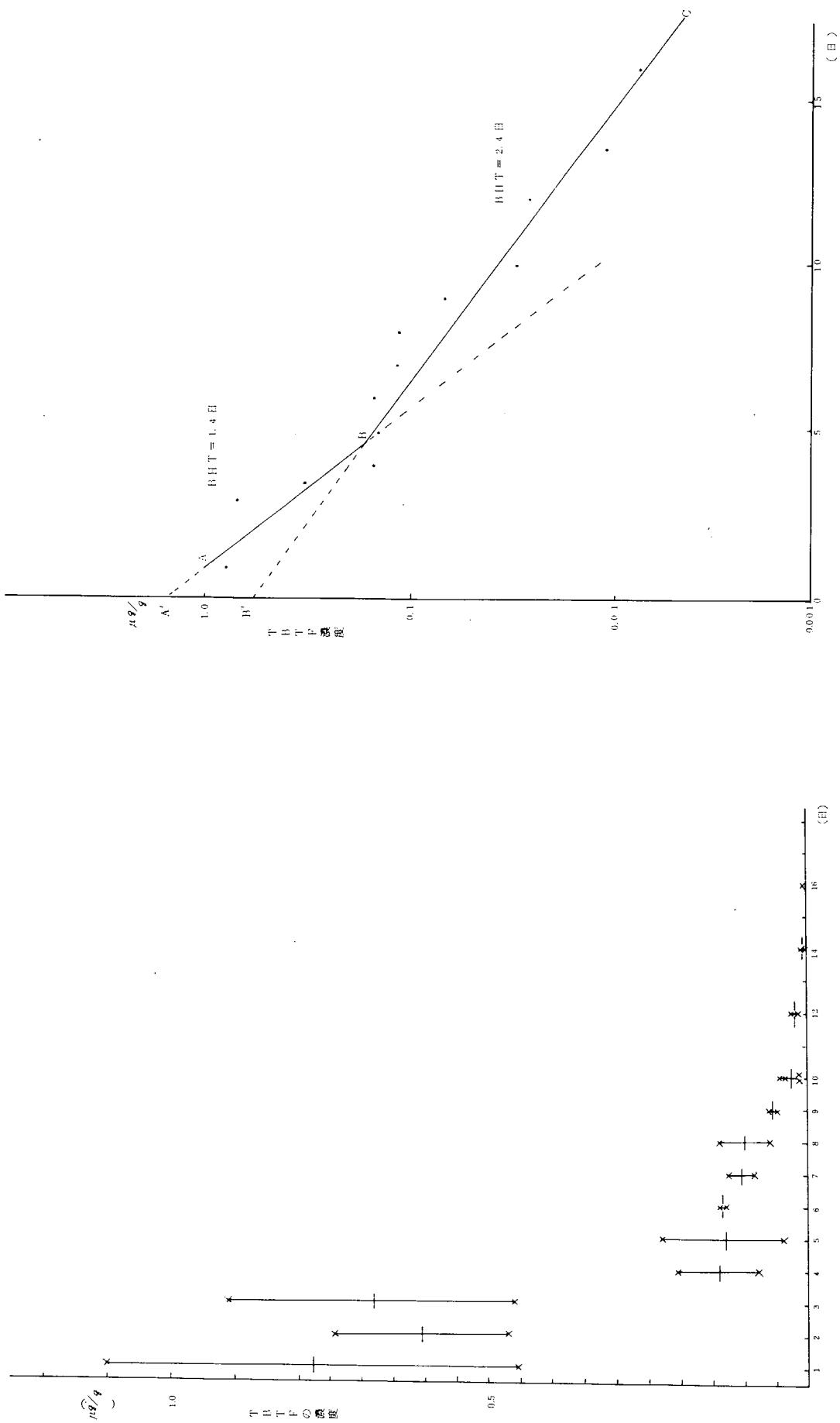


図 2.1.1.1 肝臓中 TBTF の濃度

図 2.2.1.2 肝臓中の TBTF 濃度の対数グラフ

【実験Ⅱ】

(1) 目的

トリプチル錫フレオライド(TBTF)の生体内動態、消長を把握する上で一つの指標となりうる生物学的半減期(Biological half time, BHT)をラットを用い、1回経口投与後の臓器(肝臓、腎臓、血液、脳)内濃度の減衰から求めた。

(2) 実験方法

(a) 実験動物

体重300～350グラム(14～15週令)のウィスター系雄性ラットを1群5匹として、全部で12群、計60匹を用いた。飼育は、通常の固形飼料と水を自由に与えた。

(b) TBTFの投与方法

TBTFはゴマ油1mℓにて10mgの割合で溶解し、12時間絶食させたラットに経口用ゾンデで強制的に1回経口投与した。

投与量はTBTFの50%致死量LD₅₀値の約1/5にあたる40mg/kg(1匹あたりゴマ油液1～2mℓ)とした。対照群はゴマ油のみを投与した。

(c) 臓器摘出

投与後1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16日目に1群5匹づつ採血脱血致死せしめ、肝臓その他の臓器を摘出し、重量を測定後、有機錫(トリプチル錫Bu₃Sn⁺、ジプチル錫Bu₂Sn⁺⁺、モノブチル錫BuSn⁺⁺⁺)の分析をおこなった。

(d) 分析方法

分析方法の詳細は表2.2.1.2に示す如くである。すなわち、臓器約5g(血液5mℓ)を粉細均一化し、塩酸で酸性にしてn-ヘキサンおよびエーテルで抽出し、濃縮後、シリカゲルカラムに吸着させた。Bu₃Sn⁺、Bu₂Sn⁺⁺、BuSn⁺⁺⁺は溶解性の異なる混合溶剤で逐次段階溶出し、Bu₃Sn⁺はガスクロマトグラフィー法(ECD)で検出定量、Bu₂Sn⁺⁺、BuSn⁺⁺⁺は原子吸光測定法で錫を測定した。

なお臓器により、分離状態が異なるため、各々最も適切と考えられる混合溶剤で三種のブチル錫を分離した。この方法の添加回収率はBu₃Sn⁺で95～105%，Bu₂Sn⁺⁺で75.2～132.0%，BuSn⁺⁺⁺で62.5～72.0%であり、このような生体における微量定量では十分な信頼性を与えるものと云える。

(3) 実験結果

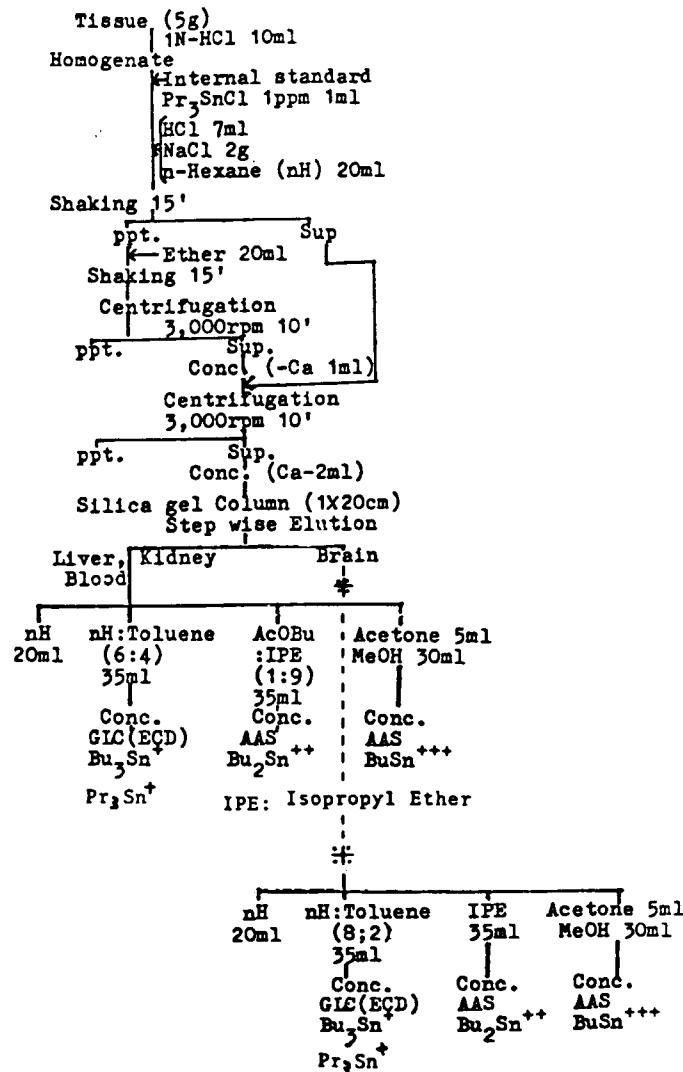
図2.2.1.3は肝臓におけるBu₃Sn⁺、Bu₂Sn⁺⁺、BuSn⁺⁺⁺の各濃度の経時的变化を示した。肝ではBu₃Sn⁺投与で、Bu₂Sn⁺⁺より、その代謝物であるBu₂Sn⁺⁺、BuSn⁺⁺⁺の方が濃度は大となり、Bu₃Sn⁺は急速に代謝されることを示している。ただし三種のブチル錫化合物とも減衰は早く5～10日で低値となっている。

図2.2.1.4は血液中の三種のブチル錫化合物のBu₃Sn⁺一回経口投与後の経時的变化を示したものである。Bu₃Sn⁺は7日目頃まで増減しながら減少し、それ以後は低値を示している。Bu₃Sn⁺の代謝物であるBu₂Sn⁺⁺、BuSn⁺⁺⁺はあまり増加を示さず低値のまま減少した。

図2.2.1.5は肝臓におけるBu₃Sn⁺の経時的变化を濃度を対数とり、時間に対しプロットしたものである。本図において、直線A-BはBu₃Sn⁺の初期消失過程を表わし、直線B-Cは定常的消失過程を表わしていると考えられる。

生体内および臓器での金属化合物の消失過程は複雑と考えられるが、生体ないし臓器が均一であり、一個の構成成分(コンポーネント)と考えると、生物学的半減期(BHT)は次の(2)式で表わされる。

表 2.2.1.2 プチル錫化合物の臓器からの分離法



$$C = C_0 \times e^{-bt} \quad (1)$$

C ; t 時間での化合物の臓器内濃度

C₀ ; 0 時間での臓器内化合物濃度

b ; 除去定数

t ; 時間

$$BHT = \frac{\ln 2}{b} \quad (2)$$

図 2.2.1.5 の A B, B C について(1)式から b を求め, (2)式により生物学的半減期を求めるとき初期消失過程では 1.4 日, 定常的消失過程では 4.4 日となった。

図 2.2.1.6, 7, 8 は同様にして各々腎臓, 脳, 血液での Bu_3Sn^+ の濃度対数との関係を示したものである。

これらの関係から同様に, 各々の生物学的半減期を求めたものを表 2.2.1.3 にまとめた。

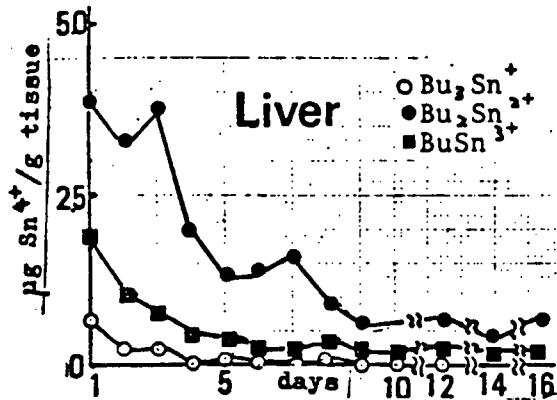


図 2.2.1.3 トリプケル錫経口投与後の肝内
ブチル錫化合物の濃度の減衰

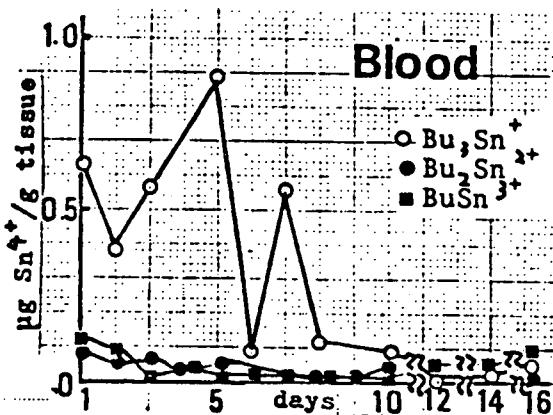


図 2.2.1.4 トリプケル錫経口投与後の血液中
ブチル錫化合物の濃度の減衰

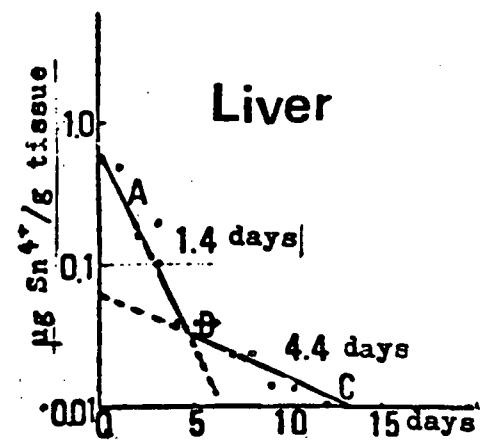


図 2.2.1.5 トリプチル錫 肝内濃度対数と時間との関係

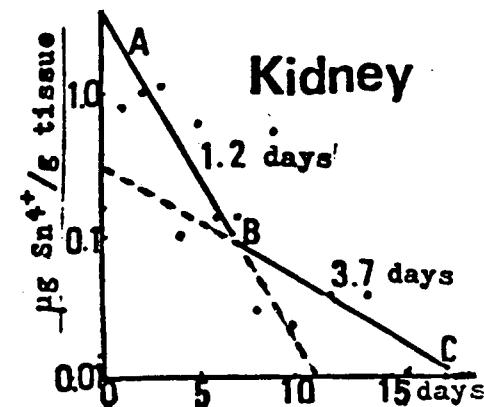


図 2.2.1.6 トリプチル錫 腎内濃度対数と時間との関係

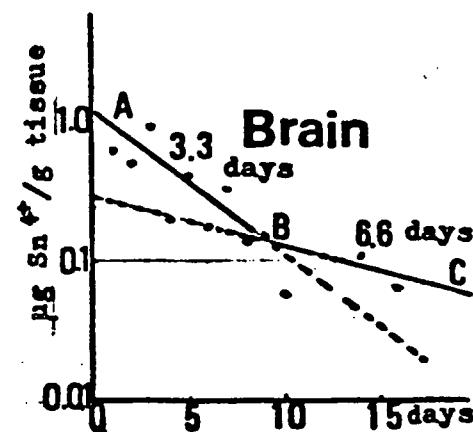


図 2.2.1.7 トリプチル錫 脳内濃度対数と時間との関係

表 2.2.1.3

トリブチル錫の各臓器での生物学的半減期

	生物学的半減期(日)	
	初期消失過程	定常状態での消失過程
肝 臓	1.4	4.4
腎 臓	1.2	3.7
脳	3.3	6.6
血 液	1.2	4.6

注) 各々一つのコンポーネントと考え、一定時期後の
 Bu_3Sn^+ のとり込みはなかったものとして計算した。

(4) まとめ

ラットにトリブチル錫フルオライドを $40 \text{ mg}/\text{kg}$ 経口的に 1 回投与し、経時的に 16 日まで、肝、腎、脳、血液中のトリブチル錫体およびその代謝物であるジブチル錫体、モノブチル錫体の含量を測定した。

また、これらの関係から各臓器でのトリブチル錫体の生物学的半減期を計算したところ、いずれも 3.7 ~ 6.6 日と短かかった。この値は実験 I (昭和 53 年 9 月) の生物学的半減期 2.4 日とほぼ等しく、有機金属であるメチル水銀の 70 日前後、蓄積性金属の年オーダーに比べて極めて短かく、各臓器に入ったトリブチル錫体はかなり早く代謝されるものと考えられる。

2.2.2 トリフェニル錫フルオライドの 1 回投与法による体内残留試験

(1) 目 的

トリフェニル錫フルオライド (TPTF) の体内蓄積性に関する研究の一環として、ラットに 1 回経口的に投与した TPTF の肝での経時的な濃度変化およびその代謝物であるジフェニル錫体 (DPT , $\text{Phe}_2\text{Sn}^{++}$) およびモノフェニル錫体 (MPT , $\text{Phe}\text{Sn}^{+++}$) の濃度変化を分析した。また、TPT (Phe_3Sn^+) の肝における生物学的半減期を計算した。

(2) 実験方法

(a) 実験動物

体重 $300 \sim 360 \text{ g}$ (14~16 週令) のウィスター系雄性ラットを 1 群 5 匹として対照を含め 7 群、計 35 匹を用いた。飼育は通常の状態で行った。

(b) TPTF の投与方法

TPTF はゴマ油 1 ml に $20 \text{ mg}/\text{ml}$ の割で溶かし、12 時間絶食したラットに経口用ゾンデで強制的に 1 回投与した。

投与量は TPTF の LD_{50} の約 $\frac{1}{4}$ 量である、 $300 \text{ mg}/\text{kg}$ である。対照群はゴマ油のみ投与した。

(c) 臓器摘出

投与後 1, 2, 3, 4, 5, 6 日目に脱血死させ、肝を摘出した。重量測定後、 Phe_3Sn^+ , $\text{Phe}_2\text{Sn}^{++}$, $\text{Phe}\text{Sn}^{+++}$ 体を各々分析した。

(d) 分析方法

分析方法の詳細は表 2.2.2.1 に示した。すなわち、臓器ホモジネートにクエン酸リシン酸緩衝液 (pH 12) を加え、20% メタノール・クロロホルムで抽出した。

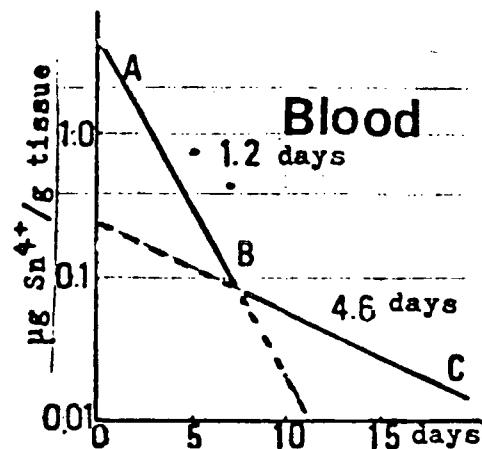


図 2.2.1.8 トリブチル錫血液内濃度
対数と時間との関係

有機層には Phe_3Sn^+ と一部の $\text{Phe}_2\text{Sn}^{++}$ が移行するが、これはアルミナカラムでの段階溶出で分離された。一方、水層へは $\text{Phe}_2\text{Sn}^{++}$ の大部分と $\text{Phe}\text{Sn}^{+++}$ がくるが、 $\text{Phe}_2\text{Sn}^{++}$ α -ベンゾインオキシムとクロロホルムで抽出され、その水層には $\text{Phe}\text{Sn}^{+++}$ がくるが、これをナトリウムジエチルジチオカルバメート (NaDDTC) とクロロホルムで抽出した。各分離はアルミナ・ポリアミド薄層クロマトグラフィーで展開し確認した。

各分離フェニル錫体は濃縮して原子吸光法で錫を測定した。

この方法での添加回収率は 95~114 % と良好であった。

(3) 実験結果

図 2.2.2.1 に肝臓における、トリフェニル錫フルオライド一回投与後の Phe_3Sn^+ (Tri), $\text{Phe}_2\text{Sn}^{++}$ (Di) および $\text{Phe}\text{Sn}^{+++}$ (Mono) 体の濃度の経時的变化を示した。

Tri 体含量が初期で最も高く、Di 体は 2 日目に、Mono 体は 4 日目にピークとなり 6 日目にはいずれも低濃度に減少していた。

図 2.2.2.1 の Tri 体濃度変化から分るように、投与後 1 ~ 3 日までは Tri 体濃度はほぼ一定でこれはまだ吸収されている状態を示すものと考えられる。

3 日以後は急速に低下し、これが Tri 体の肝での定常的減衰を示すものと考えられる。

したがって 3 日 ~ 6 日までの濃度対数をとり、経時的にプロットして、 Phe_3Sn^+ の肝での生物学的半減期を単一コンポーネントと仮定して計算すると 1.07 日となった。

(4) まとめ

ラットに経口的にトリフェニル錫フルオライドを 1 回投与して肝での濃度の減衰をみると、かなり早く、一応計算で生物学的半減期は肝で 1.07 日であった。

2.2.3 付 言

体内に入ったトリプチル錫フルオライドおよびトリフェニル錫フルオライドの生物学的半減期は極めて短かく、同じ有機金属であるメチル水銀の 70 日前後、蓄積性金属の年オーダーに比べ短い。

理論的には毎日一定量づつ摂取した場合の最高蓄積量は一日吸収量(摂取量に吸収率をかけたもの) $\times 1.44 \times$ 生物学的半減期で表わされる。したがって生物学的半減期が短ければそれだけ最高蓄積量は少ないことになる。また一日摂取量を減すれば、それだけ最高蓄積量は少ないことになる。

表 2.2.2.1 臓器からのフェニル錫の分離法

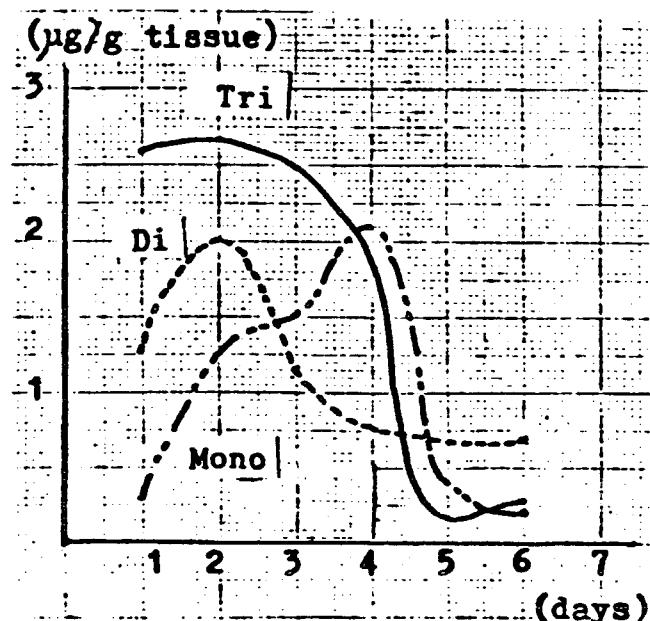
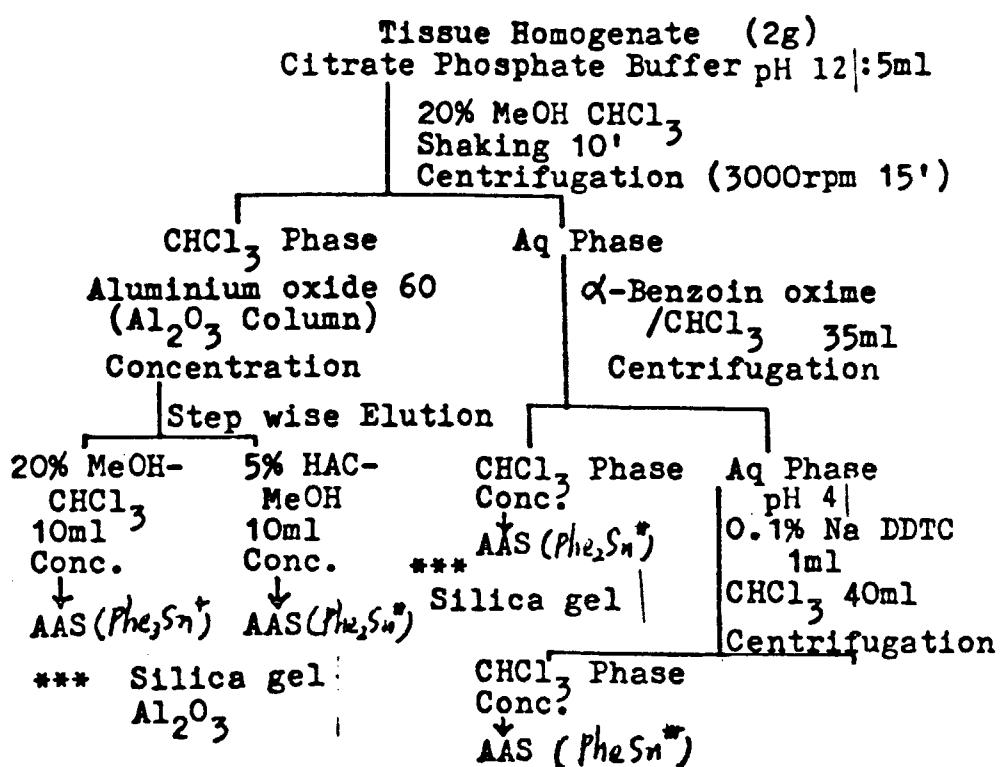


図 2.2.2.1 トリフェニル錫 1回経口投与後の各フェニル錫体の肝における濃度の経時変化

2.3 防汚塗料の安全取扱基準に関する調査研究

—マスクの遮断効果の参考的実験—

2.3.1 目的

防汚塗料のスプレー作業におけるガーゼマスクの着用効果推定の参考とするため有機錫系防汚塗料を用いて実験した。

2.3.2 実験方法

(1) 供試塗料

トリフェニル錫クロライド10%を含有する下記組成の塗料を供試した。

塩化ゴム	5.5% (重量)
WWロジン	5.5
T.C.P.	2.0
べんがら	25.0
トリフェニル錫クロライド	10.0
キシロール	52.0
合計	100.0

(2) ガーゼマスク

市販の衛生用ガーゼを適当な寸法に切り、重ね枚数を0, 2, 5, 10, とした。

(3) 実験装置

図2.3.1に示すように $0.6(\text{W}) \times 0.6(\text{H}) \times 3.5\text{ m}(\text{L})$ のフードをつくり、この端部から供試塗料をエアレス塗装機(28:1, ノズルチップは1,000~1,200 ml/min)によりスプレーができるようにし、端部から2mおよび3mの位置に吸入口を設けた。一方、図2.3.2に示すようなミスト吸引捕集装置を製作した。

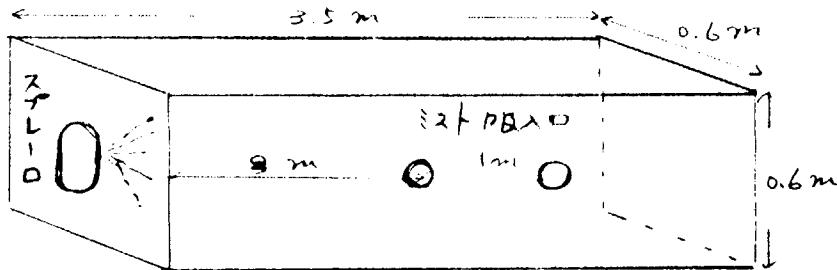


図2.3.1 ミスト捕集フード

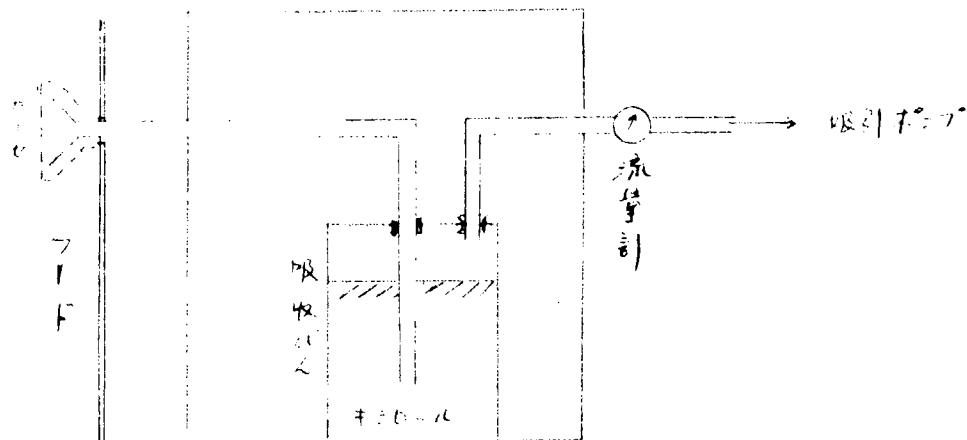


図2.3.2 ミスト吸收捕集装置

2.3.3 実験

(1) 塗料の調整

配合にもとづき塗料作成、原液のままで供試

(2) スプレー条件

エアレス塗装機 : ポンプ比 28:1

ノズルチップ : 163 - 617

ホース : $\frac{1}{4}$ " 7 m

エアー圧 : 5 kg/cm²

(3) 試料採取

前記のスプレー条件で、吸引量 20 ℥/min で 2 分 30 秒間、都合 50 ℥を吸引した。

吸収びんには予め 100 ml のキシロールを充填しておき、吸引完了後は吸引管を 50 ml のキシレンで吸収びんの中へ洗い落し、これを分析試料とした。

(4) 分析

試料中の Sn の分析はすべて日東化成㈱にお願いした。

分析法：無炎原子吸光法

使用機器：日本ジャーレル、アッシュ KK AA-782+FLA10型

測定条件：分析波長……… 286.3 nm

ランプ電流値 …… 8 mA

乾燥…………… 10 A — 20 秒

灰化…………… 50 A — 30 秒

原子化…………… 270 A — 7 秒

アルゴン流量 …… 3 ℥/min

流入量…………… 20 μℓ

2.3.4 実験結果

分析結果 (Sn, ppm)	吸入口距離 m くり返し ガーゼ枚数	2 m				3 m			
		0	2	5	10	0	2	5	10
	1	64.50	5.85	2.51	1.11	20.00	4.50	2.05	1.07
	2	45.75	6.24	2.21	1.09	36.00	2.13	1.66	1.15
	3	57.00	4.65	1.94	0.76	24.50	4.34	2.08	1.12
	平均	55.75	5.58	2.22	0.99	26.83	3.66	1.93	1.11

- スプレー口から吸入口までの距離が遠くなれば当然ミスト量が少なくなると予測されるが、この実験ではその通りの結果が出た。2 m と 3 m とではほぼ 1/2 量である。
- ガーゼの枚数効果は、0 枚と 2 枚では約 1/10 になる。ガーゼの枚数が多くなるにしたがい遮断の効果は高くなるが完全とまでいかず、Sn 量で 1 ppm 程度の数値が検出された。

2.3.5 まとめ

今回の実験結果から、塗料作業者および周辺の作業者についてはガーゼマスクを着用することによって、無着用の場合に比べるとその遮断効果は大きいといえる。

3. 防汚塗料評価促進試験法の調査研究

3.1 ロータリー式試験装置の製作

防汚塗装試験板をローターの円周面に装着し、海中で回転させることによって防汚性の変化を動的に試験するため本装置を製作した。全景およびローター駆動機構概要を図3.1, 3.2に示す。

3.1.1 装置要目

(1) 箱部分

縦 5.4 m × 横 5.4 m × 高さ 1.5 m

吃水 約 0.8 m

鋼製、重防食塗装

重量 約 7.5 トン

(2) ローター部分

i) モーター

製造会社 三菱電機(株)

型式 3相誘導電動機 6F-EF型

出力 7.5 kW

回転数 最高 1720 rpm まで可変

ii) ローター

寸法 直径 1 m × 高さ 15 cm

材質 ガラスファイバー強化ポリエスチル樹脂

試験板 12 cm × 12 cm × 1 mm 板 19 枚取付可能

周速 約 10~22 ノット可変

全体を縦 2.43 m × 横 2.43 m × 高さ 2.3 m の鋼製ハウス内に格納し箱に搭載した構造とした。

3.1.2 設置場所

広島県安芸郡音戸町田原海面

3.2 ロータリー式試験装置試験条件の予備検討

3.2.1 供試塗料

つきの組成の塗料について試験した。

塩化ゴム系	ビニル系
塩化ゴム樹脂 8.4 W%	ビニル樹脂(VYHH) 5.5 W%
ロジン 8.4	ロジン 5.5
亜酸化銅 3.0	亜酸化銅 3.0
有機錫化合物※ 1.0	有機錫化合物※ 1.0
酸化マグネシウム 2.2	硫酸バリウム 4
チャイナクレイ 5.4	タルク 11
弁柄 4.2	弁柄 1.0
塩化パラヒン 2.0	トリクロレジルフルーハート 2
水添ヒマシ油 0.6	MIBK 1.1
ナフサ 28.8	キシレン 1.1
計 100.0	計 100.0

※トリフェニル錫ハイドロオキサイド(TPTH)または、ビス・トリブチル錫ジプロムサクシネート(TBTS)

3.2.2 試験板の作製

- (1) 素材、寸法 冷間圧延鋼板 $120 \times 120 \times 1\text{mm}$
- (2) 下地処理 エメリーペーパー#100にて研磨、脱脂
- (3) 塗装 はけ塗にてつぎの塗装系とした。

A/C 2回 (塩化ゴム系 130μ または ビニル系 120μ) \times A/F 2回 (80μ)

3.2.3 海中回転浸漬条件

- (1) ローター周速 10m/s (約20ノット)
- (2) 海水温度 $10\sim12^\circ\text{C}$
- (3) 試験板取付 ローターの円周面にビスで固定
- (4) 試験期間 53.12.27～54.1.26
(運転初期は「ならし運転」のため昼間のみ回転、夜間・休日は休止)
- (5) 積算回転数 1.948, 138回

3.2.4 ロータリー浸漬試験後の防汚剤量の変化に関する試験

試験板をローターから取外して塗膜中の Sn, Cu の含有量の変化を X 線マイクロアナライザー (XMA), 螢光 X 線分析法 (XRF) にて試験し、別にリーチングレート試験を行った。

XMA, XRF は、浸漬前および海中静置浸漬板についても同様に比較試験を行い、塗料は塩化ゴム系で Cu_2O , TPTH 防汚剤併用形を使用した。リーチングレート試験には同塩化ゴム系と、ビニル系では Cu_2O , TPTH, Cu_2O , TBT S 防汚剤を試験した。

3.2.4.1 X 線マイクロアナライザーによる方法

- (1) 装置 日本電子機器製 SMU 3-DDS 型
- (2) 分析条件 $\text{Cu K}\alpha$: LiF
 $\text{Sn K}\alpha$: ベンタエリトリトル
波長: $7 \times 10^{-8} \text{ \AA}$
電圧: 15 KV
- (3) 分析位置 塗膜断面

3.2.4.2 螢光 X 線分析装置による方法

- (1) 装置 理学電機機器製 KG-X3134 型
- (2) 分析条件 分光結晶: LiF
電圧電流: 35 KV - 15 mA
管球: Rh
- (3) 分析位置 塗膜表面

3.2.4.3 リーチングレート試験

- (1) 試験方法 回転浸漬 1 カ月後試験板を取り外し、人工海水 2ℓ を入れたピーカー中に入れ、エアーバブルかく拌 (500ml/min) により 1 hr の溶出操作を行い、溶出液を原子吸光法により分析し Cu の溶出速度を求めた。

同時に同様試験板を海中に静置浸漬したものと比較した。

3.2.4.4 試験結果

- (1) X 線マイクロアナライザーによる結果

図 3.3～図 3.5 に示した。

Sn , Cu の特性 X 線像からみて、浸漬前、静置浸漬、および回転浸漬の順に Sn , Cu の減少の大きくなる傾向がみとめられ、静置浸漬の塗膜においては、 Sn , Cu ともに防汚剤の消耗がかなり促進されていることが明らかである。

(2) 融光 X 線分析法による結果

分析結果を融光 X 線のインテンシティ（カウント／秒=CPS）で表わし図 3.6 に示した。

Sn , Cu とともに回転浸漬の塗膜は静置浸漬のものに比してカウント数が減少しており、防汚剤の消耗が促進されていることを示している。

本法は、防汚剤濃度の異なる塗膜について検量線を求めておけばさらに明瞭な変化が、カウント一濃度の関係から定量可能となる。

(3) リーチングレート試験による結果

表 3.1 に示した。

回転浸漬の塗膜は静置浸漬のものに比べ、ビヒクル、防汚剤の相違にかかわらず、リーチングレートが高い傾向を示した。このことは塗膜に海中で流速が加わると、防汚剤の溶出が促進される結果によるものと考えられる。

以上の各試験結果からみて、本ロータリー試験装置によって塗装試験板に海中で流速を与えることにより、防汚剤の消耗換算すれば防汚塗料の効果持続性を促進的に試験可能の見込である。また、本装置は 10～22 ノットの範囲の任意の速度について長期の無人運転が可能な見とおしも得られた。

3.3 促進リーチングレート試験法の検討

促進リーチングソリューションは、所定条件のもとで防汚塗膜をその中に浸漬することによって防汚剤の溶解を促進させる化学薬品溶液であり、従来古くから用いられているもので Kechum のグリシン溶液が著名である。これは防汚剤の Cu を対象としたもので、最近のように有機錫化合物その他の有機防汚剤を配合した塗料に対しての適否は明らかでない。

本試験では、最近の長期耐久形防汚塗料に対して従来の促進液よりもさらに促進倍率が高くかつ有機防汚剤にも適した液組成が得られるかの模索検討を行った。

3.3.1 リーチングソリューションと防汚剤溶解性試験

3.3.1.1 供試防汚剤

- (1) 亜酸化銅(Cu_2O)
- (2) トリフェニル錫ハイドロオキサイド(TPTH)
- (3) ビス・トリブチル錫メゾジプロムサクシネット(TBTS)
- (4) トリブチル錫フルオライド(TBTF)

(2) 供試リーチングソリューションの種類

①	純 水	食塩水(2 %) :
		NaCl 20 g 純 水 1000 ml
②	酸性人工海水 :	グリシン溶液(1) :
	NaCl 27 g NaHCO ₃ 17 mg Na ₂ CO ₃ 3 mg 純 水 1000 ml pH 3.0 に調整	0.1 N NaOH 27.8 ml グリシン 1.785 g NaCl 27.95 g 純 水 1000 ml pH 9.0 に調整
③	水酸化ナトリウム溶液 :	グリシン溶液(2) :
	純水に 0.1 N NaOH を滴加し pH 11.5 に調整	0.1 N NaOH 27.8 ml グリシン 1.785 g NaCl 21.00 g 純 水 1000 ml pH 9.0 に調整
④	グリシン溶液(KECHUM 法) :	
	0.1 N NaOH 28.8 ml グリシン 1.785 g NaCl 27.95 g 純 水 1000 ml pH 10.5 に調整	

(3) 試験方法

上記各組成のソリューション 20 ml に供試防汚剤各 0.2 g を混合し、かく拌後 1 夜放置してから不溶解物を沪別し、その汎液について原子吸光分析法により Cu, Sn を定量した。

(4) 試験結果

表 3.2 に示す。

イ) 亜酸化銅に対する溶解性

グリシンの効果が大きい。(④, ⑥, ⑦ 液)

酸性よりもアルカリ性が溶解性大である。(②, ③ 液)

NaCl の存在の効果は少い。(①, ⑤ 液)

ロ) 有機錫化合物に対する溶解性

TPTH はグリシンを含有する液にわずかに溶ける。(④, ⑥ 液)

TBTS はアルカリ液とグリシン含有液によく溶ける。(③, ④, ⑥, ⑦ 液)

TBTF は 2 % NaCl 溶液以外の供試液にはよく溶ける。(①, ②, ③, ④, ⑥, ⑦ 液)

NaCl の存在効果は少い。

以上の結果から、従来のグリシン液から NaCl を省いた下記のような組成液が塗膜に対する浸透性も良くなつて防汚剤の溶解促進効果の向上が期待される。

[試製リーチングソリューション]

グリシン 1.785 g

純 水 28.8 ml

0.1 N NaOH 1000 ml

pH 10.5 に調整する。

3.3.2 試製リーチングソリューションの塗膜に対する適性試験

(1) 試 験 板

100 × 100 × 1 mm鋼板の両面に、前記3.2.1の供試塗料(塩化ゴム、ビニル系)を3.2.2の要領で塗装した。

(2) 試 験 方 法

ビーカーにリーチングソリューション 1 ℥を入れ、その中に試験板を全没して室温(20 °C) × 30 日間浸漬後、引上げて清水洗浄を行い、自然乾燥後塗膜の表面状態を肉眼観察した。また、浸漬液についても沈殿物の有無を調べた。

(3) 試 験 結 果

表3.3に示した。

塩化ゴム系、ビニル系いずれの塗膜もはく離、ふくれ、きれつなどの欠陥発生はなかった。

また、浸漬液ビーカー底部には沈殿物はみとめられなかったところから、防汚剤の脱落はなかったものと判断される。

以上のことから、試製リーチングソリューションは塩化ゴム系、ビニル系の防汚塗膜に対してとくに性状上問題はないものと考えられる。

3.3.3 試製リーチングソリューションの促進倍率の検討

(1) 試 験 板

3.3.2 同様の試験板を用いた。

(2) 試 験 方 法

ビーカーにリーチングソリューション 1 ℥を入れ、その中に試験板を全没して室温(20 °C)にて浸漬し、2, 3, 6, 12. および 24 hr 目にそれぞれ液 2 ml を採取して、防汚剤の溶出量を原子吸光分析法により定量した。

比較試験液として下記のリーチングソリューションを用いて同様に試験した。

[比較試験液]^{*}

グリシン 1.875 g

NaCl 28.0 g

0.1 N NaOH 27.78 ml

純 水 1000 ml

○ pH 9.1 に調整する。

*川崎重工法相当液

(3) 試 験 結 果

Cu の溶出量変化を図3.7に示した。Sn の溶出量は 24 hr では微量のため分析できなかった。

Cu の溶出は塩化ゴム系、ビニル系いずれの塗料についても比較液に比して高い傾向を示し、試製液の促進性が一層大きいことがみとめられた。

しかし、浸漬時間が短いこと、 Sn の溶出が検知できないなどの問題もあるので、さらに長時間試験を行って促進性（促進倍率）を確認する必要がある。

因みに、比較液の Cu に関する促進倍率は長期形防汚塗料に対しては20倍とされているので、図3.7の Cu 溶出量の関係からみて少くとも40～50倍の促進性が期待できるのではないかと考えられる。 Sn の溶出促進については、有機錫化合物の種類により溶解度が異なるので、液組成、試験方法などについてさらに検討の余地がある。

3.4 まとめ

- (1) A Fの長期防汚性を促進評価する研究の一環として、海中で動的条件のもとにA F塗膜を試験するための、ロータリー式試験装置を製作し、広島県安芸郡音戸町田原の海面に設置を完了した。
- (2) 本装置によるA F塗膜の回転浸漬は、従来の静置浸漬の場合に比し防汚剤の消耗を促進することが、X線マイクロアナライザー、蛍光X線分析法による塗膜分析、溶出速度試験などの結果から判断できた。
- (3) 本装置による試験条件としては、できるだけ短期間に評価可能とするためにつきのとおりとする。
 - 1) ローターの周速 20ノット(約10m/s)
 - 2) 試験期間 6カ月以上(回転30日間、休止7日間)
 - 3) 防汚性試験 1カ月ごとに溶出速度、3カ月ごとに海中静置浸漬、防汚剤残存量試験
- (4) 促進リーチングレート試験に用いるリーチングソリューションは、 Cu に対するものは従来のグリシン液を改良することによりさらに促進倍率を向上できることが明らかになったが、 Sn 用のものについてはさらに液組成、試験方法などに關しさらに検討の余地がある。前記の蛍光X線分析法の定量化を確立し、塗膜中の残存量を求める方法も一策と考えられる。

以上

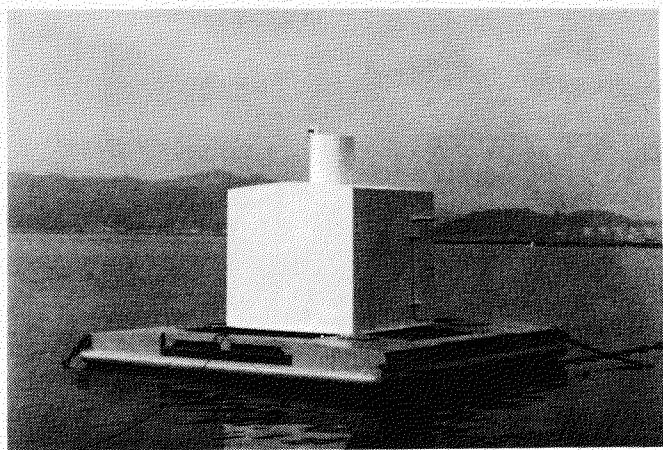
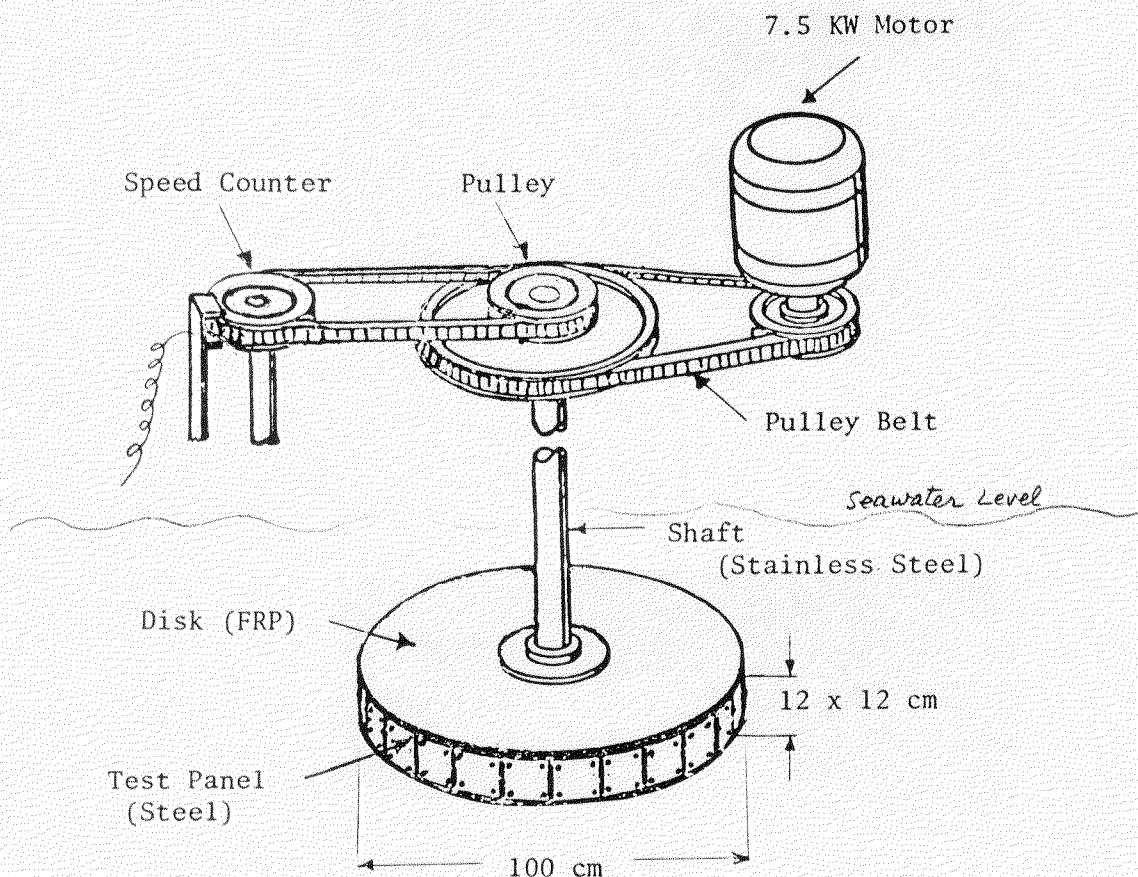


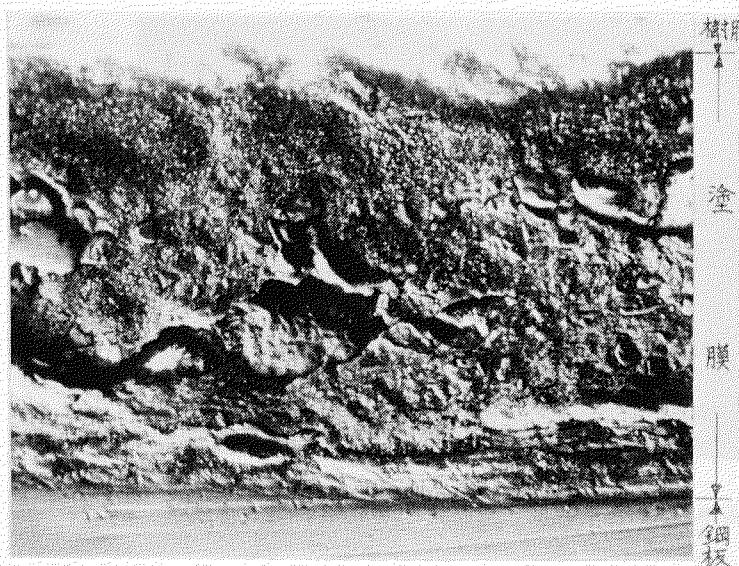
図 3.1 ロータリー式防汚塗料試験装置(全景)



Scheme of Rotary Tester for Anti-fouling Paint

図 3.2 同上 (機構概要)

図 3.3 塗膜断面の分析結果
(浸漬前)



二次電子像

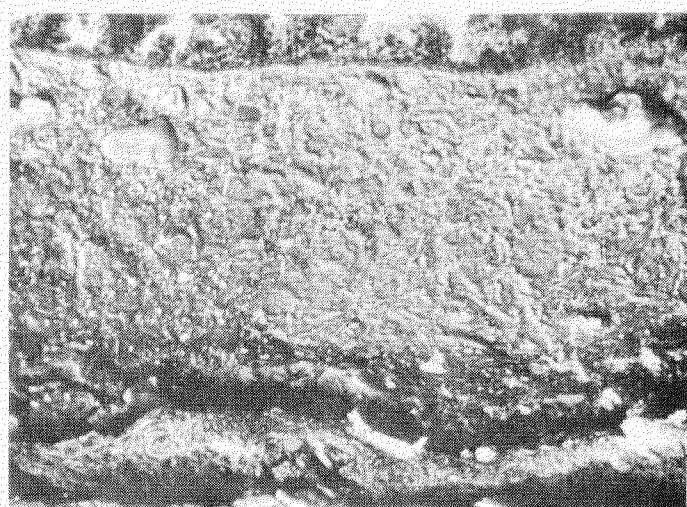


Sn 特性 X 線像

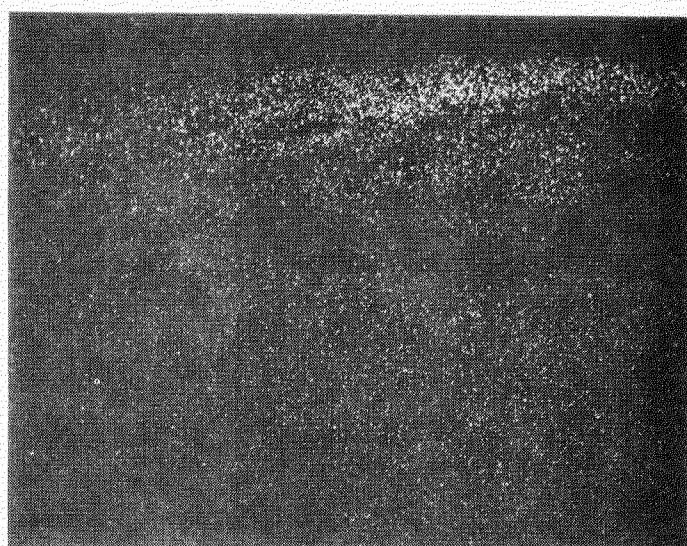


Cu 特性 X 線像

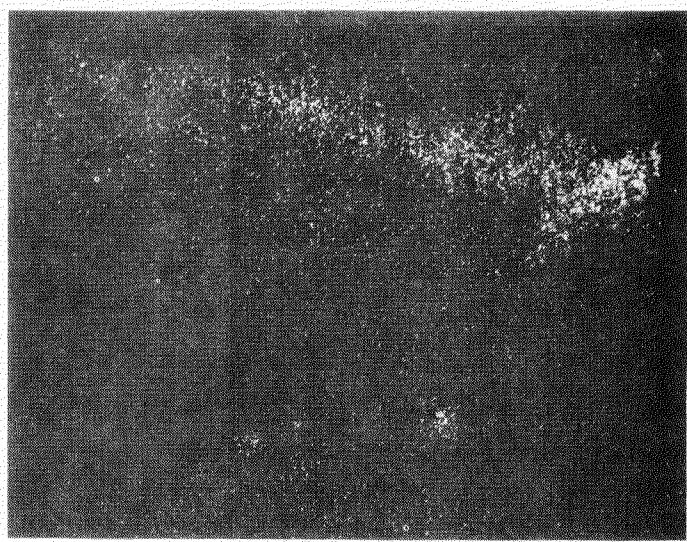
図 3.4 塗膜断面分析結果
(静置浸漬)



二次電子像

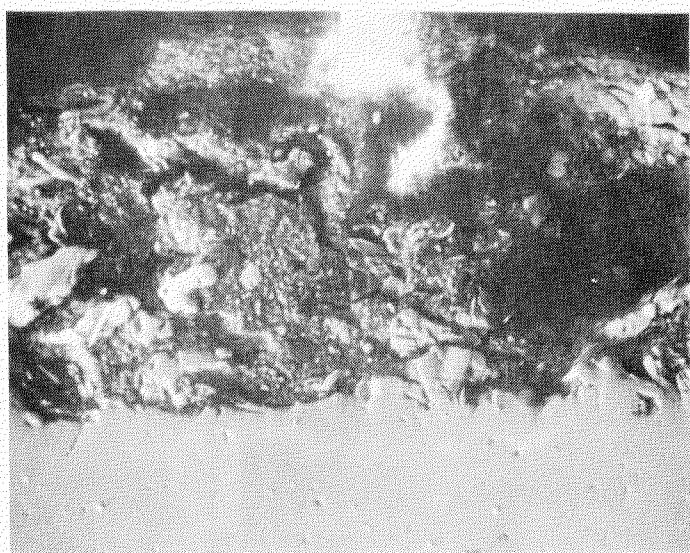


Sn 特性 X 線像



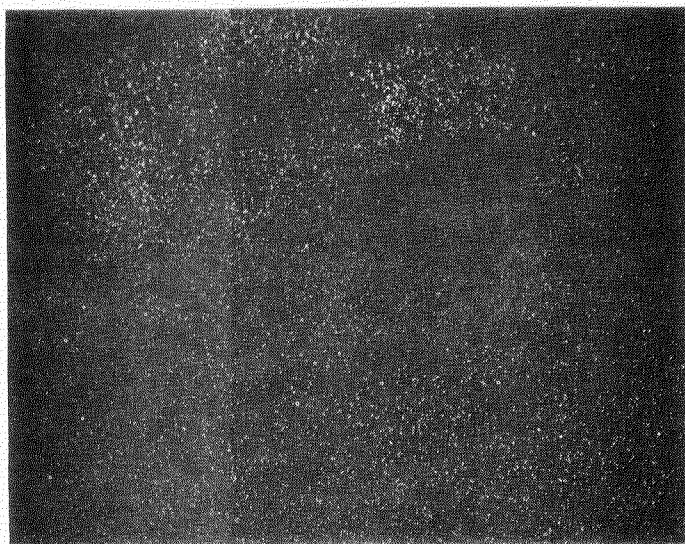
Cu 特性 X 線像

樹脂 図 3.5 塗膜断面分析結果
(回転浸漬)

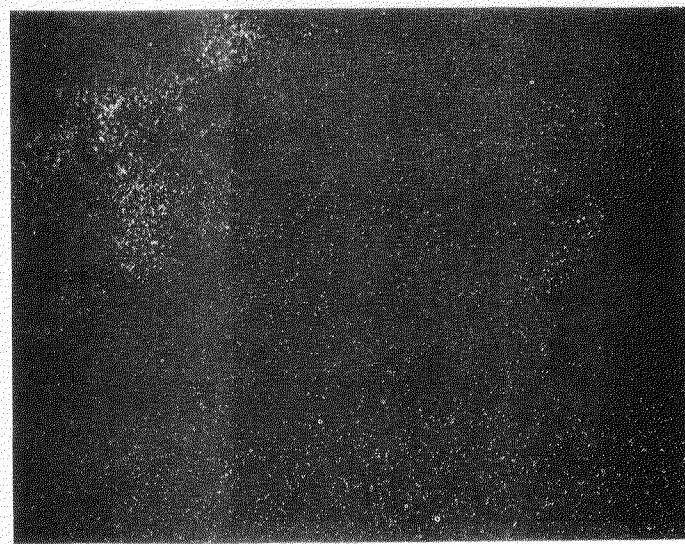


樹脂
塗
膜
鋼
板

二次電子像



Sn 特性 X 線像



Cu 特性 X 線像

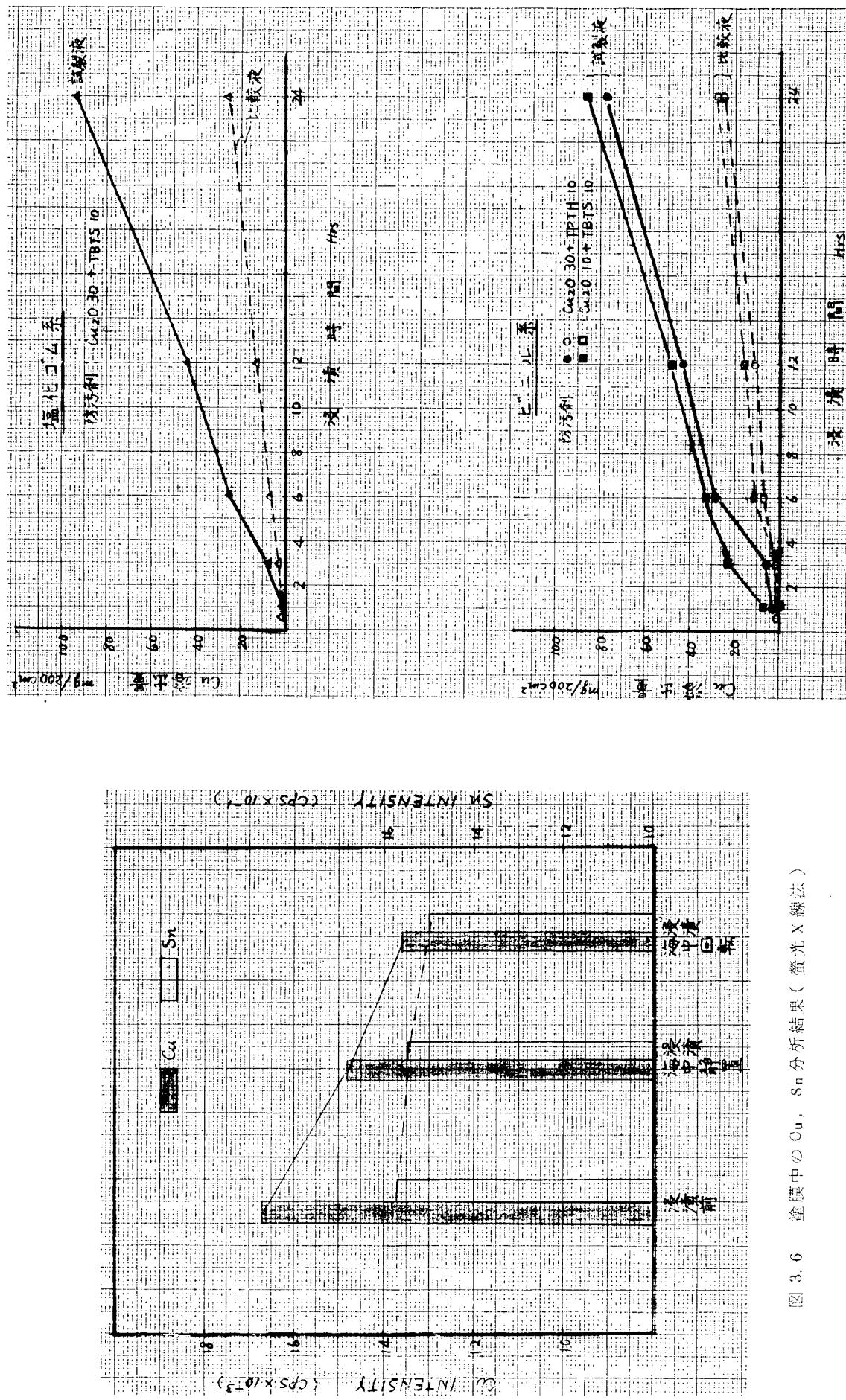


図 3.6 漆膜中の Cu, Sn 分析結果（蛍光 X 線法）

図 3.7 リーチングシリーションの促進効果比較試験結果

表 3.1 回転、静置浸漬板のリーチングレート試験結果

塗料 防汚剤	塩化ゴム系	ビニル系	
	Cu ₂ O : TPTH	Cu ₂ O : TPTH	Cu ₂ O : TBTS
回転浸漬	122.5	252.0	226.1
静置浸漬	35.5	42.9	—

 $\text{Cu}_2\text{O} : \text{TPTH} = 30 : 10 / \text{塗料 } 100 \text{ (W比)}$ $\text{Cu}_2\text{O} : \text{TBTS} = 30 : 10 / \text{塗料 } 100 \text{ (W比)}$

表 3.2 リーチングソリューションに対する防汚剤の溶解性

液組成	亜酸化銅		有機錫化合物			判定
	Cu	判定	TPTH	TBTS	TBTf	
			Sn			
①	3.8	×	0	0	9.0	×
②	1.1	×	0	0	9.0	×
③	21.9	○	0	20.4	5.7	△
④	24.3	◎	3.3	18.0	8.2	○
⑤	0.7	×	0	1.2	2.9	×
⑥	23.2	◎	1.6	13.5	6.9	○
⑦	24.6	◎	0	12.6	6.9	△

◎ よく溶ける ○ かなり溶ける △ 溶解困難または一般性なし

× 溶解不良または一般性なし

表 3.3 試製リーチングソリューションによる塗膜浸漬試験結果

塗料 防汚剤 項目	塩化ゴム	ビニル系	
	Cu ₂ O : TPTH	Cu ₂ O : TPTH	Cu ₂ O : TBTS
塗膜の状態	異状なし	異状なし	異状なし
浸漬液の状態	沈でん物認めず	沈でん物認めず	沈でん物認めず

4. 文 献 調 査

4.1 概 要

昭和53年度に収集した船底塗料関係の文献総数は103点で項目別に分類すると次の通りである。

- | | |
|----------------------|-----|
| (1) 防汚剤の溶出機構に関する文献 | 4点 |
| (2) 船底塗料の試験方法に関する文献 | 11点 |
| (3) 表面粗度、摩擦抵抗に関する文献 | 12点 |
| (4) 船底塗料の配合、性能に関する文献 | 71点 |
| (5) 安全衛生に関する文献 | 2点 |
| (6) 生物関係 | 3点 |

収集文献の題目、著者名、出典、簡単な要約を4.2、各分類項目別のまとめを4.3に記す。

4.2 文 献 題 目

(1) 防汚剤の溶出機構

KA-1172 Charles P. Monaghan, James F. Hoffman, Elmer O'Brien, "An Evaluation of Leaching Mechanisms for Organotin Containing Antifouling Coatings"

Presented at 1977 Controlled Release Pesticide Symp., Aug ('77)

有機錫化合物の溶出機構について

KA-1175 Max Kronstein "Release Matter from Antifouling Paints" Modern Paint and Coatings №9 ('78)

TPLA, Cu₂O, TPLA/Cu₂O併用の塗料について IR, 原子吸光で溶出機構を検討

KA-1182 V.J. Castelli; J.A. Montemorano, W.L. Yeager, "Organometallic Polymers - The development of controlled release antifoulant," Acs 173rd meeting, 37, 1, ('73)
各種有機錫ポリマー系のSn溶出の特徴について

KA-1189 Max, Kronstein "The function of the polymer fraction in the releases from polymer materials"

Acs organic coating & plastics 442~447 ('77)

各種のポリマーをビヒクルとする防汚塗料の防汚剤溶出機構について

(2) 船底塗料の試験方法

KA-1081 赤木洋勝, 坂上米次, "有機錫化合物の紫外線による分解について"

公衆衛生院研究報告 20, 1 ('71)

トリフェニル錫クロライド, ジブチル錫クロライド等に紫外線を照射した場合の分解についての研究

KA-1082 Roger D Barnes, Alan T. Bull et al, "Studies on the Persistence of Organotin Fungicide Fentin Acetate in the Soil and on Surfaces Exposed to Light."

TPTAeが土壤中や光により分解するが、分解生成物やその機構をC¹⁴の放射性同位元素や薄層クロマトグラフィを用いて研究

KA-1083 A.H. Chapman, J.W. Price "The Degradation of Triphenyltin acetate by UV light,"
Tin Research Institute.

波長、強度の異なる紫外線をTPTAcに照射した場合の分解生成物を薄層クロマトグラフィーで分析。

KA-1085 Elmer J.O'Brien Charles P.Montighan et al, " Determination of Organotin Structures in
Antifouling Coatings by Mossbauer Spectroscopic Techniques."

Reprints of papers presented at 173rd Meeting 37, 1, ('73)

有機錫化合物の構造を決定する目的でメスバウアースペクトルを測定、Sn原子付近の電子密度値や吸収ピークの位置を決めた。

KA-1086 R.J. Bird, D. Park "Microanalysis of marine antifouling paints in the scanning electron microscope - its automation and application to less homogeneous paints"

J.O.C.C.A. 61 151~156 ('78)

X線マイクロアナライザーによる塗膜中の防汚剤量の分布状態を定量的に分析。

KA-1087 M.R. Klagenfurt "Die biologische Kurzprüfung der Schiffsbodenfarben" Farbe und Lack 57
287~291 (1951)

船底塗料A/F用の防汚剤を短期間でスクリーニングする生物検定法について。

KA-1088 C. Goodman, M. Newall, and G. Russell "Rapid screening for copper tolerance in ship-
fouling algae" Int. Biodegr. Ball (ISSN 0020-6164) 12(3) ('76)

1~3日間の短期試験で防藻性が把握できる。

KA-1089 R.J. Bird "The microanalysis of copper oxide based marine antifouling paints in the
scanning electron microscope" J.O.E.C.A. 60 256~262 ('77)

走査形電子顕微鏡を使用して Cu₂O 配合塗膜の断面を撮影し、Cu の分布状態を研究

KA-1090 A.D. Christie, L.V. Evans et al, "A new look at marine fouling"
Shipping World & Shipbuilder, Jan ('76)

顕微鏡写真を使って、スライムの特性について生物学的に説明。

KA-1091 J.F. Hoffman, K. Kallel et al, "Infrared and nuclear magnetic resonance analysis of
organotin toxicants for marine antifouling coatings." Acs 17th Meeting 37(1)
186~190 ('73)

KA-1092 E.J. O'Brien, C.P. Monaghan et al, "Determination of organotin structures in
antifouling coatings by Mossbauer spectroscopic techniques" A.C.S. 173rd Meeting
37, 1, ('73)

塗膜中の有機錫化合物の状態を分光学的手法により決定。

(3) 表面粗度、摩擦抵抗に関する文献

KA-1094 井川 卓, 北島弘紀 "船底汚損が船舶の運行性に及ぼす影響" 日本船用機関学会誌 2(5) ('67)
三隻の船の運行データをもとに生物付着により出力が約30%増加すると、又外面表面の経年劣化で
2年9カ月で5%増加する。

KA-1095 "Hull roughness and ship performance" Marine Week Jour, 16 21 ('76)
船体外板の表面粗度が10μ 増えると船舶の燃費が1%増加する。

KA-1096 高木宏二, 稲葉 茂, "船底汚損の影響について" 日本航海学会誌 №26 113 ('61)
青函連絡船を使用して生物汚損による SHP 増加の関係。

- KA-1097 西島清一郎 "推進性能と機関部の基本設計"
日本船用機関学会誌 9, (1) ('74)
船舶の抵抗と推進機関の所要出力、機関出力とプロペラ負荷について。
- KA-1098 片山次高 "船体の水中清掃" 日本船用機関学会 第22回 ('77)
タンカー運行会社が自社船で行っている SCAMP による水中清掃の現状。
- KA-1099 宮嶋時三 "船体の汚れについて" 日本船用機関学会 第22回 ('77)
生物付着、船体汚損と摩擦抵抗の現象について説明。
- KA-1100 J. B. Hadler, C. J. Wilson, et al "Ship standardization trial performance and correlation with model predictions" Transactions SNAME 70 (749) (62)
実船での塗料の種類、船の長さ、船令、出渠期間と ACF の測定結果
- KA-1101 E. V. West, "The effect of surface preparation and repainting procedures on the frictional resistance of old ship bottom plates as predicted from NSRD friction plate model 4125
NSRDC, Report 4084 (1973)
各種の A/F と表面状態の異なる素地に対し測定した摩擦抵抗結果
- KA-1102 V. J. Netka, Evaluation of rotating disk apparatus Drag of a disk rotating in a viscous fluid NSRDC, Report 3851 (73)
船舶外板の表面摩擦抵抗を測定するためローターディスクを用いて試験
- KA-1103 G. Aertssen "Service performance and seakeeping trials on M. V. Jordaeans"
Quarterly Transactions 108(4) ('66)
M. V. Jordaeans 号に各種の計器を設置して貨物船を設計するのに必要なデータ入手した。
- KA-1104 T. Tsuda, "A consideration of roughness of hull-surface and its effect on skin friction"
12th International Fouling Tank Conference
超大型タンカー3隻を用いて実験した表面粗度と摩擦抵抗係数の関係
- KA-1105 C. P. Cology, G. S. Bohlander et al, "Review of underwater Cleaning methods and their interaction on navy antifouling paint system," jour. of coating technol 49(628) ('77)
米海軍での水中クリーニングの研究の実情。

(4) 船底塗料の配合、性能に関する文献

- KA-1105 Trialkyltin polymers and protective coatings Containing same . Australia 466764
トリアルキ錫重合体を製造する方法。
- KA-1106 Alexander milne "Coated marine surface" Brit 1470, 465
シリコンラバー、シリコンオイルの混合物から成る塗膜で防汚する。
- KA-1107 Carl.B. Wooten "Method for prevention of fouling by marine growth and corrosion utilizing technetium-99 US Pat 4,017,370
technetium-99 で表面処理することにより防食、防汚する方法
- KA-1108 "Slow release copper toxicant compositions"
US Pat 4,012,221 加硫されたエラストマーと銅塩から成る塗料
- KA-1109 "Paint for protecting a ship from the deposition of marine Life thereon ." Brit 1,437,551
5-chloro, -4-phenyl -1, 2-dithiol -3-on を含有する防汚塗料

KA-1110 "Marine Paint" US pat. 4,021,392

海水に可溶な金属塩, hydrophobic retarder とを含有する有機錫ポリマー形A/F

KA-1111 "Antifouling damping system for sonar domes."

US pat. 4,062,422. ソナードームの防汚を目的とする合成ゴム系A/F

KA-1112 "Antifouling Compositions" US pat. 4,012,347.

錫原子にシクロアルキルが結合した有機錫化合物を含有したA/F

KA-1113 "Coating Composition Used to Control Barnacles" US pat. 4,012,503

防汚剤にトリプチル錫フロライド, 亜鉛華, トリアジンを含有する船底塗料

KA-1114 新田耕弥太 "水中有害生物防除剤" 特開昭52-18818,

ジチオシアナート化合物, もしくはジフェニルエーテル系化合物の混合物から成る。

KA-1115 カール・クリスチャン・ゴブスクレイヤー, "海中防汚用シリコンゴム被覆表面構造"

表面がシリコンゴムの少なくとも一層で被覆されることを特徴とする水中構造物。

KA-1116 ジョン, ランドルフ, リブリック "材料又は植物の保護方法" 昭40-19956

オルカノ錫化合物の生物学的に有効な重合体をもって生物の付着を防止。

KA-1117 ロバート・ハフエリー "防汚塗料" 昭53-16011,

モノ又はジアミノアクリジンヘキサアクリルトリアミノベンゼン, テトラアルキル-P-ジアミノトリフェニルカルミノール塩やアルキルアミノアルキレートの銅錯体を含有する塗料。

KA-1118 桐野修他, "新規な非医療用殺菌剤およびその製造法" 昭53-19654

N-置換アミノ酢酸アミド誘導体

KA-1119 浮田良治他, "船底塗料用組成物" 昭53-21883, $\text{CH}_2=\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{C}}{\text{O}}} \text{COOR}_2$ で表わされるモノエチレン性不飽和单量体, 水酸基を有するモノエチレン性不飽和单量体及びこれらと共に重合可能なモノエチレン性モノマーから成るアクリル共重合体又はポリイリシアネートを配合する。

KA-1120 小林謙次他 水溶性船底資料用組成物 昭53-21886

KA-1121 シリル・ランス・ドレーク・etal "防汚塗料" 昭52-110734

液中への溶解性金属イオン又は金属錯イオンの放出制限用ガラス材料。

KA-1122 藤井千之, 土井浩, "防汚塗料組成物" 昭52-13976

高分子共重合体アルキレンビスジチオカルドミン酸金属塩に第1銅イオン又はその錯イオンを反応させて得られた化合物を有効成分とする。

KA-1123 A.T.フィリップ "トリアルキン 重合体を製造する方法, それを含む保護被覆" 特開昭49-75684

α , β 不飽和トリアルキル錫カルボキシレート, 塩ビ, スチレン, メタクリル酸, アクリルアミド, エチレングリコールジアクリレート, プタジェンの单量体混合物の重合体。

KA-1124 ローレンスA.マロン "海中生物付着防止耐腐食性合成功物" 昭52-110735,

スチレン-ブタジェン, スチレン-アクリル酸ブチル, 水溶性メトキシメチル, メラミン, ホルムアルデヒト樹脂と殺生性毒物から成る。

KA-1125 芦野泉 "漁網防汚剤" 昭53-21882,

Nトリクロロメチルチオ4.シクロヘキセン1・2デカルボキシイミドとチウムラジスルフィド類の混合物を含有する。

KA-1126 浮田良治, "船底塗料用組成物" 昭52-32926

$\text{CH}_2=\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{C}}{\text{O}}} \text{COOR}_2$ で表わされるモノエチレン性不飽和单量体を主成分とする。

KA-1127 森小五郎他, "防汚塗料" 昭52-15292

N-(置換-フェニル)- $\alpha\alpha'$ -ジハロゲノースクシンイミド化合物を有効成分とする。

KA-1128 中村光良他, "水中生物付着防止法" 昭52-8038

水によって膨潤する高分子物質で被覆することを特徴とする。

KA-1130 阿部 兼他, "水中防汚防虫塗料組成物" 昭52-129734

アルキルシリケート、又はアルカリシリケートの一方を展色材とし、亜鉛末と有機錫化合物を配合して成る。

KA-1131 浮田良治他, "船底塗料用組成物" 昭53-21885

$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}}{\text{C}}} \text{COOR}_2$ で示されるモノエチレン性不飽和重合体を主成分とする。

KA-1132 新田耕弥太他, "防汚塗料" 昭51-41647

チオカルバメート系化合物と塗膜形成剤から成る。

KA-1133 小田島治池, "木材虫害防除組成物" 昭52-28909

メタノインデン、及びN-ニトロゾ-N-シクロヘキシルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩を含有する。

KA-1134 シリル、フランシス・ドラック "防汚塗料" 昭53-34205

ガラス形成酸化物から成り、しかも生物活性物質から成る微粒ガラスを含有する。

KA-1135 猿渡健市 "水中防汚剤" 昭53-1817

KA-1136 松田住雄 "防汚塗料" 昭52-12243

有機錫化合物と2-メチルクロロフェノキシ酢酸、2-メチル4-クロロ酢酸、マラソンの中の何れかと反応して得られる有機錫塩を防汚剤とする。

KA-1137 松田住雄 "防汚塗料" 特開昭52-5847

パラニトロ、パラアミノ安息香酸のトリアルキル、トリフェニル錫塩を防汚剤とする。

KA-1138 松田住雄他 "塗料用防汚剤" 特開昭53-30637

$\text{CH}_2 = \overset{\text{C}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}} \text{COOSn}(\text{R}_2)_3$ で示される有機錫化合物を配合する。

KA-1139 小関 剛他 "海水生物付着防止法" 昭52-30269

海水電解によって海水生物付着を防止する方法

KA-1141 毛利喜代美他 "水中防汚塗膜形成組成物" 昭53-124538

第4級アンモニウム塩を有する構成単位を含む重合体を使用してなる。

KA-1142 西沢一徳他 "防汚塗料" 昭52-38576

アミジン化合物、又はその酸付加塩を含有することを特徴とする。

KA-1143 大刀掛憲雄 "船底防汚塗料" 昭49-23231

防汚剤をカプセル化し、これを配合して成る塗料。

KA-1144 "海洋生物付着防止装置" 特開昭52-58074

次亜塙素酸を使用して海中生物の付着を防止する。

KA-1146 松田住雄 "防汚塗料" 昭53-4084

パラニトロ、パラアミノ安息香酸のトリアルキル、トリフェニル錫塩を防汚剤とする防汚塗料

KA-1147 檜原邦夫 "水中防汚塗料" 特開昭52-71529

乳化重合法によって得られるエマルションを使用する水性防汚塗料

KA-1148 松井和夫、賀田秀夫, "水中防汚塗料" 2.2(4.4'-シテルビニル)-1.1.1トリクロルエタンを有効成分とする水中防汚塗料

KA-1150 吉田守男 "透水性樹脂組成物による防汚効果延長方法" 特開昭52-112633

アクリル系モノマーを含有する透水性樹脂組成物を防汚塗膜上に被覆することを特徴とする防汚効果延長方法

KA-1151 藤村 宏 "船底防汚塗料" 昭51-41648

ビス(トリフェニル錫)モノクロルマレートを塗膜形成剤より成る船底防汚塗料

KA-1152 北野吉一 "防汚剤" 昭53-2 有機錫フェノキシスルホンと含有する防汚剤

- KA-1153 松田住雄 "ハロゲン化有機錫化合物の合成法" 昭53-33577
- KA-1154 元谷栄男 "防汚剤" 昭52-127934
トリフェニル錫第3級カルボキシレートの1種又は2種以上の公知の防汚剤を含有する。
- KA-1155 A.フレイマン "防汚毒物組成物" 昭52-18736
トリ- α -ブチル錫フルオライド, 酸化亜鉛及びトリアジンの混合物から成る。
- KA-1157 尾崎義郎 "防汚塗料" 昭53-33614
ウレタンと有機錫を反応させたものを有効成分とする。
- KA-1158 山田興一他 "防汚塗料組成物" 昭52-136230
 $Cu_xO \cdot M_2O_3$ 及びこれらの固溶体又は混合物を含有する。
- KA-1159 森小五郎 "防汚塗料" 昭52-38577
N-(ハロゲノフェニル)ハロゲノースクシイミド化合物を有効成分とする。
- KA-1162 "Toxicity of Industrial Metals" 288-295
錫の特性, 精製法, 新陳代謝, 用途, 毒性について
- KA-1163 H. E. Stokinger "Industrial Hygiene and Toxicology"
錫の資源, 精製法, 用途, 特性, 分析法, 毒性について
- KA-1164 J. W. Price "Tin in the World of Today" Fresenius Z Anal chem 288('77)
錫の用途, その特徴
- KA-1165 清水直士 "錫の話" 鉱山('77) 錫の概説
- KA-1166 Dr. Manfred Ragg, "Das Vorkommen der Bewuchsorganismen im Plankton"
Ferbe und Lack 56 ('59)
- KA-1168 "A Mathematical model for Drug Dissolution and Mass Transport Mechanics"
Presented at 1977 Controlled Release Pesticide Symposium Aug 22.23.24('77)
- KA-1169 Charles, E. Carraker Jr. et al, "Modifications of Polyethyleneimine With tin-Containing Reactants" Presented at 172nd Meeting of ACS 36(2) ('76)
ポリエチレンイミンと有機錫の反応条件, 反応收率, 錫含有量の測定
- KA-1171 森 念他 "2号塗膜中に含まれる防汚剤の溶出挙動について" 関西造船協会誌 166(9)('77)
溶出機構の異なる3種の船底塗料を浸漬しEPMA分析を行った。
- KA-1172 J. A. Montemarano, S. A. Cohen, "Antifouling Glass-Reinforced Composite Materials"
NSRD MAT-75-33(January '76)
ガラスで強化されたポリエステル系, エポキシ系熱硬化性有機錫ポリマーで作ったプラスチックスの防汚性は良好であった。
- KA-1177 H. Schwotzen "Chemie und technologie von organozinnverbindungen" Chem.Tech 29(1977)
トリブチル錫オキサイドの特性, 安定性についての実験データ
- KA-1178 R. Burton "New angle to anti-fouling" Digest No 23 Jane('78)
IMCのSPC塗料について
- KA-1180 M. Presta, "Ship's trials of oleoresinous antifouling paints Part I: Formulations With high and medium toxicant Contents" J.O.C.C.A 61 ('78)
- KA-1181 F.W. Knapp "An overview of controlled release pesticide system in medical and veterinary entomology"
殺虫剤の溶出速度と有効期間について

KA-1183 Dodd S Carr, Max, Kronstein "Improved Reactivity of Organead Antifouling Paint.

4 th, Annual Controlled Release Pesticide Symp Aug, ('77)

有機錫化合物を防汚剤とするエラストマー形A/F, 水性A/F, の検討報告

KA-1184 Charles B Beiter, "Factors Influencing the Release of Organotin Antifoulants from Ship Bottom Paints Proceedings 1976 Controlled release pesticide symp, Sep. ('76)

有機錫化合物を使用した船底塗料の配合検討

KA-1185 Dr Max Kronstein "Organolead Toxicants" Modern Paint Coating

トリフェニル鉛アセテートの防汚力を研究し、亜硫酸化銅より有効であった。

KA-1186 J.A. Montemarano, et al. "New Organotin Polymers for Antifouling Coatings.

トリアルキル錫化合物を結合させたエボキシポリマーシステム

KA-1187 L. chromy, K. Uhacz "Antifouling paints based on organotin Compounds.

Leaching of organotin toxins from paint films" J.O.C.C.A 61 ('78)

KA-1188 Vincente, J.D. Rascio, Juan, J. Caprari "New Approach to the Use of Extenders In Toxin Leachable Anti-fouling Paints" Jour of coating technol . 50 ('78)

亜硫酸化銅形船底塗料について Extender の研究を行い、炭酸カルシウムが有効であった。

KA-1191 Marianne K. Bennett, Harold Ravner, "Wetability of Highly Fluorinated Polymer Coatings ACS Meeting ('77)

フッ素化した各種高分子に対する各種溶液の"ぬれ"を測定した。

KA-1192 John H. S. McMann "Corrosion and Fouling" NSWG Technical Report 21 July ('75)

米国海軍で行った 6061-T6 アルミニウムに対する防長、防汚システムの研究

(5) 安全衛生

KA-1195 W.H. Lyle, "Lesions of the Skin in Process Workers Caused by Contact with Butyl Tin Compounds" Brit, J, industr. Med 15 193~196 ('58)

ブチル錫化合物の経皮毒性、急性毒、経眼毒性、その予防等について

KA-1196 P.J. Smith, "Toxicological Data on Organotin Compounds"

International Tin Research Institute Publication №538

各種有機錫化合物の急性経口毒性値などの毒性値を収録

(6) 生物関係

KA-1167 S.B. Clitheroe and L.V. Evans "A New Look at marine Fouling Part 3"

Shipping Worlds Shipbuilder Dec ('75)

Ectocarpus の生長の課程を電子顕微鏡で観察した結果を報告

KA-1179 R.A. Neihof and W.H. Echals "Surface Chemistry of micro organisms"

A.C.S. 173rd meeting Volume 37 №1 ('73)

微生物の海中物体表面への付着機構を化学的に研究

KA-1197 G. Loeb and S. Wajigasas "Surface Energy and the Attachment of Marine Bacteria A.C.S. Meeting ('77)

4.3 まとめ

(1) 防汚剤の溶出機構に関する文献

New Orleans 大学の一派は有機錫化合物の分解機構、並びに海水中への溶解機構について分析手法を用いて研究した。(KA-1172) 分解機構に関しては Sheldon の報告(SR141のKA-319)もあるが、彼等は化学平衡論の点から Sheldon の説に反論している。

又海中への溶出については、 R_3SnOH の形で溶出することを確認した。Kronstein はトリフェニル鉛アセテートの溶出機構並びに溶出後の変化について赤外分析を用いて研究している。(KA-1175)

(2) 船底塗料の試験方法に関する文献

有機錫化合物の分解性、分解過程を研究した文献を数点入手した。(KA-1081, KA-1082, KA-1083, KA-1084 等) これらの報文は有機錫化合物の安全性試験にも関連する文献であるが、この種の研究では中間物質の同程、分子構造を決定するための分析技術が極めて重要であることから、その方法が詳細に述べられているので、この項に分類した。これらの手法は有機錫船底塗料の溶出機構の研究や当研究部会で行っている有機錫化合物の安全衛生試験、特に体内残留性試験の面で活用できるものと思われる。

(3) 表面粗度、摩擦抵抗に関する文献

本年度はこの関係では、実船で表面粗度、汚損と摩擦抵抗の関係を調べた報告を主に収集した。

Hadler (U.S.Navy) は実船で塗料の種類、船令、出渠後の航海期間と摩擦抵抗係数(ΔCF)の関係を研究した。(KA-1100) 1962年のUS Navy の研究であることから使用されている塗料はMIL-SPEC のネットプラスチック形A/F、コールドプラスチック形A/F、亜酸化銅系ビニルA/Fであるが、塗料自体の ΔCF には差違がなかったこと、出渠後の航海期間が長くなると ΔCF が増大することを報告している。

塗料の種類と ΔCF の関係については E.V.West(U.S.Navy) も実船で確認し、差異のないことを報告している。(KA-1101) 又本報告では古い船(船令20年)についてサンドブラストの効果を調査しているが ΔCF はむしろ増大し、平滑性を得ることはできなかったと述べている。

津田は生物の付着状態の異なる3隻の同型の超大型タンカーを使用し、表面粗度と摩擦抵抗係数の関係を調べた。(KA-1104) ΔCF は速度試験結果からと表面粗度の実測から Nikradse の実験式を用いて求めているが、これら2つの方法で求めた ΔCF には差違があったが、汚損の大きい船ほど ΔCF が大きかったことを確認している。

Nelka は実船に対応する表面摩擦抵抗を実験室的に求めたため、ローターディスクの試作研究を行なった。結果的には実船(20ノット)に相当する Reynolds Number (10^9 オーダー)を得ることができず、所期の目的を達成することはできなかったが、この種のローターを設計する上で多くの知見を得ている。(KA-1102) 表面粗度摩擦抵抗に関する文献は、この他に既に SR141 部会と SR172 部会 52 年度に 27 点あるので参照されたい。

(4) 船底塗料の配合、性能に関する文献

特許、船底塗料の配合、性能に関する報文に関しては有機錫化合物に関するものが全体の約半数を占め、とりわけ新規有機錫化合物の開発と利用、有機錫化合物と有機錫化合物以外の新規な防汚剤を組合せた塗料組成物、錫の高分子化に関するものが目立った。

錫化合物以外の新規防汚剤としては SR141 部会で検討した新防汚剤 M-1118 及び軽金属委員会表面処理委員会で検討されていた 2.2 (4.4ジ置換ジフェニル) - 1.1 トリクロルエタンの各特許が報告されている。

(5) 安全衛生に関する文献

有機錫化合物の安全衛生に関してはすでに SR141 部会, SR172 部会 52 年度で 41 点を収録している。本年度はこれらの索引文献に引用されているものの中から参考になると思われる報文の入手に努めた。赤木, Roger D. Barnes, A.H Chapman らの有機錫化合物の分解性に関するオリジナル報文を入手したが、他の大部分は入手困難であった。上記の文献は分析技術にも関連するもので試験方法の項目に分類した。

KA-1196 は International Tin Research Institute の各種有機錫化合物の急性毒性、急性経皮毒性を $R_n Sn X_4 - n$ の R の種類、n の数、毎に分類したものである。

KA-1195 はブチル錫化合物を取扱っている労働者に発生した皮ふ障害の症状と予防法について述べている。

5. 第16回防食防汚国際委員会年次総会
(16th COI PM PLENARY SESSION) 出席報告
場所と期日 ミコノス、ギリシャ、5~8、9月、1978

5.1 DR V. ROMANOVSKY(仏) 開会を宣し、今回の議題、前回の議事録の承認後、5年毎の改選期に当るため、CHAIRMANとVICE CHAIRMANの改選をしたが各々留任と成る。即ち CHAIRMANは ROMANOVSKY、VICE CHAIRMANは HOUGHTON(英)、E. MOR(伊)の諸氏である。

5.2 各部の討議

5.2.1 海洋環境下の木材部会 部会長 DR. GARETH JONES(英) MARINE BORERS の習性研究と海洋に於ける木材の保全対策に関する部会で造研での課題ではないが、A F研究のための示唆を受けることが多い日本は協力メンバーではない。

- (1) 4年間の共同調査の結果、TEREDINES, PHOLADS, LIMNORIDS 等各種の MARINE BORERS 対し最も抵抗の強い木材は CONGOTALI であることが、各國各地区の海洋浸漬テストで判明。その要因を次回迄の課題として追求する。CONGOTALI はコンゴ、南ガボン(西アフリカ)に産す建築一般、枕木等用途が多い。
- (2) 海洋菌(MARINE FUNGI)は木材を軟化、劣化させる直接的な原因であり、その軟化面は MARINE BORER の付着を容易にするとの説がある。DR GARETH JONES は U.S.A の DR MEYER と共に数少い海洋菌の研究家であるが、彼の MARINE BORER の SPORE 付着機構研究に資するため、各協力研究所はテスト板を浸漬して海洋菌を収集、提供することに成った A F研究のためバクテリヤ付着を研究するのと同思考といえる。
- (3) U.S. COAST GUARD は木材部会の基礎研究を待たず、木材パイル防食法として POLYETHYLENE PLASTIC SHEET を 20 ml (水際部は $\frac{1}{8}$ inch) の厚さに捲きテスト中で 2 カ年を経たが好成績の模様、(ガルベストン沖)、長期間 NO MAINTENANCE のためには現行のクレオソート、有機錫系防腐剤の注入では不充分としている。
- (4) 船舶と異り木材の場合、設置、固定されているため、公害問題が切実である。DR. JONES に依れば、SYNTHETIC PYRETHROID (除虫菊の有効成分 PYRETHRIN, CINERIN の合成物) が最適の対 BORER 剤と発表した。特に対 LIMNORIA に効果あり、目下 FIELD TEST 中。

5.2.2 電気防食部会 部会長 Dr. F. H. de la Cours (オランダ)

或るポテンシャルを与えることによって、船舶塗料の促進性能試験法を確立したいというのが目的であるギリシャ(2)、英、独、スペイン、オランダ(主査)の 6 研究所が協力しているブリスター生成による判定法である。

ペイントの種類はコールタールエポキシ、塩化ゴム、ビューメンアルミニュームの三系統のもので、T.N.O(オランダ)で調整され、添1(ANNEX I, II, III)の試験法で添2(T.N.Oの結果表)の如きデータが得られた。正式なデータ表が提出されたのはギリシャ(1)、英、オランダの三研究所に過ぎなかった。テーマはテスト板の大きさ $10 \times 8 \text{ cm}$, $15 \times 15 \text{ cm}$ の差、ポテンシャル $0 - 850 \text{ mV} - 1050 \text{ mV} - 1200 \text{ mV}$ の差がブリスター生成にどの様に影響するかの研究である。

4 年間続いたが、各研究所間のデータは必ずしも一致せず下記の如き結論を得て止まった。

- (1) テスト板の大きさとブリスター生成の差は殆どない。

- (2) プリスター生成はボテンシャルが下れば多くなるが、その影響は直線的でなく且つ研究所間に差異がある品質以外の他の要因も考えられる。
- (3) 三種類のペイントの傾向は各研究所間で同一であるが、これは品質差が大きいからで、又品種によるこの種の試験法に対する感受性の差が考えられる。
- (4) 再現性が未だ確立していないのでこのデータにより直ちにペイントの LIFE 判定は不可、但し一定のペイントの促進試験法としてより低い電防下を適用することは考えられる。
- (5) 次回迄の課題として、各研究所は一定のペイントを独自に作成しこれを基に疑問点を解決することになった。

5.2.3 A F ペイント試験法部会 部会長 Dr. E. Mor (伊)

(1) ラボラトリーテスト

A F の室内促進試験法を確立するための一つとしてのリーチングレートの研究で、仏、伊、ギリシャが協力ラボラトリである。

塗料はヘンペル社提供の有機錫系 A F (TBTF, TPTF 含有) で 20 °C, 30 °C でテストをして温度影響を見ている。

- (2) テスト開始後 3 ~ 4 週間は高リーチングレートでその後一定の低リーチングレートを保っている。ラボラトリ間で未だ若干の差異があるのでデータは定性的だとされている。参考までに、添 3 (伊、主査), と (ギリシャ) のデータ (前者は 20 °C, 後者 30 °C) を添附する。

Mor 氏によれば、 30 °C におけるリーチングレートは 20 °C のものに比較して、少くとも 2 週間後において、低い値を出す。ヘンペル提供の A F の内容詳細が不明である。独自の処方で追求する必要がある。更に Mor 氏は、海中に長時間浸漬し、生物付着の表面でのリーチングレート測定をする、即ち海水浸漬の経時変化とリーチングレートの関係データを次回迄に出すこと、並びに協力 3 研究所データの集計表を作成することを約された。

(3) 浸漬テスト

A F 塗装板 (a) と無塗装板 (b) を垂直、水平、 45° 傾斜に取付けられる様設計された浸漬テスト用器具に固定し海面下 1.5 m に浸漬し (b) により船舶の各部位の汚損を見ると共に各全国各地域の季節的汚損の推移のデータを集め更に (a) の効果を判定するのが目的である。その器具は伊国委員から添 4 の如く示された。中国塗料 (宮島) と神東塗料 (住友重機追浜) が協力している。

1975 年 4 月開始 (a) の成績が良好だったので、 1978 年 6 月迄テストが続行された。

(a) のスペックは下記の如き内容のものである。

タールエポキシ系 A C 125 μm × 2 (黒色と褐色)

塩化ゴム系ポンディングプライマー 30 μm × 1

塩化ゴム系 A F (TBTO, TPTF 含有) 50 μm × 2 (黄色と赤)

以上は某社の現用品スペックである。特殊型の A F とも思われないが世界各地での浸漬テストに偶々 3 カ年浸漬無汚損のテスト実績を得たわけで注目に値する。

無塗装板は白色の塩化ビニル板で傾斜による汚損の大小は国際的に何處も同傾向で、垂直面 > 45° 傾斜面 > 水平面となる。これは既に熟知されている事実であり、実船的にはその他の要因も加わることもあり緊要なデータではない。

Mor 氏は浸漬テストデータを一括集計して次回迄に関係者に配布すると約束有り。

- (4) U.S. Coast Guard と Navy の活動から、米における A F の Life は現在 6 カ年、希望は 10 年の模様。

5.2.4 表面状態部会 部会長(代) M.G.D.BEAUX(仏)

- (1) 船舶塗料塗膜の摩擦抵抗測定法として Rotating Cylinder, Disc, Towed Plate の三法が一様一般的とされているが, COIPMとしては一法を選択することがテーマになっている。ヘンペル社の HANSEN 氏と小生が発言を求められた。ヘンペル社は Hydrophilic Coating の Hydron の効果を説明するために A.M. Ferguson 氏, Univ. Glasgow のデータを多く使用しているが, その使用装置は数多くの引用文献のも含め DISC 法である。然るにデンマーク内の研究所(中央腐食研究所)には数基の Rotating Cylinder があり DISC は見当らない。Hansen 氏はこれを活用していることでもあり両法の利点につき定見あるものと期待されたが, 現段階においては比較研究の余裕なきことを小生と共に説明するに止まった。
- (2) Dr. Mor は Hydrophilic Coating は水中において表面が Swell する。そのため表面の不均一性が減ずる即ち表面粗度の減少が摩擦抵抗を少くする。同じ粗度では Hydrophobic に比し抵抗値が大きく, 温度 5°C の時と最高スピードの時に最高値になる旨の研究データ発表有り, 今迄 Wettability が主要因と思われていたが表面粗度が貢献の主体であるとすれば敢えてオバーコートの必要も無いわけだが Mor 氏は次回迄になおデータの積み重ねを約された。使用装置は Rotating Cylinder である。
- (3) PREISER 氏(米) 次回迄に Disc 法データと減速との関係を発表する。
- (4) 添 5 SR172 における摩擦抵抗の測定法(Rotary Cylinder)予備テスト(提出)
- (5) BARRILLON 氏退職のため Chairman の選挙あり, HANSEN 氏(デンマーク・ヘンペル社)が当選した。

5.2.5 公害部会 部会長(代) Dr. A. J. EMERY(米)

- (1) GHANEM 氏(エジプト)はスエズ運河における銅公害を発表した。運河北端, 中央部の湖, 南端の紅海出口の水中, 海底沈殿物中に多い殊に北端部の沈殿物中は銅量 50 ppm を示す。一度物理的に沈殿物と結合した銅は容易に水に再溶解しないが(米委員は之れをクリスタリンマトリックスと云う)航行船舶数の増加と共に水中並に沈殿物内の銅量増加を憂えている。沈殿物内の場合, その分析法には, 塩酸法と硝酸過塩素酸法の二つがあるが, データ一致せず。前回テーマとなった沈殿物のサンプリング法と分析法の標準化を急ぐことが提唱された。昨年, クリスタリンマトリック論で銅公害問題は終焉しかに見えたがエジプトの主張で再燃の模様である。
- (2) SR172 における TBTF の BHT データの予告をした。
試験方法だけの書類提出で, 結果発表は伏せて置いたが, 最近頗に厳しくなった A.P. 公害論のため, 日本の動向を注目していた時でも有り, 大いに興味を呼んだ。特に米国が熱心であった。
- (3) Dr. DI SALVO 部会長辞任のため選挙有り GHANEM 氏(エジプト)選出さる。
- (4) 添 6 SR172-2, TBTF の BHT テスト法(提出)

5.2.6 生物学部会 部会長 Dr. G. RELINI(伊)

COIPM 編集の "MARINE FOULING AND ITS PREVENTION" の主幹は Dr. D. R. HOUGHTON(英) に決り, 更に生物学とペイント関係に一人宛の副を置くことが議決され, 軌道に乗り始めた。

今回の部会では, リポートは文書で済ませ, 上記の企画, 分類等の討論で終始した。大体下記の様な内容になる。

- (1) 汚損と防汚の歴史。
- (2) 汚損の一般的影響。
- (3) 船舶の抵抗と汚損。表面粗度の影響, Towing の Full-scale Test 等

- (4) 非可動体。オフショア、ブイ、海岸からの距離、深さの影響(ACとAF)
- (5) WATER-INTAKES とパイプ
- (6) 汚損生物、含MICRO-BIOLOGY
- (7) 動植物等の付着現象
- (8) 防汚剤の試験。ラボラトリーテスト、パネルテスト、ポーラスネットテスト、スクリーニング
- (9) LAMINAR LAYER (層流底層)
- (10) リーチングレート。筏浸漬法、実船運航との関係。促進試験。
- (11) 非AFシステムによる防汚。(Alternative Methode of A.F.)
- (12) 塗装前、前処理。
- (13) 防汚と発錆。(含付着性)。X線とHeavy Foulingによる発錆 Micro生物による錆。
- (14) AFペイントに関する人体障害。製造(薬物と塗料)、使用、剥離。
- (15) 公害(Pollution)の生物付着とAFシステム影響。

Chapter 追加希望ある場合、次回会議迄に Dr. Houghton 宛申出ることになった。

5.2.7 オフショア一部会 部会長 Dr. J. R. PALMA (米)

(1) 深海(Deep Sea)環境における各種鋼板、合金類その他の海洋資材の汚損と腐食の実態を把握しそのデータをもって、海洋機器の改良、進歩を計るのが目的である。部会発足当時(4, 5年前)は大陸棚の資源に興味を持ち、付着生物の収集即ち、生物学的追求が主流であった。

深海とは、水深100m以上、浅海(Shallow Sea)とは100m~75mと定義付けている。Dr. J. R. Palmaはフロリダ、Fort Lauderdale沖に水深220mのRack of Panelsを持っていて、1973年以来浸漬を続けた多くの海洋資材のテスト結果の写真を展示しこれにより、腐食と汚損の関係につき議論した。氏の解析によれば、腐食は一般的にいって深海と浅海とは、同じ率、同傾向である。中にはAL合金の如く浅海よりも深海の方が劇しかったのは予想に反した。腐食の要因は当然酸素濃度であるが、汚損生物に起因するOxygen Differenceが資材面に電気化学的に作用して異状腐食の原因になっていると考えられ、付着生物の研究が、オフショアの如く、長時間深海に在り、且つ機能上メンテナンスフリーを余儀なくさせるものに取って緊要だと説いている。今迄は考えられなかった。メンバーラボラトリは世界各地にRACKを持っている。西太平洋地域だけが未着手の由。深海における各海洋資材の総括的な影響を知るために、日本の、日本近海での、150m深さにおける協力を切望された。新研究としての「超長期防食」の目標となる。

(2) ギリシャはエーゲ海HYDRA島沖122m、Corrosionと生物の関係研究

イタリーはジェノア沖600m、MicroとMacroの生物収集。

フランスはアンティーブ沖100m、Corrosionと生物との関係研究。

以上結論の発表には至っていない。なを、エジプトは50m、オランダは75mの浅海である。英は米のRACK使用。日本の協力は必要と思う。

(3) 添7-1, 7-2 SITE 1-1~11-2 ロスアンゼルス沖 V 同海岸

其の他

- (1) メンバーフィーが F.F. 1500から F.F. 2300の値上案可決。フランスのインフレのため。
- (2) 次回、17次総会は、時期 21~25. 5. 1979.

場所 サン ギヨルジオ マジョーレ島、ベニス、イタリー。

Appendix I

A METHOD FOR TESTING UNDERWATER PROTECTIVE COATINGS IN A MARINE ENVIRONMENT UNDER CATHODIC PROTECTION

1. SCOPE

This method covers the determination of the resistance to failure of underwater protective coatings in a marine environment, when subjected to electrical currents used for cathodic protection of the substrate.

2. APPARATUS

- 2.1. Steel panels of 150x150 mm, at least three per paint system.
- 2.2. A cylindrical tank at least 20 cm deep and having a diameter of at least 70 cm. A square or rectangular tank of a minimum side of 70 cm can also be used.
- 2.3. A cylindrical carbon/graphite anode, approximately 20 cm long and 5 cm diameter.
- 2.4. A cathodic protection circuit controlled by a potentiostat.
- 2.5. A silver/silver chloride reference electrode.
- 2.6. A supply of clean natural sea water.
- 2.7. A high resistance voltmeter to record potential of test panels.

3. COATING OF PANELS

Grit-blast the panels to preparation grade SA 2½ of the Swedish scale. Apply a piece of self-adhesive masking tape with a diameter of 16 mm in the middle of each panel. Then apply the paint system evenly to the panels by spraygun to the prescribed thickness. This must be done as carefully as possible, because a dif-

ference in film thickness may have a pronounced effect on performance.

After application of the final coat, allow the panels to dry at least for seven days at ambient laboratory conditions. Remove the masking tape and protect the edges of the panels by wax or a suitable coal-tar epoxide paint to a depth of approximately 5 mm by dipping.

Affix a length of insulated flexible wire to the centre of one edge of each panel, taking care to thoroughly seal the connection with a suitable solvent-free epoxide resin.

Use three panels per paint system.

4. PROCEDURE

Place the anode in the centre of the tank and make the electric contact to the positive side of the low-voltage supply. Suspend the test panels around the inside of the tank

The panels should be in such a position as to be 30 cm from the centre of the tank, the lower edge 5 cm from the bottom of the tank and at least 5 cm from the wall of the tank. Connect the panels in parallel to the negative side of the low-voltage supply. Test each paint system at least in duplicate.

For comparison of the influence of the applied potential, it is necessary to insert alongside the protected panels one panel which is not connected to any electrical supply and will therefore act as a control unit.

Fill the tank with sea water to a depth of 20 cm and switch on the cathodic-protection circuit adjusting the current flow by means of the variable resistor or controlling potentiostat so that the panels are maintained at a potential of -850 millivolts ± 5 millivolts with reference to the silver/silver chloride electrode.

Keep the water at a controlled temperature of $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Maintain a constant flow of sea water either by introducing the water at the bottom of the tank in the centre and allowing it to overflow at the 20 cm height, so that a complete change of water takes place in three days, or continuously aerate the water and change it for a fresh supply every seven days.

Measure the temperature of the sea water and the potential of the panels daily, making adjustments when necessary. Continue the test for 26 weeks.

5. ASSESSMENT

Make an assessment of blister formation on the panels fortnightly, according to the procedure as described in Appendix II.

Record any other paint defects observed.

6. PRECISION

It is impossible to give exact quantitative information with regard to the reliability of the method. However, a semi-quantitative idea as to repeatability and reproducibility has emerged during co-operative tests between six laboratories.

Between panels in one series the maximum difference in blister formation can be illustrated by the following examples:

— no blister formation and $\frac{-/7F7/-}{-/-}$

— $\frac{-/1-5M10/1D}{1/1F}$ and $\frac{-/-1MD}{-/-}$

The same results apply to the difference between series in one laboratory.

During the co-operative tests five out of six laboratories found the same order of performance with three anti-corrosive paints. The sixth laboratory deviated in this respect. For technical reasons, however, the results of this laboratory were doubtful. Discarding the results of this laboratory maximum differences between the other five laboratories per paint are illustrated best by the following examples:

— $\frac{1M/5F9/1MD}{1M/1MD}$ and $\frac{-/6FS/-}{-/-}$

— $\frac{1D/1D/1D}{1D/1D}$ and $\frac{-/-1D}{-/-2D}$

In general the differences were found to be much smaller.

7. REPORT

Report the periodic assessment of the panels as noted under section 5. Report also the film thicknesses of the coatings applied and any deviations from the procedure prescribed in this method.

Appendix II

ASSESSMENT OF BLISTER FORMATION

METHOD

Size of blisters

Record blister size in millimeters.

When different sizes occur record range e.g. 2-10.

Number of blisters

Record number of blisters as follows:

F = few, when 0-5% of the surface is covered

M = medium, when 5-15% of the surface is covered

MD = medium dense, when 15-40% of the surface is covered

D = dense, when more than 40% of the surface is covered.

Areas

Divide the panels in the following areas:

- Front: edges
 - holiday
 - rest of front
- Back: edges
 - rest of back.

Front-edges

Record blister formation due to poor protection of the edges, also blisters covering an area away from the edges, but no doubt originating from poor protection of the edges.

Record also size and numbers as indicated.

Record the number of blisters on a percentage basis of the total perimeter covered by the edges.

Note. — Sometimes blisters are observed in or under the extra protective layer applied on the edges without being in direct contact with them. These have to be regarded as originating from the edges.

Front-holiday

Record blister formation starting from or in direct neighbourhood of the holiday. In many cases defects are only observed in an area in the neighbourhood of the holiday.

The rest of the panel in that case is often intact. Also when this is not the case the area blistered around the

holiday can in most cases clearly be distinguished from blistering on the rest of the panel.

Record, in mm apart from blister size and density, the distance over which the paint film around the holiday has blistered (measured radially outwards from the edge of the holiday).

Rest of front

Record blister formation which is obviously not due to an effect of the edges or holiday, or when observed in the neighbourhood of these.

Back-edges/rest of back

Record blister formation in the way as pointed out for the front.

REPORTING

Report as follows:

First example

	edges	/	holiday	/	rest of front
Front	10F	/	10M25	/	10F
Back			20M	/	1F edges / rest of back

EXPLANATION

Panel shows in front on the edges blisters of 10 mm diameter to an extent of 0-5% of the edges.

Around the holiday blisters are observed of 10 mm diameter over a distance of 25 mm, measured radially outwards from the edge of the holiday.

In this blistered area the blisters cover 5-15% of the surface. The rest of the front shows blisters of 10 mm covering 0-5% of the surface.

The back of the panel shows on the edges blisters of 20 mm covering 5-15% of the perimeter. The rest of the back shows blisters of 1 mm, covering 0-5% of the surface.

Second example

—/10D10/—
—/4-10MD

EXPLANATION

This panel has no blisters on the edges either on the front and on the back. Around the holiday blisters 10 mm diameter are observed over a distance of 10 mm measured radially outwards from the edge of the holiday. In this blistered area the blisters cover 40-100% of the surface.

On the back no blisters are observed on the edges.
On the rest of back blisters of a 4-10 mm size range
are observed, covering 15-40% of the surface.

ANNEX III

Conversion of the assessment of blisterformation into a numeral scheme

Conversion of blisterformation as assessed by the method described in Annex II into a numeral one is done according to the following scheme.

Blisterformation ^{x)}		Numeral
on rest of front	around holiday	Rating
F	D1 through D10 MD1 through MD20 M1 through M40	4
M	D10 through D20 MD20 through MD40	3
MD	D20 through D40	2
D	D40 and more	1

^{x)} Blisterformation on the edges is not taken into account

When blisterformation occurs in one area the rating is given as indicated.

E.g. when blisterformation is only observed around the holiday and assessed to be D5 a rating 3 is given.

If at the same time blisterformation is observed on the rest of front the rating is decreased by one. Eg the above example: D5 around holiday and F on rest of front rating 2.

Is a blisterformation around the holiday observed to be D30 and at the same time M on the rest of front rating 1 and 2 respectively, the lowest value is taken.

verfinstituut tno

Kielh/Sch

rapport nr. V-78-283

40.04.1.0062

blad nr.

25.8.78

Table 2. Results of the Paint Research Institute TNO - Holland (TNO)

Nr.	Panel size in cm	Cath. Prot.	Paint	Exposure in months x)								
				1	1 1/2	2	2 1/2	3	3 1/2	4	4 1/2	5
25'	8 x 10	-850 mV	Coal tar	4	4	4	4	4	4	4	4	4
26	8 x 10	-850 mV	Alum. bit.	4	4	4	4	3	3	3	4	4
27	8 x 10	-850 mV	Chl. rubber	4	4	4	4	3	3	3	3	3
28	8 x 10	-850 mV										
29	8 x 10	-850 mV										
30	8 x 10	-850 mV										
3	15 x 15	-850 mV	Coal tar	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4	15 x 15	-850 mV	Alum. bit.	4	4	4	4	4	4	4	4	4
11	15 x 15	-850 mV	Chl. rubber	4	4	4	4	4	4	4	4	4
12	15 x 15	-850 mV										
19	15 x 15	-850 mV										
20	15 x 15	-850 mV										
5	15 x 15	-1050 mV	Coal tar	4	4	4	4	4	4	4	4	4
6	15 x 15	-1050 mV	Alum. bit.	4	4	4	4	4	4	4	4	4
13	15 x 15	-1050 mV	Chl. rubber	3	3	3	3	3	3	3	3	3
14	15 x 15	-1050 mV										
21	15 x 15	-1050 mV										
22	15 x 15	-1050 mV										
7	15 x 15	-1200 mV	Coal tar	4	4	4	4	4	4	4	4	4
8	15 x 15	-1200 mV	Alum. bit.	2	1	0	0	0	0	0	0	0
15	15 x 15	-1200 mV	Chl. rubber	3	2	1	0	0	0	0	0	0
16	15 x 15	-1200 mV										
23	15 x 15	-1200 mV										
24	15 x 15	-1200 mV										
1	15 x 15	none	Coal tar	4	4	4	4	4	4	4	4	4
2	15 x 15	none	Alum. bit.	4	4	4	4	4	4	4	4	4
9	15 x 15	none	Chl. rubber	3	3	3	3	3	3	3	3	3
10	15 x 15	none										
17	15 x 15	none										
18	15 x 15	none										

x) code see Annex III

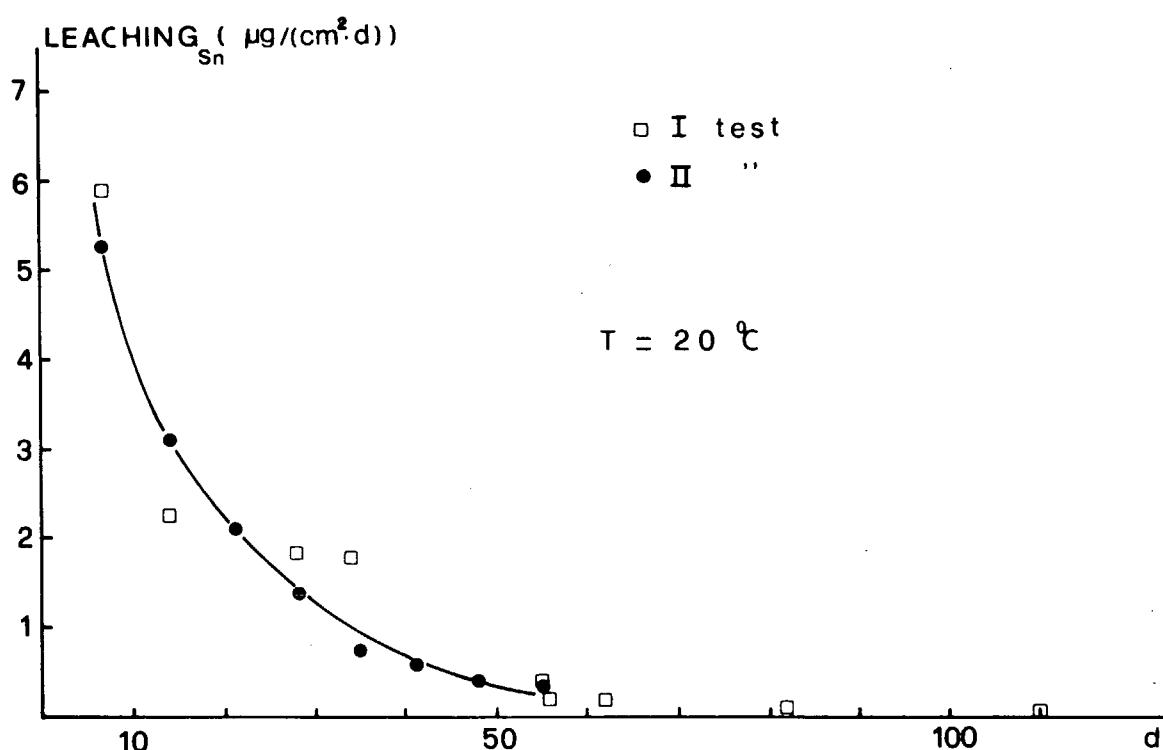
LABORATORIO PER LA CORROSIONE MARINA DEI METALLI
GENOVA,

TABELLA 2a prova dal 2/4/1976 al (II test) at 20°

SETTIMANA o GIORNO		LEACHING $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ g}$
1a	7	5,28
2a	14	3,09
3a	21	2,10
4a	28	1,38
5a	35	0,76
6a	41	0,59
7a	48	0,41
8a	55	0,36

TABELLA 1a Prova dal 17/10/1975 al 6/2/1976 (I test) at 20°

SETTIMANA o GIORNO		LEACHING $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ g}$
1a	7	5,87
2a	14	2,24
4a	28	1,84
5a	34	1,79
8a	55	0,41
	56	0,20
9a	62	0,20
12a	82	0,12
16a	110	0,07



Results of the laboratory tests at 30°C

Weeks	Days	Leaching rate $\mu\text{g Sn/cm}^2/\text{day}$	
		Test I	Test II
	1		5,60
	4		0,70
1	7	0,66	0,57
2	14	0,56	--
3	21	--	0,40
4	28	0,46	0,34
8	56	0,37	0,30
12	84	0,11	--

添 4.

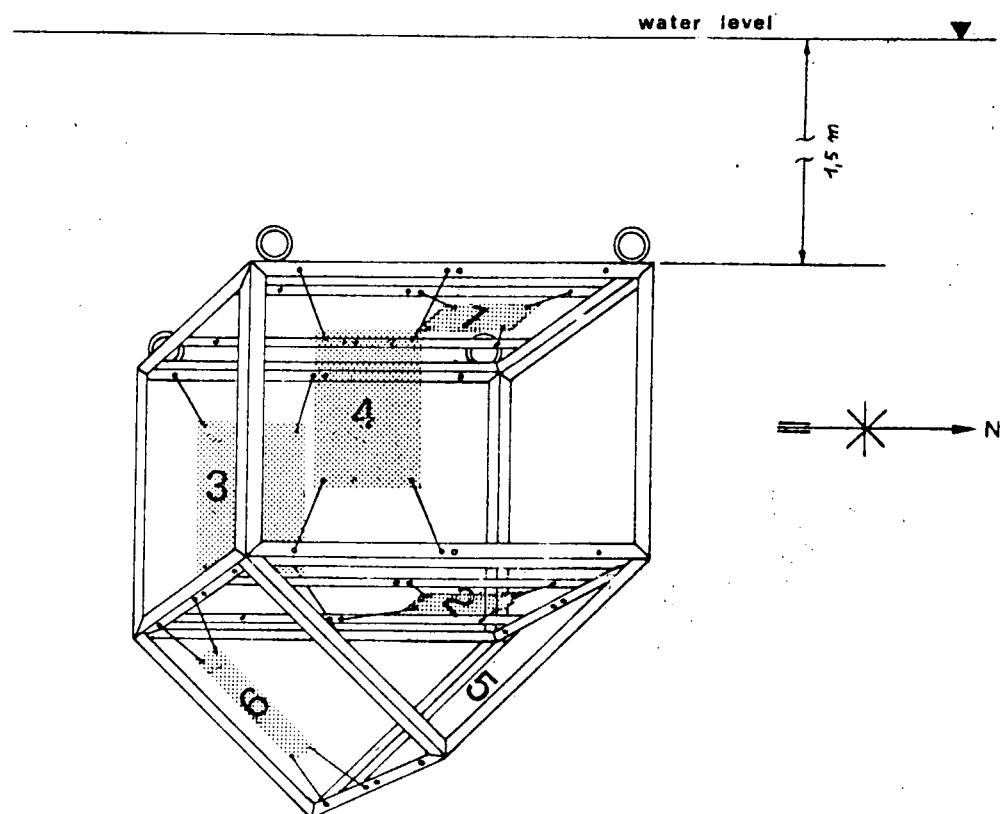


fig.1

FRICTIONAL RESISTANCE OF ROTARY
CYLINDER IN WATER
by Prof. T. MIYAJIMA. TUMM

It is proceeding to examine frictional resistance of some paint films on surface of a rotary cylinder which rotates in water by a driven motor, in the 172 committee of Japan Ship Building Research Association in 1978.

1. Procedure of the Investigation

1.1 Test Equipment of Frictional Resistance

The equipment was produced experimentally in 1975 by professor Miyajima at the Tokyo University of Mercantile Marine.

It's outline is shown in Fig. 1.

The rotary cylinder which size is 114 mm in diameter and 198 mm in length, is made of vinyl chloride pipe and coated by some bottom paints on its surface. When the rotary cylinder rotates in water, skin friction on the painted surface will twist the driving shaft of the cylinder in rotating.

The twisting moment is picked up by a torque converter coupled with strain gauges, and the strain is recorded on the oscillo recorder through an amplifier.

1.2 Kinds of paint testing

In first experiment, some kinds of bottom paint shall be selected to measure their skin friction in water by the 172 committee.

2. Some Results of Pre-experiments (abstract)

2.1 Effect of Roughened Surface

Some sizes of sand which are shown in Table 1 were coated on surface of the cylinder with vinyl paint.

Result of the experiment are shown in Fig. 2.

If a relation in expression (1) will exist probably it will be difficult to prove, coefficient of frictional resistance against its roughness of surface of cylinder is shown in Fig.3, Fig.4 and Fig.5.

$$f = \frac{g}{2} \cdot R.S.v^d \quad \dots \dots \quad (1)$$

f coefficient of frictional resistance

R frictional resistance on the surface

g density of water

S surface area of the cylinder

V surface speed of the cylinder

d coefficient of surface speed

2.2 Effect of Fouling Surface

Some cylinder were immersed in sea water and fouled on their surfaces by barnacles, algae and etc.

Frictional resistance of the fouled cylinder were measured.

Result of them are shown in Fig.6. We can see that frictional resistance increases on the fouled surface.

2.3 Frictional Resistance on Usual Bottom Paints Films

Frictional resistance on surface of the cylinder which are coated with generally used bottom paints, increased 3 - 4 % more than no coated surface.

Some results of their experiment are shown in Fig.7.

FIG. 1

EQUIPMENT OF
SKINFRICTION
MEASUREMENT

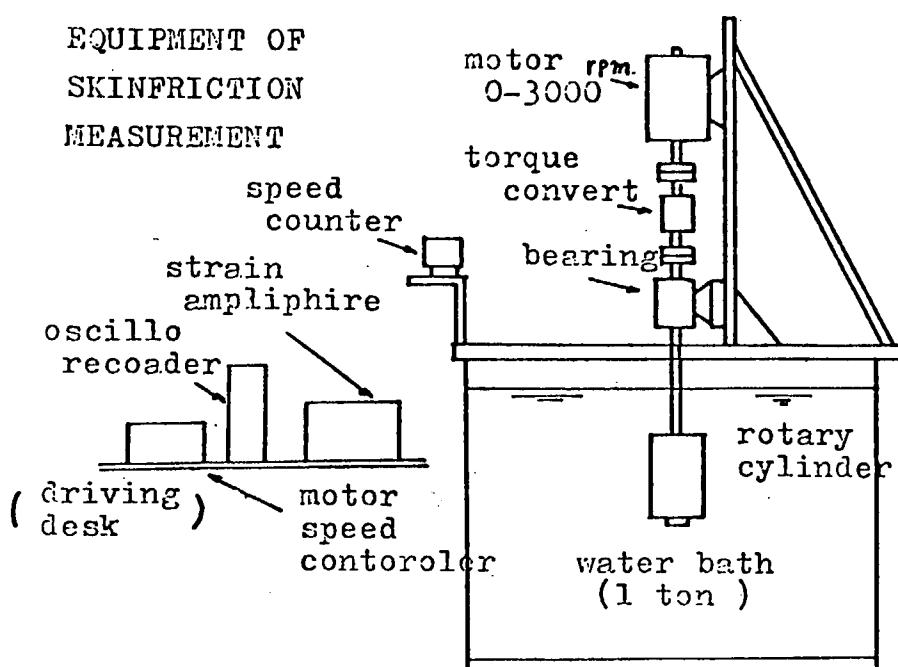
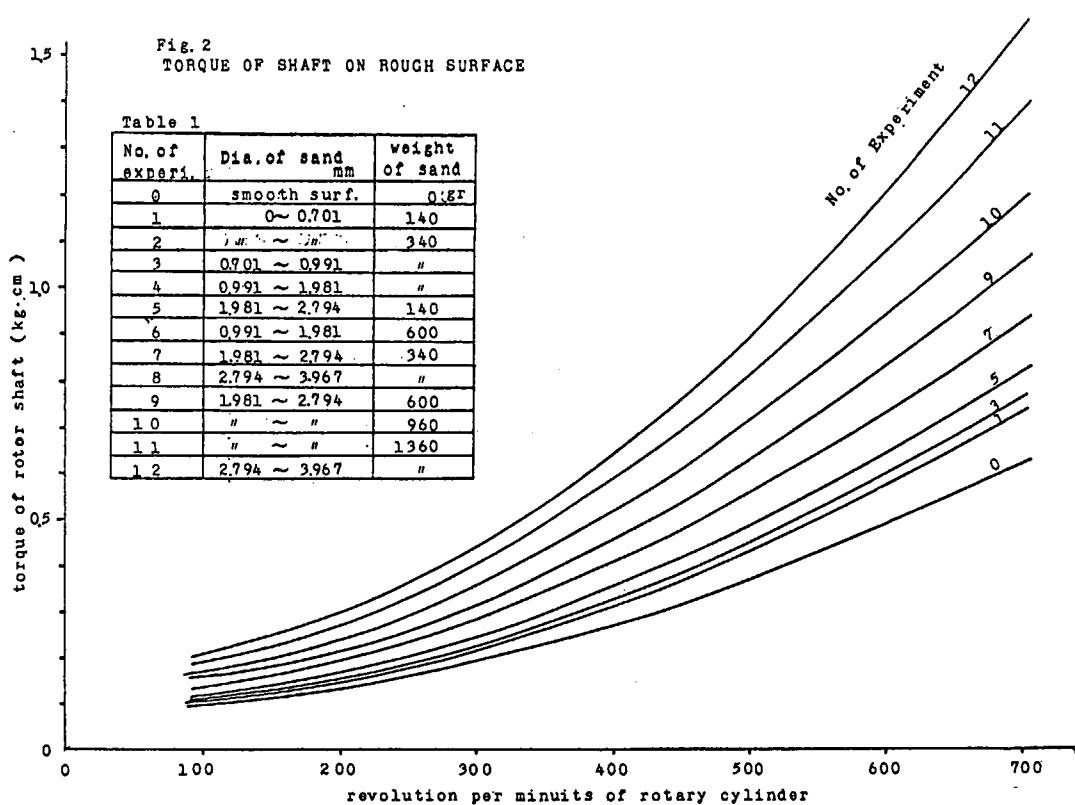
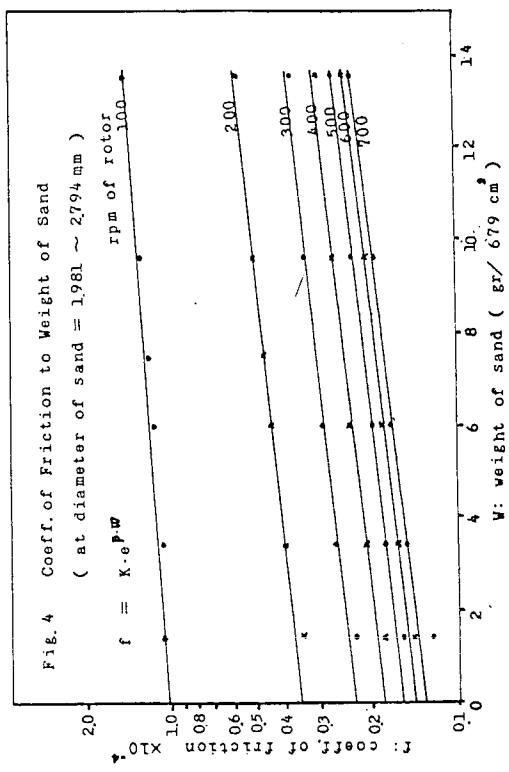
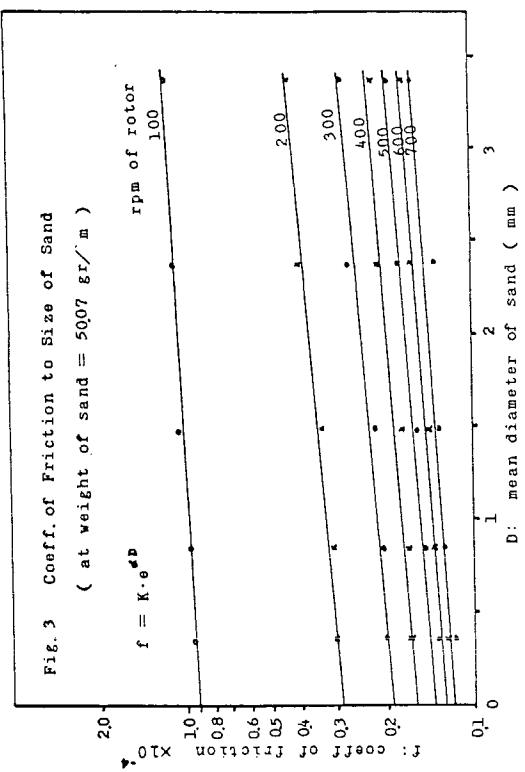
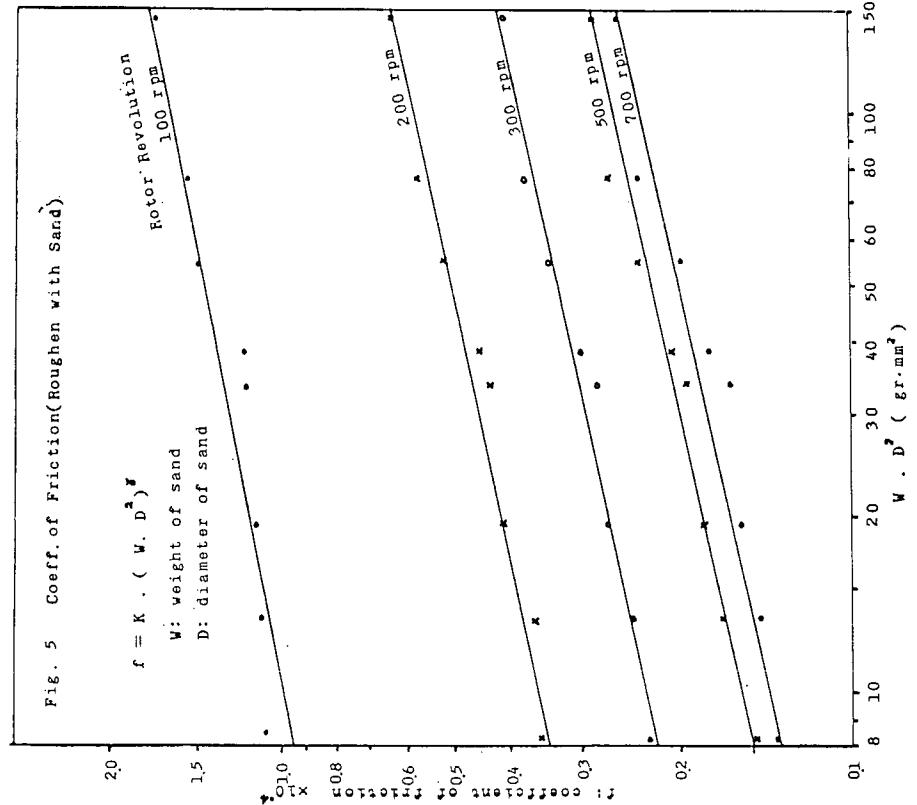


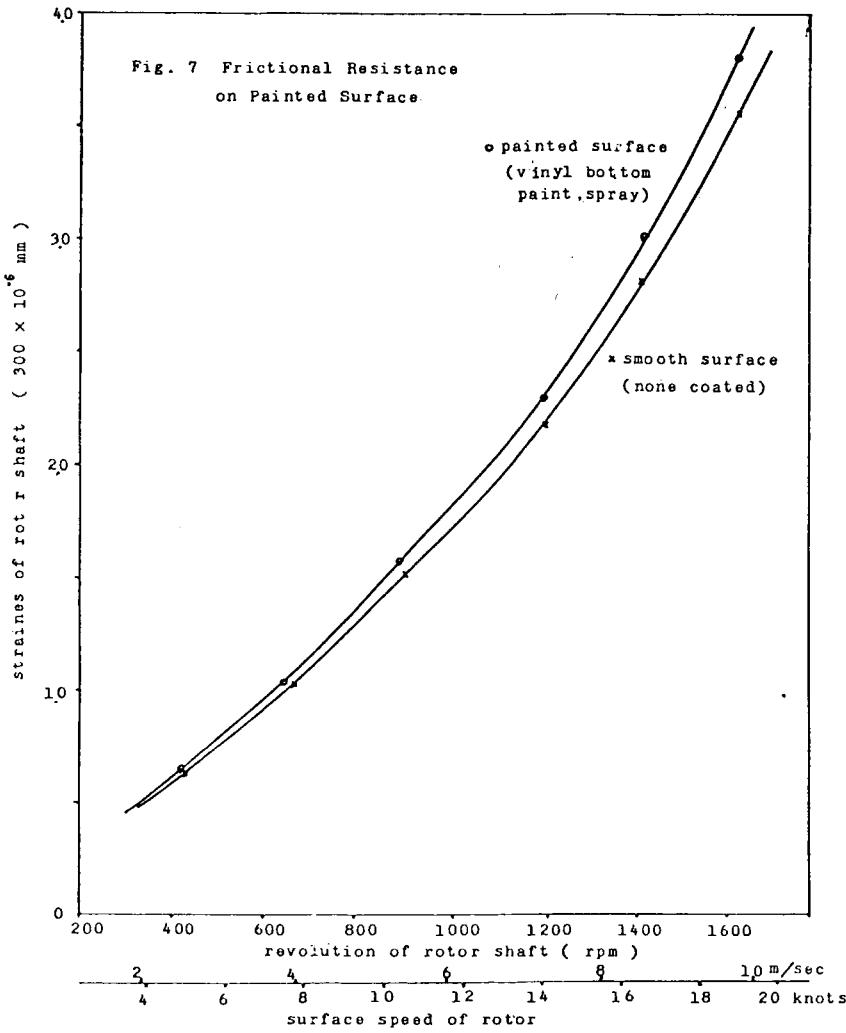
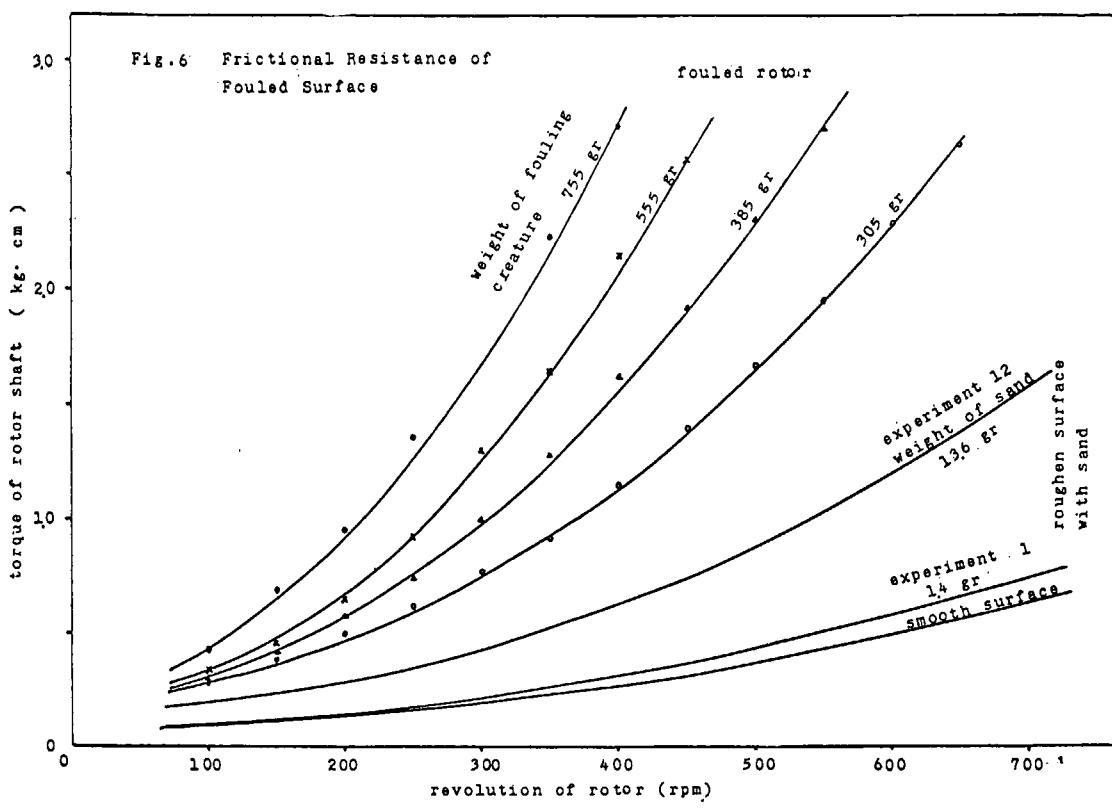
Fig. 2
TORQUE OF SHAFT ON ROUGH SURFACE

Table 1

No. of experi.	Dia. of sand mm	weight of sand
0	smooth surf.	0.6gr
1	0~0.701	140
2	" ~ 0.701	340
3	0.701 ~ 0.991	"
4	0.991 ~ 1.981	"
5	1.981 ~ 2.794	140
6	0.991 ~ 1.981	600
7	1.981 ~ 2.794	340
8	2.794 ~ 3.967	"
9	1.981 ~ 2.794	600
10	" ~ "	960
11	" ~ "	1360
12	2.794 ~ 3.967	"







Studies on the biological accumulation of
TBTF and TPTF.

by Prof. Dr. OSAMU WADA.
GUNMA UNIVERSITY.

After a given dose of TBTF or TPTF (approximately one fifth of LD 50) is administered to rats orally, concentrations of the chemicals or their metabolites in various organs (liver, kidney, brain, blood etc.) are measured by a function of time for a month.

Assay methods are now being developed in our laboratory by uses of gas-chromatography, liquid-chromatography or atomic absorption spectrometry.

On the basis of the obtained data, We can estimate their biological half-time or their accumulation in organs or bodies.

添 7.- 1

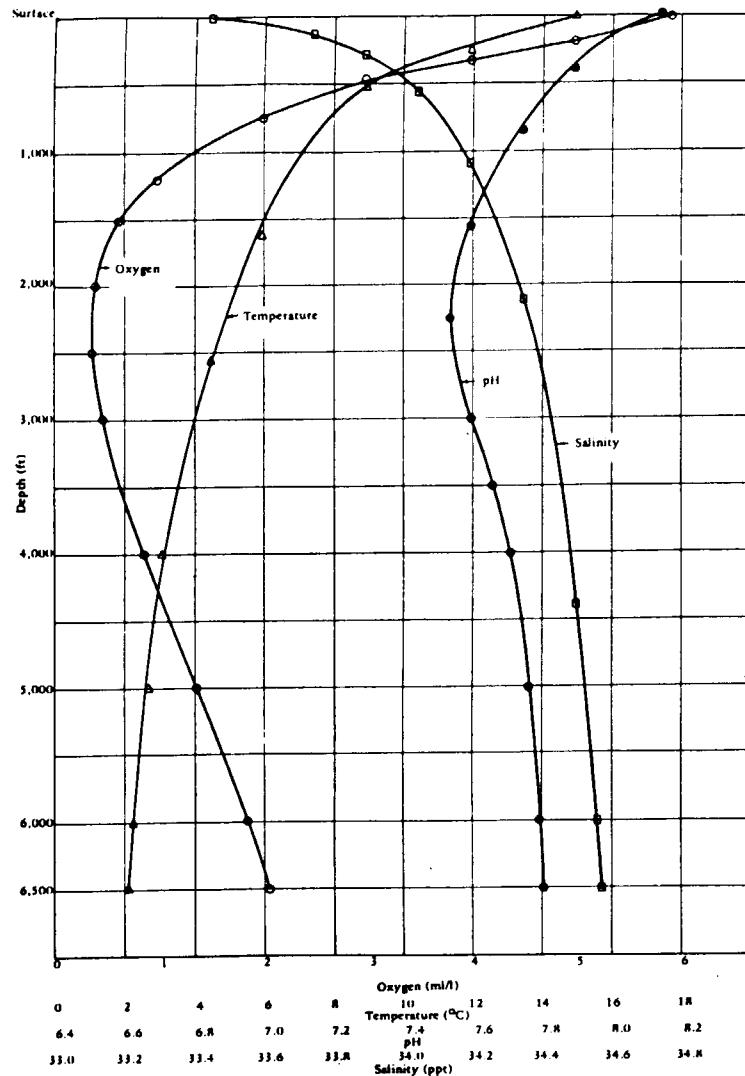


Figure 2. Variation of environment with depth at STU sites.

添 7.- 2

Table 1. Exposure Site Locations and Seawater Characteristics

Site No.	Latitude N	Longitude W	Depth (ft)	Exposure (day)	Temperature (°C)	Oxygen (ml/l)	Salinity (ppt)	pH	Average Current (knot)
I-1	33°46'	120°37'	5,300	1,064	2.6	1.2	34.51	7.5	0.03
I-2	33°44'	120°45'	5,640	751	2.3	1.3	34.51	7.6	0.03
I-3	33°44'	120°45'	5,640	123	2.3	1.3	34.51	7.6	0.03
I-4	33°46'	120°46'	6,780	403	2.2	1.6	34.40	7.7	0.03
I-5	33°51'	120°35'	5,900	189	2.3	1.6	34.6	7.4	0.03
II-1	34°06'	120°42'	2,340	197	5.0	0.4	34.36	7.5	0.06
II-2	34°06'	120°42'	2,370	402	5.0	0.4	34.36	7.5	0.06
V	34°06'	119°07'	5	181-763	12-19	3.9-6.6	33.51	8.1	variable