

Volume 12
Number 1

造船研究

昭和46年3月

造船研究

昭和46年3月

社団法人日本造船研究協会



社団法人 日本造船研究協会

The Shipbuilding Research Association of Japan

目 次

資 料

第96研究部会「防食・防汚に関する研究」総合報告書..... 1

は し が き

本報告書は、第96研究部会において昭和41年度から昭和43年度にわたり「防食・防汚に関する研究」として実施された3カ年研究の成果をとりまとめ、総合報告書としたものである。本研究は、昭和41年度は運輸省補助事業、昭和42、43両年度は日本船舶振興会補助事業として行なわれた。

資 料

第96研究部会「防食・防汚に関する研究」総合報告書 Research on Anticorrosion and Antifouling

委員名簿（敬称略，五十音順）

部会長	土井由之								
幹事	伊丹慶輔	入江公三	大串順	賀田秀夫	加藤寛				
	柴幸雄	佐藤信夫	佐野隆一	重松満	菅野照造				
	諏訪部伝司	瀬尾正雄	能勢義男	花田政明	福谷英二				
	藤井政夫	馬渡静夫	南義夫	森総	吉井徹				
委員	井村隆	大井浩	大西正次	大野章	小川一比古				
	笠原宏	金井一十三	木村弘	久津間裕良	小島喜七郎				
	佐武二郎	真田良	芝田功	鈴木裕	田中忠				
	塚本周吉	中井恒男	長尾実三	野村純一	浜田外次郎				
	福井三郎	原田信作	山下重之	山田悦三	山中康市				

Membership of the 96 th Research Committee

Chairman	Y. DOI				
Secretaries	K. ITAMI	K. IRIE	J. ŌKUSI	H. GATA	H. KATŌ
	Y. SAKAE	N. SATŌ	R. SANO	M. SHIGEMATSU	T. SUGANO
	D. SUWABE	M. SEO	Y. NOSE	M. HANADA	E. FUKUTANI
	M. FUJII	S. MAWATARI	Y. MINAMI	M. MORI	T. YOSHII
Members	T. IMURA	H. ŌI	M. ŌNISHI	A. ŌNO	K. OGAWA
	H. KASAHARA	H. KANAI	H. KIMURA	H. KUZUMA	K. KOJIMA
	J. SATAKE	R. SANADA	I. SHIBATA	H. SUZUKI	T. TANAKA
	S. TSUKAMOTO	T. NAKAI	J. NAGAO	J. NOMURA	S. HAMADA
	S. FUKUI	S. HARADA	S. YAMASHITA	K. YAMADA	K. YAMANAKA

目 次

英文概要	4
第1編 塗料の性能改善の研究	9
第1章 各種生物に対する防汚毒物の所要濃度に関する研究	9
1.1 研究の意義と目的	9
1.2 年次経過の概要	11
1.3 予備実験の結果	12
1.4 異なる生物による試験結果の比較	16
1.5 有機毒物194種の結果	24

1.6	浸漬試験の結果	65
1.7	試験結果の総括・検討・批判と残された問題点	66
第2章	防汚塗料の溶出性能の研究	67
2.1	船底塗装系構成因子と Cu の溶出速度	67
2.2	二、三の海域での Cu 溶出速度	73
2.3	航走条件下での Cu 溶出速度	90
第3章	防汚塗料開発の研究	97
3.1	目的	97
3.2	高性能塗料の浸漬試験	97
3.3	試作塗料浸漬試験	98
3.4	実船適用試験	101
第4章	塗膜性能に及ぼす電気防食の影響調査(その1)	102
4.1	目的	102
4.2	試験要領	102
4.3	試験結果	103
4.4	結果の検討	103
第5章	塗膜性能に及ぼす電気防食の影響調査(その2)	103
5.1	まえがき	103
5.2	実験要領	104
5.2.1	実験方法	104
5.2.2	実験結果の解析	106
5.3	結 言	114
第6章	アルミリッチプライマとジンクリッチプライマの性能比較試験	115
第7章	溶接シーム部分の防食法の研究	117
7.1	まえがき	117
7.2	実験要領	117
7.2.1	試験片製作の順序	117
7.2.2	溶接部の素地調査	117
7.2.3	供試塗料	118
7.2.4	塗装法および塗装間隔	118
7.2.5	試験項目	118
7.2.6	浸漬結果の判定	118
7.2.7	実験計画	118
7.2.8	3カ月後の実験結果の解析	118
7.2.9	12カ月後の実験結果の解析	120
7.2.10	大気曝露、海水浸漬条件下12カ月後の写真撮影結果	123
7.3	総 括	123
第8章	高張力鋼の溶接性に及ぼす塗料配合の研究	133
8.1	溶接性実験	133
8.1.1	実験に使用した鋼材	133
8.1.2	試作塗料	133
8.1.3	塗装方法	134
8.1.4	溶接方法	134
8.1.5	溶接条件	135
8.1.6	溶 接 性	135
8.2	溶接破断面観察結果	138
8.3	曝 露 性	140

8.4 考 察	141
第2編 電気防食法の研究	147
第1章 流電陽極の適正形状の研究	147
1.1 陽極の形状, 寸法に対する考察	147
1.1.1 設定した諸条件	147
1.1.2 試算の結果	148
1.1.3 ま と め	149
第2章 外部電源法の研究	151
2.1 第1年度研究	151
2.1.1 照合電極の調査	151
2.1.2 不溶性陽極の調査	153
2.2 第2年度研究	156
2.2.1 装 置	156
2.2.2 試験結果の概要と測定結果	156
2.2.3 考 察	159
2.2.4 結 論	160
2.3 実船試験	169
2.3.1 防食対象	169
2.3.2 調査期日	169
2.3.3 装 置	169
2.3.4 初期調査結果	169
2.3.5 中間点検状況	172
2.3.6 入渠後の調査結果	173
2.3.7 結 論	173

Summary

1. Studies on Improvement for Performance of Paints

1.1 Bioassay on Anti-fouling Chemicals

Effective anti-fouling coatings appear to act by poisoning the larvae of various fouling organisms at the time of attachment or before they can attach permanently and grow. Some chemical ingredients in the coatings must be, therefore, poisonous to the larvae of attaching stage, and, on the other hand, these chemicals must be gradually dissolved from the surface. If the toxic effect depends partly upon the lethal action of poisonous components and partly upon their leaching rate from paint surfaces, the usual raft test indicates only the mixed results of these two independent phenomena. Better results of raft test may indicate either the effectiveness of toxicant itself or the sufficient leaching out of the ingredients. If the toxicant is fully strong, it may result sufficient anti-fouling effect even when the leaching rate is somewhat lower than the ordinary case, and on the other hand, if the leaching rate is sufficiently high the insufficient chemical ingredient may show a satisfactory effect against fouling larvae.

For the evaluation of anti-fouling coatings and for the future progress of paint compositions, the following questions must be answered by the biological investigations. Are the toxicants really toxic to fouling larvae? What concentrations are lethal? How do they act?

The present report is the results of some years study on lethal action of various organic and inorganic toxicants obtained by the ordinary bio-assay method. A year passed away to get the effective mass culture method of five species of fouling organisms. A common acorn barnacle *Balanus amphitrite communis* was successfully cultured and cyprid larvae were obtained in some quantity, and a numbers of matured veliger larvae of a wide-spread mussel *Mytilus edulis* were also reared up after artificial fertilization.

The only but important difficulty is the long period of culture ranging from 15 to 30 days, and the fact really prevented the wide and common use of these larvae. Larvae of two bushy bryozoans *Bugula neritina* and *Bugula californica* are easily obtained from matured colony in a dish, but the very short swimming period made the test difficult. A tube-worm *Hydroides yesoensis* could not be effectively used for the test both by its small number of larvae and by unstable hatch. Above-mentioned result of culture appears to indicate the difficulty and unsuitableness of direct use of attaching larvae of fouling organisms for our bio-assay experiments. If the use of last stage larvae is difficult in lethal test, the meaning of the use of fouling organisms may not be so much important. Larvae and adult stages of three planctonic crustaceans were used in place of larva of above-mentioned fouling organisms, i.e; young nauplius stage of *Artemia salina*, adult of *Tigriopus japonicus* and fresh-water *Daphnia. pulex*. Lethal action of 50 and 100 ppm solution of various inorganic chemicals to these three species and *Balanus amphitrite hawaiiensis* can be seen in Table 1.1.4 (p.16, 17) arranged at four time intervals. The results are indicated in the lethal curves in Figs. 1.1.1(1)~(2) & 1.1.2(1)~(7) (p.15, 16 & 18~24)

After several preliminary comparative investigations, the authors selected *Artemia salina* as the most suitable materials for the present bio-assay tests, for its dried eggs can easily be

obtained at the tropical-fish shop and nauplius larvae of the same stage and of the same physiological condition are very easy to get. Over 190 kinds of organic toxicants, mainly agricultural insecticides or fungicides, were thoroughly investigated in ordinary bio-assay method in using *Artemia salina* as materials. Three or four days larvae were added to 100 c.c. of seawater solution of various toxicants prepared in concentrations of 1, 5, 10, 25, 50, 100 ppm.

The number of dead and inactive individuals were counted after 1, 3, 6, 20 hours exposure and percentage of death was calculated by use of a coefficient (p. 12). The results are indicated in Table 1.1.5 (p. 25~31) and Figs. 1.1.3(1)~(33) (p. 32~64)

The obtained results of lethal effect of different toxicants were proved somewhat useful practically, for the relative efficiency of these test indicated the parallel tendency a raft-tests of paints containing the same ingredients.

1.2 Studies on Leaching Rate of Antifouling Paints

1.2.1 Cu leaching rate on coating factors

The effects of coating factors which composed of ship's bottom paints — the kind of shop primer the film thicknesses of anti-corrosive paint and antifouling paint — on leaching rate have been studied.

The experiment proved that the values of leaching rate on steady state is proportional to the film thickness of antifouling paint. But another factors — the kind of shop primers, the film thicknesses of anti-corrosive paint — there had no effect on leaching rate.

1.2.2 Cu leaching rate on some sea areas

In this study, we selected eight kind of ship's bottom painting systems on the market. The test pieces were coated with those paints and soaked in Kobe, Aioi and Sakaide, Japan. We have been testing for more than two years.

On steady state, the values of leaching rate are proportional to the film thickness of anti-fouling paint but its absolute values are varied with soaked sea areas. The order of leaching rate on each areas is as follow.

Aioi > Sakaide > Kobe

1.2.3 Leaching rate on sailing ship

In comparison with raft (static state), rotor (spherical moved state) and ship bottom trials (Shosei Maru and Denmark Maru), the order of residual content of Cu_2O on antifouling paints is as follow.

L_R ship : about 10% (after 24 months)

L_R raft : about 50% (after 24 months)

L_R rotor : about 10% (after 24 weeks)

The estimated leaching rate on sailing ship which calculated the next equation is 30~40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ and by the result of rotor test, we conclude that the velocities (2~20 knot) of ship is not affected to the leaching rate.

$$L'_R = \frac{G_T - (L_{RS}) D_S}{D_V}$$

where L'_R : Cu leaching rate on sailing ship [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

G_T : Initial Cu_2O weight of antifouling paint film [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

L_{RS} : Cu leaching rate on anchorage [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

D_S : Anchorage time in days [day/year]

D_v : Sailing time in days [day/year]

1.3 Study on Development for Antifouling Paint

1.3.1 High performance antifouling paints

On this test, we selected twenty four kind of high performance antifouling paints on the market. The test pieces were coated with those paints and soaked in Tateyama, Kobe and Tamano sea area in Japan. We have been testing for more than two years.

By the results of observation, we founds that panel No. A-2, D-2 are showed excellent performance and panel No. F-3, G-3, H-1 are fouled with marine grows, regardless of the sea areas, and other panels are showed differencial performance with soaked sea areas.

1.3.2 Soak test of the new paints

The new anti-corrosive paints including many kinds of poison were made as a trial and were tested their performance by soaking them into two different kinds of sea water for a long time.

Their performance was compared one another. Then, we got a few paints which had very good performance against corrosion and fouling.

1.3.3 Applied test to the ship

The applied test was carried out by painting the 52,000 dw ton ore carrier with seven different kinds of paint which had showed good results at the soak test.

Although the examination of painting was done in the dock in one year after the painting, there were no living thing and no seaweed on the two kinds of paint and these showed good results.

1.4 Effects of Cathodic Protection on the Performance of Paint Film

The test pieces painted with many kinds of paint were kept between -1000mV and -1050mV , and effects of cathodic protection on the performance of paint film were tested.

As the results of this test, it was found that the paints such as a vinyl paint, a chrolide rubber paint and an epoxy paint were little affected by cathodic protection, but if the film of paint was damaged, its vicinity was apt to become off.

1.5 Effects of Cathodic Protections on the Stability of Paint Films

We investigated effects of cathodic protection methods. galvanic and impressed current methods on the stability of various paint films such as vinyl, chlorinated rubber, urethane, epoxy, and tarepoxy paint and following results were obtained.

(1) On the case of the Zn sacrificed anode (about-1000mV applied)

(a) Clean film without any defects of vinyl, chlorinated rubber, epoxy and tarepoxy paint are stable for 12 months immersion under sea water, but oily paint and urethane paint film ($150\ \mu$ thickness) are unstable.

(b) Vinyl paint film with closs cut defects is swelled at only this limited regin. Oily paint film and chlorinated rubber paint film are swelled out to the inner side from this portions. Epoxy and tarepoxy paint film are stable.

(2) On the case of the Mg sacrificed anode (about-1500mV applied)

(a) Oily and vinyl paint film are easily peeled out after 2 weeks immersion and chlorinated rubber paint film is swelled at various points.

(b) Tarepoxy paint film (a home product) and urethane paint film are stable for 12 months.

- (3) On the case of the impressed current method (about $-2000 \sim -4000$ mV applied)

Tarepoxy paint film (a home product) with 500 and 300μ thickness is good stable, and epoxy paint film with 500μ thickness is better than 300μ thickness.

On the contrary, the imported tarepoxy and epoxy paint films are easily swelled at same condition. This seems to be caused by the difference of epoxy contents.

1.6 Paint Film at Welding Parts

Problem of paint film defect frequently arises at the welding part of ship or land construction. The authors conducted the experiments in order to find the best painting system, and the following results are gained.

- (1) Results of painting system applied without any treatment upon rusted surface are worse always than those applied somewhat surface preparation.
- (2) The best painting system for welding part is considered such that after cleaning of rust dust, etc. by disc sander or wire brush, surface is touched up by organic zinc rich paint, and then applied the normal painting.

1.7 Effect of Paint Components on the Weldability of a High Tension Steel

Effects of weldability and pigment in shop primer on the weldability of a high tension steel were investigated.

In the case that vehicle was used by itself, phenoxy resin was relatively favorable on the weldability compared to other commonly used vehicles, such as, poly butyral, epoxy poly amido, epoxy isocyanate, and urethan.

While in the case that both vehicle and pigment were used together, the pigment made of flax and deoxidizer, these were used as coating of a welding rod was favorable compared to other commonly used pigment.

It is considered that the pigment controls the occurrence of baffle in molten steel.

2. Research on the Cathodic Protection

2.1 Consideration on the Reasonable Size and Form.

Semi theoretical numerical calculation is conducted under several probable assumed conditions in order to treat the problem quantitatively. Calculated data is summarized in graphs, which tells the following conclusion.

- (1) Al-anode is preferable in almost cases.
- (2) Common type can be applied for ship hulls and propellers.
- (3) Anodes may be installed as $3 \sim 7$ groups, one in stern, others evenly distributed on both sides, and each group as a long line along stream line.
- (4) In the case of this arrangement current output per unit length of anode is practically constant (ca. $1, 2$ amp/m). and sectional area may be decided according to required life, and this arrangement can be achieved by putting standard anodes side by side, to required length.

We recommend two standards, ie $150 \times 30 \times 800$ and $150 \times 50 \times 800$.

- (5) By adjusting the number of anodes for each group and corresponding protective area, we can apply this system for various quality coatings.

(6) Anodes arrangement in stern portion, may be preferably altered to stream line system evenly divided to both side.

2.2 Impulsive Current

2.2.1 1st year experiment

Performance of several reference electrodes, in spoiled water, under different water velocity, effect of different O₂ content or different temp. etc, and performance of several insoluble anodes are investigated as a preliminary research.

2.2.2 2nd year experiment

These results and newly designed automatic control system is applied to a ship (S No.1650 at MHI Nagasaki shipyard) anchored in wet dock some 3 month and necessary data are recorded, in order to confirm the reliability and performance of the system.

2.2.3 3rd year experiment

The system is applied to a sea going ore carrier (Yasukawa Maru, D.W.T 52, 258) for one year. And it will be continued to the next year, and at present the experiment is going properly, and results of midway report can be abridged as follows.

- (1) All parts of the system and instruments (including rectifiers, S.C.R systems, anodes, reference electrode etc.) have maintained initial good performance satisfactorily.
- (2) Protective current is mainly consumed at stern parts and it seems a little short for bow parts.
- (3) Peeling of paints in the environ of anodes (with in some 30cm from anodeholders edge) was observed, but these area was heavily electro-coated and no corrosion was observed.

第1編 塗料の性能改善の研究

第1章 各種生物に対する防汚毒物の所要濃度に関する研究

1.1 研究の意義と目的

「防汚」技術の向上を旨とするためには、まず、その対照となる「汚損」(fouling)の実態を知ることが肝要である。生物学的にいうと「汚損とは水中におかれた人工物上に生物が集団をつくり、その結果が人工物の使用目的に対して好ましくない影響を与える現象」と定義することができる。この定義を真に深く理解するか否かが「防汚」(anti-fouling)の本質に根本的な分岐点となる。つきつめていうならば、防汚はしばしば並列して取扱われる物理化学的現象としての「防食」とは全く質的に異なった生物学的現象であるということである。ここに「造船」という巨大な機械工業になじんでいる技術者、あるいはそれを動かしている運輸関係者に真の意味で理解されにくい根本の原因がある。

機械工学の粋をあつめた巨大船が、たかだか名もないような生物によって、速力の数十%を減じたり、燃料消費の数十%増を来したりするということは、造船運輸関係者にとっては、どう考えても本質的な現象とは考えにくいであろうし、たかがそんな生物ぐらい簡単に除去できないのはおかしいではないかと歯痒い思いを抱くのは当然であると思う。このことが防汚に対する研究などに費用と労力をかけることは、極めて能率の悪い投資であって、造船関係の研究としては二義的三義的価値しかないという判断の基礎となっている。そのため、防汚に関する研究には学者として真に取組もうという熱意をもつ者が育たず、わずかに船底塗料メーカーがそれに従事しているのみというのがわが国のいつわらざる現状である。そして、メーカー側の研究は、メーカーの本質から見て、当然対症療法的試験にとどまらざるを得ない。したがって、その防汚技術開発の具体的方法としては、本部会の他のパートで行なわれているように、手当たり次第に毒物を塗料化したものを試験板にぬり、これを一年間海中に浸漬して、その汚損状況を観察してよりよき結果を示したものを選抜して行くという方法に頼らざるを得なくなるのは当然のなりゆきとすることができよう。

この方法は、塗料化したもののテストであるから、その成果は直ちにこれを実船に適用しようという点において、最も直接的であるという優れた特質をもっており、将来においても、これは永く用いられる方法であるといえてよい。しかし、この方法を実施しているメーカー側

技術者自身が痛感しているように、これにはまた大きな欠陥もあるのである。たとえば、同一試験板を用いても、その成績は浸漬地点によって大いに異なるのみでなく、極端な場合には、同一筏の異なった場所によって同一でないとか、浸漬開始時期をかえると成果が大いに異なるとか、直接塗面上の付着と二次的付着との分離解析が困難であるとか、これを量的に取扱う方法が得にくいとかの諸点である。そして、これに塗料の防汚性が、含有毒物の毒性の強弱と、その毒物の溶出速度との二つのファクターの相乗効果であるという本質を合せて考えると、その有効無効の判定は次第にわからなくなってくる。極端な言い方をすると、現在の試験板浸漬試験の結果はよいものはよく悪いものは悪かったという統計的結果を得たというにすぎず、その結果が何によってもたらされたかという理論的解析はほとんど不可能に近いということになる。このような無理論が、防汚塗料の研究は少しも成果が上らないという第三者の批判をうむ原因ではなからうか。

このような言い方は、従来のメーカー側の研究努力を否定するものと誤解されては困るので、筆者がいたいことは、このような実用的研究を続ける一方で、これに対応する基礎的理論づけの方面への研究を進めて行かねば、今後の新しい発展は望みがたいのではないかという反省なのである。事実、わが国の船底塗料の現在の高い水準は、もっぱら、メーカー側の数十年にわたる試行錯誤的な異常なまでの努力によって達せられたものと断定して間違いはないと確信する。

ここで、このような防汚塗料試験の結果のあいまいさの原因を追求して見ると、最後には、結局「汚損という現象は生物現象である」という点に帰着せざるを得なくなる。もし、汚損が生物現象でないならば、一定の条件下では常に僅少の誤差をもって一定の数量的結果を生ずるはずである。このような見方で今一度汚損現象を生物学的に見直して見ると、次のような多くの複雑な現象を抽出することができる。

(1) 汚損生物は多種多様である。

汚損生物として、船底、ブイ、試験板などから記録された生物の種類は、米国ウズホール実験所の調査によるとほぼ1000種に近い。しかも、それは微少なバクテリアよりはじめて、硅藻、緑藻、褐藻、紅藻、菌類など水生植物のあらゆるグループを含み、動物においても無脊椎動物25グループの中で汚損として出現しないのは僅かに5群にすぎないというのが実情である。

これを極めて中心的な汚損生物にしぼって見ても次のように多種多様である。

スライム(バクテリア、珪藻、原生動物)
ベニクダウミヒドラ、エダウミヒドラ(腔腸動物)
カキ、ムラサキイガイ(軟体動物)
カサネカンザン、ウズマキゴカイ(環形動物)
フジツボ、エボンガイ(節足動物)
フサコケムシ、チゴケムシ(触手動物)
シロボヤ、イタボヤ(原索動物)
アオサ、アオノリ(緑藻類)

(2) 各種汚損生物はその付着機構などがそれぞれ異なっている。

たとえば、ホヤ、コケムシの類は吸盤を以って着生し、カキ、フジツボなどは特殊の吸着物質を分泌する。バクテリア、珪藻等は体表の粘液によって着生し、緑藻類はわづかの粘膜にもたやすく捕えられる。したがって、汚損の時間的経過を見ると、バクテリアスライム→珪藻スライム→緑藻粘着→動物着生の順となり、その相互関係によって無限の組合せが成立する。

(3) 汚損生物は地域と環境によって分布が異なる。

海の生物の分布は極めて複雑であり、九州の港と東北の港とではその種類が異なるのみでなく、相接する港であっても、その海水の流動状態や汚染の程度によって決して一様でない。しかも、それらの幼虫は一般的な密度で分散せず、たとえば細い流れの帯のような形で棲息する。したがって、試験板浸漬試験の結果は、地点ごとに相異り、極端な場合には同一筏の東端と西端とで一様でない。

ことに平面の試験板の表裏によって大きな変化があるのは日照の差と、海水流動の当りの方の差によるとされている。

(4) 汚損生物の付着と生長には季節的消長がある。

各種生物はそれぞれの生活のリズムがあり、その繁殖期、生長速度には特有の季節的变化が見られる。したがって、同一地点で試験しても、同一試験板を3月から浸漬するか、5月から浸漬するかによって結果は一様でない。ムラサキイガイが早春より初夏に付着するに対し、ホヤ類は秋冬の候に、フジツボ類が夏を中心に着生するなどは誰も知ることであろう。

(5) 汚損の進行は汚損生物間の相互関係によって異なる。

地域により、季節により、試験板上に最初に出現する種類が異なれば、それに続いて出現する種類はすでに成長期に入った既存生物によって根本的に影響される。そして、第三、第四の生物がそれぞれ影響し合うのである。このことは、限られた試験板という場所に

対する各種生物の占拠闘争という形で理解することができるのである。

(6) 汚損生物の耐毒性は種類によって異なる。

たとえば、周知のごとく、DDTはフジツボに対して有効であるが、カサネカンザンに対しては全く無効である。このような現象は防汚毒物のそれぞれについてあるにちがいないのであるが、それはまだほとんど追求されていない。

以上列举した6項は汚損生物面から見た諸現象であって、これを理解すれば、如何に「防汚」ということが困難なことであるかということがよくわかると思う。このようなことは生物に関して理解の少ない造船工学者や運輸関係者が、防汚塗料の改良に過大の期待をかけすぎ、その結果常に失望を感じるという結果を生ずる事情の一端を説明することになるであろう。

とにかく「汚損は人工物表面と幼生との関係である」という事実を誤りなく直視するとすれば、防汚問題解決の方法は表面の側から接近するか、生物幼生の側から接近するかの二方法しかないことになる。そして学問的立場からするならば、生物の側からするのが本筋であるが、実際の立場からするならば表面の側からする方が近道というものであろう。

筆者が分担した本研究は、表面処理の側から汚損現象に接近しようとする一つの試みにすぎない。ただ、その接近方法に常に生物学的考慮を加えたというところに多少の意義があるものとする事ができよう。

防汚の手段を表面処理、とくに防汚塗料にしぼって考えてみると、先にのべたように、毒性効果と溶出率との関係が一つのポイントになるであろう。わかりやすく言えば、毒性の強い毒物は溶出率が低くても有効であり、毒性の弱い毒物も溶出率が高くなれば同じく有効であるということ、逆に言えば溶出率が極めて低ければ強い毒性の毒物も無効であるということである。

周知のごとく、無機毒物とくに亜酸化銅についてはケッチャムの詳細な研究によって、溶出率10ガンマがフジツボを中心とする付着生物への防汚限界であることが明らかにされており、これが塗料ビヒクル調製の基準とされている。しかし、最近多くとり入れられて新しい毒物としてのいちじるしい展開を見せている各種有機毒物については、その微量分析に困難を来すため、真にその溶出率の確定を行なうことは難しく、結局は亜酸化銅に準ずるものとして取扱われ、最終的には試行錯誤によって一応の見当をつけているというのが実情である。したがって、各種毒物の真の生物毒性すら確認されておらず、陸上生物を対照とするいわゆる農薬を基本として、各種の有機毒物が浸漬試験の対照とされているのである。

このような現状から本質的な進展への一歩をすすめる

には、まず、「各種毒物の生物毒性の強弱」を明らかにせねばならない。そして、従来ほとんどとり上げられなかった水棲生物を材料として、これを決定して行くことが緊急の問題となってくる。筆者が本試験を行なった目的はここにあるのであって、極めて迂遠な感じのする生物試験 (bio assay) 法を用いて、各種毒物の各濃度による致死率の時間的变化をその示標にとったのは、これによって毒物の効力発揮のパターンを明らかにすることによって、単にある時間後 (例えば24時間後) の致死率の大小をもって毒性の強弱を示そうとする従来の方法を一步すすめたものである。

それらの成果はすでに数回の中間報告をもって示したが、本報告では、各実験の数回のデータを比較検討して最も妥当と思われる平均的値をもって書改めである。このことは、対照生物自体の生理的条件などによって、生物試験の値はある範囲内で変動しうるものであるからであって、その修正によって、その値は正確度をましているものと考えてよいと思われる。

1.2 年次経過の概要

まず、実験方法を確定する必要があるので、生物面からは何を実験材料とするかについて予備実験を行なうこととし、実際に試験板上に着生する汚損生物の飼育から着手した。これに選んだものは次の5種である。

- a) タテジマフジツボ *Balanus amphitrite*
hawaiensis
- b) フサコケムシ *Bugula neritina*
- c) ナギサコケムシ *Bugula californica*
- d) カサネカンザシ *Hydroides norvegica*
- e) ムラサキイガイ *Mytilus edulis*

また、同時にこれらに代用しうる材料として次の4種の飼育を行なった。

- f) カラスス *Calanus* sp.
- g) シオダマリミジンコ *Tigriopus japonicus*
- h) ブラインシュリンプ *Artemia salina*
- i) ミジンコ *Daphnia pulex*

以上の飼育の詳細は省略するが、汚損生物5種は清水市折戸にある東京商船大学臨海実験所の復および試験板より採集し、一部は同所において、一部は資源科学研究所において飼育したが、昭和41年10月実験所が台風のため倒壊してのちは、もっぱら資源科学研究所において飼育した。その結果の概要は次のごとくである。

(1) タテジマフジツボの飼育結果

本種は現在もっとも広く汚損生物として各地に分布しているが、成熟個体を採集し解剖して卵をとり出すと多くのものは即日ノープリウス幼生として孵化してくるので極めて容易に相当数の材料を得ることができ

る。これをスケルトネマ (Skelotnema) 培養液を加えつつ飼うと、2~3週間で変態を完了して、付着期幼生であるキブリス幼生 (Cypris larva) となるが、その歩留りは極めて悪く、十分多くの実験に耐えるだけの大量のキブリス幼生を得るにいたらなかった。したがって、これを材料とする場合にも、厳密に付着直前のものを使って反応を見ることはできなかった。後に記す実験は、すべて浮游期のノープリウス幼生 (nouprius larva) によったものである。

(2) フサコケムシの飼育結果

フサコケムシの高さ3cm以上のものはほとんど成熟しており、これを水槽中におくと、毎朝相当数の幼生が泳ぎ出し、これは常に付着期に達していて、数時間内で着生してしまう。このため、これを用いる実験は極めて実際的であるが、余りに游泳期が短いことと親個体の飼育が極めて困難なため、これを標準とすることは不合理と判定した。

(3) ナギサコケムシの飼育結果

本種は、上記フサコケムシより小形で透明であり、幼生の生理的变化を追求するに便利であろうとの予想の下に選んだが、幼生放出量が少ないため実験材料としては不適當であった。

(4) カサネカンザシの飼育結果

本種は清水において浸漬した無毒板上に着生したものを板とともに海水中においてその幼生の放出を待ったが、その数は極めて不定で飼育がむづかしく、付着期幼生数個体を得たのみにとどまった。

(5) ムラサキイガイの飼育結果

ムラサキイガイは個体数も多く、飼育もさほどむづかしくない。それに水温上昇法によって極めて容易に放卵放精および人工受精が可能である。したがって、幼生は数万の単位で得ることができるが、ベリジャー幼生 (Veliger larva) とよばれる浮游幼生期が極めて長く、二枚の介殻をもった付着期幼生に達するためには約1カ月を要する。したがって、その間の飼育には細心な注意を必要とし、とくにその餌料の関係がむづかしく、結局はこれも浮游期幼生を実験に供するほかにはなかった。

以上の結果から見ると、汚損生物の幼生の付着期に達したものを多量に用いて、直接的実験を行なうということは容易なことではなく、相当大規模の飼育装置と労力をもってせねばならぬことが明らかとなり、現在の能力としては不可能であることがわかった。もし、付着期幼生を用いず途中の段階における浮游期幼生を用いざるを得ぬとするならば、このような汚損生物幼生を用いる意味は半減するものと考えざるを得なくなる。もし、そうであるならば、何も無理をして汚損生物幼生を用いずと

も、比較的容易に得られる他の生物を用いても大差はないということになる。ここに他の生物4種を加えた真意があるのであるが、その飼育結果は次のごとくであった。

(6) カラススの飼育結果

本種は清水湾内で容易にプランクトンとして採集される。したがって、これをはじめは清水の東京商船大学実験所で材料として多くの実験を企画したが、上記のごとく、台風によって実験不可能となって以来これは中止せざるを得なかった。

(7) シオダマリミジンコの飼育結果

本種は全国いたるところの岩礁地のタイドプールに多産して、水温や塩分濃度に対して強い抵抗力をもち、飼育が極めて容易である。資源科学研究所水槽内においてもよく増殖し、実験材料として好適であることが立証された。

(8) ブラインシュリンプの飼育結果

ブラインシュリンプは米國産の甲殻類で特殊な生態を示すことで有名であるが、これの最大の特色は、乾燥卵として数年にわたり保存しうること、これを海水中に投ずると数日以内に孵化してステージの揃った幼生を自由に大量に得られること、飼育が極めて容易であることである。そのため、これは熱帯魚などの餌料として米國から乾燥卵の形で大量に輸入され、各地の養魚店で誰でもたやすく入手しうるという便利さがある。この点で上記の各種に見られぬ利点があり、後に記すごとく、本種が実験の中心となったのである。

以上のような飼育上の問題にはほぼ第一年度の大半を費した上、飼育条件の予備テスト、および無機有機の毒性試験の概要テストが第二年度前半の仕事となった。ついで第二年度後半より、本格的実験に入り、まず、100ppm、50ppmの比較的高濃度試験によってほぼ毒物の概要をつかむことよりはじめ、ついで25ppm、10ppm、5ppm、1ppmと次第に濃度を低下せしめて実験を行なった。

実験は時間的間隔を置いて少なくとも3回繰返し、その時間的致死率グラフを画いたが、その結果が相当ひらいた場合には、なお3回の実験を追加して、どの曲線が最も妥当であるかを検討し、異常と思われるものは修正をほどこした。

この場合、適当な小容器に海水で稀釈した一定濃度の毒物溶液50ccをとり、これに1cc以内の限度で実験動物をふくむ海水を滴加した。したがって、その中にふくまれる動物の総数は一定しないが、個体数30を下まわらぬように注意して実験を行なった。また、観察時間は、当初は投入後30分、1時間、2時間、3時間、4時間と行ない、翌日は20時間後に最終の観察を行なったが、後には1時間、3時間、6時間、20時間の4回に定

めた。また、生物の条件を2段階とし、針で刺戟しても反応を示さぬものを完全な死と断定し、反応を示すものを、あるいは底に沈下しておづかに呼吸運動をつづけるものを半死と判定、移動能力をもつものは健康なものと規定した。半死と健康との間にも実はもう一段階くらいを設けるほうが適当かと考えられるケースが相当にあったが、今回はこれを無視することにした。こうして途中経過における完全死個体数と半死個体数とを記録したのち、20時間後にはこれを全部死滅させて総数を数えた。

そして、致死率の計算には全死個体数に1を乗じ、半死個体数に0.5を乗じ、その合計の総数に対する百分率をもって、致死率とする方法をとった。例示すると次のようになる。

(例) Aなる毒物に接触せしめた場合、時間の経過に
したがって、次のように観察され、最終的に数えた
総個体数が50であったとすれば、その計算は次の
ようになる。

	完死 個体	半死 個体	→	致死率
1時間後	0	5	$(0 \times 1 + 5 \times 0.5) \times \frac{100}{50} =$	5
3時間後	5	10	$(5 \times 1 + 10 \times 0.5) \times \frac{100}{50} =$	20
6時間後	15	10	$(15 \times 1 + 10 \times 0.5) \times \frac{100}{50} =$	40
20時間後	25	20	$(25 \times 1 + 20 \times 0.5) \times \frac{100}{50} =$	70

1.3 予備実験の結果

上に記した各種生物の飼育の間において、一方では付着期幼生を得るための努力を傾けながら、他方においては幼生のステージ別における耐環境性の問題を追求して行なった。これは、すべて水棲動物の幼生は生長に伴って体形が変化するとともに生理的变化が起り、同一環境に対して、(あるいは同一毒物に対して)その反応が異なってくる。ことに、節足動物に属するタテジマフジツボ、カラスス、シオダマリミジンコ、ブラインシュリンプ、ミジンコなどは生長中に数回脱皮して次々とステージを進める性質がある。このとき、脱皮直前、直後の個体は極めて弱く、自然状況下でもこの際多くの斃死現象が見られるから、このようなものを材料に用いると意外に高い致死率が観測されることになる。

だから、このようなものが実験材料中に多く混入すると実験結果は正常の値を示さぬことになる。最も望ましいのは、すべての供試個体が同一ステージとして揃っていることである。ところが、このようにステージの揃った個体だけを実験に供するという事は、なかなか口で言うように簡単ではない。

前にフサコケムシの幼生の浮游期間が短かすぎると記したが、この場合は平均5時間で着生するとすれば、午前5時に孵化したものと午前6時に孵化したものとではすでに1/5の段階の差を生じていることになる。実際には孵化時間のずれが3時間以上あるから、こうなると、仮に午前8時に実験を行なったとしても、そこで使う材料には2/5の差のある個体が混じていることになって到底正確な値は望めないであろう。

また一方、シオダマリミジンコ、ミジンコなどのように自由に採集し得られるものは成体とともに常にいろいろなステージのものが混在するから、これも厳密に同じ条件とは言いがたい。それに比べると、タテジマフジツボなどは、採集個体からとり出した卵は1時間以内に孵化するから、ほぼ同じ条件のものを揃えることができるという便利さはあるものの、その後の脱皮はかなりまちまちとなり、ステージが進むにつれてその個体差がいろいろになる。このような多くの吟味を得た後、結局のところはブラインシュリンプに落ちついたわけであるが、これには次のような利点がある。

- 1) 乾燥卵として市販するから、誰でも必要に応じて入手できる。
- 2) 乾燥卵を海水中に投ずると水温20°Cで約24時間後には大半のものが確実に孵化する。
- 3) 孵化後2~3日のものはほぼ一定の形態的生理的ステージに達し、ステージの遅速による混合がほとんどなくなる。

すなわち、実験計画に適合するように必要なステージの揃った幼生を多量に得ることができる点で、これにまさるものはないということになった。しかし、これとても生物である以上、孵化時間をそれほど厳密にそろえることは不可能であるし個体差もあるから決して物理的なほどの一様性は期待されない。したがって、これをどのステージでとり上げるのが最も揃ったものが得られるか、言いかえると結果的バラツキが少なくすむかという点を一応チェックする要が生ずる。そこで、毒物をふくまぬ正常海水中での致死率の変化と、毒物に対する致死曲線の変化を実験して見た。

- (1) 飼育用水として、沖合より汲上げた汚染されていない海水を3ヵ月以上瓶中に保存した、いわゆる自浄海水を用いて、孵化後1, 2, 3, 4, 5, 6日のノープリウス幼生を飼った結果は、表およびグラフに示すように、ほとんど斃死することがなく、わずかに5, 6日のものについて3%以内の死亡率を示した。これはこの海水が適当であることを示すと同時に、5, 6日ごろに脱皮現象が起り、抵抗力の弱化することを示している。

(2) 次に5, 6月の長きにわたって投餌しないことは極めて不合理と考え、これに珪藻培養液を加えたもの(1/5量)を作って同様に実験すると、意外にも成績は悪く、すべて僅少な斃死個体を生じた。このことは、珪藻の所在が、餌としてプラスに作用するよりも、むしろ、酸素量等に及ぼす悪影響が働くことを示す。そして、この場合死亡率の最も低いのは3, 4日であり、1, 2日のものも成績が悪い。このことは浮化直後のものが生理的に抵抗力の低下を示すと同時にこの間に最初の脱皮が混ざることを示している。

(3) 次に、研究室において飼育中の魚類水槽の水を用いて行なうと、これは全く成績が悪く、最低10%、最高40%の斃死を見た。このpHをはかると7.1~6.9の間であったことよりして、これが海水の酸性化によるものと考えたが、この際も死亡率の最低なのは2, 3, 4日のところにある。

以上のことから、ブラインシュリンプのノープリウス期幼生を実験に供する場合には、孵化後、3~4日のものを用いることが必要であることが明らかになった。

なお、この実験において海水環境の問題が提起されたので、次に海水のpH、水温、塩分濃度、溶存酸素等についてそれぞれの実験を行なった。

- (1) pHについては、通常海水はpH, 8.1~8.3という弱アルカリ性を示すが、これを稀塩酸を用いて酸性化して行くと、pH 7.5の付近から急に死亡率が高まって行く。すなわち、実験用海水はpH 8.0を下まわらぬごとくする必要がある。
- (2) 水温については、10°Cより30°Cまでの間を2°C間隔のシリーズを作って実験したが、この結果は、水温25°Cの線を超す場合に斃死率が急増し、15°Cを下回る場合に徐々に増すことがわかった。
- (3) 塩分濃度については、自浄海水を蒸留水で稀積しつつ実験を行なうと、10%の稀積から死亡がはじまる。
- (4) 溶存酸素については性質上これを一定量に保つことが困難であったため、その結果は明らかでない。

以上によって、供試材料としてのブラインシュリンプのステージが決定され、海水としては自浄海水が最も良好であるとわかったので、すべての実験はこの条件下で行ない、かつ水温は18~23°Cの範囲で行なうこととなった。なお念のため数種の薬品について、25°Cと27°Cとの致死率の比較をかがげてあるが、両者の差はかなり顕著であり、一般的に言えばこの時の水温2°Cの差は濃度における50 ppmと100 ppmの差にほぼ匹敵するものと考えられる。

表 1.1.1 海水別に見た孵化後日数別幼生の致死率

孵化後日数	海水	自 浄 海 水				珪 藻 海 水				魚 槽 海 水			
	時間	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20
1		0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	3	21
2		0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	11
3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
4		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
5		0	0	0	3	0	0	0	11	0	3	6	23
6		0	0	0	3	0	0	4	18	0	4	10	29

表 1.1.2 海水条件による幼生の致死率

pH/時間	1 3 6 20				注加率/時間	1 3 6 20				水温/時間	1 3 6 20			
	8.2	0	0	0		0	1	0	0		0	0	10	0
8.0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	12	0	0	0	6
7.8	0	0	0	0	5	0	0	0	0	14	0	0	0	4
7.6	0	0	0	5	10	0	0	0	5	16	0	0	0	0
7.4	0	0	3	10	15	0	0	2	8	24	0	0	0	0
7.2	0	1	4	18	20	0	0	4	13	26	0	0	5	18
7.0	0	2	6	20	25	0	2	5	20	28	0	4	9	33
6.8	0	3	7	30	30	0	2	6	28	30	0	6	13	55

表 1.1.3 水温度による幼生の耐毒物反応

薬 品	SAF-12				SAF-18											
	25°C		27°C		25°C		27°C									
水 温	1	3	6	20	1	3	6	20								
時 間	1	3	6	20	1	3	6	20								
50 ppm	13	51	78	100	40	90	100	—	8	33	65	100	66	100	—	—

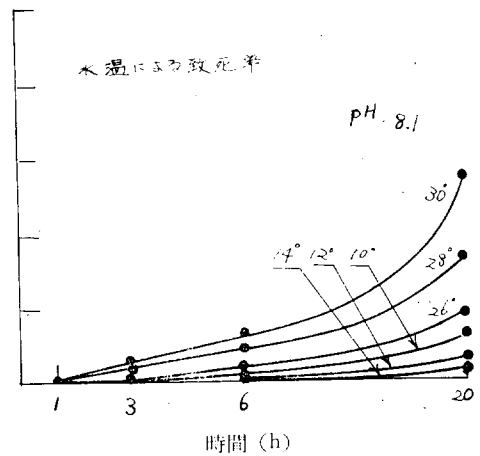
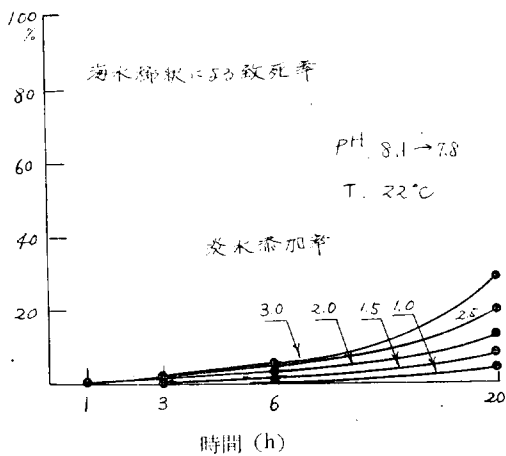
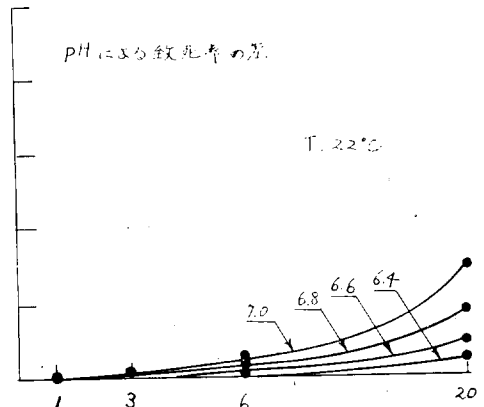
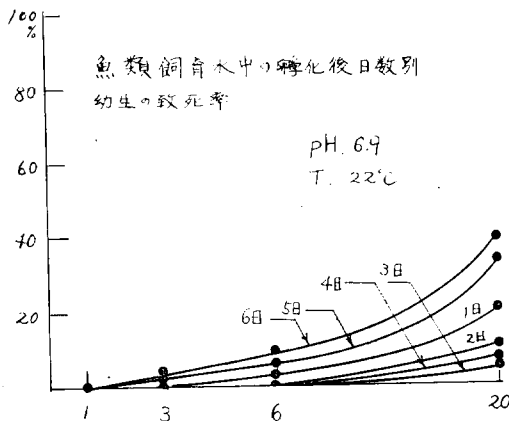
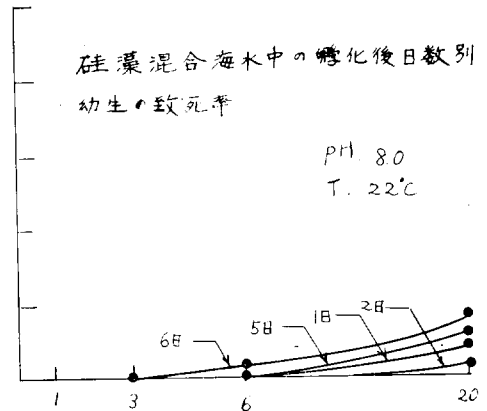
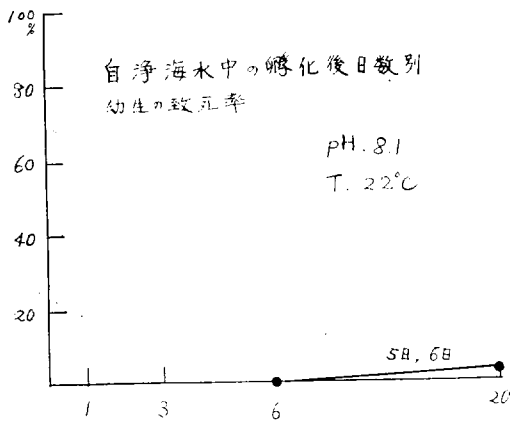


図 1.1.1 (1)

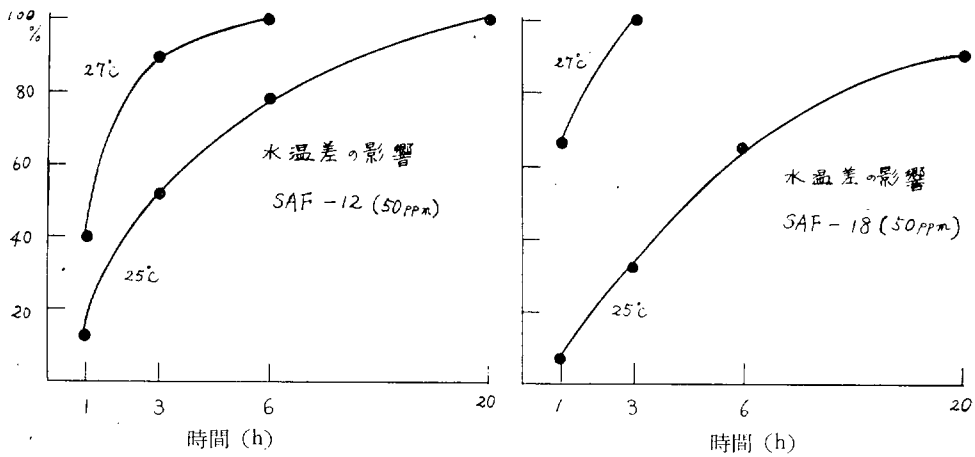


図 1.1.1 (2)

1.4 異なる生物による試験結果の比較

前章までに飼育の面より見た各種生物の供試材料としての適否, ステージを揃える上での難易, 試験用海水の条件などを明らかにした。これによって, 最初企画した9種の生物のうちブラインシュリンプ, タテジマフジツボのノープリウス幼生, シオダマリミジンコ, および淡水産ミジンコの4種に材料をしばり, まず, 一般的な無機毒物と, これに数種の有機毒物をも比較のために追加して実験を行なって見た。その結果は表 1.1.4 および図 1.1.2 によって示してある。

この結果よりしていくつかの点が明らかとなった。

(1) 4種ともにそれぞれ毒物に対する反応のパターンが異なる。そのうち, Dは淡水産であるが特異の様式をとるということはなく, Bによる場合85%, Aによる場合25%, Tによる場合25%である。このことはタテジマフジツボの反応形式を淡水産ミジンコをよって代用しても決して不都合ではないことを示している。

(2) 最も中庸を得た曲線を描くのはAであって, あらゆる毒物に対して, 特に敏感すぎることなく, また特に感度が鈍いこともない。これに対し, B, T, Dは特定の毒物に対して敏感であることがわかる。ただし, AとTとが相似たカーブを示す割合は65%に及ぶので, シオダマリミジンコの代用としてブラインシュリンプを用いることにはかなりの価値がある。すなわち, AはBほど物質に対する反応のひらきがなく, 自然産のものともほぼ対応しうることになる。

以上の点を考慮すると, 飼育困難なタテジマフジツボの代りにブラインシュリンプを用いることは, むして毒物一般の判定には好都合なことが多い。以後の実験にこれを中心としたのは, すでにのべた利点の上に, この試験結果を考慮に入れたものである。

表 1.1.4 供試生物別致死率時間変化の比較

供試薬品	供試生物	50ppm				100ppm			
		1	3	6	20 時間	1	3	6	20 時間
硫酸第二水銀	A	4	58	96	100	7	94	100	
	B	6	11	29	49	35	82	95	100
	T	0	49	62	100	27	57	76	100
	D	62	91	100		86	97	100	
沃化第二水銀	A	0	4	7	58	2	5	10	80
	B	14	64	79	100	23	92	100	
	T	0	0	0	5	0	0	10	100
	D	0	72	87	100	3	98	100	
醋酸第二水銀	A	2	31	65	98	4	57	81	100
	B	97	100			99	100		
	T	49	99	100		98	100		
	D	66	84	100		80	94	100	
塩化第二水銀	A	0	19	35	93	1	23	53	100
	B	65	85	100		75	93	100	
	T	44	100			80	100		
	D	46	81	100		52	98	100	
塩化第一水銀	A	1	10	14	64	2	28	41	99
	B	4	13	17	49	16	33	57	83
	T	0	4	6	19	3	15	19	48
	D	9	30	44	82	25	67	78	95
硝酸第一水銀	A	9	59	89	100	24	87	98	100
	B	74	100			97	100		
	T	25	67	73	83	39	73	80	93
	D	65	98	100		77	98	100	

供試薬品	供試生物	50ppm				100ppm			
		1	3	6	20 時間	1	3	6	20 時間
酸化第一水銀	A	0	2	7	22	2	5	12	98
	B	6	35	63	100	11	58	75	100
	T	58	97	100		69	100		
	D	16	61	99	100	25	90	100	
シアン水銀	A	0	1	1	68	1	9	26	90
	B	56	96	100		66	100		
	T	4	23	34	95	29	52	63	100
	D	16	81	94	100	66	96	100	
塩化第一銅	A	2	24	36	84	6	45	91	100
	B	7	20	32	100	16	65	84	100
	T	3	11	25	70	10	21	42	89
	D	16	73	87	100	62	98	100	
塩化第二銅	A	9	38	59	97	12	68	76	100
	B	11	29	50	100	27	71	88	100
	T	0	3	13	50	3	9	16	60
	D	44	88	100		65	99	100	
酸化第二銅	A	0	2	2	5	0	3	5	16
	B	1	4	7	11	4	10	16	42
	T	0	0	0	0	1	3	4	11
	D	0	0	0	4	1	5	10	21
酸化銅	A	0	4	9	19	1	6	18	92
	B	7	25	53	93	14	54	80	100
	T	0	0	6	23	0	6	11	31
	D	15	76	85	100	50	93	100	
醋酸銅	A	4	20	41	67	6	32	48	89
	B	24	93	100		47	100		
	T	0	23	31	72	18	45	56	83
	D	29	88	100		50	100		
硫酸銅	A	3	50	89	95	24	71	89	95
	B	8	53	80	100	26	80	90	100
	T	0	2	3	26	2	8	16	54
	D	35	72	85	93	54	97	100	
炭酸銅	A	0	1	2	34	0	3	5	54
	B	4	7	16	85	10	25	31	89
	T	0	8	11	21	4	11	14	38
	D	10	41	51	74	14	46	88	95
五塩化フェノール・ナトリウム	A	2	21	30	74	4	35	55	98
	B	74	100			98	100		
	T	27	68	100		58	79	100	
	D	15	68	84	100	29	74	100	

供試薬品	供試生物	50ppm				100ppm			
		1	3	6	20 時間	1	3	6	20 時間
クロム酸カリ	A	0	0	0	25	0	3	5	95
	B	0	8	28	70	0	13	35	92
	T	0	0	39	86	2	14	43	100
	D	14	48	78	95	21	57	83	100
ピクリン酸	A	0	3	5	67	2	5	6	94
	B	5	14	25	48	6	20	44	92
	T	0	0	0	5	11	30	44	70
	D	0	0	0	2	7	11	12	14
R (有機3種合)	A	0	2	3	9	0	5	8	46
	B	4	13	23	55	13	31	39	76
	T	0	0	0	7	7	21	26	45
	D	0	2	5	10	5	26	49	100
S (有機3種合)	A	0	13	14	71	6	49	59	85
	B	32	95	100		89	100		
	T	0	0	100		0	100		
	D	10	49	68	100	12	93	100	

註：A=Artemia salina プラインシュリンプ
 B=Balanus amphitrite hawaiiensis タテジマフ
 ジツボ
 T=Tigriopus japonicus シオダマリミジンコ
 D=Daphnia pulex ミジンコ (淡水産)

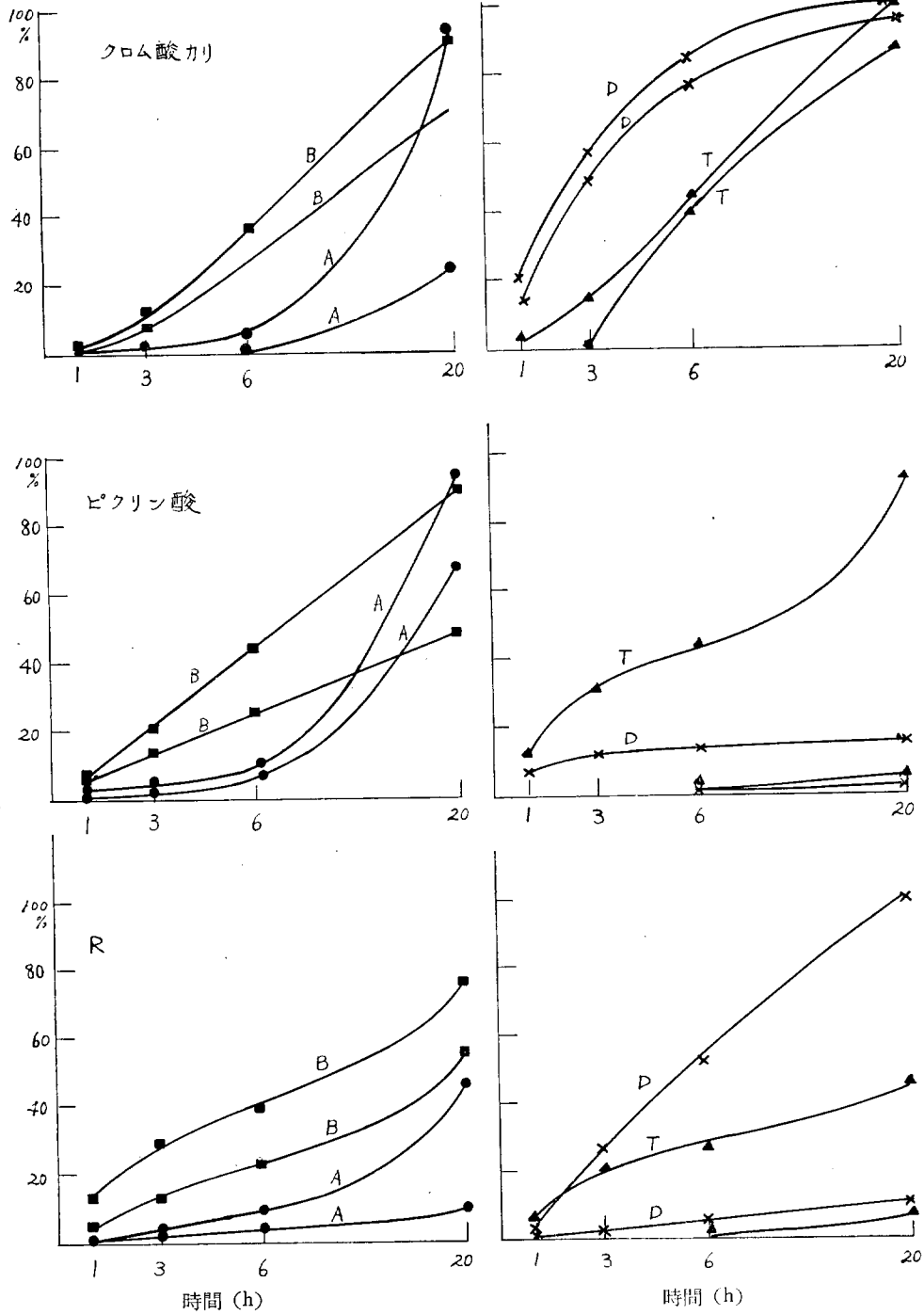


図 1.1.2 (1)

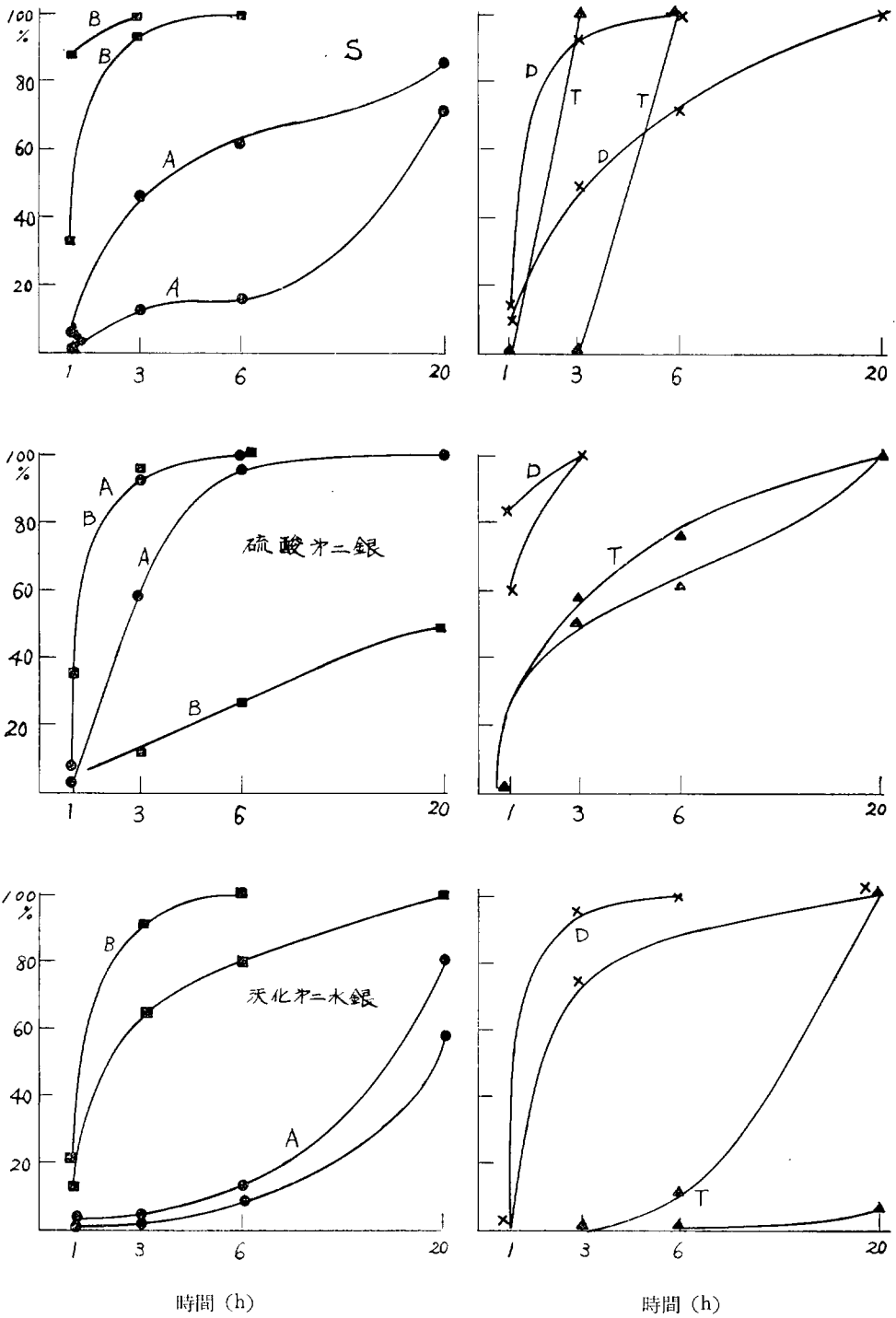


圖 1.1.2 (2)

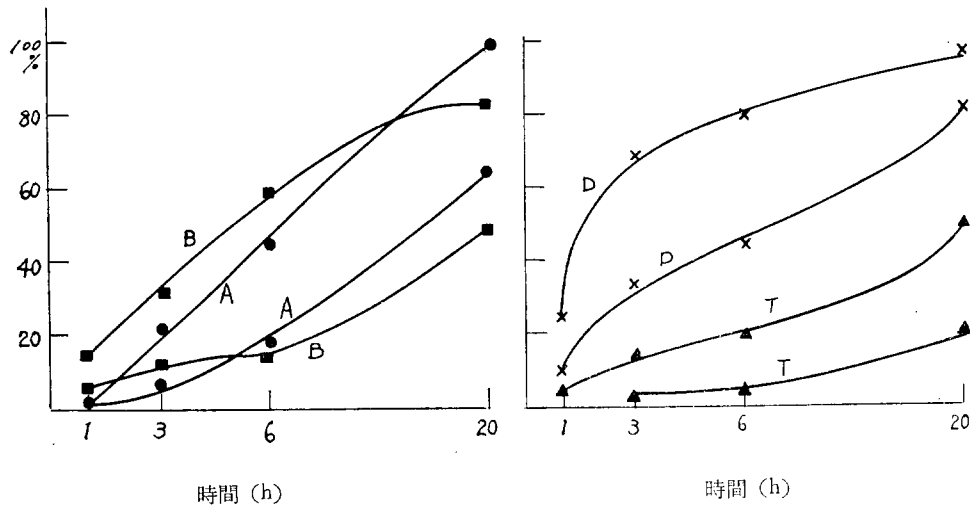
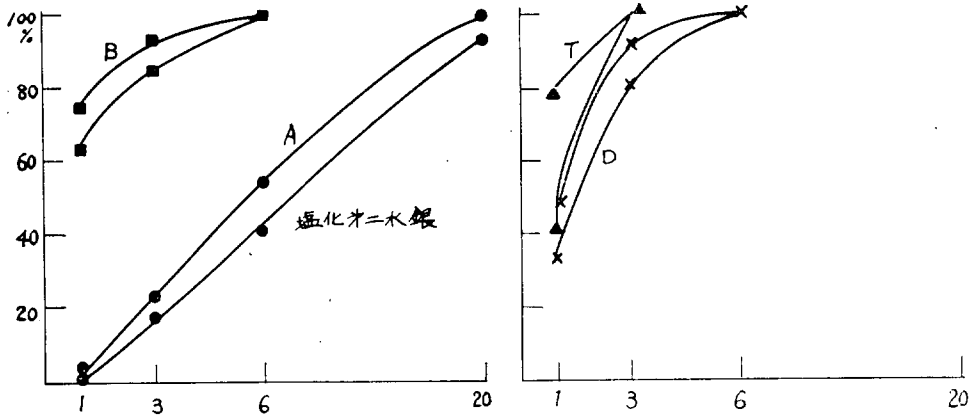
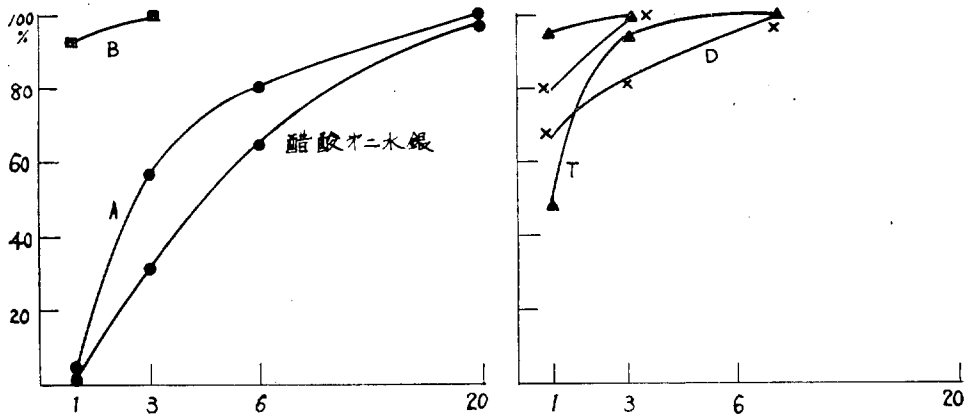


図 1.1.2 (3)

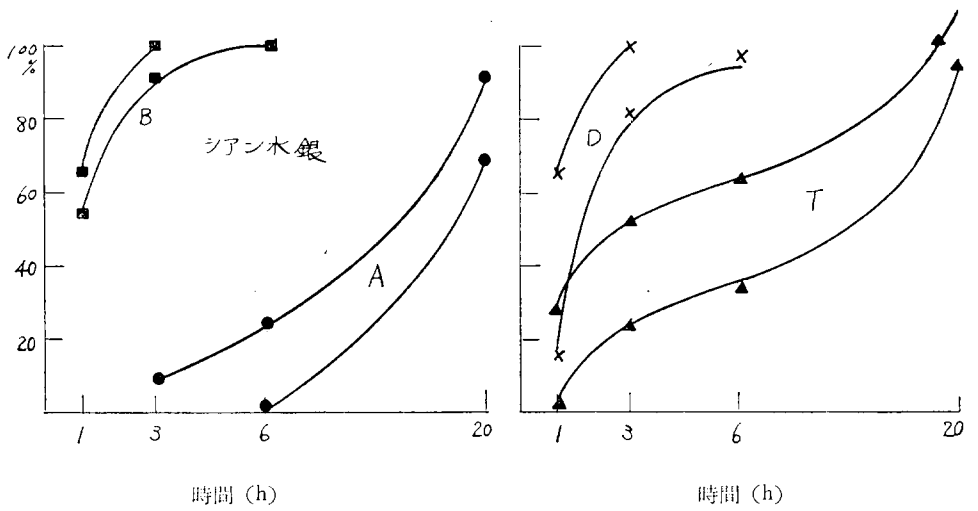
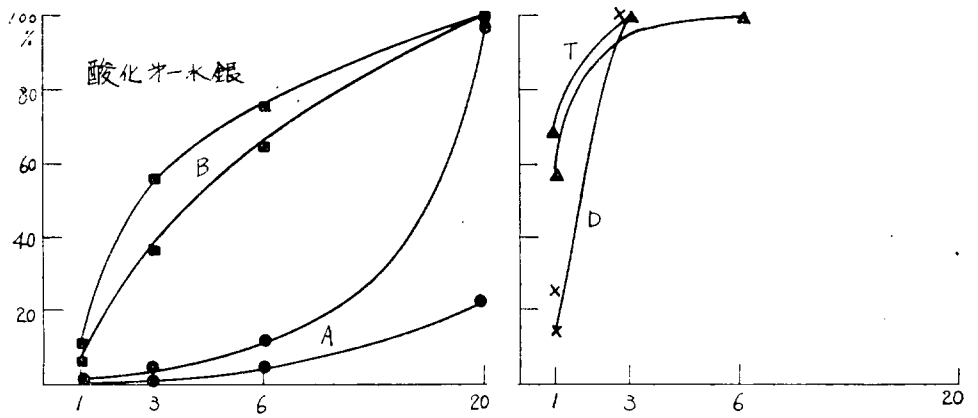
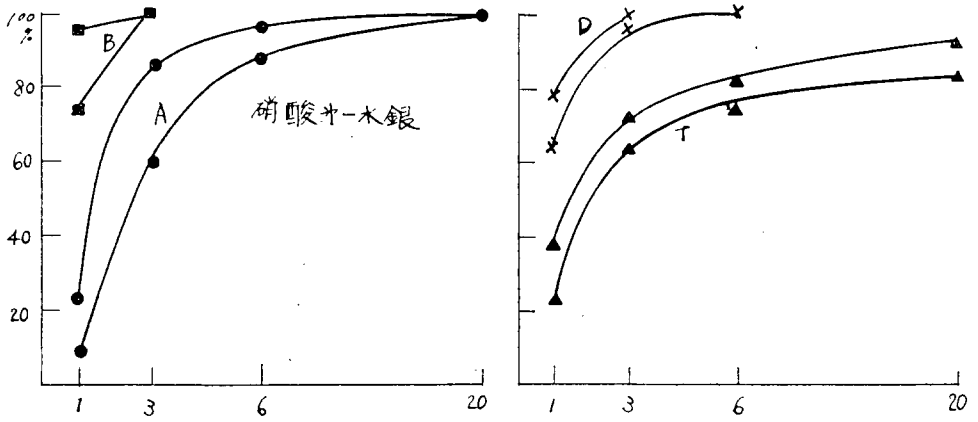


図 1.1.2 (4)

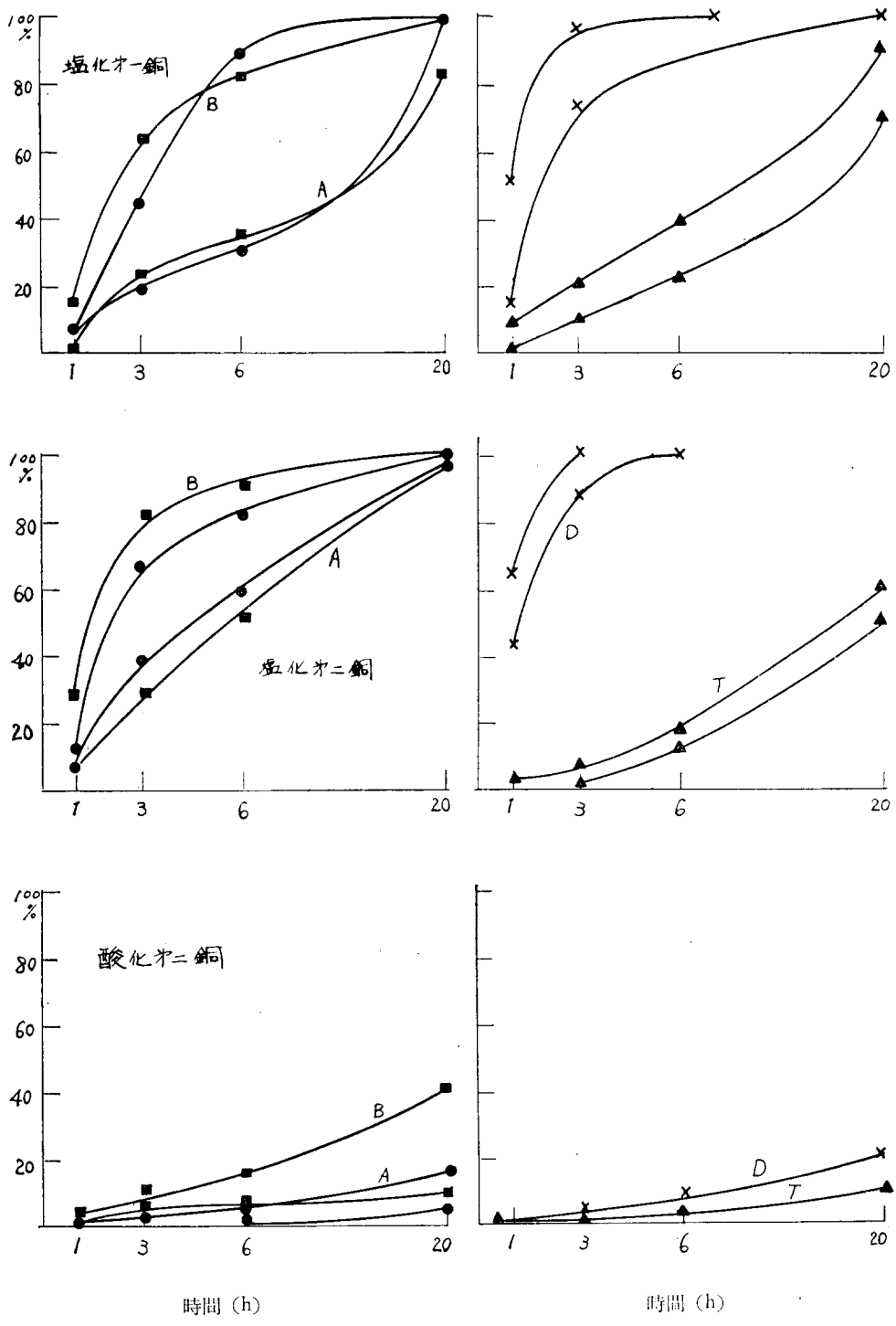


图 1.1.2 (5)

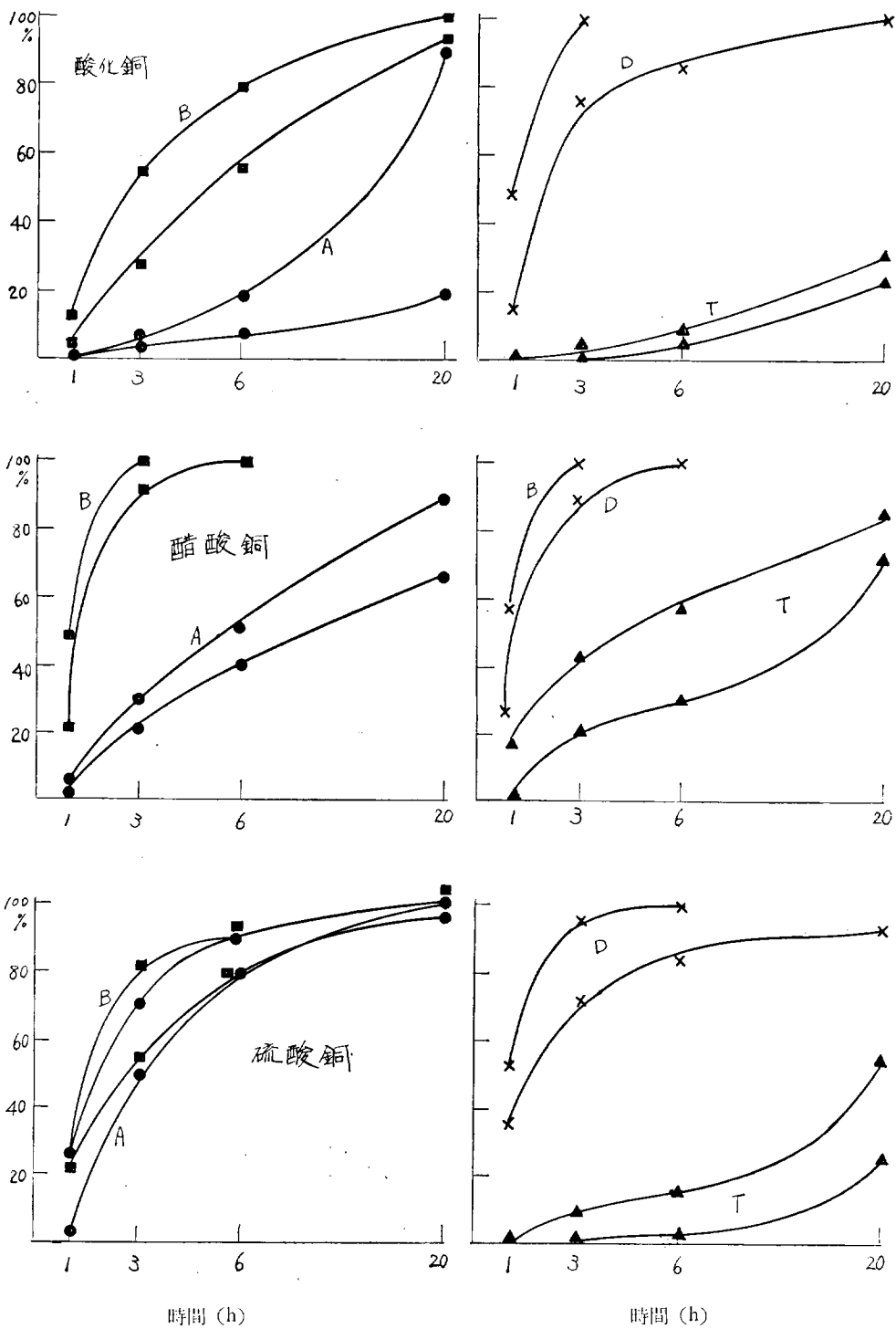


图 1.1.2 (6)

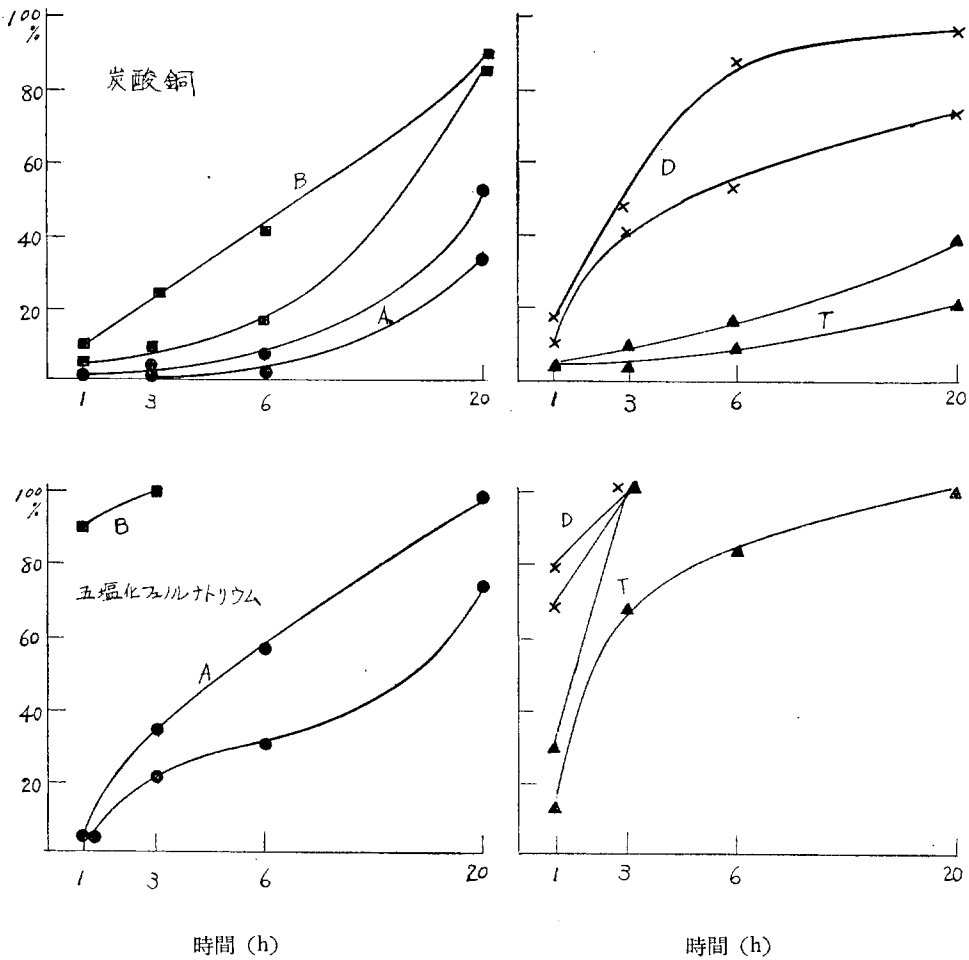


図 1.1.2 (7)

1.5 有機毒物 194 種の結果

農薬メーカー各社を中心とする多方面からの援助によって入手し得た毒物は 194 種の多きに上った。このそれぞれについて、濃度 100, 50, 25, 10, 5, 1 ppm の六段階に別けて、1, 3, 6, 20 時間の 4 点につき致死率を調べた結果は、次頁以下に数値表とグラフの両法によって示してある。このデータの出し方が少なくとも 3 回のテストによったことを記したが、これを延べ回数に換算すると約 3,500 回のテストを行なったこととなる。

ただし、表 1.1.5、図 1.1.3 とともに呈出先の番号乃至記号をもって記し、その薬品名は省いた。それはメーカー側の都合もあって、その名の公表を強要し得なかったことによるもので、一部の名を記すことによって却って誤解の生ずることをさけ、一様に記号をもって記すことにしたものであることを了承されたい。いづれメーカー側の理

解が進み、遠からず全薬品名を公表し得る時機がくるものと確信するが、その節には別に記号と薬品名との対象表を公表することになるはずであり、筆者としては、一日も早く、そのような日がきて、このデータが広く一般に活用されるようになることを心から切望しているものである。

なお、全般を見渡して、毒性の強さを基礎としていくつかの群にまとめると次のようになる。

- (1) 5 ppm 以下の低濃度において致死率 100% に達したものは、HAF-301, AFY-101, 121, 124, NT-1。
- (2) 10 ppm をもって致死率 100% に達したものは、AFY-102, 104, 130, NT-1 B, F-500, 501
- (3) 25 ppm をもって致死率 100% に達したものは、SAF-12, 20, 24, 26, 27, 30, IST-1, 1 B, 3 HAF-203, AFY-105, TBP-41

表 1.1.5 Artemia Salina の 薬液濃度別致死時間変化 (194種)

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100								
	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20				
時間 h																								
SAF-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
2	0	0	0	8	0	5	12	20	5	10	21	29	7	16	35	45	10	28	38	62	12	35	41	83
3	0	0	0	34	0	3	12	63	0	5	16	81	0	10	22	95	2	15	27	100	5	22	36	100
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	18	0	0	5	44	3	5	8	60
5	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	13	0	0	4	22	0	5	8	38	5	6	11	59
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	0	4	11	26	5	7	14	43	6	10	15	61
7	0	0	0	10	0	0	6	20	3	4	12	47	5	7	15	79	7	10	18	95	8	13	29	100
8	0	0	2	31	0	8	26	44	5	2	35	66	12	22	45	90	20	40	55	100	33	54	79	100
9	0	0	5	23	0	0	9	42	0	11	18	67	2	16	21	92	6	23	27	100	10	29	37	100
10	0	0	3	17	0	0	10	36	0	2	22	64	0	5	30	74	0	13	34	81	5	21	49	100
11	0	3	15	23	8	13	30	62	15	24	43	78	21	31	56	93	33	62	86	100	46	80	91	100
12	0	6	18	41	19	32	41	75	25	54	76	92	32	60	88	100	38	67	92	100	54	81	95	100
13	0	4	16	36	0	11	21	56	5	19	35	71	8	36	52	89	18	68	73	100	70	95	97	100
14	5	10	15	28	5	20	32	51	16	26	44	66	21	33	61	86	46	61	76	100	61	76	91	100
15	0	5	12	19	0	16	26	44	9	24	42	58	18	31	63	82	35	55	75	95	56	88	96	100
16	0	0	5	12	7	12	19	35	21	31	43	76	33	50	61	94	46	63	76	100	54	72	81	100
17	0	0	4	10	6	11	16	33	19	30	41	72	23	49	60	91	33	60	72	100	51	82	94	100
18	0	0	4	12	6	12	18	35	12	28	43	76	21	36	63	95	28	60	78	100	40	73	87	100
19	0	0	3	10	5	11	15	33	11	26	40	73	20	37	60	92	30	64	75	100	35	80	85	100
20	15	30	43	65	19	40	52	70	29	45	63	82	40	68	76	100	59	83	88	100	81	95	99	100
21	0	0	5	11	6	13	24	34	19	31	42	74	39	55	83	96	58	80	90	100	76	85	95	100
22	0	0	4	11	5	11	16	35	18	26	48	79	36	44	75	100	39	56	87	100	56	85	96	100
23	0	0	4	12	4	10	23	39	18	26	51	80	32	45	78	100	44	70	90	100	78	90	96	100
24	0	0	5	12	6	13	25	38	18	33	57	81	32	56	82	100	45	78	98	100	61	97	100	—
25	0	0	3	9	3	9	12	26	7	19	39	64	18	38	54	86	21	48	68	100	58	81	93	100
26	0	0	5	14	3	8	22	42	6	19	51	82	16	36	73	100	18	66	85	100	56	86	100	—
27	0	0	4	13	3	8	39	43	11	17	81	86	20	30	95	100	25	49	100	—	71	87	100	—
28	0	0	4	10	0	0	10	25	0	16	20	52	5	17	31	72	10	25	42	85	45	90	100	—
29	0	0	0	9	0	0	10	18	0	0	9	54	0	8	19	71	5	19	27	81	61	87	92	100

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100			
	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	
時間 h																			
SAF-30	0	0	5 15	0	3	27 39	5	9	61 81	20	16	84 100	27	36	96 100	37	97	100	—
31	0	0	4 10	5	8	13 21	4	15	34 62	13	31	57 81	20	50	61 100	48	77	90	100
32	0	0	4 11	0	9	14 22	2	18	37 63	8	36	63 83	19	52	75 100	65	90	95	100
IST-1	0	0	0 0	0	4	23 45	3	5	36 72	10	16	43 100	18	30	68 100	65	93	100	—
1B	0	0	0 0	0	0	18 40	2	3	24 68	6	18	66 100	23	40	88 100	35	55	100	—
3	0	0	0 0	0	6	21 65	5	21	36 82	16	28	50 100	32	52	100	82	100	—	—
3B	0	0	0 0	0	0	16 50	0	0	28 65	10	21	50 85	30	46	85 100	48	60	95	100
11	0	0	0 0	0	0	0 10	0	4	6 21	5	12	14 37	5	17	20 46	40	46	54	71
12	0	6	15 35	13	16	21 43	20	31	42 75	31	43	51 95	50	59	68 100	55	65	73	100
12B	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 16	0	0	5 21	0	5	7 36	46	51	59	89
13	0	0	0 5	0	0	5 15	0	5	8 38	8	10	13 60	10	13	16 71	14	18	21	90
13B	0	0	0 0	0	0	0 5	0	0	5 10	0	4	11 22	4	8	14 35	25	48	50	71
14	0	0	0 38	3	5	14 45	19	28	36 66	35	40	44 77	42	48	58 90	50	56	64	100
14B	0	0	0 0	0	0	0 5	0	0	6 9	4	8	10 16	7	11	17 24	30	35	40	47
15	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	8 15	5	8	11 20	9	11	17 32	11	15	20	46
15B	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 12	0	5	7 25	10	12	16 44	41	43	48	60
HAF-1	0	0	0 0	0	0	0 15	0	2	5 32	3	9	12 56	4	10	14 60	23	33	48	69
2	0	0	0 10	5	10	15 30	15	20	35 60	20	32	50 70	40	54	60 80	65	72	80	100
11	0	0	0 5	0	0	0 10	0	0	0 24	0	0	5 44	0	6	8 65	8	16	21	82
12	0	0	0 0	0	0	0 8	0	0	0 22	0	0	0 51	3	7	11 70	10	12	18	80
13	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 10	0	2	3 18	2	6	9	30
14	0	0	0 5	0	0	0 15	0	0	6 31	0	5	10 64	10	20	30 80	16	30	40	90
101	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	8 21	0	3	18	45
102	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	9 28	0	0	16	43
103	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	13 38	0	3	23	61
104	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	20 60	23	41	91	100
105	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	4 23	1	1	15	41
201	0	0	0 0	0	0	0 21	0	0	15 35	5	8	38 69	13	26	71 100	41	51	100	—
202	0	15	18 36	15	21	32 41	26	35	44 61	32	41	66 95	40	52	87 100	50	95	100	—
203	0	5	8 13	5	22	36 52	38	47	68 92	44	56	82 100	63	97	100	86	100	—	—
301	0	20	30 90	10	25	35 100	12	30	45 100	15	34	50 100	26	42	60 100	68	91	97	100

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100				
	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20
時間 h	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20
302	0	0	0	5	0	5	16	20	0	6	18	39	9	20	32	68	36	43	52	85
303	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	6	19	18	20	25	33	30	34	40	53
304	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	7	16	28	32	35	41
305	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	5	7	15	30	35	40	45
311	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	3	15	0	0	5	31	5	8	10	42
312	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	5	16	0	0	7	22	4	7	12	41
313	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	3	10	1	5	8	15
314	0	0	0	0	0	0	0	5	0	5	8	12	12	20	22	27	30	40	45	50
331	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	5	24	0	6	12	40
332	0	0	0	0	0	0	0	10	0	1	7	23	1	10	22	32	9	19	36	55
333	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14
334	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21	0	0	5	33	0	4	10	45
335	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	0	0	5	30	0	6	15	51
AFY-101	0	4	8	40	2	10	13	100	16	34	44	100	26	38	54	100	30	45	76	100
102	0	0	4	35	0	0	5	90	7	24	36	100	17	30	47	100	23	36	58	100
103	0	0	0	18	0	0	2	64	0	0	7	70	0	0	16	83	0	0	21	91
104	0	5	21	36	2	15	30	95	16	22	34	100	26	40	53	100	31	48	56	100
105	0	0	5	16	0	2	8	48	2	27	35	98	24	31	55	100	27	45	67	100
106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	7	29
107	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	36
108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	2	3	58
109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	3	44
110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	3	11
111	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	0	0	5	36
112	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	26
113	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	2	4	35
114	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
116	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	3	13
117	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	1	2	6	14	2	4	14	60
118	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	4	13

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100				
	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	20
AFY-119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
120	0	0	5	18	0	1	17	71	0	16	36	83	0	33	47	94	0	3	6	12
121	20	71	80	95	30	75	88	100	45	76	89	100	48	83	90	100	52	89	92	100
122	0	0	15	62	0	8	25	81	0	13	32	89	0	17	45	92	3	24	50	100
123	0	0	0	31	0	0	2	59	0	0	10	68	0	2	22	79	0	3	31	90
124	15	47	68	92	19	54	72	100	22	67	78	100	23	69	83	100	28	72	89	100
125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	10
126	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	6	0	0	38	45	0	16	53	80
127	0	0	0	35	0	0	4	76	0	0	5	84	0	0	7	88	0	2	21	95
128	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	18	0	0	0	28
129	0	0	0	25	0	5	8	32	2	9	13	38	4	12	18	46	5	17	35	52
130	0	10	20	75	0	15	40	90	0	29	56	100	4	38	64	100	10	50	79	100
131	0	12	18	70	4	24	38	86	10	31	43	93	30	48	81	92	45	64	85	100
132	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	8	0	4	8	19	0	12	18	36
133	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	7
134	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	0	0	4	8	0	0	7	18
135	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	3	6
136	0	0	0	5	0	0	0	10	0	0	6	52	0	0	8	62	0	10	29	71
137	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	6
138	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	4
139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	4	0	2	7	19
140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	3
141	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	3	13	0	2	3	17	1	2	7	45
142	0	0	5	22	0	1	18	49	0	3	23	58	0	5	31	62	0	6	41	75
143	0	0	0	15	0	0	0	26	0	0	0	40	0	0	2	52	0	0	4	85
144	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	2	5	0	0	3	8
145	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
146	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	11	0	0	0	14	1	2	5	67
147	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	2	5	15
148	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	7	0	0	0	9	0	1	3	37
149	0	0	0	10	0	0	0	19	0	0	3	32	0	0	3	48	0	1	3	59
150	0	0	0	10	0	3	6	20	0	4	8	27	0	7	12	50	4	17	27	72

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100								
	時間	h	時間	h	時間	h	時間	h	時間	h	時間	h	時間	h	時間	h	時間	h						
AFY-151	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	NT-1	0	20	50	100	0	25	57	100	0	28	66	100	2	33	69	100	15	40	75	100	26	52	84
1B	0	11	30	89	0	24	36	96	1	29	39	100	3	36	42	100	3	38	46	100	5	45	54	100
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	1	16	1	2	3	31
3	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	4	0	0	0	5	0	4	8	42	5	13	21	55
3B	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	5	0	0	0	3	0	3	4	6	3	3	8	14
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	35	0	0	11	50
6	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	5	0	0	0	14	0	3	4	24	0	3	6	46
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	10	0	0	2	16	0	2	4	28
10	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	5	0	0	0	15	0	0	2	28	0	0	3	45
F-8025	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	5	20	0	0	7	31	2	8	12	56	4	18	47	80
8026	0	0	0	5	0	0	5	15	0	4	10	31	0	15	28	53	6	28	48	80	10	32	52	88
8027	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	15	0	0	0	18	0	3	7	28	0	5	10	53
8028	0	0	0	24	0	0	0	33	0	0	0	61	0	0	2	72	0	0	2	90	0	2	5	95
8029	0	0	0	25	0	0	0	31	0	0	0	37	0	0	0	49	0	0	0	67	0	0	0	75
TBP-16	0	6	19	67	5	11	26	78	15	35	51	83	19	40	63	96	24	50	90	100	45	90	100	—
17	0	0	0	10	0	0	3	29	1	4	5	36	4	5	9	60	8	13	34	89	43	78	95	100
18	0	2	3	51	0	3	5	66	3	5	6	75	8	21	36	90	10	31	55	100	39	61	90	100

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100		
	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20	1	3	6 20
TBP-19	0	0	0 19	0	0	5 35	4	6	7 68	4	13	31 96	6	33	58 100	44	69	91 100
20	0	0	0 9	0	4	8 23	6	12	18 33	15	16	22 69	18	24	34 93	59	75	92 100
21	0	0	0 11	0	0	3 24	1	3	3 41	4	5	18 81	14	40	61 100	40	95	100 —
22	0	0	0 16	0	0	0 25	0	2	3 38	0	5	13 77	5	35	58 100	49	70	87 100
23	0	0	0 8	0	0	3 18	3	5	7 36	5	8	13 46	6	17	28 81	45	96	100 —
24	0	0	6 26	5	10	16 48	6	15	21 74	8	19	31 88	10	20	36 90	45	58	67 100
25	0	0	0 5	0	0	5 19	2	4	6 44	4	6	11 59	8	12	22 79	23	53	66 100
31	0	2	4 18	0	4	6 21	1	5	8 42	3	6	10 56	21	35	48 100	50	93	100 —
32	2	5	15 43	6	13	18 51	11	18	25 75	13	23	48 90	15	45	65 100	50	96	100 —
33	0	0	0 0	0	0	0 21	0	0	4 31	0	0	10 42	0	0	15 59	1	3	30 66
33-1	0	0	0 0	0	0	0 5	0	0	0 10	0	0	0 25	0	0	2 45	2	3	6 65
34	0	0	0 15	0	0	5 10	0	0	15 55	0	10	23 88	0	26	33 100	30	60	76 100
34-1	0	0	0 8	0	0	8 20	10	15	25 60	22	30	45 90	35	51	65 100	48	67	75 100
34-2	0	0	0 0	0	0	0 15	0	0	0 35	0	0	5 60	5	10	15 90	10	15	20 100
35	0	0	6 10	0	6	19 27	0	10	21 48	0	13	28 69	5	25	35 86	8	35	51 100
35-1	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 10	0	0	0 25	0	6	10 40	0	10	15 47
36	0	0	0 0	0	0	0 8	0	0	0 20	0	0	5 28	0	5	9 48	4	7	13 69
36-1	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 10	0	0	0 30	0	0	0 45	1	3	3 63
37	0	0	0 0	0	0	0 13	0	0	0 34	0	0	3 45	1	2	6 63	7	43	52 81
38	0	0	0 49	0	0	10 59	0	0	5 65	0	3	10 75	0	8	21 80	0	14	35 88
39	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 5	0	0	0 21	0	0	0 34	0	3	6 49
40	0	0	5 18	0	11	16 30	5	14	20 36	10	16	22 41	22	24	27 48	23	26	34 52
41	0	3	18 90	0	9	23 95	5	15	43 95	10	23	53 100	17	36	65 100	65	95	100 —
42	0	0	0 36	2	4	6 45	10	12	18 60	12	19	24 75	20	30	45 90	65	95	100 —
43	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 0	0	0	0 14	0	3	6 25
44	2	3	3 31	3	12	16 35	10	18	26 42	13	24	31 49	15	31	40 56	16	35	41 62
45	0	3	17 33	12	22	37 43	33	36	41 50	36	40	46 53	41	45	54 65	48	52	61 93
F-500	0	0	0 26	5	25	49 85	21	45	74 100	38	60	86 100	60	78	100	90	100	
F-501	0	0	0 35	5	26	55 90	40	57	81 100	50	73	96 100	63	85	100	95	100	

濃度 ppm	1			5			10			25			50			100				
	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	60	1	3	6	20	1	3	6	20
時間 h	1	3	6	20	1	3	6	20	1	3	6	60	1	3	6	20	1	3	6	20
防-133	0	0	0	5	0	0	0	18	0	0	3	26	0	0	7	31	0	4	6	42
143	0	0	0	10	0	0	0	25	0	0	8	40	0	5	13	45	0	12	21	57
215	0	0	0	13	0	0	0	35	0	0	15	45	0	7	26	52	4	18	28	63
K-1	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	15	0	0	3	33	0	0	5	56
2	0	0	0	5	0	0	0	20	0	0	3	40	0	0	5	60	0	0	7	71
3	0	0	0	18	0	5	22	30	0	18	31	42	0	33	41	61	4	44	52	77
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	15	0	0	0	32
ネオエステリン	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	26	0	0	0	60	0	0	2	100
アノソ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	3	5	30	7	15	18	46
ペンゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	20	0	0	0	28
キンチヨウエアゾール	0	0	0	5	0	0	0	26	0	0	10	50	0	5	20	50	2	15	27	92
水和剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6

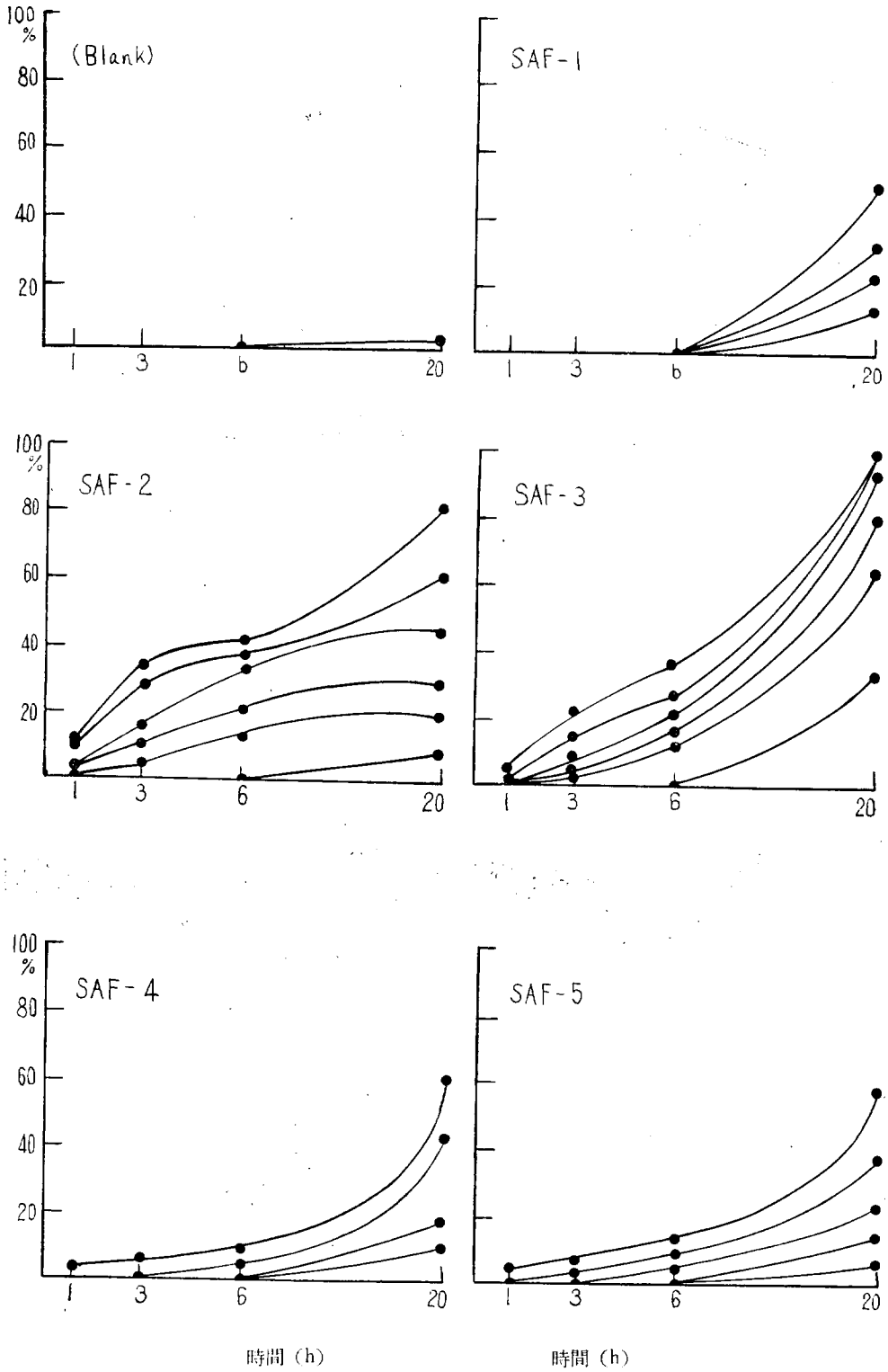


図 1.1.3 (1)

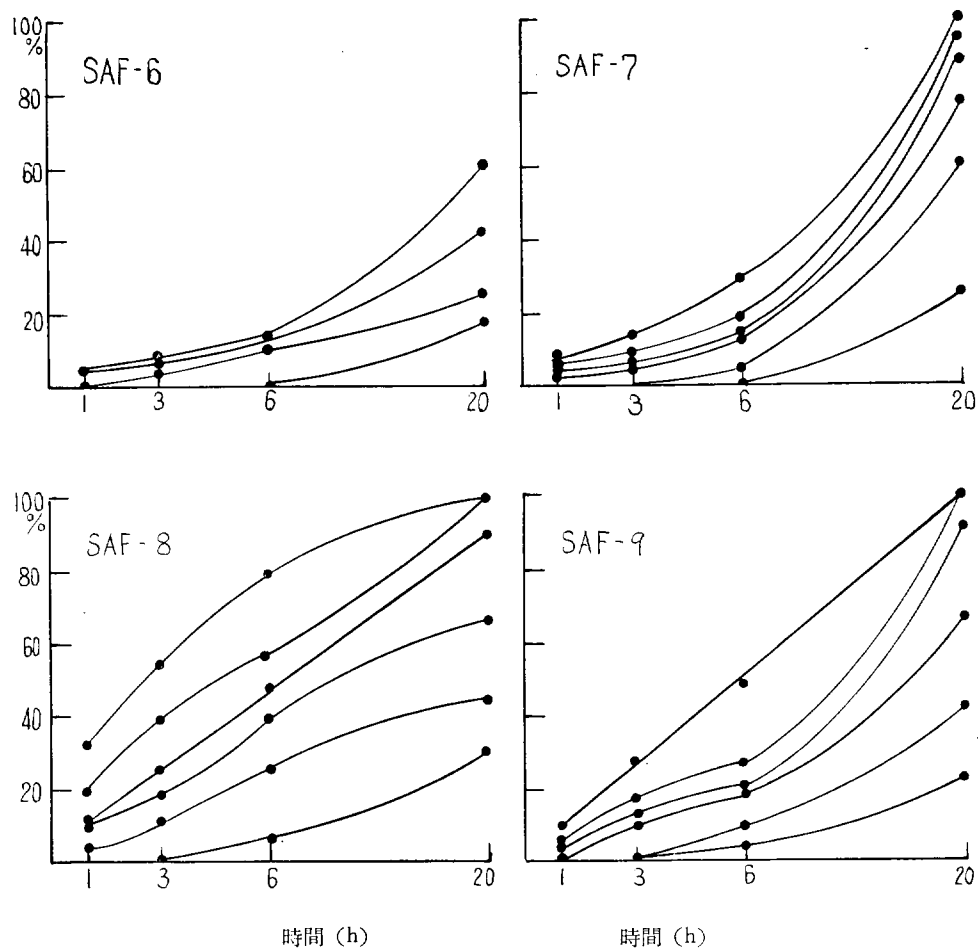
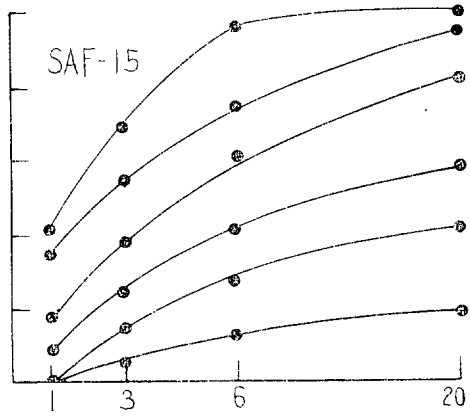
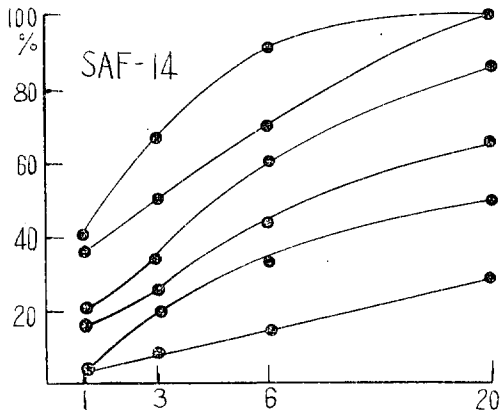
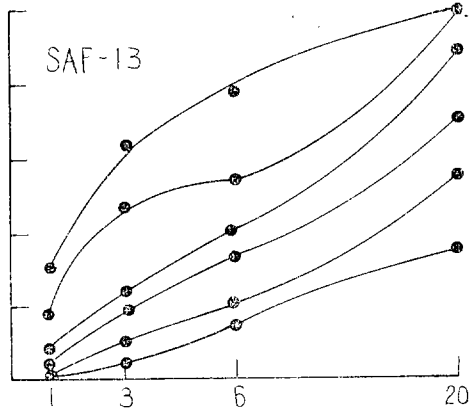
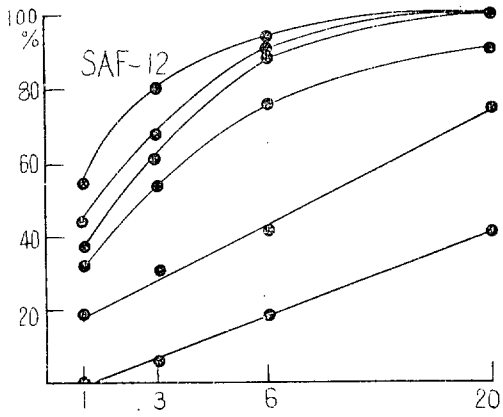
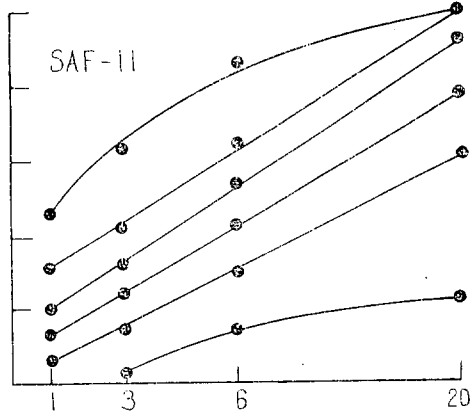
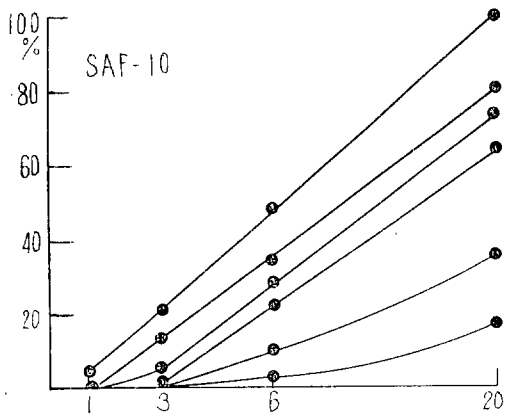


圖 1.1.3 (2)



時間 (h)

時間 (h)

圖 1.1.3 (3)

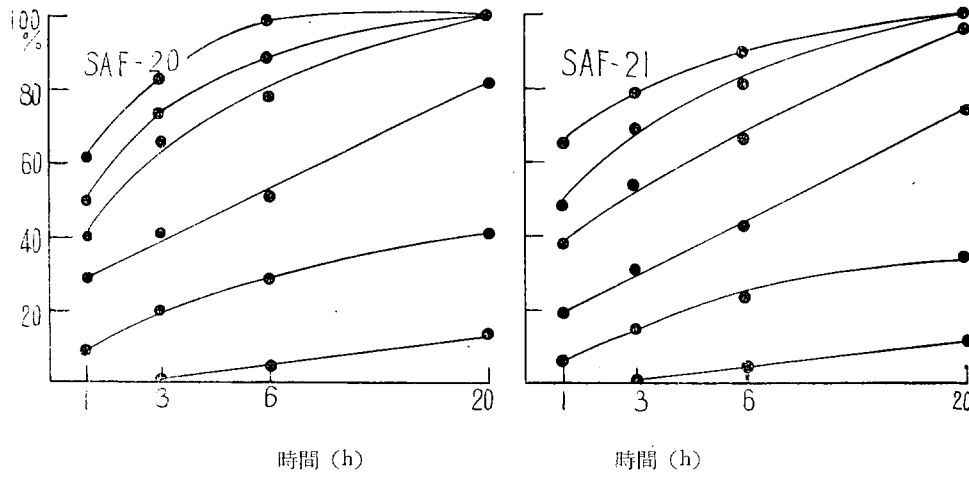
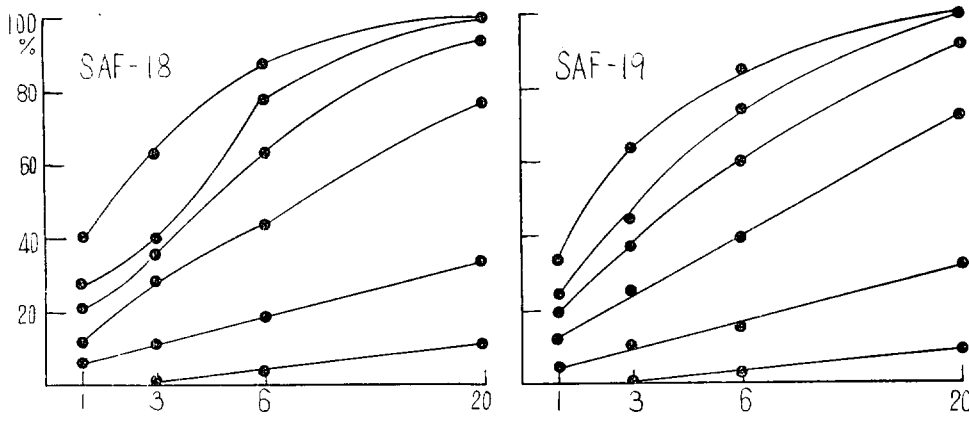
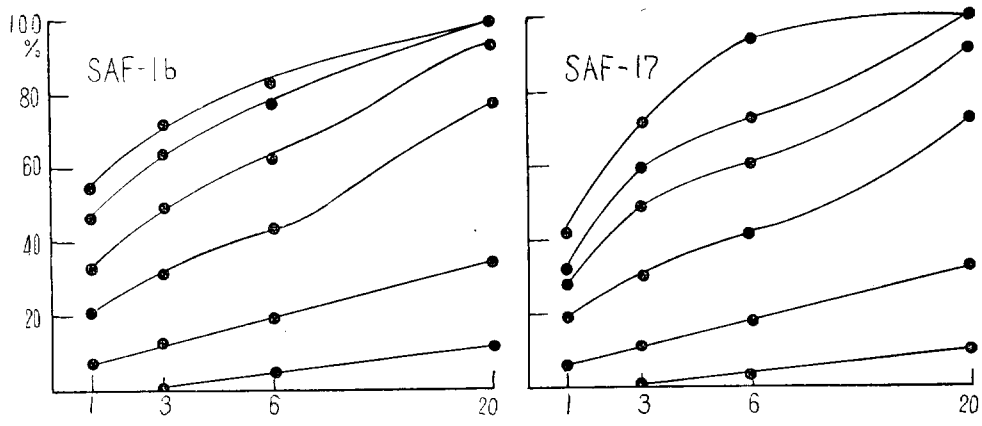
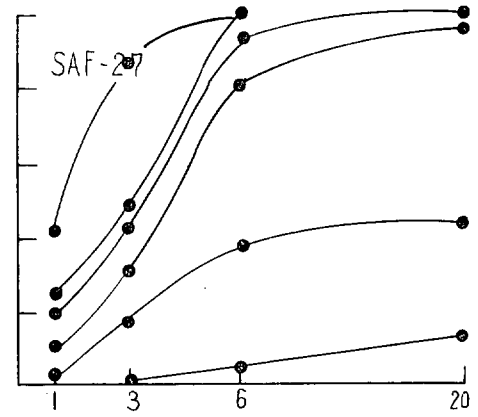
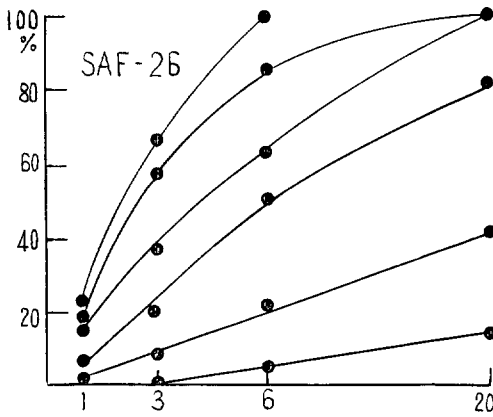
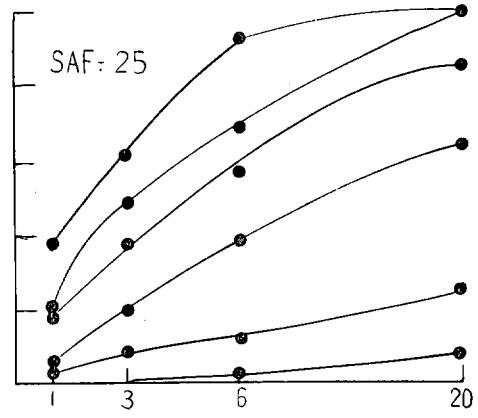
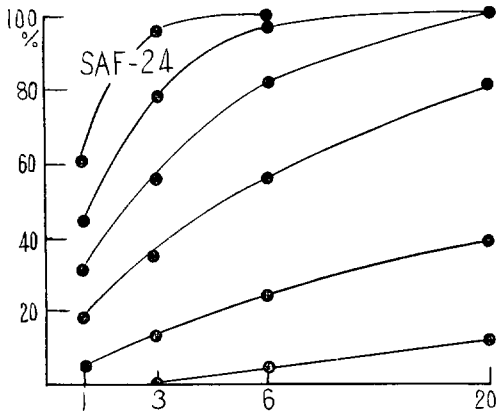
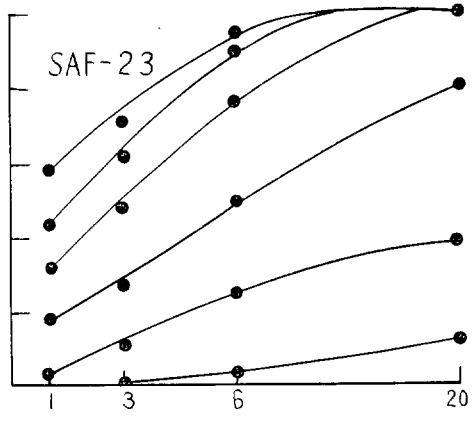
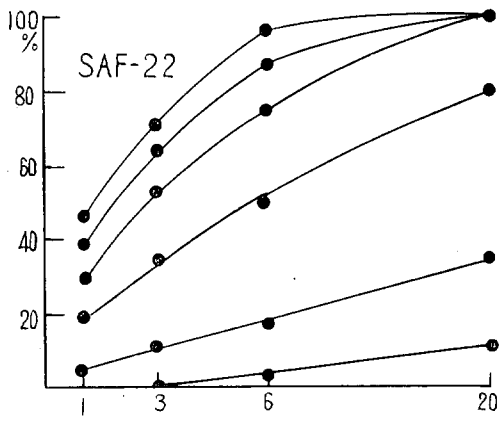


圖1.1.3 (4)



時間 (h)

時間 (h)

図 1.1.3 (5)

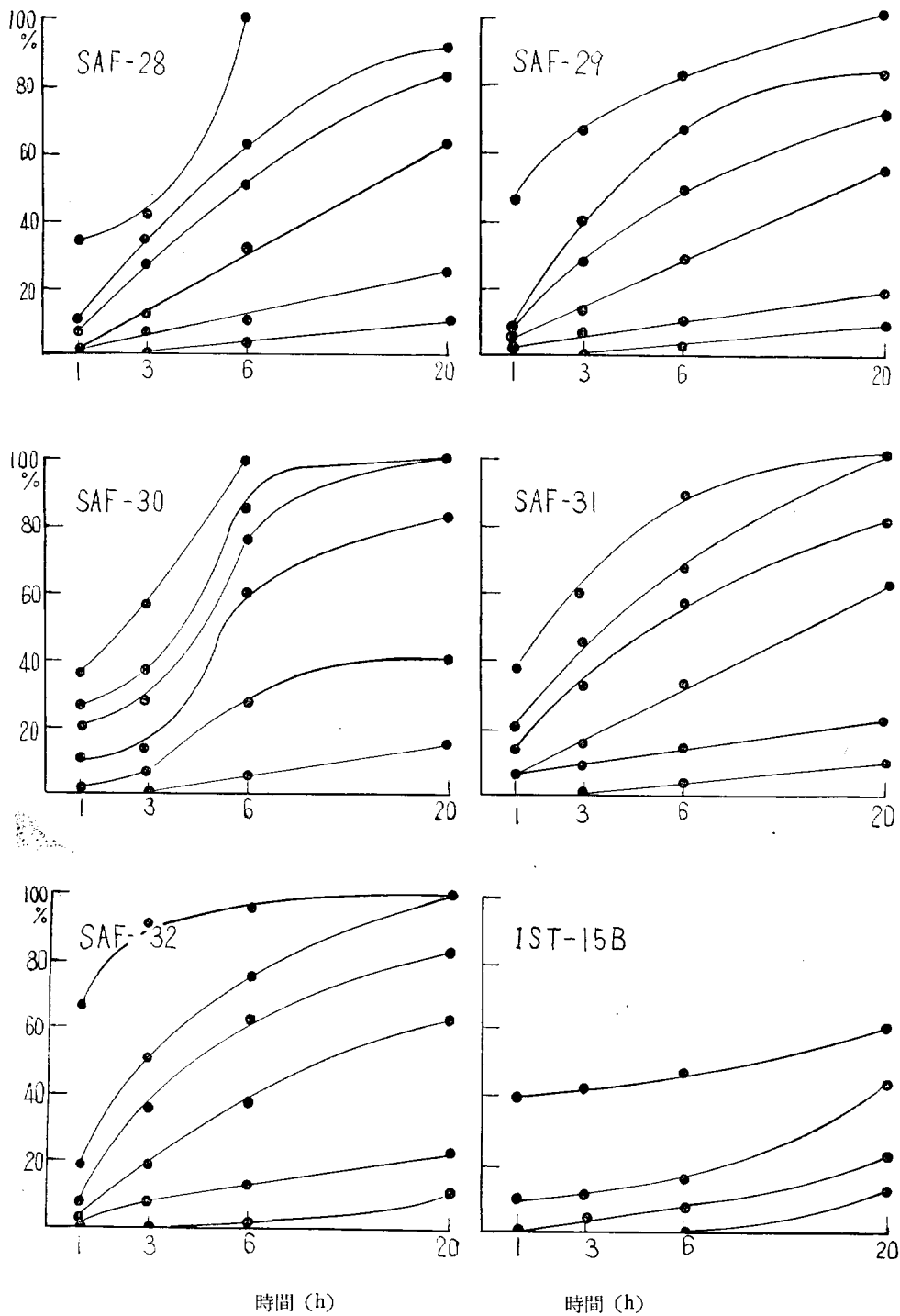
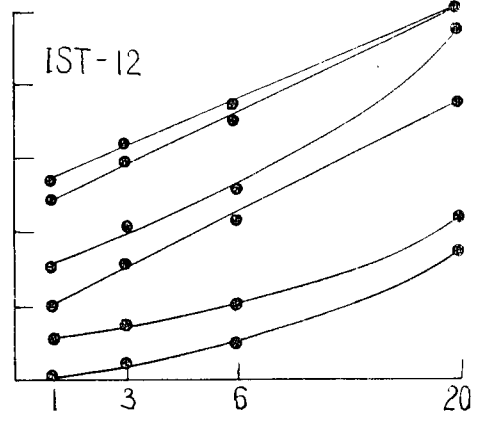
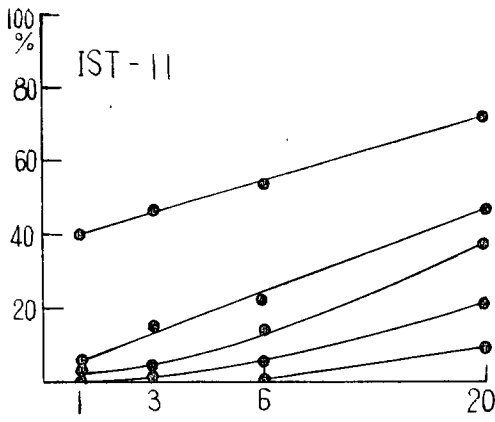
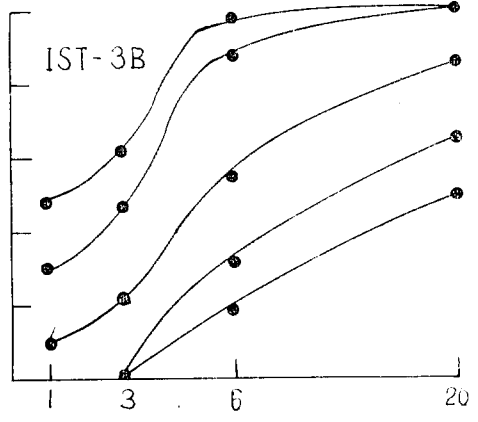
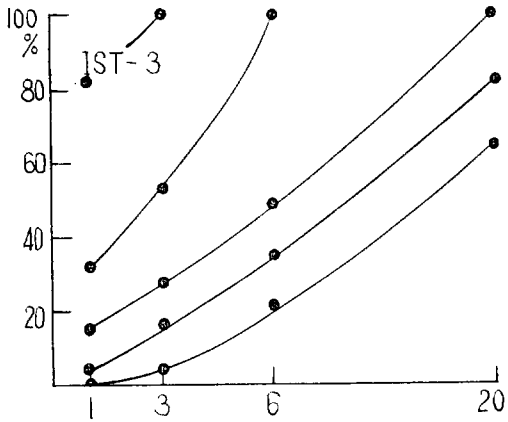
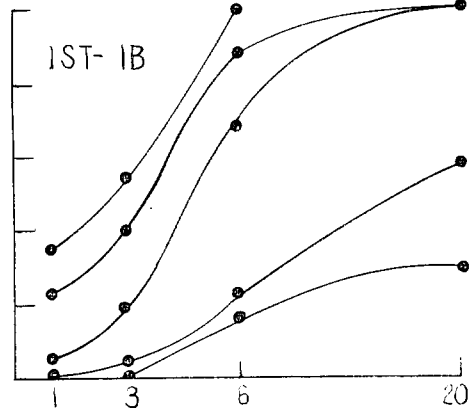
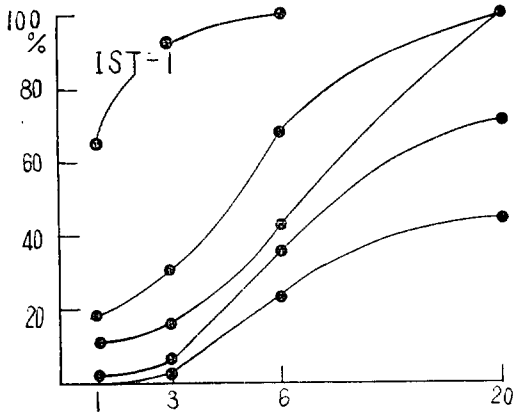


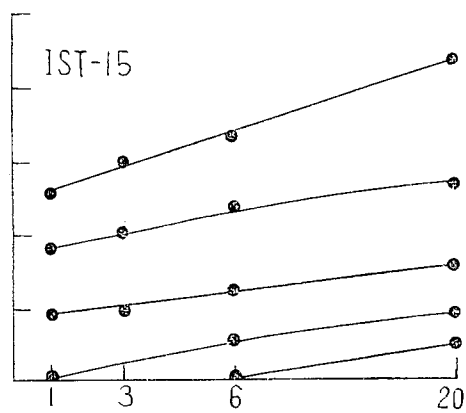
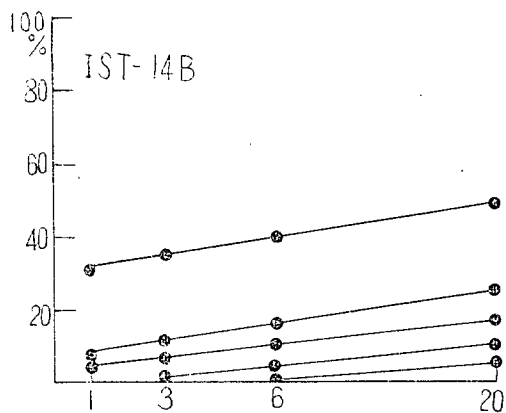
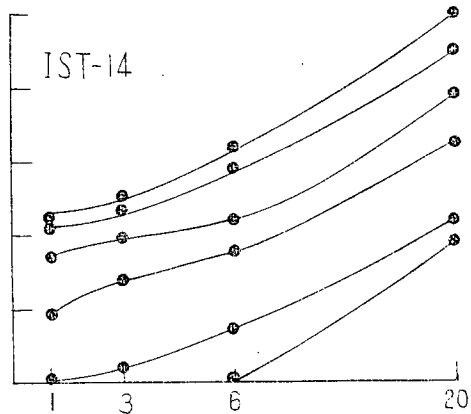
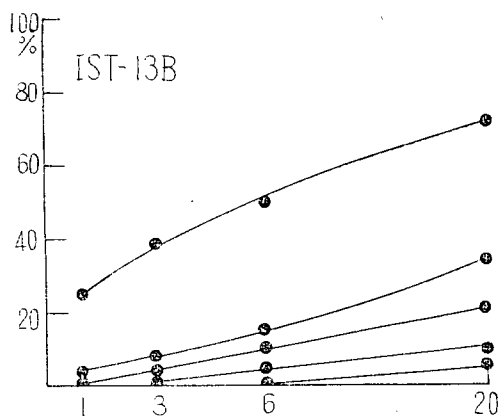
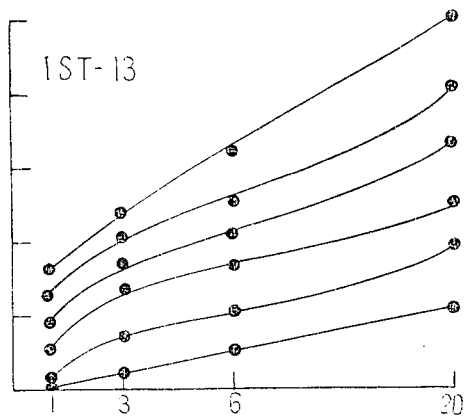
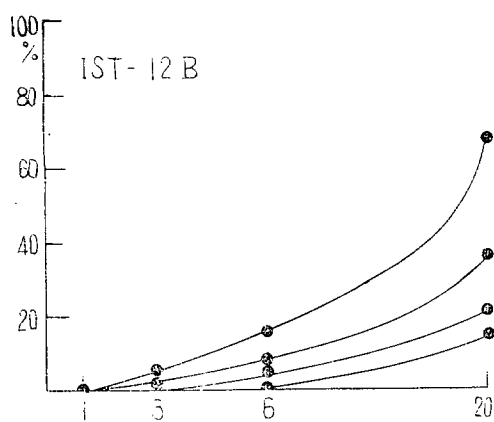
図 1.1.3 (6)



時間 (h)

時間 (h)

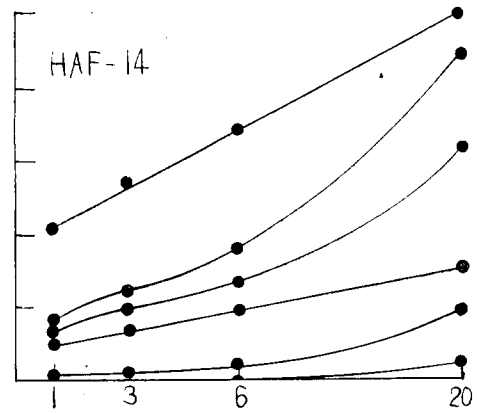
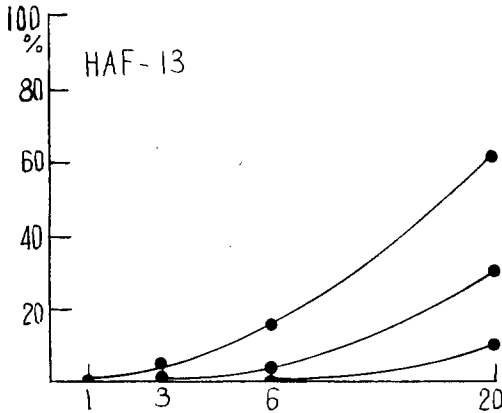
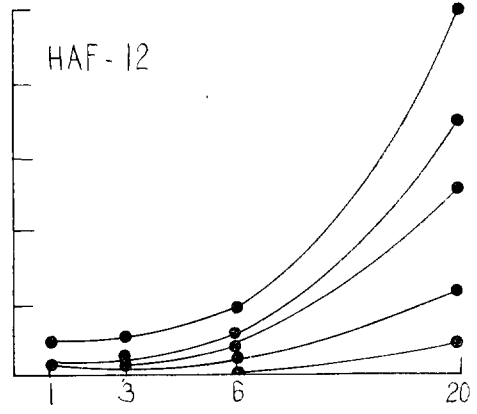
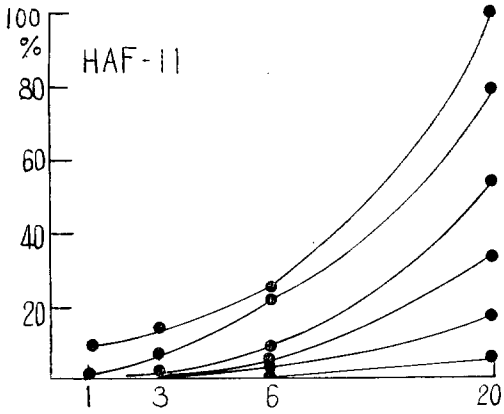
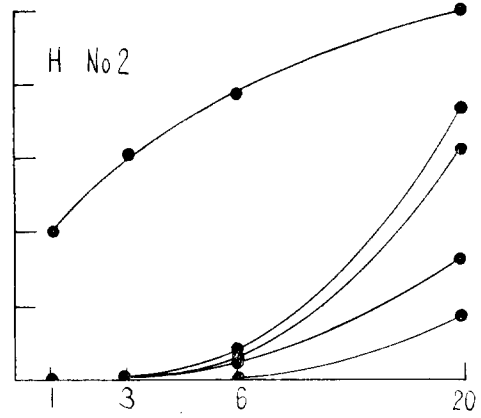
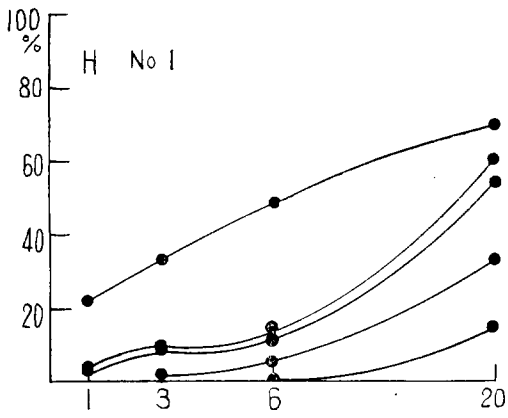
図 1.1.3 (7)



時間 (h)

時間 (h)

图 1.1.3 (8)



時間 (h)

時間 (h)

図 1.1.3 (9)

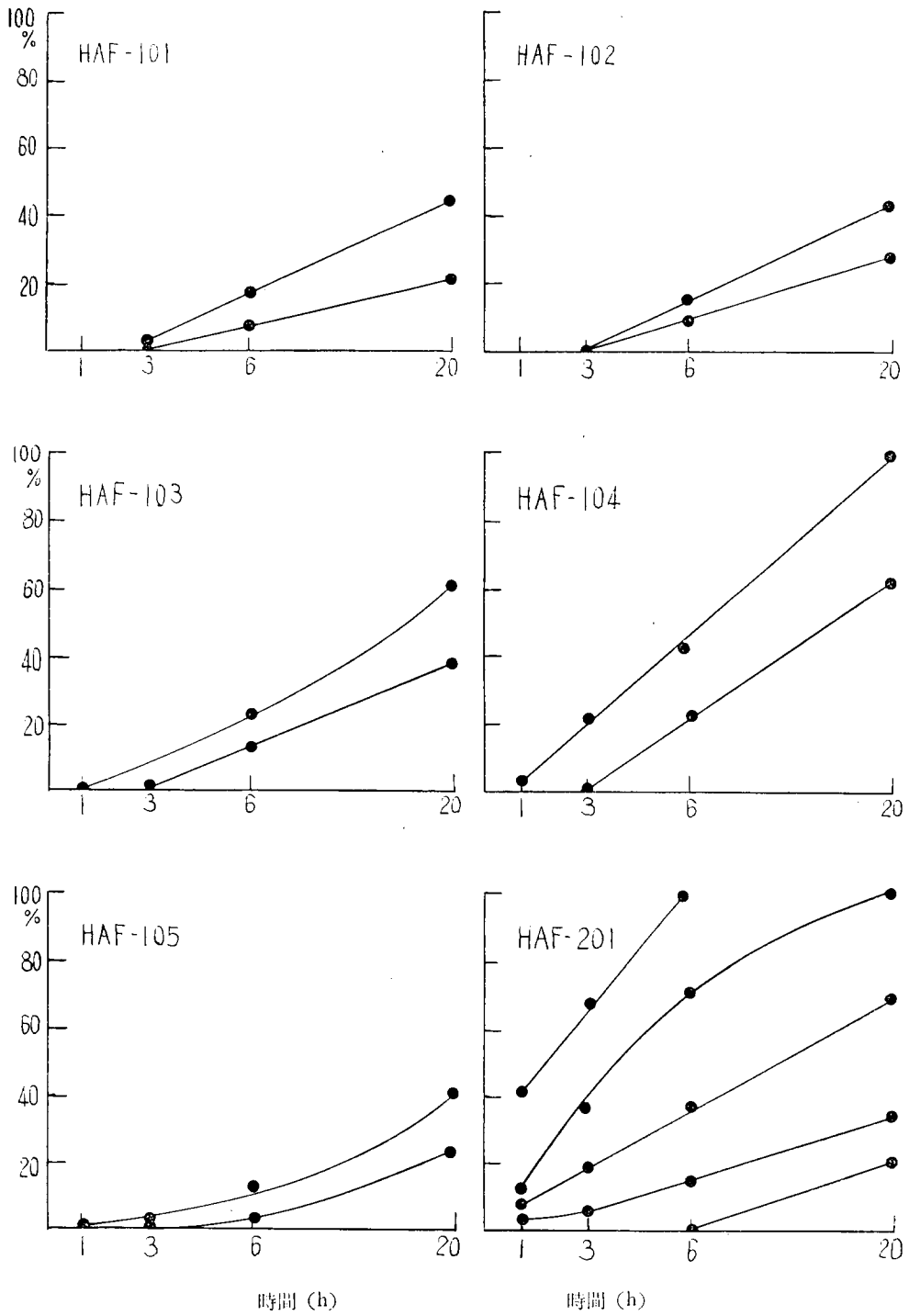
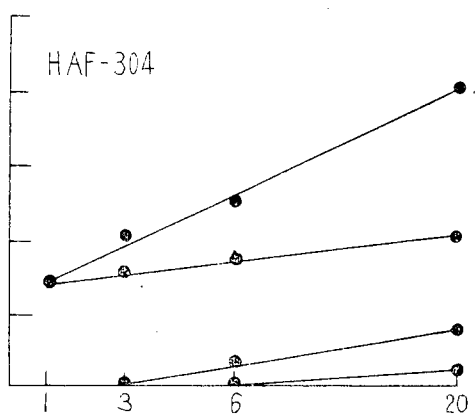
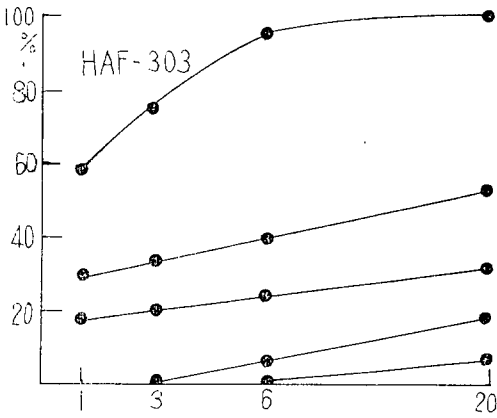
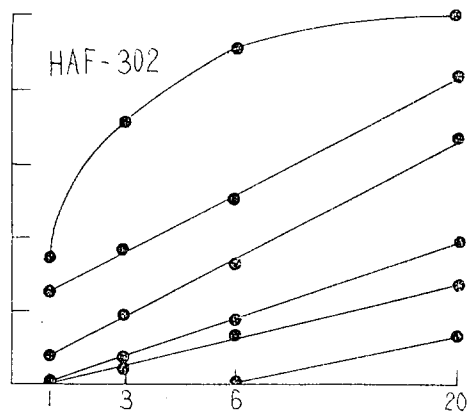
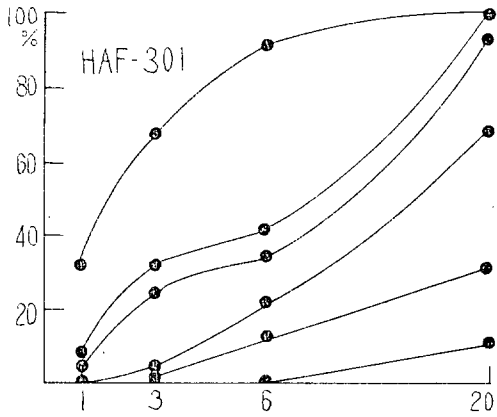
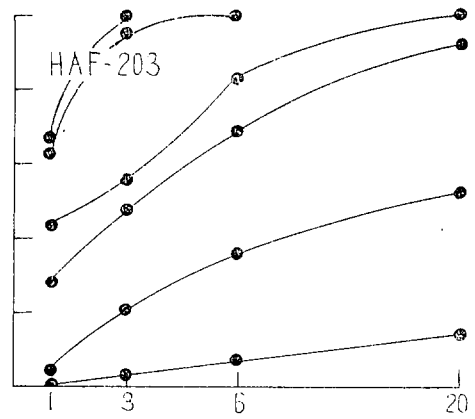
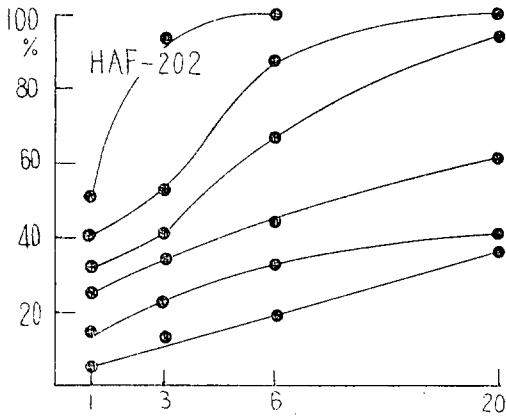


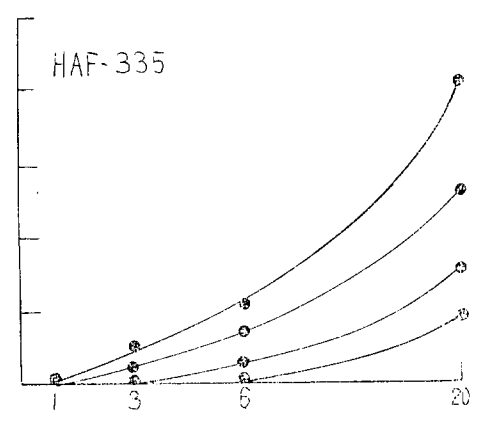
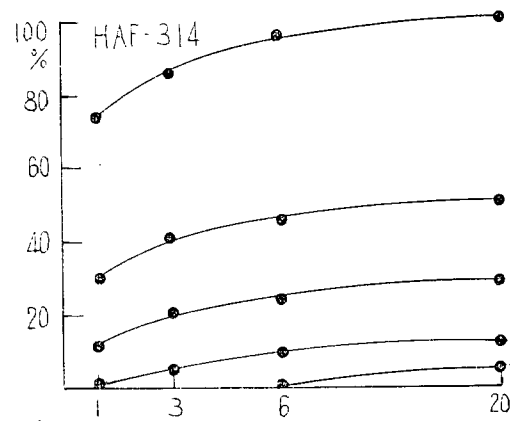
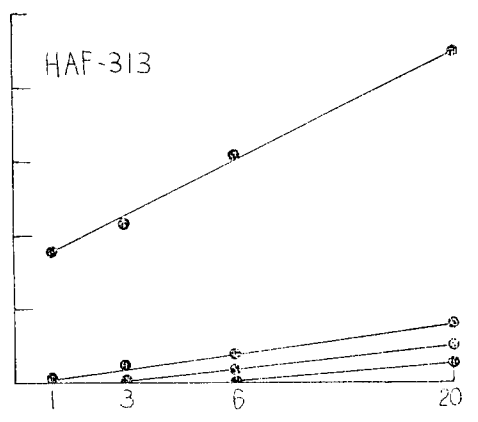
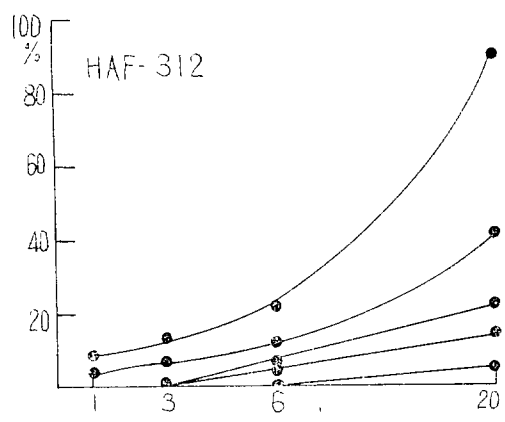
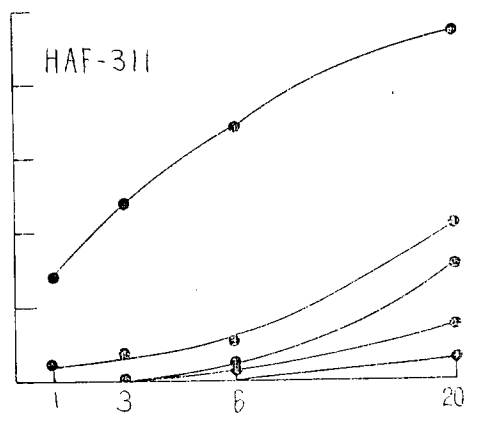
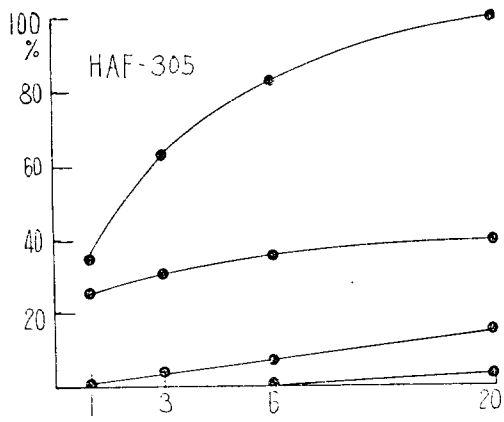
図 1.1.3 (10)



時間 (h)

時間 (h)

圖 1.1.3 (11)



時間 (h)

時間 (h)

图 1.1.3 (12)

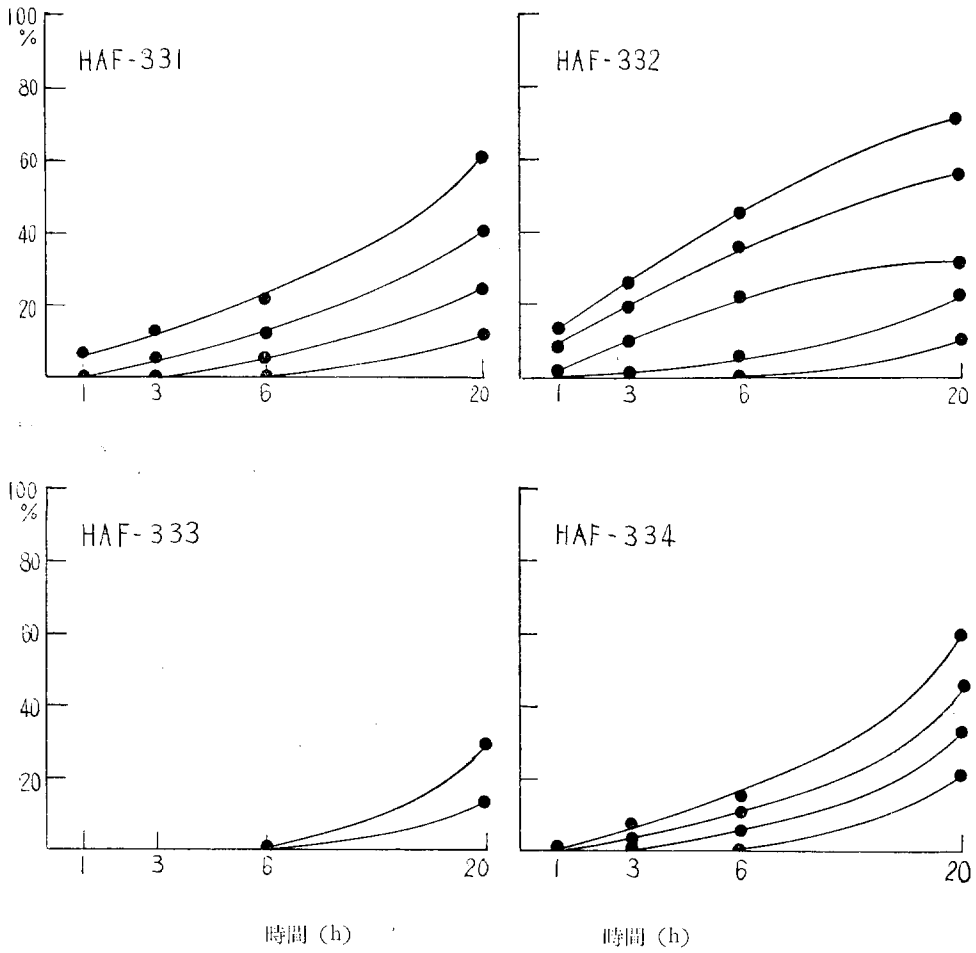


图 1.1.3 (13)

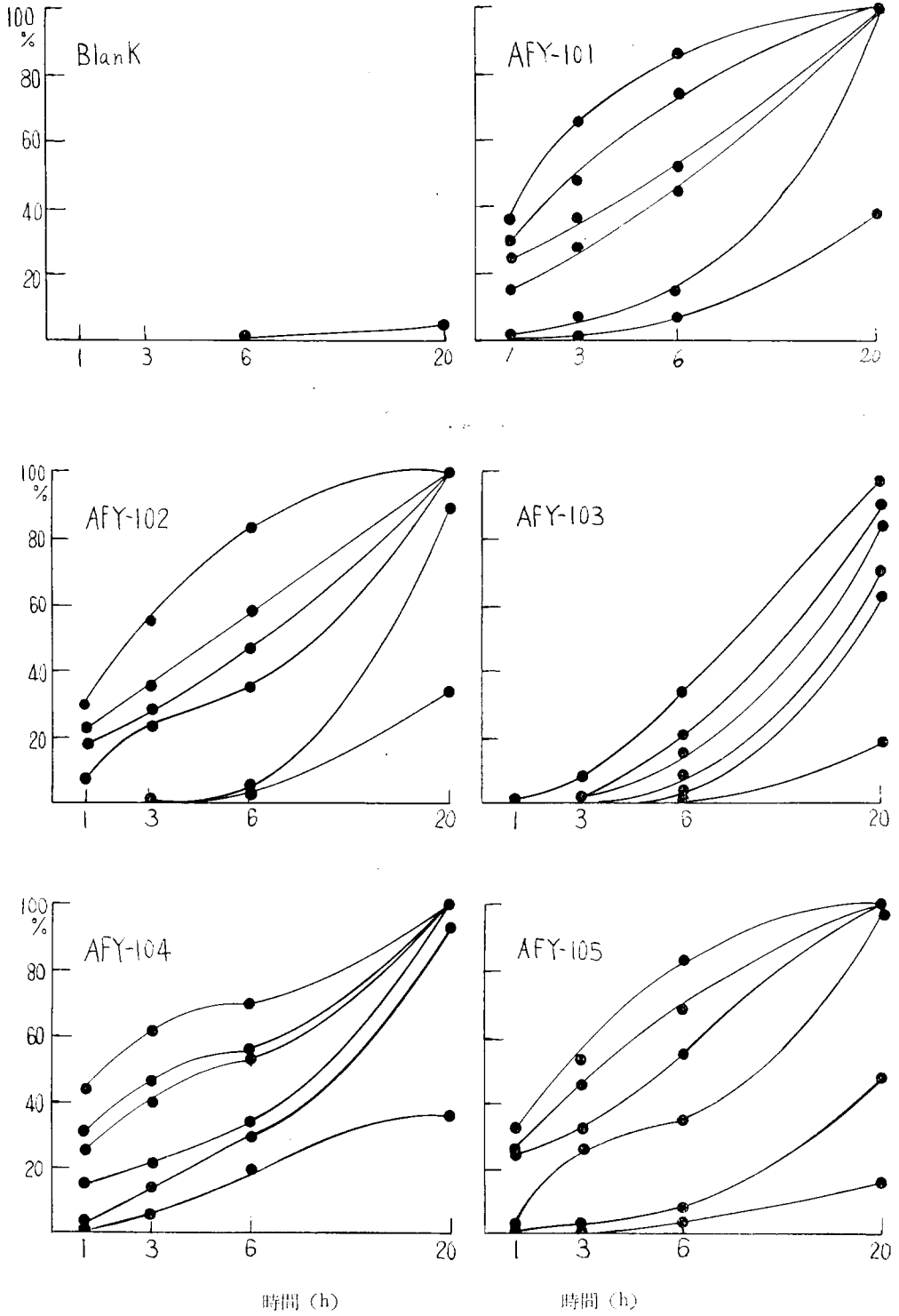
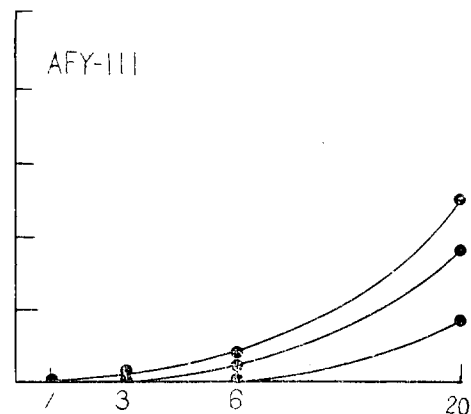
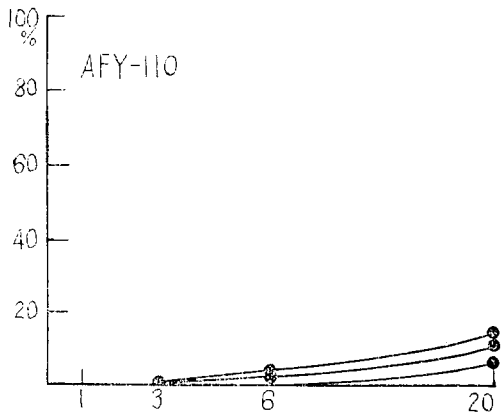
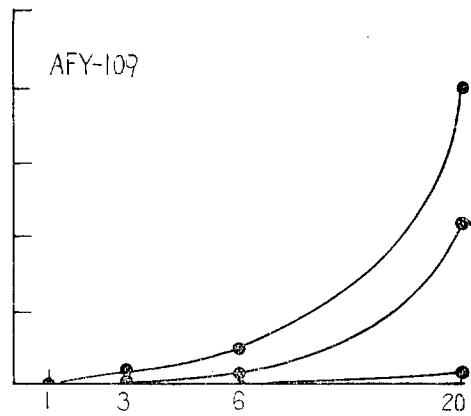
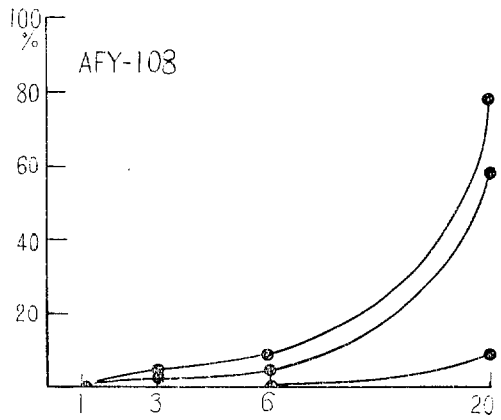
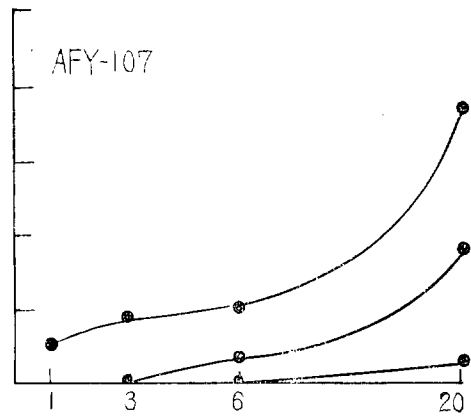
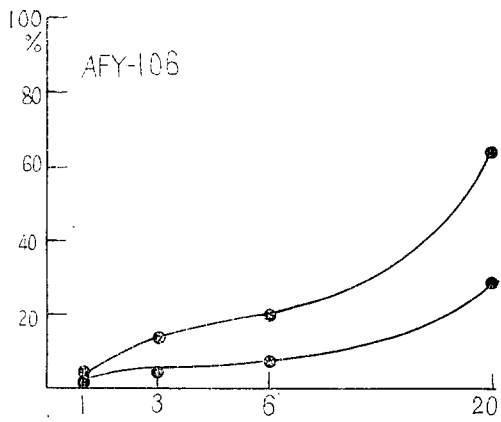


圖 1.1.3 (14)



時間 (h)

時間 (h)

圖 1.1.3 (15)

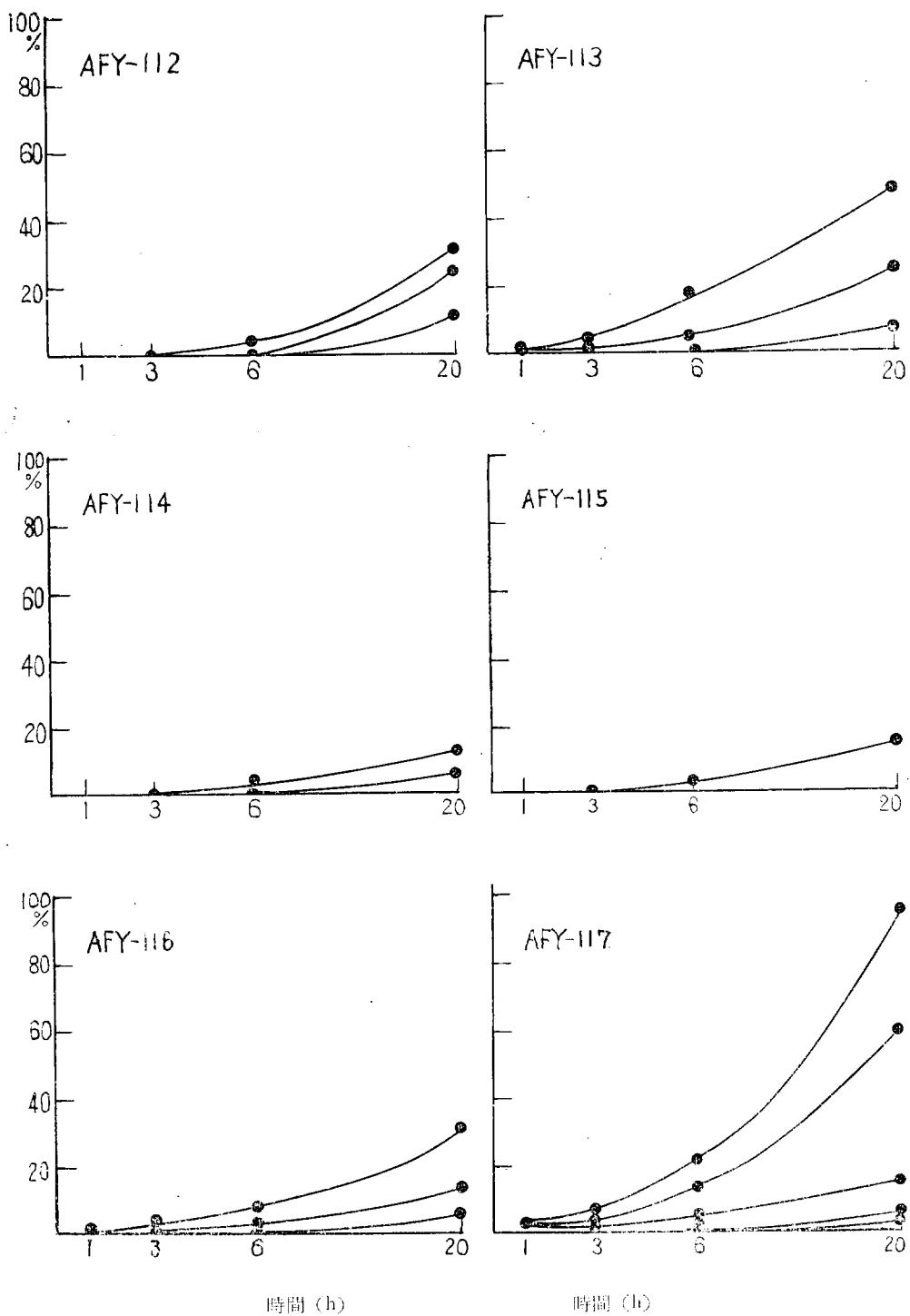


图 1.1.3 (16)

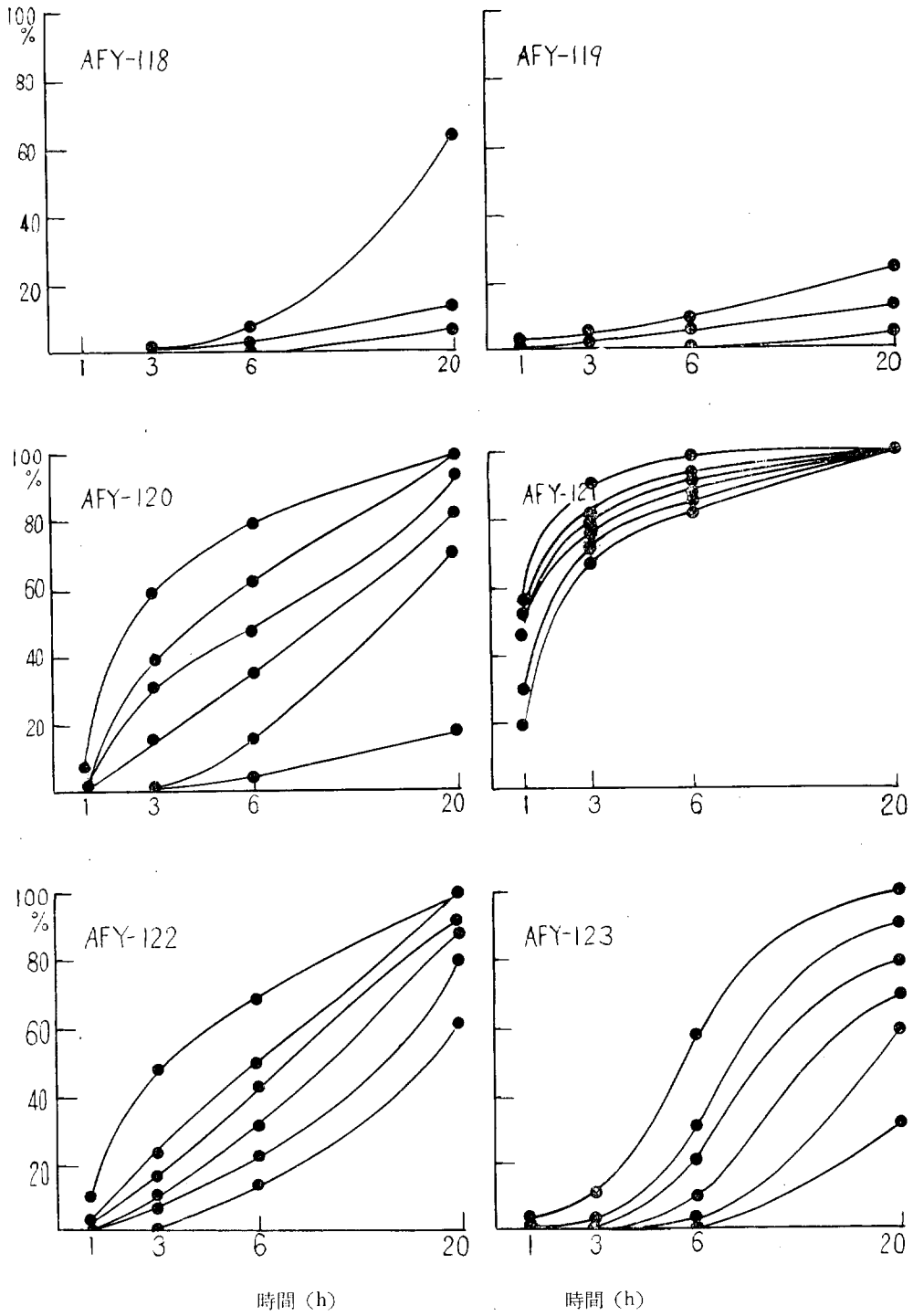
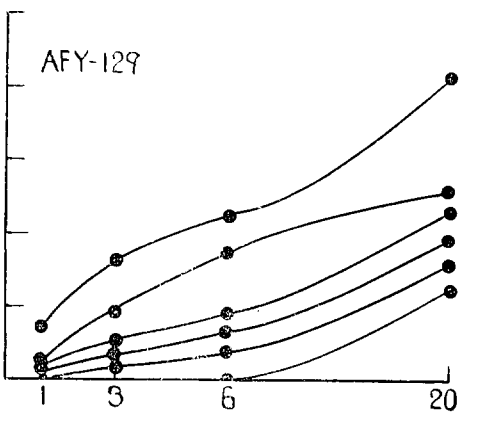
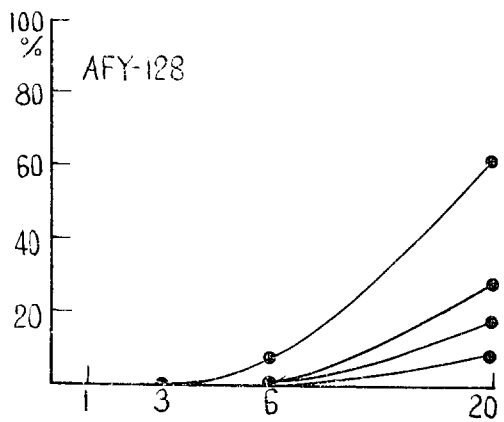
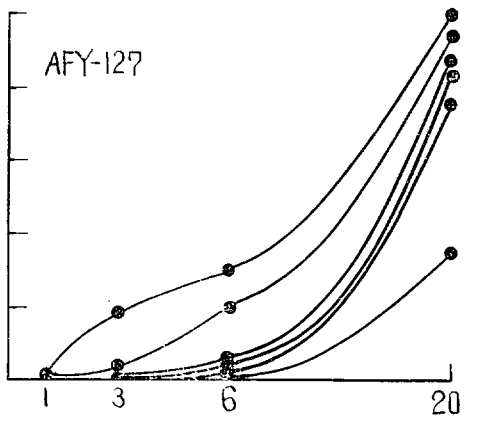
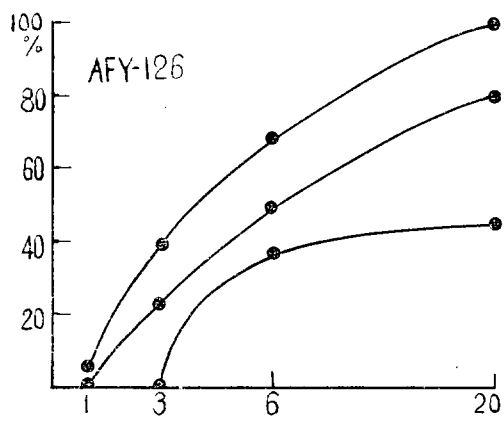
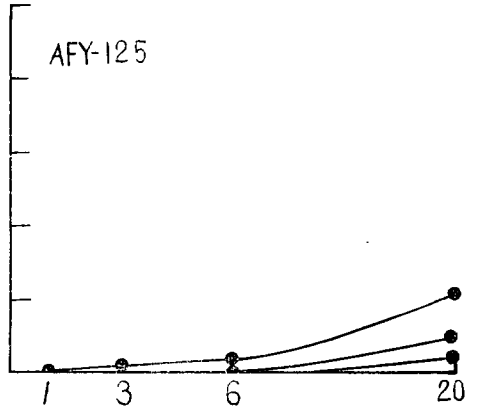
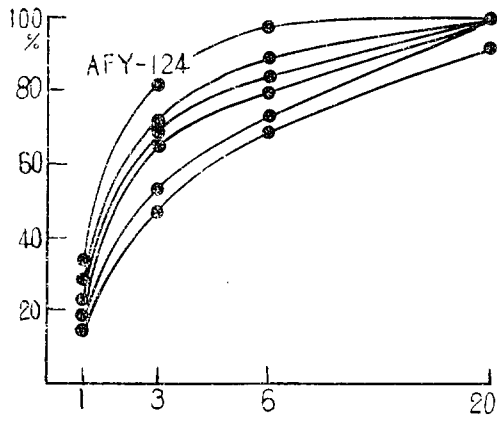


圖 1.1.3 (17)



時間 (h)

時間 (h)

図 1.1.3 (18)

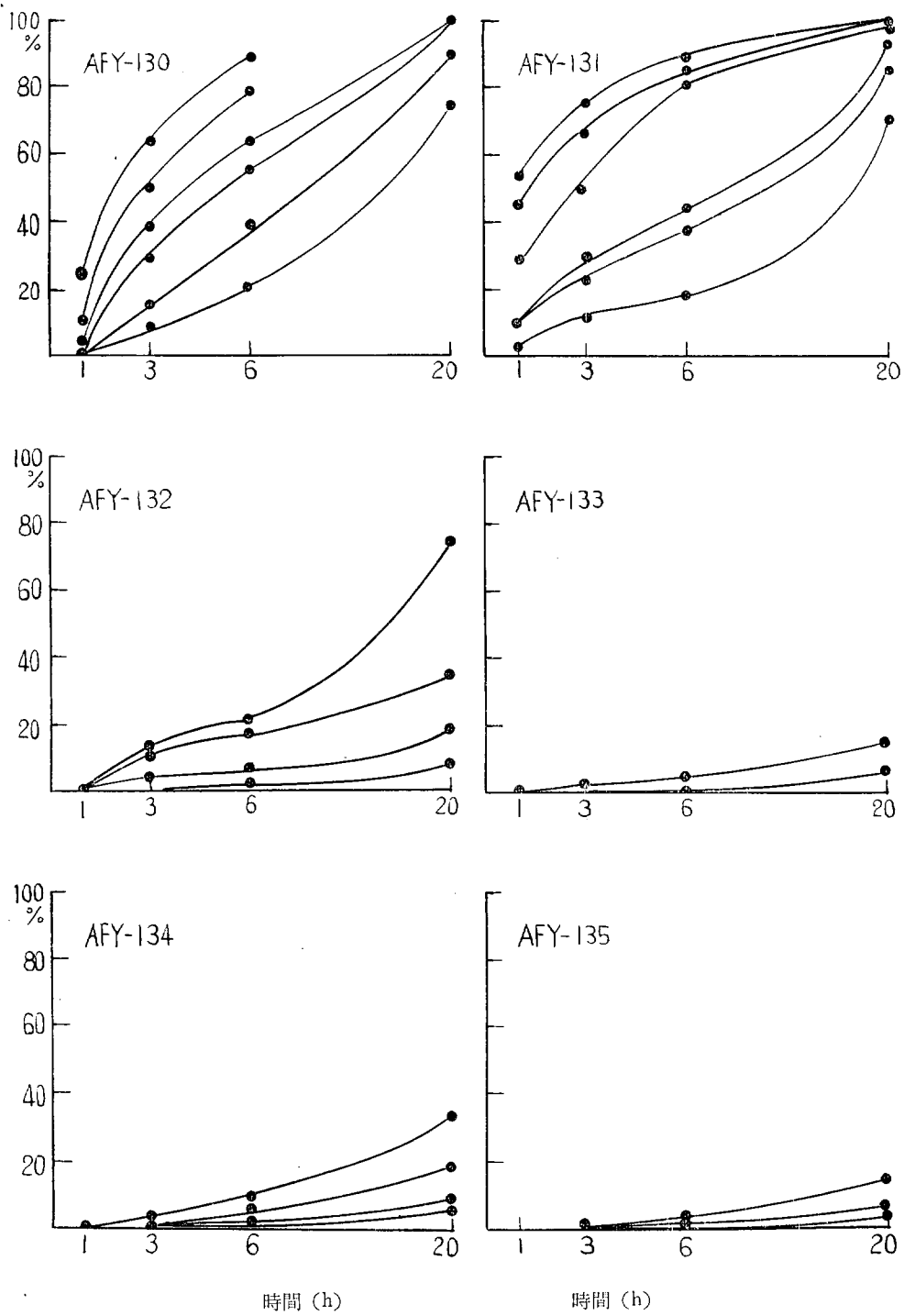
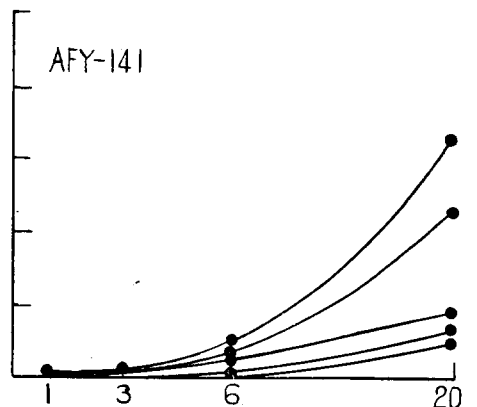
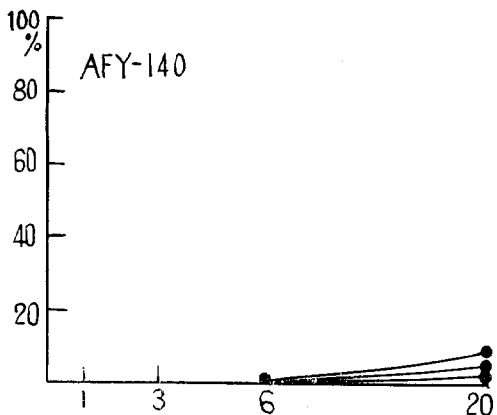
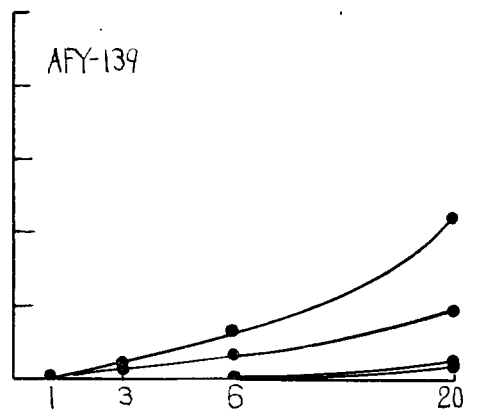
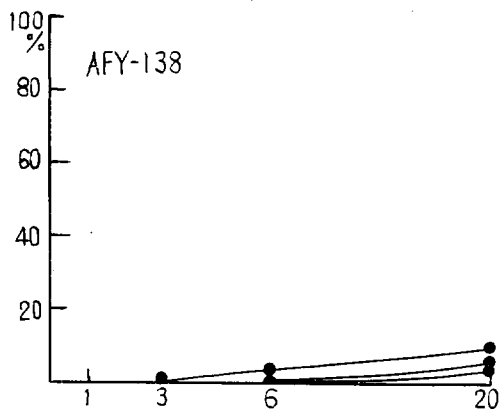
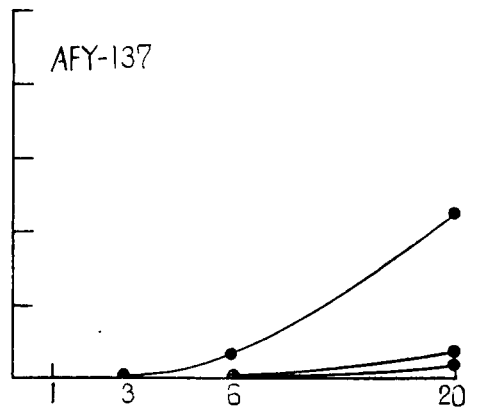
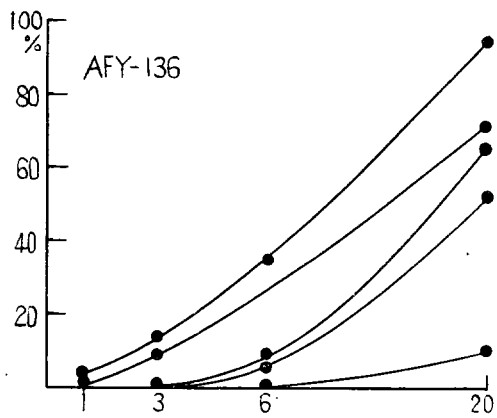


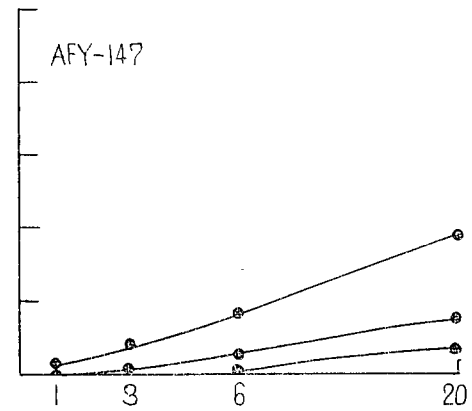
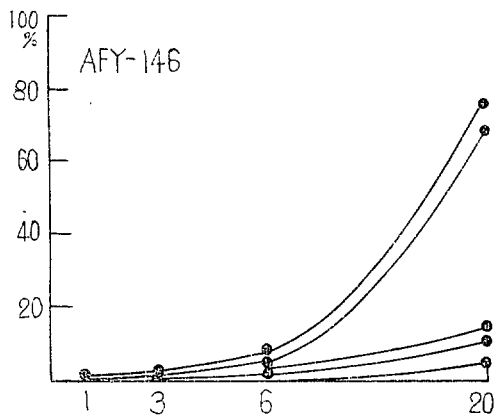
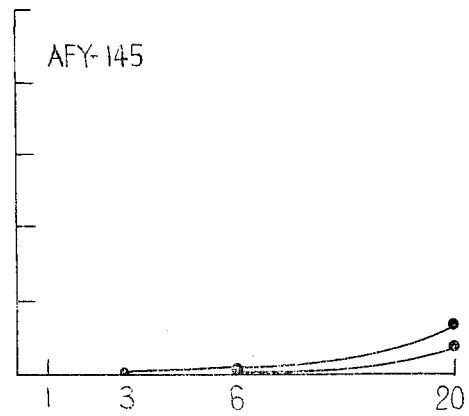
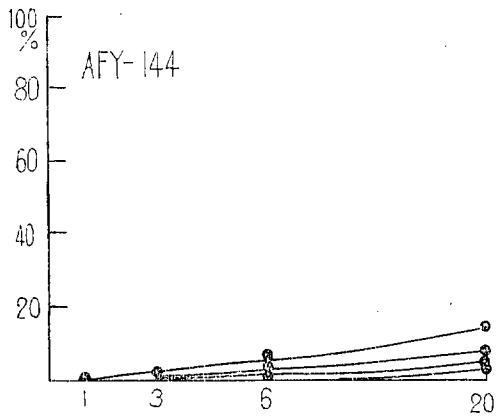
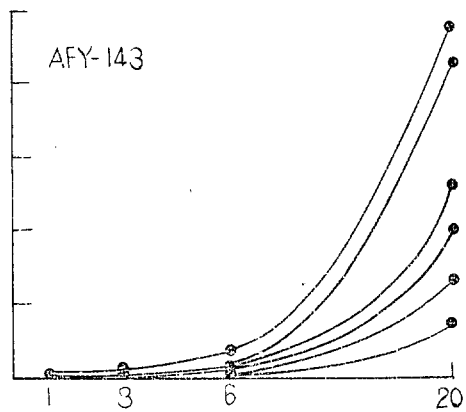
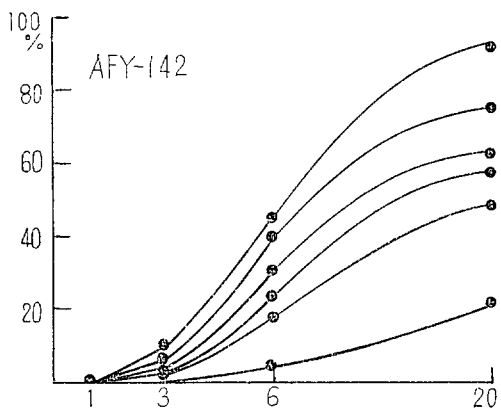
図 1.1.3 (19)



時間 (h)

時間 (h)

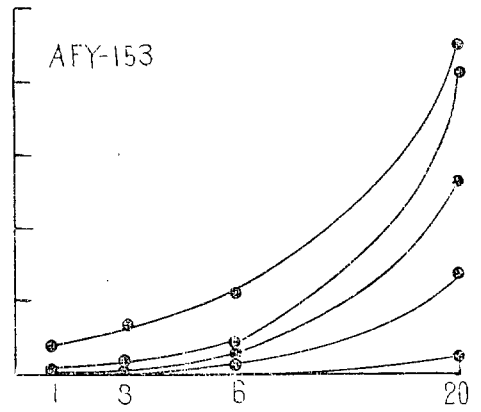
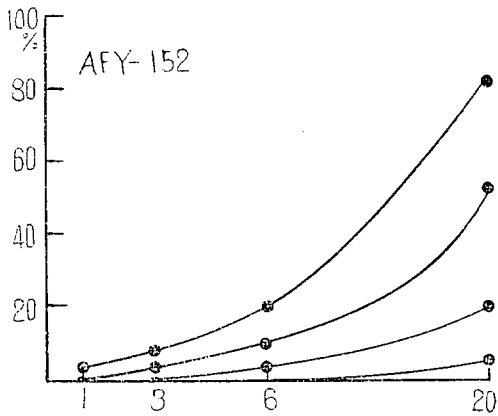
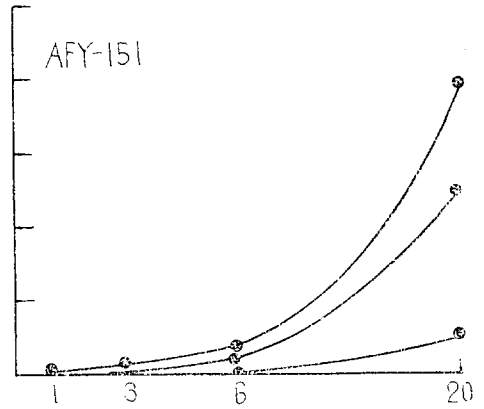
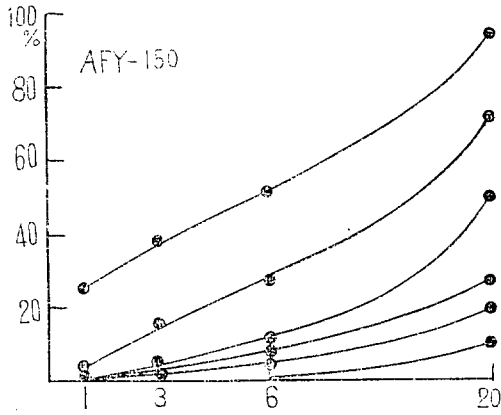
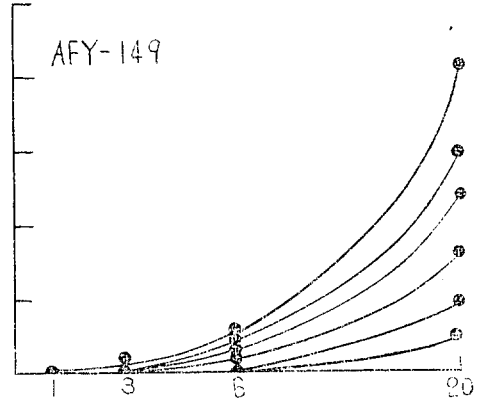
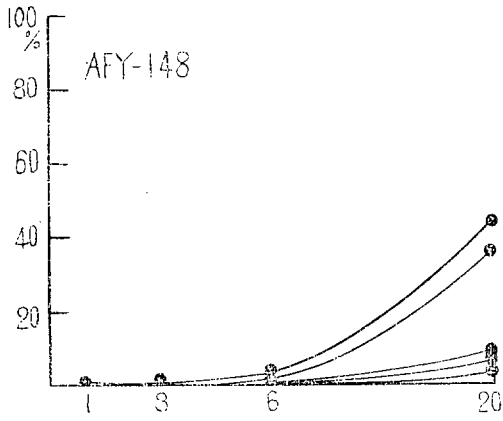
図 1.1.3 (20)



時間 (h)

時間 (h)

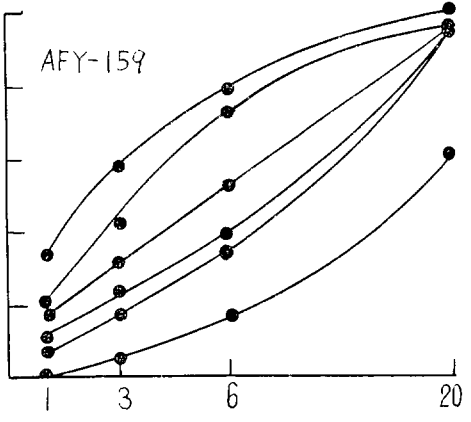
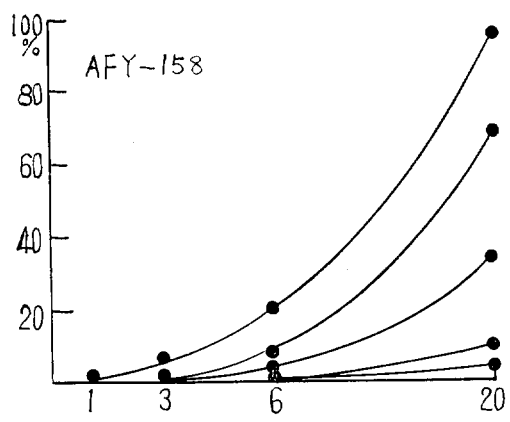
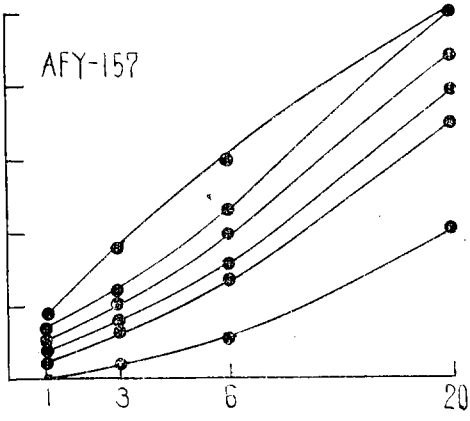
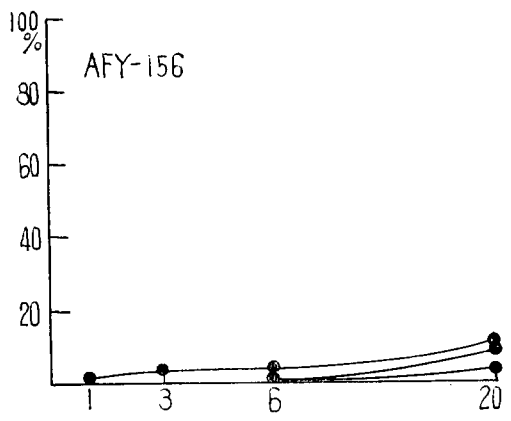
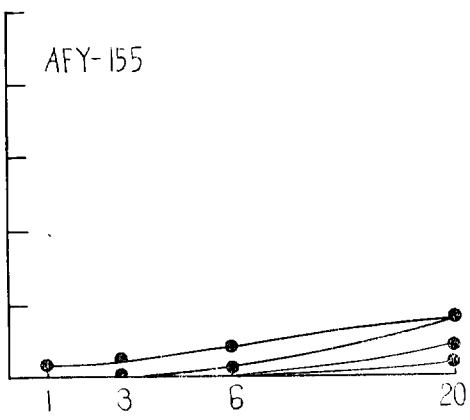
図 1.1.3 (21)



時間 (h)

時間 (h)

圖 1.1.3 (22)



時間 (h)

時間 (h)

図 1.1.3 (23)

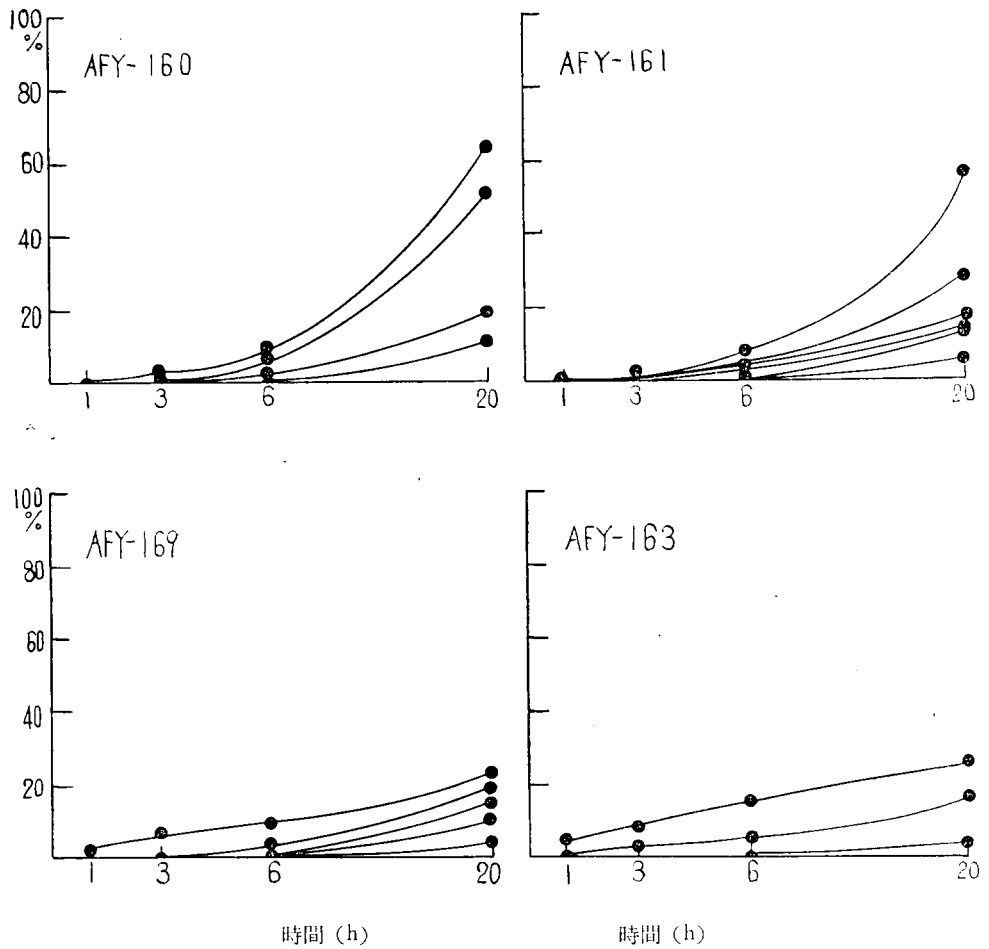


图 1.1.3 (24)

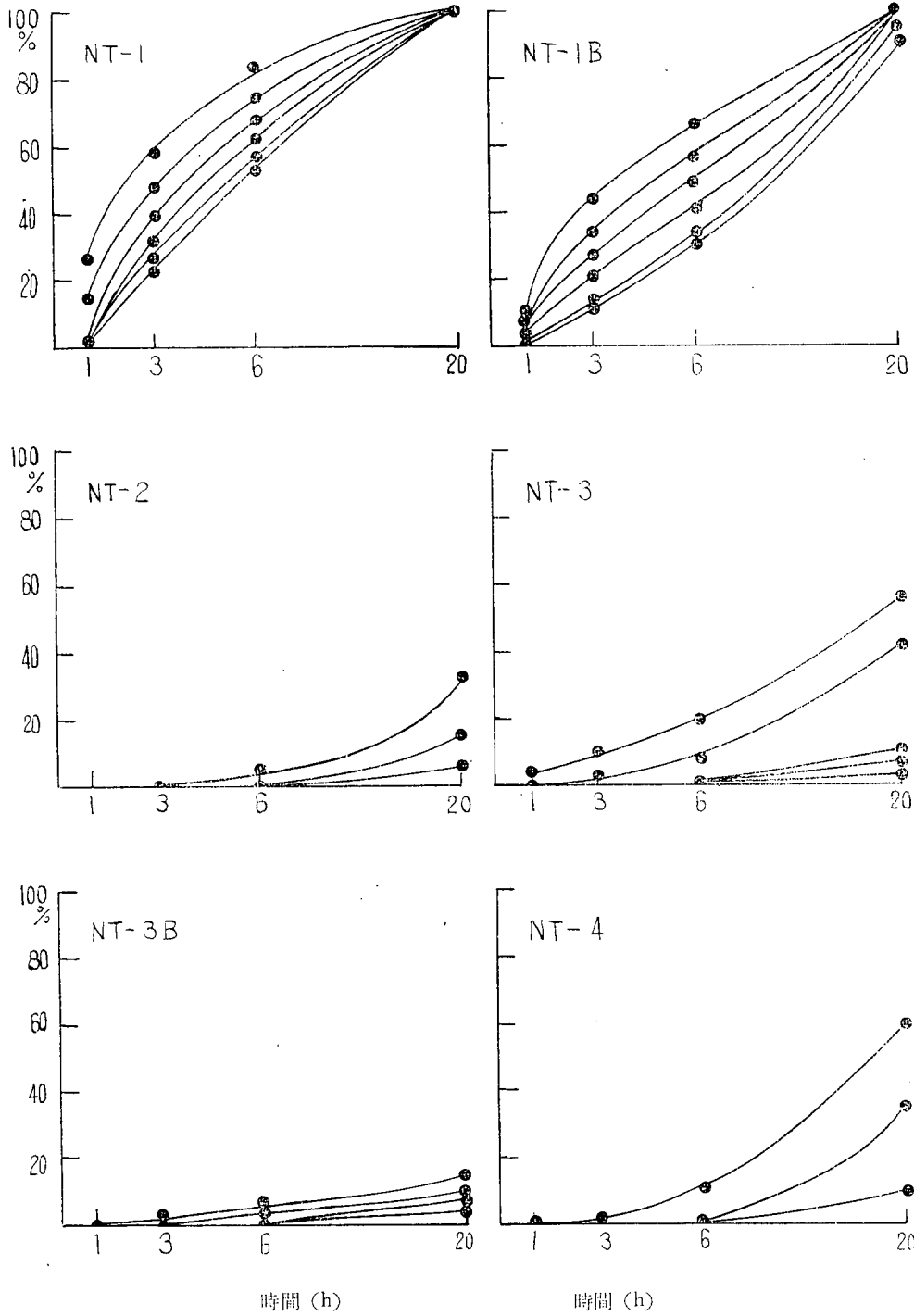


圖 1.1.3 (25)

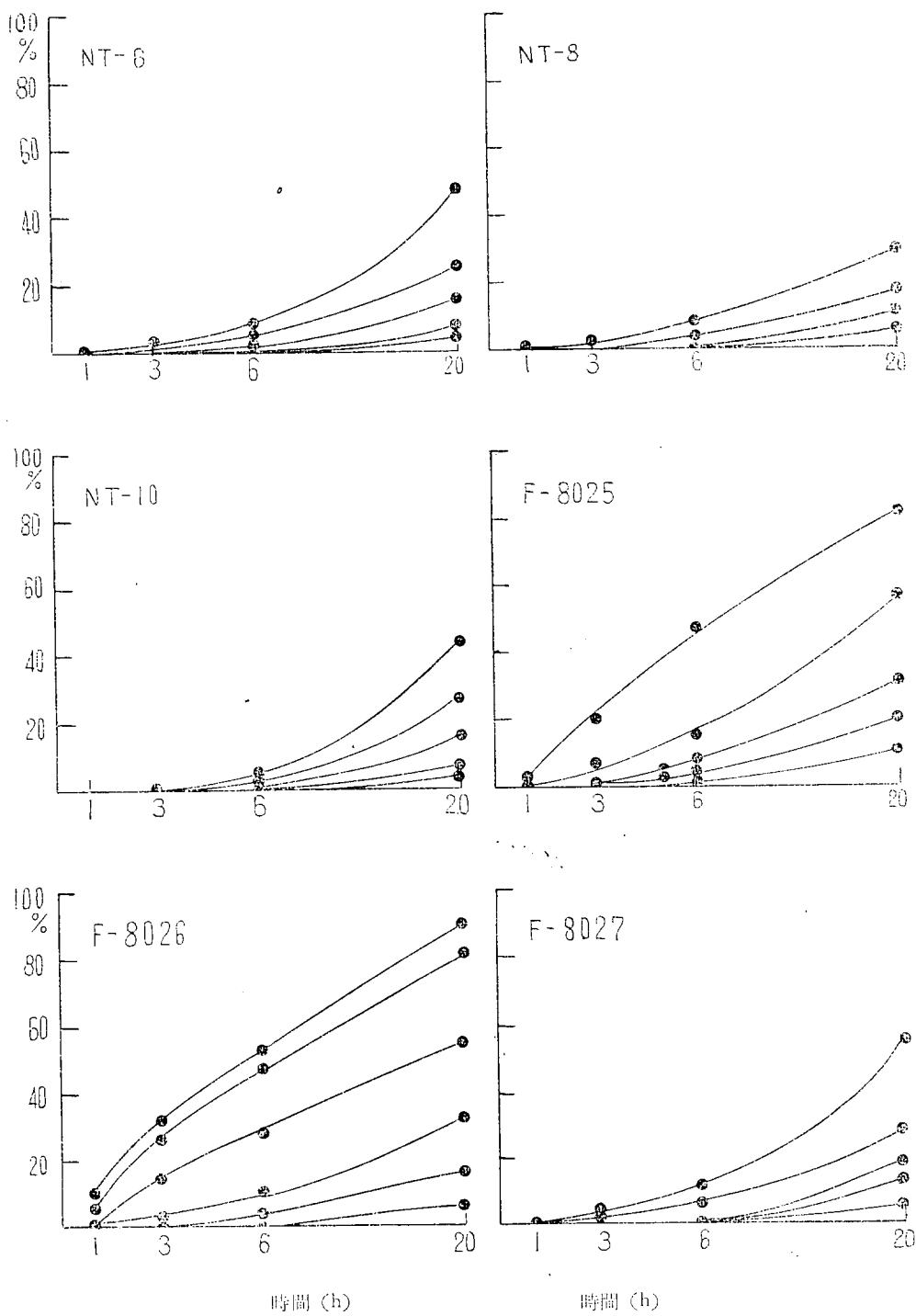


圖 1.1.3 (26)

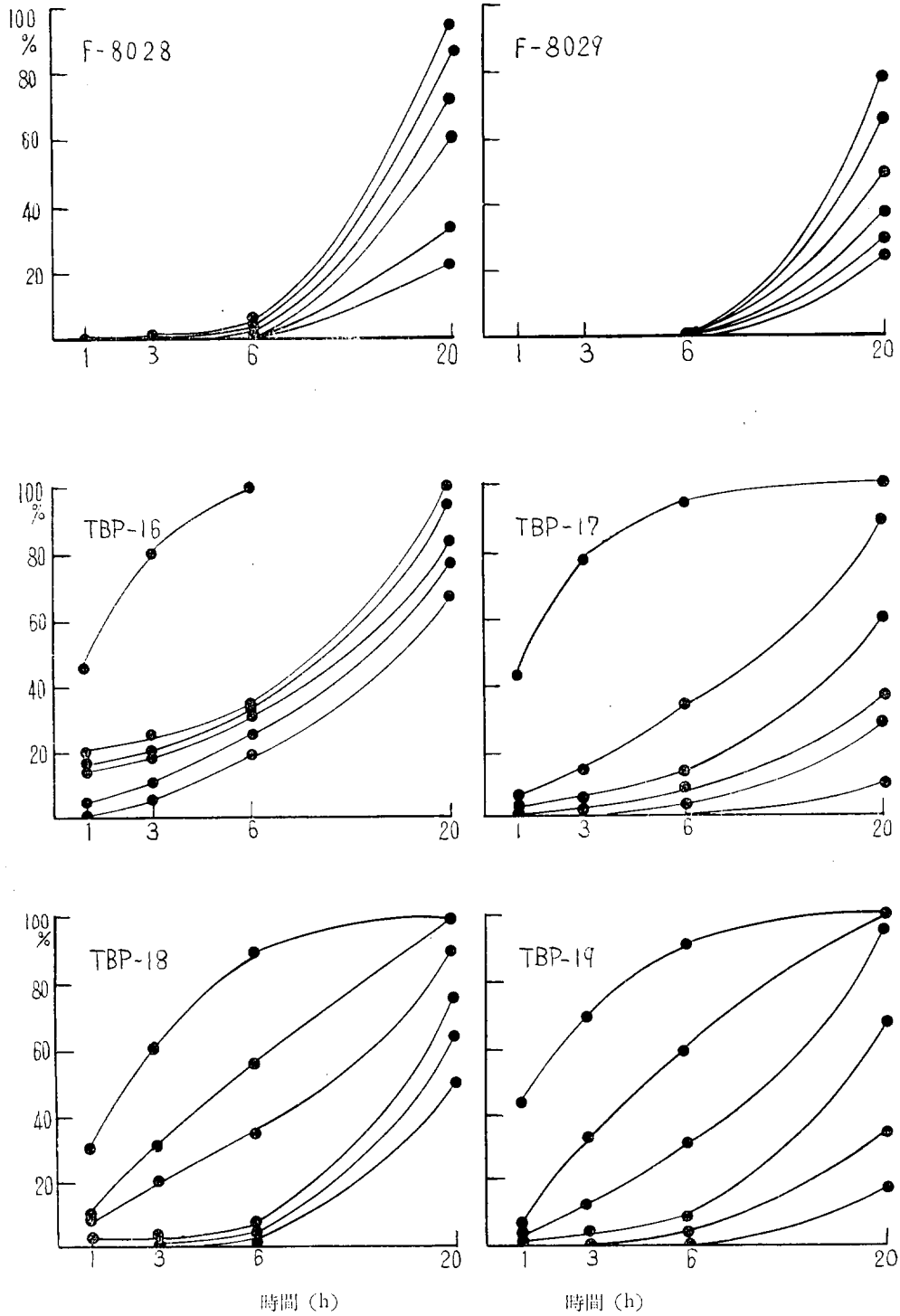
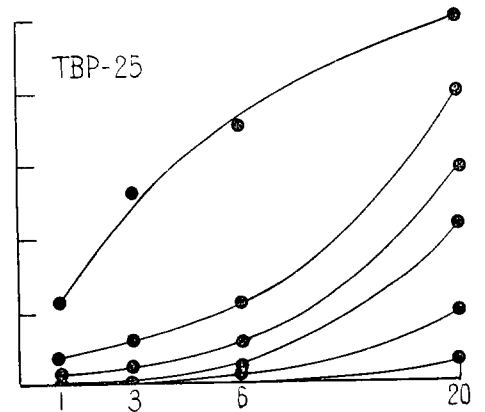
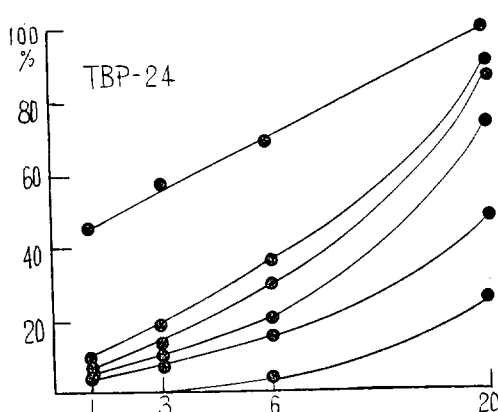
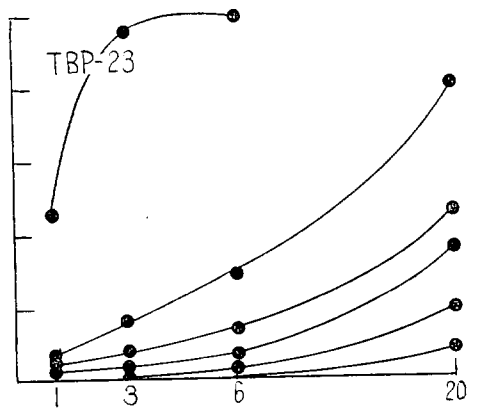
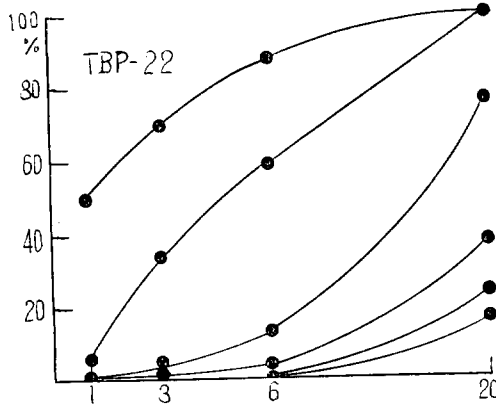
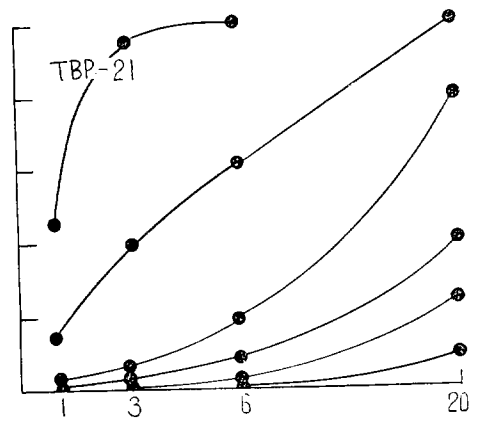
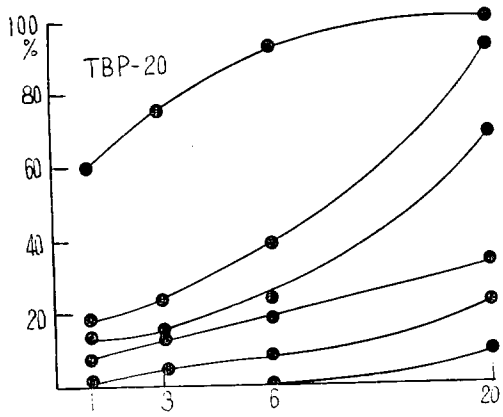


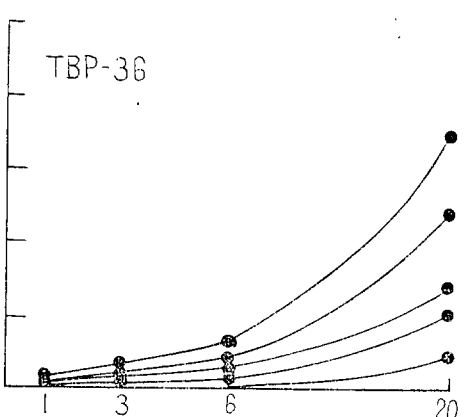
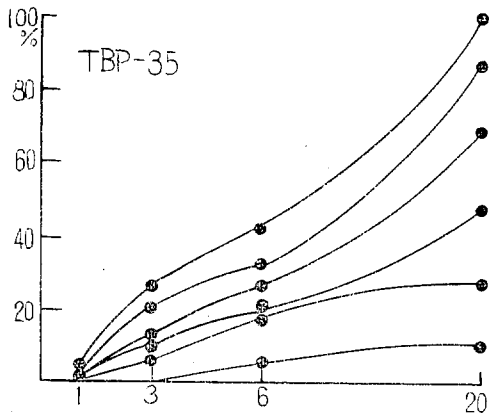
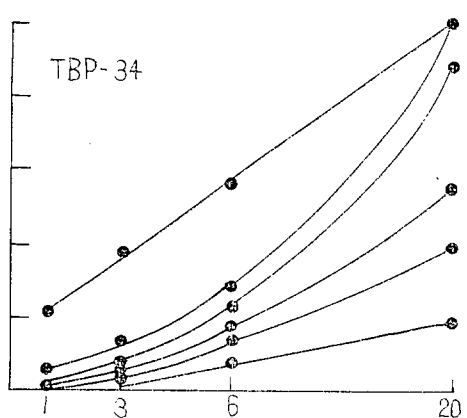
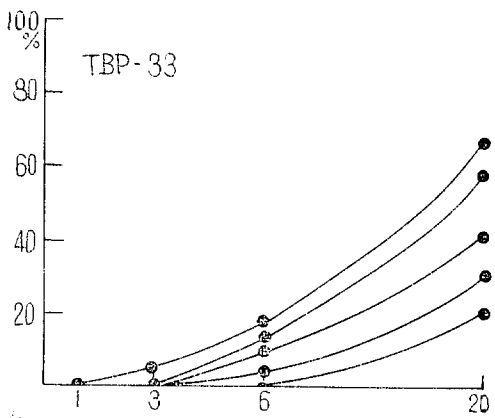
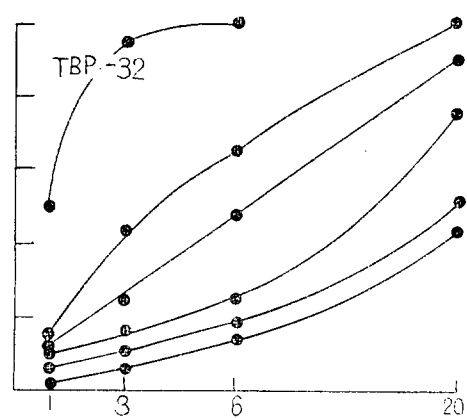
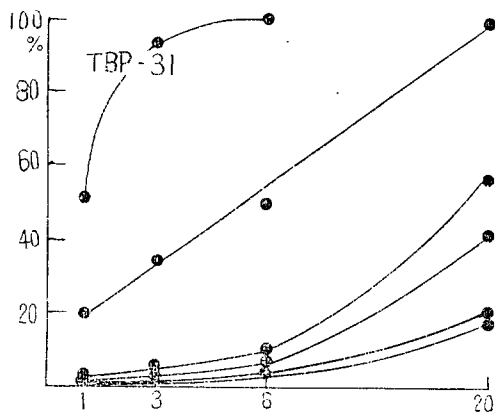
圖 1.1.3 (27)



時間 (h)

時間 (h)

圖 1.1.3 (28)



時間 (h)

時間 (h)

圖 1.1.3 (29)

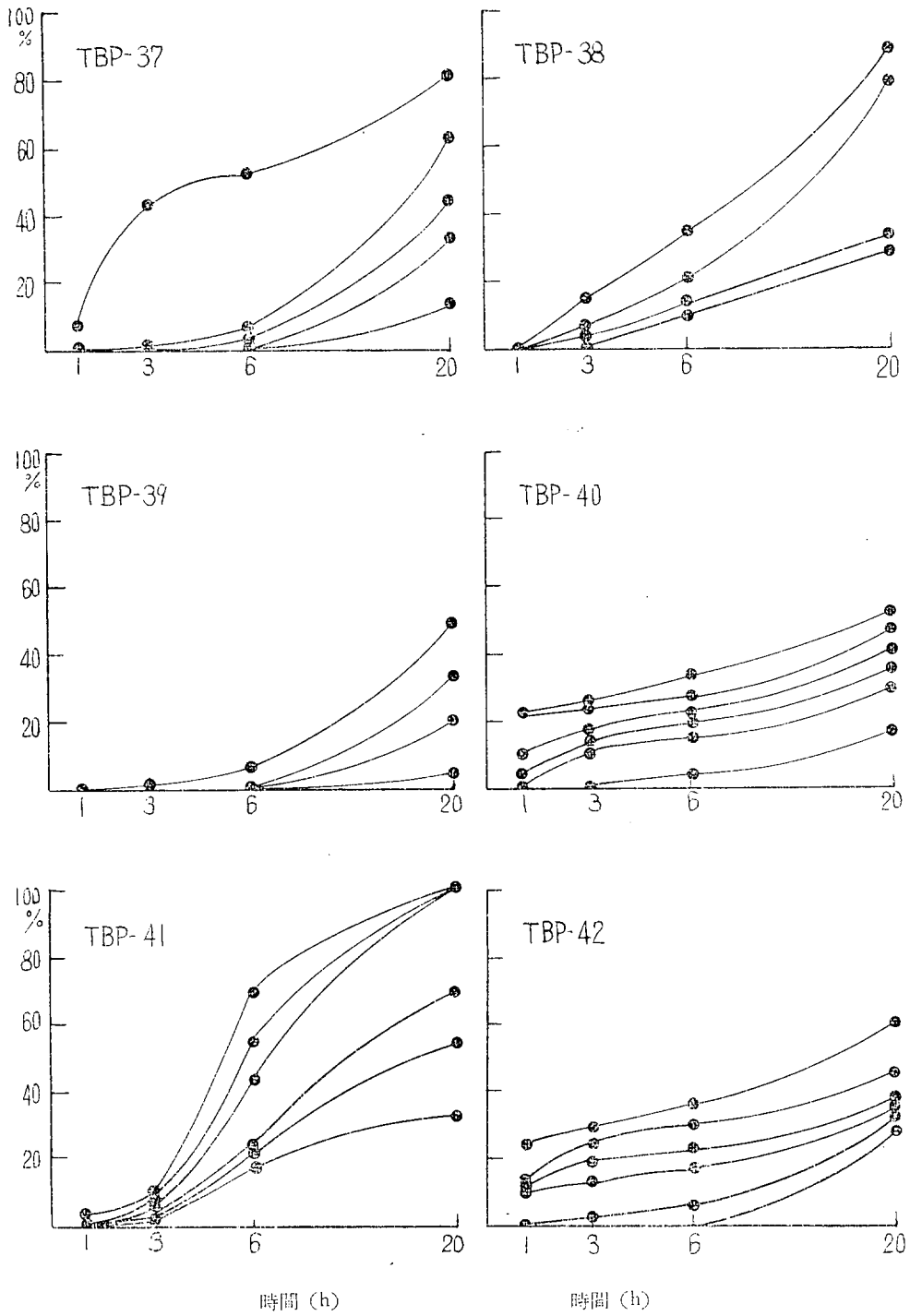


图 1.1.3 (30)

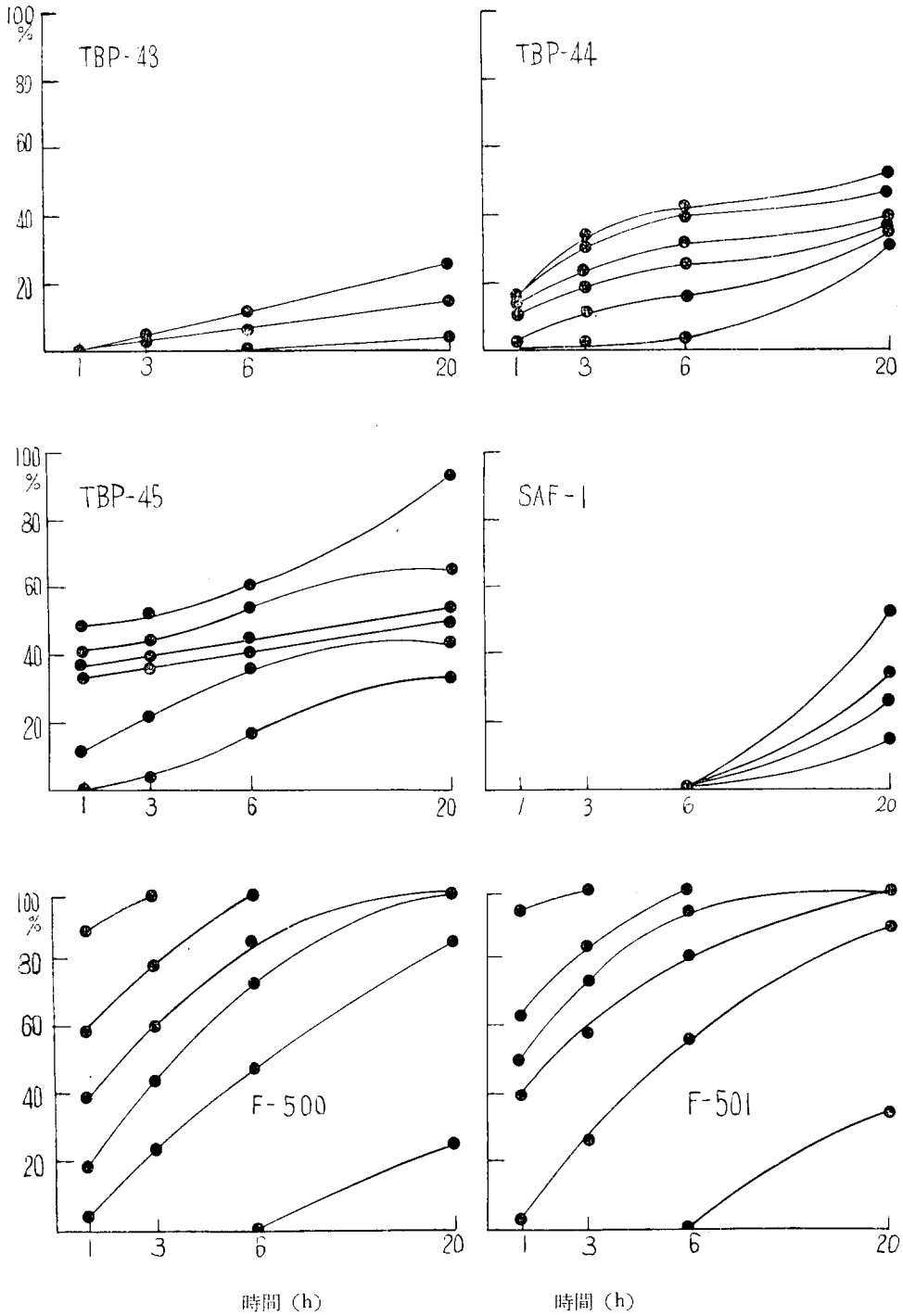


圖 1.1.3 (31)

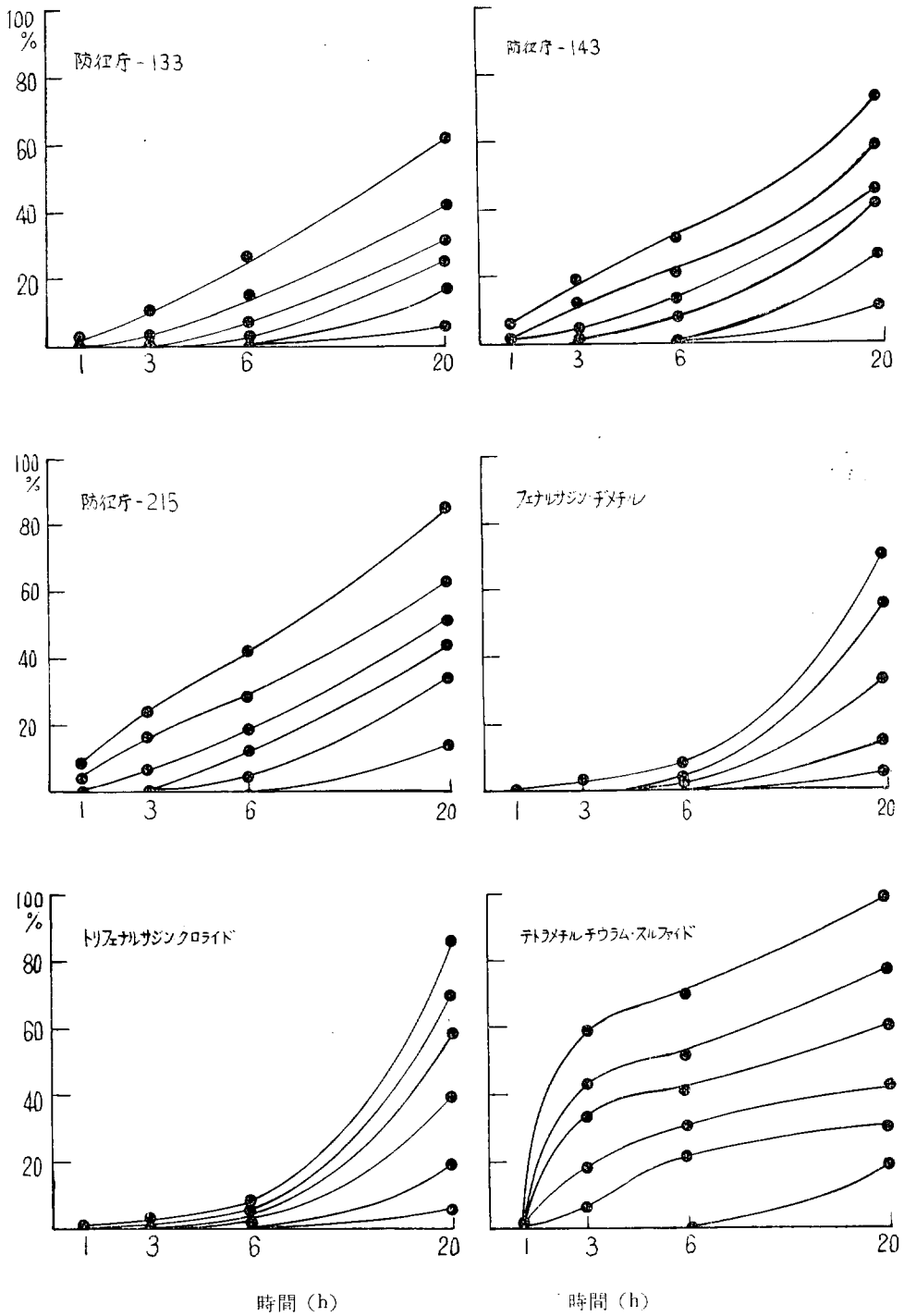


図 1.1.3 (32)

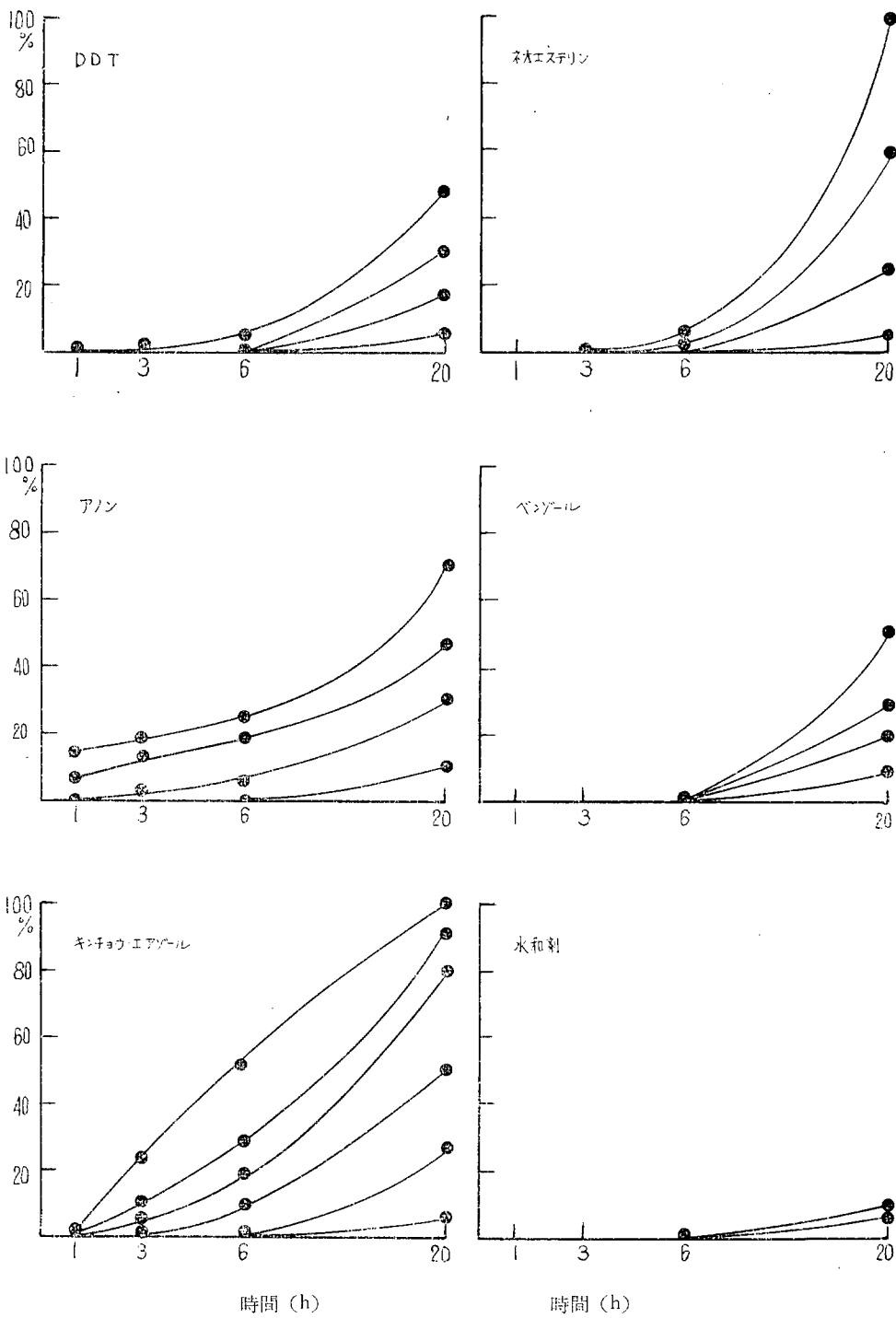


図 1.1.3 (33)

1.6 浸漬試験の結果

はじめのべたごとく、この実験の目的は、毒物自身の毒性を決定することにあつたのであり、その結果は各種の表あるいはグラフによって明らかに知ることができる。しかし、究極を言えば、毒性強弱の決定はより有効な毒物への探索の途を示してこそ試験は有意義であるから、生物試験の結果が、これを塗料化した場合の結果と一致してはじめてその意味が納得されるものであろう。ただし、塗料の眞の効果は毒物の毒性の強弱をもつてだけ発揮されるものではなく、毒物を含んで塗料の形をなすためのいわゆるビヒクルによって左右される溶出量からんでくる。その意味で、ビヒクル組成が、その毒物の有効濃度を適当に保つべく設計された場合には、その防汚能力は生物試験と一致するが、さもない時は必ずしも一致しないことになる。

このような意味で、すでに本委員会の他の部分で行なわれた「農薬塗料試験」の成果と比べて見ることは意義深いものであろう。いま、船研および三井造船が主として担当された農薬塗料を見ると、大部分は新しいものであるが、なかには、ここで取扱った毒物を塗料化したものもある。これを第1次より第5次までの浸漬試験よりひろい出すと次のようになる。

第1次：F-500=No. 1

HAF-101~105=No. 7~11

IST. 1~3=No. 22~24

第2次：F-500=No. 1

HAF-201~203=No. 2~4

第3次：HAF-301~305=No. 11~15

IST-11~15=No. 30~34

第4次：TBP~38~41=T 12~15

第5次：TBP-42~45=T 14~17

次にその詳細を報告する。

- (1) F-500 は第1、第2次に実験されたが、いずれも、藻類、フジツボなどでおおわれる。すなわち余り有効ではない。ところが生物試験の結果を見ると致死率高く、しばしば早期に全滅する。恐らくはその溶出量が1 ppm程度であると思われる。
- (2) HAF-101~105 は第1次浸漬試験においてすべて成績不良であるが、これを生物試験において見ると毒性が極めて低く25ppmでは全く無効であつてよく平行現象が見られる。
- (3) IST-1~3 は第1次浸漬で同じく不良である。これは生物試験では極めて優秀であるところを見ると、溶出量が1 ppm程度であろうと考えられる。

- (4) HAF-201~203 これは第2次浸漬でテストされたが、これはF-500が5カ月で全面汚損されたに對して、藻類とフジツボの着生が僅少であるとされている。これを生物試験で見ると、F-500に比べてより毒性がつよい傾向が読みとれるが、とくに低濃度では差が見られない。恐らくは溶出量が5 ppm以上であるのであろう。ただし、3カ月目の評点を見ると、F-500で0と1、HAF-201~203でそれぞれ、2と2、3と4、4と2となつており、ほぼ5 ppmの毒性曲線と一致することは面白い。
- (5) HAF-301~305 は浸漬試験の11~15に當るがその評点は0と0、0と0、5と5、5と5、5と5となつて、明らかに301と302が有効、303~305は無効となつている。これを生物試験結果で見ると25ppm以下では全くこれと一致し、この5種が同一ビヒクルであると仮定すると、溶出量が等しい場合、その防汚効果は全く生物試験の順と一致するのである。
- (6) IST-11~15 は第3次浸漬の30~34に當るが、その評点を見ると、(4, 1, 3, 3) (1, 5, 0, 0) (1, 3, 0, 0) (0, 0, 0, 0) (5, 5, 5, 5)となり、IST-12~14が有効、IST-11は、効力低く、IST-15は全く無効である。これを生物試験について見ると、明らかに12~13は毒性がつよく、14これに次ぎ、15は最低である。これは全体としてもいえるが、特に5 ppm以下において顕著である。すなわち、ここでも同一ビヒクル、すなわち、同一溶出量と仮定すると、生物試験の結果は浸漬試験と全く一致する。
- (7) TBP-38~41 は第4次浸漬の12~15に當り、その評点は(0, 3, 0, 3) (2, 4, 3, 4) (2, 3, 0, 3) (0, 4, 1, 4)となつて、TBP-38が良好、TBP-39が不良、他はやや良好という成績である。これを生物試験で見ると、38、41が良好で、40これに次ぎ、39が最悪である。すなわち、この場合も同一ビヒクル、同一溶出量と見るときは、生物試験の結果と、塗料化した浸漬試験結果とは一致する。
- (8) TBP-42~45 は第5次試験の14~17である。これについては評点の記載がなく、17すなわち、TBP-45が館山で良好、16すなわちTBP-44が宇野でやや良好と記されている。これを生物試験で見ると、TBP-45が最も毒性がつよく、44はこれに次ぎ、42がこれにつき、41は極度に毒性が低い。すなわち、ここでも生物試験結果の順序はよく浸漬試験の順序と一致するのである。

一方、筆者は有機毒物名の明らかにされた錫化合物7種を用いて沼津市古宇の真珠筏を利用して6カ月間の浸漬試験を行なったが、その結果は全付着0~5%のものとして、T. B. T. の resinate, acetate, oxide 5~20%のものとして pentachlorophenate, laurate, chloride, fluoride を得た。これは生物試験結果と完全には一致しなかったが、大半のもので順序が一致している。

以上の解析を見ると明らかなごとく、異なったメーカー間の浸漬試験成績は余り完全には一致しないが、同一メーカーの毒物の場合には、その比較上の順序はほとんど完全に生物試験成績と一致している。

このことは、一見極めて迂遠に見える生物試験成績が決してそうではなく、その毒物を含む塗料の成績をかなりの程度に示しているということを物語るものと言えよう。すなわち、生物試験法による毒性曲線は数カ月あるいは一年にわたる浸漬試験によらずして、ほぼ一日をもって完了する極めて効率的な試験法ということができ、これによって、将来多くの時間と労力とを節約して、船底塗料の進歩に貢献しうものと言いうことができる。

1.7 試験結果の総括、検討、批判と残された問題点

多くの資料を用いた「各種生物に対する防汚毒物の所要濃度に関する研究」の報告を一応完了するに当って、最終的な総括と検討を加えて見たい。

まず、本研究の特色は、「防汚」の現象を「毒性」と「溶出量」との二要素にわけ、毒性の決定を目標として行なわれたことである。このことは、両者を不分離のままに行なっている「塗料化試験」すなわち「浸漬試験」への一つの批判として呈出されたが、これによって、将来溶出率への工夫をこらすことにより、有効なる毒物をより有効にすることも可能であり、また、無効として捨てられたものを有効に転化せしむることも可能となるであろう。ことに、有効とされるもので人体毒性の強いものとして実用化されぬものに代って、人体毒性の弱いものなかから有効なものを発見する端緒を与える点で有意義である。

実験生物としてブラインシュリンプを採用することに決定したが、これは特別な生物学的テクニックを不要とする意味で、今後この方法の普及に有益であると思われる。従来もフジツボ類の幼生の飼育に大きな努力が払われたが、それが成功しても、それは特殊のテクニックと数週間の不断の注意と、相当の設備とを要して誰でもがこれを採用することは不可能である。しかも付着期幼生の歩留りは極めて低く、またその幼生を得ても、この時の実験可能時間はわずかに一日であって、到底これを用いて能率的に試験することは不可能である。神経質に考

えればブラインシュリンプの抵抗力は、汚損生物幼生そのものと一致しないが、その論法で行けば、あらゆる汚損生物の種類ごとに飼育と実験を行なわねばならず、将来は別としてこれをいま直ちに実施することは不可能であるのみでなく、意味のうすいものと言いうことができよう。

海水条件とともに、ブラインシュリンプの幼生のステージを一定にすることにより、ほぼ再現性のあるデータを得たことは、生物試験としてはほぼ満足してよいであろう。化学分析ほどではなくとも、生物の反応は統計的取扱いに十分に乘るものであることは、この試験において立証されたものとしてよい。

いま一つの本研究の特色は、従来の生物学的試験が24時間あるいは48時間後における半数致死をもたらず濃度の数値一つをもって表現したのに対し、時間的経過を示す動的な曲線をもって現わしたことになる。このような表現形式は全くオリジナルのものであるが、これによって多くの点、たとえば毒性のきき方のタイプに種々なものがあるとか言う新しい事実が発見されたし、また、毒性の転回点が明らかにされたものが多い。それと同時にその毒物を含む塗料の浸漬試験結果が、生物試験成績とよく一致したことは大きな収穫であるといつてよからう。このような生物試験に対して、それは単なる実験室実験にすぎないとして、実用試験との関連性を疑うのが従来のあり方であったが、この結果は少なくともそのような偏見を修正すべきことを示唆しているものと言えよう。

ただ、残念なことは、試験毒物の名称乃至構造式がメーカー側の希望によって必ずしも明らかにされていないことである。筆者をもって言わしむれば、そのような秘密主義に立てこもる限り、真の発展はあり得ないように思う。メーカー側が進んで多くの毒物を提供し、その構造式を明らかにして行けば、毒物の系統的価値判断が容易になり、以後の新毒物開発への道がひらけるはずである。ことに、船底塗料が国際競争の段階にきた現在において、このような狭い考えを打破して行くことは相互の利益にこそなれ、決して不利となるものではない。この機会にメーカー側の反省を促したいものである。

本研究は、従来の防汚研究を方法的には一歩しりぞいて、むしろ防汚理論への接近という形でとり上げ、上記のような成果を得たが、まだ残された問題は多いと思う。これのいくつかを記して本研究報告の結びとしたい。

- 1) 無機毒物の生物試験による評価を拡大して、系統的な結論へもって行くこと。
- 2) 有機毒物のテストを拡大して、系統別に徹底的探索を行なうこと。

- 3) 毒性のきき方を生物化学的に追求して、何故に有毒であるかを判定すること。
- 4) 不溶性あるいは難溶性毒物がどのような状態で生物に吸収されるかを明らかにすること。
- 5) 植物性の供試生物を探索すること。
- 6) 有機毒物の溶出量の分析方法を確立すること。

このような直接的研究のほかには防汚研究一般としてはなお次のような基礎研究がのぞましい。

- 1) 日本における汚損生物の完全なリストを作り、その分布と季節消長を明らかにすること。
- 2) 国際的交通の激化によって、多くの外国産汚損生物が移入しつつあるのに対し、その実情と対策を検討すること。

- 3) 汚損性海藻の研究を進めること。
- 4) バクテリアスライムの内容とその発達を明らかにして、そのスライムが毒物溶出に及ぼす影響を確かめること。
- 5) 船底汚損状況と速度減少との間の関係を明らかにすること。

第2章 防汚塗料の溶出性能の研究

2.1 船底塗装系構成因子と Cu の溶出速度

(1) 供試塗料

本実験に用いた供試塗料を表1.2.1に示す。

表 1.2.1 供 試 塗 料

組成項目		顔 料	展 色 剤	溶 剤
塗装系				
ビニル系	1号塗料	アルミニウム	ビニル	ケトン系溶剤
	2号塗料	亜酸化銅	ロジン-ビニル	ケトン系溶剤
油性系	1号塗料	アルミニウム	油性樹脂	石油系溶剤
	2号塗料	亜酸化銅	ロジン-油性	石油系溶剤

(2) 試験板

試験板の形状を図1.2.1に示す。試験板の上部にある穴は、海水中に浸漬するときの吊り下げ用であり、

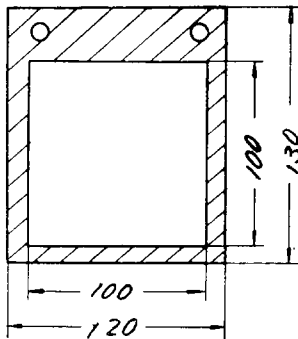


図 1.2.1 試験板の形状

斜線の部分はシールする。表1.2.1に示す塗装系は、図1.2.1の全面(両面)に塗装するが、2号塗膜の露出部は、シール部を除いた 200 cm² (両面)である。

(3) 実験計画

船底塗装系構成因子をショップ・プライマ(以下省

略して S/P と呼ぶ)塗膜、1号塗料(以下省略して A/C と呼ぶ)塗膜、2号塗料(以下省略して A/F と呼ぶ)塗膜に分類し、表1.2.2に示すように三元配置法で実験を計画した。S/P は2種類(長ばく型ウォッシュ・プライマ: W/P、ジンク・リッチ・エポキシ型プライマ: Z/E)、A/C および A/F の塗装回数は3水準とし、塗装回数を表1.2.3に示す。塗膜厚(乾燥・平均膜厚)は、W/P の場合 0.8±0.1ミル、Z/E の場合 0.5±0.1ミル、ビニル A/C の場合 1±0.2ミル/1回塗装、ビニル A/F の場合 1.2±0.2ミル/1回塗装、油性 A/C の場合 1.2±0.2ミル/1回塗装、油性 A/F の場合 1.2±0.2ミル/1回塗装である。

表 1.2.2 実験の割付け

因子	水	準
S/P	S/P 1 = W/P, S/P 2 = Z/E	
A/C	A/C 1, A/C 2, A/C 3	
A/F	A/F 1, A/F 2, A/F 3	

表 1.2.3 塗 装 回 数

塗 装 系	A/C の塗装回数			A/F の塗装回数		
	A/C1	A/C2	A/C3	A/F1	A/F2	A/F3
ビニル系	2	4	6	1	2	3
油性系	1	3	5	1	2	3

(4) 試験板の素地調整

試験板には SS41 を用い、サンド・ブラストによりミル・スケールおよびその他の異物を除去した。調整後の表面は、平均粗度で 17 ± 3 ミクロン、 $H_{max} 32 \pm 4$ ミクロンである。

(5) 塗装間隔

各塗装系の塗装間隔を表 1.2.4 に示す。

表 1.2.4 塗 装 間 隔

塗 装 系	塗 装 間 隔 (日)
S/P — A/C	60
A/C — A/C	1
A/C — A/F	7
A/F — A/F	1
A/F — 海水浸漬	2

塗装環境 $10 \sim 18^\circ\text{C}$

(6) 海水循環装置

所定の塗装を終了した試験板は、図 1.2.2 に示す水槽中に浸漬し、2カ月に1回引きあげて Cu の溶出度を測定した。

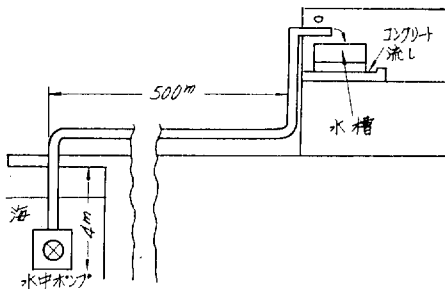


図 1.2.2 海水循環装置

(7) Cu の溶出速度の測定

A/F 塗膜から海水中に溶出する Cu 量を測定するため、図 1.2.3 に示す方法でサンプリングを行なった。なお、水槽浸漬期間中、試験板にはスライムが付

着したので、サンプリングを行なう30分前に、はけでしずかに除去した。

サンプリングの条件を表 1.2.5 に示す。

表 1.2.5 サンプリング条件

項 目	条 件
海水温度	$25 \pm 0.2^\circ\text{C}$
海水 pH	8.0
空気攪拌	500 cc/min
サンプリング時間	2 時間 (原則)
使用海水量	2 l
A/F 露出面積/海水量	1/10

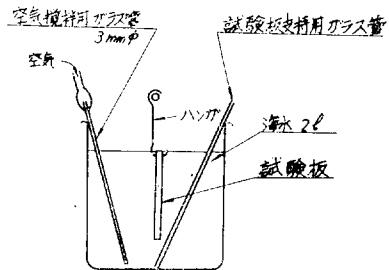


図 1.2.3 サンプリングの方法

サンプリングした海水中の Cu 濃度は JIS K 0101 にもとづき、吸光光度法により分析した。吸光度の測定は、ベックマン DK-2 A 型分光光度計 (図 1.2.4 参照のこと) を用い、波長 $440\text{m}\mu$ における吸光度を測定した、なお、Cu の溶出速度は (2.1) 式¹⁾ で計算した。

$$\begin{aligned} \text{Cu 溶出速度} &= \text{Cu 濃度} [\mu\text{g}/\text{cc}] \times \\ &\frac{\text{使用海水量} [\text{cm}^3] \times 24}{\text{A/F 露出面積} [\text{cm}^2] \times \text{サンプリング時間} [\text{Hr}]} \\ &= \text{Cu } \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day} \dots \dots \dots (2.1) \end{aligned}$$

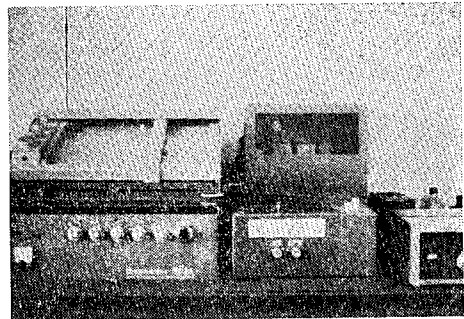


図 1.2.4 分光光度計

(8) Cu の溶出速度測定結果

表 1.2.6 (a)および(b)に、海水浸漬12カ月、24カ月、36カ月後の Cu 溶出速度を示す。この表に示されている Cu 溶出速度の値は、実測値の3倍にしてある。その理由は、本実験で利用した神戸海域の海水の汚損度がはげしく、同時期に他の海域に浸漬した同一 A/F 塗装試験板の Cu 溶出速度に比較すると約1/3程度であり(後述2.2の項参照のこと)、そのままの値では、塗膜構成因子の Cu 溶出速度に対する影響はわかっても、絶対値として必要条件を示す場合に一般的でないと考えたからである。

表1.2.6(a) ビニル船底塗装系 Cu 溶出速度

S/P	A/C	A/F	浸漬期間		
			12カ月	24カ月	36カ月
1	1	1	3.60	0.00	0.00
		2	16.80	0.00	0.00
		3	12.00	9.60	1.20
	2	1	8.40	3.60	0.00
		2	16.80	12.00	8.40
		3	15.60	15.60	14.40
	3	1	8.40	3.60	0.84
		2	19.20	16.80	9.60
		3	19.20	15.60	16.80
2	1	1	3.60	0.00	0.00
		2	16.80	0.02	0.00
		3	15.60	8.46	3.60
	2	1	3.60	3.60	0.00
		2	15.60	16.80	8.40
		3	15.60	15.60	15.60
	3	1	5.20	8.40	0.96
		2	16.80	15.60	8.40
		3	19.20	15.60	16.80

表 1.2.6(b) 油性船底塗装系 Cu 溶出速度

S/P	A/C	A/F	浸漬期間		
			12カ月	24カ月	36カ月
1	1	1	2.40	0.00	0.00
		2	12.00	0.00	0.00
		3	12.00	8.40	1.20
	2	1	4.80	1.20	0.00
		2	14.40	12.00	4.80
		3	14.40	15.60	14.40
	3	1	4.80	1.20	0.00
		2	15.60	12.00	6.00
		3	15.60	14.40	15.40
2	1	1	2.40	0.00	0.00
		2	14.40	0.00	0.00
		3	15.60	8.40	1.20
	2	1	3.60	1.20	0.00
		2	15.60	11.80	6.00
		3	14.40	15.60	15.60
	3	1	4.80	8.40	0.84
		2	15.60	15.00	6.00
		3	15.60	15.60	14.40

(9) 結果の解析

表 1.2.6 (a)および(b)を、三元配置法により分散分析した。その結果を表 1.2.7 (a), (b), (c) (ビニル船底塗装系)、表 1.2.8 (a), (b), (c) (油性船底塗装系)に示す。

その結果から、Cu の溶出速度に対しては、常に A/F 塗料の塗装回数が寄与し、浸漬期間が12カ月の頃、寄与率はビニル船底塗装系の場合 87.66% 油性船底塗装系の場合 94.32% となり、その時期での効果が特に大きく、Cu の溶出速度に対し A/F 塗料の膜厚因子は支配的であるといえる。

そして、浸漬期間が24カ月以上になると、A/C 塗料の塗装回数の影響が現われはじめ、その寄与率はビニル船底塗装系の場合31.99~41.27%、油性船底塗装系の場合 27.69~32.74% になっている。

なお、海水浸漬6カ月未満では、Cu の溶出速度が不安定で、(一般に溶出速度の減少率が大きく、した

がって、バラツキが大きい) 既報²⁾ に示すとおり、塗膜構成因子と Cu 溶出速度の間に明らかな関係を検出することができなかった。

また、特異な現象として、A/C 塗膜が劣化し A/C-A/F 間のはがれ、A/C および A/F 塗膜の崩壊、素

地からの発錆の現象が起るときに、一時的に Cu 溶出速度が増大する時期が認められた。

一般的な結論として、A/C 塗膜が健全であれば、Cu 溶出速度は A/F 塗膜の厚さに比例するといえる。

表 1.2.7(a) ビニル船底塗装系12カ月分散分析表

Factor	SS	f	ms	F	P (%)
S/P	3.56	1	3.56	1.31	
A/C	32.76	2	16.38	34.12**	5.78
A/F	497.73	2	248.87	518.48**	87.66
S/P×A/C	9.83	2	4.92	10.25*	0.87
S/P×A/F	11.42	2	5.71	11.89*	1.01
A/C×A/F	11.93	4	2.98	6.20	
S/P×A/C×A/F	1.90	4	0.48	—	

569.14

表 1.2.7(b) ビニル船底塗装系24カ月分散分析表

Factor	SS	f	ms	F	P (%)
S/P	2.87	1	2.89	0.28	
A/C	322.48	2	161.24	15.82*	41.27
A/F	326.60	2	163.30	16.02*	41.81
S/P×A/C	3.34	2	1.67	0.16	
S/P×A/F	3.38	2	1.69	0.17	
A/C×A/F	61.12	4	15.31	1.50	
S/P×A/C×A/F	40.99	4	10.19	—	

760.60

表 1.2.7(c) ビニル船底塗装系36カ月分散分析表

Factor	SS	f	ms	F	P (%)
S/P	0.35	1	0.35	1.59	
A/C	231.64	2	115.82	526.45**	31.99
A/F	369.64	2	184.82	840.09**	51.09
S/P×A/C	1.04	2	0.52	2.36	
S/P×A/F	2.05	2	1.03	4.68	
A/C×A/F	116.96	4	29.24	132.90**	16.12
S/P×A/C×A/F	0.89	4	0.22	—	

722.57

表 1.2.8(a) 油性船底塗装系12ヵ月分散分析表

Factor	SS	f	ms	F	P (%)
S/P	2.27	1	2.27	4.37	
A/C	14.74	2	7.37	14.17*	2.81
A/F	463.70	2	231.85	445.87**	94.32
S/P×A/C	3.75	2	1.88	3.62	
S/P×A/F	2.79	2	1.40	2.69	
A/C×A/F	1.31	4	0.33	0.63	
S/P×A/C×A/F	2.07	4	0.52	—	

490.63

表 1.2.8(b) 油性船底塗装系24ヵ月分散分析表

Factor	SS	f	ms	F	P (%)
S/P	6.97	1	6.97	4.44	
A/C	234.06	2	117.03	74.54**	32.74
A/F	366.74	2	183.37	116.80**	51.58
S/P×A/C	14.69	2	7.36	4.69	
S/P×A/F	3.21	2	1.61	1.03	
A/C×A/F	72.35	4	18.08	11.52**	9.78
S/P×A/C×A/F	6.29	4	1.57	—	

704.31

表 1.2.8(c) 油性船底塗装系36ヵ月分散分析表

Factor	SS	f	ms	F	P (%)
S/P	0.28	1	0.28	0.90	
A/C	177.07	2	86.04	227.55**	27.69
A/F	322.20	2	161.10	519.68**	51.89
S/P×A/C	0.68	2	0.34	1.09	
S/P×A/F	0.09	2	0.05	0.16	
A/C×A/F	123.94	4	30.99	99.97**	19.93
S/P×A/C×A/F	1.24	4	0.31	—	

625.50

(10) 船底塗装系構成因子と Cu 溶出速度の関係

(a) Cu 溶出速度の経時変化

ビニルおよび油性船底塗装系の平均Cu溶出速度¹⁾

の経時変化を図 1.2.5 に示す。

Cu の溶出速度は時間の経過とともに減少し、ビニル船底塗装系の場合は油性船底塗装系の場合より一般に Cu 溶出速度は大きい。

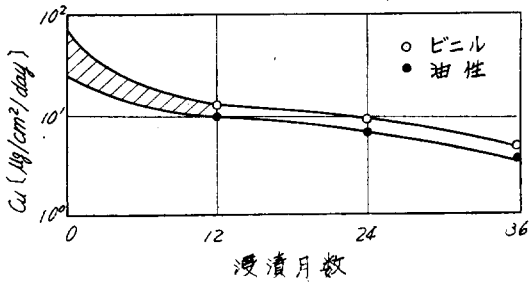


図1.2.5 Cu 溶出速度の経時変化

(b) A/F塗料の塗装回数とCu溶出速度の経時変化

ビニルおよび油性船底塗装系におけるA/F塗料の塗装回数とCu溶出速度の経時変化を図1.2.6に示す。この図にプロットされている各点は、S/PとA/Cの組み合わせ数6の平均Cu溶出速度である。

静止海水状態では、防汚限界Cu溶出速度¹⁾ $10 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ day}$ を下まわる時期は、A/F 1回塗装の場合12か月以内、A/F 2回塗装の場合約24か月、A/F 3回塗装の場合36ヶ月以上と推定される。

(c) A/C塗料の塗装回数とCu溶出速度の関係

ビニルおよび油性船底塗装系におけるA/C塗料の塗装回数と、Cu溶出速度の関係を示す。この図にプロットされている各点は、S/PとA/Fの組み合わせ数6の平均Cu溶出速度である。

各塗装系ともに、浸漬期間が12か月まではCuの溶出速度に対し、A/C塗料の塗装回数は、ほとんど影響を与えない。しかし、浸漬期間が24か月以上になるとビニル系の場合2回塗装、油性系の場合1回塗装のときにCu溶出速度の低下が大きい。

一般的には、A/Cの塗装回数がビニル系の場合4回塗装以上、油性系の場合3回塗装以上にすれば、Cuの溶出速度には大きな影響を与えないといえる。

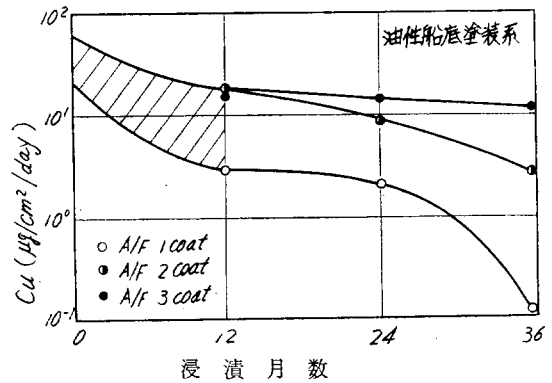
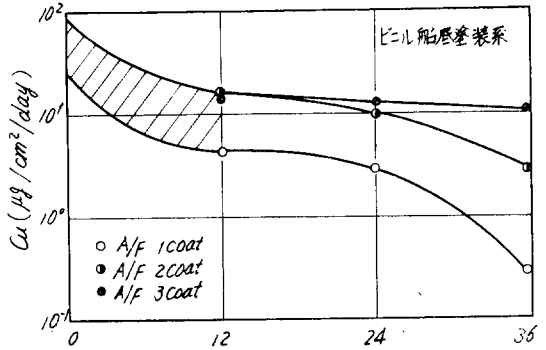


図1.2.6 A/F塗料の塗装回数とCu溶出速度の経時変化

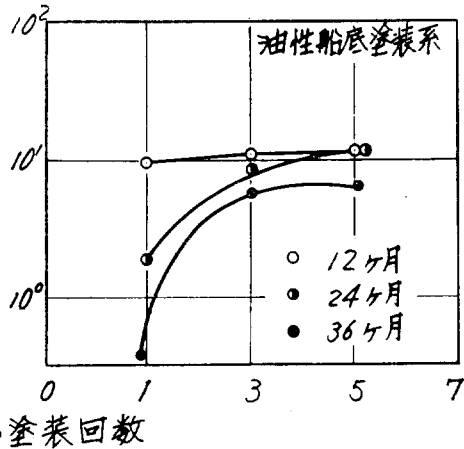
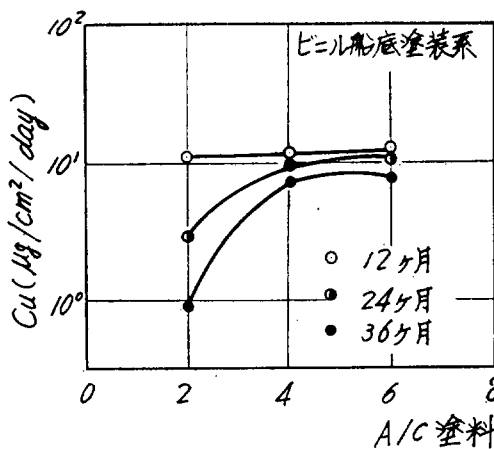


図1.2.7 A/C塗料の塗装回数とCu溶出速度の関係

(d) Cu 溶出速度に対する A/C と A/F の交互作用
 Cu 溶出速度に対する A/C と A/F の交互作用を
 図 1.2.8 に示す。この図にプロットされている各点
 は、浸漬期間36カ月における S/P の水準 2 の平均
 Cu 溶出速度であるが、表 1.2.7 および表 1.2.8 の
 分散分析表にも示されているように、S/P は Cu 溶

出速度に対しほとんど影響を与えないから、正常海
 域・静止浸漬試験板での絶対値と考えてよい。この
 ような関係(12カ月, 24カ月)について、表 1.2.6
 のデータをもとに、防汚限界 Cu 溶出速度 ($10\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$)
 を基準にして、船底塗装系の防汚性能の
 耐用年数を定めると表 1.2.9 のようになる。

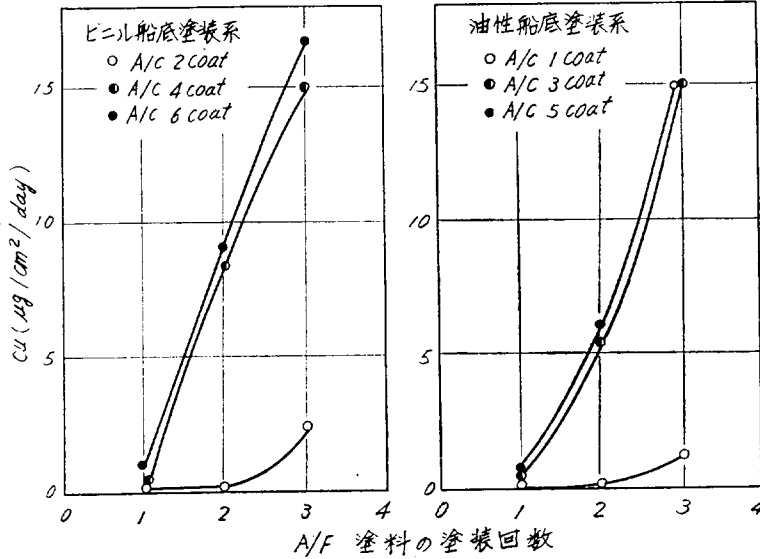


図 1.2.8 Cu 溶出速度に対する A/C と A/F の交互作用
 (浸漬期間36カ月の結果)

表 1.2.9 防汚性能の耐用年数

A/F の塗装回数		1	2	3
A/C の塗装回数				
1 (油性系)	2 (ビニル系)	$< \frac{1}{2}$	< 1	1
3 (油性系)	4 (ビニル系)	< 1	2	3
5 (油性系)	6 (ビニル系)	< 1	2	3

(1) むすび

- 1) 船底塗装系のなかで、S/P は Cu 溶出速度にはほとんど影響を与えない。
- 2) Cu の溶出速度は、A/C と A/F の塗装回数(膜厚)の組み合わせによってきまり、静止・正常海域での防汚性能の耐用年数は表 1.2.9 に示すとおりである。この耐用年数は、浸漬海域・環境・条件に応じてある系数 α をかけ合わせ、変化すべき性格のものである。たとえば、川崎重工業(株)神戸工場海域では $\alpha=1/3$ (2.2 の項で述べる)、外洋を航海する大型船舶の場合 $\alpha=2/3$ (SR-75 の結果から推定) などである。

2.2 二、三の海域での Cu 溶出速度

(1) 供試塗料

塗料は SR-75 実船試験³⁾ に採用した 7 種類の船底塗装系と従来から使用されている油性標準型塗装系を用いた。

すでに実施した臨海実験の結果から、³⁾ 船底塗装系の防汚作用には、A/F 塗料の膜厚効果の寄与率が 80~90% をしめることが判明しているため、本実験では、A/C 塗料の塗装回数(膜厚)を一定にし、それの上に塗りする A/F 塗料の塗装回数(膜厚)を 1 回~3 回(3 水準)にかえた。供試塗料および塗装回数を表 1.2.10 に示す。

表 1.2.10 供試塗料および塗装回数

A/C (1号塗料)		A/F (2号塗料)	
塗料の系統	塗装回数	塗料の系統	塗装回数
(1)油性標準	3	油性標準	同左各
(2)特殊油性	3	特殊油性	
(3)特殊れき青	3	特殊れき青	1回
(4)ビニル(A)	4	ビニル(A)	2回
(5)ビニル(D)	4	ビニル(D)	3回
(6)エポキシ	3	ビニル(C)	
(7)エポキシタール(B)	3	ビニル(B)	
(8)エポキシタール(E)	3	エポキシタール	

(2) 試験板

2.1項の(2)の図1.2.1に示すものと同様である。

(3) 供試塗料の浸漬海域

表1.2.10に示す供試塗料は、所定の塗装および乾燥工程を経て、表1.2.11に示す海域に浸漬した。

相生湾および坂出港海域では、臨海実験用フロートから試験板を深さ1.5mになるよう浸漬したが、神戸港海域では、図1.2.2に示す海水循環装置で導入した海水および水槽（常にオーバーフローする）に浸漬した。

表1.2.11 浸 漬 海 域

海 域	浸 漬 場 所	サンプリング用海水	所 在 地
神 戸 港	川崎重工業㈱技術研究所塗装実験室	川崎重工業㈱神戸工場西浜海水	神戸市生田区東川崎2丁目14
相 生 湾	日本油脂㈱臨海実験用フロート	相生湾海水	兵庫県相生市相生湾
坂 出 港	川崎重工業㈱坂出工場臨海実験用フロート	川崎重工業㈱坂出工場ぎ装岸壁海水	香川県坂出市川崎町1

(4) Cu の溶出速度の測定

2.1 項の(7)と同様である。

(5) Cu の溶出速度測定結果

各海域での Cu 溶出速度測定結果を表 1.2.12 (a), (b)および(c)に示す。浸漬期間は、約2年間であるが、その間台風などの事故により紛失した試験板がある。その場合は、測定可能時点までの Cu 溶出速度を記載した。また、フロートから海洋中へ浸漬した場合は、

海洋生物が付着した試験板がある。その場合、海洋生物の付着面積率が20%以下の場合にはそのままサンプリングを行ない、その状態での Cu 溶出速度を記載した。海洋生物の付着面積率が20%以上の場合には、実験を中止し付着物をはがしてから Cu の溶出速度を測定し、参考データとして（ ）内にその値を示した。

以上の結果を、図1.2.9(a)~(h)に示す。

表 1.2.12(a) Cu の溶出速度測定記録 (神戸海域) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

1号塗料 種類 (塗装回数)	2号塗料		0	1	2	3	5	7	9	12	15	19	22	24
	種類	塗装回数												
油性標準 (3)	油性標準	1	21.6	12.0	39.6	33.6	12.0	2.4	2.4	1.2	7.2	2.4	4.8	6.0
		2	33.6	10.8	40.8	70.8	24.0	4.8	2.4	2.4	4.2	2.4	6.0	4.8
		3	26.4	9.6	36.0	103.0	56.4	7.2	3.6	2.4	8.4	6.0	13.2	2.4
特殊油性 (3)	特殊油性	1	38.4	18.0	34.8	54.0	7.2	2.4	1.2	1.2	2.4	2.4	2.4	3.6
		2	31.2	24.0	44.4	76.8	12.0	1.2	1.2	1.2	2.4	1.2	1.2	1.2
		3	38.4	25.2	42.0	96.0	27.6	13.2	2.4	1.1	25.2	10.8	8.4	1.2
特殊れき青 (3)	特殊れき青	1	28.8	18.0	34.8	54.0	7.2	1.2	2.4	1.2	10.8	1.2	9.6	1.2
		2	26.4	24.0	44.4	76.8	38.4	6.0	6.0	6.0	8.4	7.2	8.4	1.2
		3	36.0	25.2	42.0	96.0	37.2	8.4	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	2.4
ビニル(A) (4)	ビニル	1	48.0	30.0	82.8	27.7	20.4	8.4	6.0	3.6	8.4	3.6	3.6	2.4
		2	40.8	28.8	72.0	30.0	44.4	13.2	13.2	13.2	9.6	8.4	9.6	4.8
		3	40.8	31.2	73.2	25.2	34.8	8.4	12.0	13.2	3.6	6.0	7.2	2.4
ビニル(D) (4)	ビニル	1	86.5	16.8	36.0	10.8	18.0	1.2	3.6	2.4	1.2	6.0	3.6	4.8
		2	76.7	22.8	37.2	6.0	13.2	7.2	3.6	3.6	1.2	4.8	7.2	6.0
		3	91.2	18.0	44.4	8.4	15.6	1.2	2.4	3.6	3.6	4.8	4.8	4.8
エポキシ (3)	ビニル	1	45.6	16.8	37.2	28.8	16.8	1.2	3.6	3.6	1.2	6.0	2.4	4.8
		2	62.4	14.4	42.0	22.8	18.0	2.4	3.6	4.8	1.2	3.6	1.2	7.2
		3	62.4	20.4	63.6	26.4	25.2	8.4	8.4	8.4	1.2	3.6	3.6	7.2
エポキシ タール(B) (3)	ビニル	1	74.3	24.0	74.4	16.8	2.4	0	1.2	2.4	2.4	6.0	2.4	4.8
		2	81.5	26.4	70.8	38.4	16.8	2.4	1.2	2.4	2.4	4.8	3.6	8.4
		3	81.5	24.0	62.4	30.0	21.6	4.8	2.4	3.6	2.4	6.0	2.4	7.2
エポキシ タール(E) (3)	エポキシ タール	1	173.0	15.6	12.0	8.4	8.4	2.4	3.6	1.2	1.2	6.0	4.8	3.6
		2	161.0	8.4	7.2	8.4	7.2	2.4	7.2	4.8	1.2	9.6	2.4	4.8
		3	158.0	8.4	7.2	8.4	8.4	3.6	3.6	6.0	2.4	2.4	6.0	4.8
合 計			1165.5	472.8	1081.2	957.5	493.2	114.0	103.2	99.6	118.2	121.2	124.8	102.0
平 均			48.5	19.7	45.1	39.5	20.5	4.8	4.3	4.2	6.2	5.1	5.2	4.3

表 1. 2. 12(b) Cu の溶出速度測定記録 (相生海域) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

1号塗料 種類 (塗装回数)	2号塗料		0	1	2	3	5	7	9	12	15	19	22	24
	種類	塗装回数												
油性標準 (3)	油性標準	1	19.2	24.0	9.6	20.4	12.6	12.0	8.4	14.4	6.0	9.6	9.6	20.2
		2	26.4	20.4	13.2	19.2	12.6	14.4	8.4	12.2	16.8	15.6	20.8	19.2
		3	16.8	32.4	13.2	19.2	16.2	10.8	13.2	14.4	13.2	10.8	14.4	24.0
特殊油性 (3)	特殊油性	1	31.2	22.8	12.0	20.4	22.5	—	—	—	—	—	—	—
		2	31.2	30.0	16.8	27.6	28.8	10.8	8.4	14.4	19.2	30.0	21.6	13.2
		3	36.0	38.4	20.4	32.4	18.0	13.2	13.2	12.0	25.2	19.2	16.8	13.2
特殊れき青 (3)	特殊れき青	1	33.6	34.8	16.8	27.6	23.4	14.4	12.0	16.8	15.6	21.6	13.2	28.8
		2	36.0	38.4	22.8	30.0	24.3	20.4	20.4	20.4	28.8	32.7	25.2	22.0
		3	40.8	40.8	22.8	36.0	40.5	20.4	21.6	27.6	14.4	22.8	15.4	30.0
ビニル(A) (4)	ビニル(A)	1	62.3	42.0	21.6	32.4	20.7	19.2	15.6	20.4	14.4	(28.8)	(15.4)	(15.6)
		2	50.3	49.2	18.0	32.4	26.1	15.6	15.6	21.6	13.2	24.4	15.6	13.2
		3	43.2	46.8	18.0	25.2	27.0	18.0	14.4	24.0	13.2	12.0	20.4	9.6
ビニル(D) (4)	ビニル(D)	1	86.5	44.4	20.4	26.4	24.3	13.2	10.8	10.8	14.4	(38.4)	(22.8)	(16.8)
		2	60.0	32.4	18.0	24.0	21.6	13.2	14.4	18.0	16.8	25.2	21.6	22.8
		3	74.5	36.0	15.6	30.0	21.6	13.2	22.8	16.8	13.2	31.4	19.4	16.8
エポキシ (3)	ビニル	1	50.3	32.4	19.2	26.4	23.4	9.6	13.2	15.6	19.2	39.6	13.2	8.4
		2	55.2	48.0	19.2	27.6	30.6	16.8	18.0	28.8	14.4	26.4	10.8	20.4
		3	55.2	43.2	16.8	32.4	26.1	21.6	15.6	22.8	25.2	36.0	13.2	15.6
エポキシ タール(B) (3)	ビニル	1	60.0	43.2	27.6	30.0	20.7	16.8	13.2	22.8	12.0	18.0	10.8	18.0
		2	69.5	32.4	20.4	30.0	26.1	16.8	20.4	22.8	16.8	30.0	20.4	19.2
		3	60.0	40.7	16.8	30.0	35.1	16.8	19.2	21.6	16.8	39.6	13.2	13.2
エポキシ タール(E) (3)	エポキシ ・タール	1	43.2	22.8	13.2	15.6	19.8	8.4	8.4	12.0	18.0	(20.3)	(15.6)	(10.8)
		2	72.0	14.4	7.2	9.6	13.5	4.8	8.4	15.6	25.2	18.0	15.6	6.0
		3	79.2	16.8	9.6	9.6	12.6	3.6	9.6	15.6	18.0	13.2	14.4	12.0
合 計			1192.6	826.7	409.2	614.4	548.1	326.4	325.2	421.4	390.0	476.1	325.6	345.8
平 均			49.8	34.5	17.0	25.6	22.8	13.6	13.6	17.5	16.3	23.7	16.5	17.3

表 1.2.12(c) Cu の溶出速度測定記録 (坂出海域) [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

1号塗料	2号塗料		0	1	2	3	5	7	9	12	15	19	22	24
種類 (塗装回数)	種類	塗装回数												
油性標準 (3)	油性標準	1	28.9	20.4	42.0	21.6	13.2	3.6	2.4	2.4	測定 不能	—	—	—
		2	38.4	21.6	26.4	24.0	18.0	7.2	3.6	3.6	〃	—	—	—
		3	26.4	25.2	20.4	24.0	13.2	4.8	3.6	2.4	〃	—	—	—
特殊油性 (3)	特殊油性	1	36.0	9.6	16.8	21.6	36.0	18.0	14.4	12.0	紛失	—	—	—
		2	38.4	22.8	27.6	30.0	27.6	10.8	8.4	紛失	—	—	—	
		3	40.8	34.8	34.8	37.2	20.4	10.8	7.2	6.0	紛失	—	—	—
特殊れき青 (3)	特殊れき青	1	36.0	31.2	22.8	40.8	15.0	8.4	3.6	2.4	(9.6)	1.2	12.0	
		2	40.8	38.4	32.4	42.0	27.6	10.8	8.4	7.2	15.6	1.2	6.0	
		3	45.6	39.6	30.0	36.0	30.0	18.0	12.0	12.0	26.4	1.2	10.8	
ビニル(A) (4)	ビニル	1	62.5	34.8	20.4	28.8	18.0	13.2	8.4	7.2	—	2.4	12.0	
		2	57.7	40.8	30.0	36.0	20.4	9.6	10.8	10.8	紛失	—	—	—
		3	50.4	45.6	62.4	37.2	21.6	9.6	9.6	8.4	〃	—	—	—
ビニル(D) (4)	ビニル	1	74.5	48.0	18.0	26.4	16.8	9.6	6.0	4.8	〃	—	—	—
		2	88.9	44.4	16.8	33.6	25.2	7.2	7.2	7.2	〃	—	—	—
		3	90.0	39.6	27.9	27.6	20.4	12.0	8.4	7.2	3.6	10.8	13.2	
エポキシ (3)	ビニル	1	36.0	39.6	32.4	28.8	19.2	10.8	4.8	4.8	(12.0)	(17.2)	(12.0)	
		2	57.6	37.2	46.8	38.4	22.8	9.6	8.4	7.2	16.8	8.4	9.6	
		3	69.6	42.0	37.2	31.2	24.0	10.8	12.0	8.4	16.8	20.4	19.2	
エポキシ タール(B) (3)	ビニル	1	91.2	52.8	45.6	39.6	21.6	4.8	7.2	2.4	6.0	—	—	
		2	81.5	54.0	38.4	44.4	27.6	14.4	9.6	7.2	9.6	6.0	13.2	
		3	76.7	39.6	43.2	36.0	30.0	10.8	12.0	10.8	20.4	14.4	19.2	
エポキシ タール(E) (3)	エポキシ タール	1	19.2	42.0	30.0	20.4	7.2	7.2	2.4	2.4	(13.2)	—	—	—
		2	26.4	10.8	13.2	10.8	9.6	4.8	3.6	—	13.2	7.2	9.6	
		3	31.2	10.8	13.2	13.2	7.2	9.6	4.8	6.0	6.0	2.4	8.4	
合 計			1244.7	825.4	722.4	729.6	493.2	236.4	178.8	142.8	134.4	75.6	133.2	
平 均			52.0	34.3	30.1	30.3	26.0	10.2	7.5	6.2	10.3	6.3	11.1	

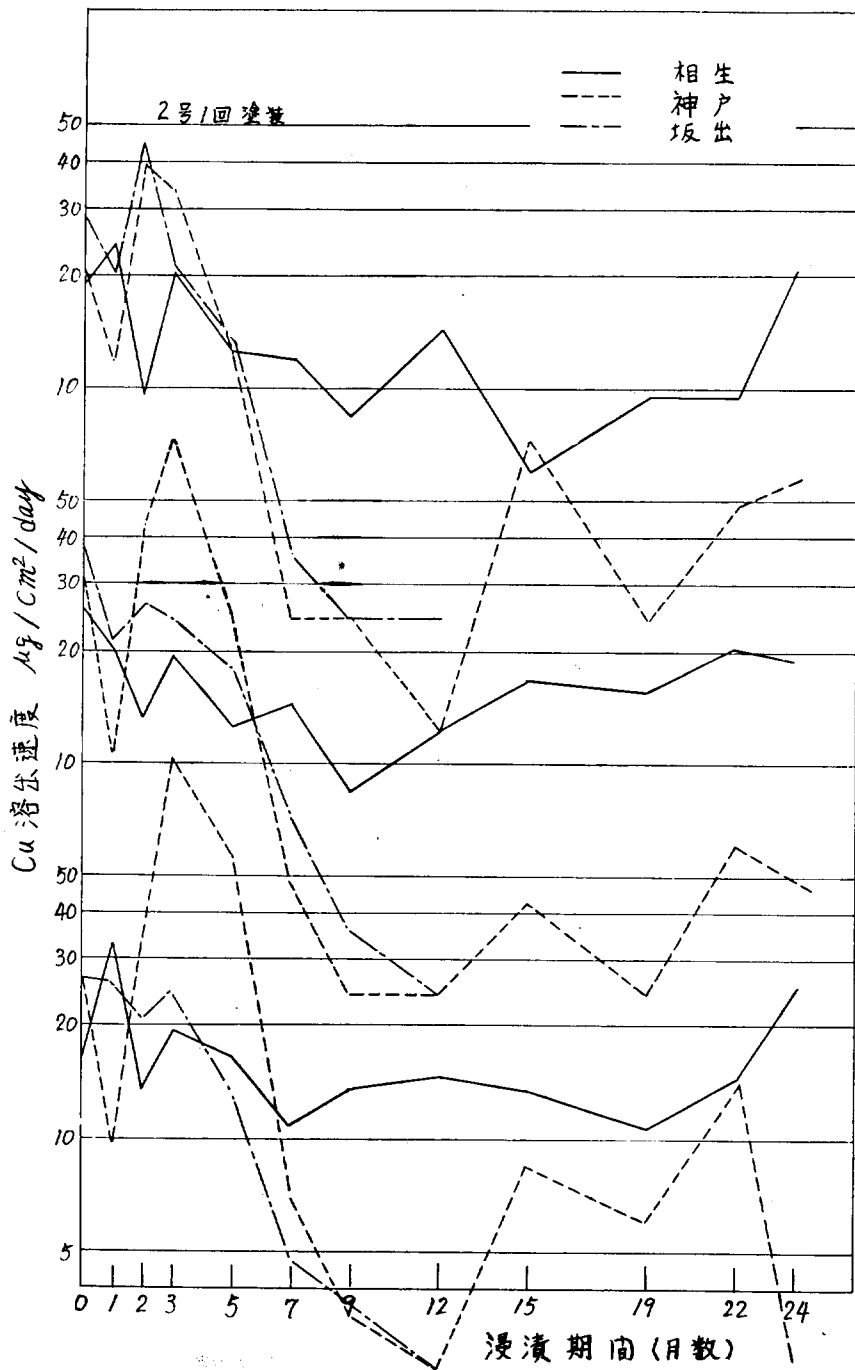


图 1.2.9(a) 油性標準 1 号, 同 2 号船底塗装系 Cu 溶出速度経時变化

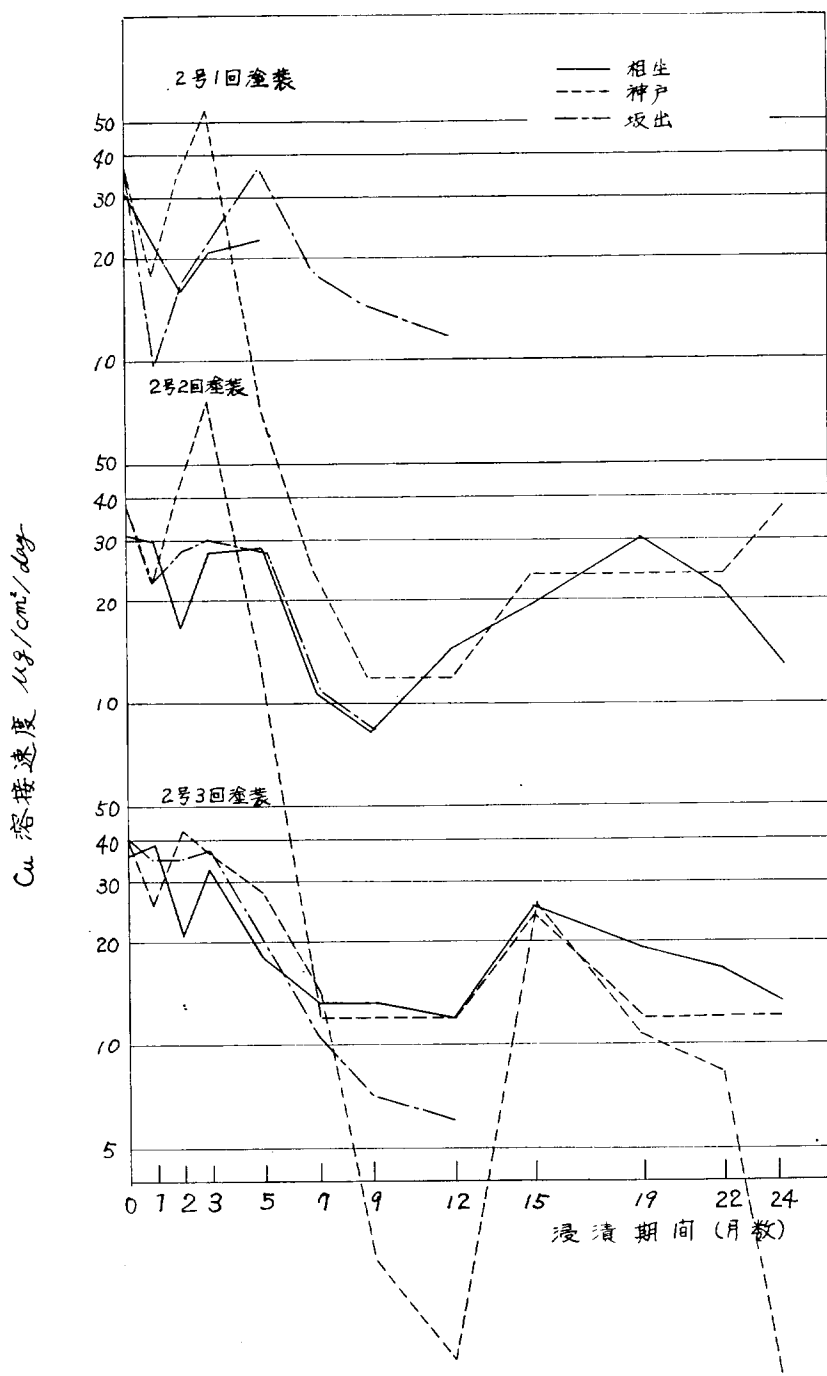


図 1.2.9(b) 特殊油性 1 号, 同 2 号船底塗装系 Cu 溶出速度経時変化

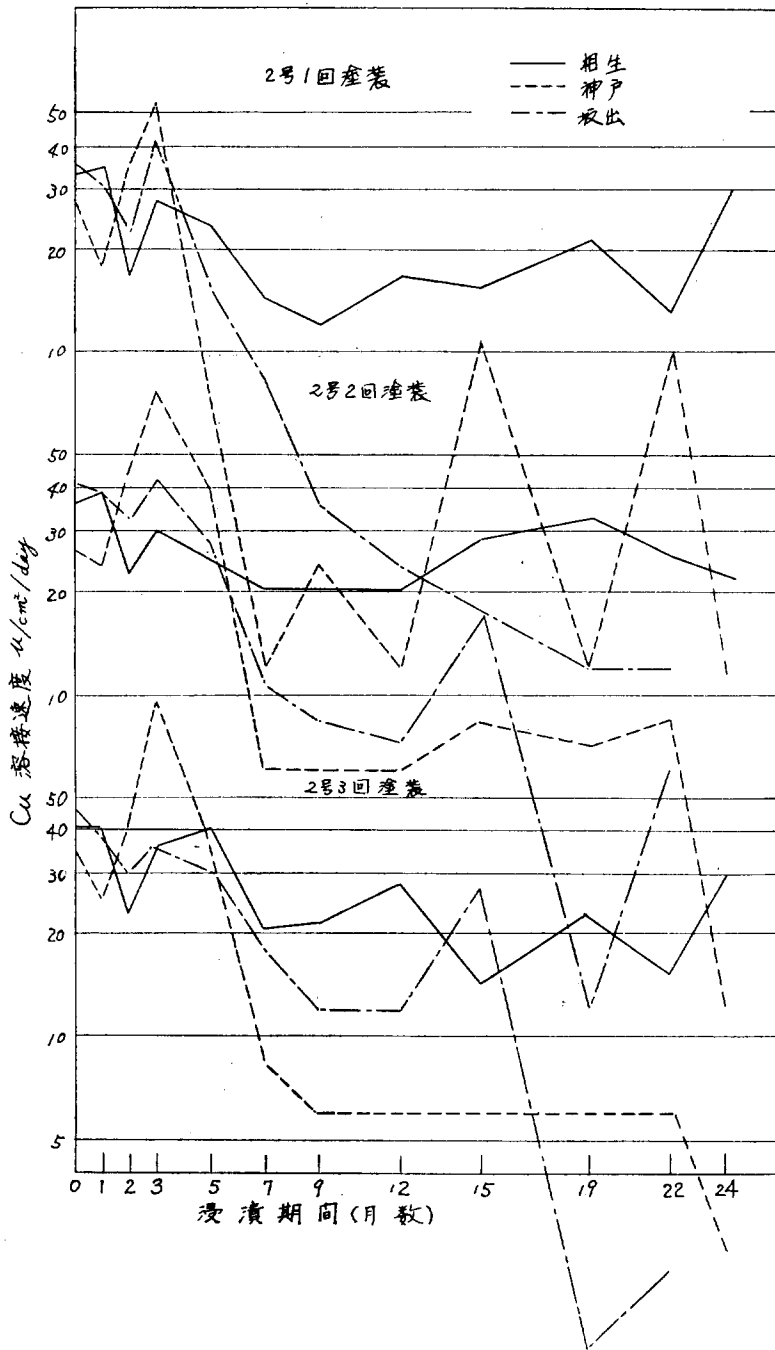


図 1.2.9(c) 特殊れき青 1号, 同 2号船底塗装系 Cu 溶出速度経時変化

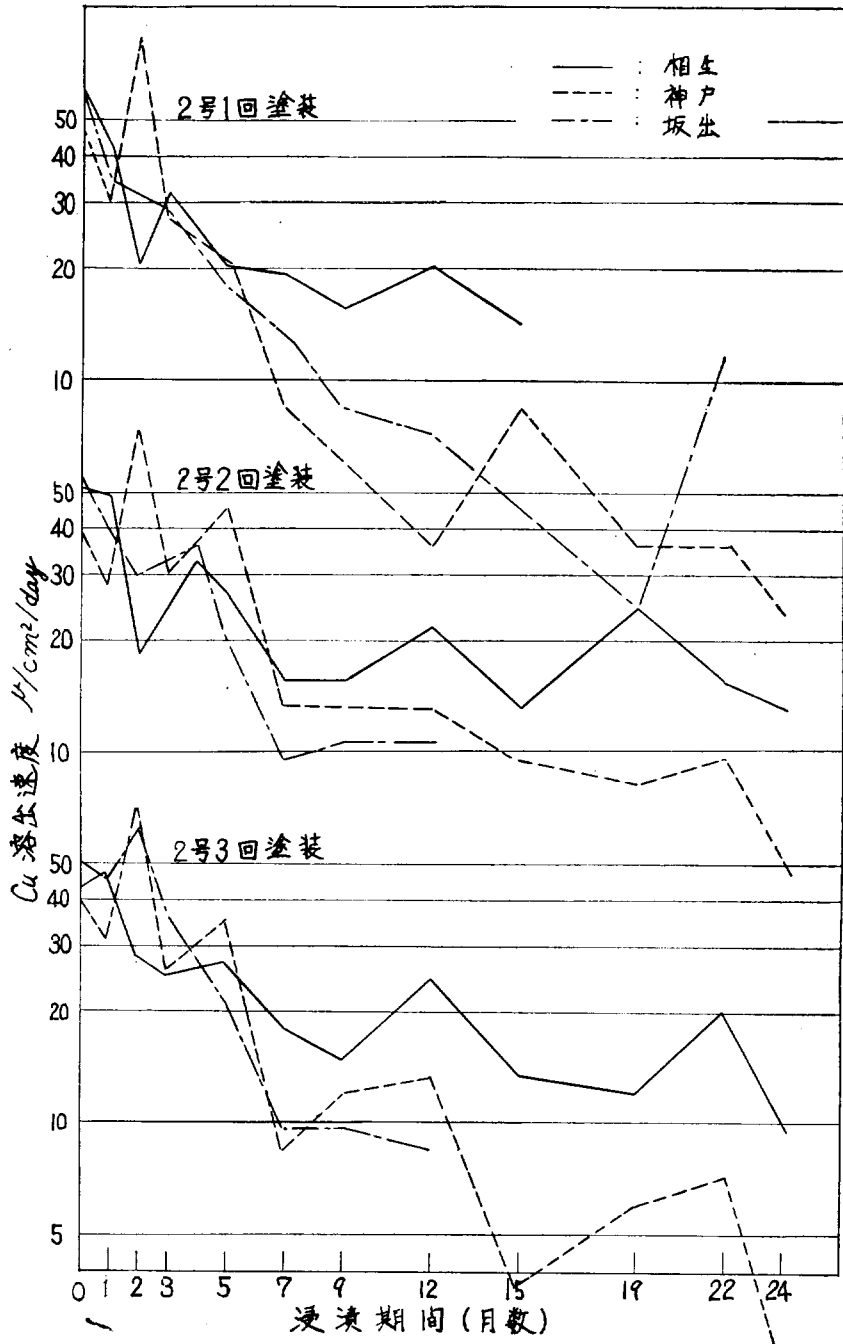


図 1.2.9(d) ビニル 1 号(A), 同 2 号船底塗装系 Cu 溶出速度経時変化

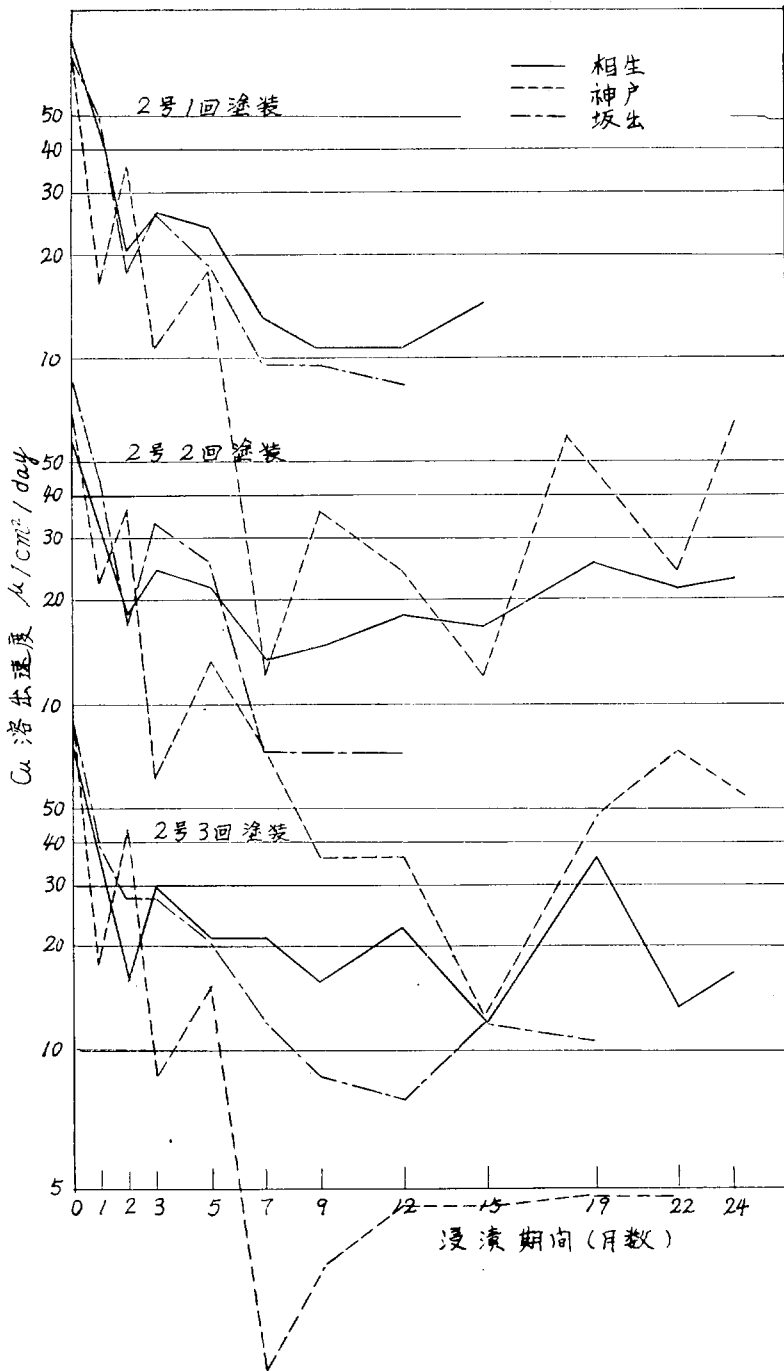


図 1. 2. 9(e) ビニール 1 号(D), 同 2 号船底塗装系 Cu 溶出速度経時変化

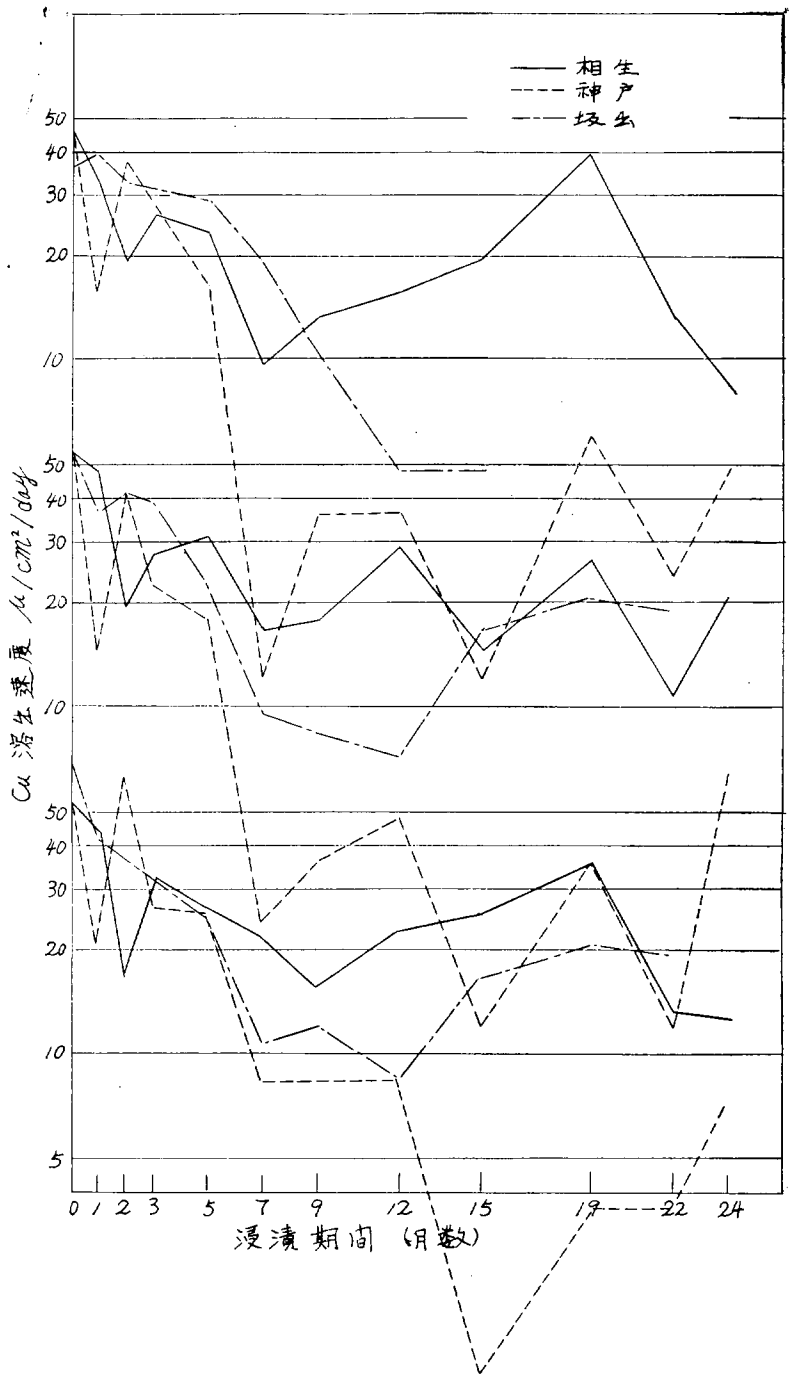


図 1.2.9(f) エポキシ1号, ビニル2号塗装系 Cu 溶出速度経時変化

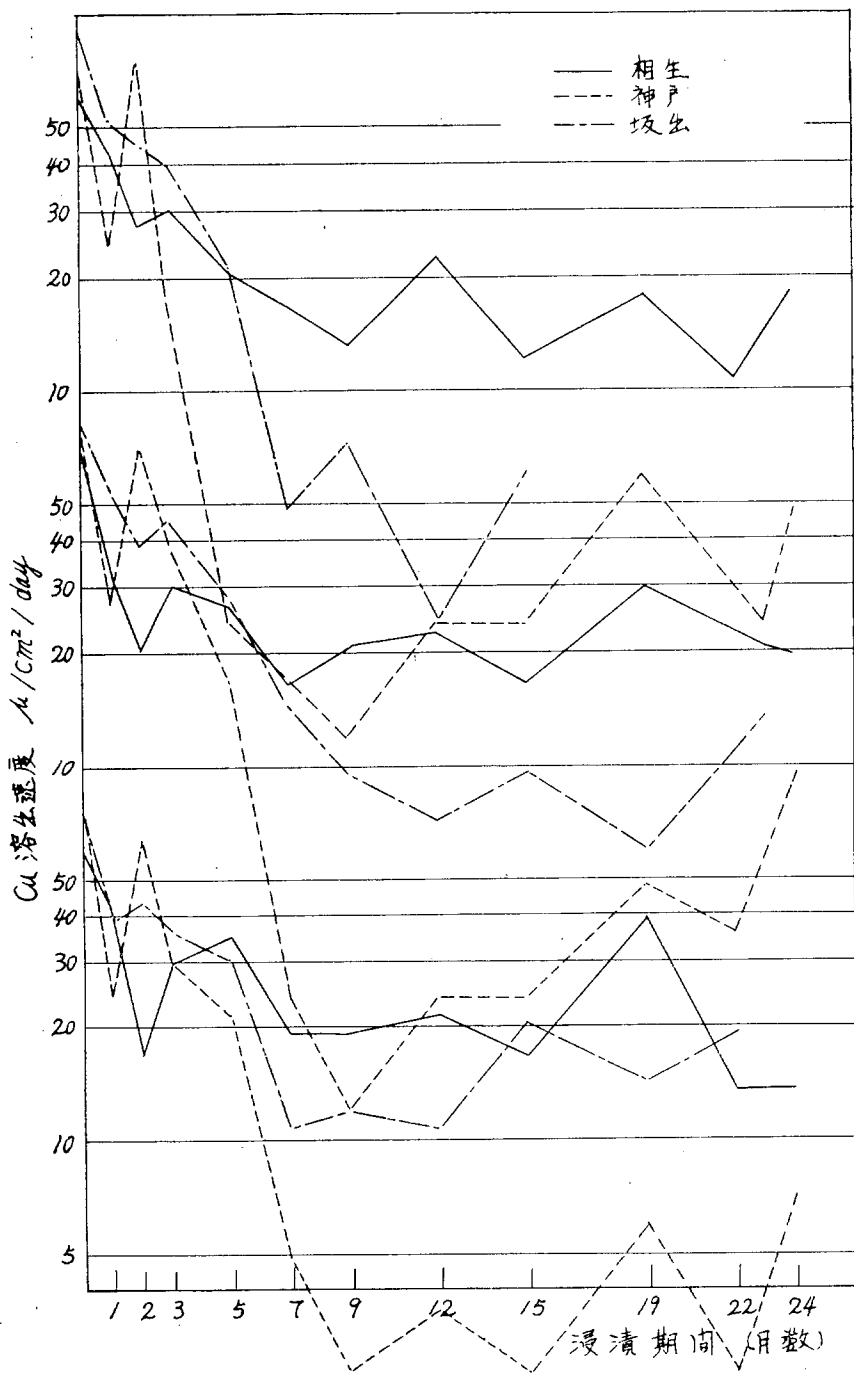


図 1.2.9 (B) エポキシ・タール 1 号(B), ビニル 2 号塗装系 Cu 溶出速度経時変化

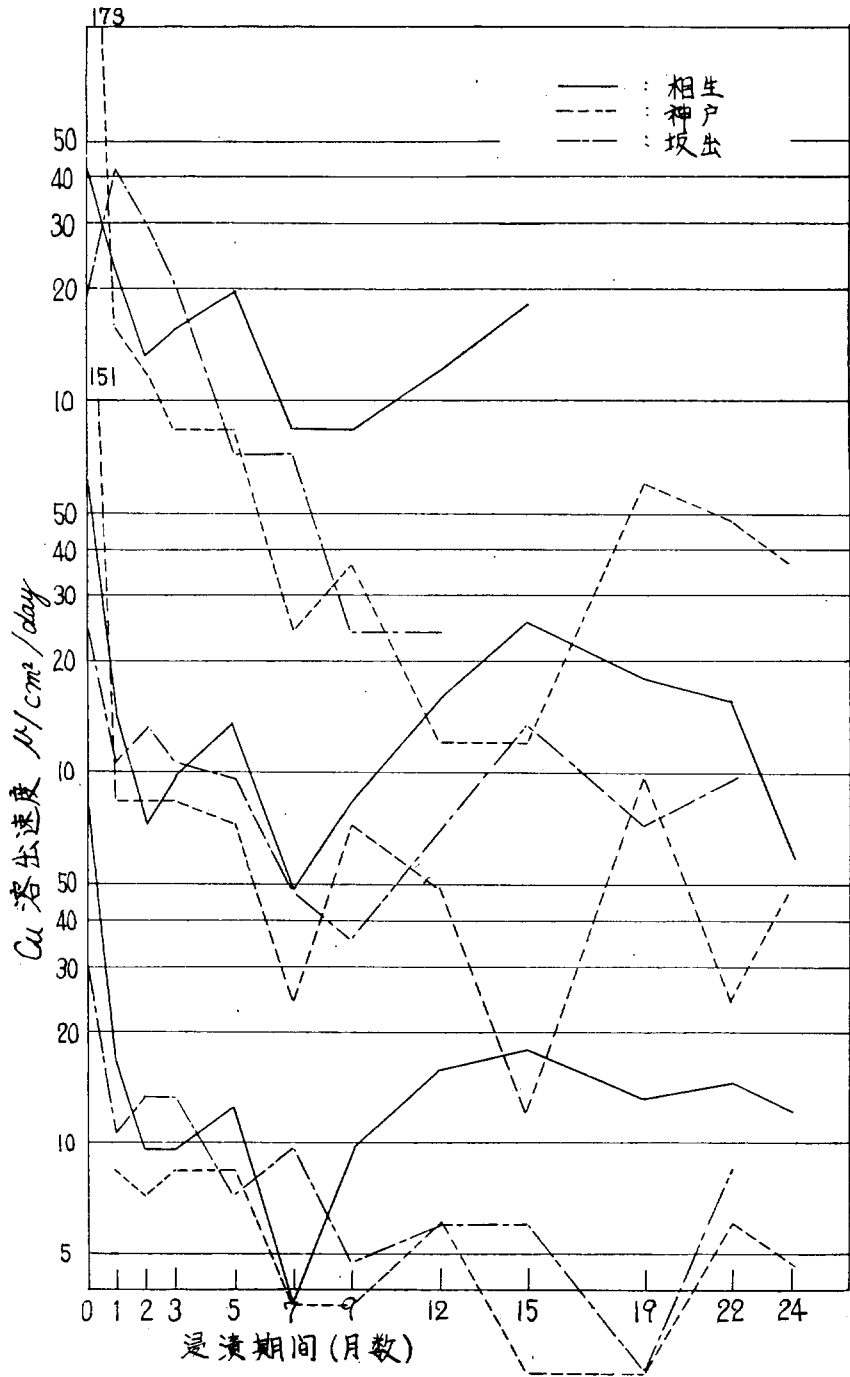


図 1.2.9 (h) エポキシ・タール 1 号, 同 2 号塗装系 Cu 溶出速度経時変化

(6) 考察

(a) Cu 溶出速度の海域差

各海域での供試塗料の平均値と比較すると、図 1.2.10 のようである。Cu の溶出速度が定常状態になるのは、浸漬開始約 6 カ月以後であり、その時期での Cu 溶出速度の順位はつぎのとおりである。

相生 > 坂出 > 神戸

このような海域差を生ずる原因は、おそらく海水の汚損度によるものと推定している。その理由の一つとして、神戸港海域の水質試験で、時期によって S が 10^{-1} ppm 検出されることがあり、特に岸壁においてその傾向がみられる。相生および坂出海域は、一般には汚損海域とは呼ばれていないが、坂出のフロートは岸壁の近くにあり、また埋立て工事中でもあるので確認はしていないが、かなり汚損していたのではないかと推定される。相生のフロートは、岸

壁から数キロ離れた海洋中にあり、したがって、海水の汚損はほとんど考えられない。

相生を正常海域とすると、定常状態での Cu 溶出速度は坂出の岸壁の場合約 1/2、神戸の岸壁の場合約 1/3 と考えられる。

(b) A/F 塗装回数と Cu 溶出速度

各海域での A/F に塗装回数と Cu の溶出速度（平均）の関係を図 1.2.11 (a)~(c) に示す。Cu の溶出速度の順位は、海域とは無関係に、つぎのとおりである。

3回 > 2回 > 1回

(c) Cu 溶出速度と海洋生物の付着の関係

SR-75 の実験データ³⁾ と表 1.2.12 から Cu の溶出速度と海洋生物の付着面積 (%) を求めると、図 1.2.12 に示すような関係が得られた。

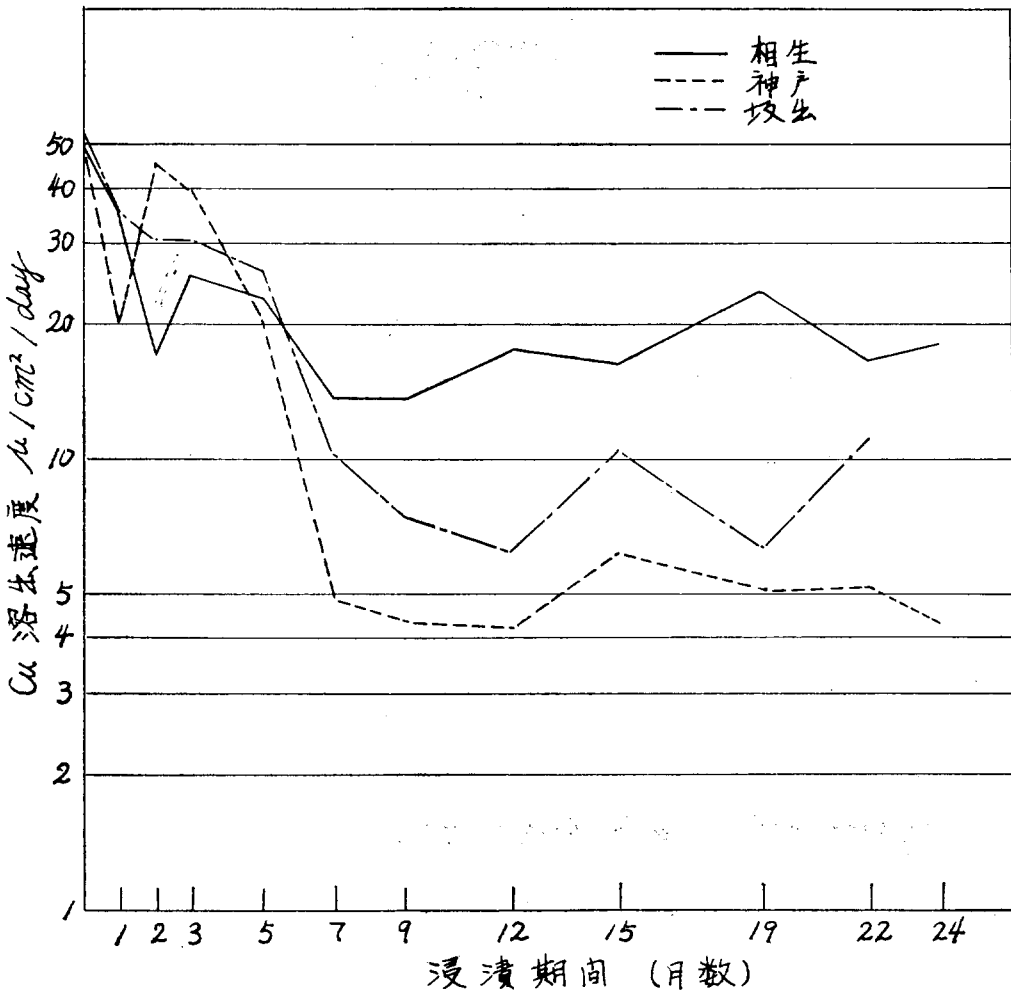


図1.2.10 各海域における Cu 溶出速度（平均）の経時変化

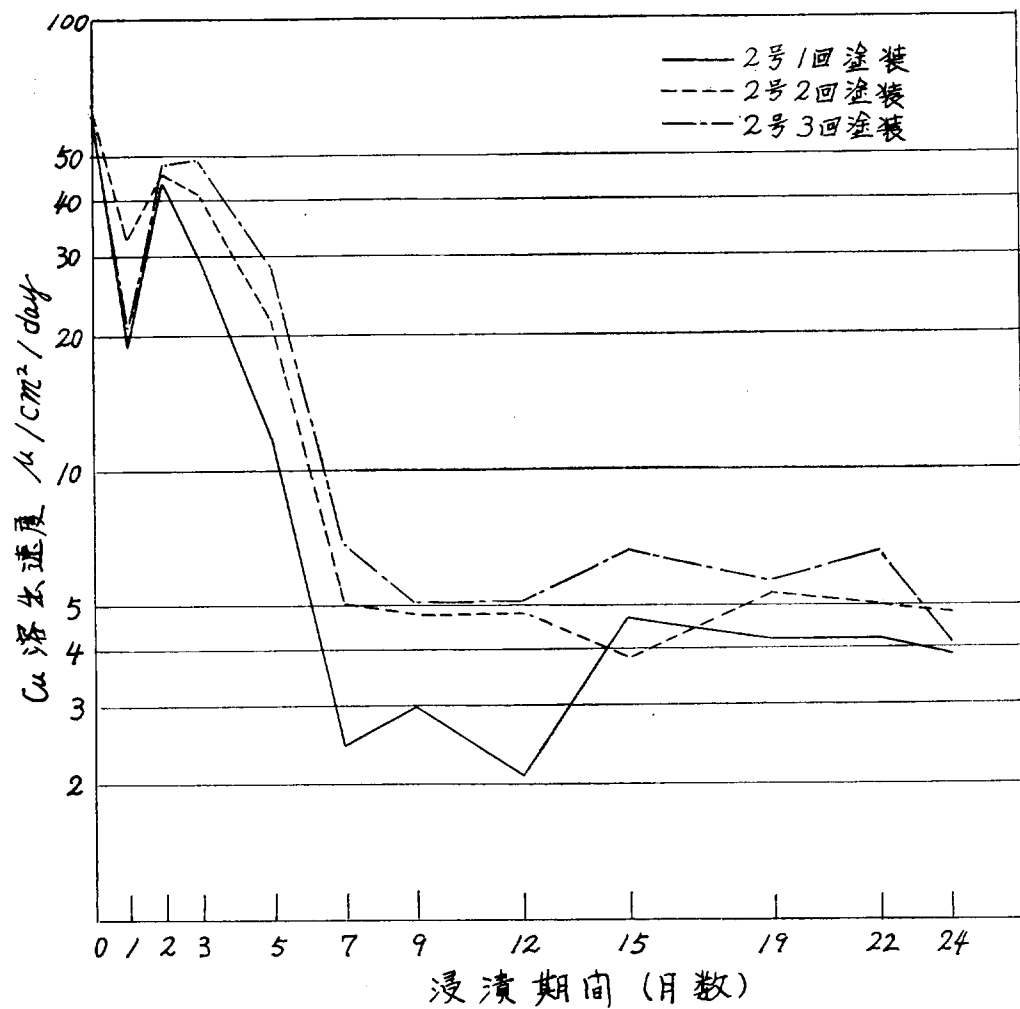


図 1.2.11(a) 神戸海域における Cu 溶出速度と 2号塗料塗装回数

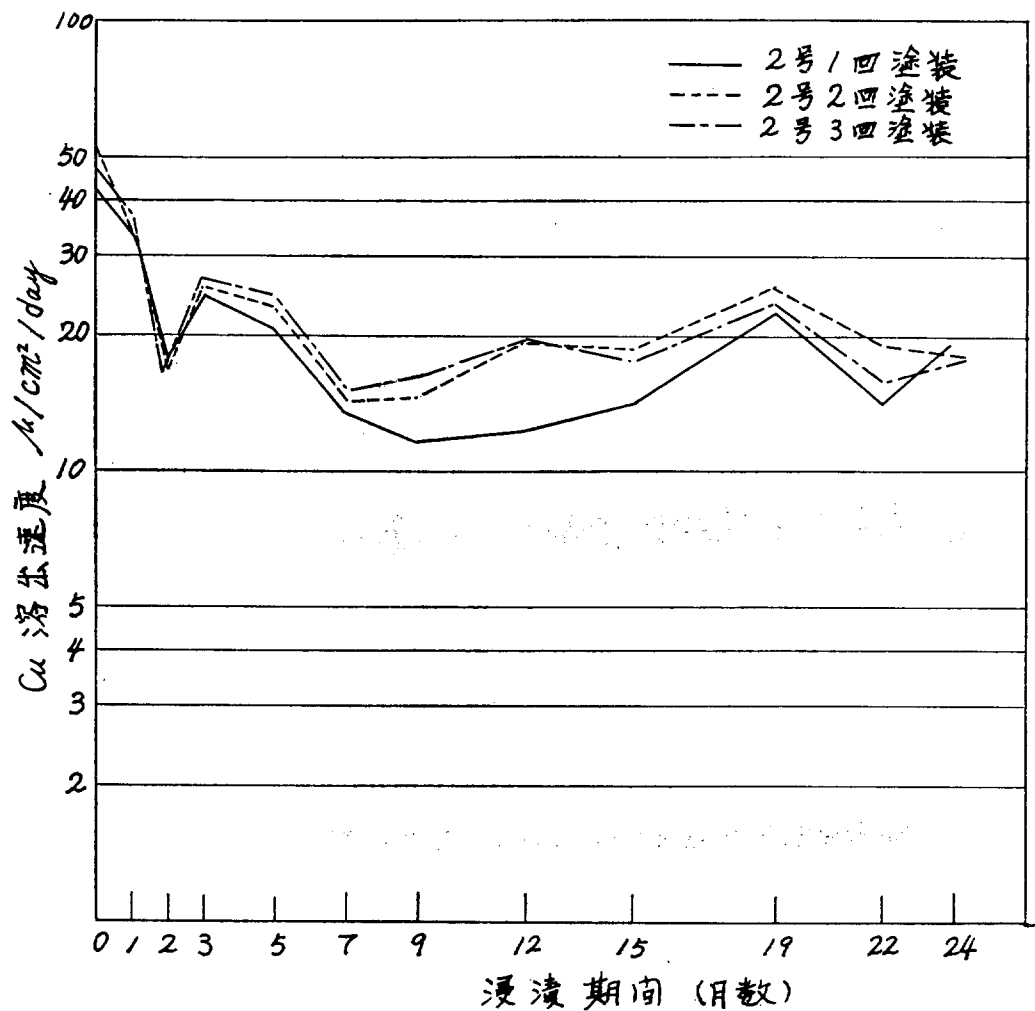


図1.2.11 (b) 相生海域における Cu 溶出速度と2号塗装回数

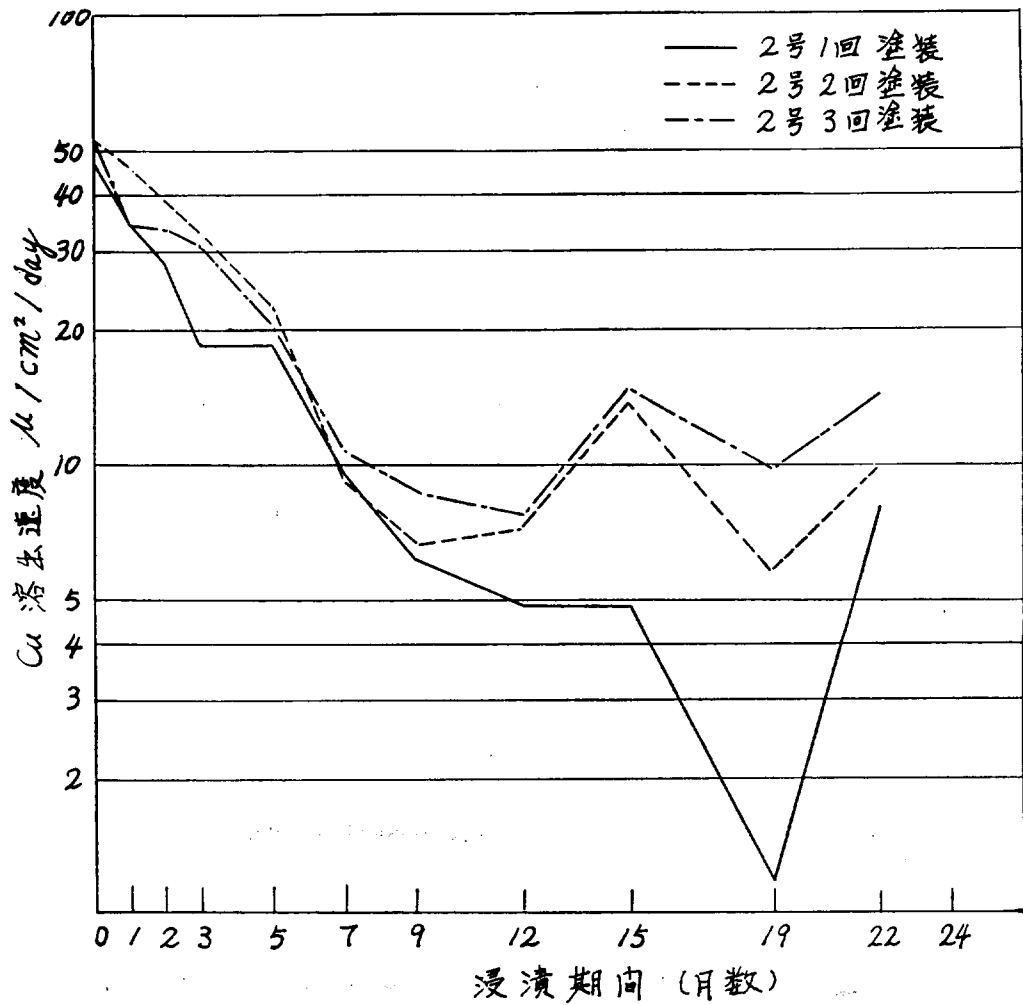


図 1.2.11 (e) 坂出海域における Cu 溶出速度と 2号塗装回数

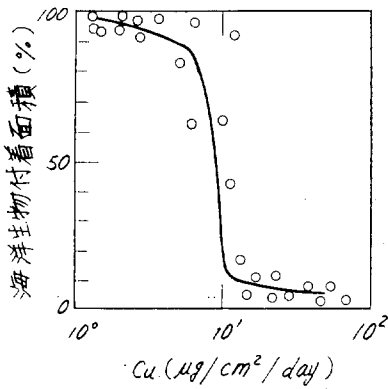


図1.2.12 海洋生物の付着面積[%]とCu溶出速度の関係

(7) むすび

- 1) 2号塗料のCu溶出速度には海域差があり、その原因は海水の汚損度が関係するものと考えられる。
- 2) 一般に防汚限界Cu溶出速度は $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ といわれているが、その関係は神戸港川重西浜岸壁のような汚損度のはげしい海域でも成立する。
- 3) 岸壁と海洋とでは、岸壁の近くに浸漬した場合Cuの溶出速度は小さくなる。
- 4) Cuの溶出速度は、2号塗料の塗装回数(膜厚)にほぼ比例する。

2.3 航走条件下でのCu溶出速度

(1) 回転円筒によるCu溶出の促進法

航走条件下での2号塗膜からのCu溶出状態を推測するために、図1.2.13に示すような回転円筒を利用し

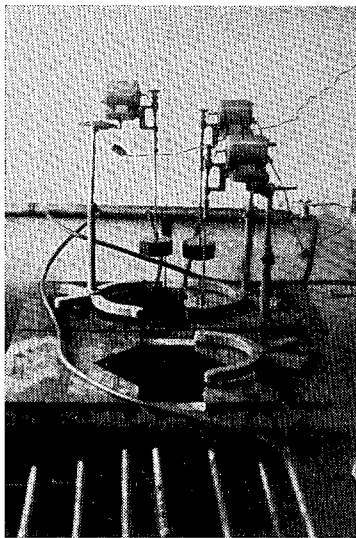


図1.2.13 回転円筒によるCu溶出促進装置

たCu溶出促進装置を用いて実験を試みた。回転円筒の形状は図1.2.14に示すとおりで、その寸法は $h=50 \text{ mm}$, $d=30, 50, 70, 100, 150, 200 \text{ mm}$ 、モータの回転数は $250 \sim 1700 \text{ rpm}$ である。2号塗料は円筒の外側に塗装し、海水中で回転させて各種航走速度に相当する周速を付与した。その範囲は d とモータの回転数から計算すると $2 \sim 20 \text{ ノット}$ である。

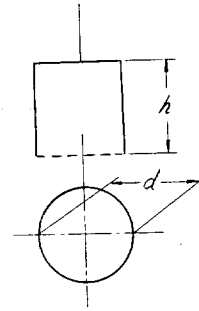


図1.2.14 回転円筒の形状

(2) Cuの溶出速度の測定法

2号塗料を塗装した円筒は、 $60 \text{ l}/\text{min}$ で常にオーバ・フローしている海水水槽(図1.2.2に示す。水槽の寸法は長さ 1.2 m 、幅 0.9 m 、深さ 0.5 m)中で継続して周速を付与し、Cu溶出速度測定の際には高さ 50 cm 直径 30 cm の円筒容器(プラスチック製)中に移し、海水 15 l をいれて、その中で所定の周速を付与し(15~30分)、海水中に溶出したCuの濃度をJIS K-0101にもとずき定量分析した。Cuの溶出速度は2.1項の(2.1)式で計算した。オーバ・フロー海水水槽での継続した周速付与時間は、実験の目的によって多少差があるが、通常1週間とし、次の1週は静止の状態に浸漬し(航走後の停泊を想定)このサイクルを繰返す方法を採用した。なお、周速付与後静止の状態を保持した期間のCu溶出速度の測定は、2.1項の(7)と同じである。

(3) 2号塗膜中に残存する Cu_2O 量の測定

(a) 実船船底塗膜に残存する Cu_2O 量

SR-75研究会で実施したデンマーク丸、昭星丸の実船試験³⁾の継続実験として、就航2年後の2号塗膜 10 cm^2 を船底部からサンプリングして2号塗膜中の残存 Cu_2O 量を化学分析により定量した。その結果を表1.2.13に示す。この表をもとにし、各船が10航海/年とし、1航海の航走期間を30日、停泊期間を7日とし、各船の船底部には2年間の就航期間中に海洋生物が付着しなかったことから、停泊時のCu溶出速度は一律に $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ と仮定し

て、航走および停泊時の2号塗膜中のCu₂O重量減およびCu溶出速度(Leaching Rate)を推定すると表1.2.14のようになる。この表から航走時に溶出

する2号塗膜中のCu₂O量は停泊時の10~20倍、これを溶出速度と比較すると、航走時は停泊時の約3倍になっていると推定される。

表 1.2.13 2号塗膜中のCu₂Oの重量減実船試験結果

塗料名	塗付重量		塗装回数	総塗付量 mg/cm ²	Cu ₂ O重量 mg/cm ²		Cu ₂ O減量 mg/cm ² / 2years
	g/m ²	mg/cm ²			塗装直後	就航2年後	
ビニル (A)	182	18.2	3	54.6	30.0	2.4	27.6
ビニル (B)	172	17.2	3	51.6	26.3	4.6	21.7
ビニル (C)	178	17.8	3	51.9	30.0	2.4	27.6
ビニル (D)	182	18.2	3	54.6	28.9	1.9	27.0
特殊れき青 (B)	174	17.4	3	52.2	24.4	1.1	23.3
特殊油性 (D)	170	17.0	3	51.0	21.4	1.2	20.2
エポキシ・タール (E)	248	24.8	2	49.6	24.8	4.0	20.8
油性標準	180	18.0	2	36.0	9.6	1.7*	7.9*

(* 就航1年後)

表 1.2.14 停泊および航走時のCu₂O重量減, Leachig Rateの推測

塗料名	Cu ₂ O減量 mg/cm ² /2 years		CuのL.R. μg/cm ² /day		備考
	停泊状態	航走状態	停泊状態	航走状態	
ビニル (A)	1.5	26.1	10	38.7	
ビニル (B)	1.5	20.2	10	31.4	
ビニル (C)	1.5	26.1	10	38.7	
ビニル (D)	1.5	25.5	10	37.8	
特殊れき青 (B)	1.5	21.8	10	32.3	
特殊油性 (D)	1.5	18.7	10	27.7	
エポキシ・タール (E)	1.5	19.3	10	28.6	
油性標準	0.8	7.1	10	21.1	

(b) 各種条件での2号塗膜残存Cu₂O量の比較
 実船船底部、回転円筒試験板(周速20ノット)およびフオート(川崎重工・神戸工場東浜)から浸漬した試験板の試験終了後の残存Cu₂O量[mg/cm²]を表1.2.15に示す。これらの実験に使用した船底塗装系は、いずれも同一製品であり、塗装回数・塗付量・塗膜厚も同じにしてある。このなかから、特殊れき青1号、同2号塗装系、ビニル1号、同2号塗装系、油

性標準1号、同2号塗装系について、その経時変化を図1.2.15(a)および(b)に示す。この図から、24カ月後の残存Cu₂O量は実船の場合当初の約1/10、フオートでの浸漬試験では当初の約1/2になり、回転円筒試験24週間後の残存Cu₂O量は、実船試験24カ月後の結果とほぼ一致した。

なお、供試塗料および塗装回数は表1.2.10と同じである。

表 1.2.15 2号塗膜中に残存する Cu₂O 量

船底塗装系	実験期間 (実船およびフロート実験：月数) 回転円筒：週数	2号塗膜中に残存する Cu ₂ O 重量 [mg/cm ²]		
		実船船底部	回転円筒試験板	フロート浸漬試験板
ビニル 1号 ビニル 2号	0	30	30	30
	4	—	22	—
	16	—	10	—
	24	3	2	14
特殊れき青 1号 特殊れき青 2号	0	24	24	24
	4	—	18	—
	16	—	10	—
	24	1	5	12
油性標準 1号 油性標準 2号	0	10	10	—
	8	—	5	—
	12	2	—	—
ビニル 1号 ビニル 2号	0	29	—	29
	24	2	—	13
エポキシ 1号 ビニル 2号	0	30	—	30
	24	2	—	22
エポキシ・タール 1号 ビニル 2号	0	26	26	26
	24	5	2	13
エポキシ・タール 1号 エポキシ・タール 2号	0	25	25	25
	24	4	0	20
特殊油性 1号 特殊油性 2号	0	21	21	21
	24	1	5	11

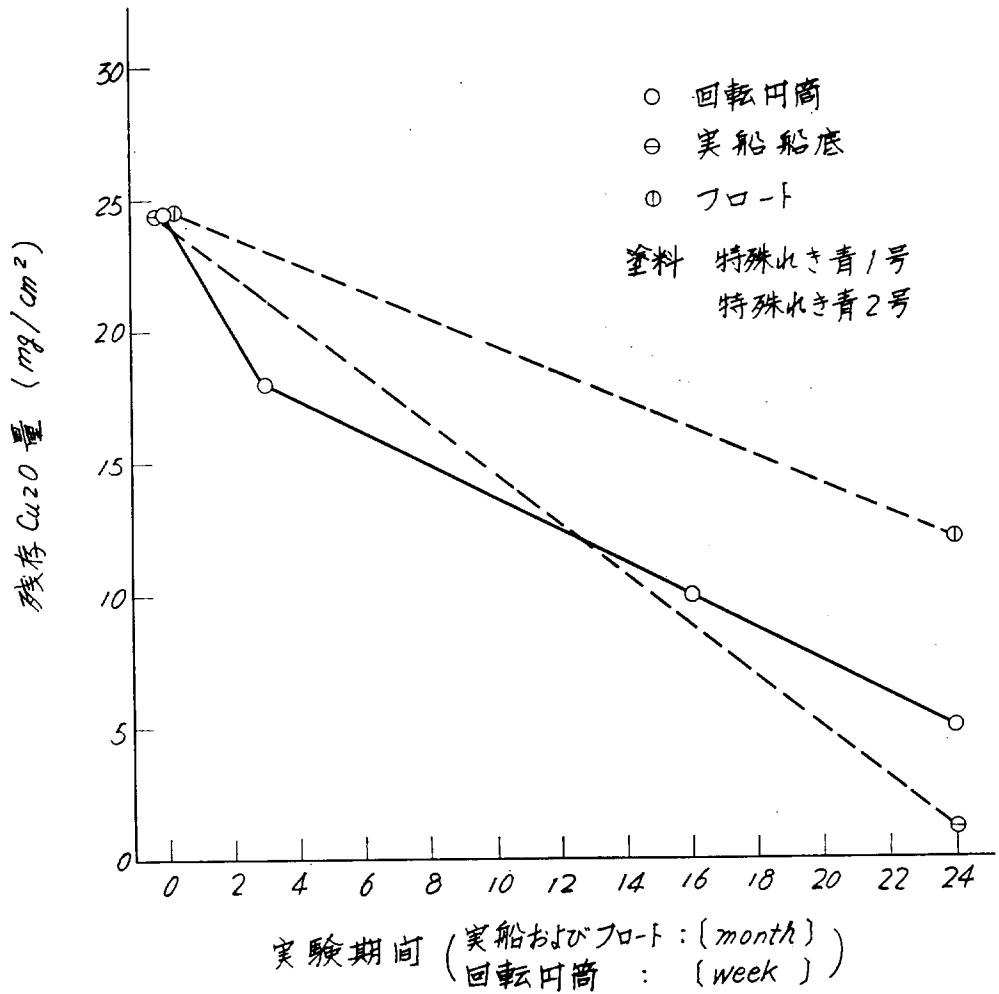


図 1. 2. 15(a) 各種条件での 2 号塗膜中の残存 Cu_2O 量の経時変化

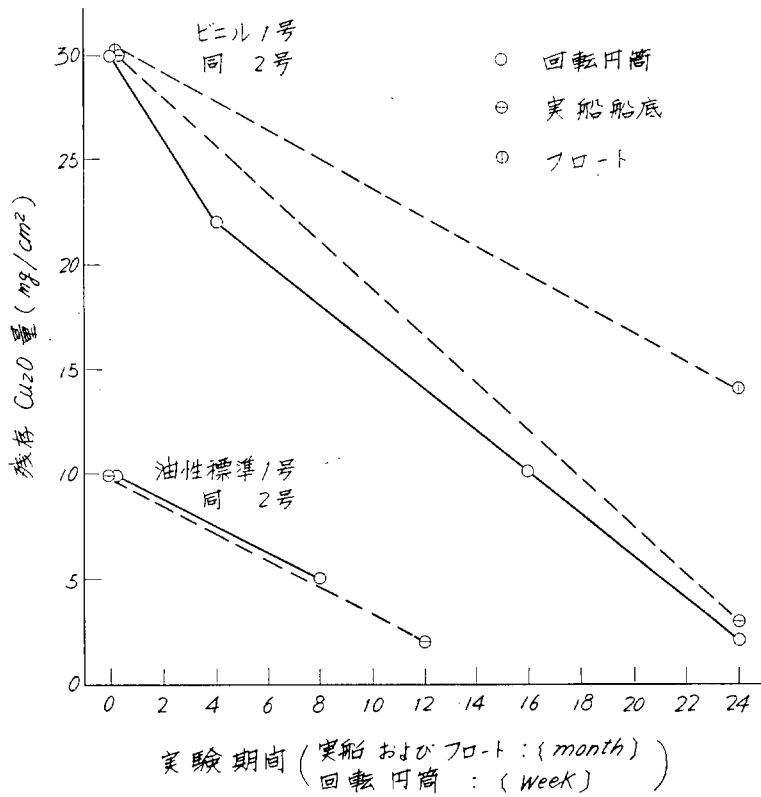


図1. 2. 15(b) 各種条件での2号塗膜中の残存 Cu_2O 量の経時変化

(4) 周速をかえた場合の Cu 溶出速度

Cu 溶出速度と付与した周速の関係を表1. 2. 16 に示す。

表1. 2. 16 付与した周速に対する Cu 溶出速度

付与した周速 (ノット)	$Re\left(\frac{\pi \cdot N \cdot D \cdot C}{2\nu}\right)$	Cu 溶出速度 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]			
		第1週	第2週	第3週	第4週
2	9×10^4	361	109	61	48
5	2×10^5	538	108	64	43
7	3×10^5	401	98	65	45
20	1.2×10^6	381	98	61	43
		428	101	65	45
		452	100	70	46

この関係を図 1. 2. 16 に示す。実験に用いた塗料はビニル2号塗料で、塗装回数 は3回である。この図から、回転円筒方式では付与する周速が2~20ノットの場合、Cuの溶出速度は付与時間が同じであれば周速の影響を受けないことが判明した。Reの計算には表1. 2. 16の式⁴⁾を用いたが、この式でNは回転数 r. p. s., Dは円筒の直径, Cはクリアランス ($\frac{1}{2}C$), ν は動粘性係数である。2号塗膜が海水と接触する界面の流れの状況を, Re数によってのみ比較するならば, 本実験の場合いずれも乱流域であり (実船の場合 $Re \approx 10^9$), その意味では実船の場合も2号塗膜がはがれないかぎり Cu 溶出速度は航行速度の影響を受けないように思われる。

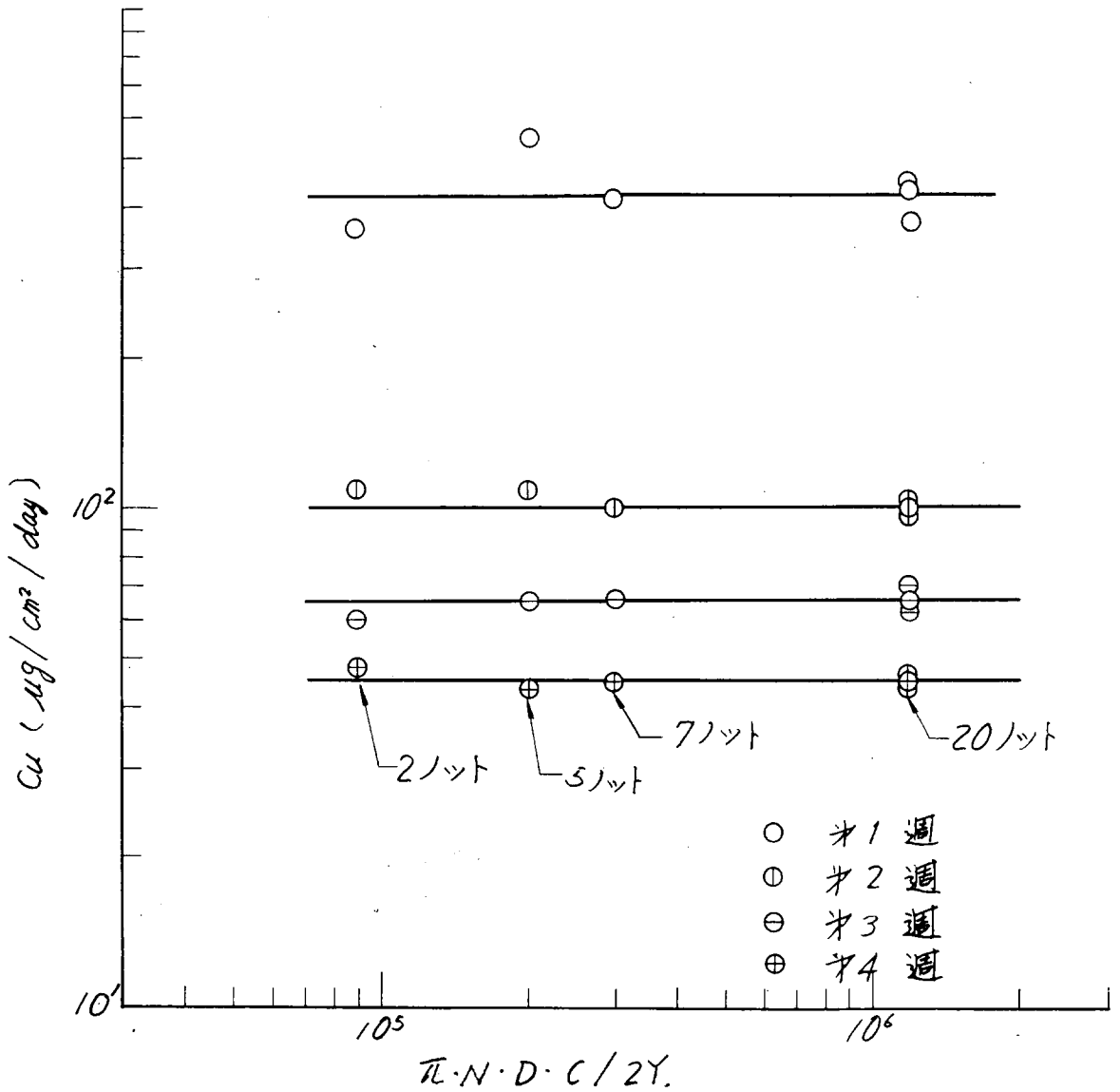


図1.2.16 レイノルズ数とリーチングレートの関係 塗料：ビニル2号

(5) 周速付与中および付与後の Cu 溶出速度

周速付与中および付与後の Cu 溶出速度を表1.2.17 表1.2.18に示す。周速は20ノットであるが、付与方法はビニル2号(A), 特殊れき膏2号の場合、付与期間1週間、休止期間(静止の状態で浸せき)1週間のサイクルであるが、ビニル2号(D), 特殊油性2号, エポキシ・タール2号, 油性標準2号の場合、付与期間16週間、休止期間1週間である。その状態をグラフにしたのが図1.2.17である。この図から、Cuの溶出速度は、周速付与中が多く、付与後は少ないといえる。表1.2.14から実船の場合航走状態では、Cuの溶出速度は停泊時の約3倍強と推定されるが、本実験の結果では、ばらつきが多いので周速付与時/付与後の正確な比率は求めることができない。

連続して周速を付与する場合は、Cu溶出速度は次第に減少する傾向が認められる。

また、休止期間中のCu溶出速度は、付与と休止のサイクルが1週間/1週間の場合、時間の経過とともに減少の傾向が認められるが、16週連続周速付与後の休止期間中は、時間の経過とともに増加の傾向が認められた。

(6) むすび

1) 海水中に溶出する2号塗膜中の Cu_2O 消費量は、試験方法によって差があり、24カ月後の残存 Cu_2O 量は実船の場合当初の約1/10、フロートでの浸漬試験では当初の約1/2である。

2) 回転円筒による周速付与実験では、付与時間が24週間で実船24カ月での残存 Cu_2O 量とはほぼ一致した。したがって、本実験のCu溶出の促進率は実船の約4倍と推定される。

表1.2.17 周速 (20ノット) 付与中の Cu 溶出速度 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

周速の付与を 開始した週 [week]	週速付与 後の時間 [hr]	ビニル 2 号(A)			特殊れき青 2 号			ビニル 2 号 (D)	特殊油 性 2 号	エポキシ タール 2 号	油性標 準 2 号
		1 Coat	2 Coat	3 Coat	1 Coat	2 Coat	3 Coat				
1	1	1229	1530	1224	832	560	764	1195	89	133	486
	24	993	1224	651	624	460	560				
	168	534	306	420	254	357	357				
3	1	204	153	229	102	51	102		133		177
	24	204	153	204	51	51	102	220	133	167	88
	198	127	51	178	51	41	74				
5	1	228	127	204	77	77	90	220	88	114	134
	24	154	157	128	38	38	38				
	168	77	77	154	21	20	30				
9	1							264	220	88	88
12	1							209	167	44	86
14	1							(56)	(49)	(14)	(14)
16	1							136	60	24	83

表1.2.18 周速 (20ノット) 付与後の Cu 溶出速度 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$]

周速の付与を 休止した週 [week]	休止後の 時間 [hr]	ビニル 2 号(A)			特殊れき青 2 号			ビニル 2 号 (D)	特殊油 性 2 号	エポキシ タール 2 号	油性標 準 2 号
		1 Coat	2 Coat	3 Coat	1 Coat	2 Coat	3 Coat				
1	1	127	117	112	31	26	36				
	3	71	71	76	46	31	26				
	8	76	91	51	26	21	31				
	24	87	118	66	26	51	21				
	168	41	41	71	10	10	21				
3	1	36	36	36	5	16	5				
	3	36	36	51	10	16	16				
	8				10	16	16				
	24	36	5	16	5	66	31				
	168	32	25	13	20	20	16				
5	1	31	10	15	12	8	14				
	3	16	10	20							
	8										
	24	13	10	10							
	168	32	25	13	10	18	21				
16	0							19	12	10	11
	24							22	22	11	22
	168							22	22	22	34

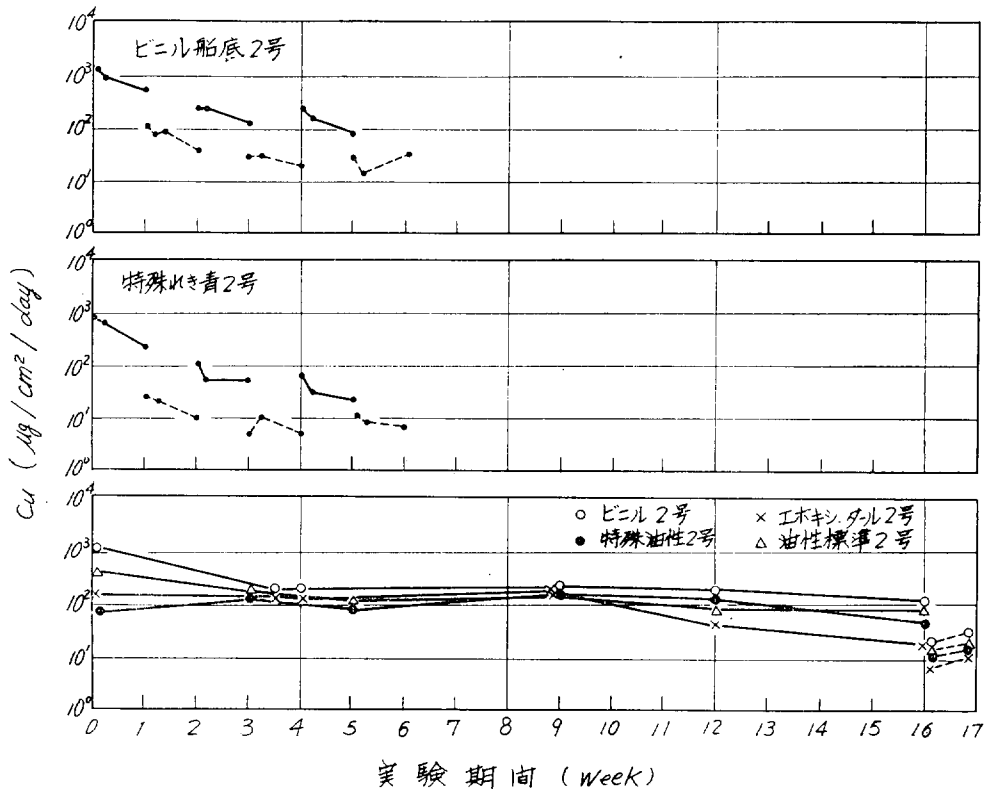


図1.2.17 周速付与中 (—), 付与後 (- - -) のCu 溶出速度

[参 考 文 献]

- 1) B. H. Kelchum, J. D. Ferry, A. C. Redfield, Ind. Eng. Chem. 37, 456 (1945)
- 2) 第96研究部会「防食防汚に関する研究」昭和41年度成果中間報告, 造船研究 Vol. 9 No. 2, 1 (1968)
- 3) 日本造船研究協会報告 No. 66 (1968)
- 4) 渡辺四郎, 赤松宣雄, 横尾幸一, 川上善郎, 関西造船協会, 論文梗概 (昭和43年度秋期講演会), 28 (1968)

第3章 防汚塗料開発の研究

3.1 目的

現在使用されている各種塗料の中で塗料メーカーが推奨する高性能塗料について、また、これと併行して農薬メーカーの協力を得て農薬を主体として新しい毒物による防汚塗料を試作し、浸漬試験を行ない、長期防汚性能の高い塗料の開発を目的として、昭和41、42年度に引続いて試験を実施した。

3.2 高性能塗料の浸漬試験

昭和41年度において浸漬を行なった24種類のうち性能良好なものについて継続観察を実施してきた。試験塗料の種類、仕様等については41年度報告 (造船研究 Vol. 9

No. 2) を行ない、その後15カ月の経過は42年度報告 (第96研究部会防食防汚に関する研究 資料 No.73) を行なっているので、43年度の最終結果を表1.3.1に示す。また、結果の概要は以下に述べる通りである。

28カ月の浸漬試験の結果ほとんど生物の付着もなく良好な防汚効果を保持した試験板は4種類で、さらに比較的良好なもの、すなわち生物付着が10%以下であったものを含めると計12種類となり供試塗料の約半数が長期浸漬試験において良好な結果を示したこととなり、現用塗料中にも防汚性能の高い塗料を認めることができた。しかし、浸漬試験に実船では種々条件の差異もあり今後実船試験によりその性能を確認することが望ましい。なお、42年度の結果良好と思われる塗料5種類については、43年3月より川崎汽船八州川丸に実船塗装し、調査を行なった。

表 1.3.1 高性能塗料試験結果

- 1. 浸漬場所 館山港内
- 1. 浸漬年月日 41年9月18日
- 1. 調査年月日 44年2月7日

No. SR96No.	汚損状況(%)			得点 (50点 万点)	備考
	生物 附着	はが れ、フ クレ	さび		
1	A-1	90		5	フジツボ褐草
2	2	80		10	褐草
3	3	20		40	黒色スライム
4	B-1	0		50	スライムのみ
5	2	0		50	〃
6	3	10		45	黒色スライム
7	C-1	10		45	〃
8	2	10		45	〃
9	3	60		20	セルブラ フサコケ ムシ フジツボ
10	D-1	0		50	スライムのみ
11	2	0		50	〃
12	3	5		47.5	フサコケムシ
13	E-1				
14	2	5		47.5	黒色スライム
15	3				
16	F-1	5		47.5	黒色スライム
17	2				
18	3				
19	G-1	50		25	セルブラ
20	2	5		47.5	黒色スライム
21	3				
22	H-1				
23	2				
24	3				
25	その他				
26	blank				

3.3 試作塗料浸漬試験

長期防汚性能の高い塗料の開発を目的として、農薬(殺虫剤、除草剤等)を主体とした毒物を使用した試作塗

料の浸漬試験を昭和41年~43年の3カ年にわたり実施した。

(1) 試験要領

供試毒物の種類および記号等は一覧表として表1.3.2に示す。また、塗装仕様、浸漬場所等は下記に示す通りである。

(a) 塗装仕様

- 1. ビヒクル ビニル
- 1. 毒物濃度 20%
- 1. 仕様 w/p 1回, A/C 4回, A/F 2回
- 1. 膜厚 120~130 μ (4次), 170~210 μ (5次)
- 1. 試験板 100×300×1mm 軟鋼板

(b) 浸漬場所

- 1. 館山港内 SR 筏 船研担当
- 1. 宇野港内 SR 筏 三井造船担当

(注)、宇野港は第2次より浸漬

(c) 塗料メーカー

試作毒物の塗料化については各塗料メーカーの協力を得て試験回数ごとに2社にお願いした。なお、第2次のみ3社で行なった。

(2) 試験経過

試験は第1次から第5次に分け、供試毒物の種類は合計141種類に達し、その間性能の低下した試験板は順次引上げ良好なものについて引続き浸漬、観察を行なってきた。各試験回次の概要ならびに経過を下表に示す。

試験回数	種類	試験期間		備考
第1次	26	S 41.8 ~ 42.10	14カ月	終了
〃 2 〃	21	42.3 ~	23	館山43.11終了
〃 3 〃	34	42.8 ~	18	
〃 4 〃	33	42.12 ~	13	
〃 5 〃	27	43.7 ~	7	

(3) 試験結果

各試験回次の途中観察結果ならびに最終観察結果は次の通りである。

(a) 第1次試験

浸漬7カ月で約半数の14種類は防汚効果が低下した。残る12種類について引続き浸漬、約14カ月で全種類とも全面に生物の附着が見られるに至り試験を終了した。その結果約1年間の浸漬で良好と思われるものはNo. 21, 22の2種類であった。

(b) 第2次試験

本試験より浸漬場所を宇野港に増設し同じ試料について浸漬を行ない、海域の相異による比較も併せて行なうこととした。浸漬後9カ月で防汚効果が認められるものは館山で5種類、宇野で14種類となった。その後引き続き浸漬を行なった結果、館山では20カ月に至り、全種類とも全面に生物が付着したので試験を終了した。宇野においては15カ月で防汚効果が認められるものが5種類となり、その後21カ月でほとんどの試験板に生物の付着が見られるようになった。以上20カ月の浸漬試験の結果、館山ではT-19, 20, 宇野ではT-20, 21で両者を通じ3種類の試験板が良好であった。なお、第2次試験においては塗料メーカー、また、海域による差は少なかった。

(c) 第3次試験

浸漬後約10カ月で防汚効果が認められるものは館山で5種類、宇野で8種類となり、一般的に成績が不良であった。その後18カ月の結果が館山ではほとんどの試験板に生物が付着し、防汚効果がなくなってきた。その中でやや良好と思われるものがC-1, 6, T-10, 12, 16の5種類であった。宇野においては17カ月の結果ほとんど生物の付着はなく良好と思われるものがT-18, 21, 30, 33の4種類と、やや良好なものがT-16, 32の2種類となり館山に比較してかなり良い成績を示した。なお、第3次試験においては塗料メーカー、また、海域による差が大きかった。

(d) 第4次試験

浸漬後6カ月で防汚効果が認められるものは館山で14種類、宇野で21種類となった。また、本試験においては塗料メーカーにより防汚効果に大きな差が認められた。その後13カ月の結果、館山では生物の付着もほとんどなく良好と思われるものはT-26の1種類となり、わずかに良好と思われるものはT-8, 9, 25, 29, 32, D-10, 22, 33の8種類となった。宇野においては良好と思われるものはT-25, 26, 32, D-10の4種類となり、やや良好と思われるものはT-8, 9, 16, 23, D-11, 33の6種類となった。なお、第4次試験においては、塗料メーカーによる差は大きかったが、浸漬海域による差は少なかった。

(e) 第5次試験

浸漬後7カ月で期間は短い館山において良好と思われるものはT-19, 21, 26, 27, S-1, 2, 3, 4, 12, 19の10種類、やや良好と思われるものはT-1, 2, 3, 4, 10, 11, 12, S-26の8種類であった。宇野においては良好と思われるものはT-10, 11, 12, 18, 21, 26, 27, S-12, 19, 21, 27の11種類、やや良好と思われるものはT-13, 19, S-10, 11, 26の5種類であった。

(4) 結果の検討

防汚塗料の開発ならびに性能の改善を目的とした各種毒物による防汚塗料の浸漬試験は塗料メーカーをはじめ造船所とメーカーの共同で、また、軽金属委員会では軽金属用防汚塗料の開発という形でそれぞれ研究が行なわれ、種々の報告がなされている。

本研究もこれら一連のものであるが以下のような特徴をもつものである。

すなわち、供試毒物の選定についてはすでに陸上生物除虫、除草等に対する豊富な経験と実績を持つ農薬メーカーの積極的な協力を得ることができたことである。

以下本試験の結果ならびに今後の問題についてのべる。試験の結果は現用の最高性能塗料(前項)に比べて特に成績の良かったものは見出せなかった。しかし、一年経過後もかなり防汚効果を保持したものもあり次のような点を考慮することによりさらに性能の高い塗料を作ることも期待できるものと思われる。

- 1) 本試験の供試毒物は単独のものが多く、良好なものでも付着生物に対する選択性がある。この点を考慮し、良好な毒物の種々な組合せにより性能を高める。
- 2) 試験に用いたビヒクルはビニルに限定されたが、溶出量との関連においてさらに他のビヒクルとの適合性について考慮する。
- 3) 塗膜性能を低下させない範囲において長期効果のための毒物量(試験は20%)の増加

なお、本試験を通じてこの種浸漬試験に関して感じたことは浸漬海域(館山、宇野)により付着生物の分布は多少相異していたが、防汚性能判定におよぼす影響はあまり認められなかった。塗料化した場合のメーカーによる差が多少認められた。

最後に本試験にご協力いただいた塗料メーカー、農薬メーカーの方々に厚く謝意を表します。

表 1.3.2 SR 96 農薬を主成毒物とした塗料の一覧表

記号 メーカー	第1次浸漬試験		第2次浸漬試験		第3次浸漬試験		第4次浸漬試験		第5次浸漬試験	
	SR記号	メーカー記号	SR記号	メーカー記号	SR記号	メーカー記号	SR記号	メーカー記号	SR記号	メーカー記号
Y					SR96-S-1(1) 2(2) 3(3) 4(4) 5(5)	AFY-1 2 3 4 5	SR96-S-6(3) 7(3)	AFY-6 7	SR96-S-8(1) 9(2) 10(3) 11(4)	AFY-8 9 10 11
N	SR96-T-1(1)	F-500	SR96-T-2(1)	F-500						
S	SR96-U-1(2) 2(3) 3(4) 4(5) 5(6)	SF-6610 6620 6630 6640 6650			SR96-U-6(6) 7(7) 8(8) 9(9) 10(10)	SF-6751 6752 6753 6754 6755	SR96-U-11(7) 12(8) 13(9) 14(10) 15(11)	SF-6756 6757 6758 6759 6760		
F	SR96-V-1(7) 2(8) 3(9) 4(10) 5(11)	HAF-101 102 103 104 105	SR96-V-6(2) 7(3) 8(4) 9(5) 10(6)	HAF-201 202 203 204 205	SR96-V-11(1) 12(2) 13(3) 14(4) 15(5)	HAF-301 302 303 304 305	SR96-V-16(1) 17(2) 18(3) 19(4) 20(5)	HAF-321 322 323 324 325	SR96-V-21(5) 22(6) 23(7) 24(8) 25(9)	HAF-341 342 343 344 345
FK	SR96-W-1(1) 2(2) 3(3) 4(4) 5(5)	H-8171 8172 8173 8174 8175	SR96-W-6(7) 7(8) 8(9) 9(10) 10(11)	H-8175 8176 8177 8178 8179	SR96-W-11(1) 12(2) 13(3) 14(4) 15(5) 16(6) 17(7) 18(8) 19(9)	H-83171 83172 83173 83174 83175 83176 83177 83178 83179	SR96-W-20(6) 21(7) 22(8) 23(9) 24(10) 25(11)	H-5171 5172 5173 5174 5175 5176	SR96-W-26(10) 27(11) 28(12) 29(13)	H-8251 8252 8351 8352
T	SR96-X-1(1) 2(2) 3(3) 4(4) 5(5)	TBP-1 2 3 4 5	SR96-X-6(2) 7(3) 8(4) 9(5) 10(6)	TBP-26 27 28 29 30	SR96-X-11(5) 12(6) 13(7) 14(8) 15(9)	TBP-33 34 35 36 37	SR96-X-16(12) 17(13) 18(14) 19(15)	TBP-38 39 40 41	SF96-X-20(14) 21(15) 22(16) 23(17)	TBP-42 43 44 45
I	SR96-Y-1(2) 2(3) 3(4) 4(5) 5(6)	IST-1 2 3 4 5	SR96-Y-6(7) 7(8) 8(9) 9(10) 10(11)	IST-6 7 8 9 10	SP96-Y-11(10) 12(11) 13(12) 14(13) 15(14)	IST-11 12 13 14 15	SR96-Y-16(13) 17(14) 18(15) 19(16)	IST-16 17 18 19	SR96-Y-20(18) 21(19) 22(20) 23(21)	IST-20 21 22 23
NS							SR96-R-1(1) 2(2) 3(3) 4(4) 5(5) 6(6) 7(7)	.NZ-1 2 3 4 5 6 7	SR96-R-8(2) 9(3) 10(4) 11(5) 12(6)	NZ-8 9 10 11 12
TF									SR96-Q-1(7)	TFC-1

註 1) ()内数字は試験板番号を示す。

2) 各試験回次の塗料メーカーは、1. F, B社. 2. F, A, D社. 3. F, C社. 4. F, E社. 5. F, G社。

3) 第4次試験において・印はE社では行っていない。

3.4 実船適用試験

昭和41, 42年度において浸漬試験を行なってきた高性能塗料および農薬を主体とした試作 A/F 塗料の中から性能の良好なものを選び実船試験を実施した。実施要領および試験結果について述べると以下の通りである。

(1) 供試船

八州川丸 (川崎汽船) 52,000 D. W. T 鉱石船
日本←→チリ航路
1964年完工

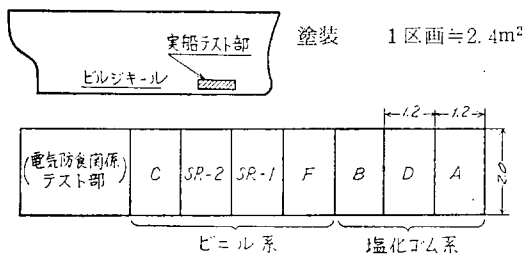
(2) 実施場所および年月日

場所 日本鋼管(株) 浅野ドック
年月日 昭和43年3月13日～昭和43年3月16日

(3) 塗装仕様

表 1.3.3 に示す通りである。

(4) 試験箇所



(5) 塗装工程 表 1.3.4 に示す通りである。

(6) 塗装記録 表 1.3.5 に示す通りである。

表 1.3.3 塗 装 仕 様

仕様 メーカー	下地 処理	プ ラ イ マ		A/C		A/F	
		品 名	回数	品 名	回数	品 名	回数
A	サン ド ブ ラ ス ト	ビニレックス #110 アクチブプライマ	1	ハイビルト R シーラー プライマ	1 2	SR-96 A/F A-2	3
D		メタラクト H-15	1	ラバマリンシルバートン D L D	1 1 1	〃 D-2	2
B		W/P 2液型	1	高田シーラパン 1号	3	〃 B-2	2
F		〃	1	船底用ビナル 1号	5	〃 F-1	4
SR-1		〃	1	〃	5	〃 Y-1	3
SR-2		〃	1	〃	5	〃 Y-9	3
C		W/P	1	ビニル A/C	5	〃 C-1	2

表 1.3.4 塗 装 工 程

メーカー	日程	3/14	3/15	3/16
A	(早朝 サンド ブラス ト)	(1)	(2) (3) (1)	(2) (3)
D		(1)	(2) (3)	(1) (2)
B		(1)	(2) (3) (1)	(2)
F		(1) (2) (3)	(4) (5) (1)	(2) (3) (4)
SR-1		(1) (2) (3)	(4) (5) (1)	(2) (3)
SR-2		(1) (2) (3)	(4) (5) (1)	(2) (3)
C		(1) (2)	(3) (4) (5)	(1) (2)

— プライマー = A/C A/F

表 1.3.5 塗 装 記 録

記録 メーカー	プライマ		A/C		A/F		天気・温度	備 考
	塗付量 (g/m ²)	膜厚 (μ)	塗付量 (g/m ²)	膜厚 (μ)	塗付量 (g/m ²)	膜厚 (μ)		
A	108		252	140 W/P を含 めた値	150	200~250	3/14 晴	A/C A/F とも塗 付量は平均値
D	121		340		366	A/F 1回 目まで	11~12°C	
B					280		3/15 晴	
F			167		207		9~12°C	
SR-1			167		180		3/16曇小雨	
SR-2			167		195		11~12°C	
C	120		180		240			

(7) 試験結果

試験塗装後1年を経過した昭和44年3月20日川崎重工神戸造船所に入渠したので、その状況を調査したところ次の通りであった。

- (a) 防食性については全区画とも良好で、フクレ、剝離、発錆等は認められず、塗膜性能は十分と思われた。
- (b) 試験塗装部は一般塗装部に比べはるかに良好で、生物等の付着は少なかった。付着生物にはフジツボ、セルプラ等は認められず緑草、褐草の類であった。
- (c) 特に C, SR-2 の両区画はスライムが薄く付着している程度で、非常に良好な防汚性能を示していた。
- (d) 以上の結果から防食性、防汚性(草類の付着程度)についての評価を行なうと下表の通りである。

第 4 章 塗膜性能に及ぼす電気防食の影響調査 (その 1)

4.1 目的

電気防食を併用した場合の塗膜の劣化および塗料の性能におよぼす影響について調査するため、ビニル・タールエポキシ、特殊油性、塩化ゴムの4種類の塗装系(A/C)について、それぞれ電気防食を併用した浸漬試験を実施した。

4.2 試験要領

試験板は同一塗装系について3枚作り、1組を Al 陽極に、他の1組を Zn 陽極にそれぞれ接続し、残りの1組は電気防食を併用しないものとした。なお、電気防食を併用した試験板の裏面にはスクラッチを入れた。各塗装系の塗付量および塗回数を次表に、その他仕様等は下記の通りである。

試験区画	防食性	防汚性
A	◎	×
D	◎	×
B	◎	××
F	◎	△
SR-1	◎	○
SR-2	◎	◎
C	◎	◎

No.	塗装系 (A/C)	SR記号	S/P	A/C	A/F
1	ビニル	SR 96-F-1	16g×1	17g×5	25g×4
2	タール エポキシ	◇ D-3	23×1	36×3	37×3
3	特殊油性	◇ D-1	23×1	17×4	26×3
4	塩化ゴム	◇ G-1	51×1	19×3	22×3

試験板 300×300×3 mm 軟鋼板
 処理 サンドペーパー 脱脂
 浸漬場所 館山港内 SR 筏
 浸漬月日 昭和41年10月17日

4.3 試験結果

試験開始後3~4カ月ごとに約20カ月間観察を行なった。試験結果は次の通りである。

(1) 生物付着状況

防汚性については各塗装系ともほとんど電気防食による差異は認められなかった。塩化ゴム系は20カ月近くにはセルブラ、ふさこけ虫等の付着が他に比べやや多かった。

(2) 塗膜状況

フクレの発生等については電気防食の有無にかかわらず表面はいずれの塗装系もほとんど変化はなかったが裏面のスクラッチ部(電気防食併用試験板のみ)は塗装系により次のような相異が認められた。

(a) ビニル系

浸漬後約7カ月でスクラッチの両側に2~3mmφのフクレを生じ、10カ月で5~6mmφ、14カ月で10~20mmφ、20カ月終了時にはスクラッチを中心に約50mm幅にフクレが進行していた。また、その他の部分にも30mmφ位のフクレが数箇所が発生していた。

(d) 特殊油性系

浸漬後10カ月で1mmφ以下のフクレがスクラッチにそって発生し、14カ月で、5mmφ、20カ月では10mm幅に進行していた。

(c) 塩化ゴム系

浸漬後7カ月でわずかにフクレが見られたが、その後10カ月で2~3mmφ、14カ月で5mmφ、20カ月でも5mmφ程度でフクレの進行は前2者に比べおそかった。

(b) タールエポキシ系

浸漬後20カ月経過後もほとんどフクレの発生は見られず良好な塗膜を保持していた。

(3) 試験板の電位

途中断線等で短時間電気防食が中断されたこともあったが試験板の電位はAlの場合1,020~1,060, Znの場合980~1,020(-mV, SCE)に保持された。

(4) 陽極の種類

Al, Znの差は少なかったがAlの場合ややフクレが多かった。

以上のようにスクラッチ部には塗装系により、それぞれ相違があった。なお、本試験における塗装系の良否を比較評価すれば

タールエポキシ>塩化ゴム>特殊油性>ビニルの順となった。防汚効果についてはほとんど差が認められなかった。

4.4 結果の検討

電気防食と塗料の関係についてはいままでも2, 3の

報告がある。しかし、SR27研究会および三菱重工の栄氏の研究は主として油性系塗料とビニル系塗料の性能を比較したものであって油性系塗料では塗膜の許容電位は-900mV程度でこれ以下では電気防食によって発生するアルカリ性により漸次劣化の傾向がある。また、ビニル系でも-1100mV以下では少量のフクレを生じているから、ビニル系の使用は-1100mVまでがよいとしている。

商船大学の賀田氏らも鋼板およびアルミ合金板に油性、ビニル、およびエポキシ系塗料を使用し、塗膜欠陥部の影響を含め、-1400mV付近までの試験を行なっている。電位が低いと各塗料とも欠陥部の剝離は甚だしい。また、引張試験も行なっており油性系は-900mV、ビニル系では-1000mVまでは電気防食の影響は少ないと報告している。また、同氏は長期間の実船実験を行ない、電位、電流をさらにきびしく制限するとともに初期電流密度、A/Fの種類等にもふれている。

これらの試験に対し、今回の試験では

- 1) 現在主として使用または使用されつつある現用の最良塗料を使用したこと、
- 2) 流電陽極を使用した場合に下がる可能性のある最低電位において試験したこと、
- 3) 2カ年間の長期間(都合20カ月までにした)の試験をしたこと、
- 4) 現用塗料での欠陥部におよぼす電気防食の影響を調査したこと、
- 5) 電気防食が防汚性能に及ぼす影響を調査したこと等を特徴とするものであって、その結果は前記諸試験の結果を確認した他次の通りと結論された。
 - 1) 欠陥部のない場合は長時間の亜鉛またはアルミによる電気防食を行なってもほとんど影響はない。
 - 2) 欠陥部は防食電流が集中し、-1000mV付近になると、欠陥部を起点としてフクレが広がる傾向がある。この場合の塗料の種類の影響は前述の通りである。なお実船の場合はこれほど電位が下がることはないが、欠陥部は生ずることはある。
 - 3) 電気防食はA/Fの作用に影響はなかった。
 - 4) アルミ陽極と亜鉛陽極でほとんど差はなかった。

第5章 塗膜性能に及ぼす電気防食の影響調査(その2)

5.1 まえがき

船舶船底部、外板没水部、あるいはタンク内、被塗物に、流電陽極法(亜鉛、アルミニウム、マグネシウム)あるいは、外部電源法による電気防食を併用し、船舶に長期防食性を維持させる方法については、過去数多くの

研究が繰返えし行なわれ、陽極の形状、陽極個数、取り付け方法、適正防食電流密度、防食電位など、船舶に、電気防食法を適用した場合の最適諸条件について多くの研究報告がなされているが、しかし、これらの問題点の他に船舶に電気防食を併用する場合に問題となる重要なことは、防食電位と塗膜劣化の相関性であると考えられる。船体に電気防食が適用されると船体は陰極になり、船体面には適用された陽極との電位差による水素ガスの発生、アルカリの生成などにより、塗料皮膜は粘着性の消失、劣化、プリスタなどの諸現象が生じる。電気防食併用時のこれらの現象については現在までのところ油性系、ビニル系、歴青系塗料などについては多くの研究が行なわれ、防食電位と塗膜劣化の相関性について報告され、その適正防食電位は、油性系 -850mV ~ -900mV (SCE: 以下同じ) ビニル系 -1000mV 近傍であると述べられている。しかし、最近新しい Type の合成樹脂をビヒクルとした防食塗料が各塗料メーカーで急速に開発され、多くの船舶に使用されてきており、また、外国船などでは、外部電源法による電気防食法が船舶に採用され、この方式による船体防食が増加の傾向にある。このような現状にかんがみ、今回われわれは、油性系塗料をコントロールとし、流電陽極法を併用した場合の、これら、新しい Type の合成樹脂塗料の塗膜劣化と、防食電位との相関性を知るための実験を行なうとともに、外部電源法を適用した場合の陽極シールド近傍の塗装系として最適な塗装系塗装条件を見出すべく実験を進めたものである。

5.2 実験要領

実験は、陰極防食における各防食塗装系の許容防食電流密度、適正防食電位を求めることよりもそれぞれの陽極を船体面に取り付け、その近傍が陽極の自然電位の状態に保たれたと考えた場合の防食電位と、塗膜劣化の相関性について、①塗料の種類、②膜厚の差、③塗膜傷の有無、④維持電位の差などの条件下において、塗膜性能を調査したものである。

5.2.1 実験方法

試験板の製作

試験板は、造船用軟鋼板 (SM-41) を所定の寸法に切断し、サンドブラストにてホワイトメタル程度の清浄としたのち、ビニル被覆リード線を接続し埋込用エポキシ樹脂でシール後、各塗装条件下における塗装を行ない実験に供した。

(1) 試験板寸法

流電陽極法 (亜鉛、マグネシウム陽極併用)

SM-41 150×300×2.3 mm

外部電源法 (チタン-白金メッキ陽極併用)

SM-41 100×150×2.3 mm

(2) 実験に供した塗料の種類

(a) S/P の種類

実験に用いた S/P は、流電陽極 (亜鉛、マグネシウム) と上塗り塗装系と組合せた系では、中濃度有機 Z/E に統一したが、上塗り塗装系 (塩化ゴム、タールエポキシ) を 1 種類にし、S/P を変えた実験では下記の 4 種類のものを用いた。

W/P { Standard 形
Long Life 形

Z/R { 無機 (高濃度無機 Zinc Rich)
有機 (中濃度有機 Zinc Rich)

(b) A/C の種類

流電陽極法

油性系 - Control として使用

ビニル系 (ビニル Al Type)

塩化ゴム系 (一般形)

エポキシ系 (エポキシ
ポリアマイド形)

タールエポキシ系

ウレタン系

国産メーカー

塩化ゴム タールエポキシ

外国メーカー

外部電源法、外部電源法シールド用塗料はタールエポキシおよびエポキシ塗料とした。

エポキシ系塗料

タールエポキシ系塗料

エポキシクリヤ+グラスファイバ

エポキシ系塗料

タールエポキシ系塗料

国産メーカー

外国メーカー

(c) A/F の種類

当初、海水浸漬筏にて実験を行なったため、防汚効果のある 2 号塗料を塗装する必要が生じた。A/F 塗料は上記各塗料に共通なものとしてビニル系防汚塗料 1 種類を選び全 A/C 系に塗装を行なった。

A/F 塗料 i) ビニル系 2 号 (国産品)

(国産塗料 A/C 上に塗装)

ii) ビニル系 2 号 (外国品)

(外国塗料 A/C 上に塗装)

(3) 塗料の膜厚

電防併用時の塗膜劣化に対する膜厚の影響を知るため膜厚は下記の大小 2 水準で評価している。

A/C 膜厚

流電陽極法 大 300 μ

小 150 μ

外部電源法 大 500 μ

小 300 μ

(4) 塗装方法

刷毛塗り

(5) 塗膜へのスクラッチの有無

流電陽極法(亜鉛陽極のみ)では塗膜にスクラッチ傷の有無について評価を行なった。これは実船での塗膜の健全な部分とアンカ傷あるいは、なんらかの事故により塗料皮膜に損傷が生じた場合の状態を想定しスクラッチ有無2水準に分け評価したものである。

(6) 電極材料

一般防食塗料用(流電陽極)

亜鉛陽極(表面積 108 cm² 重量 500 g)

寸法 30φ×100 mm 鉄心入り

マグネシウム陽極(表面積 108 cm² 重量 150 g)

寸法 30φ×100 mm 鉄心入り

亜鉛およ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に接続し、亜鉛は6カ月ごとに、マグネシウムは3カ月ごとに陽極を取替えた。

外部電源法

陽極, チタン-白金メッキ板

寸法50×100×2.5 mm(表面積 50cm²)

これはジトロロジアミン白金浴 [Pt (NH₂)₂ (NO₂)₂] によって約2.5μに白金メッキされたものを陽極として用いた。

電源装置

外部電源法電源装置として用いた日亜計器KK製、定電位定電圧電解装置を写真 1.5.1 に示す。

(7) 防食電位

流電陽極塗装系

亜鉛およびマグネシウム電極はそれぞれの自然電位を保つように計画した。電防中の亜鉛およびマグネシウムの防食電位実測値は、下記のごときものである。

測定値 亜鉛電極 (SCE) -1020~-1030 mV

マグネシウム (ク) -1360~-1400 ク

外部電源法塗装系 (ク) -2000~-4000 ク

チタン-白金メッキ電極を用いた外部電源ソールド用塗装系電位は当初印加電圧を-2000 mVで実験を行なったが4.5カ月経過後も各塗装系にほとんど欠陥が生じなかったので、4.5カ月以後は印加電圧を-4000 mVに下げて実験を継続した。

(8) 浸漬方法

流電陽極塗装系: 防汚塗料を塗装し実験開始から3カ月間は海中浸漬後に、1.5 mの深さに浸漬したが波浪による試験板の接触傷、陽極リード線への生物付着による接点の切断など、いろいろな傷害が生じたため、3カ月以降は試験用150 l海水タンクに移し浸漬を行なった。本タンクは日中絶えず200 l/minの割合で海水の入替えを行なった。

外部電源法塗装系: 150 lタンクに浸漬防汚塗料の塗装は行なわなかった。

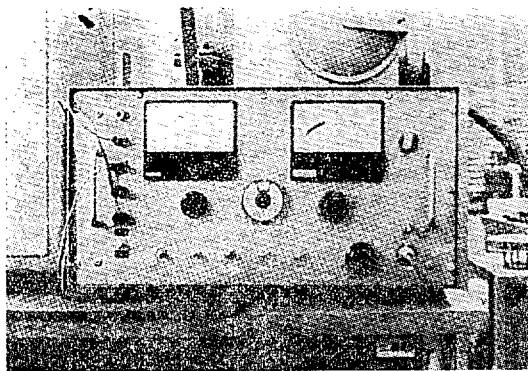
(9) 陽極材料の取付け方法

(a) 流電陽極防食

図 1.5.1 に示したように950×740mmの木わくの中に150×300 mmの試験板を10枚ずつ取付けたのち陽極を接続し、陽極はポリエチレン製広口瓶にひとまとめにして入れ、ロープで木わくに釣り下げ、試験板1枚ごとに電位測定用リード線を水面上に取上げた。

(b) 外電防食用

外部電源法による電気防食時の電流、電圧値の測



最大電解電流(-) 7.5 A 電位精度 ± 2%
最大電解電位(-) 20 V (電解極性陽極用)
設定電位 0 ~ 10 V

写真 1.5.1 定電位定電圧電解装置

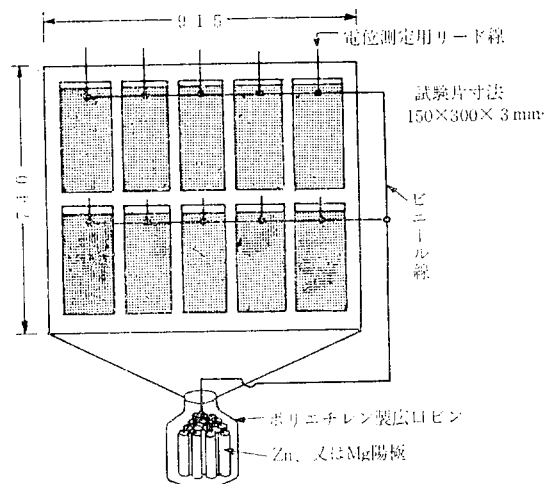


図 1.5.1 流電陽極の取付け

定は図 1.5.2 に示すように試験板 1 枚ごとにマイクロスイッチ（立石電機製 V-10 形）を接続し電流および電位値の測定を行なった。図 1.5.2 のマイクロスイッチによる試験板の電流値の測定は通常の状態では接点 a, c を通り、電流は試験板に流れているが、任意の M, SW の押ボタンを押すことにより接点は c, b に接続され、アンメータにより個々の電流値が測られる。この方法によれば他の試験板は通電したままで個々の電流値の測定が可能である。

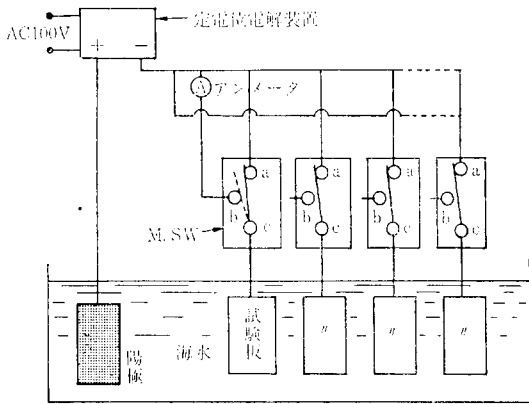


図 1.5.2 外部電源方式陰極防食法

(10) 試験要因と塗料割付表

試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 1.5.1 から 1.5.4 に示す。計画した塗料膜厚の内、ビニル系はいくらか薄目に塗装され、タールエポキシ系は計画膜厚の約 100μ 程度厚く塗装されている。外部電源法のエポキシクリヤとグラスファイバを組合せた塗装系は施行が難しく、それぞれ、 300μ と 500μ とで評価する計画が 700μ 、 1400μ の膜厚となつた。

5.2.2 実験結果の解析

維持電位と塗膜劣化の相関性について実験開始後 3, 6, 12 カ月と各段階ごとに順をおって、解析結果を報告する。

(1) 電気防食 3 カ月後の解析結果

(a) 電流陽極による防食系(亜鉛(-1000mV, SCE)併用の場合)

3 カ月の段階では各塗装系とも亜鉛陽極に対しては十分耐えられる。しかし、ビニル系塗料は膜が完全な場合は問題がないが、なんらかの原因で塗膜に外傷が生じた場合には、S/P~A/C 間で密着性が低下していることがいえる。また、膜厚 300μ は 150μ に比べクロス部の欠陥(フクレ)が大きいが、両水準ともクロス部以外の膜自体はまだ健全である。

i) クロスカットのない場合：各塗装に異常なく膜厚 150μ 、 300μ の差もない。
ii) クロスカットのある場合：膜厚 300μ の場合のビニル系は、クロス部に沿って $4\sim 14\text{mm}$ 程度のフクレがクロス周辺全域にわたって認められており、また、ウレタン系においてもいくらかのフクレが見られた。 15μ の場合も、ビニル系にはフクレが生じているが、 300μ の場合の $1/2$ 程度のものであった。外国系タールエポキシは A/C~A/F 間にフクレが目立っているが、これは A/F をビニルに統一したためのものと思われるが密着性は不良であった。

(b) マグネシウム(-1500mV SCE) 併用の場合
マグネシウム陽極を適用した系は亜鉛に比べ塗膜劣化の現象は甚しい。これは亜鉛に比べ電位差の大きいマグネシウムでは電気化学反応によって生じたアルカリの蓄積量が多いため、油性系のような耐アルカリに弱い塗料はひとたまりもなく劣化したものと考えられる。このことは程度の差こそあれビニル系についても同様なことがいえる。電位差が大きくなると塗膜の密着性よりも耐アルカリ性の要因が激しく影響してくるものと考えて良い。このことから考えても、外電法に使用する一般部分の塗装系では油性系は全く使用不能で、ビニル系もふくれ易いという欠点があるため難点があると考えられる。

i) 油性系はわずか 2 週間で塗膜はアルカリに侵され完全に崩壊し、試験板はマグネシウム Deposit (以下 Mg. D) で完全に覆われていた。

ii) ビニル系も下辺に $20\sim 60\text{mm}$ 程度のフクレが面積比 40% 程度に生じているが膜自体は健全である。塩化ゴム系もいくらかフクレが生じている。

iii) 一般的にマグネシウムを適用した系は 3 カ月でも Mg. D がかなり認められた。このことは塗膜の Pin Hole から電流自体がかなり流れていることが推察される。

(c) S/P の種類による影響(亜鉛(-1000mV, SCE)併用の場合)

S/P の種類による影響を見るため Standard 形および Long life 形 W/P, 有機無機 Z/P など 4 種類を用い、上塗り A/C として塩化ゴム、タールエポキシ形 2 種類にて試験したが、どちらも A/C としては良好な塗料であるため S/P の差は認められ難いが、3 カ月の段階では次のことがいえる。

i) 長曝 W/P は他の 3 種類の S/P に比べ、クロス部は著しく不良である。また、エポタールと組合せた一般部にも、いくらかのフクレが認め

表1.5.1 亜鉛陽極による防食法

1) 要因 塗料膜厚および欠陥の有無による評価 S/P (有機 Zinc×1) 20μ, A/C×2 100μ

試験片 No.	クロスカットの有無	防食法 (流電陽極)				塗料の種類	膜厚 (計画)	塗装工程		
		防食電位	陽極種	陽極重量	陽極表面積			S/Primer μ	A/C 回	A/C μ
1	無	-1V	Zn	500g	108cm ²	国産油性系	300μ	20	6	290
2						" ビニール系		"	9	220
3						" 塩化ゴム系		"	5	300
4						" エポキシ系		"	4	270
5						" タールエポキシ系		"	3	370
6						" ウレタン系		"	6	270
7						外国塗料系 塩化ゴム		"	9	260
8						" タールエポキシ		"	5	310
9	無	"	"	"	"	150μ	20	3	150	
10							" ビニール系	"	5	140
11							" 塩化ゴム系	"	3	160
12							" エポキシ系	"	3	170
13							" タールエポキシ系	"	2	240
14							" ウレタン系	"	4	140
15							外国塗料系 塩化ゴム	"	5	140
16							" タールエポキシ	"	3	160
17	有	"	"	"	"	300μ	20	6	300	
18							" ビニール系	"	9	240
19							" 塩化ゴム系	"	5	340
20							" エポキシ系	"	4	270
21							" タールエポキシ系	"	3	450
22							" ウレタン系	"	6	280
23							外国塗料系 塩化ゴム	"	9	290
24							" タールエポキシ	"	5	330
25	有	"	"	"	"	150μ	20	3	170	
26							" ビニール系	"	5	180
27							" 塩化ゴム系	"	3	180
28							" エポキシ系	"	3	170
29							" タールエポキシ系	"	2	260
30							" ウレタン系	"	4	150
31							外国塗料系 塩化ゴム	"	5	145
32							" タールエポキシ	"	3	180

表1.5.2 マグネシウム陽極, 塗装系

試験片 No.	クロスカットの有無	防食法 (流電陽極)				Primerの種類	A/Cの膜厚	塗装工程		
		防食電位	陽極種	陽極重量	陽極表面積			S/Primer μ	A/C 回	A/C μ
33	無	-1.5V	Mg	125g	108cm ²	国産油性系	300μ	20	6	300
34						" ビニール系		"	9	230
35						" 塩化ゴム系		"	5	270
36						" エポキシ系		"	4	290
37						" タールエポキシ系		"	3	380
38						" ウレタン系		"	6	270
39						外国塗料系 塩化ゴム		"	9	290
40						" タールエポキシ		"	5	320

表 1.5.3 S/P を変えた塗装系

試験片 No.	クロスカットの有無	防食法 (流電陽極)				Primer 種類	A/C の膜厚	塗装工程		
		防食電位	陽極種	陽極重量	陽極表面積			S/Primer	A/C	
41	有	-1V	Zn	500g	108cm ²	有機 E/R	エポキシ	10	2	220
無機 E/R						12		"	230	
Long Life 形 W/P						20		"	240	
Standard 形 W/P						20		"	230	
45	有	"	"	"	"	有機 E/R	塩化銅	10	5	180
無機 E/R						12		"	160	
Long Life 形 W/P						20		"	170	
Standard 形 W/P						20		"	160	

表 1.5.4 外部電源法塗装系

試験片 No.	クロスカットの有無	防食法 (外電法)		塗料 種類	膜厚	塗装工程		
		実験電位 (V)	陽極材料			回	μ	
49	無	(S.C.E)	Ti-Pt 電極	タールエポキシ系	500μ	5	560	
50				エポキシ系		"	480	
51				外国産タールエポキシ系		"	510	
52				" エポキシ系		"	490	
53				エポキシクリヤ (ガラスファイバにて膜厚を増す)		"	1400	
54	無	(S.C.E)	Ti-Pt 電極	Do	300μ	3	340	
55						"	"	300
56						"	"	350
57						"	"	320
58						"	"	700

られるなど、長曝 W/P は予想外に早期に不良となった。

ii) 他の3種類の S/P 塗装系はクロス部、一般部ともにほとんど異常は認められない。

(d) 外部電源法防食塗装系 (チタン-白金-

2000 mV)

国産、外国エポキシ、エポキシタール 500μ, 300μ および国産エポキシクリヤでガラスウールをサンドイッチ方式により Lining した塗装系 1400μ, 700μ で評価している。

i) 国産エポキシ、タールエポキシ系は外国エポキシ、タールエポキシ系に比べ結果は良好である。

ii) 膜厚の影響が大きく 500 μ は 300 μ に比べ各塗装系とも成績は良好である。

iii) エポキシクリヤにガラスファイバを挟む方法は施工法に欠陥があったのか流電量が 8 mA/dm² と他の系より大きく、Mg, D の付着も多いが、3カ月ではまだ塗膜欠陥はない。

iv) 3カ月の段階における各塗装系の電流値はそれぞれ 1 mA/dm² 以下である。上に述べたよう

に海中浸漬3カ月ではマグネシウム陽極と組合せた油性系、ビニル系以外は欠陥もそれほど大きくは進展せず、さらに長期の観察が必要であることが認められた。

(2) 電気防食6カ月後の解析結果

海水浸漬6カ月を経過することにより3カ月に比べ塗装系と電圧との関係がかなり明確になってきていることがいえる。

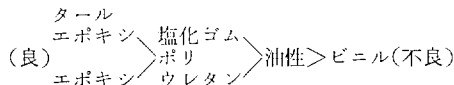
(a) 流電陽極による防食系 (亜鉛(1000 mV, SCE) 併用の場合)

i) クロスカットのない場合: 実船では外傷のない場合を想定すれば良いが、各塗装系とも3カ月と同様6カ月でも塗膜の劣化は全く認められず膜厚 300 μ, 150 μ の差もない。実験当初は油性系はかなり早い期間に劣化が起こるものと予想したが、6カ月においても全く異常は認められない。電圧によるイオンの浸透が不完全のためか電解反応によるアルカリの生成がまだ起きていないと考えられる。

ii) クロスカットのある場合: クロスカットを入れた塗装系の場合塗料の種類によってかなり差が

出てきている。しかし、この場合も、フクレはクロスカット周辺部のみに限られ塗膜の健全な部分にはあまり普及していない。劣化はすべて素地との密着性低下によるもので、塗膜自体の崩壊はまだ起こっていないと考えて良く、したがって、A/Cの膜厚による影響はほとんど有意差はない。亜鉛(1000 mV, SCE)では鉄との電位差が少ないため、生成するアルカリの速度もあまり早くないと考えられるので、クロス部で生じたアルカリは海水に洗われ、一定以上の濃度にならないためと考えられる。

塗装系→塗装系ではビニル系がいちばん不良である。これはビニル塗膜自体は柔軟性があり非常にしっかりしているが、ビニル系は本質的に素地との密着性が劣るため、このような現象が生じたものと考えられる。一般にビニル系は電防に強いといわれ(-1000mV, SCE)までは十分問題はないとされているが、これは外傷のない場合であって、なんらかの傷がある場合にはその周辺はむしろ油性系より激しくふくれを生じることがいえる。他の塗装系6カ月では、まだクロス部においてもそれほど塗膜劣化の進展は見られないが、しかし、塗料を電気防食と併用する場合、塗膜の耐アルカリ性と素地に対する密着性の2因子をあわせて考慮する必要がある。クロス有の場合塗料の種類による優劣の差を付ければ次のことがいえる。



(b) マグネシウム(-1500mV, SCE)併用の場合)

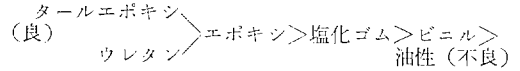
マグネシウム陽極による電防時の電圧は先に示したように1360 mV~1400 mV (SCE)の範囲であり、塗膜劣化の進展は各塗装系とも3カ月の段階からそれほど大きく差は出ていない。

i) ビニル系、塗膜は3カ月の段階で大きくふくれ、亜鉛の場合に比べてさらに密着性低下が大きかったが、6カ月ではフクレもそれほどの進展を示さず、塗膜自体はまだ健全で油性のように劣化はない。

ii) 塩化ゴム系、国産、外国塩化ゴム系ともに試験板下部にMg.Dが付着し、その周辺はアルカリのため、いくつかのフクレを生じている。

iii) エポキシ系、タールエポキシ系、ウレタン系においてもいくつかのMg.Dは付着しているが、密着性、耐アルカリ性ともに良好でほとんど異常はない。

iv) マグネシウムを併用した電気防食時の塗料の優劣は亜鉛板のときよりも大きく、これに差を付ければ6カ月では次のことがいえる。



(c) S/Pの種類による影響(亜鉛(-1000mV, SCE)併用の場合)

一般部: A/Cの種類が塩化ゴム、タールエポキシと塗膜効果の良好なものを用いたためか、6カ月の浸漬においても結果は優秀で、一般部においてはS/Pによる差は出ていない。

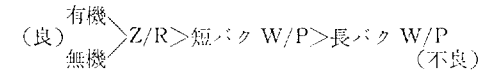
クロス部: 3カ月の段階では長バクW/P以外ほとんど問題のなかったクロス部に次のような欠陥が生じてきた。

i) 長曝形W/Pは、他の3種類(短曝W/P無機、有機Z/R)に比べフクレが甚だしく、クロス部周辺10mm程度は塗膜が浮き上がっている。特にタールエポキシとの組み合わせが不良であった。

ii) 短曝形W/Pはタールエポキシとの組み合わせは良好であるが塩化ゴムとの組み合わせはいくらか不良である。

iii) 無機有機Z/Rとエポキシタール、塩化ゴムの組み合わせはエポキシタールのほうが良結果を示し、ほとんど欠陥はない。

iv) 6カ月の段階でのS/Pの差は次のようなものである。



(d) 外部電源法シールド用塗装系

外電法シールド用塗装系については実験当初は印加電圧-2000 mV (S.C.E)で実験を進めたが、3カ月経過後も外国エポキシ以外は全く塗膜に欠陥を認められなかったため塗膜劣化を早める意味で4.5カ月を経過後に印加電圧-4000 mV (S.C.E)に下げた実験を行なった。印加電圧-2000 mV (S.C.E)における3カ月の段階では図1.5.7に示されるように試験板個々の電流値を合計しても18 mA程度のものであったが、-4000 mV (S.C.E)における6カ月では図1.5.8に示されるように120 mAと流量も多く、塗膜の劣化はかなり進んできていると考えられる。

i) 国産エポキシ、タールエポキシ系は外国エポキシ、タールエポキシ系に比べ非常に優秀な成績を示している。特に膜厚の薄い場合に差が大きい。

ii) 国産エポキシ、タールエポキシは膜厚(500 μ 、300 μ)に関係なく良好であり、シールド用塗料として十分使用できると考えられる。

A/C の種類 膜厚 期間(月)	亜鉛(-1000mV)クロス部						マグネシウム 一般部(-1500mV)					
	300		150		300		150		300		150	
国産 油性系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" ビニール系	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
" 塩化ゴム系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" エポキシ系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" タール エポキシ系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" ウレタン系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外国 塩化ゴム系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" タール エポキシ系	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

Note: 1) No defect=No. 0→Perfect defect No. 10
 2) on Zn Protection, observed at cross cut portions
 3) on Mg Protection, observed all surface of specimen
 4) ◎Mark=Very Good, ○=Good, △=Moderate, ×=Bad

図 1.5.3 流電陽極-3~12カ月の塗膜劣化進捗状態
 Zn(-1000 mV)クロス部および Mg(-1500 mV)

S/P の種類	印加電圧 塗装系 A/C 期間(月)	亜鉛(-1000mV)					
		タールエポキシ			塩化ゴム		
短バク形 W/P 10		◎	◎	◎	◎	◎	◎
長バク形 W/P 12		◎	◎	◎	◎	◎	◎
無機 Z/R 20		◎	◎	◎	◎	◎	◎
有機 Z/R 20		◎	◎	◎	◎	◎	◎

図 1.5.4 S/Pの種類を変えた塗装系(3~12カ月の塗膜劣化進捗状態)

塗装系	印加電圧 膜厚 期間(月)	チタン-白金(2000~4000mV)					
		500			300		
国産 タールエポキシ系		◎	◎	◎	◎	◎	◎
" エポキシ系		◎	◎	◎	◎	◎	◎
外国 タールエポキシ系		◎	◎	◎	◎	◎	◎
" エポキシ系		◎	◎	◎	◎	◎	◎
国産 エポキシ+ガラス クリアファイバ		◎	◎	◎	◎	◎	◎

図 1.5.5 シールド用塗装系(外部電源法)の塗膜劣化進捗状態

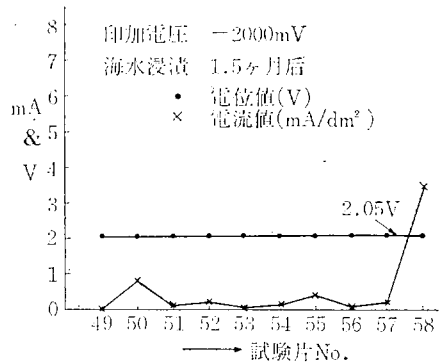


図 1.5.6 外電法塗装系の電位、電流値推移

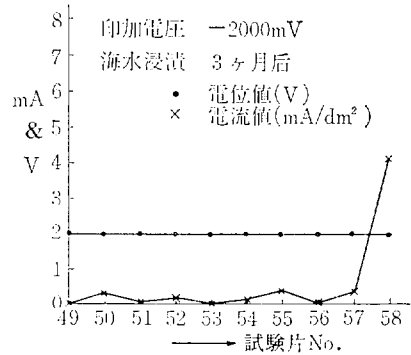
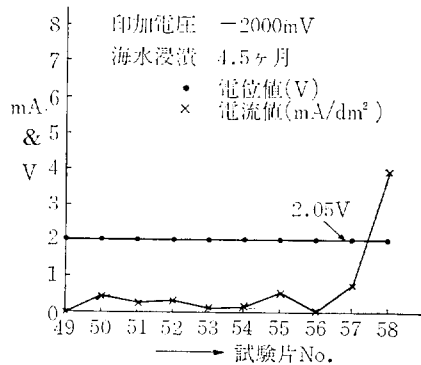


図 1.5.7 外電法塗装の電位、電流値推移



Note: Specimen

- No. 49 A home produced tar-epoxy paint (500μ thickness)
- No. 50 A home produced epoxy paint (//)
- No. 51 An imported. tar-epoxy paint (//)
- No. 52 An imported epoxy paint (//)
- No. 53 Epoxy clear+glass fiber (//)
- No. 54 A home produced tar-epoxy paint (300μ thickness)
- No. 55 A home produced epoxy paint (//)
- No. 56 An imported tar-epoxy paint (//)
- No. 57 An imported epoxy paint (//)
- No. 58 Epoxy clear+glass fiber (//)

図 1.5.8 外電法塗装の電位、電流値推移

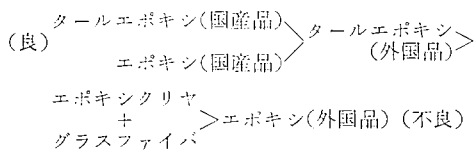
iii) 外国エポキシ、タールエポキシは膜厚効果が著しく、 500μ 、 300μ では差があり 500μ に優位性がある。

iv) グラスファイバを挿入したエポキシクリヤ塗装系は試験板作成時に問題があり 500μ の予定が 1400μ に、 300μ が 700μ となった。外電シール部分の塗装には相当の経験のあるものをあたせたが、試験板の作成時グラスファイバの密着がうまくゆかず、塗膜が素地から多少浮き上がったものとなった。しかし、塗装系としては非常に良いものと思われる。

v) 電流値と塗膜の健全性には相関性があり、塗膜の健全な塗装系の測定電流値は小さい。しかし、試験板端部の皮膜性が電流値に影響しているのか、値は多少まちまちである。

vi) 膜厚効果によるのか 500μ は 300μ に比べ電流値は少ない。

vii) 塗膜順位は次のようである。



(3) 電気防食12か月後の解析結果

12か月後の浸漬結果からは実用的に電防併用時の塗膜性能を判断するに十分なデータが得られたものと思われる。12か月後の各試験板は、海中から引上げ基盤目テストによる密着性、フクレ部分の pH の測定、フクレの発生層、スクラッチからの欠陥浸入の程度などに

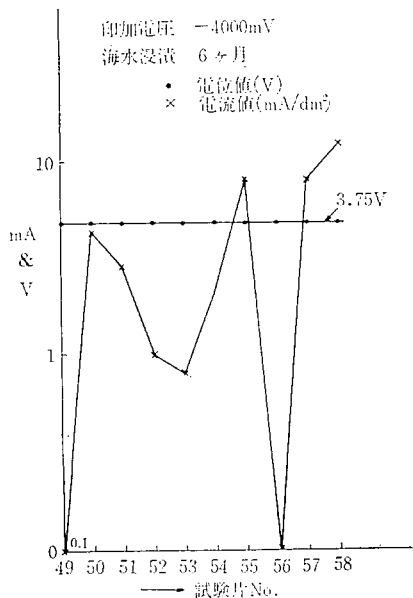


図 1.5.9 外電法塗装系の電位、電流値推移

ついて調査を行なった。浸漬期間中の塗膜性状観察結果を図1.5.3~1.5.5に、外部電源法、印加電圧および流量測定値を図1.5.6~1.5.11に、また、各塗装系12か月経過後の写真撮影結果を写真1.5.2~1.5.9に示す。

図 1.5.3 流電陽極法3~12か月経過時の塗膜劣化進捗状態を示す。(電鉛およびマグネシウム、陽極)

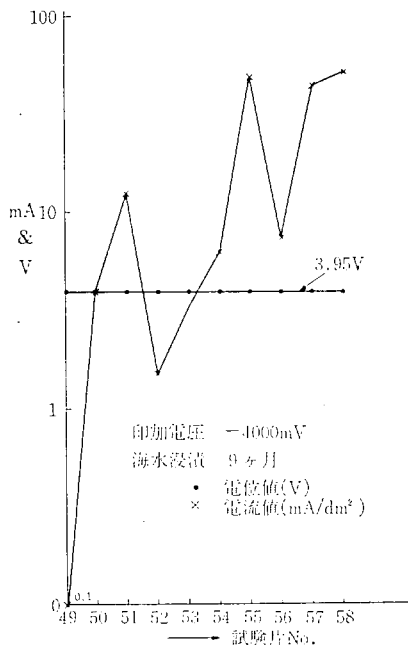


図 1.5.10 外電法塗装系の電位、電流値推移

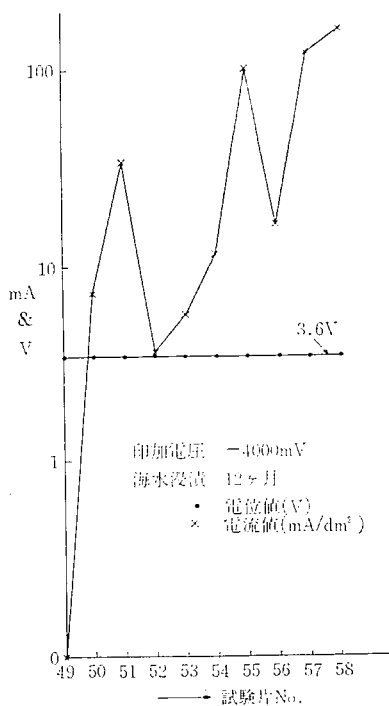
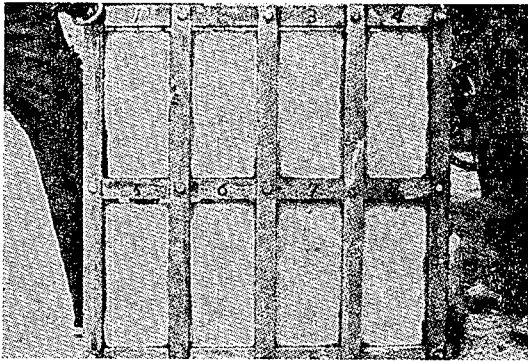
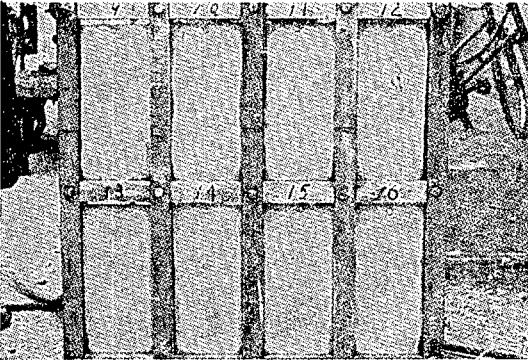


図 1.5.11 外電法塗装系の電位、電流値推移



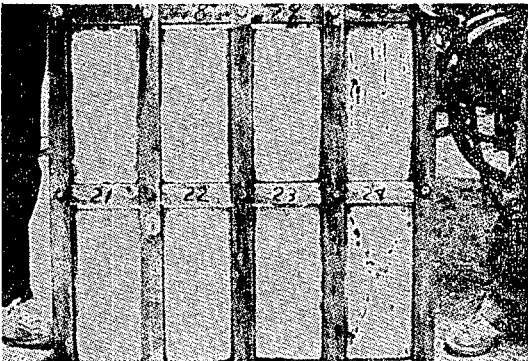
- 1 Oily Paint
- 2 Vinyl Paint
- 3 Chlorinated Rubber Paint
- 4 Epoxy Paint
- 5 Tar-epoxy Paint
- 6 Urethane Paint
- 7 Imported Chlorinated Rubber Paint
- 8 Imported Epoxy Paint

写真 1.5.2 流電陽極法, A/C 300 μ の塗膜状況
(亜鉛, クロスカットのない場合)



- 9 Oily Paint
- 10 Vinyl paint
- 11 Chlorinated Rubber Paint
- 12 Epoxy Paint
- 13 Tar-epoxy Paint
- 14 Urethane Paint
- 15 Imported Chlorinated Rubber Paint
- 16 Imported Epoxy Paint

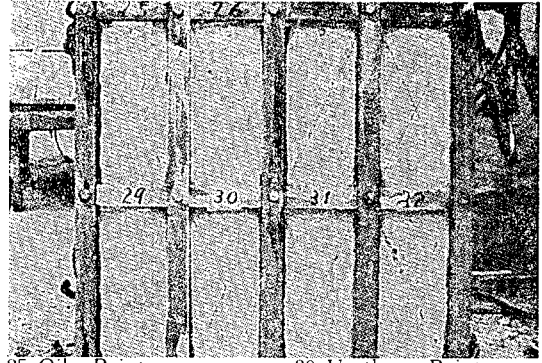
写真 1.5.3 流電陽極法 A/C 150 μ の塗膜状況
(亜鉛, クロスカットのない場合)



- 17 Oily Paint
- 18 Vinyl Paint
- 19 Chlorinated Rubber Paint
- 20 Epoxy Paint
- 21 Tar-epoxy Paint
- 22 Urethane Paint
- 23 Imported Chlorinated Rubber Paint
- 24 Imported Epoxy Paint

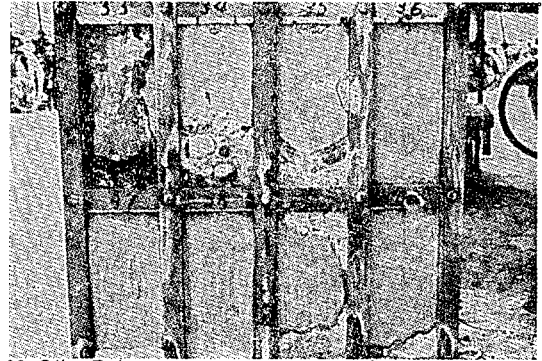
写真 1.5.4 流電陽極 A/C 300 μ の塗膜状況
(亜鉛, クロスカットのある場合)

写真 1.5.2~1.5.9 流電陽極法および外部電源法, 12ヶ月経過時の塗膜状態



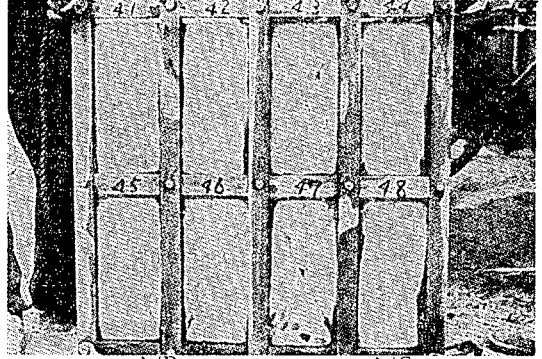
- 25 Oily Paint
- 26 Vinyl Paint
- 27 Chlorinated Rubber Paint
- 28 Epoxy Paint
- 29 Tar-epoxy Paint
- 30 Urethane Paint
- 31 Imported Chlorinated Rubber Paint
- 32 Imported Epoxy Paint

写真 1.5.5 流電陽極法, A/C 300 μ の塗膜状況
(亜鉛, クロスカットのある場合)



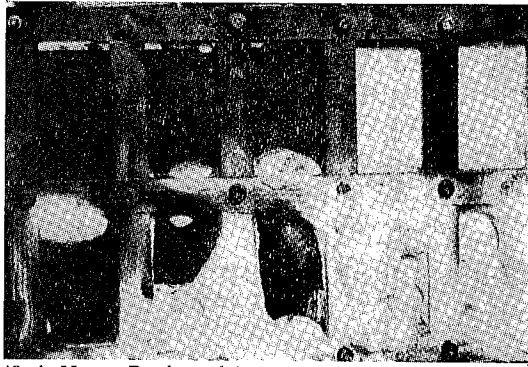
- 33 Oily Paint
- 34 Vinyl Paint
- 35 Chlorinated Rubber Paint
- 36 Epoxy Paint
- 37 Tar-epoxy Paint
- 38 Urethane Paint
- 39 Imported Chlorinated Rubber Paint
- 40 Imported Epoxy Paint

写真 1.5.6 流電陽極, A/C 300 μ の塗膜状況
(マグネシウム, クロスカットのない場合)



- | | | |
|----|---|-----|
| | A/P | A/C |
| 41 | Org, Zn Rich(Moderate Conc.)Tar-epoxy | 〃 |
| 42 | Inorg. Zn Rich | 〃 |
| 43 | Long Life W/P | 〃 |
| 44 | Standard W/P | 〃 |
| 45 | Org. Zn Rich(Moderate Conc.) Chlorinated Rubber | 〃 |
| 46 | Inorg. Zn Rich | 〃 |
| 47 | Long Life W/P | 〃 |
| 48 | Standard W/P | 〃 |

写真 1.5.7 流電陽極 A/C 塩化ゴム系塗料160~180 μ およびタールエポキシ系塗料 220~240 μ の塗膜状況(マグネシウム, クロスカットのある場合)



- 49 A Home Produced Tar-epoxy Paint
500 μ Thickness
51 A Home Produced Epoxy Paint //
52 Imported Tar-epoxy Paint //
53 Imported Epoxy Paint //
54 A Home Produced Epoxy Clear+Glass Fiber //
300 μ Thickness
55 A Home Produced epoxy Paint //
56 Imported Tar-Epoxy Paint //
57 Imported Epoxy Paint //
58 A Home Produced Epoxy Clear+Glass Fiber //

写真 1.5.8 外部電源法による塗膜状況
(クロスカットのない場合)

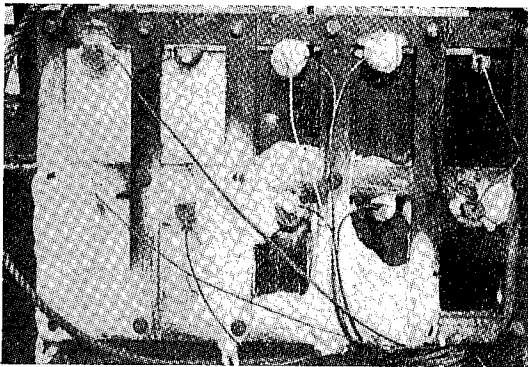


写真 1.5.9 写真 1.5.8 における背部の状態

図1.5.4 S/Pの種類を変えた塗装系3~12カ月経過時の塗膜劣化進捗状態を示す。(亜鉛陽極)

図1.5.5 外部電源法シールド部分塗装系3~12カ月経過時の塗膜劣化進捗状態を示す。(チタン—白金陽極)

図1.5.6~1.5.11 外部電源法1.5~12カ月までの印加電圧および流電量の推移

写真 1.5.2~1.5.9 流電陽極法および外部電源法12カ月経過時の塗膜状態

- (a) 流電陽極による防食系(亜鉛(-1000mV, S. C. E)併用の場合)
(i) クロスカットの無い場合
ウレタン系塗料の膜厚 150 μ のみ不良となつて

いる。これは S/P, A/C 間で1~2mm ϕ 程度のフクレが多数発生していたものである。他の塗装系は6カ月観察時から進行はなく、外観上からの塗膜劣化は認められないが、スクラッチテストの結果からは油性系塗膜はかなりモロクなっていることがいえる。

(ii) クロスのある場合

i) ウレタン系を除きフクレはクロス周辺に限られている。外観的には塗膜の劣化は認められない。

ii) フクレ部分のアルカリ度は pH10~11 である。

iii) ビニル系塗料のクロスカット周辺部のフクレはもっとも大きく、かつ影響面積も大きい。これはビニル系塗膜の素地との密着性が劣るためである。この現象は実船でも良く観察され、耐アルカリ性の弱い W/P と組み合せた場合、特にフクレの範囲が広いといわれている。ビニル塗膜自体は耐アルカリ性が良好で塗膜の劣化は見られないので、密着性の良い耐アルカリ性良好な S/P と組み合わせる必要がある。

iv) クロス部のフクレ部分からの欠陥浸入はビニルを除き油性系(20~30mm)が最も激しく、塩化ゴム系(5mm)がこれについている。外国塩化ゴム、タールウレタン系も1~2mm程度一般部に浸透しているが、国産エポキシ、タールエポキシはクロス部のフクレもなく密着性も良好である。

v) クロスカット以外の一般部で、ウレタン系はやはり微フクレを生じている。これはウレタン系は塗膜の耐ウレタン系は塗膜の耐アルカリ性、素地との密着性は良好であるが、塗膜の電気化学反応(イオン透過に対する抵抗性)が劣るものと思われる。

以上の結果から、亜鉛板(-1000mV)を併用した防食塗装系の場合、油性塩化ゴム、塩化ビニル、エポキシ、タールエポキシ系塗料は実用上問題のないことが確認された。しかし、塩化ビニルの場合は耐アルカリ性良好で、塩化ビニルに良好な密着性を持つ S/P を選ぶ必要がある。ウレタン系は膜厚が薄い(150 μ) 場合には問題があり、船底防食塗装系としては、さらに検討する必要があると思われる、

- (b) マグネシウム(-1500mV, S. C. E)の場合
3, 6カ月解析結果の項に述べたようにマグネシ

ウムによる防食塗装系は亜鉛に比べはるかに激しいものがある。

- i) ビニル系、亜鉛の場合に比べ一層密着性低下が激しく、フクレは極めて大きい。しかし、12カ月においても油性系のような塗膜劣化はまだ認められない。
- ii) 塩化ゴム系、国産、外国、塩化ゴムともにフクレが目立ち密着性が低下している。フクレ部分の顔料アルミは溶解している。
- iii) 国産エポキシ、外国タールエポキシは多少ふくれの傾向があるが、実用上差支えないと考えられる。
- iv) 国産、エポキシタール、ウレタン系塗料は12カ月後も完全な塗膜性能を保っている。

表 1.5.5 各塗装系と塗膜性能

塗膜性状	油性	ビニル	塩化ゴム	エポキシ	タールエポキシ	ウレタン
塗膜自体の耐アルカリ性	×	◎	◎	◎	◎	◎
電気絶縁性 ※1)	△	◎	◎	○	◎	△
密着性	○	△	○	○	◎	◎
実用性の判定	D	C	A~B	A~B	A	C

※1) 電気化学反応に対する抵抗性(イオン透過性)
 ※2) ◎:非常に良好 A) Mg板と併用しても問題なし。
 ○:良好 B) Mg板と併用しても問題なし。
 △:普通 C:条件付にて実用性可
 ×:不良 D:実用上不向き

上記の結果からマグネシウム陽極を併用した場合の塗膜性能を評価すれば表 1.5.5 のようになると思われる。タールエポキシは全く問題なく良好であり、エポキシ系、塩化ゴム系は多少の不安はあるが、実用上問題はないと思われる。ウレタン塗料の場合、膜厚を厚くする必要がある。油性塗料は使用できない。ビニル系も危険である。

(c) S/Pの種類による影響(亜鉛-1000mV, S.C.E)

S/Pの耐アルカリ性を調べるためには、もっと電位差を大きくして実験する必要があると思われるが、亜鉛併用の場合には下記のことがいえる。

- i) 長曝形 W/P はアルカリにより完全に溶解し、カーボンのみ残存鋼板素地は黒くなっており、タールエポキシ塩化ゴムと組合わせた系はともに密着性不良であった。
- ii) 短曝形 W/P は6カ月では密着性良好であったが、12カ月では両塗装系とも一般部にも欠陥(フクレ)が生じてきている。
- iii) 高濃度無機ZR、中濃度有機 Z/R は電防併用時の耐アルカリ性は良好で、ともに S/P として実用上差支えないと考えられる。

(d) 外部電源シールド用塗装系

浸漬9、12カ月と経過するにしたがって、各塗装系とも電気浸透圧によるイオンの透過、生成されるアルカリ塩などにより塗膜劣化が進み図1.5.10および1.5.11に示されるように電流値の増加も著しいものがあった。

- i) 国産、タールエポキシ塗料 500 μ は12カ月経過においても電流値が 1 mA/dm² 以下であり、なんら塗膜欠陥なく抜群の成績を示した。300 μ の場合は電流値の増加が激しく 12 mA/dm² となり、電源接合部には海水の電解による Mg..D が相当に付着しているが塗膜欠陥はほとんどない。
- ii) 国産エポキシ 300 μ の場合は素地との密着性が多少低下していることが認められるが、まだそれほどの進展はない。500 μ では問題なく良好である。
- iii) 外国エポキシ、タールエポキシ 500 μ 300 μ はともに不良で実用上使用に耐えない。特にタールエポキシは不良で、塗膜間の密着性は悪く、ほとんど全面にフクレを生じ塗膜間のフクレ部分は pH 11 程度の強アルカリ性であった。
- iv) グラスファイバ、エポキシクリヤ系は外観的には問題がなかったが、スクラッチテストの結果では、塗膜は完全に素地より浮き上っており、部分的にしか密着していない状態であった。

上記の結果から外部電源法シールド用塗料としては、国産タールエポキシ 500 μ 以上が望ましいと考えられる。

5.3 結言

電気防食と塗膜性能の相関性について、12カ月経過までの観察を行ってきたが、大略の傾向は本実験結果により掌握できたものと考えられる。

(a) 亜鉛防食系(-1000 mV)の場合

- i) 作業性、コスト;膜厚塗膜耐久性を考えるなら、有機 Z/R と塩化ゴム A/C の組合わせが最も適当と思われる。エポキシ、タールエポキシともに問題なく使用できるが、コスト、塗膜性能の点よりタールエポキシを選ぶべきである。ビニル系の場合は適切な S/P と組合わせる必要がある。
- ii) 塗膜に外傷のない場合は、浸漬12カ月においてもビニル系、塩化ゴム系、エポキシ系、タールエポキシ系は膜厚 300 μ, 150 μ ともに良好である。油性系はいくらか塗膜が劣化している。また、ウレタン系は 150 μ の場合が不良である。
- iii) 塗膜に外傷のある場合:ビニル系は早期に不良

となり、300 μ は150 μ に比べ欠陥が大きい。しかしフクレはクロス周辺に限られている。油性系、塩化ゴム系はクロス部からの欠陥浸透が大きい、エポキシ、タールエポキシ系は良好である。

- (b) マグネシウム (-1500 mV) 併用の場合
 - i) 油性系は2週間程で塗膜劣化、ビニル系も亜鉛の場合に比べ密着性低下が激しく使用不可能である。
 - ii) 塩化ゴム系：国産、外国品ともフクレが目立ち、密着性が低下している。
 - iii) 国産タールエポキシ系は12カ月経過後も非常に良好である。
- (c) 外電法 (-2000~-4000 mV)
 - i) 国産タールエポキシ系は膜厚 500 μ 、300 μ ともに良好である。
 - ii) 国産エポキシは300 μ の場合、多少密着性低下が認められるが、500 μ は良好である。
 - iii) 外国エポキシ、タールエポキシはともに不良で、実用性はない。特にタールエポキシは不良である。このように国産タールエポキシ間で性能が大きく違っているのはタールとエポキシの Content の差によるものであろう。

参 考 文 献

- (1) 古関, 栄, 遠藤, 造船三学会春季連合大会講演 (昭35.5)
- (2) 菅野, 多田, 三浦, 防食技術 Vol 8, No. 5, 191
- (3) 佐藤清 防食技術 Vol 8, No. 10, 423
- (4) 後藤田, 川田, 賀, 重野, 防食技術 Vol 9, No. 5, 203
- (5) 佐藤清 防食技術 Vol 10, No. 4, 157
- (6) 福井, 水口 防食技術 Vol 11, No. 7, 289
- (7) 荒木, 浜田 日本鋼管技報 No. 35, 529

- (8) H. W. VANDER HOEVEN Read before the Newcastle upon Type Section on 4(10)667(1956)
- (9) W. ARTHUR, ANDERTON, Pacific naval Laboratory official DIGEST(10)1210(1964)
- (10) T. A. B Enfield Corr. Tech. 5(8)243(1958)
- (11) PLOEDERL Corr. 14 (10) 105, 106(1958)

第 6 章 アルミリッチプライマとジंक リッチプライマの性能比較試験

ショッププライマ7種類, その上塗り塗料 A/C 4種類 (A/FはそれぞれA/Cに合せて)を選定し, それぞれを組合せた28種類の試験板を作り, 浸漬試験を実施した。

塗装仕様および塗回数を表 1.6.1 に, 試験要領は下記に示すとおりである。

試験板 100×300×0.8 mm 軟鋼板

処理サンドペーパー脱脂

試験場所 館山港内

試験期間 昭和42年3月~昭和43年6月(約15ヵ月)

浸漬後3~4ヵ月ごとに, 観察を行なってきたが, 15ヵ月になって各試験板とも生物の付着がかなり多くなり, 以後ショッププライマ比較のための観察も困難となり試験を終了した。

約15ヵ月の結果は各試験板とも塗膜の変化(発錆, フクレ)は認められず, したがって, アルミリッチプライマと他のプライマとの差は特に認められなかった。

その他実験室試験として Al, Zn のそれぞれの電解液について腐食試験を行なったところ Zn 液に比べ Al 液は腐食性が高い結果を示した。しかし, 測定値にバラツキが多く, さらに調査する必要がある。

腐食試験 (一例)

数値は腐食量 (gr)

試験液	Zn(1.7A/h)	Zn(0.9A/h)	Al(1.7A/h)	Al(0.9A/h)	N/10 NaOH	ブランク (人工海水)	試験板
第1回(27日)			0.239	0.206	0.012	0.157	30×60×1 mm
第2回(42日)	0.017	0.013	0.516	0.411	0.002	0.233	約12~13 gr

表 1.6.1 アルミリッチプライマとジンクリッチプライマの性能比較試験塗装仕様

No.	S/P		A/C		A/F	
	塗 装 系	塗回数	塗 装 系	塗回数	塗 装 系	塗回数
1	アルミエポキシ	1	タールエポキシ	2	油性 A/F YD	2
2	〃	〃	ビニル	4	ビニル	2
3	〃	〃	油 性	3	油性 A/F YD	2
4	〃	〃	塩化ゴム	3	塩化ゴム	2
5	ジンクリッチエポキシ	〃	タールエポキシ	2	(以下同じ)	
6	〃	〃	ビニル	4		
7	〃	〃	油 性	3		
8	〃	〃	塩化ゴム	3		
9	ジンクダストエポキシ	〃	タールエポキシ	2		
10	〃	〃	ビニル	4		
11	〃	〃	油 性	3		
12	〃	〃	塩化ゴム	3		
13	ウォッシュプライマ 2 液	〃	タールエポキシ	2		
14	〃	〃	ビニル	4		
15	〃	〃	油 性	3		
16	〃	〃	塩化ゴム	3		
17	ウォッシュプライマ 1 液	〃	タールエポキシ	2		
18	〃	〃	ビニル	4		
19	〃	〃	油 性	3		
20	〃	〃	塩化ゴム	3		
21	アルミリッチ (日防)	〃	タールエポキシ	2		
22	〃	〃	ビニル	4		
23	〃	〃	油 性	3		
24	〃	〃	塩化ゴム	3		
25	ジンクリッチ (日防)	〃	タールエポキシ	2		
26	〃	〃	ビニル	4		
27	〃	〃	油 性	3		
28	〃	〃	塩化ゴム	3		
29	アルミエポキシ	〃	ビニル	4	なし	
30	〃	〃	油 性	3	〃	

第7章 溶接シーム部分の防食法の研究

7.1 まえがき

船舶および陸上構造物の溶接部の塗装において、溶接ビード上の塗膜劣化は、他の一般部分に比較して問題が多く、特に外板およびタンク内面における溶接ビードと、その近傍の防食については、かならずしも満足した手法により、防食管理が行なわれていないことは、周知の事実であり、現場塗装関係者からもこの点に関し、しばしば指摘されていた現状である。

溶接ビードにおける腐食現象は溶着金属と母材の材質が異なる場合には、両者の電位差による電気化学的な腐食に起因し、また、同一材質のものであっても高温加熱による熱応力の影響、酸化皮膜の生成、溶接付近に生じたスパッタの影響、溶接棒被覆剤による残留アルカリ性(Slag)の問題などにより、溶接部と防食塗膜との密着性が阻害され、塗膜劣化が起こり、ふくれ、はく離、さびなどの欠陥が生じる。このため溶接部の防食法に関しては、上記密着性阻害因子を除去するために十分な溶接あと処理管理を行ない、防食塗装を実施しなければならない、そこで、われわれは現在、鋼板下地処理方法として用いられている。機械的、化学的、処理法と防食塗装系の組合わせで、最良な密着力、防錆力を有する防食方法を見出し、船舶構造物の溶接部に対して、適当な防錆処置を講じるために、各種の下地処理法と、防食塗装系の組合せについて、大気曝露、海水浸漬、条件下で比較実験を行なった。

7.2 実験要領

溶接部の防食法に関しては、溶接方法、溶接棒形式、溶接前処理、溶接あと処理などの諸条件を考慮した上で実験を進めなければならないが、今回は、ユニオンメルト溶接平板突き合せに限定し、溶接ビードおよびその周辺、熱影響部の溶接あと処理法に主眼点を置き、実験を行なったものである。

7.2.1 試験片製作の順序

試験片は造船工場で、実船建造に用いられる軟鋼板(SM-41)を表1.7.1に示した機器で、ショットブラストを行ない、ただちに中濃度ジंकリッチペイントを塗装した後、図1.7.1のごとき順序で、ユニオンメルト溶接を行ない試験片の作成を行なった。

(1) 試験片の形状

試験片寸法：150×80×12 mm 図1.7.2に示す。

(2) 溶接法

(a) 溶接機器

SM-24 オートメルト溶接機

SER. No. Y-24428

Maker OSAKA TRANSFORMER
CO., LTD.

(b) 溶接角度

溶接は、開先を図1.7.3のごとく45°に2.5mm厚に切断した後、自動溶接機により溶接を行なった。

(c) 溶接条件

溶接条件は表1.7.2に示すごとくである。

(d) 溶接後の表地面状態

- i) ビード幅16~20 mm
- ii) 肉盛厚さ1~2 mm
- iii) Zinc 焼損幅ビード周辺3~4 mm(両面), 試験片端部5 mm(ガス切断面)

7.2.2 溶接部の素地調整

各造船所において現在施行せられている、塗装下地処理としての素地調整は、それぞれ各造船所の立地条件、その他の実情に応じて各種の機械的方法、化学的方法が用いられているが、本実験は溶接ビード上および焼損部分を対象としたため、地上でのブロック組立後あるいは、一部(船台搭載後)に溶接部の下地処理を行ない塗装をする必要がある。それゆえ、作業員が比較的簡単に船台上でも処理操作ができるような手法を用いなければならない。このため、次に示す一般的な方法により下地処理を行なった。

(1) 機械的方法

- i) ワイヤブラシ処理(注、パワーブラシのこと)
- ii) ディスクサンダ処理
- iii) サンドブラスト処理

(2) 化学的方法

i) 溶接部への射水とワイヤブラシ併用

この方法は溶接部のまだ熱い内に真水を射水し、ワイヤブラシで磨りながら溶接部の洗浄を行なった。(射水時の鋼板温度150~200°C)

ii) リン酸塩処理とワイヤブラシ併用

リン酸塩溶液を溶接部に刷毛にて塗布し、24時間そのまま放置後、ワイヤブラシで磨り、表面の生成堆積物を除去し塗装を行なった。

(3) 素地調整の程度

有処理 i) 極めて入念(ホワイトメタル程度)

ii) 実用程度(コマーシャル程度)

無処理 i) 無処理板(溶接後そのまま、塗装前溶接部をシンナを含ませた布で拭

く)

- ii) 赤さび板（大気中で時おり水を撒布しながら約3週間放置し、赤さびを発生させたもの）

(4) 素地調整後の試験片表面状態

写真 1.7.1 に各下地処理法により素地調整を行なった。

試験片の表面状態を示す。

- | | | |
|------------------|-------|-----|
| 1. ワイヤホイール完全 | 1'. 同 | 不完全 |
| 2. ディスクサンダ完全 | 2'. 同 | 不完全 |
| 3. サンドブラスト完全 | 3'. 同 | 不完全 |
| 4. 水洗（ワイヤ併用） | | |
| 5. リン酸塩処理（ワイヤ併用） | | |
| 6. 溶接後そのまま（さびなし） | | |
| 7. 溶接後そのまま（さびあり） | | |

7.2.3 供試塗料

実験に用いた塗料は下記に示す、ショッププライマ5種類、上塗さび止塗料6種類の組合せでテストを行なった。

(1) ショッププライマ種類

- | | |
|----------------------|------|
| i) 無機ジंकクリッチプライマ | 国内A社 |
| ii) 高濃度有機ジंकクリッチプライマ | 〃 |
| iii) 長曝形ウォッシュプライマ | 〃 |
| iv) 中濃度有機ジंकクリッチプライマ | 〃 |
| v) 外国無機ジंकクリッチプライマ | 外国B社 |

(2) プライマの種類

- | | |
|-----------------------|------|
| i) 油性船底1号塗料 | 国内A社 |
| ii) 塩化ゴムさび止塗料 | 〃 |
| iii) 肉厚形塩化ゴムさび止塗料 | 〃 |
| iv) 一般プライマ（L.Z.プライマー） | 〃 |
| v) 肉厚形エポキシ塗料 | 〃 |
| vi) タールエポキシ塗料 | 〃 |

(3) 塗膜の膜厚（最終膜厚を記す）

- | | |
|---------------|------|
| i) ショッププライマ膜厚 | 15 μ |
| ii) プライマ膜厚 | |

大気曝露条件下、海水浸漬条件下

無機ジंकクリッチのみの防食系	50~60 μ	50~60 μ
高度濃有機ジंकクリッチ	〃50~60	〃50~60
中濃度	〃	〃50~60
油性さび止	〃	× ₂ × ₃ 80~100
一般プライマ(L.Z.P)×1	45~70	—
塩化ゴム A/C	×2 140~180	×2 120~140
肉厚形塩化ゴム	×1 70~85	×1 80~100
肉厚形エポキシ	×1 60~100	×1 60~100
タールエポキシ	—	×1 140~100

（注：塗装後の実測値）

7.2.4 塗装法および塗装間隔

(1) 塗装方法

ショッププライマ塗装方法エアレススプレープライマ、塗装方法：刷毛

(2) 塗装間隔

塗装間隔は実船塗装工事前問題となる点が多いが本実験ではショッププライマとプライマ間のインターバル：7~10日

プライマとプライマ間のインターバル：One day one coat とした。

7.2.5 試験項目

大気曝露条件下および海水浸漬条件下で評価を行なうことにした。

大気曝露場所：三井造船(株)玉野研究所3階屋上、海岸線より約100米南面30°

海水浸漬場所：5×6×6mの大形タンクに海水約150tonを満し、隔日に午前8時~午後6時まで200l/minの割合で海水の入替えを行なった。

7.2.6 浸漬結果の判定

結果の判定は、A.S.T.M.法を基準にして行なった。

判定項目は次のようなものである。

さび	A.S.T.M.	D 610-43
ふくれ	〃	D 716-56

7.2.7 実験計画

（供試塗料と試験条件の組合わせ、および塗装条件）

i) ショッププライマとプライマの組合せを表 1.7.3 に示す。

ii) 試験条件と塗装系の組合せを表 1.7.4 に示す。

iii) 下地処理と塗装系の組合せを表 1.7.5 に示す。

7.2.8 3カ月後の実験結果の解析

造船塗装工程における3カ月という期間は、いろいろな角度から重要な意味をもっている。すなわち、総合的に見て、起工→進水→引き渡しの期間の状態を大気曝露条件および海水浸漬条件下にあると見なし、これら条件下での塗膜の、i)下地処理の影響、ii)防食塗装系の影響について評価を行なった。

A.S.T.M.法による各条件下のさび、ふくれの評価値を表1.7.6~1.7.8に示す。

表 1.7.6 大気曝露条件下におけるさび、ふくれの判定結果

表 1.7.7 海水浸漬下におけるさび、判定結果

表 1.7.8 海水浸漬下におけるふくれの判定結果

(1) 大気曝露条件下における防食

(a) 下地処理の影響

下地処理としての「ワイヤブラシ」、「ディスクサンダ」、「サンドブラスト」については、各塗装系の防食性に影響は認められない（高、中濃度有機ジンクのみ点錆の傾向あり）が、長期的な露曝試験においては処理の差が生じるものと考えられる。

高温溶接面に、真水を射水し「ワイヤブラシ」で処理する方法、「リン酸塩処理+ワイヤブラシ併用」、および無処理（さび有り、さび無し）面に対しては、エポキシジンクリッチプライマのみによる、タッチアップは膜厚が、50~60 μ でも点錆が認められた。特に、「リン酸塩処理+ワイヤブラシ併用」、無処理（さび有り）の条件は悪い。

無処理（さび有り）面の塗膜不良は当然のことであるが、リン酸塩処理の不良は、いわゆる処理剤中の酸（リン酸）の残存により、Zn と残存リン酸とが化学反応を起こし、防食性を低下させたものではないかと考えられる。しかし、3カ月の曝露条件下では、いまだ腐食傾向も局部的なものであり、長期の観察を要するものと考えられる。

(b) 塗装系の差

エポキシジンクリッチプライマ単独に関するものを除けば、いずれの塗装系においても、防食性は極めて良好であり、下地処理の差（完全、不完全）ショッププライマの差（種類および有無）および上塗りさび止め塗料による差は認められない。

(2) 海水浸漬条件下における防食

海水浸漬については、浸漬2カ月では予想以上に下地処理の影響、塗装系の差が顕著に現われてきたが、3カ月目ではそれほど劣化の進展が見られない。しかし、2カ月では防食性、耐ふくれ性ともに秀れていた無機質ジンクリッチ系のすべての下地処理条件に対して、溶接部、非溶接部とも防食性が消失し、発錆が認められ、また、有機ジンクについても同様に下地処理のいかんにかかわらず、ふくれが生じてきた。

浸漬2カ月に比べて、今回の判定結果では後述のごとく、下地処理の差よりも塗装系の差が全体的に見て顕著となってきた。

(a) 下地処理の差

処理別では「サンドブラスト」が最も良く、「水洗ーワイヤ併用」、「ワイヤブラシ」、「ディスクサンダ」などがこれにつき、「リン酸塩処理」、無処理（さび有、無）はともに欠陥が多かった。しかし、処理の入念の差はあまり認められない。

(b) 塗装系の差

i) エポキシジンクリッチペイント単独の場合

非溶接部のふくれは、面積効果から見ると「サンドブラスト」では溶接部に比べて多いが、他の処理「ディスクサンダ」、「水洗」、「リン酸塩処理」では、溶接部、非溶接部の差は認められず、ふくれが発生している。

ii) 無機ジンクリッチペイント単独の場合

「リン酸塩処理ーワイヤ併用」において全面大ふくれが生じ、「水洗ーワイヤ併用」においてもかなりの微ふくれが認められる。他の下地処理の場合には、国産無機ジンクリッチは、外国無機ジンクリッチより、ふくれが目立っている。だが、いずれの無機ジンクリッチの場合もすべての下地処理を通じて、溶接部と非溶接部もさびの発生があり、特に亜鉛がほとんど消費している点は注目すべきである。

iii) エポキシジンクリッチと防食塗装系の組合わせの場合

上塗塗料が、タールエポキシ、油性 A/C \times 3回、塩化ゴム A/C \times 3回の場合についての防食性、耐ふくれ性ともに良好である。また、厚膜形エポキシ、塗料の場合も、下地処理が良ければ（サンドブラスト、ディスクサンダ）良い結果を示していたが、下地処理が不良の場合にはふくれが認められた（溶接部のほうがふくれ易い）。

厚膜形塩化ゴムについては、すべての下地処理を通じてふくれが認められている。

iv) 長曝形のウォッシュプライマーと、防食塗装系の組合せの場合

厚膜形エポキシおよび塩化ゴム A/C のみを対象として実施したが、エポキシとの組合せでは溶接部、非溶接部ともふくれの傾向があり、塩化ゴム A/C については溶接部では異常なく、非溶接部ではふくれの傾向がある。

(c) 防食塗料を直接塗装をした場合。

i) 厚膜形エポキシ塗装系は、下地処理に関係なく非溶接部、溶接部ともにふくれ（中~大）が全面に発生している。この点については、エ

ポキソ塗料の正規要求膜厚に塗装できなかったこと、および塗装回数が1回であった点も無視できないので、エポキシ塗料の種類（特に硬化剤）を変えたもの、および膜厚の効果について別途確認する必要があると考えられる。

ii) タールエポキシは、3カ月経過の時点では良い結果を示しているが、リン酸塩処理、無処理を前提とした場合やはり不安である。

iii) 機械的処理のタッチアップ用塩化ゴムA/C+油性A/C×2は非溶接部で小～中ふくれ（酸性）が中程度生じており、化学処理面では全面にふくれが生じているが、相対的に溶接部は良好である。

iv) タッチアップ用塩化ゴムA/C+塩化ゴムA/C×2は、「リン酸塩ワイヤブラシ併用」、「無処理」以外は防食性、耐ふくれ性とも良好である。

7.2.9 12カ月後の実験結果の解析

大気曝露、海水浸漬条件下について、12カ月後の結果の解析を行なったが、各条件下とも3、6、12カ月を経て試験板の劣化が進み、下地処理、塗装系の要因水準の影響がかなり明確になってきた。

A. S. T. M. 法による各条件下のさび、ふくれ、はく離などの評価値を表1.7.9および1.7.10に示し、塗膜劣化などの総合的な評価については図1.7.4に示す。

表1.7.9 大気曝露条件下12カ月後のさび、ふくれ判定結果

表1.7.10 海水浸漬条件下12カ月後のさび判定結果

表1.7.11 海水浸漬条件下12カ月後のふくれ判定結果

図1.7.4 海水浸漬3～12カ月の期間のさび、ふくれの塗膜総合評価

(1) 大気曝露条件下における防食

3カ月後において不十分な下地処理（リン酸塩処理—ワイヤブラシ併用、無処理さび有、無）の場合の有機ジクロリッチ単独による防食に問題があったが、6、12カ月を経て、その傾向のさらに顕著になってきたと同時に「水洗—ワイヤブラシ併用」、「サンドブラスト不完全」の場合の有機ジクロリッチ系にもかなりのさびの成長が認められてきた。12カ月ではジクロリッチ以外にも、下地処理の影響がかなり認められ「無処理さび有」面では、全塗装系にわたり、溶接部、非溶接部ともにさび、ふくれの進捗が著しく、溶接面ではほとんど使用に耐えない程度に塗膜が劣化している。

(a) 下地処理の影響

i) 下地処理を行なわなかった溶接部の発錆面に、どのような防食塗装系を適用しても防食塗装の効果はなかった。これは、塗装面に点錆が発生すると同時に塗装前のスケールが腐食により成長して、防食塗膜を内部から持ち上げ、ふくれる状態となっている。

この結果から、曝露条件下の実船防食塗装系を考慮するならば、このような面の下地処理は不可欠であることがいえる。

ii) 溶接部をリン酸で除錆する方法は、防食塗装が有機ジクロリッチ単独の場合には特に不相当である。これは、残存リン酸（酸性リン酸塩）が塗料中のZnと反応し、本来のZn末による防食機能を低下させたためであろう。実際にはこのような下地処理は行なわれないが、たとえば、溶接部のアルカリをリン酸塩で中和する場合、中和後短時間で有機ジクロリッチペイントを塗装することは注意する必要がある。

iii) 「サンドブラスト」を施行した塗装系は「ワイヤブラシ」、「ディスクサンダ完全、不完全」に比較していくらか悪い結果が出ている。これは、ある程度の厚膜形防食塗装系（100 μ 以上の塗膜厚）を適用しなければ、機械処理のうちサンドブラストのようなおとつ（凹凸）の多いものでは点錆が生じやすいことがいえる。下地処理としての「サンドブラスト」は経済性、作業性の面で問題があるので、曝露条件下では現在の新造船防食塗装で行なわれている「ディスクサンダ」、「ワイヤブラシ」などによる下地処理が最適であろうと考えられる。

(b) 塗装系について

i) 有機ジクロリッチ単独塗装系では、前述したごとくその防食性にいくらか問題点がある。これは、塗膜が他の防食系に比べ多孔質であるため、外部から侵入する腐食成分を防止できないのと、長期間曝露されるにつれ単独皮膜の亜鉛量では、Znの電気防食とか、Zn塩による防食が十分に期待できないためと考えられる。

ii) 防食塗装系の影響差は、6カ月経過時より認められるようになり、1カ年では、さらにその傾向が強くなってきた。

ショッププライマとして、有機ジクロリッチを含む塗装系は、極めて良好な防食状態を示しているが、LZプライマ1回塗りのような薄膜形塗装系ではジクロリッチペイントより劣って

いる。

ii) ショッププライマ無塗装の場合、LZ 系プライマはエポキシ、塩化ゴム A/C×2 系に比較して非常に悪くなってきている。この場合、下地処理面に直接 LZ 系プライマを 1 回塗りするだけでは不十分であり、必ず 2 回以上塗装する必要があると考えられる。

(2) 海水浸漬条件下における防食

浸漬 3 カ月の期間では、下地処理の影響も認められたが、それよりも塗装系の影響が顕著に認められていた。6、12 カ月を経過するに従い、その傾向はさらに明白になってきた、と同時に下地処理の差、溶接部、非溶接部の差が個々の塗装系において認められてきている。

i) 有機ジンクリッチを下塗りした塗装系は、浸漬 1 年後においても全体として W/P の下塗り、S/P 無塗装に比較して秀れた結果を示している。しかし、防食塗装系が比較的多孔質で、かつ正規の膜厚が得られなかった塩化ゴム（厚膜形、エポキシ厚膜形）は、ふくれの傾向著しく、特に塩化ゴム（厚膜形）はふくれの光端が割れ、さびの発生が多く問題があった。

ii) 長曝形 W/P を下塗りした塩化ゴム A/C 系は、6 カ月では有機ジンクリッチ系とほとんど同じ程度であったが、1 年後では同じ下地処理（サンドブラスト）に差が生じ、有機ジンクリッチの優位性が現われている。

iii) エポキシ形防食塗装系を直接試験板に塗装したものは、下地処理の良否にかかわらず 3 カ月でほとんどふくれが生じ、エポキシ単独塗装は危険であることがわかった。また、その後の浸漬（6～12 カ月）でふくれ部分からのさびの発生が著しいことが認められている。

iv) タールエポキシについては、3 カ月では塗装系による差はあまり認められなかったが、6、12 カ月と経過するにしたがい有機ジンクリッチペイントを塗装したものと、ショッププライマ無塗装のものに多少の差が認められてきているが、実用的には問題なく良好である。

(a) 下地処理の影響について

i) 機械的下地処理としては「サンドブラスト」が最も秀れている。

ii) 化学処理と機械的処理を比較しても、当然のことながら「サンドブラスト」、「ディスクサンダ」が良好である。

iii) 「ディスクサンダ」と「ワイヤブラシ」の差は顕著でないが、前者がいくらか秀れている。

る。

有機ジンクリッチを下塗りした両者のうち、タールエポキシ油性 A/C 塗装系を比較しても前者が幾分良い結果を示している。

iv) 「水洗ーワイヤブラシ併用」は、良結果を期待していたが「ワイヤブラシ」と同程度である。

v) 「リン酸塩ーワイヤブラシ併用」は、「ワイヤブラシ」、「ディスクサンダ処理」に比較して無機、有機ジンクリッチ塗装面では、実用に耐えぬほどに悪い結果を示している。しかし、「ショッププライマ」、「無」あるいは、下塗りとして、タッチアップ用塩化ゴム A/C を塗装したリン酸塩処理の溶接部は比較的良好の結果を示している。

vi) 無処理（さび、有無）については、すべての塗装系に「ふくれ」を生じており、実際施行に当っては防食塗装系がタールエポキシのような秀れた塗料でもなんらかの下地処理が必要である。

vii) 個々の塗装系の差を無視して、下地処理法による順位をつければ

(良) サンドブラスト、ディスクサンダ > ワイヤ
ブラシ > ワイヤ併用 > リン酸塩ーワイヤ併用 >
水洗ーワイヤ併用 >
無処理(不良)

といえる。

(b) 塗装系について

(i) ショッププライマの差

i) ショッププライマとしての、有機ジンクリッチペイント、ウォッシュプライマ、タッチアップ用塩化ゴム A/C を比較すると有機ジンクリッチペイントに優位性が認められる。特に下地処理の良い場合にはそれが顕著である。

タッチアップ用塩化ゴム A/C および、長曝形 W/P は非溶接部で酸性ふくれの傾向が見られた。

ii) 有機ジンクリッチペイント上の油性 A/C は「サンドブラスト処理」以外は、ふくれの傾向を示し、特に溶接部のふくれが著しく耐アルカリ性のないことを示している。しかし、タッチアップ用塩化ゴム A/C のような耐アルカリ性塗装系を下塗りした油性 A/C 系は、溶接部が良好で非溶接部に、ふくれが著しいなど、ショッププライマによる差が出てきている。

iii) ショッププライマの有無についての評価は、エポキシ（厚膜形）とタールエポキシ形での

行なっているが、エポキシ塗料の直接塗装の結果が早期に悪くなったこと、下塗り塗装を行なわなかったタールエポキシ塗料の1年後のふくれの程度から考え、ショッププライマ、タッチアップの効果はあるといえる。

(ii) ジンクリッチペイント単独による防食について。

i) 無機ジンクリッチペイントでは、3～6カ月の期間で溶接部、非溶接部ともかなりの発錆が見られたが、その後の進展は少ない。また、ふくれはほとんど見られなかった。これは塗膜が多孔質のためである。要するに、この種の防食塗装系は電気防食を中心としたものであり、面積効果を無視してはならないし、実船デターを重要視すべきであると考えられる。

Na-Silicate 系より、Ethyl Silicate 系のほうがいくらか優れており、おそらくこれは被膜形成の差によるものと考えられる。

ii) 有機ジンクリッチペイントでは、その逆に発錆はないが、ふくれが著しい。水のたまる所(たとえば Behind Linning など)への単独防食には不適当であろう。

iii) 「リン酸塩-ワイヤブラン併用」の場合には、無機、有機ともふくれの傾向が著しく見られるが、これは前述したごとくリン酸と亜鉛の反応による影響と考えられる。

(iii) 塩化ゴム厚膜による防食

有機ジンクリッチペイントを下塗りした面にかテストを行っていないが、下地処理に関係なくふくれが認められる。溶接面と非溶接面を比較すると、3カ月、6カ月経過後では溶接面のほうが良好な傾向を示していたが、1年後ではほとんど同じで亜鉛化合物が塗膜面に析出していた。試験片の塗膜厚が、2回塗りとしては極めて薄かったため(目標120 μ に対し70 μ)か、比較的ピンホールが多い。この種の塗料のみで完全な防食を求めることは困難であり、下塗りとして Scaler Coat または Impermeable Finish Coat の必要性があると考えられる。

(iv) エポキシ(厚膜)による防食

「サンドブラスト」後に、有機ジンクリッチペイントを下塗りしたものと、「リン酸塩」で処理したものは良い結果を示している。その他の条件ではすべてふくれ、さびが生じ問題がある。

ショッププライマとの関係を示せば、次のことがいえる。

(良)有機ジンクリッチ>長曝形 W/P> ショッププライマー無し(不良)

本実験に用いたエポキシは、1回塗りで膜厚が薄かったため(目標100 μ 以上に対して50～70 μ)にこのような結果になったのか、次回はプライマの膜厚の影響、エポキシ塗料の「タイプ」についてさらに実験を行なう必要があると考えられる。

また、ふくれの形状が「サンドブラスト」では円形であったのに、他の下地処理条件では無定形になっている。これは「サンドブラスト」面へのこの塗膜の密着性が秀れていることを示すものとして特記すべきであり、適正塗膜厚での「サンドブラスト」面へのエポキシ塗装は良い結果を与えるものと期待できる。

(v) タールエポキシによる防食

他の塗装系に比べ、下地処理の影響も少なく良い結果を示し、海水浸漬条件下の塗料としては最も秀れていることが明確になった。しかし、無処理「さび有り」面では有機ジンクリッチペイントを下塗りした系もふくれを生じ、少なくとも「ワイヤブラン」、「ディスクサンダ」程度の下地処理を行なう必要がある。

また、ジンクリッチペイントを下塗りした面と、ショッププライマ無塗装を比べた場合、ジンクリッチペイントを下塗りしたものがすべての下地処理を通じて良い結果を示していることからして、タールエポキシのような秀れた塗料であっても下地処理が不十分な場合、ジンクリッチペイントをタッチアップしたほうが良好な結果を得得であろう。

(vi) 油性 A/C の場合

有機ジンクリッチ面への油性 A/C の塗装は、ふくれが認められ有機ジンクリッチ面への油性 A/C (耐アルカリ性の弱い)の塗装には問題があることを示している(塗膜はかなりぜい化しているものと考えられる)。

また、塩化ゴムタッチアップ用 A/C との組合わせも酸性ふくれが認められ万全とはいえない。

(vii) 塩化ゴム A/C の場合

有機ジンクリッチペイントと組合わせた塗装系(実船に適用)は、実用上問題ない状態であり、サンドブラストした場合の結果は抜群である。これに比べて長曝形 W/P をタッチアップした場合はやや劣っている。また、防食塗膜厚が厚いタッチアップ用塩化ゴム A/C でタッチアップする方法も実用的である。

7.2.10 大気曝露, 海水浸漬条件下12カ月後の写真撮影結果

大気曝露条件下	下地処理条件による比較 写真 1.7.2~1.7.11
海水浸漬条件下	下地処理条件による比較 写真 1.7.12~1.7.21
海水浸漬条件下	塗装系による比較 写真 1.7.22~1.7.29

これら実験結果を実船塗装に対比させて、まとめて見ると下記のようになる。

7.3 総括

(1) 大気曝露条件下

大気曝露条件下では、次の諸点がかなり明確に確認された。すなわち、下地処理については、

- i) 無処理で発錆している面に対して、どのような塗装系をもってもならぬかの下地処理をしたものに比べれば結果が悪い。
- ii) リン酸塩除錆は、ジンクリッチペイントのような反応性プライマの下地処理としては危険である。
- iii) 良い下地処理をしても、防食塗装系の膜厚が薄ければ成績が悪くなるとの結果が得られた。

塗装系については、

- i) 有機ジンクリッチペイントのみによる防食は、下地処理に関係なく点錆が発生する。
- ii) 防食塗膜厚が厚いものについては、ほとんど問題はないが、薄いものについてはショッププライマによるタッチアップが必要であるなどのことが判明した。

要するに経済性と性能の両面を考慮するならば、ディスクサンダ、ワイヤブラシによる除錆後、有機ジンクリッチペイントでタッチアップし、ついで正規防食塗装を行なうのが溶接面および非溶接面に対する良い防食法といえるであろう。

(2) 海水浸漬条件下

海水浸漬条件下での腐食の形態としては、無機ジンクリッチペイントのような多孔質塗料を除けば、一般にふくれが発生し、それが破壊されて発錆となるものが多い。したがって、解析に当たっても、ふくれを重点的に注目することにした。6カ月後のデータに比べ、9~12カ月と経過するにしたがい腐食作用の激しい海水中の浸漬であるだけに、下地処理一塗装系の個々の組合せについて、さらに詳細な傾向が見られるように

なった。すなわち、下地処理(ショッププライマも含む)については、サンドブラストが抜群の結果を与え、万全の防食性を期するならば溶接部に対するバキュームサンドブラストなどの除錆機の実用化の必要性を示した。

塗装系としては、

- i) 無機ジンクリッチペイントは、6カ月以降は著しい発錆の傾向はなく、電気防食機能の点で面積効果を考慮し、実用の結果を注目すべきであろう。
- ii) 有機ジンクリッチペイント単独では、ふくれが出やすい。
- iii) 塩化ゴム厚膜形、ならびにエポキシ厚膜形は、試験片の調整塗膜厚管理に問題があり、明確な防食基準が得られなかったので再テストの必要を生じた。
- iv) タールエポキシは極めて秀れており、ディスクサンダ、ワイヤブラシ、処理後塗装する現行の方法で問題ない。
- v) 塩化ゴム A/C は機械処理後、有機ジンクリッチを下塗りすれば実用上問題がないといえる。
- vi) 油性 A/C はあまり良くない。特に有機ジンクリッチペイントに対しては不安がある。

最後に本実験では、タッチアップされたショッププライマと上塗り A/C 間のインターバルを7日~10日間としたが、最短塗装可能時間を見出す実験を行なうことも必要であろう。

参 考 文 献

- (1) 吉田俊夫, 松永和介, 金谷文善, 小野靖彦, “塗装面に対する, 溶接施行について” 溶接学会誌 1950. vol. 28. No. 1
- (2) 荒木睦郎, 浜田外治郎, 佐治豊 “溶接部における塗膜ふくれ防止法の研究とその応用” 防錆管理 vol. 9. No. 8. P 1~5
- (3) 吉田真(鉄道研究所) “溶接部塗装のコツ” 金属表面処理技術
- (4) Painting of Weld Corrosion, vol 16 No 12 60lt~7t (1960) Dec
- (5) 日本ペイント KK. 技術資料 “溶接性良好な前処理塗料の開発”
- (6) 明石重雄 “溶接と塗装” 溶接学会誌 第15巻(1966)第10号

表 1.7.1 ショットブラスト、ジョッププライマ
塗装装置の仕様

Shot Blast 装置 (平賀機工業)		Shopprimer 塗装装置 (旭大映製)	
項目	仕様	項目	仕様
グリッド 噴射方法	回転放射方式	Heating 方法	間接式 (電熱バーナー)
ノズル 前空圧力 (kg/cm ²)	600 weight ゲージ	Heating 発生熱量 (kcal/H)	7 kcal/H に調整
鋼板に対するグリッド 吹き角度	上部 85° 下部 50°	Heater の鋼板との距離 mm	450
インペラと鋼板との距離 mm	上部 900 下部 1000	自動スプレーガンの距離	上、上、各 3
グリッド 投射量	410 kg × 6 (上下)	自動スプレー 移動速度	速度調節式 最低限度 57 mm/min
グリッド 寸法 (mm)	1.4	自動スプレー 移動方向	横 行
パルカ ボタン	max 90 μ mean 65 μ	圧力 Inlet (kg/cm ²)	5~6
—	—	圧力 Outlet (kg/cm ²)	140~150
—	—	塗装膜厚 (μ)	12~20

表 1.7.2 溶接材料および条件

溶接材料	溶接条件		
	電流 (A)	電圧 (V)	速度 (cm/min)
ワイヤ KW-43(4.8mm)	700	32	40
フラックス K13-14A(明鉄)			

表 1.7.3 ジョッププライマとプライマ組合せ表

ジョップ プライマ	有						無	
	無機 ジンクリッチ	高濃度有機 ジンクリッチ	中濃度有機 ジンクリッチ	W/R	外国無機 Z/R	—	タッチアップ用 塩化 30 A/C	
無機 ジンクリッチ	25	① ¹	—	—	—	—	—	
高濃度有機 ジンクリッチ	25	—	① ²	—	—	—	—	
中濃度有機 ジンクリッチ	25	—	—	① ³	—	—	—	
外国無機	25	—	—	—	—	① ²⁴	—	
塩化 30 (厚)	70	—	—	① ¹⁴ ② ¹⁵	—	① ²⁵ ② ²⁶	—	
エポキシ (厚)	100	—	—	① ¹⁶	—	① ²⁷	—	
マル エポキシ	100	—	—	① ¹⁷	—	① ²⁸	—	
L. Z.	35	—	—	① ¹⁸ ② ¹⁹	—	① ²⁹ ② ³⁰	—	
油性 A/C	40	—	—	② ²⁰ ③ ²¹	—	② ³¹ ③ ³²	① ³³ ② ³⁴	
塩化 30 A/C	40	—	—	② ²² ③ ²³	—	② ³³ ③ ³¹	① ³² ② ³³	

注 1) ①の数字塗装回数 2) 数字は塗装系の番号 3) 膜厚: μ/coat 4) タッチアップ用塩化 30 A/C は 70μ/coat

表 1.7.4 試験項目と塗装系組合せ表

A. 屋外バコ	2	3, 4, 8, 12, 14, 16, 22, 25, 29	18, 27, 33
B. 海水浸漬	1, 2	13, 5, 15, 23, 26, 27, 36	6, 7, 11, 16, 17, 21, 24, 28, 32, 38

表 1.7.5 下地処理条件と塗装系組合せ表

処理方法	処理名	程度	A 屋外バコ	B 海水浸漬
ワイヤ	ブラスト	完全	6, 12, 18, 27, 33	5, 7, 13, 23, 36
		不完全	2, 3, 4, 8, 16, 22, 29	6, 11, 16, 27, 38
ワイヤ	サンド	完全	6, 12, 18, 27, 33	5, 7, 13, 23, 36, 28
		不完全	2, 3, 4, 8, 16, 22, 29	1, 2, 24, 6, 11, 16, 27, 38
ワイヤ	ブラスト	完全	6, 12, 18, 27, 33	5, 7, 13, 23, 36, 28
		不完全	2, 3, 4, 8, 16, 22, 29	1, 2, 24, 6, 11, 16, 27, 38
水	リン酸塩法	完全	6, 12, 18, 27, 33	5, 7, 13, 23, 36, 28
		不完全	2, 3, 4, 8, 16, 22, 29	1, 2, 24, 6, 11, 16, 27, 38
無	サビ止め	完全	6, 12, 18, 27, 33	5, 7, 13, 23, 36, 28
		不完全	2, 3, 4, 8, 16, 22, 29	6, 11, 16, 27, 38

表 1.7.6 大気曝露 3 カ月後「さび」「ふくれ」判定結果

No.	塗料系	ワイヤワラン		アイスタンダ		サンドブラスト		水浸	付着率 (%)	腐蝕	
		定	不	定	不	定	不			深さ (mm)	長さ (mm)
2	有機エポキシ樹脂系 (No.1)	/	/	0.2	/	/	0.2	/	/	0.2	0.2
3	有機エポキシ樹脂系 (No.2)	/	/	/	/	/	/	0.1	/	0.3	0.5
4	有機エポキシ樹脂系 (No.3)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
6	エポキシ樹脂系 (No.4)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
8	エポキシ樹脂系 (No.5)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
12	有機エポキシ樹脂系 (No.6)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16	有機エポキシ樹脂系 (No.7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
18	エポキシ樹脂系 (No.8)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
22	有機エポキシ樹脂系 (No.9)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
27	エポキシ樹脂系 (No.10)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
29	エポキシ樹脂系 (No.11)	1.2	/	/	/	/	/	/	/	/	1年部
33	有機エポキシ樹脂系 (No.12)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/






さび ふくれ
 錆接部 
 非錆接部 
 評価点 表示法
 1~3  L: Large
 4~6  M: Medium
 7~10  S: Small
 大
 注) 欠陥 0~10
 2) 1~118 試験片No.

表 1.7.7 海水浸漬 3 カ月後「さび」判定結果

No.	塗料系	ワイヤワラン		アイスタンダ		サンドブラスト		水浸	付着率 (%)	腐蝕	
		定	不	定	不	定	不			深さ (mm)	長さ (mm)
1	有機エポキシ樹脂系 (No.1)	/	/	L	L	L	L	/	/	/	/
2	有機エポキシ樹脂系 (No.2)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
24	有機エポキシ樹脂系 (No.3)	/	/	L	L	L	L	/	/	/	/
5	有機エポキシ樹脂系 (No.4)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
6	エポキシ樹脂系 (No.5)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
7	エポキシ樹脂系 (No.6)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
11	エポキシ樹脂系 (No.7)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
13	エポキシ樹脂系 (No.8)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16	有機エポキシ樹脂系 (No.9)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
23	エポキシ樹脂系 (No.10)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
27	エポキシ樹脂系 (No.11)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
28	エポキシ樹脂系 (No.12)	/	/	/	0.2	/	/	0.5	/	/	/
36	有機エポキシ樹脂系 (No.13)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
38	有機エポキシ樹脂系 (No.14)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/






錆接部 
 非錆接部 
 評価点 表示法
 1~3 
 4~6 
 7~10 
 大
 注) 欠陥 0~10
 2) 119~214 試験片No.

表 1.7.8 海水浸漬3ヵ月後「ふくれ」判定結果

No.	作業者	1号機		2号機		3号機		水圧		無処理	
		完	不	完	不	完	不	完	不	完	不
1	...	/	/	L	L	S	S	S	S	/	/
2	...	/	/	L	L	S	S	S	S	/	/
24	...	/	/	/	/	/	/	S	S	/	/
5	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S
6	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S
7	...	/	/	/	/	/	/	/	/	S	S
11	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
13	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16	...	/	/	L	L	M	M	L	L	S	S
23	...	/	/	L	L	L	L	S	S	/	/
27	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S
28	...	/	/	/	/	/	/	/	/	S	S
36	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S
38	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S

完機部
 無処理部
 浮腫点 表紙法 ふくれ Size
 1~2 L: Large
 4~6 M: Medium
 7~10 S: Small
 注1) 完機部 6~10
 注2) L=25.0~30.0, M=15.0~20.0, S=5.0~10.0

表 1.7.9 大気曝露12ヵ月後「さび」「ふくれ」判定結果

No.	作業者	1号機		2号機		3号機		水圧		無処理	
		完	不	完	不	完	不	完	不	完	不
2	...	/	/	L	L	S	S	S	S	/	/
3	...	/	/	L	L	S	S	S	S	/	/
4	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
6	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
8	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
12	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
18	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
22	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
27	...	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
29	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S
33	...	/	/	L	L	L	L	S	S	S	S

完機部
 無処理部
 浮腫点 表紙法 ふくれ Size
 1~2 L: Large
 4~6 M: Medium
 7~10 S: Small
 注1) 完機部 6~10
 注2) L=25.0~30.0, M=15.0~20.0, S=5.0~10.0

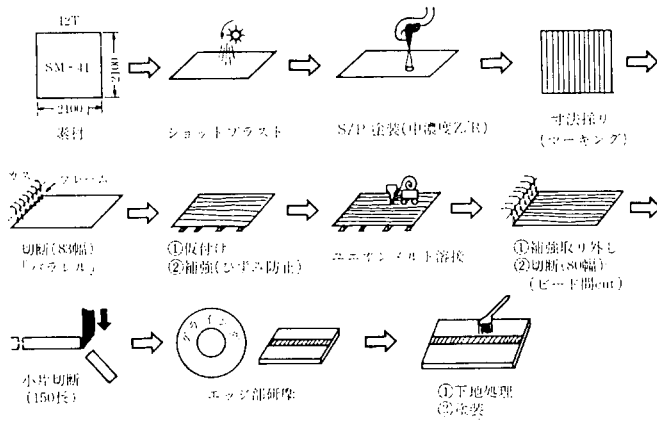


図1.7.1 ニオンメルト溶接試験片製作順序

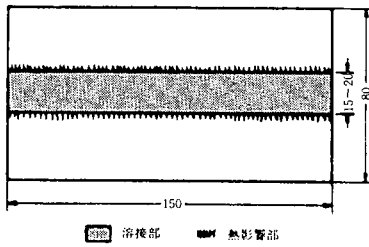


図1.7.2 試験片

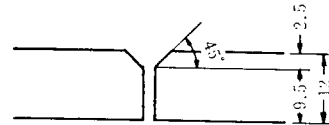


図1.7.3 溶接角度

試料 No.	下地母理 の名称	防食方法 の名称	ワイヤ		ダイヤモンド		サンド		水洗		リン酸塩法		無処理	
			完全	不完全	完全	不完全	完全	不完全	完全	不完全	ワイヤ併用	完全	ワイヤ併用	完全
1	加硫アクリル 系樹脂	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
2	有機ポリカ ロニウム系 樹脂	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
24	加硫アクリル 系樹脂(外 国産)	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
5	加硫アクリル 系樹脂(200E)	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
6	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
7	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
11	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
13	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
16	長繊維 W/FD 樹脂	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
23	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
27	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
28	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
36	有機アクリル 系樹脂 A/C 200E	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△
38	"	200E	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△	○	△

(注) ○ 良好, △ 不良, × 不良

図 1.7.4 防食方法の研究, 海水浸漬テスト試験期間と結果図(総合評価)

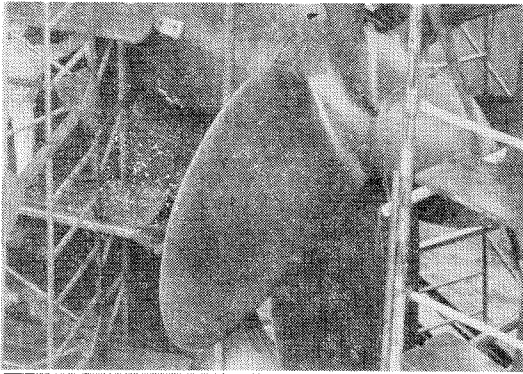


写真 2.2.9 船 尾 部

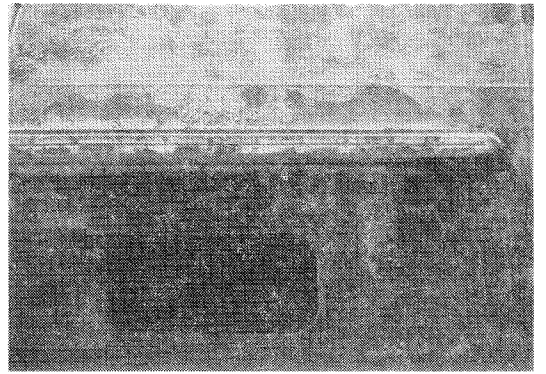


写真 2.2.11 B社, 特殊塗装部

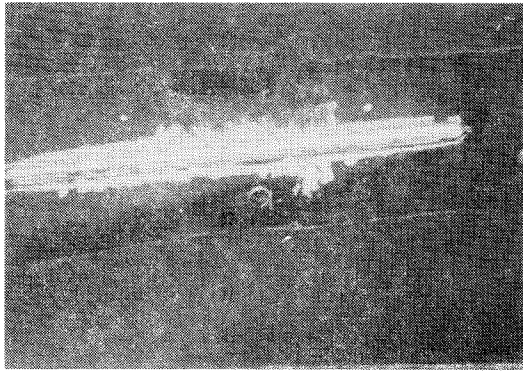


写真 2.2.10 A社, 特殊塗装部

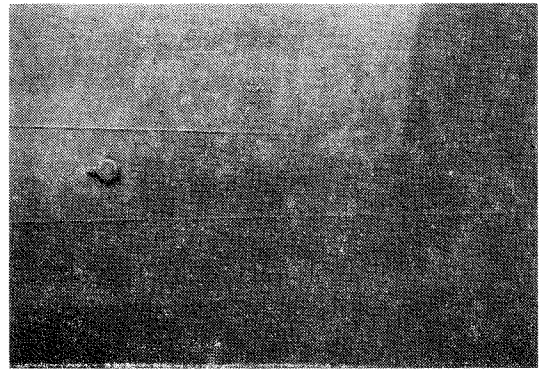


写真 2.2.12 防食塗装区域

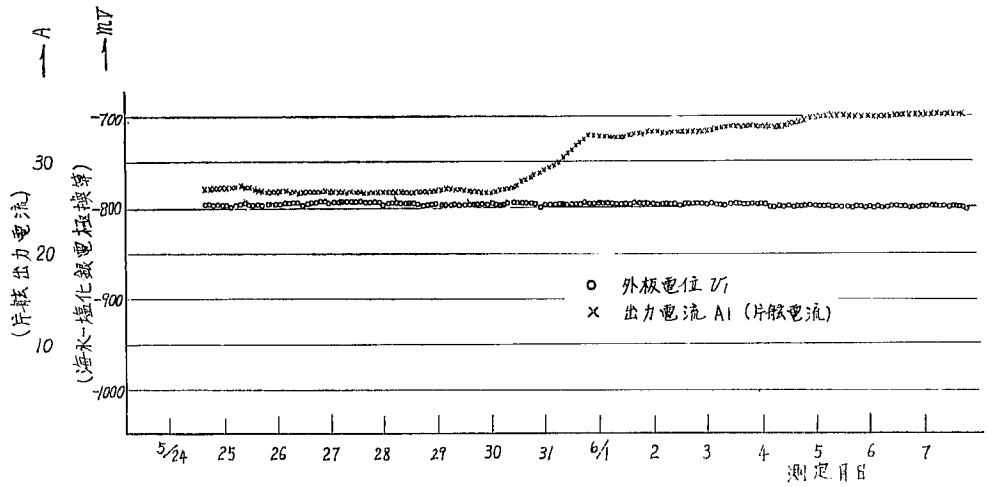


図 2.2.16 航行中の外板電位および出力電流

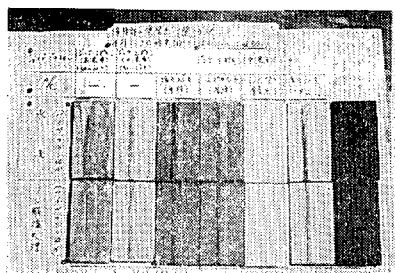


写真 1.7.8

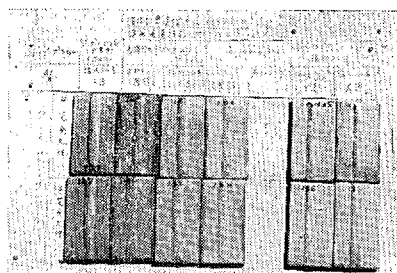


写真 1.7.13

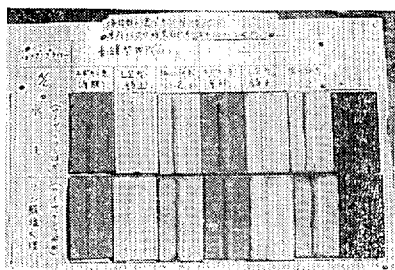


写真 1.7.9

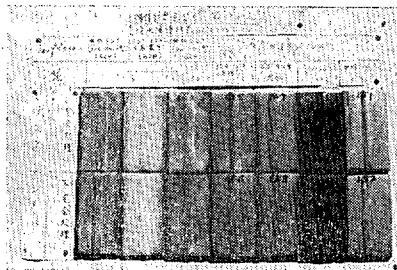


写真 1.7.14

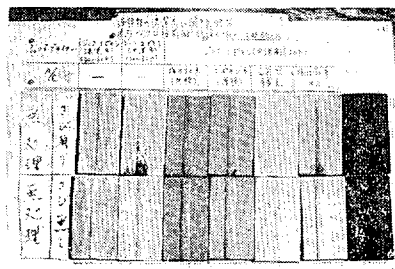


写真 1.7.10

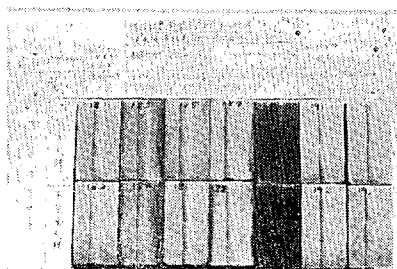


写真 1.7.15

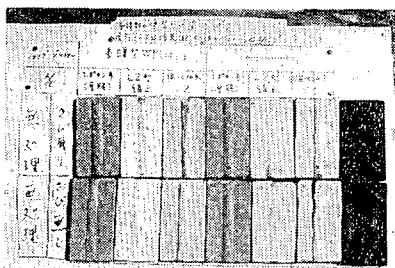


写真 1.7.11

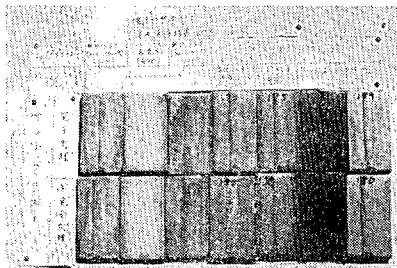


写真 1.7.16

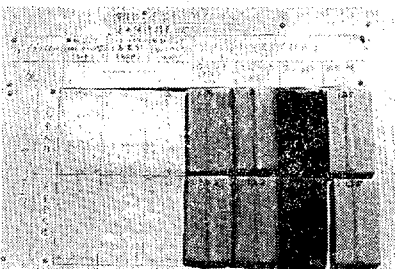


写真 1.7.12

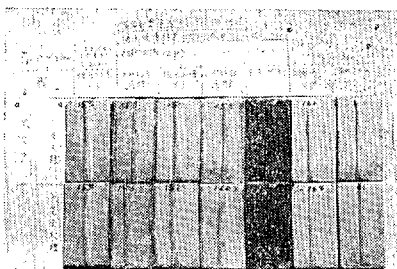


写真 1.7.17

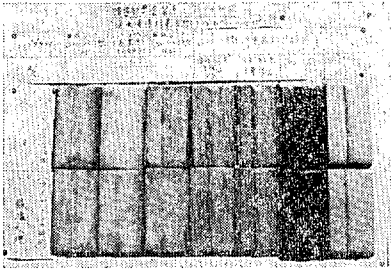


写真 1.7.18

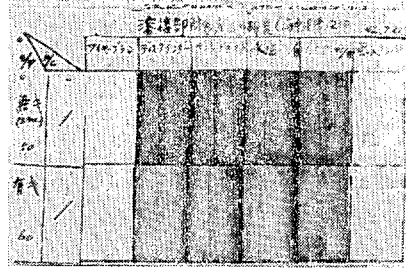


写真 1.7.23

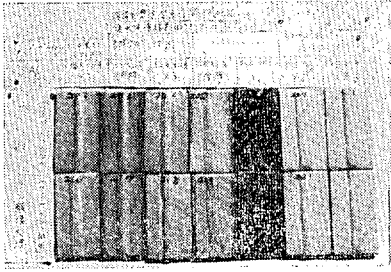


写真 1.7.19

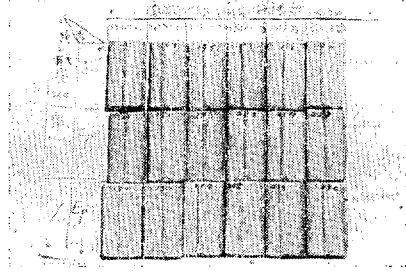


写真 1.7.24

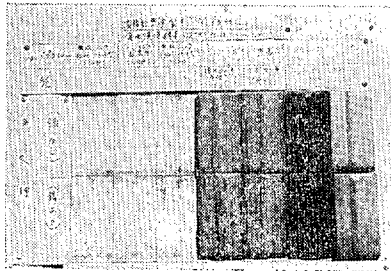


写真 1.7.20

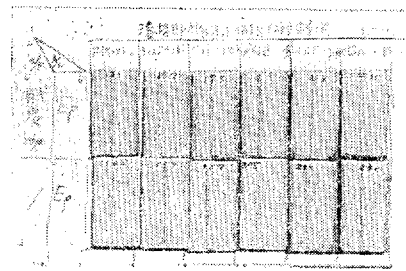


写真 1.7.25

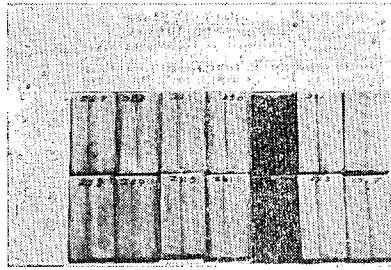


写真 1.7.21

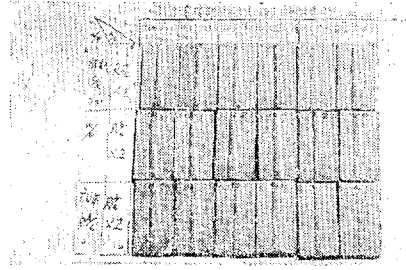


写真 1.7.26

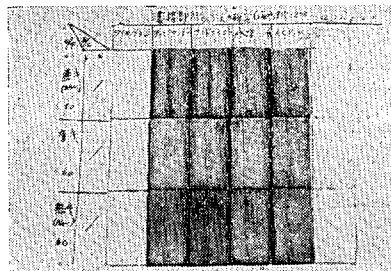


写真 1.7.22

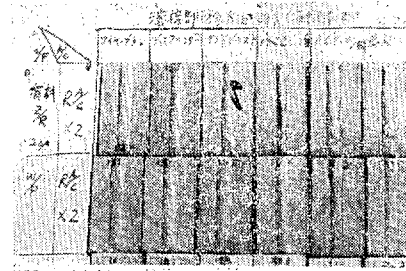


写真 1.7.27

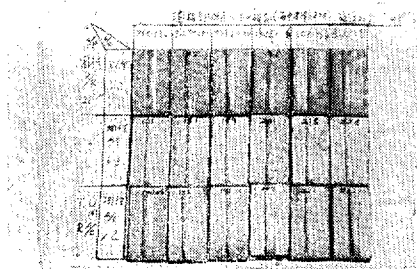


写真 1.7.28

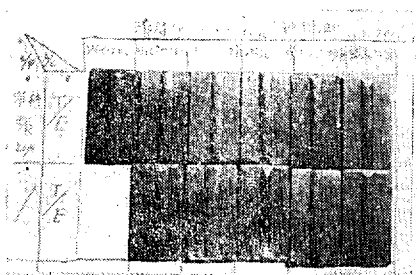


写真 1.7.29

第 8 章 高張力鋼の溶接性に及ぼす塗料配合の研究

造船工場においては最近船舶の大型化に伴って高張力の使用量が増加し、近い将来は全面的に採用される傾向にあるが船舶および鉄鋼構造物ではその組立完了までの鉄鋼一時防錆のため、あるいは経済的、能率的な見地から加工前の原材料に従来からエポキシ-ポリアミド樹脂を基剤とし防錆顔料として亜鉛末を加えたもの、あるいはビニルブチラール樹脂-隣酸を基剤としこれにジクロロメート、黄鉛等を加えたもの、その他、種々の防錆剤がショッププライマと称され一時防錆塗料として使用される。これら一時防錆塗料は各塗料メーカーが曝露防錆性および上塗り塗料との密着性に主眼点を置き開発したものを各造船所に持ち込み溶接性、溶断性、その他の性能実験を行ない、その結果採用されてきたものであり、塗料配合と溶接性との関係は一応経験的にしか判断されていなかったため理論的には不明な点が多く、また、従来は塗料配合が判っていても一応実験を行なわなければその塗料の溶接性能について判断ができなかった。それゆえ塗料メーカーでショッププライマの種類が変わるたびにまた、性能の改良による配合の変更のあるたびにごとに実験を行なわなければならない造船所においては時間的、人的、経済的にかかなりの犠牲をはらっているのが現状である。そこでわれわれはその塗料の配合比を知るだけで一応の溶接性能が判断され取捨選択が自由に行ない得ることができれば非常に便利であると考え、溶接性に

主眼点を置いた塗料原料選択のための実験を行なったものである。

実験要領

乾燥塗膜中で溶接性、溶断性に影響があると考えられる要因は展色剤と顔料の組合せおよびその濃度である。そこで展色剤単独の場合の溶接性を調査するとともに一般防錆顔料との組合せによる溶接性溶接棒被覆剤芯線の中に加えられ溶接時に脱酸効果を発揮するといわれている脱酸剤を塗料顔料成分とした塗料系による溶接性および対曝露防食性の実験を行なったものである。

8.1 溶接性実験

8.1.1 実験に使用した鋼材

富士鉄 50kg/mm² Hi-TEN 鋼 t 14 m/m

8.1.2 試作塗料

試作したショッププライマの展色剤は塗料メーカーで一般に市販されているウォッシュプライマあるいは有機ジクロリッチプライマ等を使用されている展色剤を中心に新たにウレタン樹脂、フェノキシン樹脂を用い顔料は一般防錆顔料および溶接冶金的な観点から燃焼生成物に対する脱酸効果を有するフェローアロイ数種類を選択し、これを顔料成分とする塗料を試作した。塗料中の P. V. C は顔料の比重にもよるが P. V. C. 35~45%の範囲のものを使用した。実験に供した展色剤および顔料は下記のようなものでその組合せを表 1.8.1 に示す。

展 色 剤

- 1) ポリビニルブチラール樹脂
- 2) エポキシポリアミド樹脂
- 3) エポキシイソシアネート樹脂
- 4) ウレタン樹脂
- 5) フェノキシン樹脂

顔 料

Fe₃O₄
 アルミ粉末
 マンガン粉末
 ZnCrO₄
 BaSO₄
 MgFeO₄
 α-Fe₂O₃
 Fe-Cr (外国品)
 Sr-Cr
 Fe-Ti
 Fe-V (V. 33.16%)

Fe-Cr (L) (C 1.04%, Cr 34.87%) 国産
 Fe-Cr (H) (C 6.40%, Cr 67.23%) ♪
 Fe-Mn (Mn 78.26%)
 Metallic-Si (Si 97.78%)
 Fe-Si (Si 76.35%)
 Ca-Si (Si 59.92%)
 展色剤と顔料の組合せによる溶解性実験は樹脂単独

で塗膜を形成した場合の溶解性およびフェノキシ樹脂については顔料総当りとし、他のポリビニルブチラール樹脂は Fe_3O_4 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、Fe-Cr (外国品) ストロンチウムクロメートと組合せ、エポキシポリアミド樹脂、ウレタン樹脂はアルミ粉末と、エポキシイソシアネートは Fe_3O_4 アルミ粉末、ストロンチウムクロメート等の顔料と組合せした。(表 1.8.1)

表 1.8.1 展色剤および顔料の組合せ

Vehicle Digment	ポリビニル ブチラール	エポキシ ポリアמיד	フェノキシ 樹脂	ウレタン樹脂	エポキシ イソシアネート 樹脂
Fe_3O_4	○	—	○	—	○
アルミ粉末	—	○	○	○	○
マンガン粉末	—	—	○	—	○
$ZnCrO_4$	—	—	○	—	—
$BaSO_4$	—	—	○	—	—
$MgSiO_2$	—	—	○	—	—
$\alpha-Fe_2O_3$	○	—	○	—	—
Fe-Cr (外国)	○	—	○	—	—
ストロンチウムクロメート	○	—	○	—	○
Fe-Si	—	—	○	—	—
Fe-V	—	—	○	—	—
国産 Fe-Cr (L)	—	—	○	—	—
♪ (H)	—	—	○	—	—
Fe-Mn	—	—	○	—	—
Fe-Ti	—	—	○	—	—
Ca-Si	—	—	○	—	—
なし	○	○	○	○	○

8.1.3 塗装方法

試作ショッププライマの塗装は鋼材を所定の寸法に切断し、これをサンドブラスト法によりホワイトメタル程度に清浄となしたのちエアスプレーにより約 20μ 程度になるように塗装を行なった。

顔料の粒度、その他により多少膜厚に差はあるがほぼ $15\sim 20\mu$ の範囲内であった。塗装された鋼板は大気中に20日放置後溶解性実験に供した。

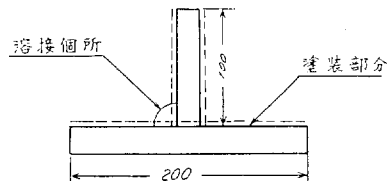
塗装前処理：サンドブラスト

塗装方法：エアスプレー

膜 厚： 20μ

8.1.4 溶接方法

T型隅肉溶接試験片： $200\times 800\times t/4\%$
 $100\times 800\times t/4\%$



8.1.5 溶接条件

溶接機：サンヨーグラビティー溶接機

溶接棒：A社低水素溶接棒 } 7.0φ × 700%
B社

電流および極性：300~350A, AC

溶接棒はテスト当日棒受け渡し所よりビニル皮膜をして箱に入っているものを持ち帰り 200°Cにて3h乾燥後のものを使用した。

8.1.6 溶接性

A社、B社製の溶接棒に対する溶接条件は予備実験であらかじめ溶接適性条件を求め本実験を行なった。溶接は7φ × 700% 溶接棒1本でStartからEndまで隅肉溶接を行なったものであるが、電流値による影響をさけるために棒種の電流電圧値はなるべく一定になるようにした。

仮付けは試験片両端に約30~50% (実験結果には含まない) 施したのち Gravity 法により溶接を行なった。

各塗装系の溶接時の電流(A)電圧(V)値、スパッタ発生率、溶接所要時間、スラグの剝離性、溶接ビード長さ、運棒比等を表1.8.2および1.8.3に示す。

(1) 電流電圧値の測定

電流電圧値の測定は携帯用電流計の一種であるトングテスト (英国クロプトン会社製) を用い二次

側回路のリード線1本を挟むことにより電流値が測定できるような器具により測定を行なった。

(2) スパッタ発生率 (判定：やや多い、普通、やや少ない)

樹脂顔料による差は認められなかったが棒メーカーによる差はありA社溶接棒はB社に比べ比較的スパッタ発生率が少なかった。3段階に別けて評価している。

(3) 溶接所要時間

溶接棒芯線の化学成分によって差があるのか、被覆剤の成分によって差があるのか明らかでないが、A社とB社溶接棒による溶接所要時間を比較すると大きな差がありB社はA社の70~80%の範囲内である。

(4) スラグの剝離性 (易 ← → 難)

スラグの剝離性はこれを易 → 難5段階に分けて評価したが樹脂、顔料による差は認められなかったが溶接棒メーカー別では若干差がある。

スラグの剝離性⑥は Gravity 溶接終了後ビードが冷えるにしたがって自然にスラグが割れ割がれてくるもので剝離性①は溶接ビード部が冷却されてもやや強くハンマその他の工具でスラグ面を打たなければ剝離しなかったもの

(5) 運棒比

A社、B社、ほとんど同じで1.22~1.26の範囲内である。

表 1.8.2 A社溶接棒による溶接条件

試験片 No	S/P の 種 類	電流値(A) 電圧値(V)	スワッチ 発生率	溶接所要 時間/㎜	スラック 鋭利性	溶接ビード 長さ %	溶接棒 消費量%	速棒比	備考	
1	ポリビニル H ₃ PO ₄	フチラル Fe ₃ O ₄	255A30V			3' 41"				
2	"	α-Fe ₂ O ₃	260 ~265	" 普 通		3' 18"	4	785	626	1.25
3	"	Fe-Cr(外国)	265	" "		3' 40"	5	807	646	1.25
4	"	Si-Cr	265	" "		3' 21"	3	786	740	1.26
5	"		270	" "		3' 27"	4	795	653	1.26
6	エポキシポリア アルミ粉末		250	" "		3' 44"	4	807	642	1.26
7	"		265	" やや少い		3' 39"	5	815	652	1.25
8	フェノキシ樹脂	Fe ₃ O ₄	260 ~270	" 普 通		3' 25"	5	794	652	1.26
9	"	アルミ粉末	260 ~270	" "		3' 29"	5	802	644	1.25
10	"	マンガン粉末	265	" "		3' 28"	5	808	646	1.25
11	"	Zn Cr O ₄	260	" "		3' 40"	4	805	640	1.26
12	"	BaSO ₄	250 ~260	" やや少い		3' 23"	4	795	634	1.25
13	"	MgSiO ₃	265 ~270	" "		3' 25"	5	799	638	1.25
14	"	α-Fe ₂ O ₃	260	" 普 通		3' 22"	5	790	653	1.25
15	"	Fe-Cr(外国)	260 ~270	" "		3' 23"	5	807	645	1.25
16	"	Si-Cr	265	" やや多い		3' 38"	3	814	648	1.26
17	"	Fe-Si	260 ~270	" やや少い		3' 25"	4	790	628	1.26
18	"		260 ~270	" "		3' 25"	4	809	641	1.26
19	エポキシイソシア ネート Fe ₃ O ₄		260 ~270	" "		3' 25"	4	807	642	1.26
20	"	アルミ粉末	250 ~255	" "		3' 30"		795	636	1.25
21	"	マンガン粉末	250 ~260	" 普 通		3' 41"	3	801	642	1.25
22	"	Sr-Cr	260 ~270	" "		3' 29"	3	800	637	1.26
23	"		260 ~270	" "		3' 27"	4	799	640	1.25
24										
25	ウレタン樹脂アルミ粉末		250 ~270	" 普 通		3' 25"	3	802	640	1.25
26	"		260	" やや少い		3' 13"	5	806	647	1.25
27	フェノキシ樹脂	Fe-V	250 25 ~260 30	" やや多い		3' 40"	4	803	635	1.26
28	"	Fe-Cr(L)	250 29 ~260 36	" "		3' 23"	4	803	644	1.25
29	"	" (H)	250 27 ~260 36	" "		3' 43"	4	800	646	1.24
30	"	Fe-Mn	250 28 ~260 35	" "		3' 18"	3	801	637	1.26
31	"	Metallic-Si	260	" "		3' 24"		800	632	
32	"	Fe-Ti	255 26 ~265 35	" "		3' 28"	4	800	635	1.26
33	"	Ca-Si	260A 27 ~280 34	" "		3' 33"	4	801	641	1.25
34		W/P	250 ~280	" 普 通		3' 36"	5	809	647	1.25
35	無機 ジンクリッチ		260 27 ~270 33	" やや少い		3' 32"	3	789	630	1.25
36	有機 ジンクリッチ		260 26 ~270 34	" "		3' 33"	4	786	630	1.25
37	ブランク		260 ~275	" やや多い		2' 53"	1	785	647	1.21

表 1.8.3 B社溶接棒による溶接条件

試験片 No	S/P の 種 類	電流値(A) 電圧値(V)	スパッタ- 発生率	溶接所要 時間/㎜	スラグ 粘性	溶接ビード 長さ %	溶接棒 消費量 %	速 率 比	備 考
1	ポリビニル R ₃ PO ₄ フチラー Fe ₃ O ₄	260 ~270 A30V	やや多い	2' 50"	3	800	643	1.24	
2	" α-Fe ₂ O ₃	260 ~270 "	"	2' 49"	2	800	647	1.24	
3	" Fe-Cr(外国)	265 ~270 "	"	2' 48"	3	776	637	1.22	
4	" Sr-Cr	255 ~280 "	"	2' 54"	4	806	649	1.24	起爆性 強い
5	"	255 ~265 "	"	2' 55"	2	801	637	1.26	臭 中
6	エポキシポリア マイド アルミ 粉末	250 ~260 "	"	3' 00"	3	800	643	1.24	
7	"	260 ~270 "	"	2' 51"	2	796	647	1.23	臭 中
8	フェノキシ樹脂 Fe ₃ O ₄	260 ~270 "	"	2' 48"	2	806	640	1.26	
9	" アルミ粉末	250 ~260 "	"	2' 58"	4	786	648	1.21	
10	" マンガン粉末	260 ~270 "	"	2' 57"	3	793	641	1.24	
11	" Zn Cr O ₄	260 ~270 "	"	3' 01"	3	795	644	1.23	
12	" BaSO ₄	260 ~270 30V	"	3' 02"	3	793	645	1.24	
13	" MgSiO ₃	250 ~260 "	"	3' 04"	3	813	649	1.25	
14	" α-Fe ₂ O ₃	270 ~280 "	"	2' 53"	3	795	639	1.24	
15	" Fe-Cr(外国)	255 ~265 "	"	2' 55"	3	801	644	1.24	
16	" Sr-Cr	255 ~265 "	"	3' 02"	4	808	644	1.25	
17	" Fe-Si	260 ~270 "	"	2' 50"	5	802	652	1.23	
18	フェノキシ樹脂	260 ~270 "	"	3' 00"	3	795	647	1.23	
19	エポキシインシア ネート Fe ₃ O ₄	250 ~260 "	"	3' 03"	4	804	647	1.24	
20	" アルミ粉末	250 ~260 "	"	2' 56"	4	805	646	1.25	
21	" マンガン粉末	260 ~270 "	"	2' 51"	5	802	650	1.23	
22	" Sr-Cr	255 ~265 "	"	2' 56"	4	801	643	1.25	
23	エポキシインシア ネート	255 ~265 "	"	2' 57"	2	796	640	1.24	
24									
25	ウレタン樹脂、アルミ粉末	265 ~275 "	"	2' 55"	5	800	650	1.23	
26	"	255 ~265 "	"	2' 56"	3	802	643	1.25	
27	フェノキシ樹脂 Fe-V	250 ~260 "	"	2' 50"	5	795	645	1.23	
28	" Fe-Cr(L)	260 ~270 "	"	2' 59"	4	807	651	1.24	
29	" " (H)	255 ~265 "	"	2' 37"	3	800	638	1.25	
30	" Fe-Mn	260 ~270 "	"	2' 53"	5	794	637	1.25	
31	" Metallic-Si	265 ~275 "	"	2' 45"	4	784	626	1.25	
32	" Fe-Ti	260 ~270 "	"	2' 54"	3	796	647	1.23	
33	" Ca-Si	260 ~270 "	"	2' 45"	5	793	640	1.25	
34	W/P	265 ~275 "	"	2' 50"	4	800	657	1.22	
35	無機 ジンクリッチ	260 ~270 "	"	2' 53"	4	795	640	1.24	
36	有機 ジンクリッチ	260 ~270 "	"	2' 55"	3	793	641	1.24	
37	ブランク	265 ~275 "	"	2' 50"	3	798	648	1.23	

8.2 溶接破断面観察結果

溶接部の健全性を調べるのにはいろいろな方法があり、文献その他にはその詳細が記載されているが、今回は塗料皮膜中に含まれている展色剤が溶接時に燃焼して生ずる燃焼生成物あるいはプライマ塗装後の放置期間中に塗装表面に付着した油、よごれ等の燃焼によって生じた H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 ガスによる気孔（表面ピット、ブローホール）に重点を置いて観察を行なった。

A社、B社溶接棒による溶接破断面観察結果を表1.8.4に樹脂単独の場合と樹脂顔料を組合せた場合の両社溶接棒の溶接性判定比較結果を表1.8.5に示す。また溶接破断面の写真撮影結果をA社溶接棒写真1.8.1～1.8.36、B社溶接棒写真1.8.37～1.8.72に示す。表面ピットおよび破断面のブローホール数はJIS Z 2341に規定された鋼の溶接部の欠陥等級（金属材料の放射線透過検査規格）に準じて等級づけ、判定はStart側、End側の100%を除き他の溶接部分のブローホール数の最も密に存在する個所の $10 \times 50 \text{ mm}^2$ 内にある欠陥の数で示した。なお欠陥の大きさは、JIS (Z 2341)で定められている次の係数を乗じた点数を用いて評価している。

欠陥の大きさの係数

欠陥の大きさmm	2.0以下	2.1～4.0	4.1～6.0	6.1～8.0	8.1～10.0
係数	1	4	6	10	15

溶接部の欠陥は展色剤、顔料等による影響よりも溶接棒による影響が非常に大きく棒メーカーにより大きな差が生じた。すなわち、A社溶接棒はブローホール数はそれほど多くはないが表面ピット発生が著しく、またB社溶接

棒は表面ピットはほとんど生じなかったが、 1ϕ 以下の微細なPin holeが多数見受けられた。この現象は溶接棒自身にあり溶接所要時間の両者の違いが溶接時のビード部の冷却速度に影響し燃焼生成物の逃散、顔料のスラグ中への移行状態の相違によりこのような差をもたらしたものでなかろうか。

展色剤単独、展色剤、顔料との組合せによる溶接性は大略下記のものであった。

(1) 展色剤単独

フェノキシ樹脂はA、B両社溶接棒を通じ良好である。ポリビニルブチラール—燐酸、エポキシポリアミドは棒メーカーにより差が大きく今回の実験では樹脂自体の溶接性は確かめられなかった。ウレタンは上記のものに比べやや不良と考えて良い。

(2) 展色剤と顔料の組合せ

Fe_3O_4 、アルミ粉末、マンガ粉末、Fe-Si等の造滓剤脱酸剤と組合せたフェノキシ樹脂は非常に良好な溶接性を示している。ポリブチラール—リン酸も棒メーカーにより差はあるが Fe_3O_4 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、Fe-Cr（外国）、ストロンチウム、クロレート等と組合せたものは実用性があると思われる。

ウレタン樹脂およびエポキシポリアミドはアルミ粉末との組合せのみであるがやや不良である。エポキシイソシアネートはアルミ粉末、マンガ粉末と組合せたものが良好な溶接性を示した。

(3) 比較品

溶接性の比較のためW/P無機、有機ジソクリッチプライマおよび裸鉄を加えて実験を行なった。W/Pおよび裸鉄、無機ジソクリッチはほとんど問題はなかったが、有機ジソクリッチはやや不良で実用性には若干問題があると考えられる。

表 1.8.4 陽肉破断面観察結果

樹脂，顔料	A 社 溶 接 棒					B 社 溶 接 棒					総 合
	プロホール ビード (全長 600%)	表面 ビード 600% 全長	判 定 評 価	定 額 等 級	評 価	プロホール ビード (全長 600%)	表面 ビード 600% 全長	判 定 評 価	定 額 等 級	評 価	
ポリブチルアクリレート P ₆₃ O ₄	0	0	1	級	◎	1φ以下 7個 1φ以下 5.2個	0	3~4級	○	◎	
" α-Fe ₂ O ₃	ほとんどなし	0	2	"	◎	1φ以下 2.0個	0	3 "	○	◎	
" Fe-C(外国)	0.5φ以下 45個			級多数	○	1φ 2.5個	0	3 "	○	○	
" Sr-Cr	0	0	1	"	◎	1~1.5φ 5.2個	0	3 "	○	◎	
ポリビニルアクリレート 腐蝕のみ	0	3個	5	"	×	1φ 3個	0	2 "	◎		
エポキシポリアマイド アルミ粉末	1~2φ 18個	26個	6φ以上	"	×	1φ以下 2.4個	0	3 "	○		
エポキシポリアマイドのみ	1φ以下 17個 2~2.5φ 5個	22個	6φ	"	×	0.5φ以下 2.0個	0	2 "	◎		
フェノキシ樹脂 P ₆₃ O ₄	1φ 7個	1個	3φ	"	○	0.5~1φ 1.0個	0	2 "	◎	◎	
" アルミ粉末	0.5以下 2個	0	2φ	"	◎	0.5~1φ 9個	0	2 "	◎	◎	
" マンガン粉末	0	0	1φ	"	◎	1φ 4.5個	0	3 "	○	◎	
" ZnO ₂	1~2φ 2個 1φ以下 1.0個	9個	6φ以上	"	×	1φ以下 6.1個	0	3 "	○		
" BaSO ₄	1φ以下 1個	0	2φ	"	◎	1φ 4.1個	0	3 "	○	◎	
" MgSiO ₃	0	20個	6φ以上	"	×	1φ以下 4.3個	0	3 "	○		
" α-Fe ₂ O ₃	14	0	13個	6φ以上	×	1φ以下 4.0個	0	3 "	○		
" Fe-Cr(外国)	5	0	3個	5φ	×	1φ以下 7個	0	2 "	◎		
" Sr-Cr	1~1.5φ 16個	1個	4φ	"	○	1φ以下 4.0個	0	3 "	○		
" Fe-Si	0	0	1φ	"	◎	0.5φ以下 1.2個	0	2 "	◎	◎	
フェノキシ樹脂のみ	0	0	1φ	"	◎	0.5φ以下 6.0個	0	3 φ	○	◎	
エポキシインシアネート P ₆₃ O ₄	0	3個	5φ	"	×	0.5~1φ 4.2個	0	3 φ	○		
" アルミ粉末	0	1個	3φ	"	○	0.5~1φ 1.2個 1~1.5φ 1.2個	0	2 φ	◎	◎	
" マンガン粉末	0	0	1φ	"	◎	1φ以下 1.1個	0	3 φ	○	◎	
" Sr-Cr	0	20個	6φ以上	"	×	0.5~1φ 5.5個	0	3 φ	○		
エポキシインシアネートのみ	3	1~1.5φ 8.4個	2個	4φ	△	1φ以下 4.0個	0	3 φ	○		
24											
ウレタン樹脂 アルミ粉末	1~1.5φ 2.4個	6個	6級以上	"	×	1.5φ 2個 1φ以下 4.0個	0	3 級	○		
ウレタンのみ	1~2φ 4.5個	0	3φ	"	○	0	2個	4 φ	△		
フェノキシ樹脂 P ₆₃ O ₄ -V	0	8個	6φ以上	"	×	1φ以下 1.6個	0	2 φ	○		
" Fe-Cr(L)	0	8個	6φ	"	×	0.5以下 2.5個	0	2 φ	◎		
" Fe-Cr(H)	0	8個	6φ	"	×	0.5~1.0φ 8.2個	0	3 φ	○		
" Fe-Mn	0	50個	6φ	"	×	0	0	1 φ	◎		
" Metallic-Si	0	0	1φ	"	◎	1φ以下 1.1個	0	2 φ	◎		
" Fe-Ti	1~2φ 1.8個	20個	6φ以上	"	×	1φ 3個	0	2 φ	◎		
" Ca-Si	0	2個	4φ	"	△	1~1.5φ 2.4個	0	3 φ	○		
W/P	1φ以下 2個	0	1φ	"	◎	1φ以下 6個	0	2 φ	◎	◎	
* 1000	1~1.5φ 1.5個	0	3φ	"	○	1φ以下 1.0個	0	2 φ	◎	◎	
* 8000	1~1.5φ 1.4個	2個	4φ	"	△	1~1.5φ 3.2個	0	3 φ	○		
ブランク	1φ 7個	0	2φ	"	◎	0.5φ 3個	0	2 φ	◎	◎	

表 1.8.5 溶 接 性 の 比 較

樹脂 単 独		神 鋼	富 士
ポリビニルブチラール H ₃ PO ₄		×	◎
エポキシポリアמיד		×	◎
フェノキシ樹脂		◎	◎
エポキシイソシアネート		△	○
ウレタン樹脂		○	△
顔料	樹脂		
Fe ₃ O ₄	ポリビニルブチラール	◎	◎
	フェノキシ樹脂	○	◎
	エポキシイソシアネート	×	○
アルミ粉末	エポキシポリアמיד	×	○
	フェノキシ樹脂	◎	◎
	エポキシイソシアネート	○	◎
	ウレタン樹脂	×	○
マンガン粉末	フェノキシ樹脂	◎	◎
	エポキシイソシアネート	◎	○
α-Fe ₂ O ₃	ポリビニルブチラール H ₃ PO ₄	◎	◎
	フェノキシ樹脂	×	○
Fe-Cr (外国)	ポリビニルブチラール H ₃ PO ₄	○	○
	フェノキシ樹脂	×	◎
Sr-Cr	ポリビニルブチラール	◎	◎
Fe-Cr	フェノキシ樹脂	△	○
	エポキシイソシアネート	×	○

注) 溶接性評価 ◎1~2級, ○3級, △4級, ×4級以上

8.3 曝露性

フェノキシ樹脂を中心にエポキシイソシアネート、ウレタン樹脂に溶接性実験に供した顔料を P. V. C. 45% になるように混合したものによる曝露性の実験を行なった。フェノキシ樹脂に Fe-Mn、ストロンチウムクロ

マートを加えた試験板の曝露性は3カ月経過後も良好な防錆性を示し W/P よりはるかに良好である。しかし、Fe-Cr、Fe-Si、Ca-Si 等の脱酸剤と組合せたものは不良であった。エポキシイソシアネート、ウレタン樹脂にアルミ粉末マンガン粉末等の防錆顔料を加えたものも W/P 以上の防錆性を示している。

表 1.8.6 溶接性実験に供した塗料の曝露性実験結果 (1~3 カ月)

試験片 No.	樹脂名	顔料名 (P. V. C 45%)	曝露性	
			1 カ月	3 カ月
1	フェノキシ樹脂	Fe-Cr (外国)	点錆-8	-10
2	〃	Sr-Cr	-1	-4
3	〃	Fe-Si	-10	-
4	エポキシソシアネート	Fe ₃ O ₄	-8	-10
5	〃	アルミ粉末	-2	-5
6	〃	マンガン粉末	-2	-4
7	ウレタン	アルミ粉末	-1	-3
8	フェノキシ樹脂	Fe-Cr (H)	-2	-4
9	〃	Fe-Mn	-1	-2
10	〃	metallic-Si	-6	-10
11	〃	Fe-Ti	-5	-8
12	〃	Ca-Si	-7	-10
W/P	-	-	-4	-10
有機ジンクリッチ	-	-	◎	◎

防錆性 完全 全面錆
0 → -10

8.4 考 察

Hi-TEN 鋼板に対する溶接性良好な ショッププライマを得るために各種の展色剤顔料の組合せによる溶接実験を行なったが展色剤顔料による影響よりも溶接棒自体が溶接性に与える影響のほうがこの実験では非常に大きかった。しかし、展色剤単独の場合および顔料と展色剤単独の場合および顔料と展色剤の組合せによる溶接性の比較において一応の傾向は確められたものと思われる。すなわち、展色剤ではフェノキシ樹脂の溶接性は現在ショッププライマとして市販されている塗料用の樹脂に比べ良好な溶接性を示し、また、展色剤と顔料成分との組合せにおいてはマンガン粉末、アルミ粉末、シリコン粉

末等の脱酸剤を添加したものが良好であった。これは溶接棒被覆剤中にも若干加えられているこの種脱酸剤を塗料成分中に加えた場合も溶接時の溶融鋼中の気孔発生を抑制する反応を生ずるのか良好な溶接性を示していた。曝露防錆性についても実験を行なっているがマンガン粉末、アルミ粉末等電気化学的に鉄より卑な金属粉末を用いたものはウォッシュプライマに比較してはるかに良好な防錆性を示した。

しかし、Ca-Si、Si 粉末、Fe-Cr 等を加えたものの防錆性は不良であった。今度はさらにこの種ショッププライマの曝露性の改良、耐上塗り塗料との密着性の問題、塗膜条件を変えた溶接性の実験を実施し効果を確める必要があろう。



写真 1.8.1 (1)

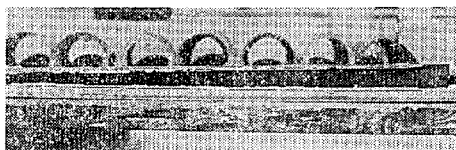


写真 1.8.8 (8)

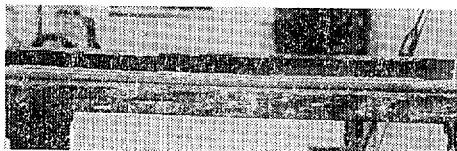


写真 1.8.2 (2)

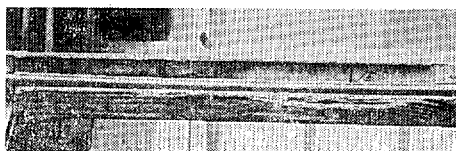


写真 1.8.9 (9)



写真 1.8.3 (3)



写真 1.8.10 (10)

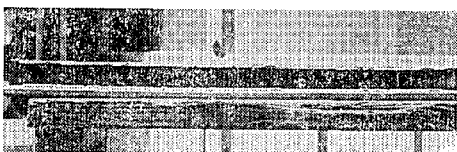


写真 1.8.4 (4)



写真 1.8.11 (11)



写真 1.8.5 (5)

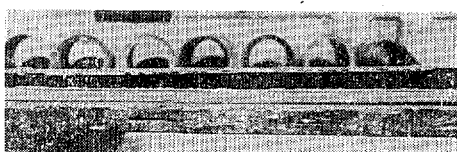


写真 1.8.12 (12)

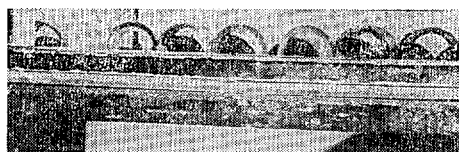


写真 1.8.6 (6)

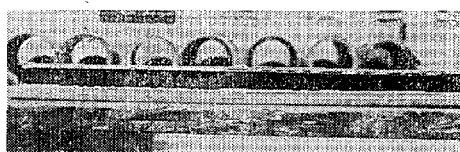


写真 1.8.13 (13)

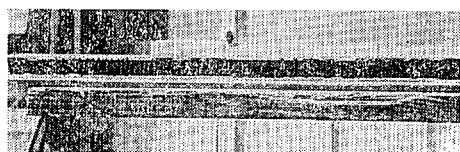


写真 1.8.7 (7)



写真 1.8.14 (14)

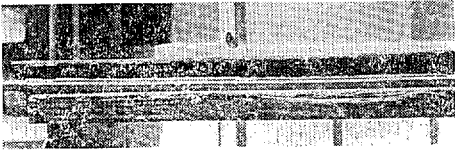


写真 1.8.15 (15)

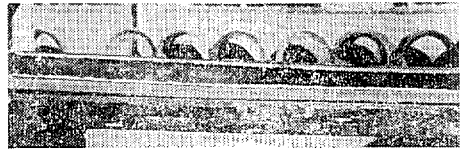


写真 1.8.23 (23)

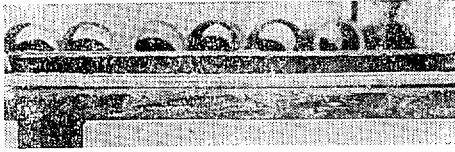


写真 1.8.16 (16)

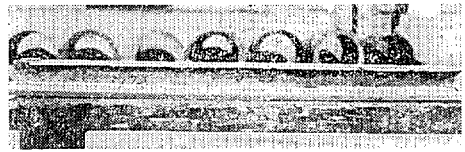


写真 1.8.24 (25)



写真 1.8.17 (17)

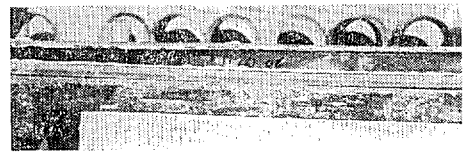


写真 1.8.25 (26)

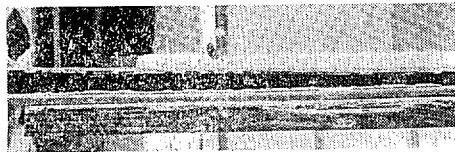


写真 1.8.18 (18)

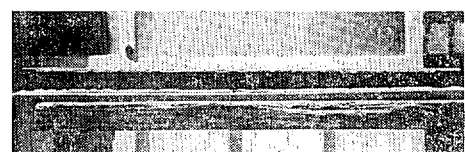


写真 1.8.26 (27)

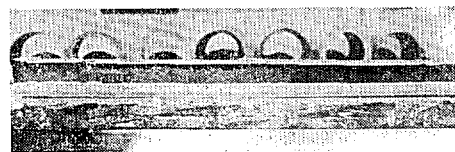


写真 1.8.19 (19)

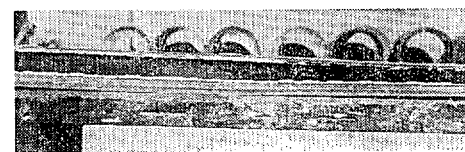


写真 1.8.27 (28)

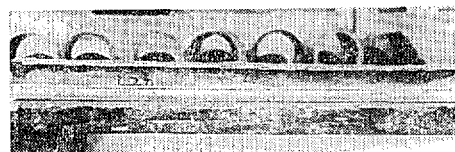


写真 1.8.20 (20)

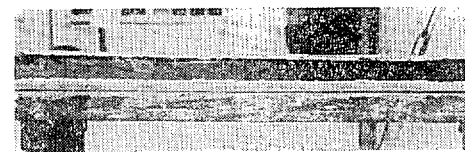


写真 1.8.23 (29)

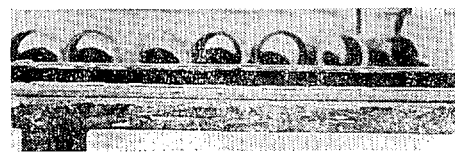


写真 1.8.21 (21)

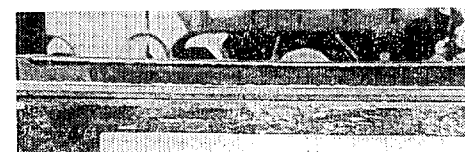


写真 1.8.23 (30)



写真 1.8.22 (22)

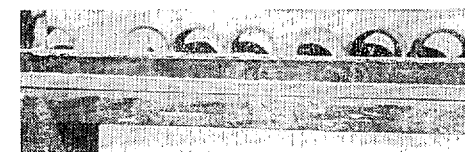


写真 1.8.30 (31)



写真 1.8.31 (32)



写真 1.8.34 (35)



写真 1.8.32 (33)



写真 1.8.35 (36)



写真 1.8.33 (34)

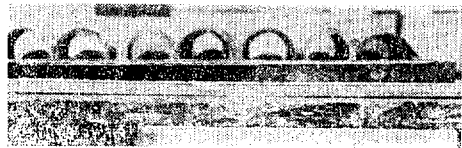


写真 1.8.36 (37)

B社溶接棒によるグラブティ溶接破断面



写真 1.8.37 (1)



写真 1.8.41 (5)



写真 1.8.38 (2)



写真 1.8.42 (6)



写真 1.8.39 (3)



写真 1.8.43 (7)

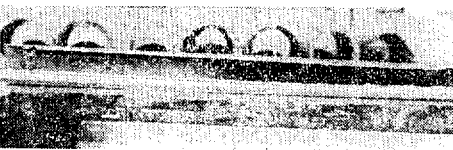


写真 1.8.40 (4)



写真 1.8.44 (8)



写真 1.8.45 (9)

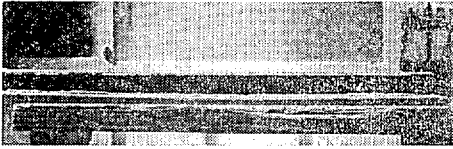


写真 1.8.46 (10)

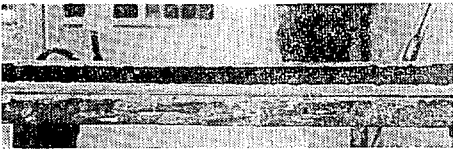


写真 1.8.47 (11)



写真 1.8.48 (12)



写真 1.8.48 (12)

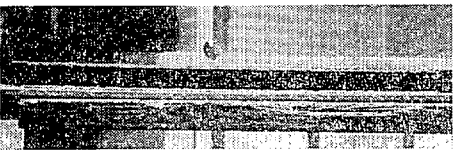


写真 1.8.50 (14)



写真 1.8.51 (15)

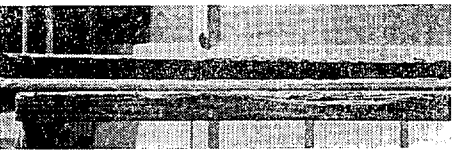


写真 1.8.52 (16)

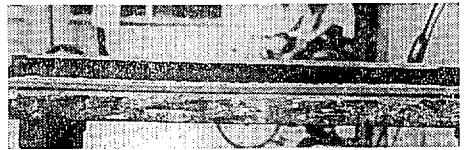


写真 1.8.53 (17)



写真 1.8.54 (18)

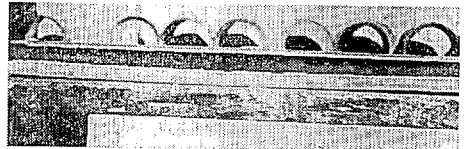


写真 1.8.55 (19)

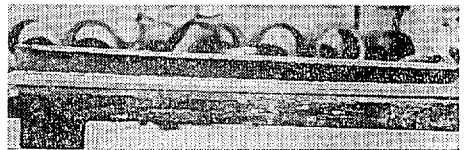


写真 1.8.56 (20)

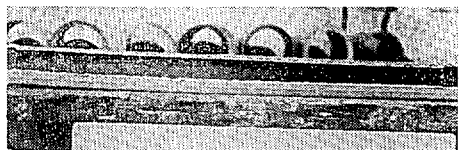


写真 1.8.57 (21)



写真 1.8.58 (22)



写真 1.8.59 (23)



写真 1.8.60 (25)

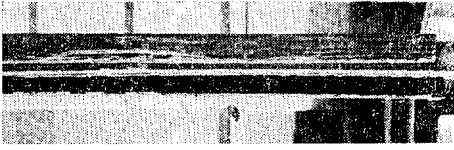


写真 1.8.61 (26)



写真 1.8.67 (32)

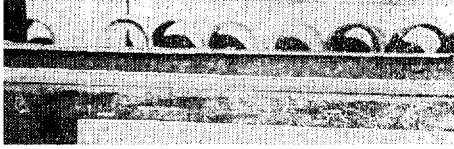


写真 1.8.62 (27)

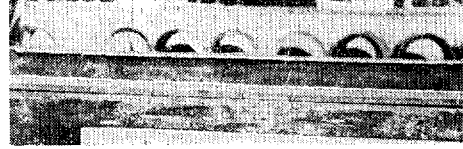


写真 1.8.68 (33)



写真 1.8.63 (28)



写真 1.8.69 (34)



写真 1.8.64 (29)

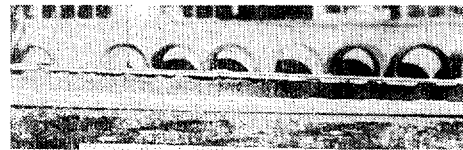


写真 1.8.70 (35)



写真 1.8.65 (30)



写真 1.8.71 (36)



写真 1.8.66 (31)



写真 1.8.72 (37)

第2編 電気防食法の研究

第1章 流電陽極の適正形状の研究

1.1 陽極の形状寸法に対する考察

船体外板用流電陽極の形状としては 150×300 mm の平板型が広く標準型として普及しているが、これは近代の防食技術が開発される以前からの慣行によるものであって、標準化による利点は極めて大きい、必ずしも最善の形状とはいえない。

また、2年以上の寿命は期待できない。よって入替間隔で4年を想定する巨大船に対する合理的な陽極の形状と配列は新しい観点に立って検討を加える必要がある。しかし、問題が流電陽極材料の性態、外板塗装の種類と質の良否、時間経過に伴う劣化程度、海水温度、船の運航状況など極めて複雑不明確な多数の因子に支配されるものであるから明快な結論を出すことはまず不可能である。

本考察はできるだけ問題点を単純化し、焦点を絞るため、現状において妥当と思われるいくつかの設定の下に試算を行ない、努めて普遍性のあるように定量的検討を加えたものである。

1.1.1 設定した諸条件

(1) 海水の比抵抗

$\rho = 25 \Omega \text{ cm}$ とする。

(2) 陽極 1 l 当りの発生電流量

現行の流電陽極には Mg, Al, Zn の3系統の合金があるが、海水中で長期使用するには Al 系と Zn 系が適している。

Al 系の理論発生電流量 2920 A-hr/kg, 比重 2.76, 発生電流効率 0.87 とすると 1 l 当りの発生電流量は 0.8 A-Yr となる。

Zn 系の理論発生電流量 820 A-hr/kg, 比重 7.1, 発生電流効率 0.96 とすると 1 l 当りの発生電流量は 0.64 A-Yr となり、Al の場合の80%に当る。よって試算は 0.8 A-Yr/l として進めることとする。

(3) 有効電位差

通電の初期と末期、航行中も停泊中、陽極の種類などによっても異なるが、妥当に設計された場合は年間を通じての平均値は過去の実績から 0.15 V 前後と考えられるので 0.15 V とする。

(4) 所要防食電流密度

塗装の種類と質、その劣化程度、船の運航状況などによって大きく変動するが、過去の実績から年間

の平均値として次の値を設定する。

6 mA/m² …… 重塗装の船体外板

8 mA/m² …… ビニル塗装船体外板

10 mA/m² …… 油性塗装の船体外板

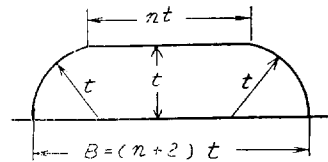
400 mA/m² …… プロペラその他の銅合金露出面

(5) 流電陽極の形状と配列

(a) 断面一様の細長いものを船体の流線にそって適当数一列にならべたものを1群とし、5~12群程度を外板のビルジキール上またはその延長線上に両舷おのおの飛び飛びの1列に配置する。

流線にそって同一断面のものをならべた場合は1群を1体の陽極として計算できる。また、この配列がもっとも流体抵抗が少ないはずである。洋梨形などは個々の流体抵抗が少ないが、多数配置したときは本案に比べると当然不利になるはずである。取り付け作業も数群にまとまったほうが散在するものより容易である。電流分布も有効電位差が 0.15 V 程度であれば個々に分散させる必要はなく、両舷に各列線状に配置したものであればかなり長くとも分布は良好であり発生電流は若干絞られるが、寿命はそれだけ延長される。

(b) 断面の形状



上図に示すように厚さ t cm, 幅 B cm, 両端は半径 t の半円状とし、幅 $B = (n + 2)t$, 頂面の平面部の幅 = nt とする。したがって、 $n = 0$ なら半径 t の半円状、 $n = \infty$ なら薄板、この中間の形状は適当な n の値で示され実用範囲として $n = 0 \sim 4$ 位が考えられるから、これについて試算する。角型断面のものも少し消耗すると隅がまず消耗するからこの形状に近くなる。たいていの実用的形状は近似的にこの式で示すことができ、次のような統一された数値的表現が可能となる。

外周の長さ $= (\pi + n)t$

したがって

等値の半径 $r_1 = \left(\frac{\pi + n}{\pi}\right)t$

底面の幅 $B = (2 + n)t$

$$\text{長さ } 1 \text{ m 当りの面積 } V = \left(\frac{\pi}{2} + n \right) \frac{t^2}{10} \quad (1)$$

(6) 陽極の海中抵抗 (R オーム)

花田の算式を使用して次のとおりとする。

$$R = \frac{\rho}{L} \cdot f_n \cdot f_3$$

ただし、海水の比抵抗、 $\rho = 25 \Omega \text{cm}$

1 群の全長 = $2L \text{ cm}$

f_3 の値、 $r_3/r_1 = 1.7$ のときの値

(7) 陽極の発生電流 ($i \text{ Amp}$) t と寿命 (yr)

陽極 1 m 当りの発生電流 i は次のとおりである。

$$i = \frac{0.3}{f_{1L} \cdot f_3}$$

全長 $2L$ の陽極群の発生電流を I とすると

$$i = \frac{I}{2L} \times 100 = \frac{E}{R} \times \frac{100}{2L} = \frac{E}{\rho} \times \frac{L}{f_{1L} \cdot f_3}$$

$$\times \frac{100}{2L} = \frac{0.15}{25} \times \frac{50}{f_{1L} \cdot f_3} = 0.3 / f_{1L} \cdot f_3$$

陽極の寿命 (yr) は

$$yr = \frac{V \times 0.8}{i}$$

ただし、 V は長さ 1 m 当りの体積 $V(L)$

$2L = 8, 16, 32$ に対し、 $i = 1.35, 1.20, 1.1$ の線と大差はない。よって、 $i = 1.2$ として試算を進める。

$i = 1.2 \text{ A}$, 防食電流密度 = $6 \text{ mA/m}^2, 10 \text{ mA/m}^2$, とすると、陽極 1 m の防食し得る面積は $200 \text{ m}^2, 120 \text{ m}^2$ である。

(3) 陽極群の配列法

満載排水量 = $\Delta \text{ ton}$, 垂線間長 = L_{PPM} , 浸水面積 = $A \text{ m}^2$ とする巨大船の実値および図 1.3.4 から

$$A = 6 \times \Delta^{2/3} \quad A/L_{PP} = 1.15 \times \Delta^{1/3}$$

$$L_{PP} = 5 \times \Delta^{1/3} \quad \frac{B}{2} + d = 0.7 \times \Delta^{1/3}$$

などの近似式がほぼなりたつことがわかる。この設定で $i = 12 \text{ A}$ とすると次表の計算がなりたつ。

Δ (ton)	64,000	90,000	125,000	164,000	216,000	
$\Delta^{1/3}$	40	45	50	55	60	
$\Delta^{2/3}$	1,600	2,000	2,500	3,000	3,600	
A	9,600	12,000	15,000	18,000	21,600	
Lpp	200	225	250	275	300	
6 mA/m ² として	陽極の長さ	48	68	75	90	108
	適当な群の長さ	6	6	8	8	10
	群の長さ	8	10	10	11	11
6 mA/m ² として	陽極全長	80	100	125	150	180
	適当な群	6	8	10	12	14
	1群の長さ	13.3	12.5	12.5	12.5	13

ただし、最近の新造船では 10 mA/m^2 の必要はま
ずない。つまり、陽極 1 群の長さ $8 \sim 14 \text{ m}$ 程度とし
両舷に一列にビルジキール線付近に配置すると片舷
 $3 \sim 5$ 群 (重塗装の場合) または $3 \sim 7$ 群 (油性塗
装の場合) に間に合う。

(4) 陽極断面の形状

前にも記したように 8 m を越える陽極群の 1 m 当
りの発生電流 i は実用範囲では $1.3 \text{ A} \sim 1.2 \text{ A}$ 程度
であって、断面の形状にあまり左右されない。寿命
を主として多少のゆとりを見て 1 m 当りの体積 V を
求めると

$$\text{寿命 } 2 \text{ 年 } \quad 1.4 \text{ A として } 2.8 \text{ A-yr} \cdots 3.5 \text{ l/m}$$

$$\text{寿命 } 3 \text{ 年 } \quad 1.3 \text{ A として } 3.9 \text{ A-yr} \cdots 4.9 \text{ l/m}$$

$$\text{寿命 } 4 \text{ 年 } \quad 1.25 \text{ A として } 5.0 \text{ A-yr} \cdots 6.25 \text{ l/m}$$

ローリングで横から押されることなどを考えるとあ
まり高いものは好ましくない。いま、 $B = 4 \text{ t}$ の場
合と、 $B = 15.0 \text{ cm}$ (従来の標準型と同一幅) の場
合を計算すると次表のようになる。

1.1.2 試算の結果

(1) 陽極に関する試算

(i) $t = 2, 3, 4 \cdots 10 \text{ cm}$, $n = 0, 1, 2, 3, 4$, に対する B の値、 r_1 の値、 V の値を求めた。

(ii) $r_1 = 2, 3, 4 \cdots 2L = 100, 200, 400, 800$ に
対する L/r_1 の値、 $f_{1L} \cdot f_3$ の値、 $i = 0.3 / f_{1L} \cdot f_3$
の値を求めた。

(iii) 図 1.3.1 は横軸に r_1 , 縦軸に i の値をとり 1
群の長さ $1 \text{ m}, 2 \text{ m}, 4 \text{ m}, 16 \text{ m}, 32 \text{ m}$, に対す
る (2) で試算した r_1 と i の値との関係を示す曲線
である。

(iv) 図 2.1.1 と試算 (i) の r_1 の値から求めた
 $t = 2, 3, 4 \cdots$, $n = 0, 1, 2, 3, 4$ に対する i の
値と寿命 yr の値を求めた。

(v) 図 2.1.2 は横軸に寿命 yr , 縦軸に i の値をと
り、(iv) の計算結果を図示したものである。

(2) 実用範囲の i の値

図 2.1.2 から陽極 1 m 当りの発生電流はこの実用
範囲の厚さや幅では 1 群の長さの影響を強く受け
て、全長 8 m を越えるものではほぼ 1 本の曲線で示
されること、寿命を 2 年 ~ 4 年に限定するとその t
と B の組合せでは r の値は $4 \sim 8$ に納まることが
わかる。

図 2.1.3 は対数目盛で横軸に陽極群の全長 ($2L$),
縦軸に i をとり、 $r_1 = 4, 6, 8$ の線を示したもので、

$V = (l/m)$		3.5	4.9	6.25
B=4 t のとき	t (cm)	3.13	3.77	4.19
	B (cm)	12.5	15.0	16.7
B=15 cm のとき	t (cm)	2.7	3.77	4.6
	B (cm)	15.0	15.0	15.0

数値をまとめて B=15 cm, t=3 cm と t=5 cm に統一し、1個の長さを取り扱いの便宜も考慮に入れて 80 cm とすると次表のとおりになる。

	V 1 m 当り体積 (l)	1 m 当り容量 (A-yr)	0.8 m 当り容量 (A-yr)	同重量 (kg)	r_1 の価
t=3	4.11	3.28	2.64	約9	5.9
t=5	6.44	5.14	4.10	約11.6	6.6

この2種類を適当に組合わせて実用上の目的はほぼ達し得るであろう。

面白いことに、従来の標準型 150 mm × 300 mm の厚さを 3 cm, 5 cm にしたものを連続にならべたことにも当り、ただ便宜上 2.7 個に相当する長さを 1 個としたことになる。

(5) プロペラ付近の防食

(4) に記した船体防食用と同一の陽極を使用するものとして概算を行なうと次表のようになる。

プロペラの直径 (m)	6 m	7 m	8 m
表面積 (=D ² として)	36 m ²	49 m ²	64 m ²
所要電流 ($\frac{400 \text{ mA/m}^2}{\text{として}}$)	14,400	19,600	25,600
所要数 ($\frac{1 \text{ 個/Amp}}{\text{として}}$)	15個	20個	26個

所要数は 1 個/Amp の出力とした。寿命は 2 年用 t=3 cm, 4 年用は t=5 cm を用いればよいことになる。

この数は船体防食用の数に比べると少なくないものである。従来プロペラを囲むように流線を考慮しないで取り付けているが、次の配慮が必要である。図 2.1.5 の (i) のようにプロペラを囲んでほぼ等距離に流線に関係なく配置するのは合理的でない。

陽極の発生電流が不足するときは距離の差が消耗に関係したり船体の腐食を招くことはあるが十分な取り付け量のあるときは (ii) のように流線にそって 6 ~ 8 群 (片舷 3 ~ 4 群) を配置すれば十分目的は

達し得る。

また、(iii) のように船体防食用の船尾に近いものとき合わせて 1 群とする配列も考えられる。

プロペラを囲む群は個数が少ないので自然発生電流も 1.4 ~ 1.6 Amp 程度に大きくなるはずであるが、自己調節作用があるのと船体用に比べて絶対量が少ないので船体用に準ずる計算を行なった。

Zn 陽極の場合は同容積の容量が少ないからそれだけ肉厚のものを使用する必要がある。重量の点でも価格の点でも Al 陽極に比し不利となるので、将来はよほど特殊な事情がない限り Al 陽極を使用すべきであろう。

1.1.3 まとめ

以上記した試算の結果と考察を総合すると完全防食を目標として 2 ~ 4 年の寿命を想定した巨大船に適当な流電陽極の形状と配列は次のとおりである。

- (1) 流電陽極の材質はよほど特殊な事情がない限り Al 合金系が適当である。
- (2) 陽極の形状は船体防食用もプロペラ付近の防食用も共通の形状でよい。
- (3) 陽極は数群にまとめて両舷のビルジキールとその延長線上の流線に添った 1 列 (両舷で 2 列) の配列で十分である。
- (4) (3) の配列の場合陽極の断面形状の影響はあまり大きくない。ほぼ 1 m 当り 1.2 Amp 前後の出力となるから、これと寿命から 1 m 当りの容積が決まり自然面積も決まる。1 案を示せば、幅 150 mm, 長さ 800 mm 厚さ 30 mm と 50 mm の 2 種に統一も可能である。幅 150 mm と全長 800 mm を統一し、厚さは寿命の要求に応じて 30 ~ 70 mm 位まで認めれば設計上は基準化されることの利点は大きい。
- (5) 塗装の質と種類の差によって所要防食電流密度が異なる場合も群数と 1 群の受持つ面積の調節によって陽極の形状を変更せずに適切な設計が可能である。

極端な例をあげると油性塗料で 1 年以上経過した場合 30 mA/m² を必要とすることもあるが、この場合でも 1 群の長さを 3 倍にすれば間に合うはずである。自動調節式外部電源方式の研究が進めばこれらの確実な資料も与えられることになるであろう。

(6) プロペラ付近の防食にプロペラを囲む等距離に流線に関係なく陽極を配列する従来の慣習は改める必要がある。

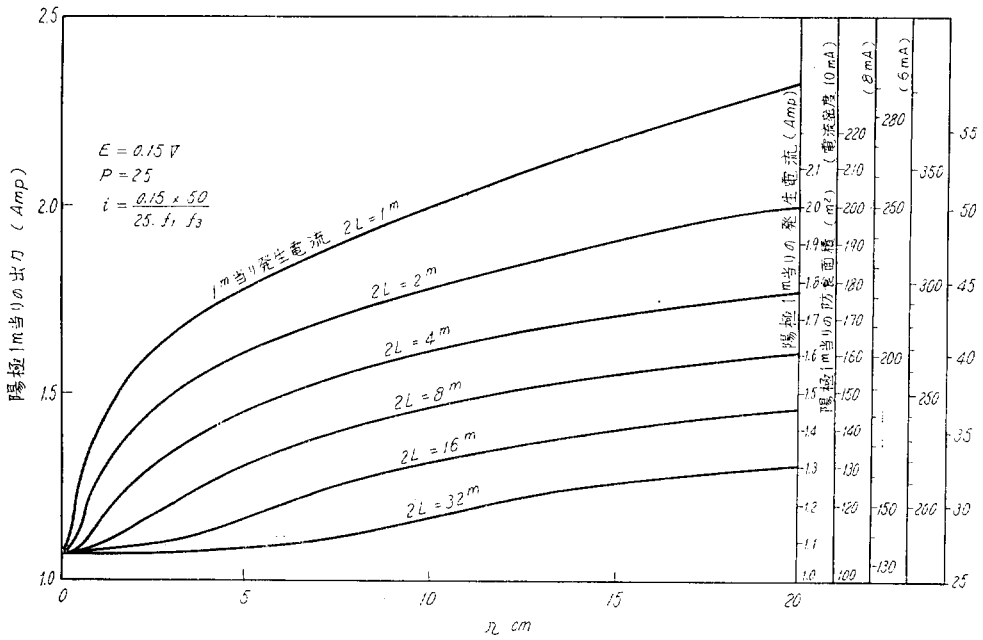


図 2.1.1

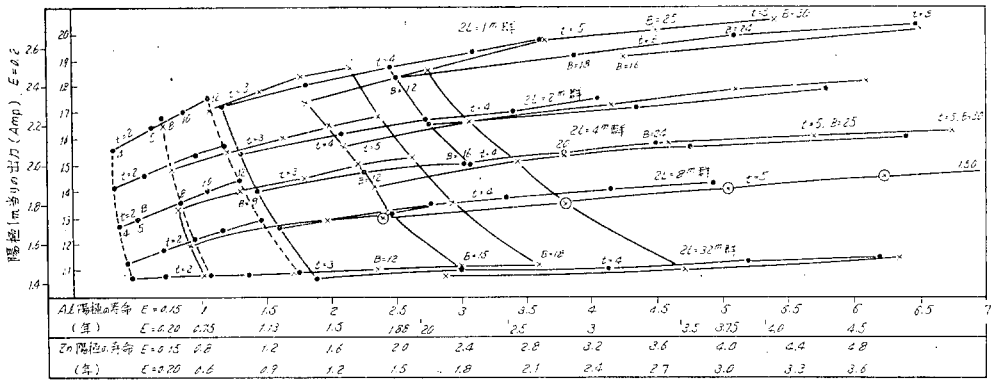


図 2.1.2

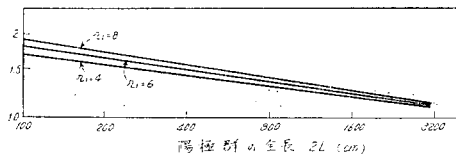


図 2.1.3 i と $2L$ の関係

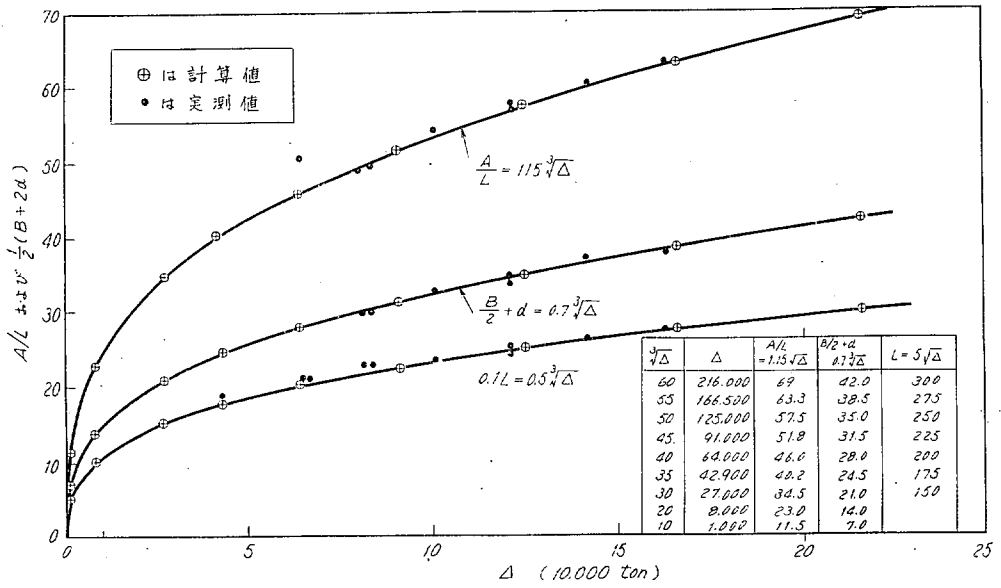


図 2.1.4

第2章 外部電源法の研究

2.1 第1年度研究

船舶外板の海水による腐食を防止するため、従来より塗装および流電陽極による電気防食が適用されてきたが、船舶が大型化するとともに外部電源法による防食法が有望視されるようになった。外部電源法による船舶外板の防食は塗装との併用であるので、外板の対海水電位が常に安全域にあるような自動制御防食装置が必要である。本報告はこれらを構成する各部分について行なった調査に関するものである。

2.1.1 照合電極の調査

(1) 概要

自動制御防食装置は船体電位を検出して設定電位（防食電位）との差を制御量として増幅し、不溶性陽極より海水中を通して船舶外板に防食電流を流し、船体電位を設定電位に自動的に近づけるようにする装置である。

金属電位を測定する検出極としては、一般には飽和 KCl - 甘汞電極や人工海水 - 塩化銀電極が使用されているが、船舶外板の自動制御用照合電極としてはさらに機械的強度や電解液の変化に対しても長期間安定した電位を示すことが要求される。

この調査では上記の要求にしたがい無栓型の構造を有する照合電極の特性について調査した。

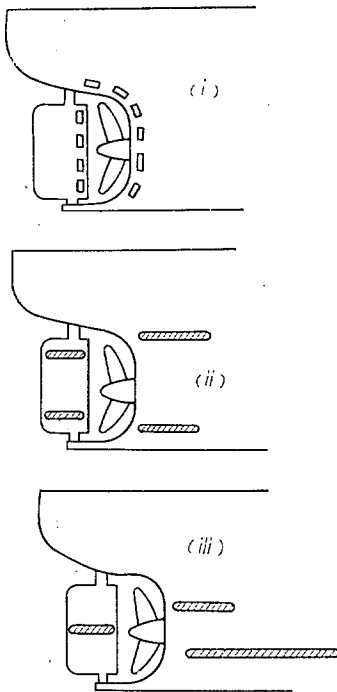
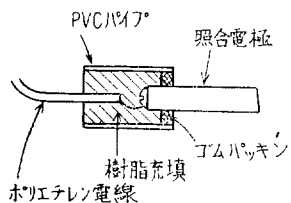


図 2.1.5

(2) 実験装置



(a) 実験に用いた参照電極の種類および構造

種類	成分 (%)	有効表面積 (cm ²)
1 純亜鉛	99.99 以上	10
2 合金亜鉛	Al 0.2cd 0.5残Zn	10
3 純銅	99.9	10
4 純銀	99.9	10
5 塩化銀	※	10

註1 上記1～4は使用のつどエメリーペーパーにて研磨して用いた。

2 ※0.75 N, HCl 中で 5mA/cm² の電流密度で陽極として化成したものを使用し、測定のつど蒸留水で洗浄して用いた。

(b) 測定法

種々の電解質中の試験用参照電極の電位は飽和 KCl 甘汞電極を基準として用い、塩橋、真空管電圧計で測定した。

(3) 実験結果および考察

(a) 汚染海水の水質調査

大阪(尼崎港, 堺) 鶴見, 東京, 晴海, 九州戸畑, 広島港, 八戸港の各地より採取した汚染海水の水質分析および腐食性の調査を行なった。表 2.2.1 に水質分析表を示す。

また、陰分極特性 R G Y 特性、港研式土壤腐食計による腐食度測定をも行なったが、その結果の例を図 2.2.1 に示す。

(b) 汚染海水中の電位経時変化

(a)の汚染海水を使用して各種試験参照電極の経時変化を測定した。

その結果によると純亜鉛、亜鉛合金は -1050 mV ± 20 mV の電位を示すが浸漬後20時間以上経過しないと安定した電位を示さない。銀は安定した電位になるまで長時間(100時間以上)を要し、不適と考える。銅は短期間中の電位は比較的安定しており、-200 mV ± 15 mV を示し、塩化銀は 0 mV ± 5 mV 程度で最も安定した電位を示した。

(c) 各種比抵抗を有する人工海水中の電位変化

人工海水を純水により稀釈し、5:1(34 Ω cm) 2:1(40 Ω cm) 1:1(55 Ω cm) 1:2(75 Ω cm) 1:5(138 Ω cm) の液中での各試験参照電極の電位変化を測定した。その結果によると純亜鉛および亜鉛合金は稀釈された人工海水中でも電位変化は小さく、銀、銅、塩化銀は比抵抗が大きくなるに従い、貴の方向に電位が移行し、140 Ω cmの液ではそれぞれ 50 mV 程度、純海水中の電位より貴の値が測定された。

(d) 各種 pH を有する人工海水中の電位変化

人工海水を塩酸または苛性ソーダを用い、pH-6 ~ pH-10にそれぞれ調整し、各参照電極の電位経時変化を測定した。その結果によると各電極とも pH 60~pH 10 の間の人工海水に対しては一定の傾向が見られず目立った電位変化は測定されなかった。

(e) 液温による電位変化

人工海水を液温10°C ~ 50°Cに変化し、その間の各種試験用参照電極の電位変化を測定した。その結果によれば純亜鉛、亜鉛合金、銅では液温の変化に対して明瞭な傾向はなく、銀、塩化銀は 40°C の温度変化に対し、10 mV 程度貴の方向に電位が移行する。

(f) 光による電位変化

人工海水中の各種参照電極に対し、暗室、室内、太陽直射の明るさの変化を与え電位の変化を測定したが、その結果亜鉛は明るさの影響は認められない。

また、銀、銅では太陽直射により電位は貴の方向に移行することがわかった。

(g) 流速による電位変化

参照電極を管状とし管の中に一定の流速を有する人工海水を通水し、電極の電位変化を測定した。本試験は電極を特殊構造に加工したため亜鉛についてののみしか調査できなかった。測定結果によると流速が大きくなるにしたがい電位は貴の方向に移行し、静止中に比べ 5 m/sec の流速では 50 mV 程度貴の電位が測定された。

(h) 溶存酸素による電位変化

人工海水中に酸素ガスまたは窒素ガスを吹込み、液中の各種参照電極の電位変化を測定した。その結果によると、銅、銀は溶存酸素の影響を受けやすく、70~100 mV 貴の電位に移行する、塩化銀は溶存酸素の影響をほとんど受けない。

(i) 通電による電位変化

検出電極として制御電流を取り出した場合を考慮して人工海水における各種参照電極の陰分極

特性、陽分極特性について調査した。その結果、亜鉛、塩化銀、銅、銀の順に電位変化は大きくなることがわかった。

(4) 結論

上記短期間中の実験室実験の結果では無柙型でも塩化銀電極が最も安定電位を示した。しかし、長期間中では塩化銀の被膜が剥離することもありうるので銀と塩化銀の電位差あるいは銀の電位不安定差等よりさらに長期の試験が必要と考えられる。塩化銀について亜鉛の電位が安定しており電位を変化さす各種要因を検討した結果、自動制御方式の陰極電位の検出回路に用いる照合電極としては十分実用に供し得ると考える。

銅、銀は無柙型照合電極には不向である。

2.1.2 不溶性陽極の調査

(1) 概要

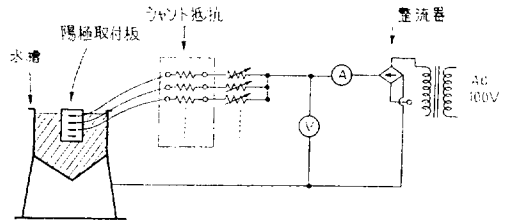
船舶外板を外部電源法により電気防食を行なう場合は外板に取り付けた不溶性陽極により防食電流を海中に流出させる必要がある。

一般構築物を外部電源法にて防食する場合は構築物より離して不溶性陽極を設置するので一般の場合と船舶外板用では絶縁材の構造が大きく異なるとともに不溶性陽極自身の材質、構造も変る。本調査では船舶外板に取り付ける形状を想定し、絶縁材質、陽極材質について調査を行なった。

(2) 実験装置

水 槽：約1tonの人工海水が入る鉄槽
 不溶性陽極：
 電 解 液：人工海水
 電 源：セレン整流器

No.	絶 縁 材	陽 極 材
11	テフロン	白金-チタン
12	〃	〃
13	〃	白金-タンタル
14	〃	〃
15	〃	鉛 銀
16	ポリエチレン	白金-タンタル
17	テフロン	〃



(3) 通電状況 (1月26日より3月31日に至る65日間通電)

No.	材 質	平均通電電流 (A/dm ²)			
		1/26開始	2/13測定	3/10測定	3/31終了
1	Pt-Ti	2.7	4.0	2.0	2.3
2	Pt-Ta	5.0	11.3	10.0	9.3
3	Pb・Ag	28.6	30.7	31.0	31.5
4	〃	2.7	5.6	4.3	5.0
5	〃	20.5	17.8	19.3	21.7
6	Pt-Ti	7.3	7.4	7.7	8.3
7	〃	12.3	11.7	12.7	13.4
8	Pt-Ta	9.6	9.4	9.6	10.7
9	〃	12.3	11.3	12.3	13.0
10	Pb・Ag	5.0	5.3	4.3	4.0
11	Pt-Ti	7.5	8.3	8.3	9.0
12	〃	14.6	13.3	13.3	15.0
13	Pt-Ta	7.0	6.7	5.7	7.4
14	〃	15.3	14.0	14.0	16.0
15	Pb・Ag	2.6	4.3	2.7	2.2
16	Pt-Ti	8.5	8.0	8.6	9.0
17	〃	7.8	7.35	7.35	9.6

No.	絶 縁 材	陽 極 材
1	PVC	白金-チタン
2	〃	白金-タンタル
3	〃	鉛 銀
4	〃	〃
5	〃	〃
6	ポリエチレン	白金-チタン
7	〃	〃
8	〃	白金-タンタル
9	〃	〃
10	〃	鉛 銀

(4) 試験結果

No.	平均通電電流	陽極		絶縁材	
		材質	表面状況	材質	表面状況
1	25 A/dm ²	Pt—Ti	変化なし	PVC	変化なし
2	10	Pt—Ta	〃	〃	〃
3	30	Pb・Ag	大豆大の層が全面に生じ、絶縁物上まで過酸化鉛の被膜がおう	〃	〃
4	5	〃	〃	〃	〃
5	20	〃	〃	〃	〃
6	6	Pt—Ti	変化なし	ポリエチレン	〃
7	13	〃	〃	〃	〃
8	10	Pt—Ta	〃	〃	〃
9	12	〃	〃	〃	〃
10	5	Pb・Ag	米粒状凸部 2 点程度	〃	〃
11	8	Pt—Ti	変化なし	テフロン	〃
12	14	〃	〃	〃	〃
13	7	Pt—Ta	〃	〃	〃
14	15	〃	〃	〃	〃
15	4	Pb・Ag	米粒状凸部 4 点程度	〃	〃
16	8	Pt—Ti	変化なし	ポリエチレン	〃
17	7	〃	〃	テフロン	〃

(5) 考察

白金—チタン、白金—タンタルの陽極は通電電流の変化も少なく観測による表面状況も通電前と全く変化が認められず良好である。

鉛銀合金陽極には銀 2% 陽極を用いたが、陽極表面は黒色の過酸化鉛被膜でおおわれ、電流密度の大きいものはところどころカサブタ状の凸部ができ

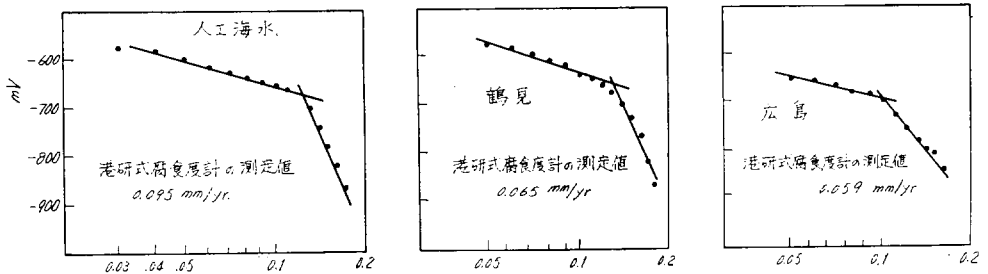
た。また、生成した過酸化鉛の一部が絶縁材表面にまで生長したものもあり、近くに陰陽がある場合の静止液中での使用には短絡する危険もあり、設計上注意を要する。

絶縁材としてはポリエチレン、テフロンが優秀で全く変質が認められず十分実用に供し得るものと考ええる。

表 2.2.1 水 質 分 析 表

海水の種類 試験項目	人工海水 ()内計算値	大 阪 No.1	大 阪 No.2	鶴 見	晴 海	九 州	広 島	八 戸	測 定 法
濁 度 (度)	1	36	48	10	10	8	6	9	一般法
pH	7.6	7.0	6.7	7.2	7.0	7.2	7.3	7.4	pH 計
比抵抗 14°C (Ωcm)	29.3	27.7	572.8	33.8	35.8	29.5	29.3	30.2	A・C Bridge
Mアルカリ度 (ppm)	129	109	62	102	96	107	104	111	pH4.8アリカリ度
Pアルカリ度 (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	pH9.0 %
P酸度 (‰)	16	10	4	10	10	14	12	14	pH9.0 酸度
M酸度 (‰)	—	—	—	—	—	—	—	—	pH4.8 %
全酸度 (‰)	6396(6517)	5744	488	5376	4724	5908	5620	5948	EDTA 法
カルシウム硬度 (%)	811(1049)	767	86	778	681	919	811	897	%
マグネシウム硬 度 (%)	5585(5468)	4977	402	4598	4043	4989	4809	5051	%
溶解性蒸発性残 留物 (%)	36256(35989)	30612	1488	32052	28152	32320	34612	36260	沓紙#5c
塩素イオン(Cl ⁻) (%)	19630(21056)	19266	873	16580	14830	17740	17590	17740	硝酸銀法
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻) (%)	2633(1785)	2147	120	2245	2004	2441	2347	2450	重量法
カルシウムイオ ン(Ca ²⁺) (%)	324(420)	307	34	311	272	368	324	315	EDTA 法
マグネシウムイ オン(Mg ²⁺) (%)	1357(1329)	1209	98	1117	982	1212	1169	1227	%
採取日時および 採取状況		41.12.2 11時 尼ヶ崎港 モービル石 油大阪油 槽所棧橋	41.11.30 13時 堺共同火 力大和川 河口より 2K地点	41.10.8 11時30分 東電鶴見 取水口	41.10.8 12時30分 晴海埠頭	41.11.29 15時 洞海湾若 戸大橋 戸畑側	41.12.2 広島港内	41.12.10 10時 八戸港	

陰分極特性 および 港研式腐食計測定値



RGY 特性

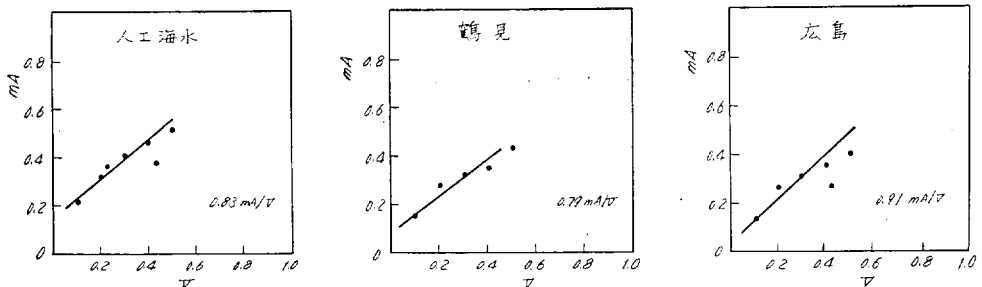


図 2.2.1

2.2 第2年度研究

艦装船を対象として陸上電力による自動防食装置を稼動し、自動防食装置の作動と性能、および船体外板に取付可能な構造をもつ不溶性陽極の挙動等を調査し、第3年度の実船試験の基礎資料とすることを今年度の研究目的とした。

2.2.1 装置

(1) 防食対象

三菱重工業㈱長崎造船所 砲の浦岸壁にて艦装中の S No. 1650 (富山丸)

船長 256 m (P.P) 型幅 42.5 m 型深 22 m
満載吃水 16.2 m (浸水面積 16,700 m²)

重量 126,900 D.W.T 艦装中の吃水 船首 1 m
船尾 4.2 m 平均吃水 2.6 m として浸水面積 9,400 m²
船主 日本郵船 タンカ 船級 NK

外板塗装 塩化ゴム A C 2回 A F 1回

外板防食亜鉛 船尾部に 8 F 60個取付 艦装中の水没数22個

(2) 自動防食電源装置

(図 2.2.11 および 2.2.12, 表 2.2.7 参照)

仕様

入力：A C 440 V 220 V 60サイクル单相

出力：D C 18 V 50 A × 2 回路 } 各 1 台
18 V 100 A × 2 回路 }

電力制御方式：SCR による 1 次交流電圧制御

前置増幅方式：交流増幅 } それぞれ内蔵
直流増幅 }

構造：屋外自立強制通風冷却

(3) 外板用陽極

(図 2.2.14 および 2.2.15 参照) 写真 2.2.1 および 2.2.2

外板用鉛合金陽極 3 m 長さ 2 組

外板用白金—チタン陽極 1 m 長さ 2 組

上記外板用電極を軽溝型鋼に取り付け、軽溝型鋼には各種塗装を施し、塗膜に及ぼす陽極付近の過防食電位の影響をみることにした。

(4) 装置配置概略図

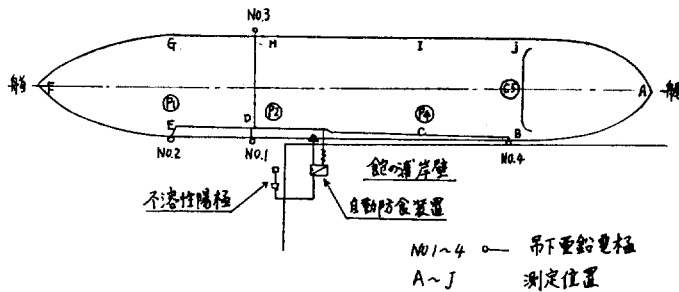


図 2.2.2

2.2.2 試験結果の概要と測定結果

(1) 経過概要

昭和42年11月17日～26日の間に前記装置の配線を行ない、装置稼動中の陽極近傍の電位勾配を測定、

および短期間の自動制御特性を調査した。

昭和42年11月30日～昭和43年1月11日の間は、長期自動制御特性を自記記録計を用いて連続記録による調査を行なった。

(2) 船体外板電位

表 2.2.2 海水塩化銀電極照合 単位—mV (図 2.2.2 参照)

測定位置	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
自然電位分布 11/21	-790	-780	-750	-740	-740	-725	-730	-730	-750	-760
-900 mV 設定時電位分布	-790	-900	-900	-910	-910	-900	-895	-890	-885	-885

(3) 防食電流—電位特性 (logmethod)

表 2.2.3 亜鉛電極使用 (海水塩化銀電極換算値)
5分間隔 単位 -mV

測定位置	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
0 A	-780	-780	-780	-790
5 A	-820	-820	-820	-820
10 A	-860	-860	-840	-830
15 A	-900	-900	-870	-860
20 A	-930	-930	-900	-875
25 A	-970	-970	-925	-900
30 A	-1,000	-990	-950	-920

(4) 不溶性陽極 浴電圧—電流特性

表 2.2.4 (図 2.2.9 参照)

浴電圧	白金	エンジン	浴電圧	白金	エンジン
1 V	—	—	9 V	11.5 A	14.5 A
2	—	1.0 A	10	13.5	17.0
3	1.0 A	2.0	12	17.5	23.0
4	3.0 A	3.5	14	21.5	30.0
5	4.5	5.0	16	25.5	35.5
6	6.0	7.0	18	29.5	42.0
7	8.0	9.5	20		48.0
8	10.0	12.0			

(5) 不溶性陽極付近電位勾配測定

下図のごとき不溶性陽極と支持鋼板を海中に吊り下げ鋼板と船体とを接地して陽極より通電した。陽極長さは所定の露出面以外はビニルテープでおおい、各出力電流における下図測定点位置の陰極面の電位勾配を測定した。

海水塩化銀電極使用 単位 -mV

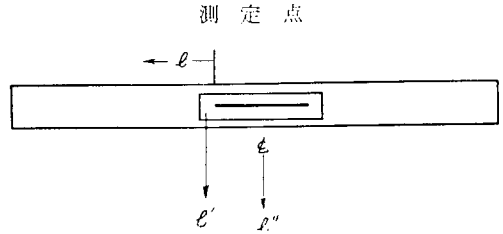


表 2.2.5

電極寸法	測定方向	電流	0 cm	5 cm	10 cm	20 cm	30 cm	60 cm	150 cm
1×1 cm(Pt)	<i>l</i>	0.02 A	-990mV	-980mV	-975mV	-970mV	-970mV	-965mV	-955mV
〃	<i>l'</i>	〃		-980	-980	-975	-970	-970	-960
〃	<i>l</i>	0.05	-1,110	-1,000	-990	-980	-975	-970	-955
〃	<i>l'</i>	〃		-995	-985	-980	-975	-970	-960
〃	<i>l</i>	0.1	-1,210	-1,025	-990	-980	-975	-960	-950
〃	<i>l'</i>	〃		-1,005	-985	-975	-970	-965	-950
〃	<i>l</i>	0.2	-1,550	-1,050	-1,010	-995	-980	-970	-950
〃	<i>l'</i>	〃		-1,040	-995	-980	-975	-965	-950
〃	<i>l</i>	0.5	-1,780	-1,240	-1,080	-1,050	-1,020	-990	-960
〃	<i>l'</i>	〃		-1,170	-1,110	-1,010	-1,000	-990	-960
1×4 cm(Pt)	<i>l</i>	0.04 A	-1,025	-980	-970	-960	-960	-950	-940
〃	<i>l'</i>	〃		-975	-970	-965	-960	-960	-945
〃	<i>l</i>	0.2	-1,200	-1,070	-1,000	-990	-980	-965	-945
〃	<i>l'</i>	〃		-1,050	-1,010	-980	-975	-965	-950
〃	<i>l</i>	0.4	-1,490	-1,180	-1,050	-1,025	-1,005	-980	-955
〃	<i>l'</i>	〃		-1,160	-1,080	-1,000	-990	-980	-955
〃	<i>l</i>	0.8	-2,240	-1,380	-1,130	-1,080	-1,050	-1,010	-960
〃	<i>l'</i>	〃		-1,220	-1,100	-1,040	-1,025	-1,000	-965
〃	<i>l</i>	2	-2,600	-1,950	-1,360	-1,250	-1,160	-1,090	-1,000
〃	<i>l'</i>	〃		-1,640	-1,400	-1,150	-1,110	-1,065	-990
1×16 cm(Pt)	<i>l</i>	0.16 A	-1,200	-1,040	-1,000	-990	-980	-970	-950
〃	<i>l'</i>	〃		-1,040	-1,000	-980	-980	-970	-950
〃	<i>l</i>	0.8	-1,840	-1,200	-1,100	-1,070	-1,050	-1,010	-975
〃	<i>l'</i>	〃		-1,200	-1,120	-1,030	-1,020	-990	-970
〃	<i>l</i>	1.6	-2,150	-1,450	-1,240	-1,180	-1,130	-1,060	-990
〃	<i>l'</i>	〃		-1,480	-1,240	-1,160	-1,100	-1,050	-975
〃	<i>l</i>	3.2	-2,450	-2,000	-1,540	-1,400	-1,260	-1,140	-1,030
〃	<i>l'</i>	〃		-1,900	-1,560	-1,300	-1,200	-1,110	-1,000
1×80 cm(Pt)	<i>l</i>	0.8 A	-1,200	-1,050	-1,020	-1,010	-1,000	-980	-950
〃	<i>l'</i>	〃		-1,070	-1,035	-1,010	-990	-980	-950
〃	<i>l</i>	4	-1,890	-1,500	-1,310	-1,240	-1,190	-1,110	-1,010
〃	<i>l'</i>	〃		-1,500	-1,380	-1,220	-1,190	-1,110	-1,000
〃	<i>l</i>	8	-2,400	-1,960	-1,660	-1,540	-1,420	-1,230	-1,060
〃	<i>l'</i>	〃		-2,070	-1,720	-1,560	-1,400	-1,220	-1,060
〃	<i>l</i>	16	—	-2,500	-2,200	-1,950	-1,700	-1,360	-1,060
〃	<i>l'</i>	〃	—	—	-2,400	-1,850	-1,650	-1,340	-1,000
1×150cm エンギン	<i>l</i>	1.5 A	-1,200	-1,000	-980	-965	-950	-930	-910
〃	<i>l'</i>	〃		-1,040	-1,015	-1,000	-980	-960	-910
〃	<i>l</i>	7.5	-1,950	-1,400	-1,350	-1,320	-1,300	-1,220	-1,150
〃	<i>l'</i>	〃		-1,880	-1,720	-1,550	-1,500	-1,400	-1,200
〃	<i>l</i>	15	—	-1,950	-1,820	-1,660	-1,560	-1,400	-1,140
〃	<i>l'</i>	〃		-2,400	-2,300	-2,000	-1,800	-1,600	-1,200
1×300cm エンギン	<i>l</i>		—	-1,750	-1,640	-1,600	-1,540	-1,420	-1,240
〃	<i>l'</i>			-2,250	-2,020	-1,820	-1,720	-1,600	-1,340

(6) 自動装置稼働状況

表 2.2.6

経	時	船 体 電 位				出 力 電 圧		出 力 電 流		
		* No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	白金 V ₁	エンジン V ₂	白金 A ₁	エンジン A ₂	
	分	mV	mV	mV	mV	V	V	A	A	
11/24		-780	-800	-795	-810	—	—	—	—	
14-20	0	-900	-900	-875	-870	6.8 V	5.5	7	3	
	-25	5	-895	-900	-875	-870	6.5	5.0	6	3
	-30	10	-900	-900	-875	-870	6.0	4.8	5	3
	-40	20	-900	-900	-875	-875	5.8	4.7	5	2.5
	-50	30	-900	-905	-875	-875	5.7	4.5	5	2.5
15-00	40	-895	-900	-880	-875	5.6	4.5	4.5	2.5	
	-20	1-00	-900	-910	-880	-875	5.6	4.5	4.5	2.5
	-40	1-20	-910	-910	-880	-875	5.3	4.3	4.0	2.5
16-00	1-40	-900	-900	-880	-875	5.0	4.0	3.0	2.0	
	-30	2-10	-900	-900	-880	-875	5.0	4.0	3.0	2.5
17-00	2-40	-900	-900	-880	-880	4.8	3.8	3.0	2	
11/25										
9-30	19-10	-900	-910	-885	-875	4.2	3.2	2	2	

船体電位は亜鉛電極使用、海水塩化銀電極換算値

* No. 1 を自動制御検出回路に使用し、-900 mV に設定

(7) 自動装置長期稼働状況 (図2.2.10参照)

2.2.3 考察

(1) 船体電位分布

表 2.2.2 自然電位分布測定値より明らかなごとく、船尾に取り付けられた防食亜鉛により船首付近まではほぼ防食電位に近い値に分極している。

船尾部の防食亜鉛22個(水没数) 5~10Aの発生電流と推定されるが、推進器(約1/3水没)および9.400m²の浸水面積の大部分が防食電位に達していることは、塗装が非常に良いためと考えられる。

また、表 2.2.2 の下段は外部電源自動防食装置により電流を流したときの船体各所の電位分布を測定した値である。1個所の外部電源陽極位置で、全長256mの船の各所の電位差はわずか25mV程度である。

表 2.2.3 の浴電圧—電流特性(10 log method)はすでに屈曲点をすぎた分極電位であるが、ごくわずかの電流で電位変化を来し、塗装の良いことを裏づけている。

(2) 接水抵抗

表 2.2.4 の不溶性陽極の浴電圧—電流特性より分解電圧を求め、抵抗を算出すると、白金チタン陽極の場合は

$$R = \frac{V - E_c}{I} = 18 - 2.8 / 31 = 0.49 \Omega$$

(1)式の接水抵抗計式および係数表より算出すると、

$$R = \rho / L / 2 \cdot f_{1L} \cdot f_3 \dots\dots\dots (1) \times 1$$

ρ ……海水抵抗 (25 Ω cm とした)

L ……電極長さ

f_{1L} ……電極の長さとの修正係数

f_3 ……電極と陰極との距離修正係数

$$(f_{1L} \dots\dots L / 2r_1 = 40 / 0.32 = 125 \text{ 係数表より } \approx 0.8)$$

$$(f_3 \dots\dots r_3 / r_1 = 20 \text{ 係数表より } \approx 0.7)$$

$$R = 25 / 40 \times 0.8 \times 0.7 = 0.35 \Omega$$

上記浴電圧より求めた、実測値よりのRには、電線の抵抗(約0.1 Ω)や陰分極抵抗も含まれており、(1)式の計算より求めた値とかなり良く合致している。

鉛銀合金陽極の場合は、2%銀、98%鉛の合金を使用した。浴電圧電流曲線は直線とならず、曲線を示した。これは鉛銀陽極の化成皮膜生成の過渡現象が同時に発生しておるためと考えられる。

連続使用中の鉛銀陽極においても電流の変化により皮膜抵抗の変化が認められたが、電流が少ない場合に抵抗が増す傾向にあるため自動防食装置の不溶性陽極としては重大な欠点とはならない。

※1 文献 防食技術「実験的に求めた接地抵抗近似計算式」Vol.8 No. 6～Vol.9 No. 6

(3) 陽極付近電位勾配

陽極近傍の電位勾配を測定した表 2.2.5 を図示すると、図 2.2.3～2.2.8 になる。点陽極の電位勾配は(2)式で計算できる。

$$V = I\rho / 2\pi r_2 \dots\dots\dots(2)$$

r_2 ……測定点相当位置

(2)式より計算した数値を図 2.2.3 の測定値に破線で記入した。

点陽極として用いた陽極形状が 1cm×1cm で小さいため、誤差も含まれると考えられるが、図より明らかなごとく計算値と実測値とが良く合致している。したがって、陽極近傍の電位勾配は、塗覆装のある場合は液中の IR drop による電位勾配に支配されることが判明した。

次に棒状陽極の電位勾配計算式としては

$$V = I\rho / L / 2 \cdot f_{1L} \cdot f_3 \times \frac{1}{2\pi} \log_e r_2 / r_1 \dots\dots(3) \times 2$$

I ……出力電流 $\rho \cdot L \cdot f_{1L} \cdot f_3$ は(1)式と同じ

r_1 ……陽極の半径 r_2 ……測定点相当距離

$$V = 6 I\rho / 2\pi (L + 2B) \dots\dots\dots(4) \times 3$$

L ……到達距離の長さ B ……到達距離の幅

(r_2 に相当)

上記2式があり、陽極長さ 80cm の場合を図 2.2.6 に(3)式および(4)式の計算値を記入すると、ともにほとんど同一の傾向を示し、実測値ともよく合致する。しかし、陽極長さを増し、300cm の場合は図 2.2.8 のごとく(3)式は実測値と良く合致するが、(4)式は多少ずれてくるようである。

すなわち、点陽極の場合は(2)式を採用し、棒状陽極の場合は(3)式を適用することが良いと考える。

※2 (1)式の変形

※3 May 1966 ANTI-CORROSION

J. H. Morgan.

(4) 自動防食装置稼動状況

短期間の装置稼動状況は表 2.2.6 のごとく、増幅部に直流増幅を使用し、No.1 の亜鉛照合電極を装置の検出電極とし -900mV に設定して動作させたものである。

不溶性陽極にはチタン-白金、鉛銀、各1本を使用し、外板電位を一定に保持するための防食電流経時変化を測定した。

表より明らかなごとく防食電流合計が通電初期には10A要したものが、約20時間後には4Aに減少し、装置は良好に動作した。

図 2.2.10 は増幅部に交流増幅を用い、長期間装

置を連続稼動し、その間の各測定値を自記記録計にて記録し、その毎時間の平均値をプロットしたものである。

試験期間中しばしば停電があり、通電および測定の中断箇所があるが、その影響は案外に少なく、図の記録より明らかなように通電中の外板電位は設定電位にはほぼ等しい値を保持し、良好な結果が得られた。

しかし、試験期間中の所要防食電流は、初期の予想以上に大幅に変化している。これは海水の水質変化、あるいは他の船舶の接近等によるものと考えられる。

(5) 陽極近傍の塗膜に与える影響

陽極近傍の塗膜劣化状況は、出力電流が予想以上に少なかったため予期したような苛酷な条件を与えることができず、十分な資料は得られなかった。

2.2.4 結論

船舶外板の防食電流密度は、塗装の種類、状況等により大きく変化する。したがって、今後もさらに深く調査を進めて各種塗装の各状況に対する防食電流所要量の把握が必要である。

不溶性陽極の種類、構造については本実験に供したもので実船に取り付け可能である。また、装置設計の基礎となる接水抵抗の推定については(1)式による計算式を用いることができることを確認した。

陽極近傍の塗装については引続き実船試験にて検討を行ない、自動防食装置は良好に動作し、満足な結果が得られたので、本年度の装置をそのまま43年度の実船試験に使用することができる。

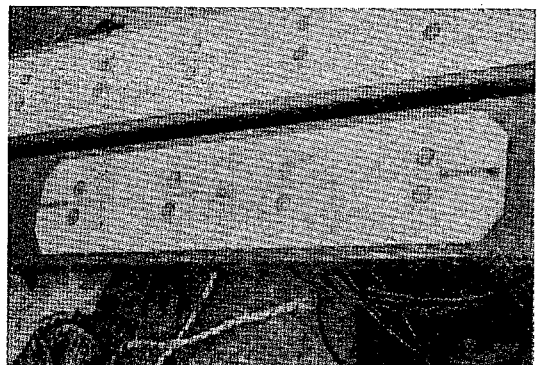


写真 2.2.1 不溶性陽極 (上: 鉛銀電極, 下: 白金チタン電極)

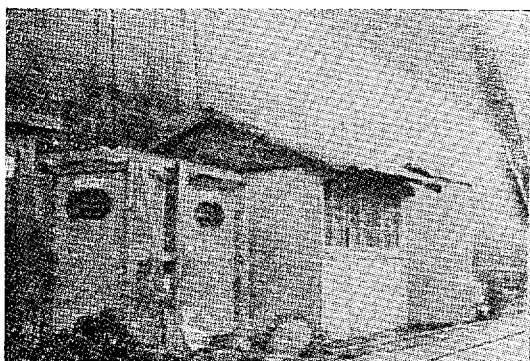


写真 2.2.2 自動防食電源装置

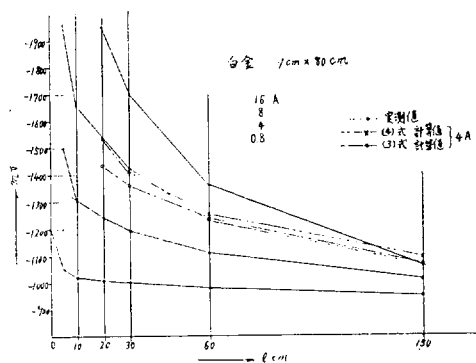


図 2.2.6

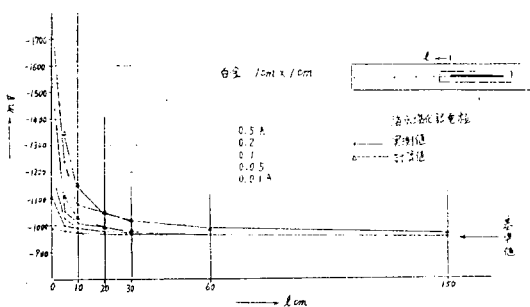


図 2.2.3

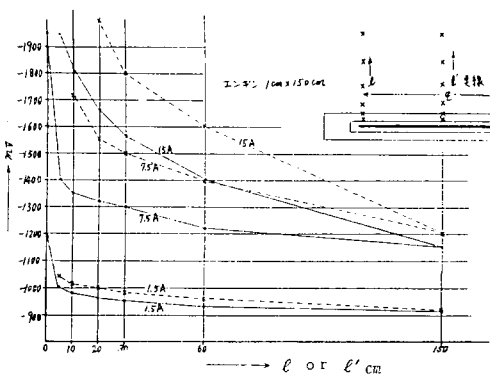


図 2.2.7

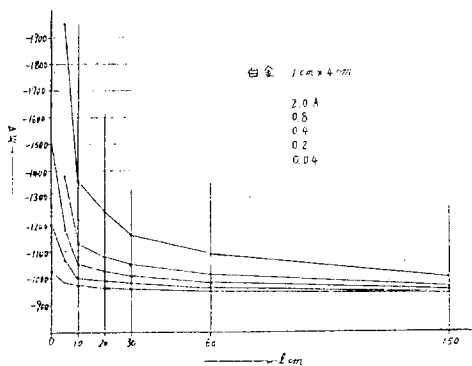


図 2.2.4

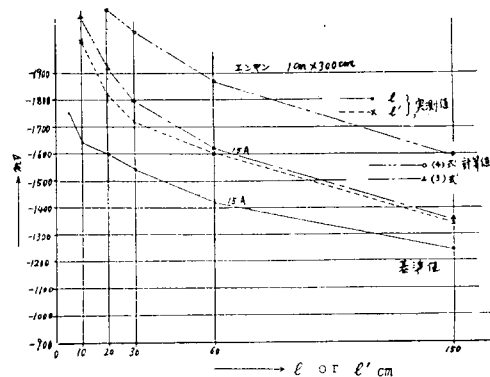


図 2.2.8

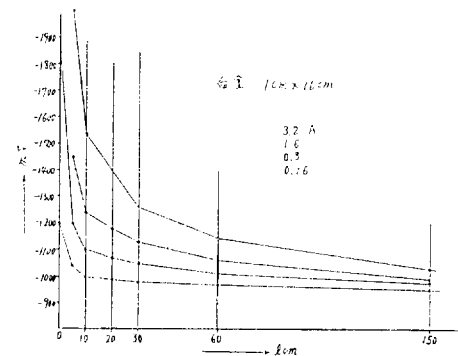


図 2.2.5

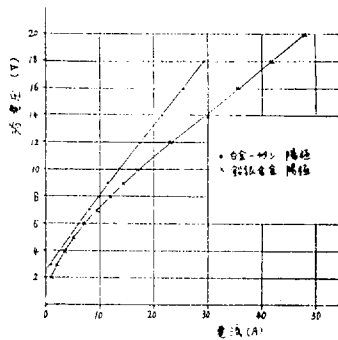


図 2.2.9

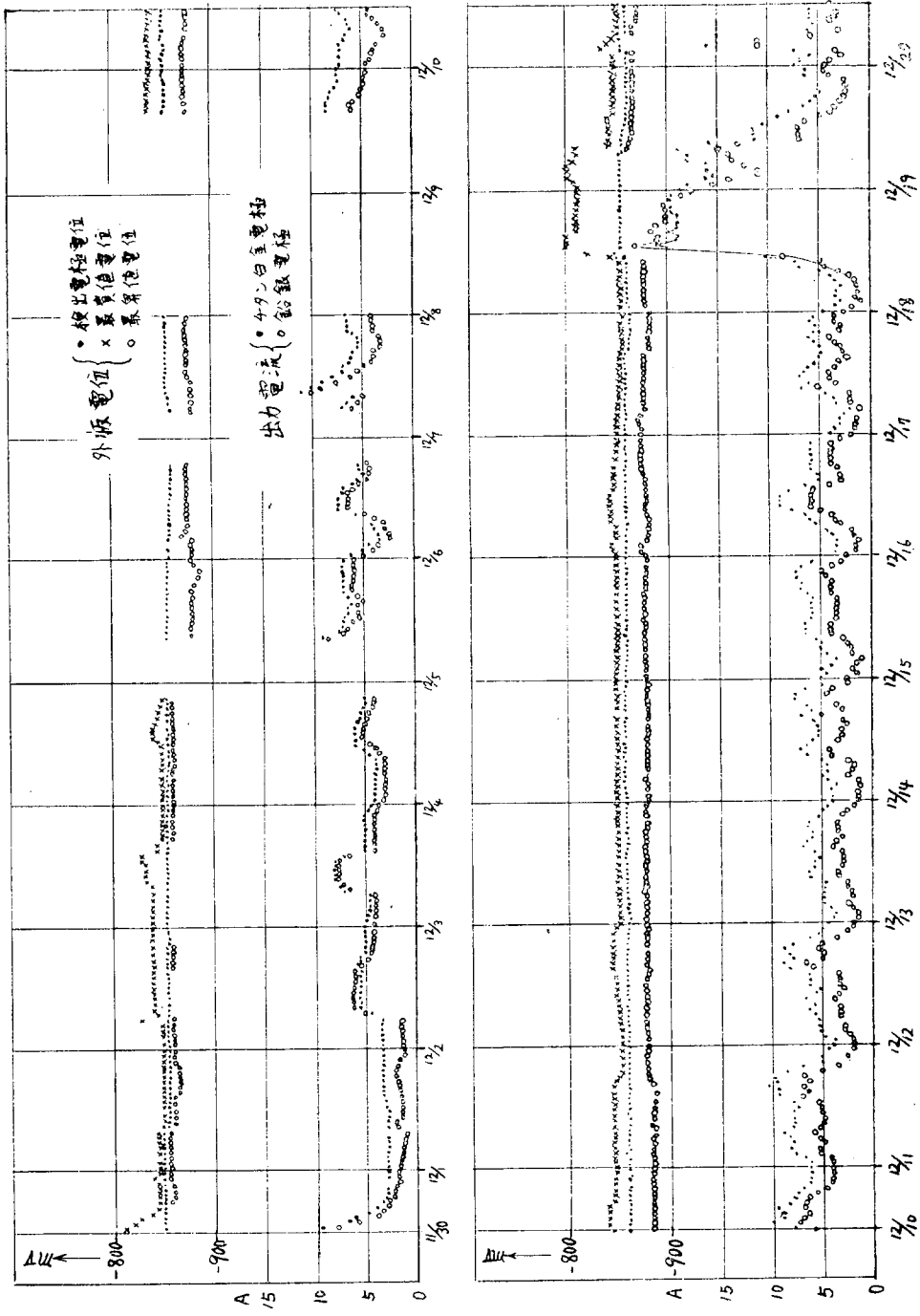


圖 2.2.10 (a) 自動裝置長期稼動狀況

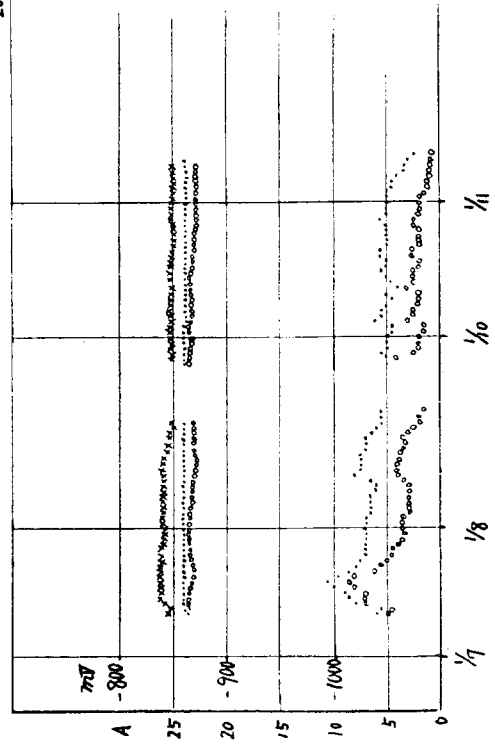
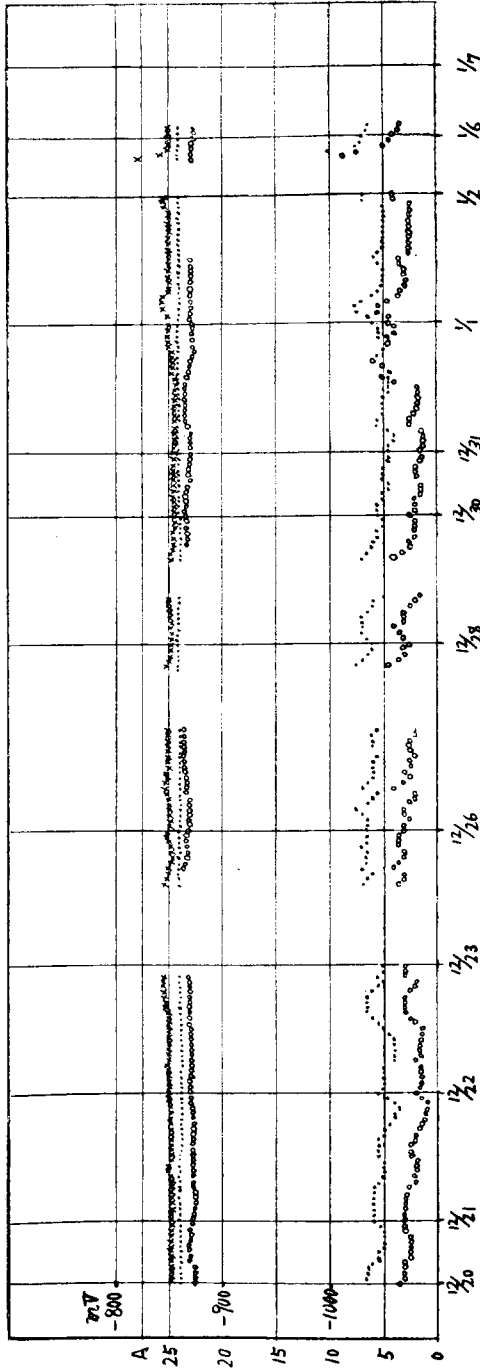
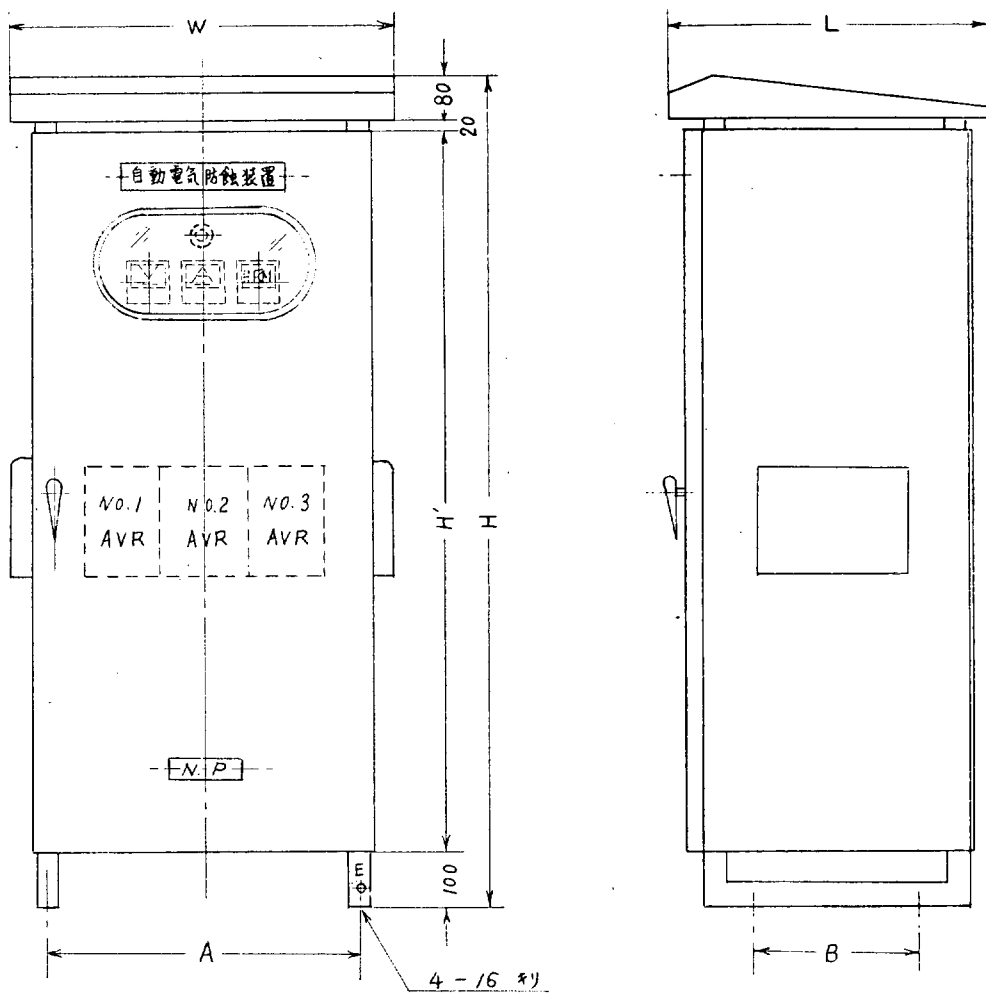


图 2. 10 (b)



器名	W	L	H	H'	A	B
18V 50A × 2	900	700	1,800	1,600	750	400
18V 100A × 2	1,100	900	1,800	1,600	900	600

註：二重構造とし、内部部品収納筐は前面より一式引出し可能な構造とした。

図 2.2.11 18V $50A \times 2$ / $100A \times 2$ シリコン整流器，外觀図

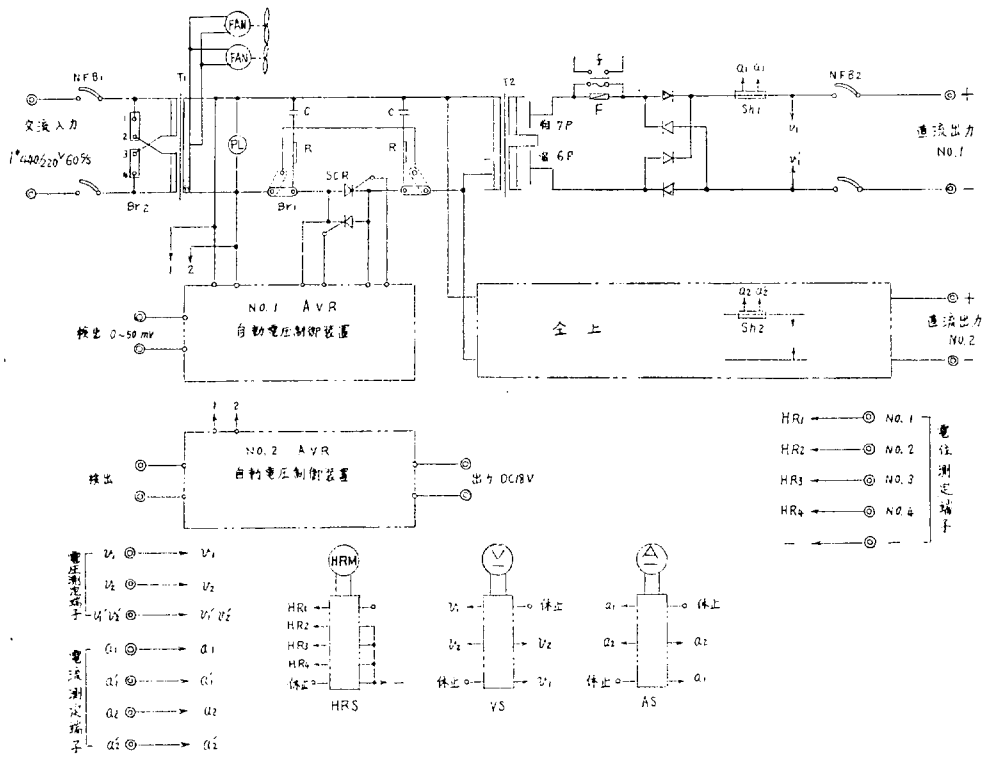


図 2. 2. 12 18V $50A \times 2$ / $100A \times 2$ シリコン整流器接続図

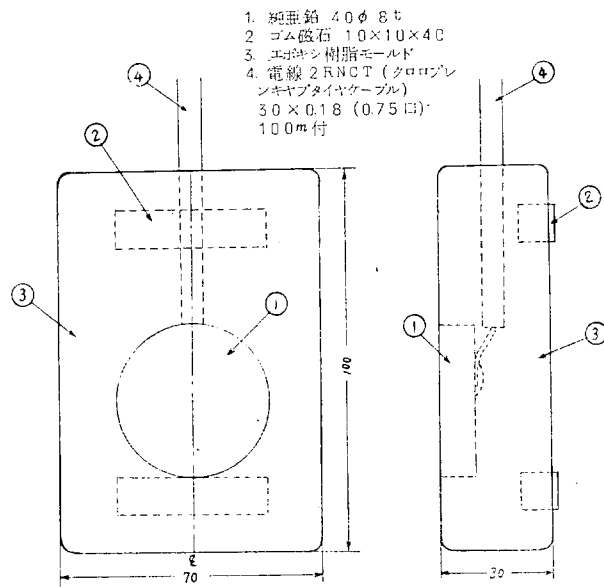
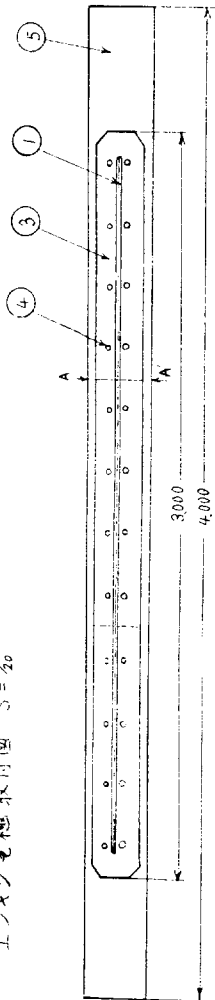


図 2. 2. 13 船舶外板用亜鉛照合電極

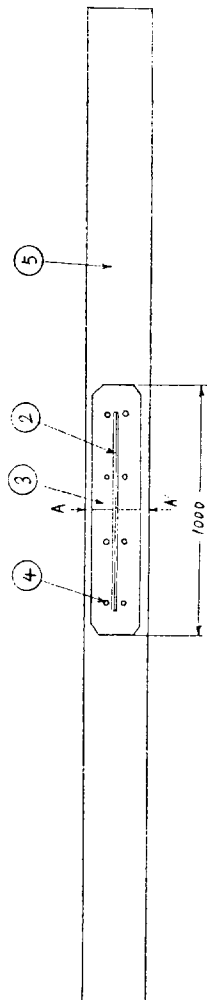
表 2.2.7 18V 50A×2 シリコン整流器諸元表
100A×2

記号	品名	数量	定 格		備 考
			18V 50A×2	18V 100A×2	
NFB ₁	交流入力開閉器	1	NFB 2 P 50AF/20A	NFB 2 P 50 AF/40 A	NK規格
NFB ₂	直流出力開閉器	2	NFB 2 P 50AF/50A	NFB 2 P 100 AF/100 A	NK規格
PL	運転表示灯	1	220 V R付 SL 18V 2 W	同 左	
Br ₁	制御一直送切換器	2			
Br ₂	440/220V 切換器	2			
T ₁	電源変圧器	1	約 2.5 KVA	約 7 KVA	
T ₂	主変圧器	2	約 1.8 KVA	約 3.5 KVA	
No. 1 AVR	自動電圧制御装置	1			
No. 2 AVR	同 上	1			
V	直流電圧計	1	KSM-5 2.5C 0~30V 18V朱線	同 左	
A	直流電流計	1	KSM-5 2.5C 0~75A 50A朱線	KSM-5 2.5C 0~150A 100A 朱線	
HRM	高抵抗電圧計	1	KSM-5 2.5C 700~0~300mV 100μA 感度	同 左	
VS	直流電圧計切換器	1	2φ-3P-5 A	同 左	
AS	直流電流計切換器	1	2φ-3P-5 A	同 左	
HRS	高抵抗電圧計切換器	1	2φ-3P-5 A	同 左	
F	ヒューズ	2	F=60A	F=120A	NK規格
f	警報ヒューズ	2	P 413号	P413号	
Si	シリコン整流体	2組	45F15 1×1×4	70F15 1×1×4	
SCR	サイリスタ	2	50 RC 60	150 RC 60	
Sh ₂	分流器	2	75A 60 mV	150 A 60 mV	
CR	サージ吸収装置	2組			
FAN	ファン	2			

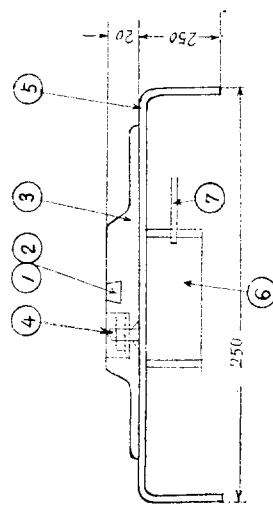
正ンゲン電極取付図 $S = \frac{1}{2}o$



白金電極取付図 $S = \frac{1}{2}o$



A-A'断面図 $S = \frac{1}{3}$



7	年	種	材	14LJ 15WJ	1.2x2 1.2x2
6	電解液容器			PCB-450x500	
5	板	材	種	板厚	1.2x2 450x250-4000
4	取付用穴			15x15mm	1.2x2 1.2x2
3	電極取付用			1000x7	30x2 10x2
2	白金電極			15x15mm	1.2x2 1.2x2
1	正ンゲン電極			15x15mm	1.2x2 1.2x2

図 2.2.14 電極取付図

2.3 実船試験

本報告は、41年度、42年度に行なった試験を基礎として「外部電源による自動防食装置」を実船に適用し、装置の制御特性、船体電位分布、経時変化等の調査を行なったものである。

研究対象船として、川崎汽船㈱の八洲川丸を提供していただき、本船の入渠期間を利用し、上記装置を取り付け、出渠後初期調整を行ない、帰港のつど点検し、1カ年連続運転後の外板状況等を調査した。

2.3.1 防食対象

八洲川丸 52.258 D. W. T. 鉾石船
主要寸法 全長 220.6m 型幅 30.4m 型深17.4m
満載吃水 11.3m 推進器、直径6m
船体塗料 油性系塗料
浸水面積 船体約 8,500m² 推進器 36m²
防食対象 船尾部を主防食対象とする。

2.3.2 調査期日

装置取付 昭和43年3月14日～16日
於 日本鋼管㈱浅野ドック
初期調整 昭和43年3月20日～23日 横浜港内
および試験
中間点検 昭和43年5月24日 於 川崎製鉄㈱
千葉製鉄所
昭和43年9月30日
入渠後調査 昭和44年3月20日～30日
於 川崎重工業㈱神戸造船所

2.3.3 装置

(1) 自動防食電源装置

交流入力 440V 60 \sim 直流出力 18V 100A
2回路 1台

上記装置をエンジンルームのボイラフラット左舷側に設置した(写真2.2.3参照)

(2) 陽極

FRP支持台にモールドされた5m長さの鉛銀陽極4本を船尾部外板に取り付けた。船体貫通部は、貫通金具に取り付けられた電線用グラウンドにて漏水を防止し、エポキシ樹脂を充填して安全を期した。さらに、貫通部保護箱を使用し、陽極よりの電線と電源装置よりの電線を保護箱内にて接続し、接続部はエポキシ樹脂にて絶縁被覆を行なった。なお、保護箱の電線引出部は電線グラウンドを使用した。(写真2.2.4および2.2.6参照)

(3) 照合電極

FRP支持台にモールドされた純亜鉛照合電極を使用した。取付位置は船尾部右舷2個所、左舷1個所、船首部右舷1個所である。貫通部構造は陽極と同一構造のものを使用した。(写真2.2.5参照)

(4) 配線

電極より保護箱内まではSRLC 8 \square の電線を使用し保護箱より直流電源装置までの陽極配線は、SRYC 8 \square 電線、照合電極配線は12.5 \square の電線を使用した。

(5) 船体内の電気的接続

推進器軸は回転時に船体と電気的に絶縁されることがあるので、カーボンブラシを船内軸受付近にとりつけ船体と軸を接続した。(写真2.2.7参照)

(6) 測定記録装置

自動防食装置の稼動状況を調査するため、自記記録計を電源装置の隣に設置し、出力電圧、出力電流、外板電位(3個所)の記録を測定できるようにした。

(7) 特殊塗装区域

(a) 陽極近傍

陽極近傍の過剰防食電流、流入による塗膜の劣化状況を調査するため、右舷側陽極の周囲2m \times 7mの範囲内をサンドブラストを行ない、特殊塗装をほどこした。後部陽極の周辺をA社、前部陽極の周辺をB社が塗装を行なった。

(b) 防食塗装試験区域

防食電流が塗膜に与える影響を調査するため、比較的防食電流の多い部分、すなわち、船尾部陽極と陽極の中間部(右舷)および防食電流の少ない部分、船首部ビルジキール前方約3m(右舷)の2個所の区域を選定した。

それぞれサンドブラストを行なった後、C社、D社の塗料によりAC1回、2回、3回、に塗り分け塗装を行なった。

(c) 防汚塗装試験区域

本試験は、上記防食塗装試験とは関係なく、船首部ビルジキール前方約5m(左舷)の位置に、2m \times 8.5mの試験区域を設け、これを7等分し、5社7種類の防汚塗料を塗装した。(写真2.2.8参照)これらの概略位置は次項の図の通り。

2.3.4 初期調査結果

(1) 停泊中電位測定

次図の各測定点につき計測を行なった。

人工海水一塩化銀照合電極および真空管電位差計使用

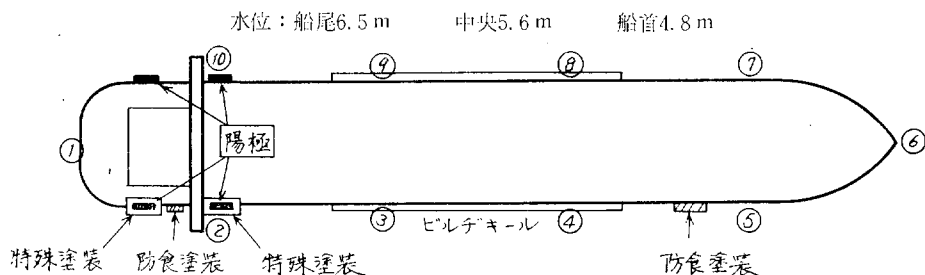


表 2.2.8

単位 mV

測定点	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
※1 3/19 自然電位	-635	-570	-540	-550	-560	-565	-540	-540	-545	-580
※2 3/23 通電電位	-710	-855	-620	-610	-610	-610	-595	-595	-600	-760
電位変化量	75	285	80	60	50	45	55	55	55	180

※1 出渠2日後

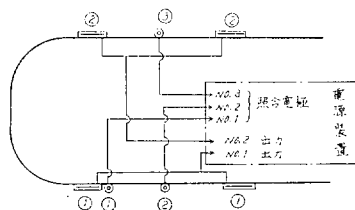
※2 2.3.3-(2)による通電2日後

(2) 停泊時通電特性

右舷側陽極2本を一括して電源装置 No. 1 回路に、左舷側を No. 2 回路に接続した。

また、照合電極は右舷後部の陽極に近い電極を No. 1 陽極と陽極の中間部を No. 2 左舷側を No. 3 とした。

電源接続図



(a) 初期通電, その1

No. 1 照合電極を自動制御の検出電極とし、
-900 mV (換算) に設定し通電した。

表 2.2.9

		V ₁	V ₂	A ₁	A ₂	No. 1 mV ₁	No. 2 mV ₂	No. 3 mV ₃
昭和43年 3月20日	通電1時間後	5.8V	5.9V	25A	22A	-915 mV	-710 mV	-680 mV
昭和43年 3月21日	〃 20 〃	5.0	5.0	22	20	-900	-760	-720

(b) 初期通電 その2

No. 2 照合電極を自動制御の検出電極とし、-800mV に設定して通電した。

表 2.2.10

		V ₁	V ₂	A ₁	A ₂	No. 1 mV ₁	No. 2 mV ₂	No. 3 mV ₃
3月21日	通電直後	9.3V	9.5V	58A	56A	-1080mV	-810mV	-760mV
3月22日	〃 24時間	7.5	7.5	39	38	-980	-825	-770
〃	〃 30〃	5.3	5.5	25	23	-920	-800	-730
3月23日	〃 47〃	4.8	4.5	18	18	-880	-790	-740

(c) 陽極浴電圧—電流, 特性
右舷後部陽極

表 2.2.11

電流	0A	10A	20A	30A	40A	50A
浴電圧	2.2V	4V	6.2V	8.1V	10V	11.8V

(3) 試運転時 通電特性
 試験期日 昭和43年3月23日 14時~17時
 試験場所 東京湾内

自動制御検出電極 No. 2
 設定電位 -800mV

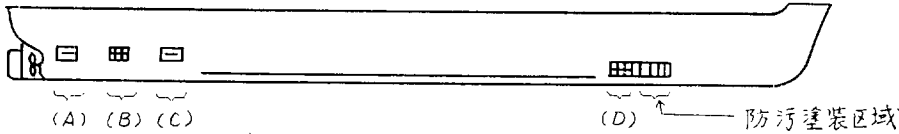
表 2.2.12

時 間	V ₁	V ₂	A ₁	A ₂	No. 1 mV	No. 2 mV	No. 3 mV	備 考
2-00	5.0V	5.0V	20A	20A	-920mV	-800mV	-760mV	離岸曳航 ※(-610)
2-05	5.4	5.4	27	26	-940	-790	-760	〃 (-610)
2-10	5.8	5.5	28	27	-940	-790	-770	〃 (-620)
2-15	5.8	5.6	27	27	-940	-790	-770	40 RPM (-620)
2-20	6.0	5.8	28	27	-930	-790	-770	〃 (-620)
2-25	6.0	5.8	28	27.5	-940	-790	-770	〃 (-620)
2-30	6.0	6.0	32	30	-950	-790	-770	72 RPM (-630)
2-35	6.7	6.5	36	33.5	-970	-785	-770	〃 (-630)
2-40	6.8	6.8	37	35	-970	-785	-760	〃 (-630)
2-45	7.1	7.1	40	38	-980	-780	-750	〃 (-640)
2-50	7.8	7.7	47	43	-1000	-775	-750	〃 (-640)
2-55	8.0	7.8	49	47	-1000	-775	-750	55 RPM (-640)
3-00	8.2	8.0	50	48	-1000	-775	-750	停 止 (-640)
3-05	8.0	7.8	47	45	-1000	-780	-760	〃 (-640)
3-10	8.0	8.0	48	46	-1010	-780	-760	〃 (-640)
3-15	7.8	7.6	46	44	-1000	-780	-760	55 PPM (-640)
3-20	8.0	7.8	47	45	-1010	-780	-750	〃 (-640)
3-25	8.0	7.8	47	45	-1000	-780	-750	80 PPM (-640)
3-30	8.2	8.0	49	47	-1010	-780	-750	〃 (-640)
3-35	8.4	8.3	52	50	-1020	-780	-750	〃 (-640)
3-40	8.7	8.6	53	51	-1020	-780	-750	〃 (-640)
3-45	8.7	8.5	54	51	-1020	-780	-750	〃 (-640)
3-50	8.5	8.5	52	49	-1010	-780	-760	〃 (-640)
3-55	8.7	8.6	54	52	-1010	-780	-750	〃 (-640)
4-00	9.0	8.8	55	53	-1020	-780	-750	〃 (-640)
4-05	9.0	9.0	56	53	-1025	-780	-760	〃 (-640)
4-10	9.3	9.0	58	56	-1020	-780	-750	〃 (-640)
4-15	9.0	8.8	55	52	-1020	-785	-760	〃 (-640)
4-20	9.0	8.8	56	53	-1020	-780	-760	〃 (-640)
4-25	9.2	9.2	57	53	-1020	-780	-750	〃 (-640)
4-30	9.3	9.2	58	56	-1025	-780	-760	〃 (-640)

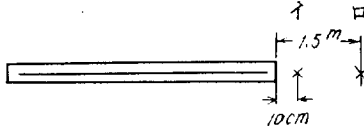
※注 備考中の () 内の数値は船首部照合電極による測定値

(4) 塗膜抵抗初期測定

(a) 測定位置



陽極近傍(A)



(注) ×印測定点

防食塗装試験区域(B)および(D)

測定点は 1 m² の中央

上	1回塗 1	2回塗 2	3回塗 3
下	×	×	×

陽極近傍(C)



(b) 測定値

表 2. 2. 13

項目	測定点	R	C	tan δ
(A)	(イ)	1,600 KΩ	1.0 × 10 ⁻³ μF	0.10
	(ロ)	1,200 KΩ	8.0 × 10 ⁻⁴ μF	0.17
(D)	1 (一般塗装)	1,000 KΩ	—	—
	2 (ク)	1,000 KΩ	3.0 × 10 ⁻³ μF	0.05
	3	1,000 KΩ	3.9 × 10 ⁻³ μF	0.04
	4	1,000 KΩ	4.1 × 10 ⁻³ μF	0.04
(B)	上 1	200 KΩ	6.0 × 10 ⁻³ μF	0.13
	上 2	1,100 KΩ	2.0 × 10 ⁻³ μF	0.07
	上 3	1,000 KΩ	3.0 × 10 ⁻³ μF	0.05
	下 1	—	—	—
	下 2	1,200 KΩ	4.0 × 10 ⁻³ μF	0.03
	下 3	1,000 KΩ	—	—
(D)	上 1	—	—	—
	上 2	1,200 KΩ	5.1 × 10 ⁻³ μF	0.03
	上 3	1,000 KΩ	7.1 × 10 ⁻³ μF	0.02
	下 1	—	—	—
	下 2	1,500 KΩ	4.5 × 10 ⁻³ μF	0.02
	下 3	—	—	—
	一般	100 KΩ	—	—

- 注 1) 1 Kcycle/sec
 2) 1 dm² アルミ箔を NaCl (3%) + CMC (2%) で測定面に貼る
 3) アルミ箔取付後20分で測定

2.3.5 中間点検状況

昭和43年3月に自動防食電源装置を取り付け、その後5月24日および9月30日に本船が川崎製鉄(千葉)に寄港の際装置の点検を行なった。

電源装置は初期の計画のごとく順調に動作している。

装置取付直後より、1航海の間は陽極より10m離れた位置にある照合電極を入力信号とし、-800 mV に設定して稼働させたが、初期の計画より陽極取付数の少ないことや外板の塗膜抵抗が意外に低いこと等のために、電位分布の減衰が大きく陽極周辺の一般塗装の劣化が心配されたので5月24日(2航海目)より陽極から1m離れた位置にある照合電極を装置の入力信号とし、-850 mV に設定して稼働させている。

表2.2.14に示した9月30日の外板電位測定結果では船首部で-630 mV で防食電位にはほど遠い値である

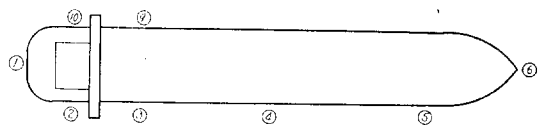


表 2. 2. 14

昭和43年9月30日 測定

測定点	①	②	③	④
外板電位	-730	-735	-835	-635
測定点	⑤	⑥	⑨	⑩
外板電位	-630	-630	-820	-705

海水塩化銀電極基準 単位 mV

が、装置取付前の自然電位 -560 mV に比し、わずかずつではあるが、分極は進行している模様である。この程度の防食状態では塗膜の劣化防止による燃料費の軽減は明確には把握することは困難であるが9月30日の外板状況ではアオサが1面に付着し、貝類もかなり

ついており（一般塗装部）これが船の速度減の主要因になっているものと考えられる。

また、航行中の外板電極および出力電流の自記記録計による記録を図 2.2.17 に示す。

2.3.6 入渠後の調査結果

(1) 防食状況

前年度の入渠時には、船体外板部の流電陽極は消耗したままの状態で、取替を行わずに出渠したが、推進器近傍、舵部には激しい腐食は見受けられず船尾部はおおむね良好な防食状況にあった。

推進器は暗褐色を呈しており腐食が進行している部分は全くなかった。鋳鉄製の推進器ボスは先端部付近にかなり深い孔食部分のあるのが発見されたが、他の面にも孔をセメントにて充填した跡があり、従来よりあった孔と推定される。

船の中央部より前の外板は、場所により軽微ではあるが局部腐食を生じている所もあり、防食電流は主に船尾部のみにとどまり、防食電流の到達が不十分であったためと考えられる。（写真 2.2.9 参照）

(2) 不溶性陽極

2.2.3 項のごとく、木船に取り付けた陽極は、幅 1 cm、長さ 5 m の細長い鉛銀合金陽極を使用したものであるが、電線取出口は端部 1 箇所であるため発生電流に不均一を生ずることが心配された。今回の入渠時の視察検査の結果過酸化鉛の被膜はほとんど均一に形成されており、また、陽極近傍の塗膜の剥れ具合等より見て（写真 2.2.10 参照）全長にわたって均一に電流が流出していることが判明した。

また、1 年度目の静止海水中の調査では、溶出した酸化鉛の一部が近くの絶縁板上に付着し、これが外板と陽極とを短絡する傾向に見えたが、今回の調査では FRP 板上には鉛銀合金による生成物はなんら見あたらなかった。

陽極を保持している FRP 材は、陽極より発生する塩素ガス等にもおかされず、また、機械的損傷や変形もうけておらず生物の付着もなく、適材であると考えられる。陽極と電線の接続部は FRP 材内部で行なっているが、FRP はピンホールが多く、また、金属に対して接着性にも乏しく、銅線等の溶性金属の絶縁には不向である。したがって、電線取付部はエポキシ樹脂等で完全絶縁シールドし、これを FRP 中にモールドすべきである。

前年取り付けられた陽極の中に上記処置の不十分なものがあり、4 本の中 3 本は完全な状況にあったが、1 本だけは取付不良により断線したので、今回の入渠時に修理を行なった。

取り出し電線には船用の単心ゴム絶縁ビニルシース総代ガイ装ケーブル SRYC を用いたが、鉛皮に割れが生じやすく、さらに鉛皮は船体に接地されることとなるので陽極の接続線としては不向であると考えられる。

(3) 照合電極

入渠直後の視察状況では No.1 照合電極（右舷陽極近傍……自動装置検出用に使用）は光って見え、他はアオサが多少付着していた。

不通電時の 3 箇所照合電極電位は一致しているので、特に問題はないが、常時ごくわずかの電流を流していたほうが、照合電極面に生物の付着等を防ぎ好結果と考えられる。その他、今回の純亜鉛を用いた照合電極で性能上構造上の欠陥はなかった。

(4) 塗装

前回の入渠時に施工された右舷船尾側の陽極近傍 A 社特殊塗装部は、写真 2.2.10 に示すごとく、一部を除き施工した当時のままの状態であったが陽極より 30 cm 以内の塗装は、ほぼ AF が剥離し、一部 AC が露出しており、粗雑で 5 mm 程度厚さのエレクトロコーティング、右舷船首側の陽極近傍は B 社で特殊塗装を施工したが、写真 2.2.11 に示すごとく、AF がほぼ一面に剥離し、AC 面が露出していた。

塗膜抵抗測定の結果は下表のごとくである。

	R	C	$\tan \delta$
右舷船尾側陽極近傍 1	0.3 K Ω	0.06 μ F	8.9
〃 2	2.3 K Ω	0.03 μ F	0.423
右舷船首側陽極近傍 1	0.1 K Ω	1.31 μ F	1220
〃 2	0.2 K Ω	0.15 μ F	532

上表を 2.3.4-(4)-b 項の初期塗膜抵抗測定値と比較すると桁違いに劣化している。この特殊塗装区域の AC 塗料はいずれも金属粉末が含有されており、初期の測定値は AF 塗料が完全乾燥してない状態で余儀なく測定したためかなり高い値が測定されたとも考えられる。いずれにしても陽極周辺の塗装はさらに検討し、高電位に耐え得るものを開発する必要がある。

防食塗装区域の塗装は、外板一般部の塗膜と比較し、塗膜厚さが薄いためアオサが大量に付着しており、塗膜抵抗測定結果も 2 箇所ともほとんど 0 ohm に近い値で、電気防食併用による効果判定までに至らなかった。（写真 2.2.12 参照）

2.3.7 結論

初年度に行なった自動防食装置を構成する各部品の

調査にもとづき、照合電極には亜鉛照合電極を用い、不溶性陽極には FRP にモールドされた鉛銀合金陽極を使用して、2年度に行なった自動防食電源装置を実船にのせて約1年間の実船試験を行なったが、自動防食装置を構成する各部分とも初期の計画通り動作した。

船体外板の防食効果は船尾付近はほぼ防食状態に達したが、電源装置容量変更等のために、船首部までは、防食状態に達しなかった。

本研究は43年度で一応終了したが実船に取り付けた自動防食装置は、引続き稼働させ調整を行ないつつ、長期防食効果のを調査することとしている。

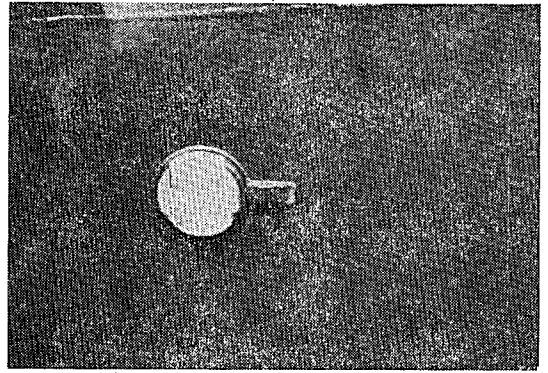


写真 2.2.5 照合電極

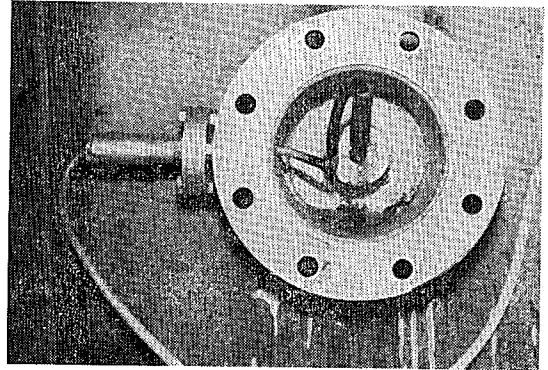


写真 2.2.6 貫通部保護箱

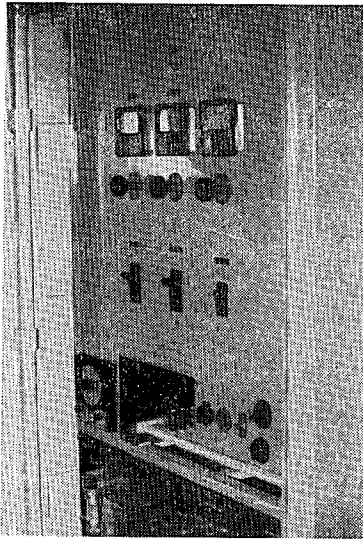


写真 2.2.3 自動防食電源装置

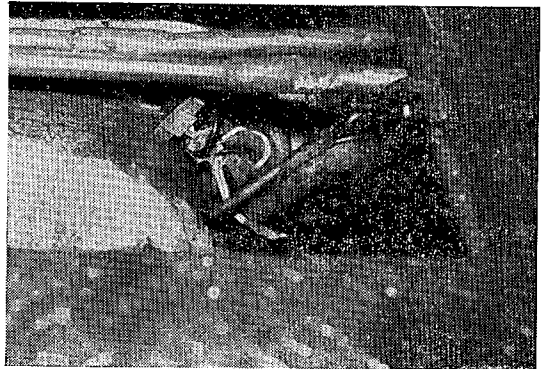


写真 2.2.7 推進器軸接地

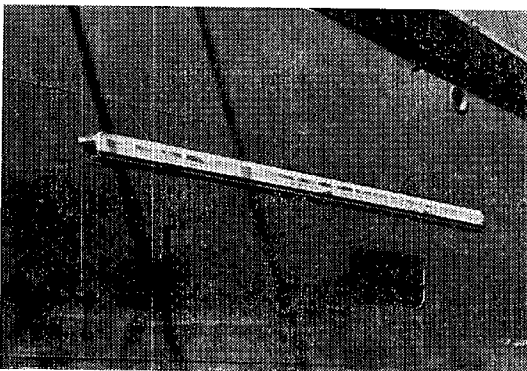


写真 2.2.4 陽 極

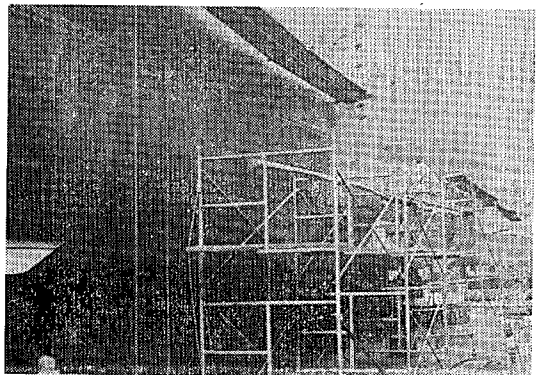


写真 2.2.8 防汚塗装試験区域

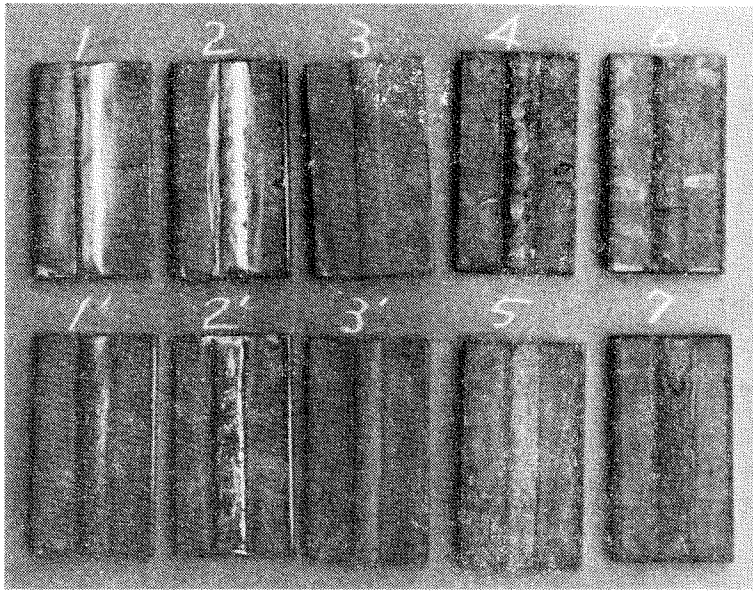


写真 1.7.1

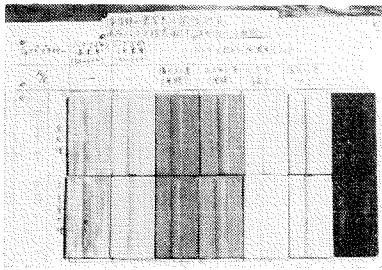


写真 1.7.2

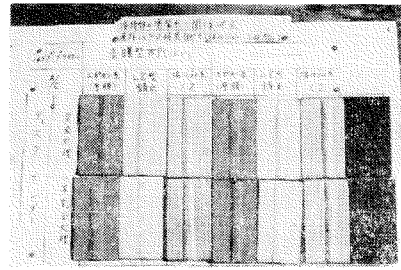


写真 1.7.5

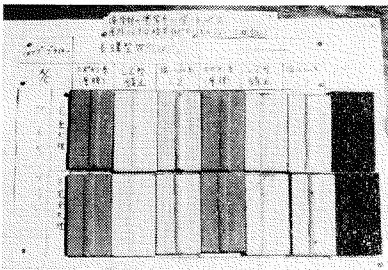


写真 1.7.3

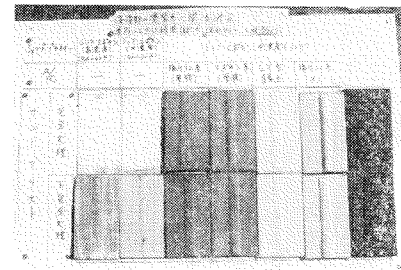


写真 1.7.6

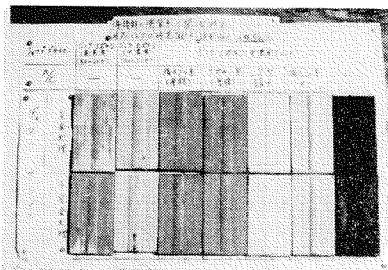


写真 1.7.4

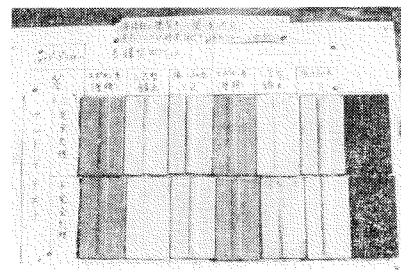


写真 1.7.7

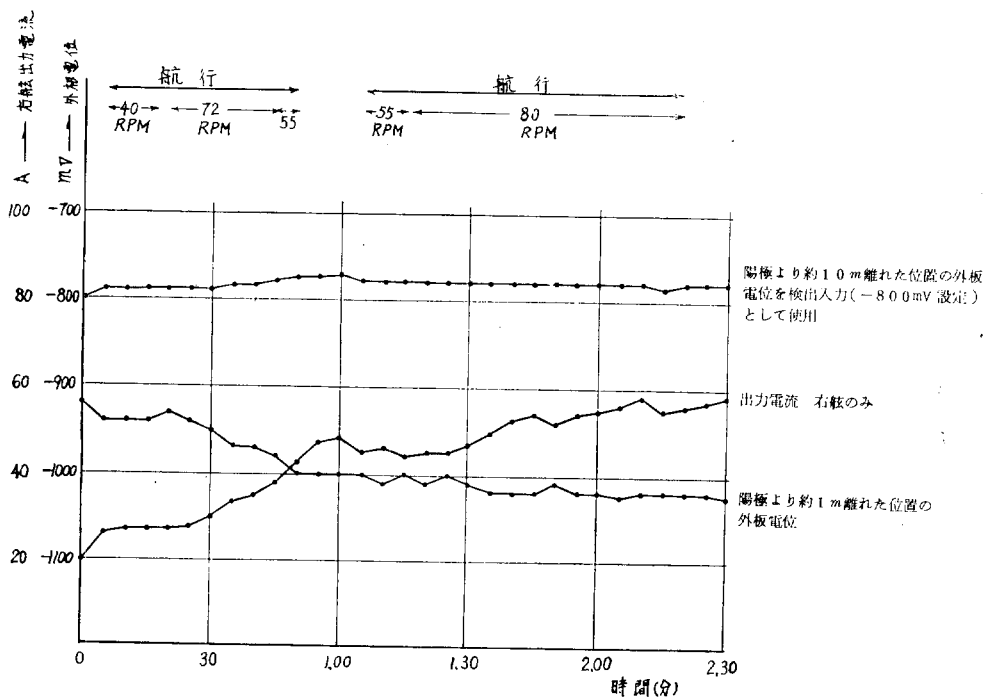


図 2.2.17 試運転時通電特性

昭和46年3月25日 印刷
昭和46年3月31日 発行

造 船 研 究
Vol. 12. No. 1

発行所 社団法人日本造船研究協会
発行人 菅 四 郎
東京都港区芝罘平町35
「船舶振興ビル」8階
電話(502)2371~80
内線(421~429)
印刷所 株式会社 青 光 社
電話(441)0006・2020・4444