

## 第 172 研究部会

# 船舶の防食防汚に関する調査研究 報 告 書

昭和 53 年 3 月

社 団 法 人

日 本 造 船 研 究 協 会

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

# は し が き

本報告書は、日本船舶振興会の昭和52年度補助事業「船舶の構造・性能に関する基礎的研究」の一部として日本造船研究協会第172研究部会においてとりまとめたものである。

## 第172研究部会委員名簿 (敬称略、五十音順)

<p>部会長 岡田正三</p> <p>幹事 浅井孝雄(日本郵船) 石田富之輔(日本ペイント) 太田元久(日本防蝕工業) 折戸博允(大阪商船三井船舶) 神例<sup>り</sup>正一(住友重機械工業) 柴田清(石川島播磨重工業) 嶋谷四郎(三井造船) 瀬尾正雄 土井浩(日本油脂) 二官守之(中国塗料) 肥和野邦夫(中国塗料) 馬渡静夫 三好貢 山本崇也(三菱重工業)</p> <p>委員 青木精一(神戸ペイント) 池田稔(川崎製鉄) 猪之鼻春己(大阪造船) 海野武人(中川防蝕工業) 川路正(昭和海運) 木村朝夫(中川防蝕工業) 真田良(船主協会) 鈴木省輔(函館ドック) 高橋弘孝(三菱重工業) 福永陽司(飯野海運) 宮瀬昭夫(ジャパンライン) 山田光二(新日本製鉄) 吉田守男(東亜ペイント)</p> <p>討議参加者 井内久夫(東亜ペイント) 柏木栄一(大日本塗料) 高田徹也(神東塗料) 平野正治(日本油脂) 元谷順一(石川島播磨重工業) 若園文仁(佐野安船渠)</p>	<p>阿部晃(日立造船) 植田健二(三菱重工業) 小川信行(日本ペイント) 川島正一郎(日本油脂) 佐野隆一(関西ペイント) 重野隼太(中川防蝕工業) 釈弘(日本海事協会) 高野浩(佐世保重工業) 中川敬三(関西ペイント) 樋口久(日本鋼管) 南義夫(大分大学) 宮嶋時三(東京商船大学) 森稔(川崎重工業) 石内<sup>り</sup>利也(日本防蝕) 天野正三(佐野安船渠) 石川浩(カナエ塗料) 内堀利也(日本防蝕) 大西正次(日本アマコート) 岸野敏郎(神東塗料) 斉木昇(大日本塗料) 沢潤(モービル石油) 周布保(林兼造船) 広田信義(中国塗料) 丸山裕規(三井金属) 宮本芳文(兔田化学工業) 山本昇三(日立造船) <del>和田功(東京大学)</del> 今泉英夫(石川島播磨重工業) 鈴木昌也(日本防蝕工業) 田淵五郎(佐世保重工業) 前田務(兔田化学工業) 吉田繁行(大阪造船)</p>
--	---

第 172 研究部会第 1 W.G 委員名簿

主 査 員	山 本 崇 也 (三 菱 重 工 業)	阿 部 晃 (日 立 造 船)
	浅 井 孝 雄 (日 本 郵 船)	太 田 元 久 (日 本 防 蝕 工 業)
	植 田 健 二 (三 菱 重 工 業)	神 例 昭 一 (住 友 重 機 械 工 業)
	折 戸 博 允 (大 阪 商 船 三 井 船 舶)	佐 野 隆 一 (関 西 ペ イ ン ト)
	木 村 朝 夫 (中 川 防 蝕 業)	柴 田 清 (石 川 島 播 磨 重 工 業)
	重 野 隼 太 (中 川 防 蝕 業)	嶋 谷 四 郎 (三 井 造 船)
	釈 弘 (日 本 海 事 協 会)	南 義 夫 (大 分 大 学)
	瀬 尾 正 雄	森 稔 (川 崎 重 工 業)
	三 好 貢	
	山 本 昇 三 (日 立 造 船)	
討 議 参 加 者	今 泉 英 夫 (石 川 島 播 磨 重 工 業)	内 堀 利 也 (日 本 防 蝕 工 業)
	海 野 武 人 (中 川 防 蝕 工 業)	鈴 木 昌 也 (日 本 防 蝕 工 業)
	前 田 信 広 (日 立 造 船)	

第 172 研究部会第 2 W.G 委員名簿

主 査 員	川 島 正 一 郎 (日 本 油 脂)	石 川 浩 (カ ナ エ 塗 料)
	青 木 精 一 (神 戸 ペ イ ン ト)	大 西 正 次 (日 本 ア マ コ ー ト)
	石 田 富 之 輔 (日 本 ペ イ ン ト)	岸 野 敏 郎 (東 神 塗 料)
	小 川 信 行 (日 本 ペ イ ン ト)	佐 野 隆 一 (関 西 ペ イ ン ト)
	斉 木 昇 (大 日 本 塗 料)	瀬 尾 正 雄
	嶋 谷 四 郎 (三 井 造 船)	土 井 浩 (日 本 油 脂)
	高 橋 弘 孝 (三 菱 重 工 業)	二 宮 守 之 (中 国 塗 料)
	中 川 敬 三 (関 西 ペ イ ン ト)	広 田 信 義 (中 国 塗 料)
	樋 口 久 (日 本 鋼 管)	馬 渡 静 夫
	<del>肥 和 野 邦 夫 (中 国 塗 料)</del>	官 本 芳 文 (兔 田 化 学 工 業)
官 嶋 時 三 (東 京 商 船 大 学)	吉 田 守 男 (東 亜 ペ イ ン ト)	
三 好 貢		
和 田 政 功 (東 京 大 学)		
討 議 参 加 者	柏 木 栄 一 (大 日 本 塗 料)	諏 訪 部 伝 次 (神 東 塗 料)
	多 田 俊 文 (日 本 ペ イ ン ト)	仁 瓶 衛 (日 本 ア マ コ ー ト)

# 目 次

1. タンク防食基準の設定に関する調査	1
1.1 バラスト専用タンク電気防食基準	2
1.1.1 SR140部会における研究の概要	2
1.1.2 電気防食基準(案)設定の検討	3
1.1.3 バラスト専用タンク電気防食基準(案)	5
1.1.4 問題点	6
1.2 IZPと電気防食の併用によるバラスト専用タンク防食基準設定に関する調査	11
1.2.1 研究の概要	11
1.2.2 本防食基準作成のための検討	11
1.2.3 IZPと電気防食の併用によるバラスト専用タンク防食基準(案)	12
1.2.4 問題点	13
1.3 スクラバー海水利用によるバラスト専用タンク防食基準	18
1.3.1 既研究の概要	18
1.3.2 スクラバー海水利用による防食方法(案)の検討	19
1.3.3 まとめ	21
1.3.4 問題点	21
1.4 兼用バラストタンク実船調査	28
1.4.1 まえがき	28
1.4.2 調査結果	28
1.4.3 まとめ	28
1.5 まとめ	48
2. 防汚毒物選別基準に関する調査	50
2.1 生物検定法による防汚性の調査研究	50
2.1.1 経過の概要	50
2.1.2 供試防汚塗料の種類	50
2.1.3 クロレラ・スケール検定結果	51
2.1.4 アルテミア・スケール検定結果	51
2.1.5 海水浸漬結果	51
2.1.6 まとめ	51
2.2 防汚剤の毒性に関する調査研究	57
2.3 防汚塗料の安全取扱い基準に関する調査研究	57
2.3.1 国内塗料メーカー及び造船所の資料蒐集と解析	57
2.3.2 外国造船所における防汚塗料塗装状況アンケート	57
2.3.3 防汚塗料塗装作業の安全指針	65
3. 防汚塗料評価促進試験法の調査研究	70
3.1 促進防汚試験法	70
3.1.1 促進溶出試験法	70
3.1.2 水中回転促進試験法	70
3.2 塗料化適性試験法	71

3.3	水中回転式促進試験装置の試設計	72
3.4	むすび	73
4.	文献調査	78
4.1	概要	78
4.2	文献収集・分類整理方法について	78
4.3	文献題目	78
4.4	昭和52年度文献調査（船底塗料関係）要旨	84
5.	第15回防食防汚国際委員会年次総会出席報告	86

# 1. タンク防食基準の設定に関する調査

船舶のタンクの腐食は損傷の原因となる場合も多く、効果的かつ経済的な防食対策を施すことは船舶の安全上極めて重要である。タンクは、その大きさや腐食環境条件が多様であり、腐食の原因も極めて複雑である。

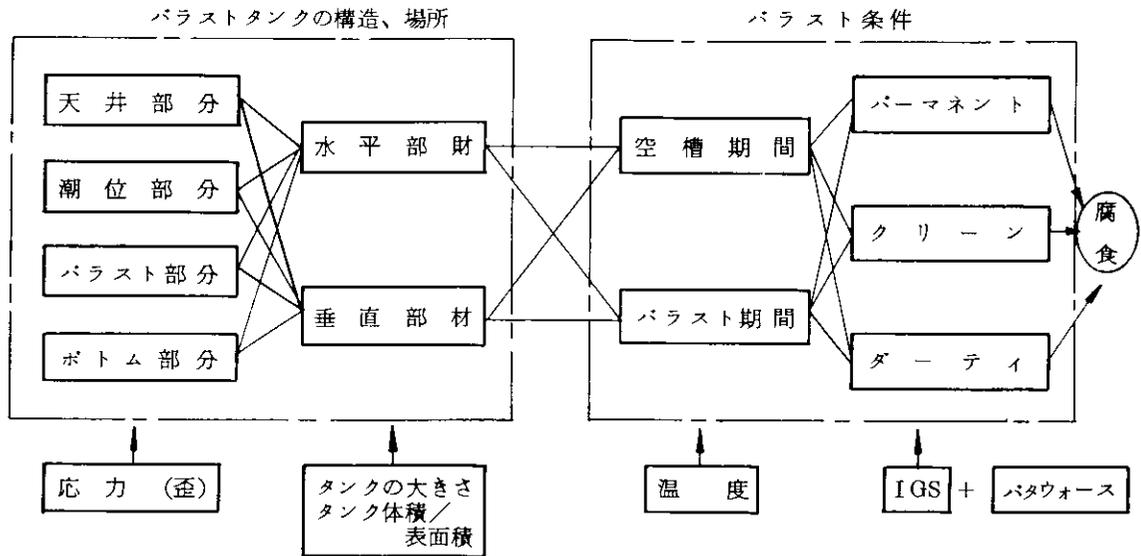


図1. バラストタンク腐食の発生ダイアグラム

図1にタンクの腐食の発生ダイアグラムの例を示したが、この図から想像できるように、タンクの種類、バラスト期間、タンク部分の応力レベル等の変化によって最終的に現われる腐食は極めて変化に富んだものになる。したがって、防食方法それらの原因に応じた防食法を適用しなければ効果的といえ難い。このため昭和47年4月より5ヶ年計画で腐食の原因及び防食方法に関する研究（SR140部会）が実施された。

研究は、主に海水の張排出されるパーマネントバラストタンクの腐食原因と防食方法についてなされ、その結果鋼材の腐食促進に低サイクルの歪（応力）の影響の大きいこと、防食方法として、従来の電気防食方法、塗装方法の外に新しい防食方法として、イナートガスによる方法、スクラパー海水利用による方法、無機ジンクプライマーと電気防食併用による方法等の有用性が明らかにされた。一方① ひずみが1.4%をこえる高応力が繰返し付加される。② 海水の張排出が繰返される。③ 高電流密度の陰極電流（ $200\text{mA}/\text{m}^2$ ）が付加される等の条件が満たされると、ある期間の後に腐食は少ないが、クラックの発生する等の新しい事実が発見され、電気防食施工において、考慮すべき事項のあることも見出された。

このように52年度を最終年度とする防食に関する5ヶ年計画の研究は、多くの成果をあげたが、この研究期間中に油槽タンクの爆発防止方法として実施の進められたIGS採用タンク（クリーン、ダーティバラストタンク）の異常腐食の発生が問題視される等の新たな腐食の発生もあり、タンク防食基準を設定するには、なお、研究を必要とするもの、確認実験を要するもの等が残された。このような事から本年度はこれまでに得られた成果をもとに以下1～3の専用バラストタンクの防食基準設定の作業と4.兼用バラストタンク腐食の実船調査を実施した。

1. バラスト専用タンク電気防食基準
2. IZPと電気防食の併用によるバラスト専用タンク防食基準
3. スクラパー海水利用によるバラスト専用タンク防食基準

#### 4. 兼用バラストタンク腐食の実船調査

### 1.1 バラスト専用タンク電気防食基準

#### 1.1.1 SR-140部会における研究の概要

バラスト専用タンク電気防食基準に関する研究は昭和47年度から昭和51年度の5カ年にわたり実験が行なわれた。その詳細は各年度の報告書に詳しく報告されている。

船舶の海水バラスト専用タンクの腐食損傷の原因は多種多様であるが、SR-140部会の研究においては各種の腐食要因および電気防食条件を検討し、さらにエレクトロコーティングの効果も明らかにした。

腐食の原因および腐食基準に関する基礎試験として調査した項目は次のとおりである。

- (1) 海水の水質
- (2) 海水の温度
- (3) バラスト率
- (4) バラスト期間
- (5) バラスト周期
- (6) タンクの容積と面積の比 (V/S)
- (7) 空槽部、水線部、没水部
- (8) 繰返し応力 (歪み)
- (9) 水平部材と垂直部材
- (10) さび面とみがき面
- (11) クラック発生
- (12) エレクトロコーティング効果
- (13) 計画防食電流密度、防食維持電流密度

以上の諸項目について多くの試験結果を得たが、特にバラストタンク内面の没水部の鋼材の腐食および電気防食条件に関連する重要なものは次のとおりであった。

#### (1) 腐食原因

- (a) 海水温度は25℃から50℃の上昇で1.2～2倍の腐食増加となる。<sup>1)</sup>,<sup>2)</sup>
- (b) バラスト条件では空槽時の腐食が大きく、張排水くり返しが腐食を促進する。すなわち一般にバラスト期間が短いほど、バラスト周期が短いほど腐食が大きい。<sup>3)</sup>,<sup>4)</sup> またバラスト率が小さいほど腐食は大きい。<sup>2)</sup>,<sup>5)</sup>
- (c) くり返し応力付加によってさび屑の破壊・生成がくり返され腐食が促進され、<sup>6)</sup> くり返し応力集中部は局部腐食あるいは孔食を呈する。<sup>7)</sup>,<sup>8)</sup>,<sup>9)</sup> この場合、付加応力が弾性域内の大きさでも数カ月経過後には腐食が促進される。<sup>10)</sup> このときくり返し速度が大きいと腐食促進開始時期が早くなる。<sup>11)</sup> 塑性変形域の付加応力では腐食促進はさらに早期に現われかつ大きい。<sup>11)</sup>

#### (2) 電気防食条件

- (a) 海水温度が上昇した場合は所要防食電流密度を増加する。<sup>12)</sup>
- (b) タンクのV/S比が大きい場合は防食率はやゝ低下する。<sup>13)</sup>
- (c) バラスト海水の張排水くり返し条件では所要防食電流密度増加の必要がある。<sup>14)</sup>,<sup>15)</sup>,<sup>16)</sup> バラスト期間が短いときは防食率は低く、例えば8日以下のとき0.1 A/m<sup>2</sup>では防食は期待できない。<sup>17)</sup> バラスト期間が短いとバラスト率50%以下では防食率が低い。<sup>18)</sup>

- (d) くり返し応力は電気防食の効果に大きい影響を与え、<sup>10)</sup> 防食電流密度  $0.1 \text{ A/m}^2$  では防食率は約 50% 程度である。<sup>19)</sup> 応力集中部の所要防食電流密度は大きく約  $0.2 \text{ A/m}^2$  を要する。<sup>19), 20)</sup>
- (e) くり返し応力によってエレクトロコーティングの破壊・生成がくり返されるが、<sup>21)</sup>  $-1.0 \text{ V}$  のとき生成したエレクトロコーティングの防食効果が最も大きく、密着性皮膜となる。<sup>21), 22)</sup> この結果、防食電流密度の低減が著しく維持電流は最小となる。<sup>23)</sup> またこのとき防食率が最も高い。<sup>24)</sup>
- (f) 計画防食電流密度を  $0.2 \text{ A/m}^2$  とすれば初期の陰分極が大きくエレクトロコーティング生成効果のためその後の所要電流低減が期待でき、垂鋭陽極の消耗も小さい。<sup>25)</sup>

### (3) 鋼のクラック発生

- (a) 腐食片の場合、弾性域内の低応力（歪み）の繰返しではクラックは発生しなかった。<sup>26)</sup> しかし塑性域の 0.7% 歪み、10 回/日のくり返しでは 6 カ月後にクラックが発生した。<sup>11)</sup>
- (b) 防食片の場合、弾性限界内の応力（歪み）で  $-1.10 \text{ V}$ 、224 日間、計 192 回のくり返し曲げてもクラックは認められなかった。<sup>26)</sup> しかし、海水の張排水くり返し、1.4% 以上の歪み、2 回/日以上くり返し、及び防食電流密度  $0.2 \text{ A/m}^2$  等の条件を継続して付加した場合には 6 カ月後にクラックが発生した。<sup>27)</sup>

以上の結果は、従来周知のものもあり、今回の実験によりさらに確認されたが、新しく発見された事実も少なくなく、これらの結果から現行の専用バラストタンク電気防食基準の見直しの必要を認めた。

## 1.1.2 電気防食基準（案）設定の検討

現在、バラストタンクの防食には塗装および電気防食が単独または併用されているが、ここでは電気防食のみを適用する場合について検討した。

電気防食基準（案）については、バラストタンクの標準環境条件を設定し、この条件に対する電気防食基準を定め、これに腐食要因が付加されるときはさらに防食条件を考慮することとした。

### (1) バラストタンクの標準環境条件

バラストタンクの標準環境条件の設定においては前記の研究結果から基本的な要因として次の項目をとりあげた。

#### (a) 海水の水質

海水の成分、性状が変れば陽極や鋼板の分極特性に影響がある。しかし通常都市付近、工場地帯、河口付近等の局地を除けば海洋における水質の相違は電気防食にほとんど影響しない。

#### (b) 海水の温度

常温から 50℃ 程度までを考えると、温度の上昇にともなって腐食は増加し、所要防食電流密度も増加する。しかし、船舶は常に種々の温度条件の変化を繰返すから実際の一般的温度のうち比較的厳しい条件を基準にすればよい。

#### (c) バラスト条件

バラスト率、バラスト期間も所要防食電流に著しく影響があるが、バラスト率 40% 以上で、バラスト日数 10 日以上の場合を基準とする。バラスト率が小さい場合、バラスト日数が 10 日未満の場合はその程度に応じて電流密度を増加する。

#### (d) 付加応力

付加応力が大きい場合は所要防食電流密度を増加する必要があることは明らかとなっているが、実船のタンクにおける応力の大きさおよび分布をどの程度に仮定するかが問題となる。

#### (e) 表面状態

鋼板の表面状態によって陰分極が異なるので所要防食電流密度に対する影響は大きい。錆があれば所要電流は増加し、エレクトロコーティングが付着すれば減少する。すなわち防食状態が悪ければ発錆し、所要電流が増加し、その反対に初期から良好な防食状態であればエレクトロコーティングが生成し、電位は昇になり、しかも所要電流が次第に低減する。この状態が維持できれば陽極の消耗が少なくなる。

以上の諸点を考慮して、所要防食電流密度を定めるための標準環境条件を次のとおり設定した。

項 目	設 定 条 件
水 質	一般海水（汚染海水を除く）
水 温	40℃未満
バ ラ ス ト 率	40%以上
バ ラ ス ト 期 間	10日以上
応 力	<input type="text"/> $kg/m^2$
表 面 状 態	裸もしくはジョッププライマー

は未定

## (2) 電気防食計画

バラストタンクの電気防食はタンクのバラスト部分を対象とし、次の事項を考慮する。

- (a) 海水温度
- (b) バラスト条件（バラスト率、バラスト日数）
- (c) くり返し応力
- (d) 陽極の種類、配置、寿命、総重量
- (e) 計画防食電流密度、平均防食電流密度

電気防食設計には計画防食電流密度を設定する。海水の張排水がくり返されるバラストタンクは他の腐食環境と異なり、バラストの排水期間中は防食電流の直接有効に作用しない。したがってバラストタンクの防食率を高めるためにはバラスト期間中は張水初期から十分な防食状態を維持することが必要である。そこでおそくとも張水1日後にはタンク電位が $-0.8 \sim -0.9$  V (SCE) の防食電位に達し、亜鉛陽極との電位差が $0.1 \sim 0.2$  Vとなるような条件を設定し、このときの発生電流値を計画防食電流密度とする。タンク電位は1日経過後は $-0.8$  Vより昇る電位となり、防食状態を持続するとともに亜鉛陽極との有効電位差は減少し、亜鉛からの発生電流は次第に減少する。バラスト期間中における平均防食電流密度はバラスト経過日数によって異なるが計画電流密度より小さい値となる。以上の関係を参考図として図1.1.1に示す。

計画防食電流密度はSR-140部会の研究結果から約 $0.2 A/m^2$ とするのが適当である。<sup>25)</sup>

SR-140における試験の目的は計画電流密度を高めた陽極個数を装備すれば、防食効果が向上し、陽極消耗も低減し経済的にも有利になる工法を見出すことにあった。この試験では計画防食電流密度を $0.05, 0.1, 0.3, 0.5 A/m^2$ の4段階に分けて、亜鉛陽極によりタンク防食を行なった。

図1.1.2<sup>28)</sup>は第1回張水時の分極状態、図1.1.3<sup>29)</sup>は第8回張水時（最終）の分極状態を示すが計画電流密度の高いものほど防食電位に達しかつ安定する時間が短かくしかもより卑な値となっている。また計画電流密度が低い場合には張排水をくり返すことにより張水時の終期においても防食電位に到達しえない状況を生じている。これは試験片の重量減から得られた防食率によっても確認された。また計画電流密度を高めることにより平均防食電流密度は低下し、陽極寿命延長の傾向が認められた。以上の結果から効果的かつ経済的な防食を期待し得る計画防食電流密度としては $0.2 A/m^2$

が適当であると考えられる。

計画防食電流密度はタンクの腐食性（腐食速度）に対応すべきものであるから海水温度、バラスト条件、応力集中などの変化に応じて大きくする必要がある。平均防食電流密度もこれらの要因によって異なる。

(3) 陽極総重量

所要陽極総重量は陽極の有効電流量（寿命）および平均防食電流密度その他から算定式によって求める。陽極寿命以前にタンク電位が防食電位より貴となるのを防ぐために陽極総重量の算定式には安全率を設けるとよい。N V（ノルウェー船級協会）の安全係数およびこの考えを図 1.1.4 に示す。

1.1.3 バラスト専用タンク電気防食基準（案）

(1) 適用範囲

本基準はタンクのバラスト部分を対象とする。

(2) 計画防食電流密度

海水温度	40℃未満	}	のとき	$0.2^{25)}$	$A/m^2$
バラスト率	40%以上				
バラスト日数	10日以上				

計画防食電流密度は次の場合増加させる。

- (a) 海水温度が40℃以上のときは 1.25倍<sup>1), 2)</sup>
- (b) バラスト率が20～40%のときは 1.2倍<sup>2), 5)</sup>
- (c) (a), (b)の条件が重なるときは 1.5倍

(3) 平均防食電流密度

平均防食電流密度を実際的设计値とする。

バラスト率 (%)	40%以上				
バラスト日数 (日)	10～14日	15日以上	$(A/m^2)$		
TOP SIDE TANK	0.15	0.125			
FORE PEAK TANK	}	}			
AFTER PEAK TANK				0.12	0.10
CENTER & WING TANK					

- (a) 二重底タンクでは電流密度を減じてさしつかえないが 80% 未満にしてはならない。
- (b) 計画防食電流密度とは亜鉛陽極を使用し、1日後にタンク電位が-0.8～-0.9Vに達し亜鉛陽極との有効電位差が0.1～0.2Vとなる条件を設定した時のタンクの電位密度をいう。その後は有効電位差の変化にもなって防食電流密度は減少する。この時のバラスト日数に応じた平均値を平均防食電流密度とする。

(4) 陽極の種類と配置

- (a) 陽極は亜鉛陽極を推奨する。
- (b) 陽極は船底付近にとりつける場合及び容易に補充し得る位置にとりつけるものを除き、耐用寿命4年以上のものの使用を推奨する。
- (c) 陽極は電流分布がなるべく均一になるように配置する。
- (d) くり返し応力集中部には陽極を 20%<sup>10)</sup> 程度増加することがのぞましい。

(5) 陽極の総重量

陽極の総重量（芯金を除く）は原則として次式による重量以上とすることを推奨する。

$$W = \frac{i \times A \times B \times L \times 87.60}{C} \times \alpha$$

W	：陽極の総重量	(kg)
i	：平均防食電流密度	(A/m <sup>2</sup> )
A	：防食対象範囲の表面積	(m <sup>2</sup> )
B	：年間バラスト率	(%)
L	：陽極の耐用寿命	(年)
C	：陽極の有効電気量	(A・Hr/kg)
α	：安全率 =	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">1.1</span>

1.1.4 問題点

上記の電気防食基準（案）作成に際してはSR-140部会の研究成果を種々検討のうえ参考としたがなお実験的に未確認のものもあり、実船条件で明確でないものもある。引続きSR-172部会において実験が予定されているものの現段階における問題点および今後の検討課題は次のとおりである。

(1) 実船試験の必要性について

実験室試験の結果をもとに作成された防食基準（案）について、実船試験による確認が必要である。特に防食基準のうち、計画防食電流密度0.2 A/m<sup>2</sup>に対する防食効果および各バラスト率に対する所要平均防食電流密度の2点。

(2) 付加応力とクラック発生について

実験室試験における塑性変形域の応力くり返しによるクラック発生および破断に関しては、その原因が機械的な損傷か、腐食による肉厚減にともなう強度低下かあるいは過防食による水素脆化かの確認が必要である。損傷に対する応力の限界、あるいは電気防食の限界の問題をもっと明確にする必要がある。

また実船タンクにおけるくり返し応力集中箇所および歪みの大きさをどのように考えるか。

(3) タンク内上部に塗装が施とされている場合に塗装 - 電気防食併用の部分が生じる。この場合の所要防食電流密度および防食効果を明らかにする。

(4) 基準（案）中 □ で示された数値についてはなお確認を要するもので、今後の実験検討で解決しなければならぬ。

引用資料および引用データ

SR-140 研究部会	昭和47年度報告書(48年3月)	資料No 185
"	昭和48年度報告書(49年3月)	資料No 201
"	昭和49年度報告書(50年3月)	資料No 222
"	昭和50年度報告書(51年3月)	資料No 238
"	昭和51年度報告書(52年3月)	資料No 260

- |  |   |
|--|---|
| <p>1) 資料No 238, P 58, 表 5.1</p> <p>2) 資料No 185, P 21, 図 2.3.2 - 1 ~ 2</p> <p>3) 資料No 201, P 12, 図 2.2.6</p> <p>4) 52.9.28 SR172 第1WG配布資料 P 16, 図 4</p> <p>5) 資料No 201, P 30, 表 2.4.1</p> <p>6) 資料No 201, P 82,</p> <p>7) 資料No 201, P 93, 図 2.1.8</p> <p>8) 資料No 238, P 54,</p> <p>9) 資料No 260, P 90, 写 6.2.3</p> <p>10) 資料No 260, P 85, 表 6.2.4</p> <p>11) 資料No 222, P 6, 図 2.1.4</p> <p>12) 資料No 185, P 31, 図 3.1.2.1</p> <p>13) 資料No 222, P 47, 図 3.3.4</p> <p>14) 資料No 201, P 12, 図 2.2.6</p> | <p>15) 資料No 201, P 30, 表 2.4.1</p> <p>16) 資料No 238, P 58, 表 5.1</p> <p>17) 資料No 222, P 40, 図 3.2.9 ~ 10</p> <p>18) 資料No 222, P 40, 図 3.2.8</p> <p>19) 資料No 185, P 28, 図 3.1.1.1 ~ 2</p> <p>20) 資料No 222, P 19, 図 3.1.4 ~ 5</p> <p>21) 資料No 260, P 86, 表 6.2.5</p> <p>22) 資料No 222, P 11, 図 2.2.3</p> <p>23) 資料No 260, P 86, 図 6.2.8</p> <p>24) 資料No 260, P 85, 表 6.2.4</p> <p>25) 資料No 260, P 62,</p> <p>26) 資料No 260, P 90, 写 6.2.3</p> <p>27) 資料No 260, P 17, 表 2.1.2</p> <p>28) 資料No 260, P 64, 図 5.2</p> <p>29) 資料No 260, P 66, 図 5.5</p> |
|--|---|

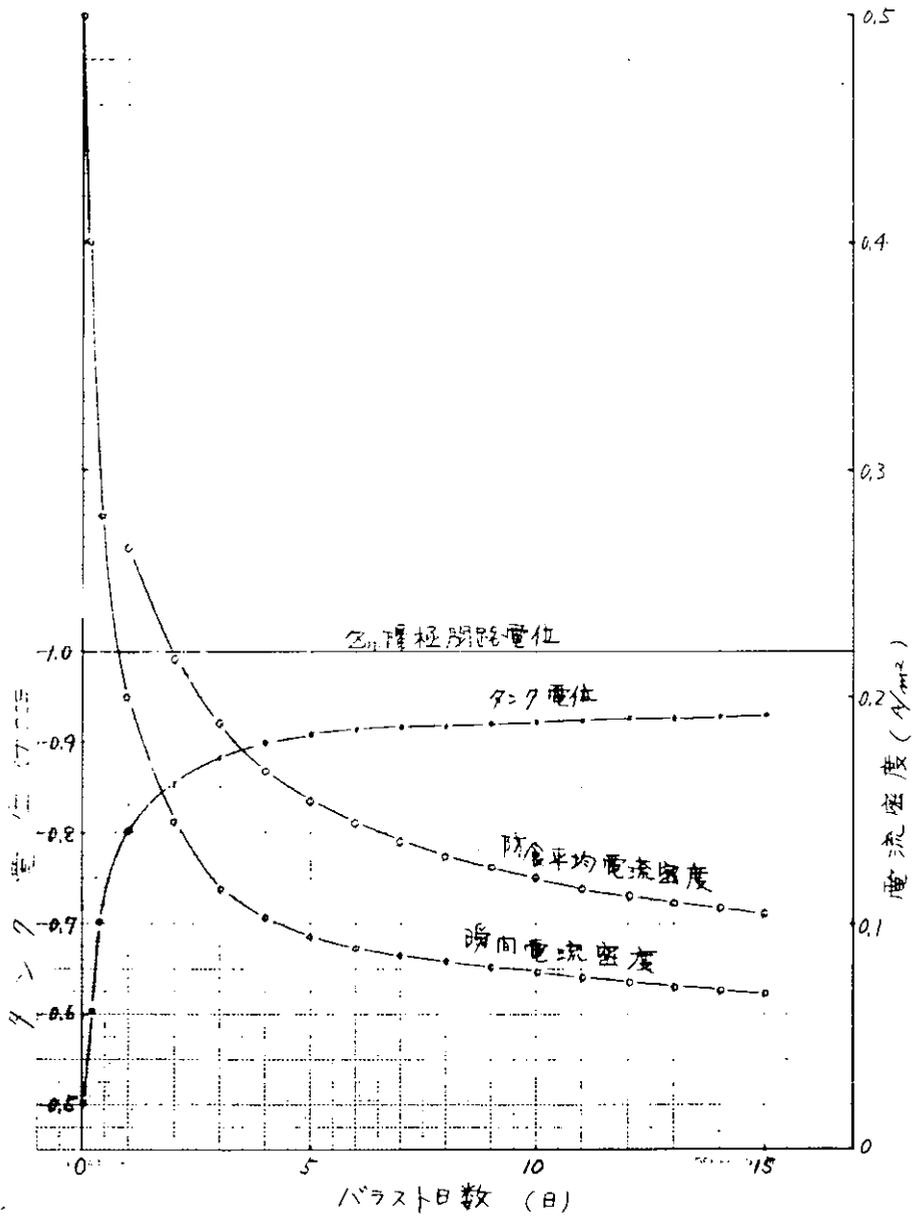


図1.1.1 計画防食電流密度  $0.2 A/m^2$  におけるタンク電位と平均防食電流密度  
 海水温度  $40^{\circ}C$   
 年間バラスト率 40%以上

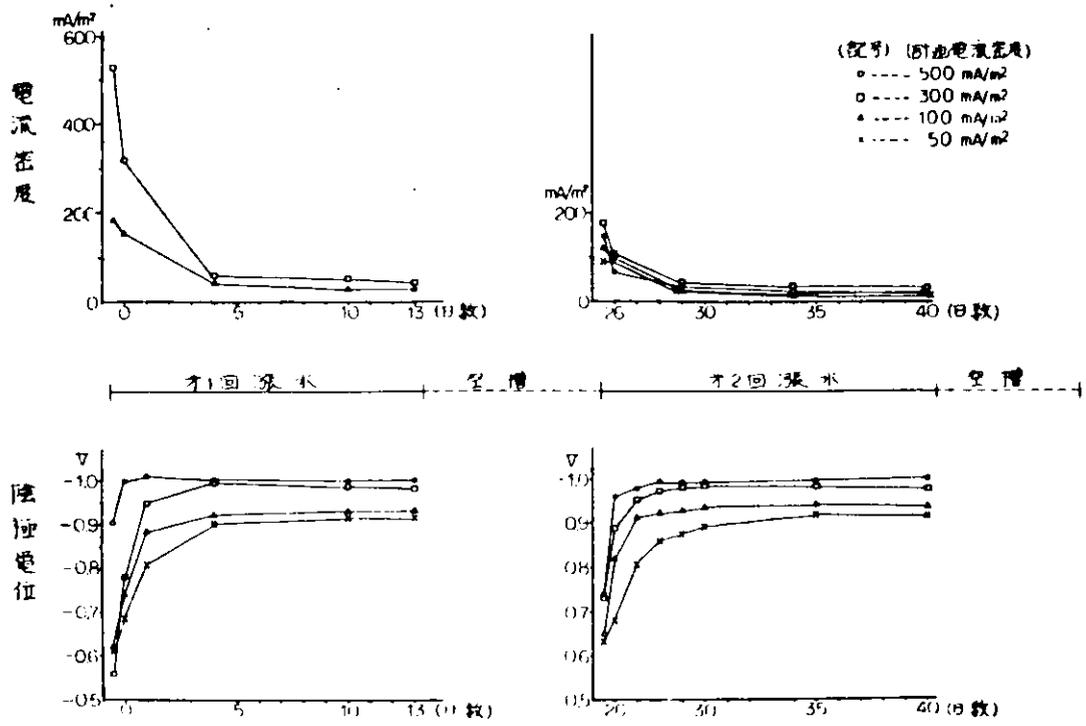


図 1.1.2 陰極電位・電流密度の変化 (Ag/AgCl 基準)

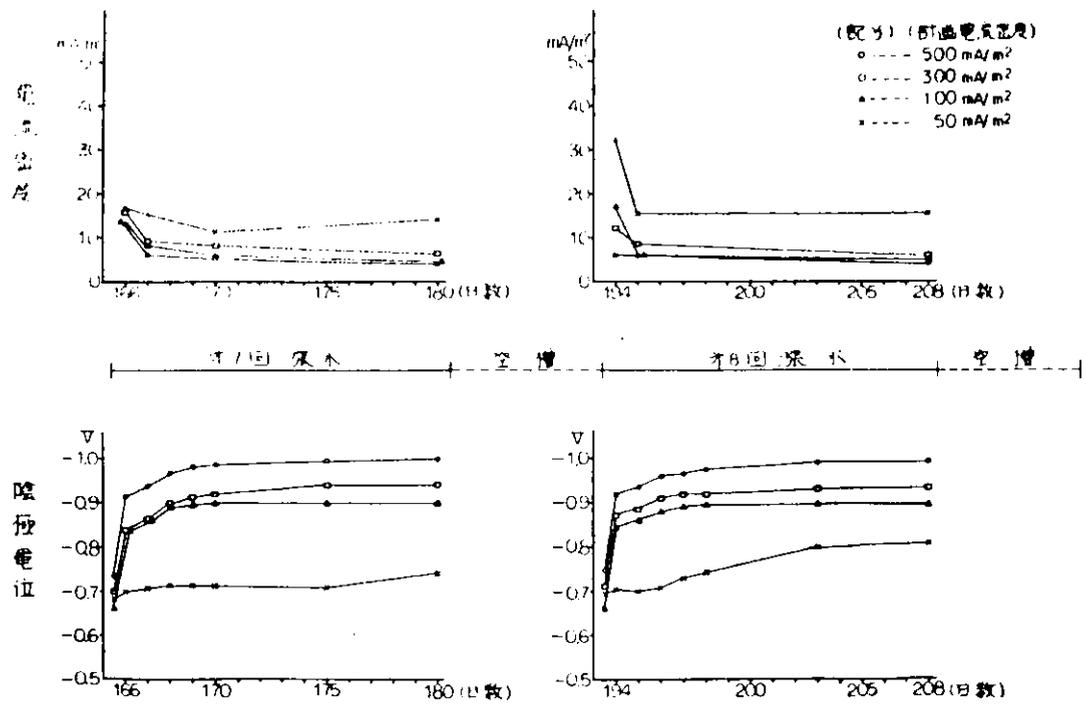
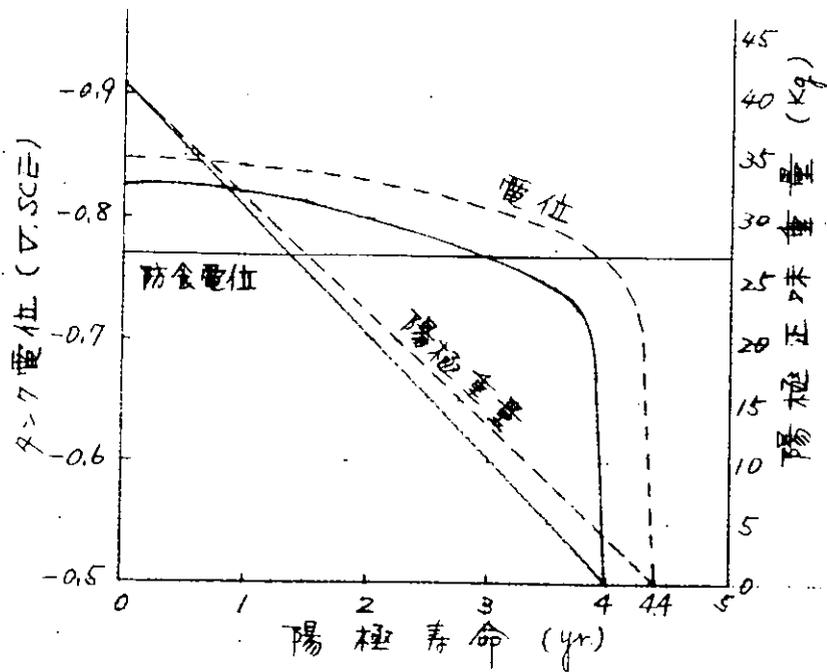


図 1.1.3 陰極電位・電流密度の変化 (Ag/AgCl 基準)



(註) NV(ノルウェー船級協会)のMOBIL OFFSHORE UNITSの防食に関する資料によれば、陽極寿命に対する陽極重量の係数は次のように記載されている。

長く細い陽極：0.9したがって安全率は1.1

その他の陽極：0.8 " 1.25

図1.1.4 陽極寿命と陽極総重量の関係

## 1.2 I Z P と電気防食の併用によるバラスト専用タンク防食基準設定に関する調査

### 1.2.1 研究の概要

バラスト専用タンクの防食法として、タールエポキシ塗料による重防食塗装法は、非常にすぐれた防食性能が得られる。しかし、その塗膜に損傷部が存在するとその部分の腐食は、繰返し応力付加条件下の海水腐食環境において、かなり進行し、その結果裸鋼の場合より腐食疲れ寿命を低下させる要因となった。<sup>1)</sup> その防止策としては、補助的に電気防食を併用する方法が最良であること、また、タールエポキシ塗装の下地にショッププライマを塗装すれば、かなり抑制されることを明らかにした。<sup>2)</sup> このよりに専用バラストタンクの防食には、上述の点を配慮してタンク内全面にわたり完全な重防食塗装を施工することが最も効果的であるが、それには造船所の設備、工期の延引、船価の上昇など多くの問題があり、それに代る有効な方法を見出す必要があった。一方、従来のバラスト専用タンクの電気防食基準による防食法は、空槽時の防食効果が半減するため、<sup>3)</sup> その見直しが必要であった。

このような背景から、専用バラストタンクの防食法の一つとして、電気防食法の効果を向上させる目的でショッププライマと電気防食の併用による防食法について研究を行なった。<sup>4)</sup> ショッププライマは造船工程の一次防錆および防食塗装の下地処理として船殻材の素材に塗装されてきたものであるが、近年ショッププライマ塗料の性能の向上と造船工程の合理化によって建造後においても、その塗膜はかなり健全に保たれ、初期の防食に寄与するようになってきた。この塗膜の防錆効果を利用して、電気防食の効果を十分向上させるには、無機質ジंकプライマ (I Z P と略す) が最良であることは明らかにした。<sup>4)</sup>

上述した研究の経過から I Z P と電気防食の併用による防食法の有効性を確認するために、長期防食性能試験および腐食疲れ試験を行ない、本防食法が、十分な防食性能を有することを確認した。<sup>5)</sup>

### 1.2.2 本防食基準作成のための検討

#### (1) ショッププライマの検討<sup>4)</sup>

専用バラストタンクの電気防食法は、張水時に被防食面を  $-1.0\text{ V (SCE)}$  に陰分極されるときに良好なエレクトロコーティングが生成され、これが空槽時の防食にもかなり有効である (図 1.2.1 参照) が、この電気防食法にショッププライマ塗装を併用した場合に最良の防食効果が得られる塗料を見出すための腐食試験を実施した。表 1.2.1 はその防食性能の比較試験結果の代表例を示し、表 1.2.2 は各種ショッププライマ塗装鋼の張水時の所要防食電流密度を示したものであるが、この実験室的試験から、電気防食法に併用するショッププライマ塗装としては、I Z P 塗料が最も良好であることがわかった。とくに亜鉛未含有量を約 90% 含有する I Z P 塗料と電気防食との併用が最もすぐれた防食性能を示した。

#### (2) 防食電流密度

専用バラストタンクで、張水期間中、防食電位を  $-1.0\text{ V (SCE)}$  するために必要な電流密度は、I Z P 塗装面 (塗膜厚さ:  $19\ \mu\text{m}$ ) に対して平均  $0.015\text{ A/m}^2$  で、<sup>6)</sup> 各張水時の初期電流の最大値から求めると  $0.04\text{ A/m}^2$  であった。従って、I Z P 塗装面の計画防食電流密度は  $0.04\text{ A/m}^2$  とするのが適当である。本防食基準を適用するバラスト部は理想的には I Z P で完全に塗装すべきであるが、造船工程およびコスト面から塗膜損傷部を補修しない場合には、その金属露出面に対しては 1.1 節の電気防食基準に準拠して計画防食電流密度は  $0.2\text{ A/m}^2$  とし、平均防食電流密度は  $0.16\text{ A/m}^2$  とするのが適当である。

#### (3) 防食効果<sup>5)</sup>

図 1.2.2 は I Z P 塗装鋼に  $-1.0\text{ V (SCE)}$  の定電位法による電気防食を併用した場合の張排水

腐食試験（張水10日、排水10日）中における防食電流密度の経時変化を示したものであるが、塗膜劣化による防食電流の上昇は、560日間の実験ではとくに認められず、その防食性能は極めて良好であった。なお、この実験における応力付加条件は、応力振幅  $10 \text{ kg/mm}^2$  ( $R = -1$ )、応力繰返し速度  $0.6 \text{ CPm}$  である。

図1.2.3は、腐食疲れ寿命に対する本防食法の有効性を調べた実験結果であるが、本防食法は苛酷な張排水腐食環境においても極めてすぐれた性能を示した。

I Z P と電気防食を併用した実船例の調査結果によると、4年就航後においても一部を除いてほぼ塗装による防食法に近い防食状態が得られ、かつ亜鉛陽極の寿命延長が十分期待できることが確認された。なお、参考のため本船の新造時の防食仕様を示すと次のとおりである。

- i) タンク内船殻材は、素材時にショットブラスト後、I Z P を  $15 \sim 20 \mu$  の膜厚に処理された。
- ii) デッキ裏およびタンク深さ  $1/3$  までの範囲に重塗装が採用された。
- iii) 残る船底から  $2/3$  までの範囲に対しては、加工組立後のI Z P 損傷部は補修されなかった。
- vi) N K ではショットプライマは塗装とみなされないことから、電気防食には裸鋼板として電流密度  $80 \text{ mA/m}^2$  で亜鉛陽極による流電陽極方式が採用された。

### 1.2.3 I Z P と電気防食の併用によるバラスト専用タンク防食基準（案）

前項で述べた本防食法の検討結果に基づいて防食基準を作成すれば次のようになる。

#### (1) 適用範囲

本防食法は、タンクのバラスト部分を対象としたものである。

#### (2) I Z P 塗装仕様

タンク内船殻材は、素材時にショットブラストを行ないショットプライマを塗装する。その仕様は次のとおりである。

- a) 前処理グレード：S I S S a 2.5以上
- b) ショットプライマ：無機質ジンクシリケート・エチル型
- c) 膜厚： $15 \sim 20 \mu$

#### (3) 電気防食の計画

##### (a) 計画防食電流密度

計画防食電流密度は、被防食対象部を裸鋼板とみなし  $0.08 \text{ A/m}^2$  とする。しかし、I Z P の損傷部の面積が大きい場合には①式により計算し、大きい方の値を採用する。

$$I = \frac{0.04 P + 0.2 D}{P + D} \dots\dots\dots \text{①}$$

- I : 計画防食電流密度
- P : 健全なI Z P 塗装部の面積 ( $\text{m}^2$ )
- D : I Z P 損傷部の面積 ( $\text{m}^2$ )

すなわち、本防食法を適用する被防食面積の25%以上、I Z P 塗膜に損傷を受け、補修しない場合には計画防食電流密度は、①式から求める必要がある。

##### (b) 平均防食電流密度

- I Z P 塗装部 :  $0.015 \text{ A/m}^2$
- I Z P 損傷部 :  $0.16 \text{ A/m}^2$

##### (c) 陽極の種類と配置

1.1節の電気防食基準に準拠する。

##### (d) 陽極の総重量

陽極の総重量（芯金を除く）は原則として②式による重量以上とすることを推奨する。

$$W = \frac{i \times A \times B \times L \times 87.60}{C} \times \alpha \quad \text{.....②}$$

- W : 陽極の総重量 (kg)  
 i : 平均防食電流密度 (A/m<sup>2</sup>)  
 A : 防食対象面積 (m<sup>2</sup>)  
 B : 年間バラスト率 (%)  
 L : 陽極寿命 (年)  
 C : 陽極の有効電気量 (A・hr/kg)  
 α : 安全率

ただし、平均防食電流密度は I Z P 損傷部の面積が防食対象面積の 2.5% 以下の場合には  $0.05 \text{ A/m}^2$  とする。I Z P 損傷部の面積が防食対象面積の 2.5% 以上になる場合には③式により求める。

$$i = \frac{0.015 P + 0.16 P}{P + D} \quad \text{.....③}$$

#### 1.2.4 問題点

- (1) I Z P 損傷部が本防食基準案の電気防食計画で十分防食効果が得られるかどうかを確認する必要がある。
- (2) 電気防食効果が向上を目的とした I Z P 被覆の寿命予測の知見を得る必要がある。

#### 引用資料

- 1) S R 1 4 0 研究部会 昭和 4 8 年報告書 No 2 0 1 P 5 6 ~ P 7 0
- 2) " 昭和 4 9 年報告書 No 2 2 2 P 5 2 ~ P 6 1
- 3) " 昭和 4 7 年報告書 No 1 8 5 P 2 8
- 4) " 昭和 5 0 年報告書 No 2 3 8 P 2 8 ~ P 4 0
- 5) " 昭和 5 1 年報告書 No 2 6 0 P 4 4 ~ P 6 0
- 6) " 昭和 5 1 年報告書 No 2 6 0 P 5 7
- 7) " 昭和 5 0 年報告書 No 2 3 8 P 3 5
- 8) " 昭和 5 1 年報告書 No 2 6 0 P 1 0 0 ~ P 1 0 1

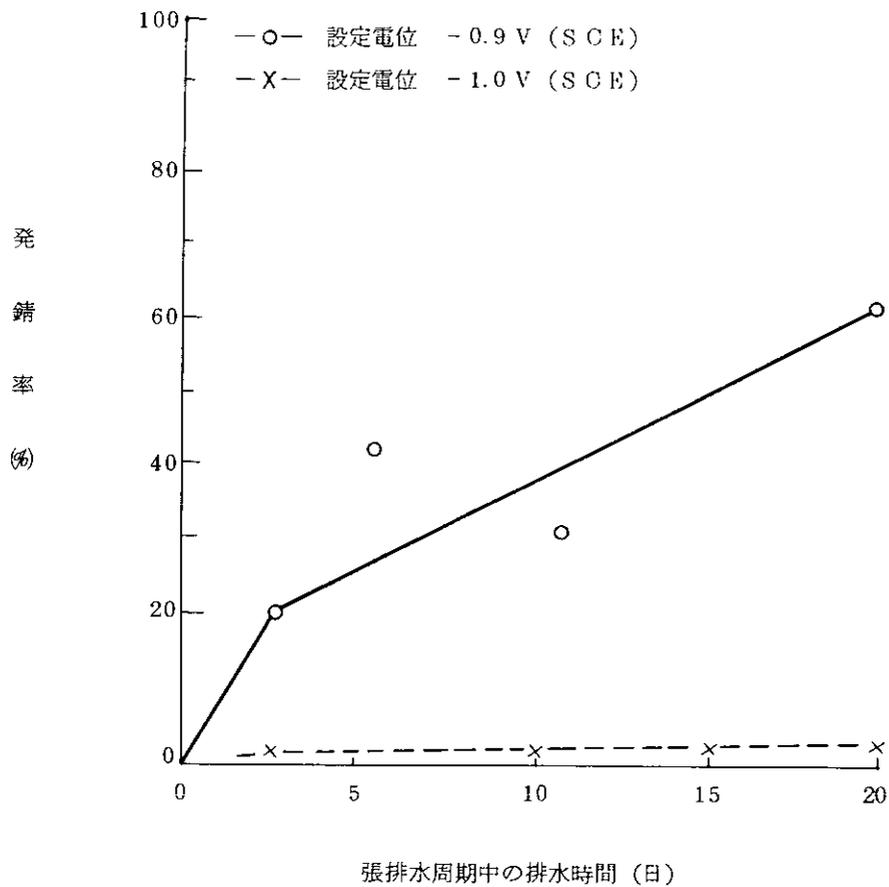


図 1.2.1 電防した裸鋼の発錆に及ぼす排水期間の影響

ただし、累積排水時間 : 20 日

張排水周期中の張水時間 : 2 日

付加曲げ応力 :  $10 \text{ kg/mm}^2$

応力繰返し速度 : 0.6 cpm

表 1.2.1 防さび性試験結果 (評点 ASTM D 610)

種 類	試験前の状態 試験期間	大 気 ば く 露 な し		3 カ月大気ばく露
		100日	180日	100日
無 塗 装		8	5	0
ウ オ ッ シ ュ プ ラ イ マ		4	3	2
無機質ジंकプライマ (Zn 70%)		8	8	7
" (Zn 90%)		9	9	8
エボキシジンクリッチプライマ		7	6	3

陰極防食 : -1.0 V (SCE)

応 力 : 初期表面応力  $10 \text{ kgf/cm}^2$  { 98 MPa }、繰返し速度 0.6 cpm

環 境 : 人工海水 (40℃) 張水 10日 排水 10日 繰返し

評 点 :

ASTM D 610	発 錆 率 (%)
0	100
1	50
2	33
3	16
4	10
5	3
6	1
7	0.3
8	0.1
9	0.03
10	0.01以下

表 1.2.2 所要防食電流密度 ( $\text{mA/m}^2$ )

種 類	膜 厚 ( $\mu$ )	試 験 前 の 状 態	
		大気ばく露なし	3ヶ月大気ばく露
無 塗 装	—	149	303
ウ オ ッ シ ュ プ ラ イ マ	17	46	47
無機質ジंकプライマ (Zn 70%)	19	19	20
" (Zn 90%)	19	11	9
エボキシジンクプライマ	20	36	38

電気防食 : -1.0 V (SCE)

応 力 : 初期表面応力  $10 \text{ kgf/cm}^2$  { 98 MPa } 繰返し速度 0.6 cpm

環 境 : 人工海水 (40℃) 張水 10 排水 10 繰返し

80日 (張排水4回) 間の試験結果

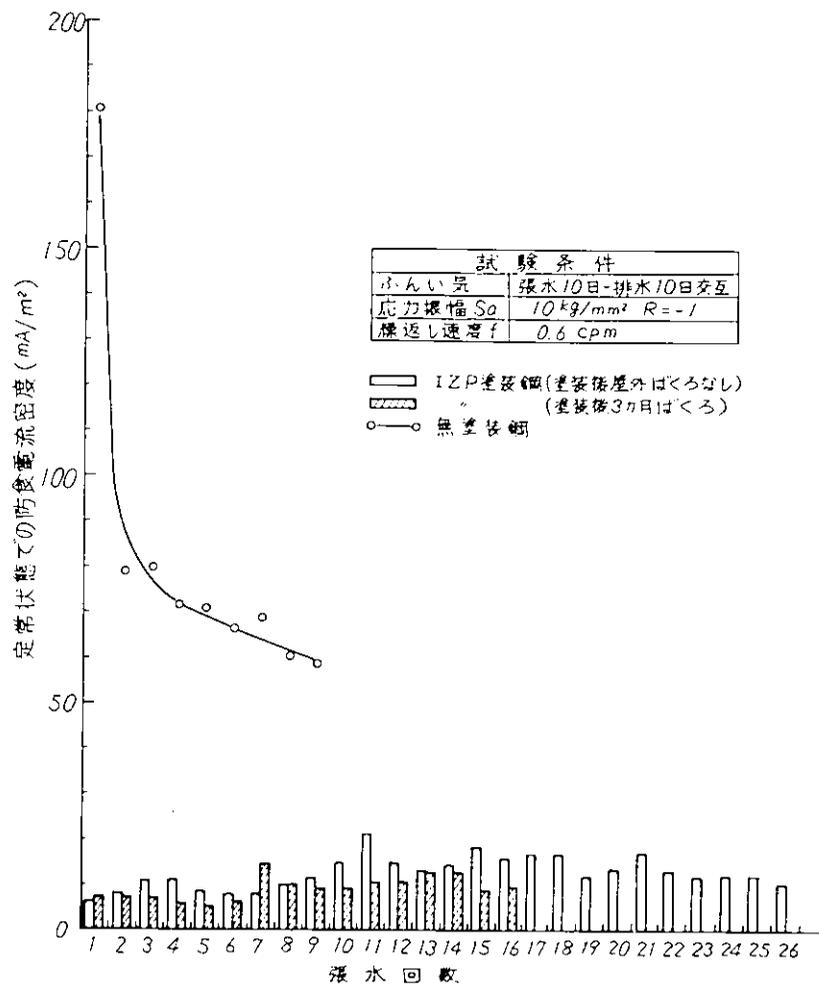
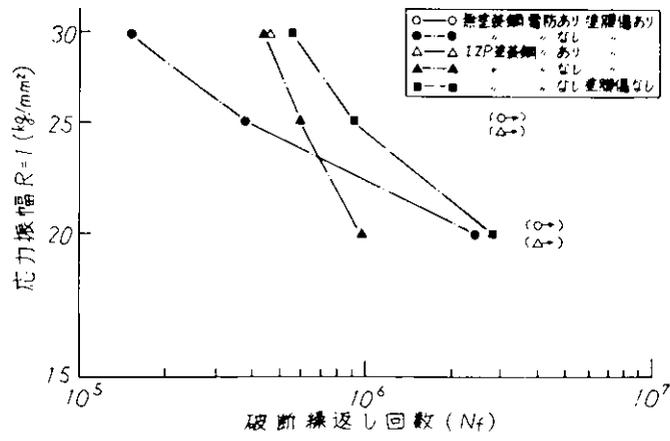
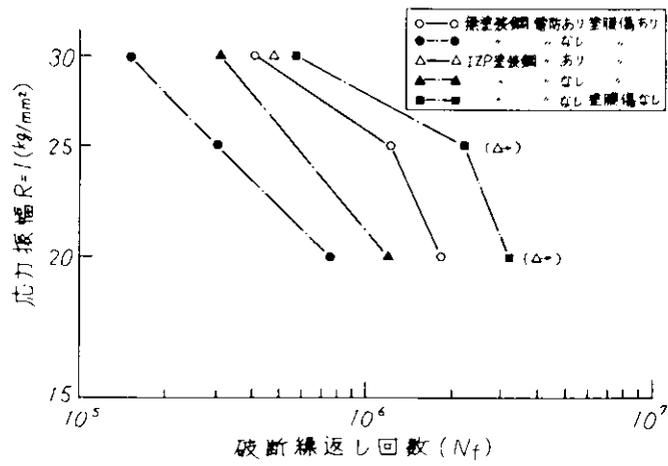


図 1.2.2 各漲水時における  $-1.0 \text{ V (SCE)}$  設定の定常状態での防食電流密度



a) 連続浸漬試験



b) 漲排水試験 (漲水10日・排水10日交互)

図1.2.3 S-N曲線 (繰返し速度: 10 cpm)

### 1.3 スクラバー海水利用によるバラスト専用タンク防食基準

#### 1.3.1 既研究の概要

本研究はSR140部会昭和50年度、51年度で研究されたもので、その詳細は、それぞれ各年度の報告書を参照して頂くこととし、ここではその概要を述べる。

この新しい防食方法は、カーゴタンクの爆発防止方法として採用されているイナートガスシステムを利用したもので、防食法のフローシートを図1.3.1に示す。

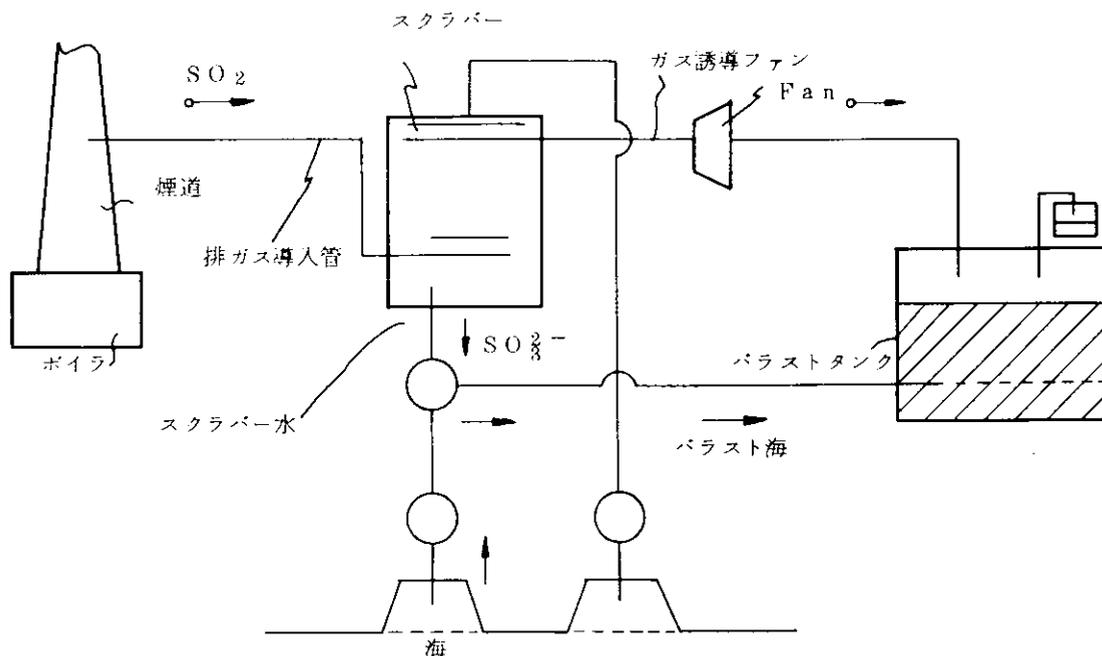


図 1.3.1 防食方法のフローシート

この図に見られるように現在のイナートガスシステムにおいて注入する不活性ガスとしては、ボイラ燃焼ガスを利用し、ガス中の亜硫酸ガスのような腐食性ガスを予め海水洗浄によって除去した後、タンク内に封入するようになっている。

この防食方法は、スクラバー洗浄海水中に含まれる亜硫酸イオンの中性塩水溶液中での脱酸素作用に着目し、バラスト海水とこのスクラバー洗浄水とを適量混合して、水中の腐食要因である溶存酸素を除去して、防食をはかることを特徴とする。

SR140部会の研究で基礎試験として、

- (1) 亜硫酸ガスを含む不活性ガスと海水を吸収させたときの亜硫酸イオンの生成効率と海水PHの変化。
- (2) このようにして出来たスクラバー海水の脱酸素効果の検討。
- (3) スクラバー水単独による防食効果
- (4) 電気防食との併用による防食効果
- (5) イナートガスとの併用による防食効果
- (6) イナートガスと電気防食との併用による防食効果
- (7) 上記(3)~(6)の条件において繰返し応力の存在するときの防食効果

の研究を行い実用試験として10m<sup>3</sup>の大型タンクによる実用試験を実施した。

これらの結果から本防食法は繰返しひずみの存在する場合にも有効な防食法であるとの見通しを得た。

これらの研究結果をもとに一応本防食法を実施する時の防食基準案を作成した。

### 1.3.2 スクラバー海水利用による防食方法(案)の検討

- (1) 本法は海水専用タンクのバラスト部分を対象としたものである。  
天井部分に対しては従来の塗装方法を使用する。
- (2) 本法の防食に対する基本事項
  - (イ) バラスト期間  
バラスト海水にスクラバー海水を添加し、空槽部分には燃焼排ガス(イナートガス)を封入する。
  - (ロ) 空槽期間  
タンクの空槽期間中にはイナートガスを封入する。  
以上の(イ)、(ロ)のシーケンスを船舶の運航期間中くり返す。
- (3) 本法を適用するに当たって考慮すべき事項
  - (a) 腐食環境
    - (i) 年間バラスト率  $\alpha$  (%)
    - (ii) 張水日数  $f$  (day)
    - (iii) 壁面温度  $T$  (°C)
    - (iv) くり返し応力(歪)
  - (b) 電気防食との併用
    - (i) 電流密度
    - (ii) 陽極の種類
    - (iii) 配置
    - (iv) 耐用寿命
  - (c) スクラバー水注入要領
    - (i)  $SO_2$  濃度
    - (ii) バラスト海水のPH
- (4) 各 論

本法の適用範囲又は適用に当たって考慮すべき事項を1.3.2.3に述べたが、次にこれらの具体的な数値を、これまで得られた研究成果をもとに検討する。

#### (a) 腐食環境(年間バラスト率、張水日数、温度)

図1.3.2、図1.3.3<sup>1)</sup>は各種の腐食防食条件下における鋼材の腐食を示したもので図1.3.2は鋼材に歪の付加されない場合、図1.3.3は歪の付加された場合の結果を示す。図1.3.4～図1.3.6は図1.3.2の結果から本防食方法の防食効果の変化を張水率、張水日数の影響としてまとめた。比較のため従来の電気防食方法と併記してある。ここでは歪の付加された場合の防食率については図1.3.3の結果から防食効果は実験室では明白であるので特にまとめてない。

これらのデータからバラスト率、張水日数を考慮したスクラバー海水利用防食方法の適用範囲を一応次のとおり定める。

張水日数	: 5日以上
年間バラスト率	: 40%以上
温度	: 40°C以下

1) 日本造船研究協会第140研究部会バラストタンクの腐食原因及び防食方法に関する報告書、  
No 222、昭和50年3月P13, 22

尚温度については、本防食法に関する実験が40℃一定で行なわれたこと、および温度変化の腐食におよぼす影響については、SR140部会第1年度の研究および第2年度研究報告書補遺(2-2 図3-1・2-3)で述べたように40℃を境に腐食の様相の異なる事等を勘案して一応このように決めた。\* 参考のため、上記資料から防食率におよぼす温度および防食電流密度の影響を示したものを図1.3.7に示す。

(b) 電気防食の計画

(i) 電流密度の決定

実際のバラストタンクには、建造中に発生する初期錆があり、電気防食との併用が好ましい。一般にバラストタンクの電気防食は、流電陽極(亜鉛)によるのが普通であり、流電陽極を使用した本防食法の実船シミュレート試験がSR140部会第5年度研究で実施された。そのときの試験条件および防食電流の経時変化を表3.1.1、および図3.1.9に示す。

表 3.1.1 防食方法の実船シミュレート条件

張水日数(日)	20
張水率(%)	50
空構部雰囲気	燃焼排ガス封入、O <sub>2</sub> 5% , CO <sub>2</sub> 12% , SO <sub>2</sub> 200 P Pm
陰極防食	亜鉛陽極による電流防食
防食タンク	10m <sup>2</sup> 3m×1.5m×2.5m(4)、中央より2室に分離
防食面積	各室 14m <sup>2</sup>
目標とした防食電流密度	試験槽の中央に隔壁を設け左室150mA/m <sup>2</sup> 右室80mA/m <sup>2</sup> とした。

電流密度の経時変化は図3.1.8~9に見られるように浸漬直後は目標電流密度の大きさに応じて大きな電流が流れるが、海水バラストの2周期目には電流密度は20mA/m<sup>2</sup>まで低下した。一方防食効果の目安を与える鋼材電位は、-1000mV前後を示し、充分な防食効果を示唆し、試験片の重量減による防食効果ともよく一致し良好であった。

以上の結果より防食電流密度として次の値を採用する。

電流密度、計画電流密度0.1A/m<sup>2</sup>、平均電流密度0.035A/m<sup>2</sup>

(ii) 陽極の耐用寿命

4年以上のものを使用する。

(iii) 陽極の総重量

次式による。

$$W > \frac{i \times A \times B \times L \times 87.6}{C} \times \alpha \dots\dots\dots(1)$$

- W : 陽極総重量 (kg)
- i : 平均防食電流密度 (A/m<sup>2</sup>)
- A : 防食対象部材表面積 (m<sup>2</sup>)
- B : 年間バラスト率 (%)
- L : 陽極寿命 (年)
- C : 陽極の有効電気量 (A H r / kg)

$\alpha$  : 安全率

(c) スクラバー海水注入要領

燃料中のS含量、燃焼条件、スクラバー装置の運転条件によって、スクラバー水の注入量を調節する。

(i)  $\text{SO}_3^{-2}$  濃度 30 ppm 目標

(ii) スクラバー水注入後の海水のPH PH 6 以上であること。

(d) イナートガス封入要領

(i)  $\text{SO}_2$  200 ppm 以下?

(ii)  $\text{O}_2$  8% 以下?

(iii) ガス量、タンク容量のN倍以内の量とする。?

### 1.3.3 ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

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

(2) バラスト海水にはスクラバー海水をバラスト海水全量に対して  $\boxed{30\text{ p.p.m}}$  (as  $\text{SO}_3^{2-}$ )  $\boxed{\text{PH6}}$  以上の条件で注入する。

(3) タンクの空槽部分および空槽時にはイナートガスを封入する。

(4) 併用する電気防食条件としては

a) 計画防食電流密度  $\boxed{100\text{ mA/m}^2}$

b) 平均防食電流密度  $\boxed{35\text{ mA/m}^2}$

c) 陽極はZn陽極を使用する。

d) 配置は  $\boxed{\text{均等に分散}}$  する。

e) Zn陽極の総重量は  $\boxed{(1)式}$  で計算する。

### 1.3.4 問 題 点

(1) 本防食法は実績のないこと。

(a) 積装中の錆の発生した鋼材に対しても有効か。

(b) 実船の歪の存在下でも本当に有効であるか。

(2) イナートガス中の $\text{SO}_2$ 濃度規制に対する知見

(3) Zn陽極の取付に関する知見

(4) 過防食とクラックに対する知見

尚本法電気防食条件としてS.R.140部第5年度研究で実施したブースターアノード併用法は更に有効な防食法と考えられるが、歪に対する影響が確認されていないので、ここでは取上げなかった。

以上のように既研究成果をもとにスクラバー海水利用によるバラスト専用タンクの防食基準案をまとめてみたが、基準(案)中に?印で示したり  $\boxed{\quad}$  で示した数値や6項で指摘した問題点があり、今後これらの不明確な点を検討し、信頼性のある基準作成を進めたいと考える。しかしながら、これらはあくまでも実験実試験を基礎とした結果であり、あくまでも研究成果のリコメンディションの域を出ることはできない。実船試験による実用化への裏付けが最も痛感されるところである。

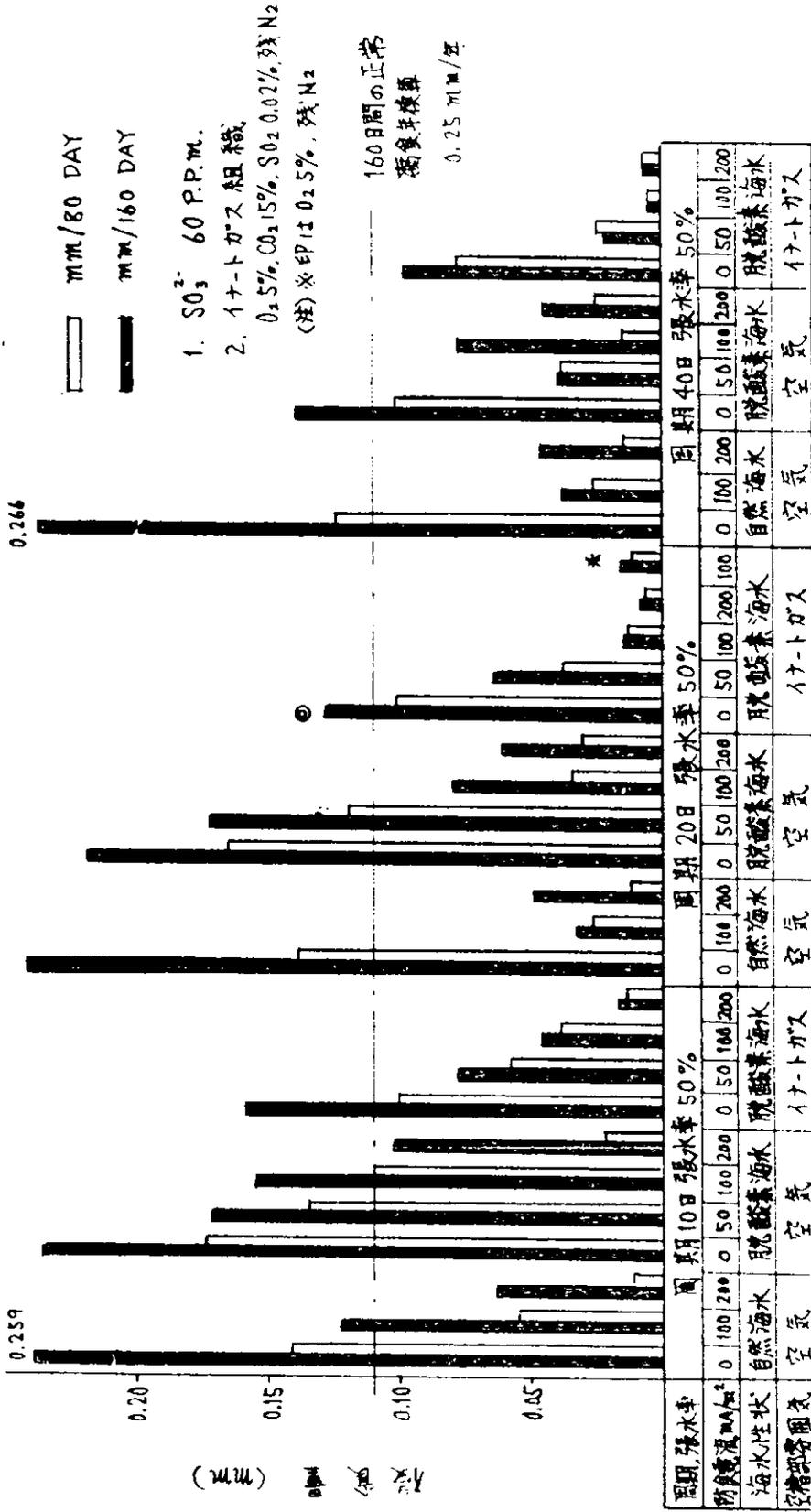


図 1.3.2 試験槽パラスト部の腐食減厚(腐食減より求めた平均減厚)  
 SR140 昭和51年3月報告No.238

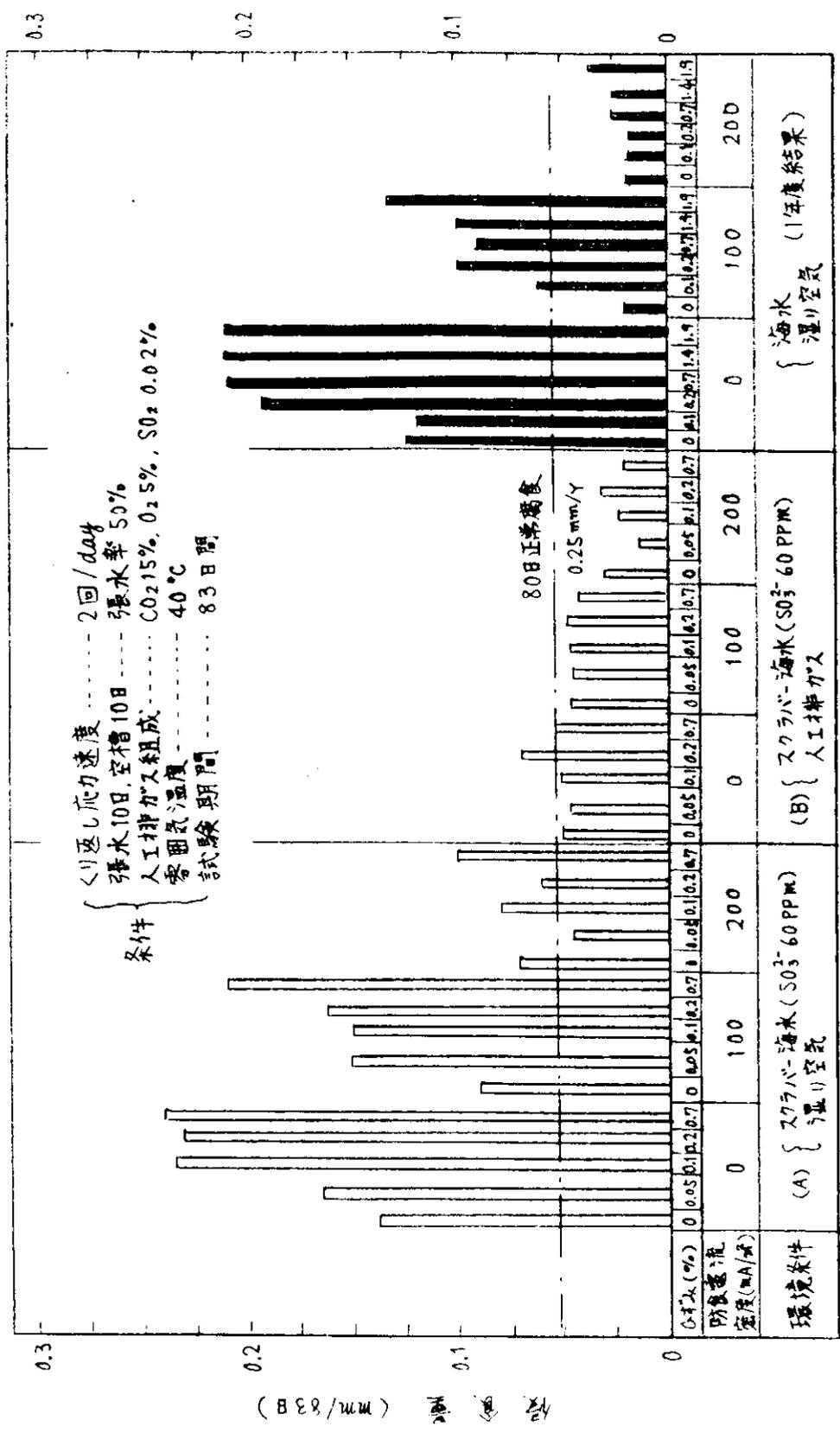


図 1.3.3 各種環境における鋼材腐食（応力平行部板厚減）  
SR140 昭和51年3月報告No.238

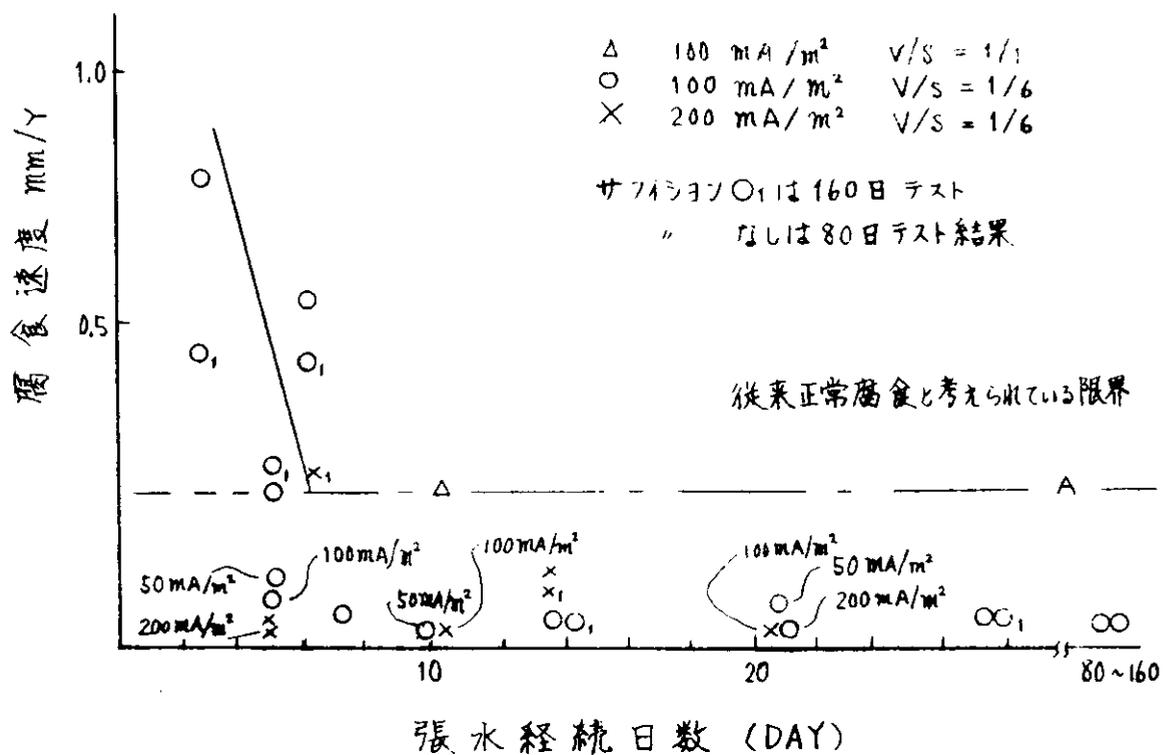


図 1.3.4 腐食速度におよぼす張水経続日数の影響

(No.222, P.41, 図 3.2.1.1 より)

図中 $\sim 50 \text{ mA/m}^2$ 、 $100 \text{ mA/m}^2$ 、 $200 \text{ mA/m}^2$ としたのはスクラバー海水を注入した防食法の結果を示す。その他のものは電気防食単独の防食効果を示す。

スクラバ 海水防食法は電防単独の場合と比較して、 $50 \text{ mA/m}^2$  の低電流密度で良好な防食効果を示し、短い張水日数でも  $200 \text{ mA/m}^2$  (5日間張水) の電防単独に匹敵する効果を示す。

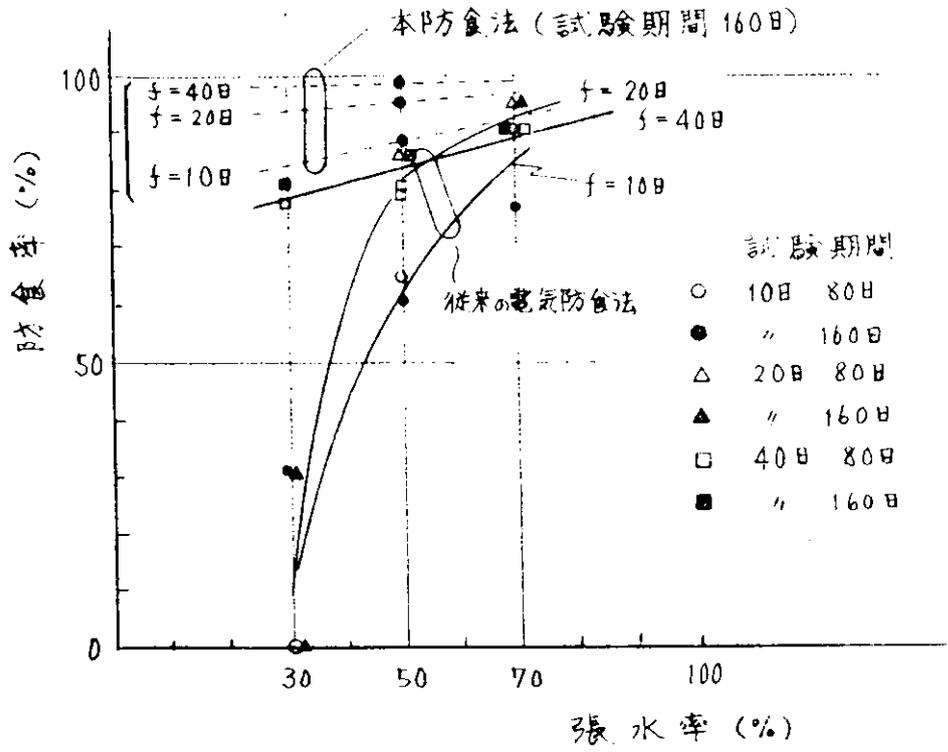


図 1.3.5 防食率におよぼす張水率の影響 (電流密度  $100\text{mA}/\text{m}^2$ )

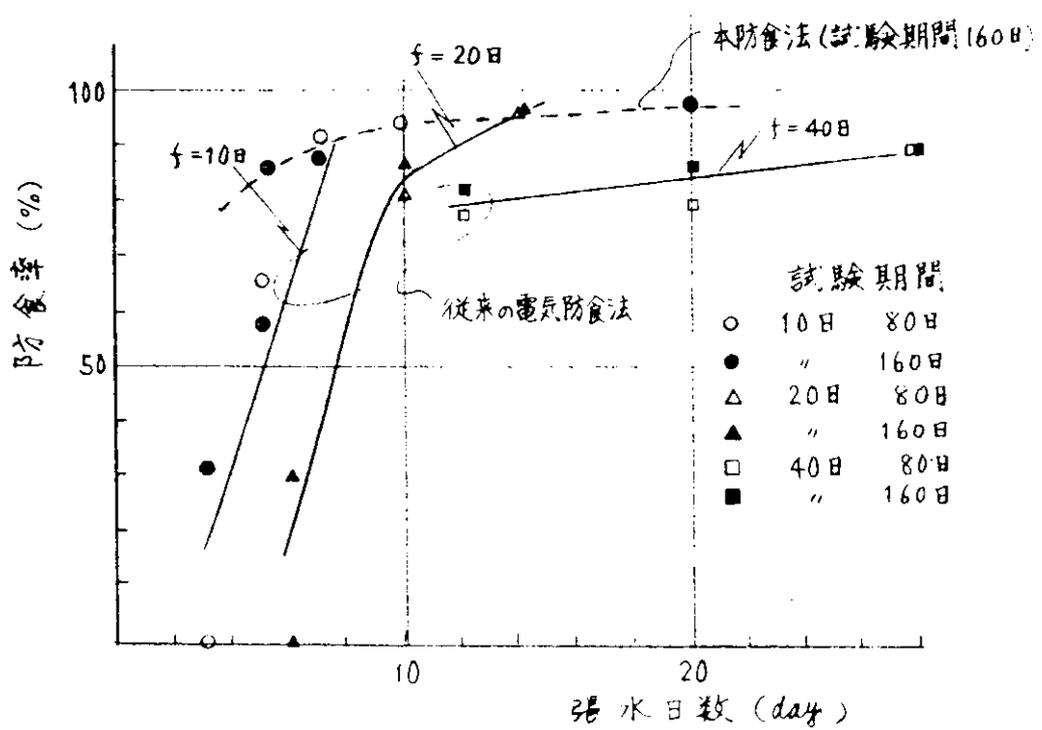


図 1.3.6 防食率におよぼす張水日数の影響 (電流密度  $100\text{mA}/\text{m}^2$ )

SR140 昭和50年3月 No.222

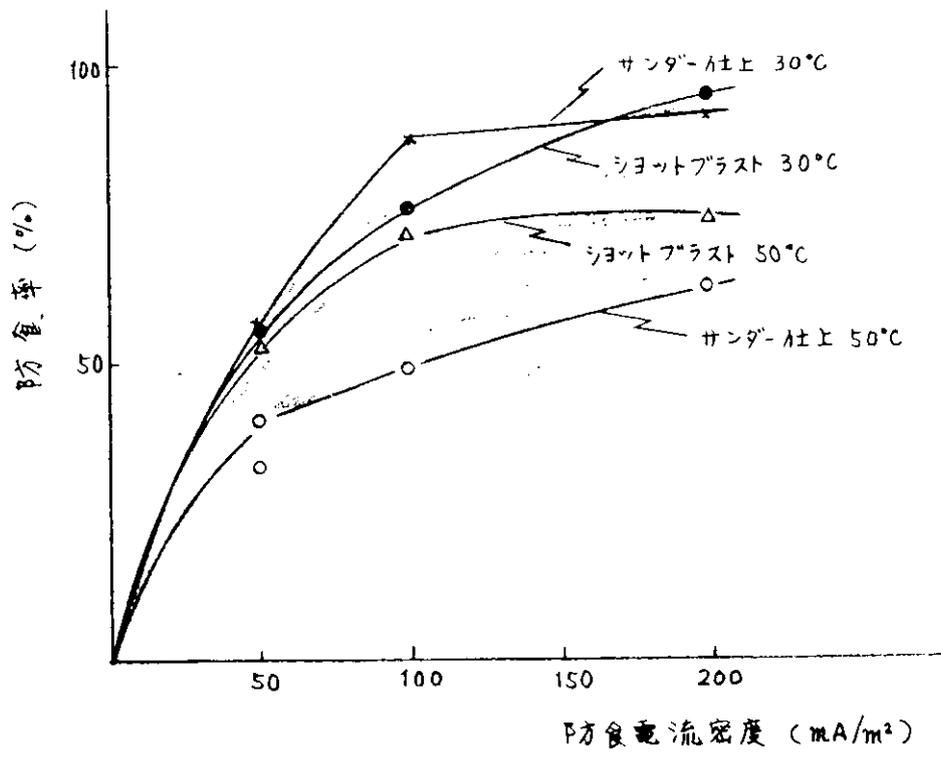


図 1.3.7 鋼材の防食率におよぼす防食電流の影響

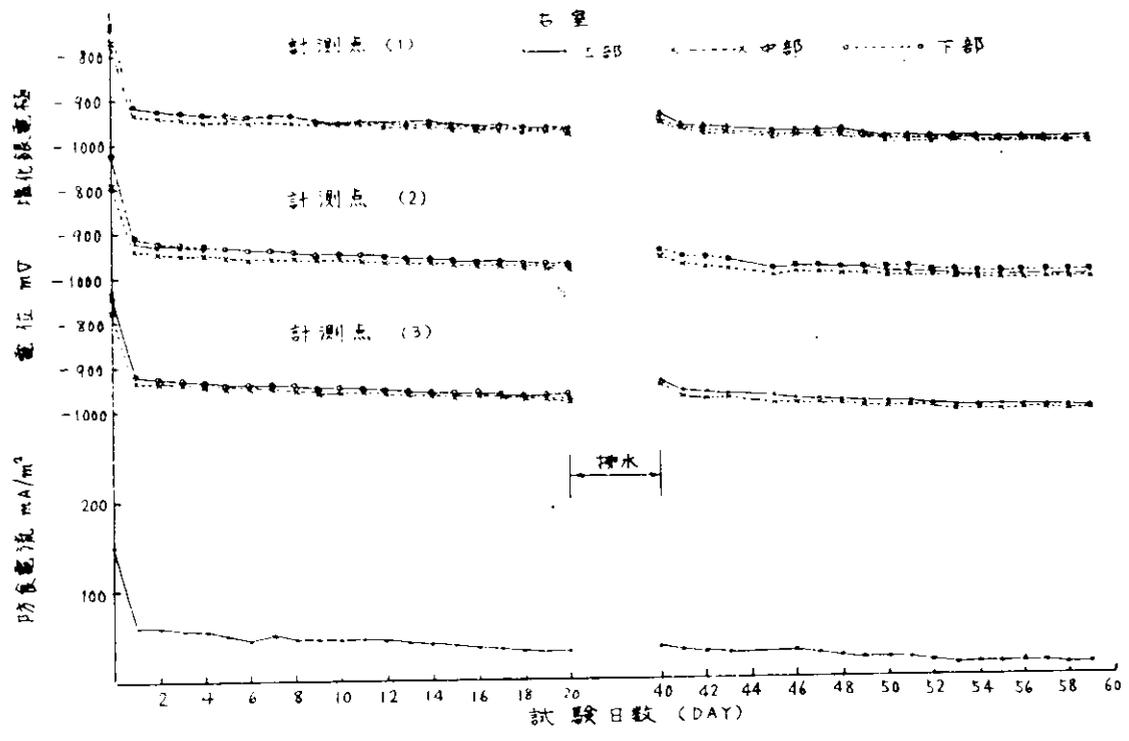


図 1.3.8 試験槽電位の経時変化 (計画電流密度 80 mA/m<sup>2</sup>)

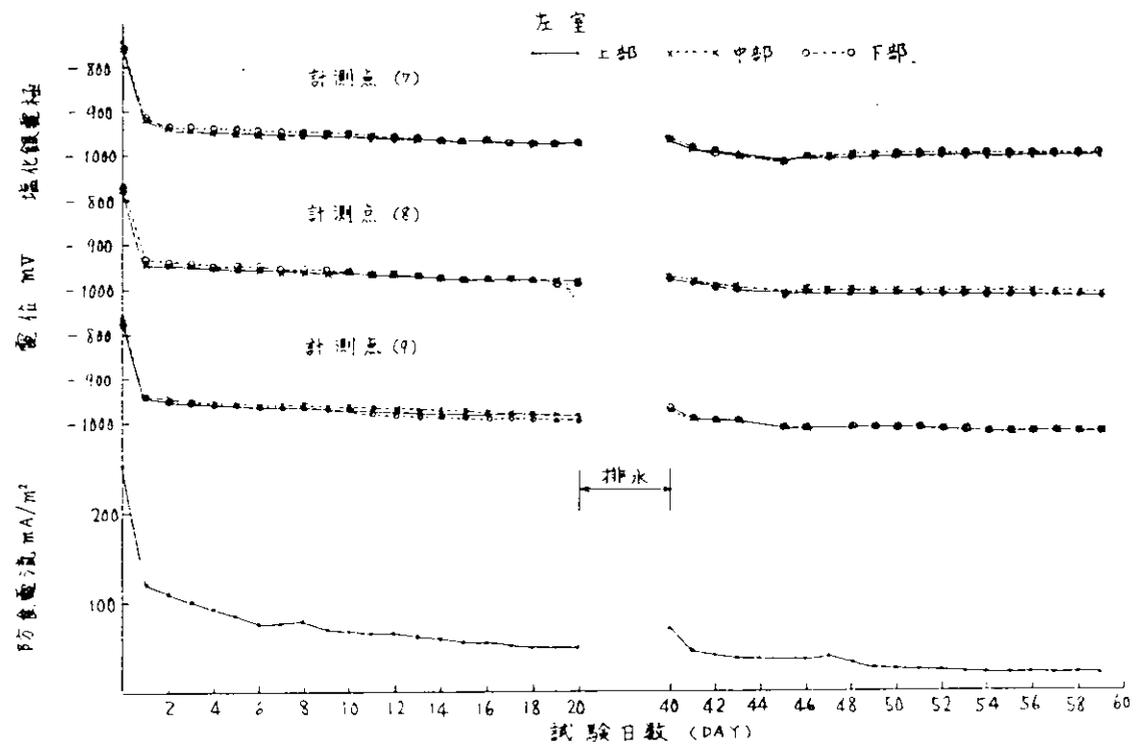


図 1.3.9 試験槽電位の経時変化 (計画電流密度 150 mA/m<sup>2</sup>)

## 1.4 兼用バラストタンク実船調査

### 1.4.1 ま え が き

兼用バラストタンク内に異常腐食（孔食等）が発生しているという報告があったので、その原因を調査する目的で実施した。調査対象船は表 1.4.1 に示したようにイナートガス塗置（IGS）を装備しているもの 4 隻、装備していないもの 1 隻を加えた計 5 隻を調査した。

### 1.4.2 調 査 結 果

表 1.4.2～表 1.4.7 に調査船別に調査結果を示し、その後にタンク内状況写真等を添付した。

### 1.4.3 ま と め

表 1.4.2～表 1.4.7 をまとめて見ると、

- (1) タンク内洗浄……洗浄水が直接当たるとされる場所は水平鋼材、垂直鋼材の別なく孔食が多発していた。
- (2) IGS……IGSの有無にかかわらず孔食は発生しているが、今回の調査船（B船）では他の装備している調査船と比較して孔食等異常腐食の進行状態には遅いようである。この差はタンク内洗浄装置のCapacity、使用方法の差にも一原因があることが推測される。
- (3) 塗装……タンク洗浄水が直接当たる所は水平鋼材、垂直鋼材の区別なく塗装が剥離し、その箇所に孔食が発生している。
- (4) 電気防食……電気防食を施さない場合全体的に腐食が多く孔食深さが大であるが、電気防食を適用した船では孔食を完全に停止することは困難であるが、その深さが約1/3に低下している事が認められた。
- (5) 腐食の一般傾向……兼用バラストタンク内に発生する腐食の特徴として水平鋼材上面に孔食が多く特殊な場合を除き垂直鋼材に腐食はほとんど見られない。このようなことから専用バラストタンクの腐食と比較して見ると専用バラストタンクは全面腐食が支配的であり、兼用バラストタンクは孔食が発生する傾向が認められた。

表 1.4.1 調査対象船一覽

	A 船	C 船	D 船	E 船	F 船
調査年月日	1977-6-11	1977-7-13	1977-8-8	1977-10-11	1977-8-15
D W	219,500 t	233,163 t	271,391 t	132,334 t	237,750 t
L × B × D	317 × 50 × 27 m	305 × 53 × 25.3 m	304 × 52.4 × 25.7 m	291 × 43 × 22.25 m	310 × 53 × 25 m
竣工年月日(船令)	1975-5(2Yr)	1974-3(3.3Yr)	1973-9(3.9Yr)	1962(15Yr)	1972-8(5Yr)
航路	PG~UKC	PG~UKC	PG~JAPAN	PG~JAPAN	PG~JAPAN
調査タンク	No.4-C,TK	No.4-C,TK	No.1-C,TK(D <sub>2</sub> )	No.11-C,TK	No.4-4,TK
積載原油	イラニアンライト 他	カスター 他	イラニアンライト 他	イラニアンライト 他	イラニアンライト 他
バラスト張水	15D/VOY(25%)	20D/VOY(22%)	14D/VOY(23%)	8D/VOY(11%)	17D/VOY(28%)
電気防食	計 0.1A/m <sup>2</sup> 実 0.066~0.112A/m <sup>2</sup>	計 0.08A/m <sup>2</sup> 実 0.033~0.064A/m <sup>2</sup>	計 0.08A/m <sup>2</sup> 実 0.033~0.064A/m <sup>2</sup>	無	計 0.05A/m <sup>2</sup> 実 0.05A/m <sup>2</sup>
塗装	D <sub>K</sub> 下4mまで タールエボンキ塗装	無	H,GIR及びタンク内下部 水平面のみタールエボンキ 塗装(2年経過)	無	H,GIR及びタンク内下 部水平面のみタールエ ボンキ塗装
取付方法	固定式	固定式	固定式	可搬式	固定式
取付位置	D <sub>K</sub> 下5m	不明	D <sub>K</sub> 下5m	不明	D <sub>K</sub> 下5m
使用台数	3台/タンク	4台/タンク	4台/タンク	6台/タンク	4台/タンク
洗浄時間	4hr/VOY	4hr/VOY	3.5hr/VOY	3.5hr/VOY	6hr/VOY
洗浄温度	海水温度	60℃に海水を加熱	60℃に海水を加熱	60℃に海水を加熱	海水温度
洗浄流量	150m <sup>3</sup> /hr	200m <sup>3</sup> /hr	150m <sup>3</sup> /hr	30m <sup>3</sup> /hr	180m <sup>3</sup> /hr
洗浄水圧	10kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>	7kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>
死角になる場所	タンク内下部HORL GIRとBIM TRANSで囲まれた範囲、特にカーゴパイプが重りあった下側は洗浄不可能である。				
IG充填時間	常時使用	常時使用	常時使用	常時使用	常時使用
IGS	排ガス及びIG成分の一般値				
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
	排ガス 5%以下	12~13%以下	0.3%以下	77%以下	250mg/m <sup>3</sup> 5%以下
IG 5%以下	12~13%以下	0.03%以下	77%以下	8mg/m <sup>3</sup> 飽和状態	

表1.4.2 A 船内タンク内調査結果

調査箇所	錆の状態	調査結果	写真No
1.デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキトランス	赤錆	タールエポキシ塗装されている。 タンク洗浄機付近は塗装が所々剥離し薄い赤錆が発生しているようであるが異常腐食はないようであった。	A - 1
2.トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ スティフナー フェイスプレート	赤錆	デッキ裏より4mまでタールエポキシ塗装されている。 上部から下部になるほど油膜の付着が多く、また油膜が付着していない部分は一様に赤錆が発生しているが異常腐食はなかった。	A - 2
3.ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド	薄い赤錆	デッキ裏より4mまでタールエポキシ塗装されている。 油膜の付着はほとんどなく、タンク洗浄機付近に薄い赤錆が見られる程度で一様にきれいな表面をしていた。	A - 3
4.水平タルガーター 水平タルガーター スティフナー フェイスプレート	皿状腐食	水平タルガーター上面に深さ0.5~1mm、径20~30φ程度の皿状腐食が発生していた。特に中・下段に多く発生している。 水平タルガーター下面は一様にきれいな表面をしていた。	A - 4
5.ボトム ボトムトランス ボトムロンジ センターラインガーター ボトムプレート	皿状腐食 (孔食) 溝状腐食	各部材ともフェイスプレートのような水平鋼材上面に深さ1mm、径20~40φ程度の皿状腐食が発生している。特にタンク洗浄機直下に集中しているようである。またボトムプレートにも1mm×40φ程度の皿状腐食が発生している。 垂直鋼材には水が流れた跡のように浅い溝状腐食が見られた。	A - 5
6.機装品 梯子 パイプ類 プラットフォーム その他	良好	水平に配置されているパイプの上面が若干赤錆ているものの腐食はほとんど見られなかった。	A - 6

表1.4.3 C船タンク内調査結果

調査箇所	錆の状態	調査結果	写真No
1.デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキトランス	赤 錆 (一様腐食)	一様に赤錆ているが特にデッキ裏は浅い腐食になっていた。	C - 1
2.トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ ステイフナー フェイスプレート	なし	上部から下部にかけて油膜の付着が多く腐食の発生は見られなかった。	C - 2
3.ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド  固定足場	赤 錆 サビコブ  一様腐食	デッキ裏付近では全面に赤錆が発生し、腐食がゆっくりと進行しているようである。 上部から中部にかけては腐食は少ないようである。 しかし下部には10φ程度のサビコブがありその下の鉄面は浅い凹みになっていた。 また、固定足場上面は一様に腐食し鋼材面が若干の凹凸になっていた。	C - 3
4.水平タルガーター 水平タルガーター ステイフナー フェイスプレート	全面腐食	上・中・下段共に上面は赤錆を含んだ水が一面をおおっていたが鋼材面を調べると、なだらかな凹凸状(2%程度)に腐食していた。 下面は油膜が全面に付着していた。	C - 4
5.ボトム ボトムトランス ボトムロンジ センターラインガーター ボトムプレート	孔 食  皿状腐食	フェイスプレート等の水平鋼材上面に深さ1%、径10φ程度の孔食が多発していた。 また、垂直鋼材には5~10φ程度の薄いサビコブが発生していた。 平均的に皿状腐食(20φ×1%)が発生し鋼材が凹凸になっていた。	C - 5
6.機 装 品 梯 子 パイプ類 ブラットホーム その他	良 好	ほとんどのものが油膜におおわれており腐食は少ないようである。	

表1.4.4 D<sub>1</sub> 船タンク内調査結果

調査箇所	錆の状態	調査結果	写真No
1.デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキトランス	赤 錆 } 良 好	全面に赤錆が発生し、部分的には凹凸になっているようであった。 所々赤錆が発生している程度で一様にきれいな表面をしているようであった。	D1 - 1
2.トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ ステイフナー フェイスプレート	} 良 好 (一部赤錆)	ほぼ全面に油膜が付着していたが所々に赤錆が発生していた。	D1 - 2
3.ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド	赤 錆	上部から中部にかけて薄い赤錆が発生していた。下部では油膜の付着が多く赤錆と混ったような状態であった。	D1 - 3
4.水平タルガーター 水平タルガーター ステイフナー フェイスプレート	皿状腐食	水平タルガーター上面のみタールエポキシ塗装。塗膜の剥離した部分が上・中段では赤錆で浅い腐食になっていた。下段では皿状腐食に進んでいた。下面は油膜の付着が多いが鋼材面に若干の凹凸が見られた。	D1 - 4
5.ボトム ボトムトランス ボトムロンジ センターラインガーター ボトムプレート		ボトムプレート、各フェイスプレート上面等水平鋼材上面のみタールエポキシ塗装。 フェイスプレート上面は塗装が剥離して浅い腐食となっていた。一部は深さ1~2%、径20~30φ程度の皿状腐食になっていた。 センターラインガーターのブラケットは鋼材面が凹凸になっていた。 垂直鋼材は若干の凹凸はあるものの腐食は少ないようである。 ボトムプレートは残水のタメ調査出来ず。	D1 - 5
6.機装品、梯子 パイプ類 プラットフォーム その他		梯子のステップが腐食して凹凸になっていた。	D1 - 6

表 1.4.5 D<sub>2</sub> 船タンク内調査結果

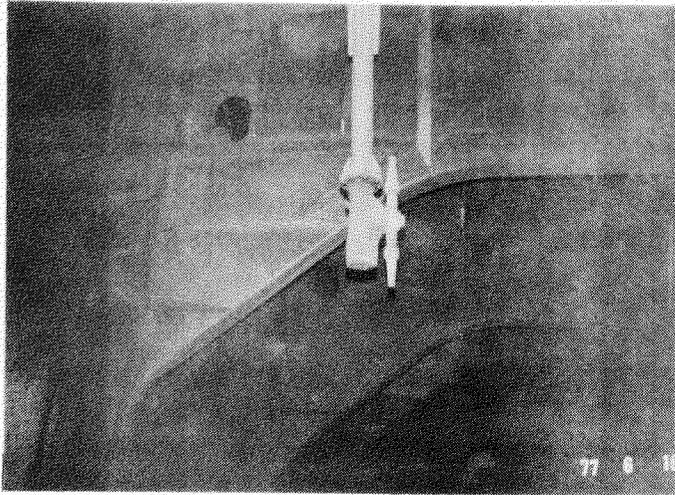
調査箇所	錆の状態	調査結果	写真 No
1.デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキトランス	} 全面腐食	全体的に赤錆であり部分的に凹凸状に腐食している。	D <sub>2</sub> - 1
2.トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ スティフナー フェイスプレート	} 赤 錆 (サビコブ)	全体的に油膜の付着が多いが上・中部には赤錆が混ったように発生しており、また下部では小さなサビコブが所々発生していた。	
3.ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド	赤 錆	全体的に赤錆の発生が見られるが下部では油膜と混ったような状態であった。	D <sub>2</sub> - 3
4.水平タルガーター 水平タルガーター スティフナー フェイスプレート	皿状腐食 (孔食)	上・中・下段ともに上面には皿状腐食（深さ1～3%、径30～50φ）の発生が見られ凹凸状になっていた。特に下段は多数発生していた。 下面は油膜の付着が多いせいかわ若干凹凸になっていた所があった程度である。	D <sub>2</sub> - 4
5.ボトム ボトムトランス ボトムロンジ センターラインガーター ボトムプレート	} 孔 食	各フェイスプレート上面に多数の孔食（深さ2～3%、野10～20φ）発生が見られた。しかし垂直鋼材は油膜の付着が多く赤錆と混ったような状態であった。 残水のため調査出来ず。	D <sub>2</sub> - 5
6.織 装 品、梯 子 パイプ類 ブラットフォーム その他	孔 食 点 食 (赤 錆)	梯子のステップが所々凹凸状に腐食していた。 また水平に配置されているパイプの表面に点食状の赤錆が発生していた。	

表 1.4.6 E 船タンク内調査結果

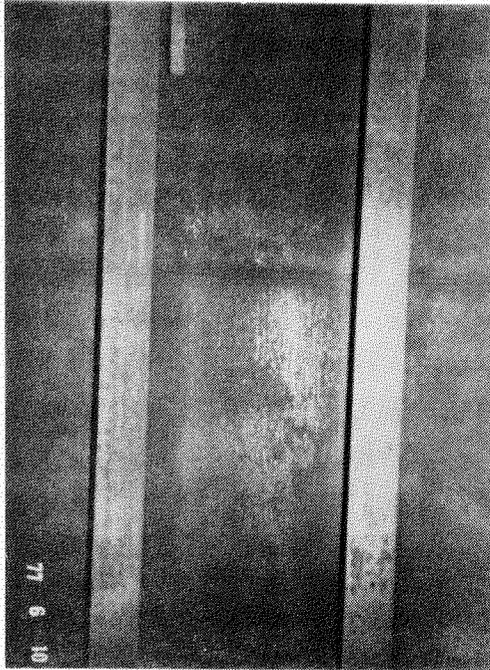
調査箇所	錆の状態	調査結果	写真 No
1.デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ	赤 錆	全面に赤錆が発生していた。	
2.トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ スティフナー フェイスプレート	良 好 (赤錆)	上部から中部にかけて油膜の付着が多く所々に赤錆が混ったように発生していた。 下部では油膜、エレクトロコーティング、赤錆が混った状態であった。	E - 2
3.ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド ウェブフレーム	赤 錆 サビコブ	トランスバルクヘッドと同じような状態であったが、ウェブフレームは油膜が付着しているもののサビコブが所々発生し、その下の鋼材面は凹みになっていた。	E - 3
4.水平ゲーター 水平ゲーター スティフナー フェイスプレート	孔 食 溝状腐食	上・中・下段とも上面には孔食（深さ2～5%、径20～40φ）や溝状腐食が発生していた。 特に中段が多く発生し凹凸状になっていた。 しかし、下面は油膜が付着しているためか腐食は少ないようであった。	E - 4
5.ボトム ボトムトランス ボトムロンジ ボトムプレート	孔 食	各フェイスプレート上面に孔食（深さ1～3%、径20～30φ）の発生が所々に見られた。 垂直鋼材は油膜と赤錆にエレクトロコーティングが付いたような状態であった。 ボトムプレートは全体的に腐食は少ないようであるが一部孔食が発生している所があった。	E - 5
6.機装品、梯子 パイプ類 ブラットフォーム その他	一様腐食	パイプ表面は油膜が付着し比較的良好であったが、所々薄い層状の腐食が見られた。 また梯子なども若干凹凸状になっていた。	

表 1.4.7 F 船 タンク内調査結果

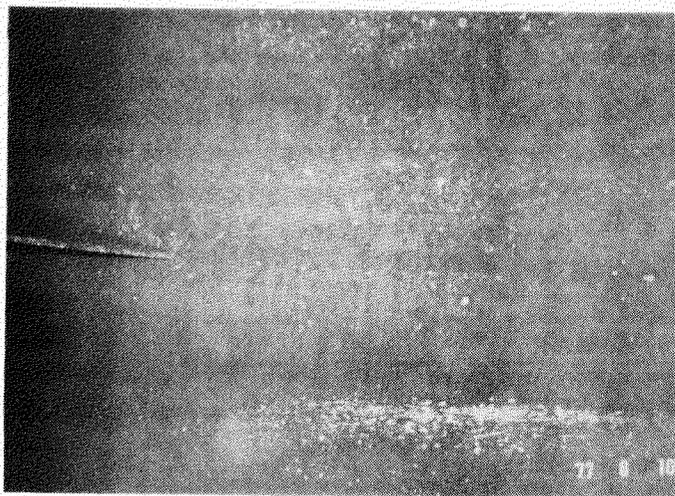
調査結果	錆の状態	調査結果	写真 No
1.デッキ裏 デッキ裏 デッキロンジ デッキトランス	一様腐食	デッキトランスには油膜が全面に付着しているがデッキ裏、デッキロンジは漲水時にアレージ部となる為か層状の錆が全面に見られた。	F - 1
2.トランスバルクヘッド トランスバルクヘッド トランスウェブ スティフナー フェイスプレート	良好 (一部赤錆)	ほぼ全面に油膜の付着が見られ所々に赤錆が発生している程度であった。	F - 2
3.ロンジバルクヘッド ロンジバルクヘッド	皿状腐食 (一様腐食)	中部から下部にかけて浅い皿状腐食 ( $1\frac{mm}{mm} \times 30\phi$ ) が発生していた。しかし、上部にはあまり見られず良好。	F - 3
4.水平タルガーター 水平タルガーター スティフナー フェイスプレート	孔食	水平タルガーター上面はタールエポキシ塗装が剥離して孔食 ( $2 \sim 3\frac{mm}{mm} \times 10 \sim 20\frac{mm}{mm} \phi$ ) が多数見られたが下面は全面に油膜が付着し腐食は少ないようである。 フェイスプレート端部に浅い孔食が見られた。	F - 4
5.ボトム ボトムトランス ボトムロンジ センターラインガーター ボトムプレート	孔食	各フェイスプレート上面のタールエポキシ塗装が剥離して孔食 ( $2 \sim 4\frac{mm}{mm} \times 10 \sim 50\frac{mm}{mm} \phi$ ) が多数発生している。 垂直部材は赤錆ではいるものの異常腐食は見られなかった。 ボトムプレートは残水のタメ調査出来ず。	F - 5
6.艀装品、梯子 パイプ類 プラットフォーム その他	孔食 層状腐食	梯子のステップが所々孔食により細くなっていた。 水平パイプは異常なかったが垂払パイプの全面に厚く層状の錆が生成していた。 (タンク洗浄水が直接当たるようだ。)	F - 6



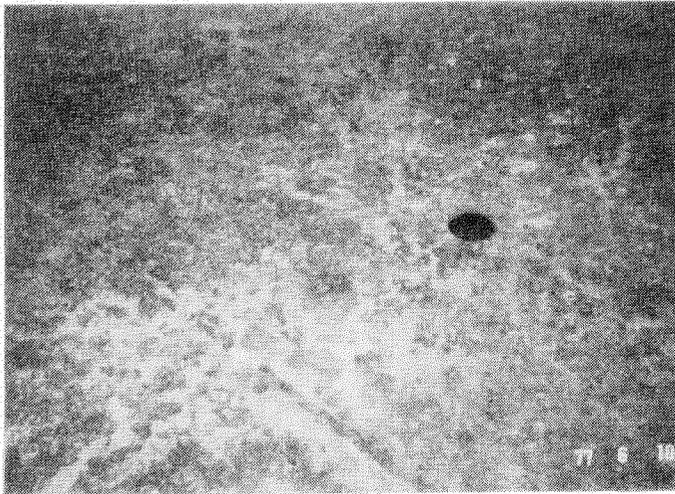
A-1  
デッキトランス  
(タンク洗浄機付近)



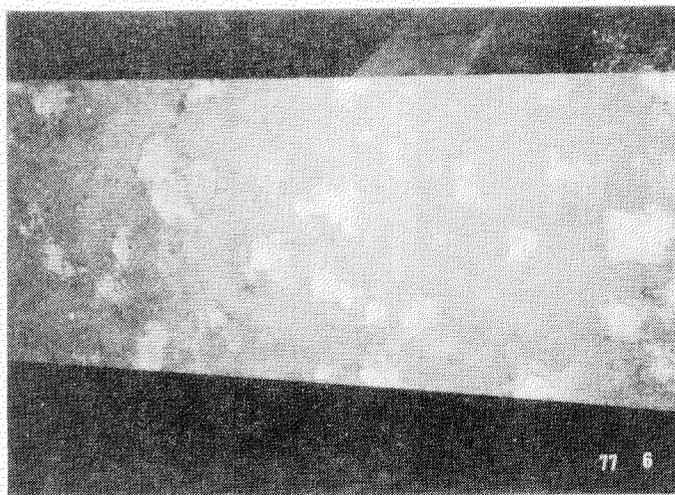
A-2  
トランスバルクヘッド  
(中部)



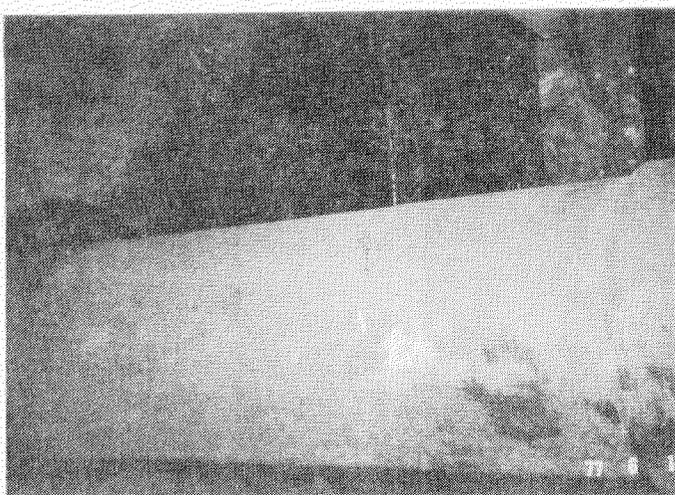
A-3  
ロングバルクヘッド  
(中部)



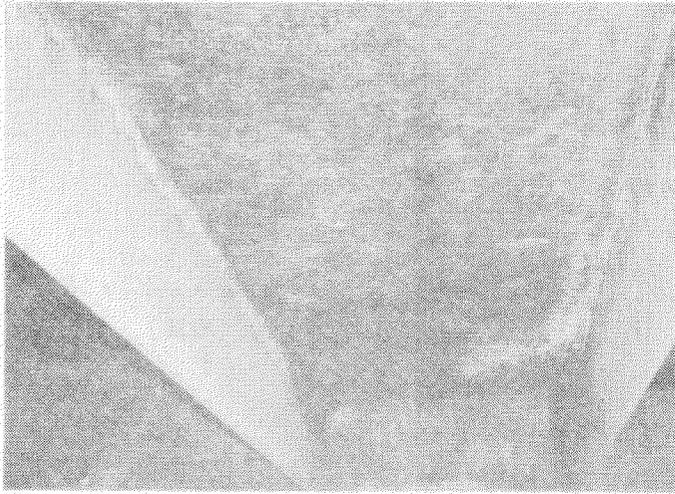
A-4  
水平ゲーター  
(中部)



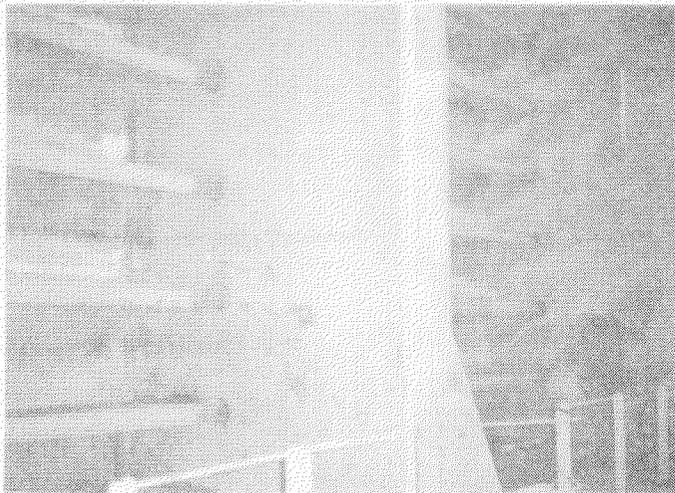
A-5  
センターラインゲーター  
フェイスプレート



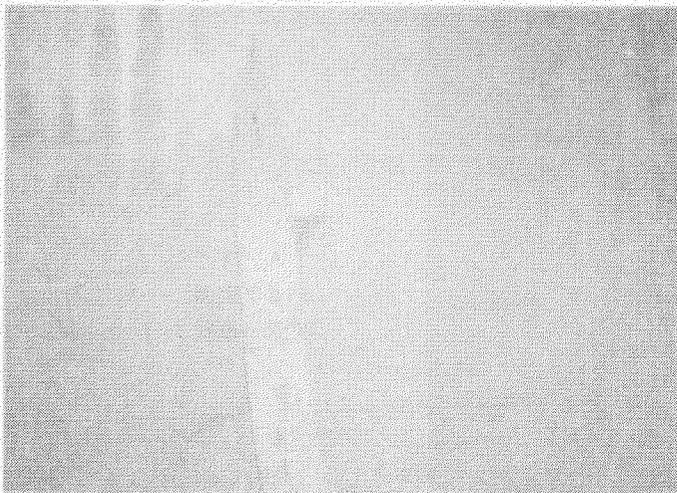
A-6  
パイプ表面  
(水平配置)



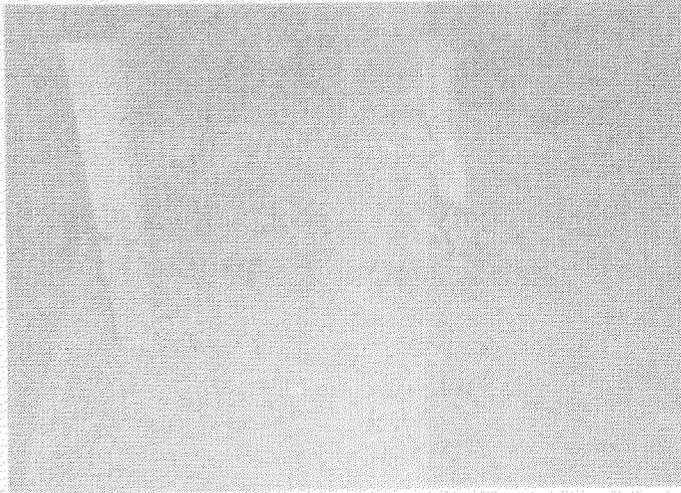
C-1  
デッキ裏  
及びデッキロンジ



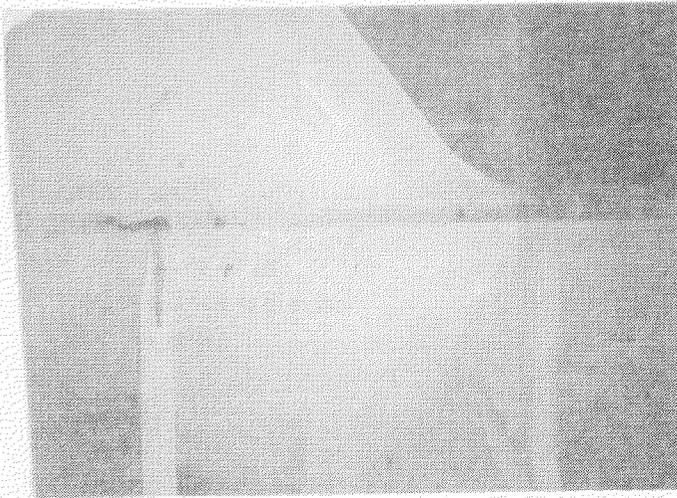
C-2  
トランスバルクヘッド  
(中部)



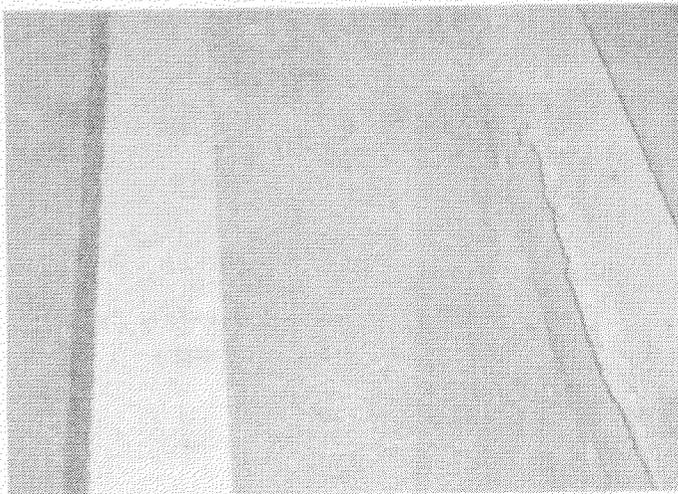
C-3  
ロンジバルクヘッド  
(下部)



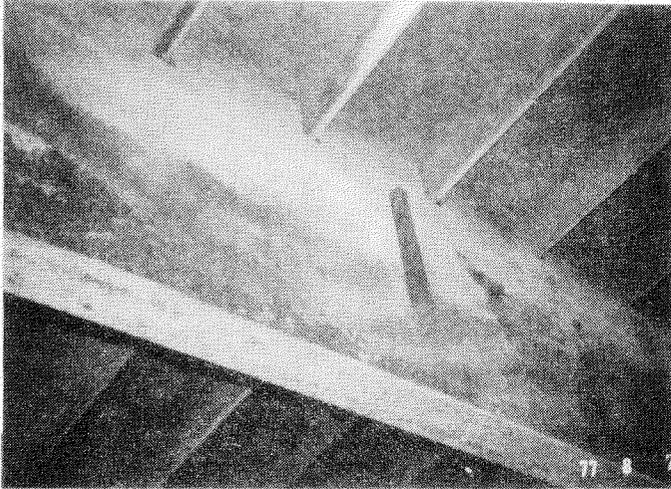
C-4  
水平ガーター  
(下部)



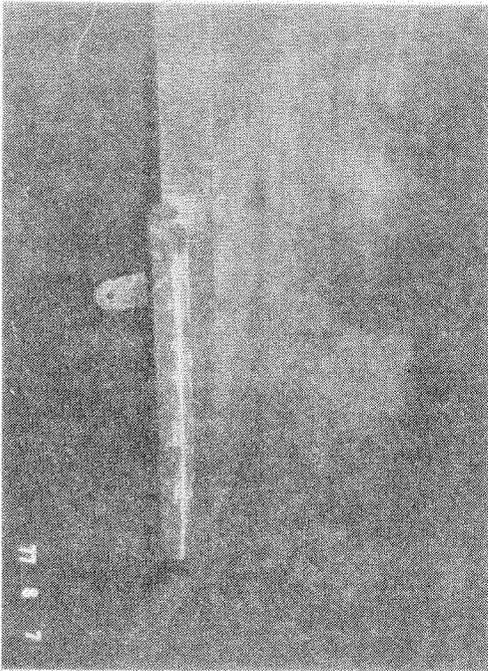
C-5  
ボトムトランス



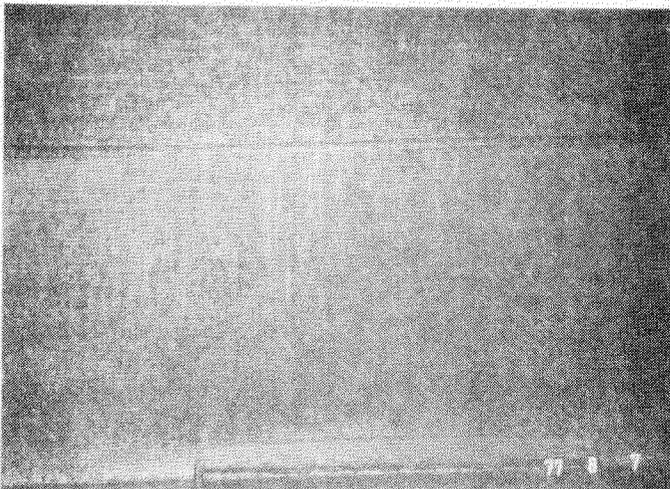
C-6  
ボトムロンジ  
及び  
ボトムプレート



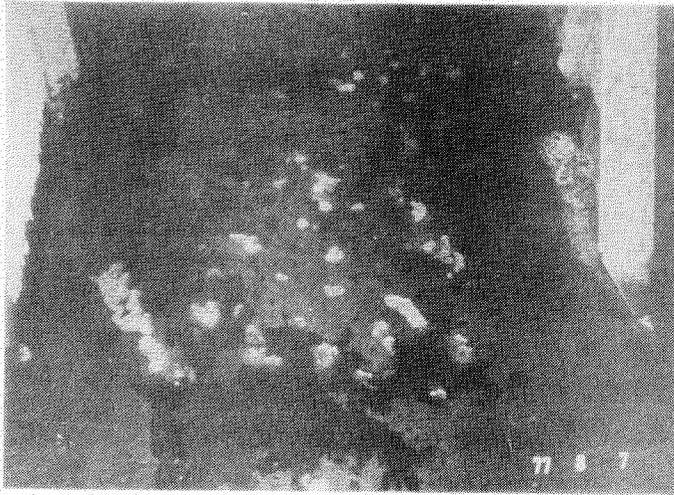
D<sub>1</sub> - 1  
デッキ裏付近



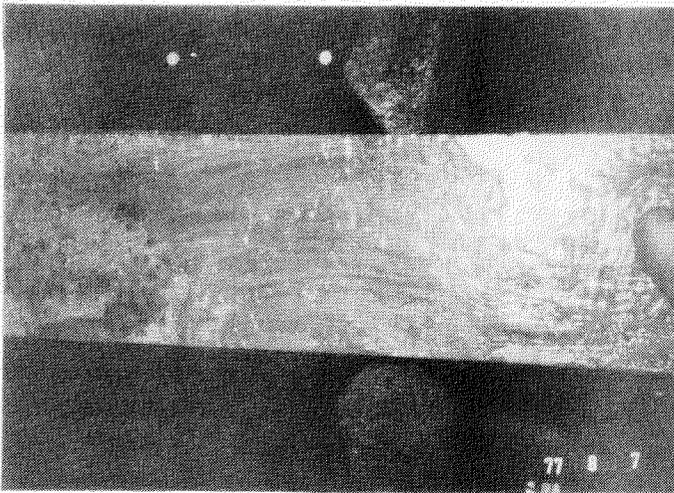
D<sub>1</sub> - 2  
トランスバルクヘッド  
(中部)



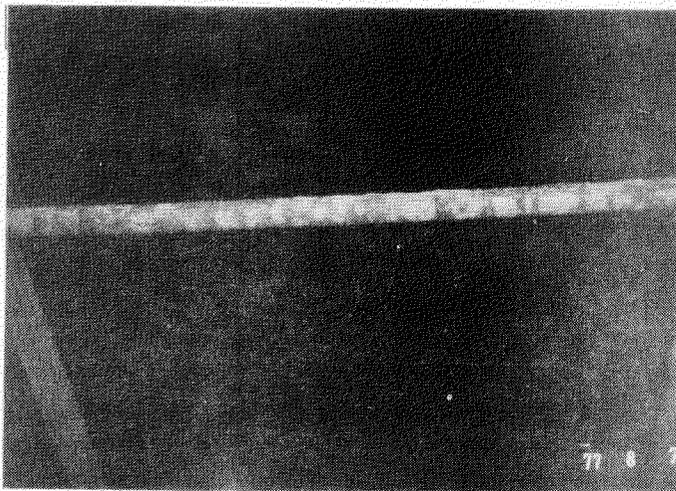
D<sub>1</sub> - 3  
ロンジバルクヘッド  
(中部)



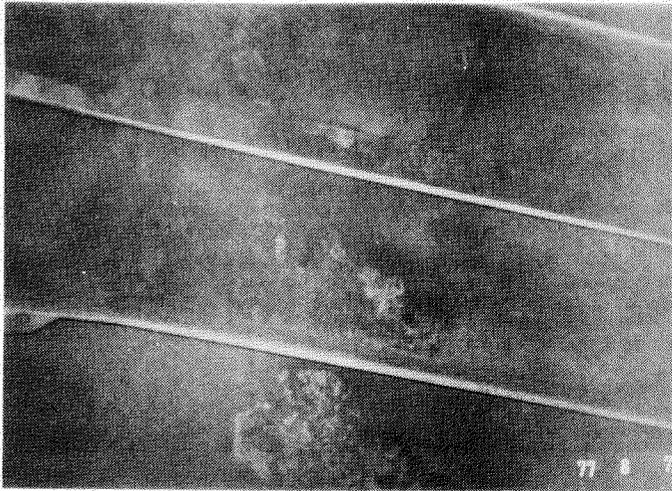
D<sub>1</sub> - 4  
水平ガーター  
(中部)



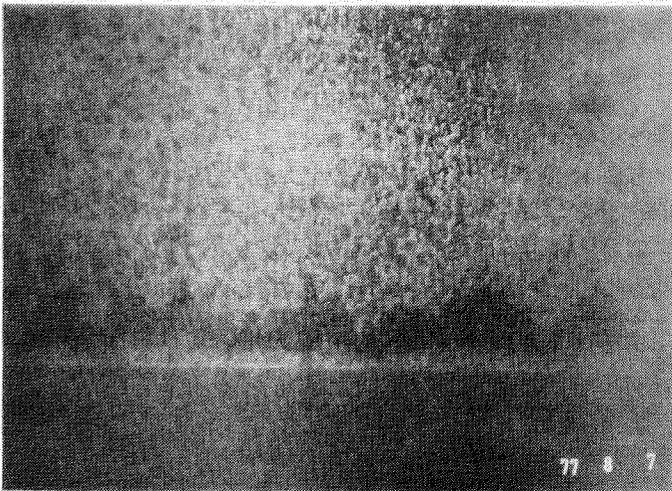
D<sub>1</sub> - 5  
中心ラインガーター  
フェイスプレート



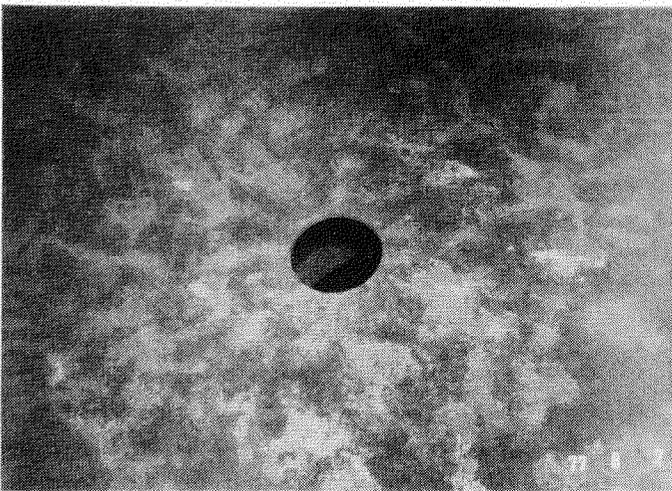
D<sub>1</sub> - 6  
梯子  
(ステップ部分)



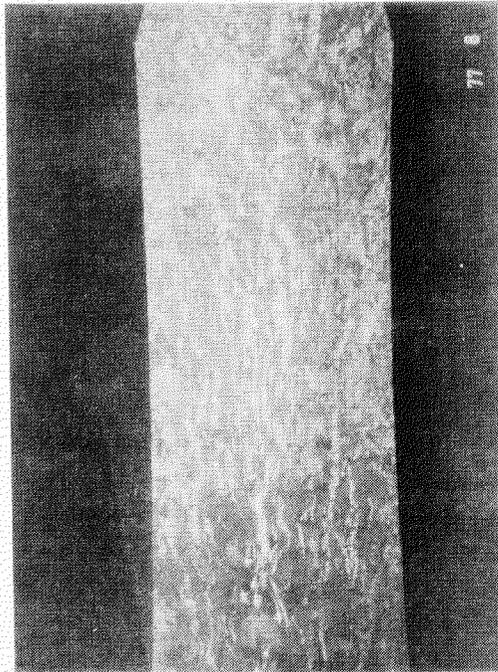
D<sub>2</sub> - 1  
デッキ裏



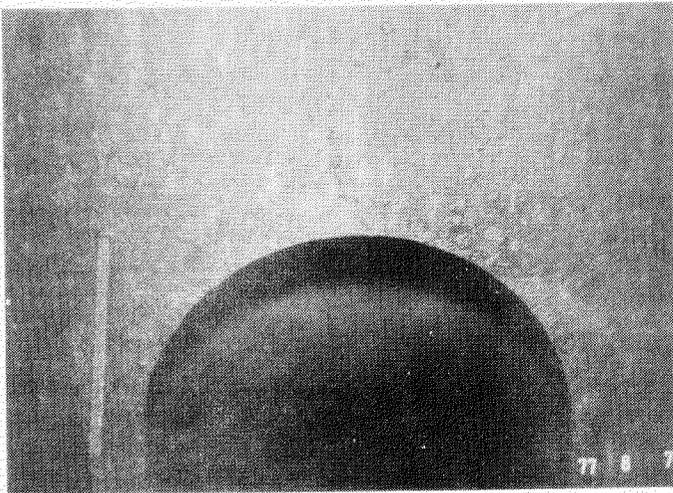
D<sub>2</sub> - 3  
ロンジバルクヘッド  
(下部)



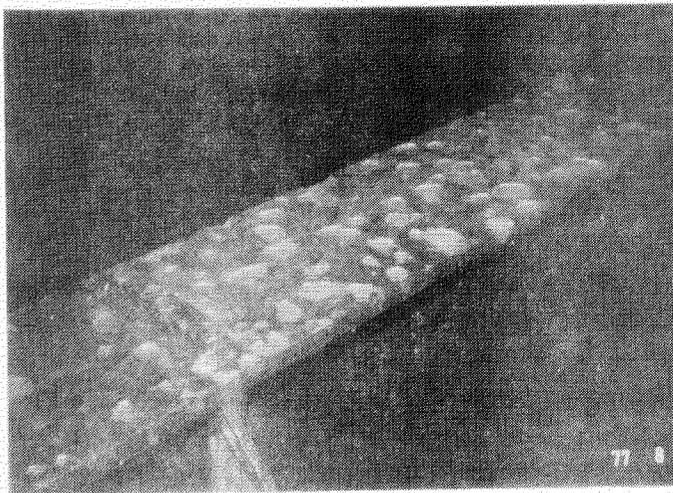
D<sub>2</sub> - 4  
ホリゾンタルガーター  
(中部)



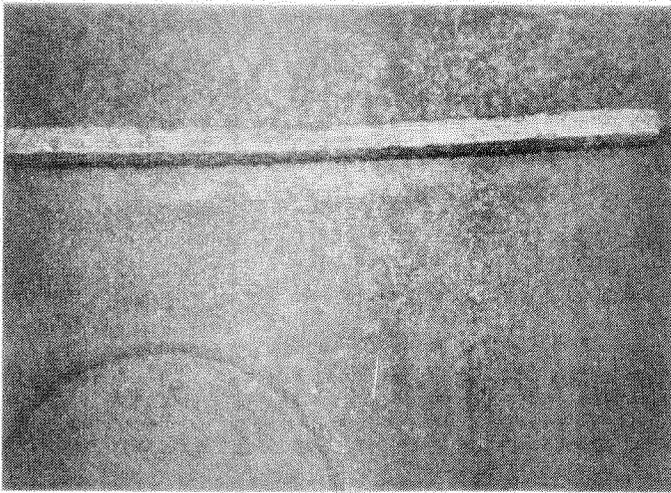
D<sub>2</sub> - 5  
ボットムトランス  
フェイスプレート



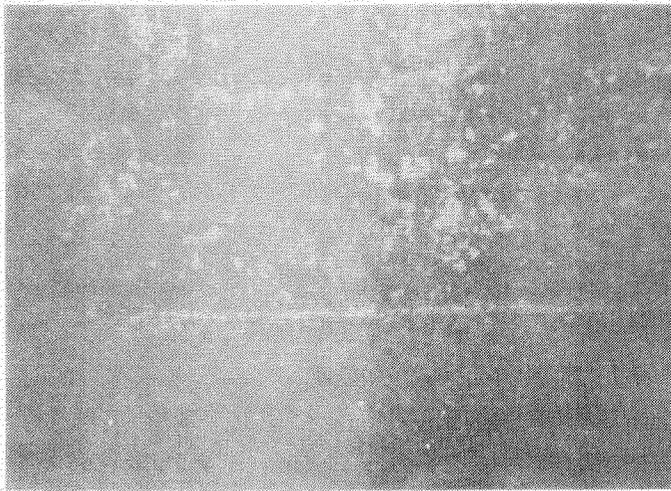
D<sub>2</sub> - 5  
ボットムトランス



D<sub>2</sub> - 5  
センターラインガーター  
フェイスプレート



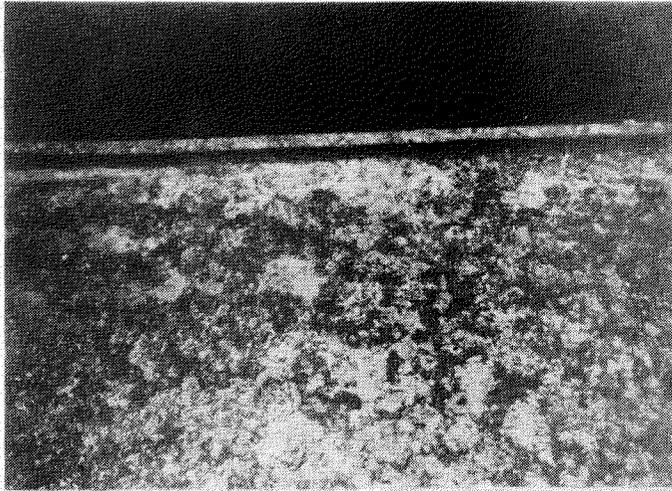
E-2  
トランスバルクヘッド  
(下部)



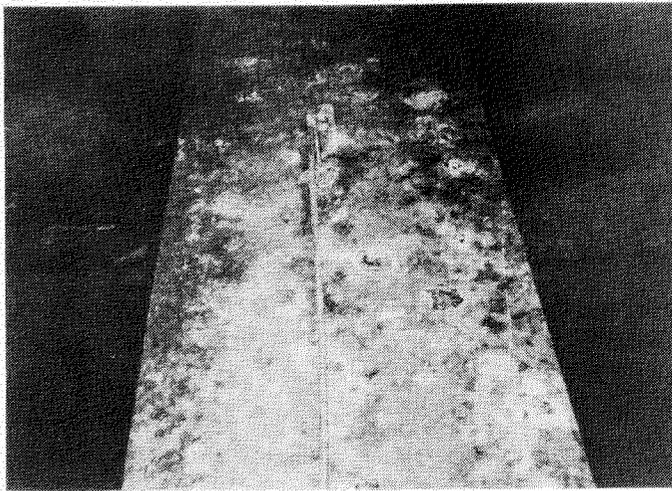
E-3  
ロンジバルクヘッド  
(下部)



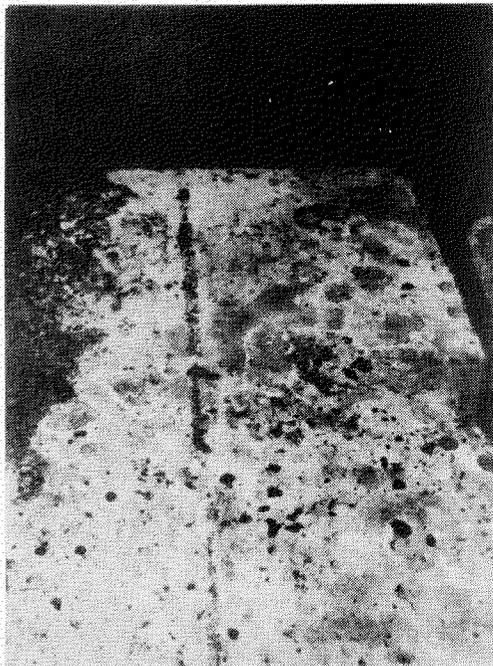
E-4  
ホリゾンタルガーター  
(下部)



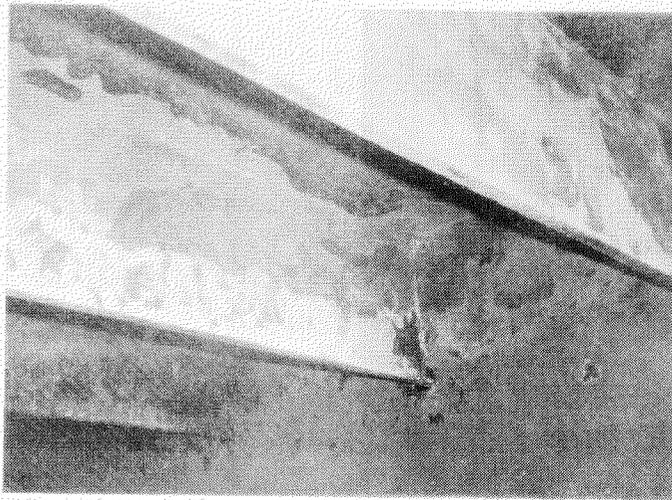
E-4  
水平ガルター  
(中部)



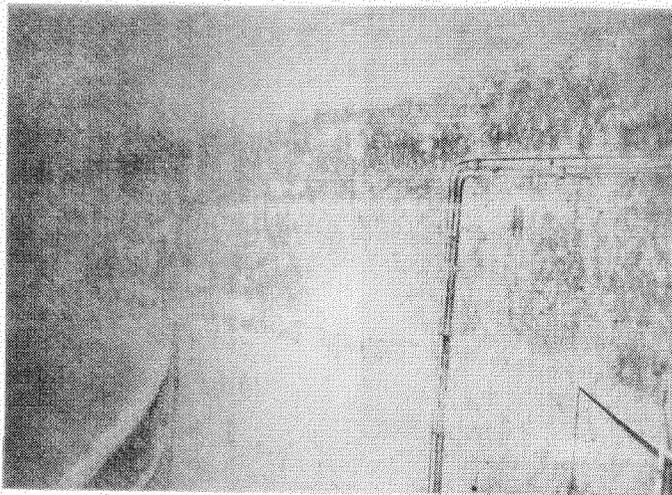
E-5  
ボトムトランス  
フェイスプレート



E-5  
ボトムプレート



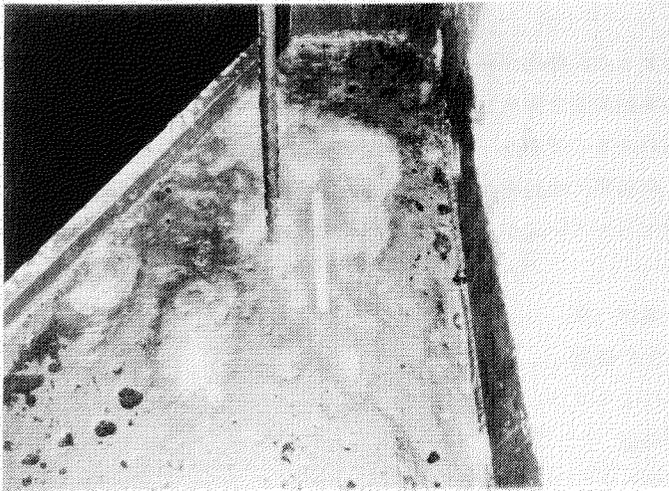
F-1  
デッキ裏付近



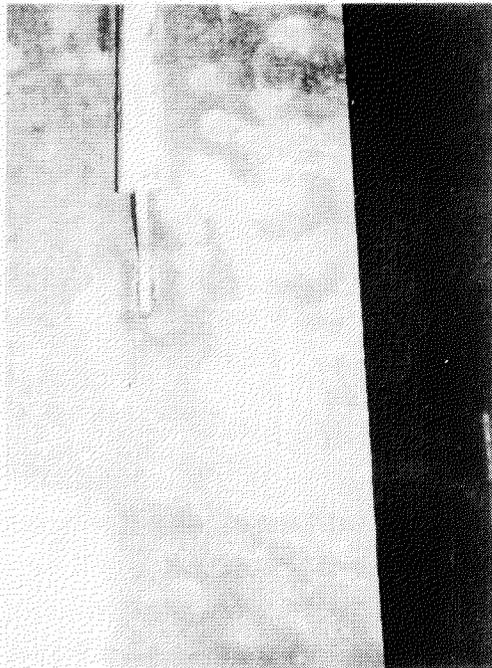
F-3  
ロンジバルクヘッド  
(中下部)



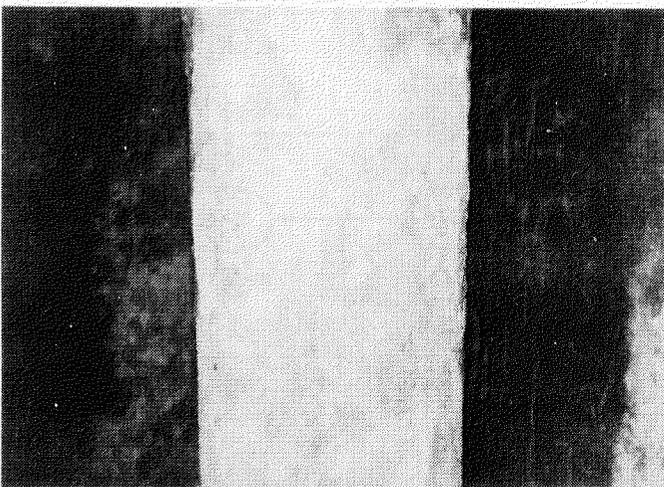
F-2 & F-4  
トランスバルクヘッド  
及び  
ホリゾンタルガーター  
(下部)



F-4  
水平ゲーター  
(上部)



F-5  
センターラインゲーター  
フェイスプレート



F-6  
パイプ表面  
(垂直配置)

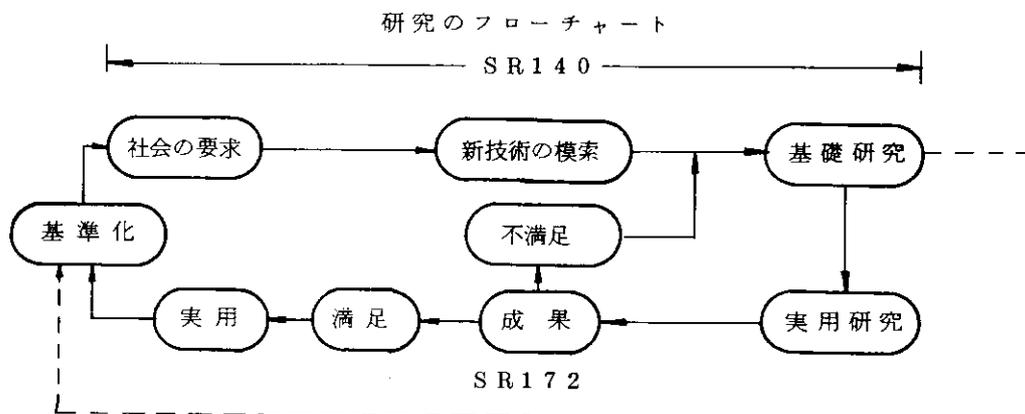
## 1.5 まとめと今後の課題

SR140部会で得られた成果をもとに専用バラストタンクの防食基準設定の作業と最近問題視されている兼用バラストタンクの腐食の実船調査を実施した。専用バラストタンクの防食基準設定の作業は、いずれも実験室結果をもとにまとめられたものであり、尚不確定因子を含むものもあるが、一応の体裁を整えるためにそれらは□で包み、今後更に検討を進めより正しいものに近づけたい意向を示した。

得られた結果の詳細は各章に述べられているが、基準案作製で問題になった点を列記すると次の通りである。

- (1) バラスト専用タンク電気防食基準 (案)
  - (a) 実船による所要防食電流密度の確認
  - (b) 塑性変形成の応力くり返しによるクラック発生について機械的な損傷が肉厚減にともなう強度低下が過防食による水素脆化かの確認
  - (c) 実船のくり返し応力集中箇所および歪の大きさ
  - (d) 塗装電防併用における所要防食電流密度の確認
- (2) I Z Pと電気防食の併用によるバラスト専用タンク防食基準 (案)
  - (a) I Z P塗膜の有効期間
  - (b) I Z P塗膜の損傷率の許容値
  - (c) 塗膜損傷部の電位分布
- (3) スクラバー海水利用によるバラスト専用タンク防食基準 (案)
  - (a) 本防食法は実績のないこと
    - (i) 積装中の錆の発生した鋼材に対して有効か
    - (ii) 実船の歪の存在下でも本当に有効であるか
  - (b) イナートカ中のSO<sub>2</sub>濃度規制に対する知見
  - (c) Zn陽極の取付に関する知見
  - (d) 過防食とクラックに対する知見

このように多数の問題点が提起されたが、これらは基礎研究(実験室試験)で解決できるものとそうでないものとに大別できる。既研究のSR140の研究の目標が専用バラストタンクの防食の不具合であった点を改善しようとしたことにあり、その成果をうけた本調査研究が以下に示した研究の流れ図の中で点線で示した流れに沿ってまとめ、問題点の発掘を試みたものであるから実用研究(実船試験)の必要性が基準案作製の未知因子として揚げられたのも当然なことであろう。



今後残された基礎研究の問題点を解決し、実験室試験結果をもとにした専用バラストタンクの防食に関するリコメンディーションの作製を推進することになっているが、早急な実験による実用化への裏付けが最も痛感される場所である。しかしながら、ここに一応まとめられた専用バラストタンク防食基準（案）は多数の問題点を抱えながらも、今後のタンク防食に対する考え方に参考になるものと感じる一方兼用バラストタンクの腐食の実船調査により次の結果を得た。

- (1) 水平材上面に孔食の発生が多く垂直材にはほとんどみられない。
- (2) IGS装備船とそうでない船では、IGSを装備しない船が孔食等の異常腐食が少ないようである。
- (3) IGS装備船でバタウォース洗浄水の直接当たるとされる部分の水平、垂直材ともに孔食が多発、塗装も剥離が目立ちその部分に孔食が発生していた。
- (4) 電気防食がない場合、全体的に腐食が多く、孔食深さが大であるが、電気防食を適用した場合孔食深さが1/3に低下しているのを認めた。
- (5) 専用バラストタンクでは、全面腐食が支配的であり、兼用バラストタンクでは孔食発生の傾向が認められた。

IGSを装備した船4隻（5タンク）、そうでない船1隻とIGSを装備しない船の調査が1隻であり、この結果からIGSガスの腐食の影響は判断できないが、IGS船のバタウォースの影響の大きいことを本調査結果は示唆した。

## 2. 防汚毒物選別基準に関する調査

### 2.1 生物検定法による防汚性の調査研究

－ 関連性の再検討 －

#### 2.1.1 経過の概要

清水実験場、浜過海水槽に51年6月4日に浸漬した試験板を1年間後の52年6月24日に引き揚げ、小試験板についてはその溶出液について生物検定法を実施し、大試験板については実験筏より水面下1mに吊り下げ浸漬試験を実施した。

#### 2.1.2 供試防汚塗料の種類

実験に用いた防汚塗料の種類を表2.1.1に示す。

表2.1.1

試験板	防汚剤	同含有量	塗料系	VYHH/ロシWW	備 考
A-1	PI-100	10%	ビニル	1/1	フタル酸誘導体 (日本農薬)
A-2	"	"	"	1/2	
A-3	"	20%	"	1/1	
A-4	"	"	"	1/2	
B-1	タウシルS-13	10%	ビニル	1/1	ピリジン誘導体 (ダウケミカル)
B-2	"	"	"	1/2	
B-3	"	20%	"	1/1	
B-4	"	"	"	1/2	
C-1	TPTOH	10%	ビニル	1/2	
C-2	"	20%	"	1/2	
D-1	亜酸化銅	50%	"	1/2	

## 供試防汚塗料の組成

実験に用いた塗料の組成を表 2.1.2 に示す。

表 2.1.2

試験板 原 料	A				B				C		D	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	1	
べんがら	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—
タルク	15	15	10	10	15	15	10	10	15	10	10	—
バライタ	15	15	10	10	15	15	10	10	15	10	10	—
P I - 1 0 0	10	10	20	20	—	—	—	—	—	—	—	—
S - 1 3	—	—	—	—	10	10	20	20	—	—	—	—
T P T O H	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20	—	—
亜酸化銅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
V Y H H	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5
ロジン W W	6	12	6	12	6	12	6	12	12	12	12	10
D O P	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
キシロール	18	15	15	15	18	15	18	15	15	15	15	13
メチル・イソブチル・ケトン	18	15	15	15	18	15	18	15	15	15	15	19
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

### 2.1.3 クロレラ・スケール検定結果

海水浴過水槽に浸漬後1ヶ月のクロレラ・スケール検定結果を図 2.1.1、図 2.1.2 に示す。溶出液は自浄海水 2000 ml 中に小試験板を入れ、実温（水温 27℃）にて、140 cc/mm の空気を送り、30 時間後に試験板を取り出し、検定原液とした。

クロレラ・スケールによる検定結果は B 系塗料の溶出液 1/2 濃度以上で著しい成長抑制を示した。A-4, D-1 の原液はクロレラ成長率を 50% に抑制した。その他は抑制効果は乏しい。

### 2.1.4 アルテミア・スケール検定結果

海水浴過水槽に浸漬後、1ヶ月及び3ヶ月のアルテミア・スケール検定結果を図 2.1.3, 図 2.1.4 に示す。なお、浸漬後12ヶ月の検定結果は、いずれの試験板についてもアルテミア致死率は 0 であった。検定に用いた溶出液は、クロレラ・スケールの場合と同様の方法で溶出させた。アルテミアは自浄海水中（20℃恒温）にてふ化したアルミを 48 時間後に分離し、更に 48 時間恒温槽内に保持した後、1 溶出液毎に約 50 個体を投入して検定に供した。

### 2.1.5 海水浸漬結果

浴過海水中に1年間、浸漬した後、海中水面下 1 m に浸漬した大試験板の生物付着観察結果を表 2.1.3 に示す。

### 2.1.6 ま と め

クロレラ・スケールによる検定では、試験板 B 系が効果的であり、アルテミア・スケールによる検定

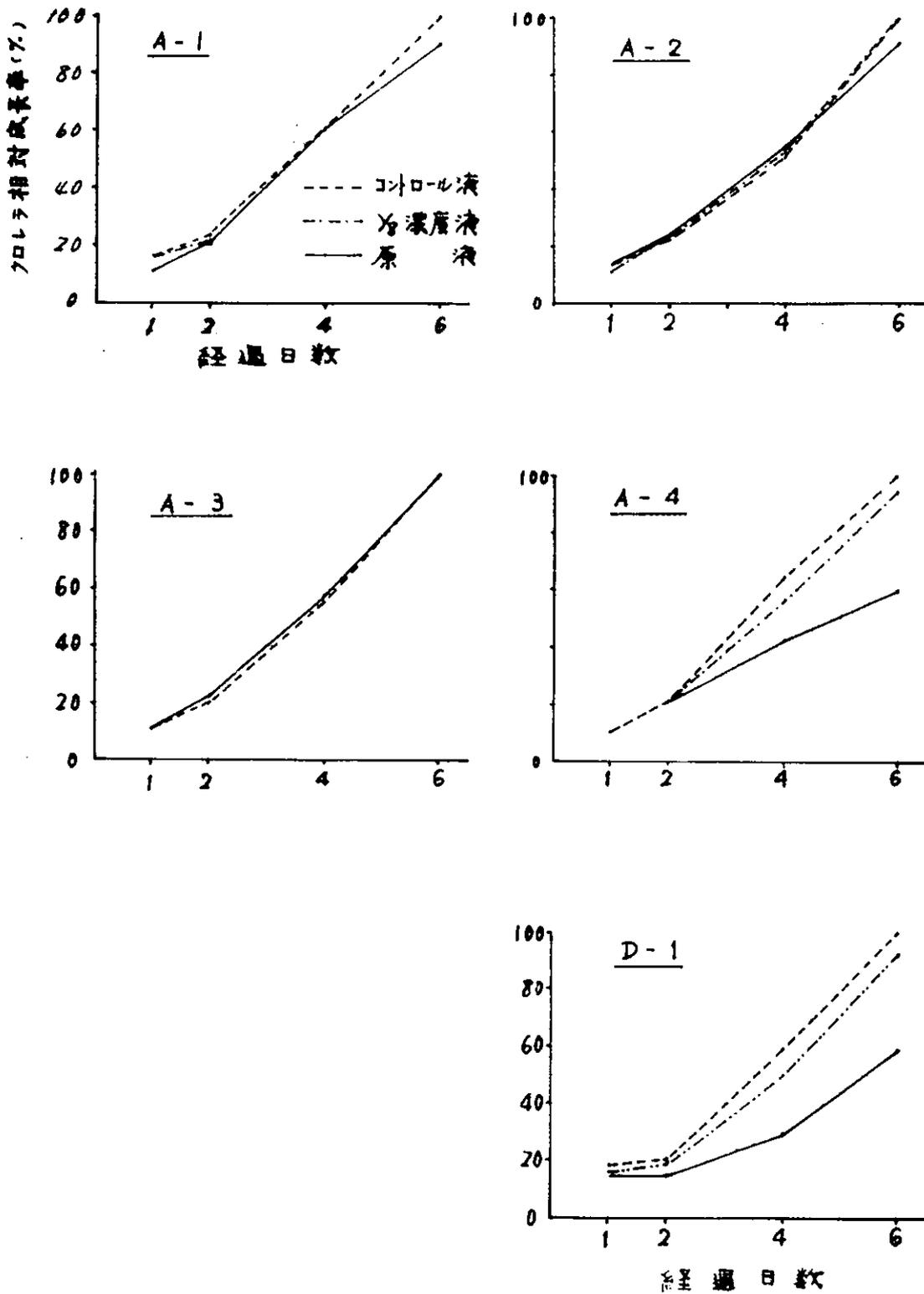


図 2.1.1 クロレラ・スケールによる相対成長率(%)

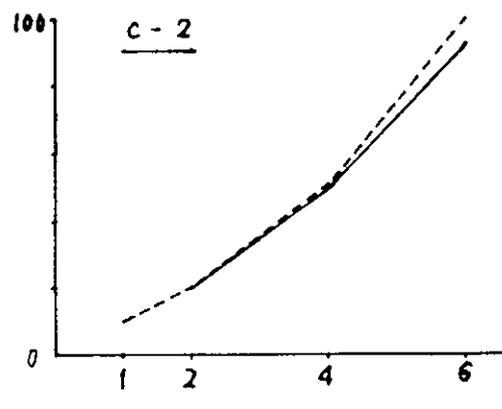
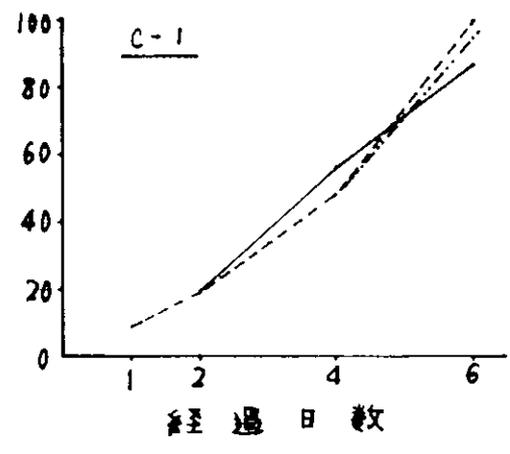
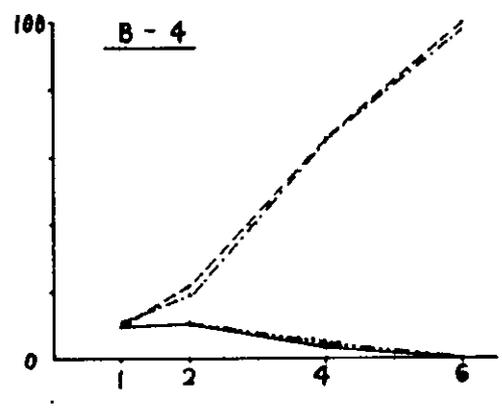
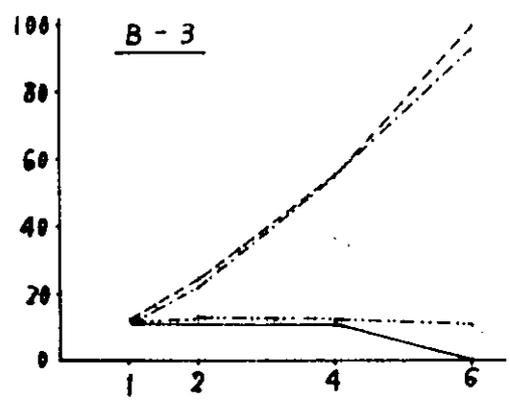
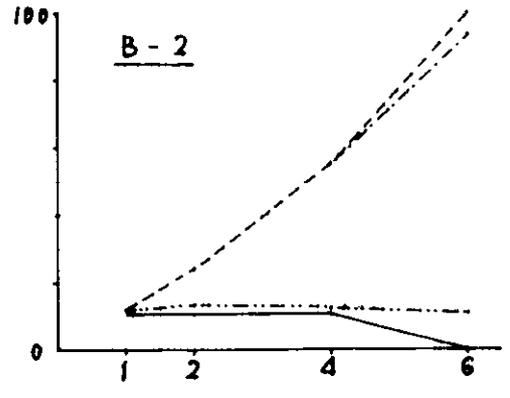
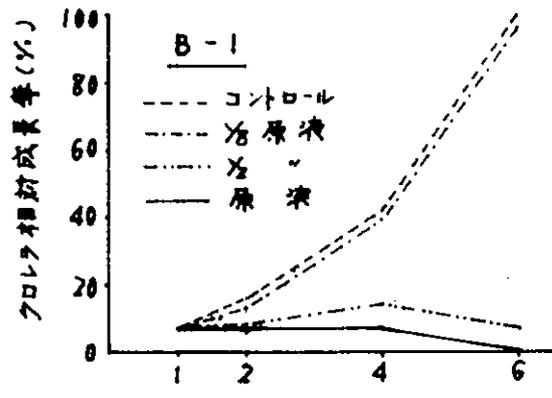


図 2.1.2

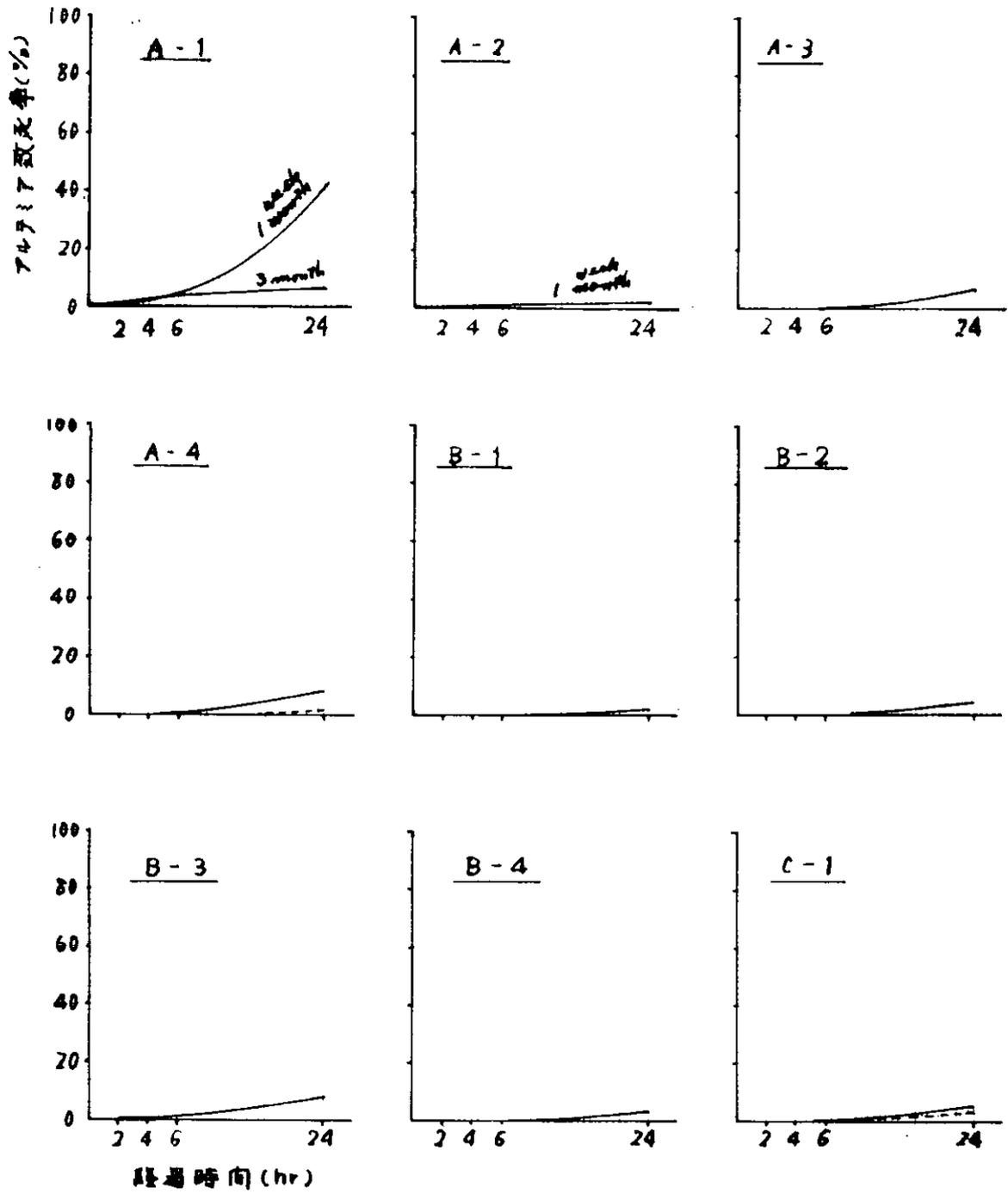
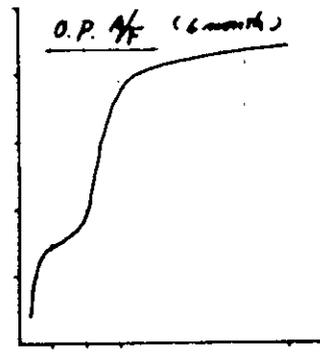
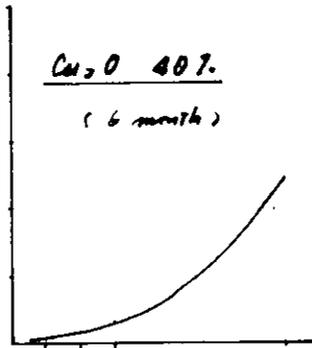
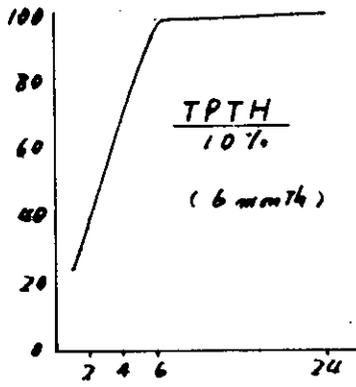
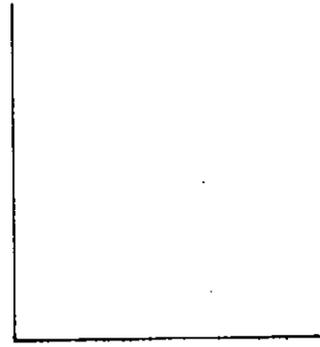
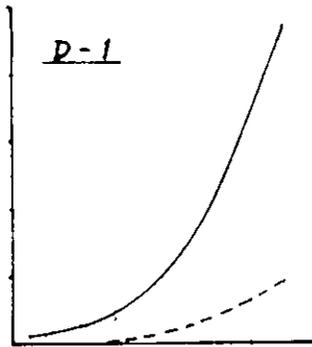
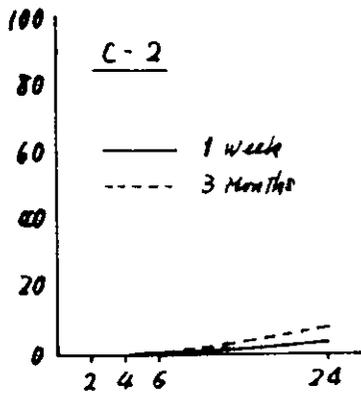


図 2.1.3 アルテミア・スケールによる致死率



☒ 2.1.4

ではD-1が、効果を示した。然し之等の結果と海中浸漬結果とは相関性を示さなかった。

試験板から防汚剤が溶出する機構、溶出速度、特に溶出方法について再検討する必要がある。今回の実験において溶出液中の防汚剤濃度を測定していないので、此の点も考えて、今後更に生物検定法の実用性について検討すべきである。

表 2.1.3 大試験板海中浸漬結果付着評点 (6段階表示)

浸漬 : 52.6.24 ~

試験板	1 ケ 月	3 ケ 月				4 ケ 月	5 ケ 月	6 ケ 月	7 ケ 月				備 考
		スライム	海藻	有機類	評				スライム	海藻	有機類	評	
A-1	3	2	1	5	4	4	4	4	2	2	4	4	比較的良好
A-2	3	2	1	3	3	3	3	3	2	1	3	3	
A-3	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	2	2	
A-4	1	1	2	1	1	2	2	2	2	1	3	4	
B-1	4	2	2	6	6	5	6	5	2	1	5	5	フシツボ・カサネカン ザシの付着が多い
B-2	5	2	2	6	6	5	6	5	2	1	5	5	
B-3	4	2	2	6	6	5	6	5	2	1	5	5	
B-4	4	2	2	6	6	5	6	5	2	1	5	5	
C-1	4	2	3	3	4	5	6	4	2	2	4	4	
C-2	4	2	2	6	6	5	6	5	2	1	5	5	
D-1	5	1	1	5	5	4	5	5	2	1	5	5	

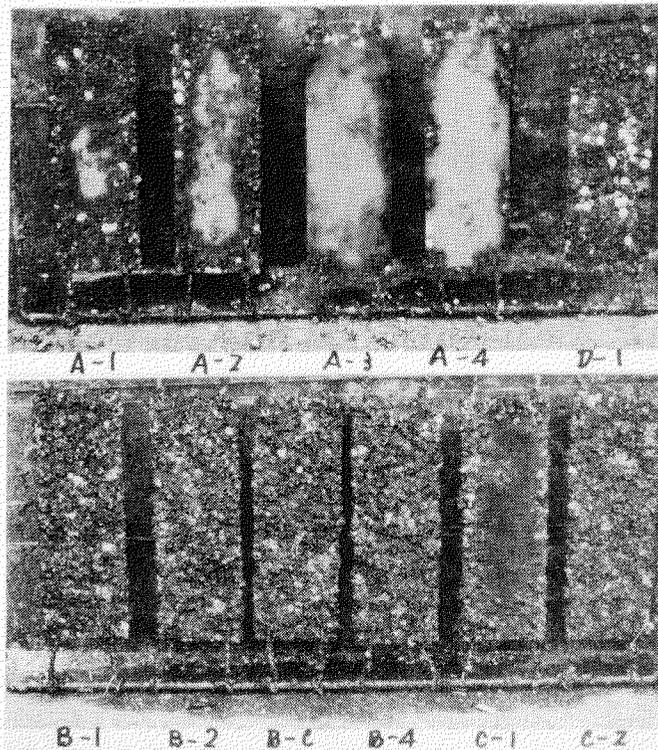


図 2.1.5

3ヶ月浸漬結果

自 51.6.4 } 汚過  
至 52.6.24 } 海水

自 52.6.24 } 海水  
至 52.9.22 } 浸漬

## 2.2 防汚剤の毒性に関する調査研究

SR-141（安全性の高い長期防汚塗料の開発研究）において防汚剤の安全性試験として、防汚剤の急性経口毒性試験（LD50）およびパッチテスト（アレルギー性試験）、防汚塗料については急性経皮毒性（体重、皮膚の肉眼的所見と病理組織所見）が行われた。

本調査研究では、さらに防汚剤の体内残留性検査（1回投与方法）を適用することとした。

目的 1回投与した防汚剤を経時的に追跡し、標的臓器および当臓器での生物学的半減期を測定し蓄積性を検査する。

方法 マウスを用い1回経口（ないし経腹膜内）投与（投与量はLD50の1/5～1/10）し、経時的に数回以上、約1ヶ月追跡（全身各臓器）し、この曲線から生物学的半減期、蓄積量その他を計算する。

場合により、予備検査として、1回投与後5日目での高濃度臓器を検索決定し、その後はこの臓器を目標として、長期間追跡分析を行う。

測定は液クロ（場合によりガスクロ）を用いその物質そのものを測定する。

## 2.3 防汚塗料の安全取扱い基準

### 2.3.1 国内塗料メーカー及び造船所の資料蒐集と解析

日本塗料工業会船舶塗料部会メンバー会社（14社）に防汚塗料の取扱い注意事項を記載した資料の提供を要請し、収集した。

又、本委員会のメンバー造船所からも同様の資料の提供を受けた。これらの資料の中では、日本造船工業会衛生シリーズNo.6「塗料」（昭和51年8月発行）が多角的に種々の注意事項、参考資料を掲載されていた。

塗料会社の資料の中にも安全取扱い指針の策定に参考とすべき提案が可成りあった。

### 2.3.2 外国造船所における防汚塗料塗装状況アンケート

外国に提携携先、出先機関をもつ国内塗料メーカー7社に末尾に添付したアンケートを送り、12月末現在の10,000D/W以上の新造・修繕能力をもつ造船所の回収分（14ヶ国、約75造船所）を質問事項別に集計した。

回答のあった外国造船所は表2.3.1集計結果は表2.3.2の通りである。

その概要は次の通り

#### (1) 常用している防汚塗料の防汚剤種

殆どの国では亜酸化銅型、亜酸化銅・有機防汚剤併用型、有機防汚剤型のいずれのタイプも塗装している。

有機防汚剤の種類としてはトリブチル錫系のみとの回答であった。亜酸化銅のみとの回答は台湾の2造船所（回答も2造船所）及びシンガポールの1造船所（2造船所のうち）であった。

#### (2) 常用の塗装法

殆どどの造船所がエアレススプレーを採用している。イタリア、インドでは一般的にエアスプレーとローラーが併用されており、英国及び西独の幾つかの造船所でもローラーが専用（修繕の場合）又は併用されている。

#### (3) 旧塗膜が有機防汚剤系の場合の下地処理作業の服装、保護具

表 2.3.1 A/F 塗装状況調査対象造船

Country	Shipyard	Max. capacity per building berth and dock	
		Newbuilding	Drydocking
NORWAY	FRAMNÆS MEK. VÆRKSTED	12.000 D/W	60.000 D/W
NORWAY	KRISTIANSAND MEK. VERK	D/W	50.000 D/W
NORWAY	HAUGESUND MEK. VERKSTED	30.000 D/W	20.000 D/W
NORWAY	AKER GROUP	D/W	D/W
	Nyland Vest	23.000	20.000
	Bergens Mek.Verksteder	30.000	20.000
NORWAY	DRAMMEN SLIP & MEK. verksted	10.000 D/W	10.000 D/W
SWEDEN	Uddevalla	700.000	—
SWEDEN	Götaverken	—	230.000
SWEDEN	Götaverken, Arendal	230.000	—
SWEDEN	Götaverken, Öresundsvarv et	110.000	25.000
SWEDEN	Götaverken, Finnboda	30.000	30.000
SWEDEN	Kockum	600.000	30.000
SWEDEN	Oskarshamn	35.000	30.000
SWEDEN	Lödöse	12.000	—
WEST-GERMANY	Howaldtswerke Deutsche Werft AG, Hamburg	2 x 30.000 tdw	see Loyds Register Appendix
GERMANY	AG "Weser", Bremen	1 x 390.000 tdw 2 x 30.000 tdw	see Lloyds Register-Appendix
WEST-GERMANY	Thyssen Nordseewerke GmbH, Emden	1 x 120.000 tdw	see Lloyds Register-Appendix
WEST-GERMANY	Blohm & Voss, Hamburg	3 x 150.000 tdw	see Lloyds Register-Appendix
GERMANY	Howaldtswerke Hamburg A.G.Weser, Bremen Bremer Vulkan, Bremen	D/W	D/W

Country	Shipyard	Max. capacity per building berth and dock	
		Newbuilding	Drydocking
WEST-GERMANY	Bremer Vulkan, Bremen	3 x 50 000 tdw	see Lloyds Register-Appendix
HOLLAND	"Verolme" Dok en Scheepsbluw Maatschappij Rozenburg-Rotterdam	Please refer to capacity plan	attached
HOLLAND	Amsterdamsche Droogdok-Maatschappij N.V., Amsterdam	Please refer to capacity plan	attached
HOLLAND	De Rotterdamsche Droogdok Maatschappij N.V. anex Scheepsbouw Maatschappij Nieuwe Waterweg N.V., Rotterdam	D/W Please refer to capacity plan	D/W attached
HOLLAND	Nederlandsche Dok- & Scheepsbouw Maatschappij BV	350.000 D/W	80.000 D/W
HOLLAND	Dok- en Werf-Maatschappij Wilton-Feyenoord B.V., Schiedam	D/W Please refer to capacity plan	D/W attached
HOLLAND	Niehuis & van den Berg Scheepsreparatiebedrijf NV	Please refer to capacity plan	attached
HOLLAND	Boele's Scheepswerven en Machinefabriek B.V. Bolnes, Rotterdam	Please refer to capacity plan	attached
HOLLAND	B.V. Kon. Kij "De Schelde"	Please refer to capacity plan	attached
POTRUGAL	LISNAVE - MARGUEIRA	D/W	D/W 1,000,000 Tons
	SETENAVE - SETUBAL		700,000 Tons
ITALY	CANTIERI NAVALI DEL MUGGIANO LA SPEZIA	D/W	264 m. 42 m.

Country	Shipyard	Max. capacity per building berth and dock	
		Newbuilding	Drydocking
ITALY	ENTE BACINI Genoa		185 m. 24.3 m. 207 m. 19.6 m. 281 m. 30 m. 306 m. 43.6 m. 272 m. 41.3 m. 154 m. 31.6 m.
ITALY	ARSENALE TRIESTINO SAN MARCO TRIESTE		155 m. 24 m. 124 m. 21 m. 226 m. 31 m.
ITALY	CANTLERI NAVALI E OFFICINE MECCANICHE DI <u>VENEZIA</u>		174 m. 24 m. 273 m. 38 m.
ITALY	CANTIERI NAVALI RIUNITI PALERMO	D/W	188 m. 27 m. 211 m. 33 m. 311 m. 50 m.
ITALY	STABILIMENTI NAVALI DI <u>TARANTO</u>		290 m. 46 m. 255 m. 49 m.
ITALY	S.A.ESERCIZIO BACINI LEGHORN		124 m. 24 m. 350 m. 85 m.
ITALY	SOCIETA' ESERCIZIO BACINI NAPOLETANI NAPLES		381 m. 43 m. 130 m. 20 m. 229 m. 31 m. 255 m. 40 m.
GREECE	SKARAMANGA HELLENIC SHIPYARDS	Approx.50.000 D/W Can Use 500.000 T.D.W. Dock for N.R. No. Yet	500.000 D/D D/W 250.000 D/D 85.000 F/D 60.000 F/D 60.000 F/D Approx. Depends on type of vessel.
GREECE	ELEFSIS SHIPYARDS	40.000 D/W	90.000 D/W
U.S.A.	Jocksonville Shipyard	<u>NO</u>	200.000 (Repair Only)
TAIWAN	Taiwan Shipbuilding Corp.	130.000 D/W	130.000 D/W
TAIWAN	China Shipbuilding Corp.	1,000.000 D/W	300.000 D/W

Country	Shipyard	Max. capacity per building berth and dock	
		Newbuilding	Drydocking
INDIA	i) Hindusthan Ship Yard ii) Cochin Ship Yard iii) Mazagacn Docks iv) Garden Reach Work Shop	- Visakhapatnam - Cochin - Bombay - Calcutta	
SINGAPORE	Jurong Shipyard Limited		300.000 D/W
SINGAPORE	HITACH ZOSEN ROBIN SHIPYARD PTE LTD	500 D/W	300.000 D/W 160.000 D/W
DENMARK	ODENSE YARD LINDOE	650.000 D/W	0 D/W
DENMARK	B & W	60.000	0
DENMARK	AALBORG	15.000	70.000
DENMARK	HELINGØR YARD	15.000	10.000
DENMARK	NAKKSOV	35.000	35.000
DENMARK	FREDERIKSHAVN	85.000	70.000
U.K.	N.E. COAST SHIP PEPAIRERS		40.000
U.K.	HUMBER GRAVING DOCK IMMINGHAM		25.000
U.K.	VOSPER THORNEYCROFT SOUTHAMPTON	12.000	80.000
U.K.	BRIGHAM & COWANS HULL		15.000
U.K.	HARLAND & WOLFF BELFAST	350.000	110.000
U.K.	ROBB CALEDON	20.000	
U.K.	GOVAN SHIPBUILDERS	26.000	
U.K.	FALMOUTH DRYDOCK CO.		100.000
U.K.	JEFFRIES DRYDOCK AVONMOUTH		20.000
U.K.	CLYDE DOCK ENGINEERING		20.000
U.K.	SWAN HUNTER	250.000	25.000

Country	Shipyard	Max. capacity per building berth and dock	
		Newbuilding	Drydocking
U.K.	Cammell Lairds Shipbuilders & Western Shiprepairers	65.000 D/W	D/W Vessels up to 1000 feet in length
U.K.	AUSTIN & PICKERSGILL SUNDERLAND	60.000	
U.K.	BRITISH CHANNEL SHIP REPAIRERS		24.000
U.K.	WESTERN SHIP REPAIRERS BIRKENHEAD		80.000
U.K.	BRITISH SHIP REPAIRERS NORTH SHIELDS		40.000
U.K.	MANCHESTER DRYDOCK LTD.		10.000
U.K.	SMITHS DOCK - TEESSIDE	250.000	25.000
U.K.	BRITISH RALL - HOLYHEAD		10.000
U.K.	SUNDERLAND SHIPBUILDERS	160.000	
U.K.	SCOTT LITHGOWS GREENOCK	250.000	1,000 x 145 feet
FRANCE	ST NAZAIRE	500.000 D/W	100.000 D/W



ヨーロッパの殆どの国ではエアラインマスクと手袋の着用か又は保護メガネと防塵マスク・ガーゼマスクのいずれかと手袋を着用している。後者は西独、イタリアであった。米国の特殊服とはエアラインマスク同等のものであった。

(4) 防汚塗料塗装中の間接作業者の立入禁止

立入禁止しているのはノルウェー、スウェーデン、西独、デンマーク、イタリア、ポルトガルで禁止していないと回答があったのはオランダ、英国であった。他の国では個々の造船所が独自の基準をもって対処している。

(5) スプレーマンの服装・保護具

エアラインマスク着用はスウェーデン、ポルトガルで、デンマークは特殊作業服着用とあったが詳細不明。米国の1造船所もエアラインマスク着用。ヨーロッパの他の国やアジアでは保護メガネと防塵マスク・ガーゼマスクのいずれかと手袋の着用の場合が多く、溶剤マスクも着用しているのはノルウェー、西独、デンマークであった。

(6) ネタ番・間接作業者の保護具

殆どの国では手袋のみの着用であった。スウェーデンでは保護メガネと溶剤マスク、デンマークでは溶剤マスクも着用しているのが特長である。

(7) 作業後の遵守事項

下地処理作業者とスプレーマンには同一の注意事項を遵守させている。ヨーロッパでは洗顔、洗手のみの場合が多いが、ポルトガル、イタリア、西独では入浴をしている。西独では洗眼もやらせている。台湾、シンガポールでも洗眼、洗手、うがい、入浴をやらせている。その他の作業者についてはオランダ、デンマーク、台湾、シンガポールから洗顔、洗手させていると回答があった。

### 2.3.3 防汚塗料塗装作業の安全指針

2.3.1 及び 2.3.2 の資料類を勘案し表 2.3.3 の如く安全指針を作成した。

表 2.3.3 防汚塗料塗装作業の安全指針

(1) 作業前の諸計画・点検

① 作業に係る防汚塗料について予備知識をもっておくこと。

使用塗料の銘柄について製造メーカーの説明書や注意事項を承知しておくこと。又渠船の場合は前回塗料の防汚剤の種類を調べておくこと。

② 下地処理作業や塗装作業中の直接作業者以外の作業者の立入を原則として禁止するよう工程計画をたてること。

③ 直接作業者や間接作業者が着用する保護具の員数を確認し、整備・補充しておくこと。

④ 下地処理作業や塗装作業の時間帯に保護具を着用せぬ他の作業者が立入らぬよう掲示を行うこと。

⑤ スプレー中の風向、風速の急変によってスプレーミストが予定外の方向に飛散するとか、他の異常事態の発生に備えるための適当な見張員を配備すること。

⑥ 塗料やシンナーにアレルギー症状を示す作業者は直接的に塗料を扱う作業につけぬこと。

(2) 下地処理作業

① 作業は風上から開始すること。又風下側で他の作業が行われているときは適当な距離をとるよう注意すること。

② サンドブラスト作業者はエアラインマスクか又はそれに準ずる保護具を着用すること。  
デスクサンダー掛け等の作業者は少くとも頭巾、保護メガネか防塵マスクのいずれか及び手袋を着用すること。

③ 長袖作業服、安全帽、タオルえり巻き、安全靴等の造船所で定められた服装も着用すること。

(3) 塗装作業

① 作業は風上から開始すること。又風下側でスプレーミストを受ける作業者の有無を点検し、且つ適当な距離をとること。

② 艀、艀などのスプレー時にはガンと被塗面との距離が離れやすく（ミストも多く飛びやすい）なるので、ガンと被塗面との距離に注意すること。

③ スプレーマン、ホースマン、ネタ番は下記の保護具を着用すること。

	スプレーマン	ホースマン	ネタ番
頭巾	○		
保護メガネ	○	○	○
防毒マスク (活性炭)	○		
防塵マスク		○	
手袋	○	○	○
保護クリーム	○	○	

尚 イ) スプレーマンがエアラインマスクを着用するのは良いことである。

ロ) スプレーマンの保護メガネはガラス面にセロファン等を貼りつけ交換するようにすること。

ハ) 通風の悪るいときは溶剤マスクを着用すること。

ニ) 長袖作業服、安全帽、タオルえり巻き、安全靴など造船所で定められた服装も着用のこと。

(4) 足場解体作業

① 足場上の塗料ダストを手ぼうき等で掃除、回収してから作業にかかる。

② 作業者は防塵マスク、保護メガネ、保護フィルム、手袋着用のこと。

その他造船所で定められた服装を着用のこと。

(5) 作業終了後

① 下地処理業者、スプレーマン、足場解体業者は洗眼すること。

② 汚れた皮膚面はシャワーや水道で洗い流し、落ちにくいときは石けん水（温）、クレンジングクリームで洗い落とすこと。

③ 退社前には入浴すること。

(6) 応急処理

① 塗料が眼に入ったときは速かに水道水又は洗眼用シャワーで反復洗い流し、造船所内の医師に診断してもらうこと。

② 塗料ミスト、ダストを吸入したとか、他の理由で作業中に気分が悪くなったり、頭痛、吐気の症状のあるときは作業を止め造船所内の医師の診断を受けること。

(7) 残塗料に廃缶の処理

① 残塗料は密栓できる容器に収容、保管のこと。

② 廃缶は造船所で指定された場所に運ぶこと。

(8) 健康診断

有機溶剤中毒予防規則、特定化学物質障害 予防規則及び一般健康診断など造船所で定められた定期診断を受けること。

(9) その他

日本造船工業会 衛生シリーズNo.6「塗料」(5.1.8)を参考とする。

添 付 外国造船所におけるA/F塗装状況アンケート

各 位 殿

日本造船研究協会

拝啓 時下御清祥の事と拝察申し上げます。

現在当研究協会SR-172部会第2ワーキンググループにて「船底防汚塗料の安全取扱い基準の作成」の調査研究を実施しておりますが、首記アンケートによる外国での状況を調査・集約致したく存じております。御協力の程お願い申し上げます。

10000D/Wトン以上の新造船や入渠船の塗装工事をしている個々の外国造船所でのA/F塗装について下記のアンケートに11月末までに回答下さい。

(I) 調査造船所(枠内に回答下さい)

国 名	造 船 所 名	船台・ドック1基当り最大能力	
		新 造 船	入 渠 船
		D/W	D/W

(II) 一般的質問事項

(1) この造船所で使用しているA/Fのタイプで該当するものに✓を記入下さい。

亜鉛化銅 only型  亜酸化銅・OP併用型  OP only

(2) この造船所で使用しているOP型A/Fの防汚剤のタイプで該当するものに✓を記入して下さい。その他の場合はタイプを記入して下さい。

トリフェニル錫系

トリプル錫系

その他( )

(3) この造船所でのA/Fゾーンの広面積の塗装方法で該当するものに✓を記入下さい。

	新 造 船		入 渠 船	
	側 底 部	平 底 部	側 底 部	平 底 部
エアレス塗装				
ローラー塗装				

尚 特殊な塗装方法を用いていれば下の空白部に記入下さい。

(4) この造船所では入渠船の旧塗膜がOP only型、亜鉛化銅 OP 併用型であったり、この種のA/F塗料を新しく塗装する場合と、亜酸化銅 only型の場合とで塗装作業や間接作業の衛生対策を区別していますか？ 該当するものに✓を記入下さい。

- 区別している。
- 区別していない。

(注) 塗装作業とは塗装者、ホースマン、ネタ番であり、間接作業とは足場や構築工事のために船体の近くで作業する人。

Ⅳ 下地処理・塗装作業の状況

(1) 塗装中に間接作業が立入ることを衛生面から禁止していますか？ 該当するものに✓を記入下さい。

- 禁止している
- 特に禁止はしていない

(2) 入渠船の旧塗膜の種類によって、ブラストや他の下地処理等をする作業にはどのような保護具を常用させていますか？ 該当するものに✓を記入下さい。尚Ⅲ-(4)で「区別していない」と回答された」場合の造船所については、亜酸化銅 only型欄の該当分に✓を記入下さい。

	OP only OP-亜酸化銅併用型		亜酸化銅 only型	
	ブラストマン	他の下地処理作業	ブラストマン	他の下地処理作業
エアラインマスク				
特殊作業服				
保護メガネ				
防毒マスク				
防じんマスク				
ガーゼマスク				
綿以外の手袋				

(注) 特殊作業服とは他の塗装作業の場合と異ったものでA/F塗装専用のものの意味

(3) A/Fの塗装作業において下記の保護具のうちどのようなものを常用していますか？ 該当欄に✓を記入下さい。尚Ⅲ-(4)で「区別していない」と回答された」場合の造船所については亜酸化銅 only型欄の該当分に✓を記入して下さい。

	OP only, OP -亜酸化銅併用型				亜酸化銅 only型			
	塗装者	ホースマン	ネタ番	間接作業	塗装者	ホースマン	ネタ番	間接作業
エアラインマスク								
特殊作業服								
保護メガネ								
防毒マスク								
防塵マスク								
ガーゼマスク								
綿以外の手袋								

- (4) 作業後の健康保全のために、作業者には下記の項目のどのようなことを実行させていますか？ 該当するものに✓を記入して下さい。

	下地処理事業者	塗 装 作 業 者	間 接 作 業 者
洗 眼			
洗 手			
う が い			
入 浴			

- (5) OP only, OP-亜酸化銅併用型A/Fの塗装に関係あるという理由で特殊な健康診断をしていますか？ 該当するものに✓を記入下さい。

特殊健診している。

していない。

(Ⅳ) そ の 他

- (1) 使用済のOP only, OP-亜酸化銅併用型A/F用の容器は他の塗料と区別して処分していますか？ 該当するものに✓を記入下さい。

している。

していない。

- (2) (Ⅲ)(1)~(5)の基準はおよそ何年前から実施していますか？ 数字を記入して下さい。

約  年前位

### 3. 防汚塗料評価促進試験法の調査研究

#### まえがき

船舶の運航経済性向上に対応できる安全性の高い長期防汚塗料の実用化は、海運・造船・塗料各業界の大きな課題であるが、開発上の問題として従来の性能評価法では防汚剤選定から塗料実用化までに長期間を要し市場の要求に対して時宜適切に則応できない憾みがあった。

本研究は、その障害を排除し短期間に防汚性を判定できる促進試験法確立のための予備研究として、おもに防汚剤溶出試験法、防汚剤塗料化適性試験法、動的試験法などについて資料調査を実施し、さらに、水中回転式促進試験装置の試設計を行ったものである。

#### 3.1 促出防汚試験法

##### 3.1.1 促進溶出試験法

つぎのような各種の促進試験法および迅速試験法がある。

###### (1) 銅系防汚剤

###### (a) グリシン法<sup>1)</sup>, 2), 3), 4)

塗装試験板をグリシン促進液に浸漬して塗膜中の銅イオンを抽出し、カーバメート比色法、直接比色法、原子吸光法等で分析する方法や、残存塗膜中の防汚剤の挙動をX線マイクロアナライザーで解析する方法などがある。

促進率は、グリシン液のPHで異なり、PH 10.5 ~ 11 のとき約100倍、PH 9のとき約20 ~ 35倍といわれている。

###### (b) 酸 - アルカリ法<sup>1), 4)</sup>

PH 3の酸性海水とPH 11.5の清水に塗膜を浸漬した後、PH 8.1の海水中に銅イオンを溶出させてカーバメート比色法により定量する。

###### (2) 有機錫系防汚剤

###### (a) ジチゾン吸光度法<sup>5)</sup>

$\mu\text{g}$ 量の有機錫化合物水溶液相から、錫化合物をジチゾン錯化合物として四塩化炭素で抽出し吸光度法によって定量する。

###### (b) 分光写真法<sup>6)</sup>

$\mu\text{g}$ 量の有機錫化合物水溶液相から、錫化合物を四塩化炭素で抽出し、分光写真法で定量する。吸光度法よりも迅速かつ精度が高い。銅の共存下で定量可能である。

###### (c) 蛍光X線分光測定法<sup>7)</sup>

静止および流動状態の海水浸漬試験板について、浸漬前後の塗膜を定量的に分析し短期間で防汚性を予測できる。錫・銅・水銀・ひ素・鉛系の防汚剤は0.02%程度まで測定できる。

##### 3.1.2 水中回転促進試験法（流水試験法を含む）

海外で実用されている水中回転法、流水法などの促進試験法と、それらによって得られた結果と、実船における防汚性の関連について調査した。

###### (1) U.S. MARITIME ADMINISTRATION'S ROTATING DRUM TEST MACHINE<sup>11)</sup>

ドラム 27cm $\phi$  × 16.5cm高6個、円周表面に塗装。

モーター 5PS, 各DRUMを650rpm (18.05ノット) で回転さす。

タンク 1mφ×50cm深さの木製タンク、海水を12ℓ/minの割合で循環させる。  
船底塗装系の選定試験法としてすぐれていると報告されている。

(2) TORPEDO MARINE PAINTS ROTOR APPARATUS<sup>12)</sup>

ドラム型 周囲に36枚の試験板を取付ける。タンク内で回転させる。5～25ノットの速度で試験可能

(3) PAINT RESEARCH INSTITUTE TNO ROTOR APPARATUS<sup>13)</sup>

回転シリンダーの円周に試験板を取付け海中で回転させる。本法による方法は船体における防汚塗料の劣化と密接な関連があると報告されている。

(4) ANNULAR TEST SECTION<sup>14)</sup>

ガラス管製サーキット中で1～20ノットの流速の海水を循環させて、塗膜中の銅の溶出速度を測定した結果、20ノットの場合1ノットのとき約3倍の溶出があったと報告されている。

(5) BATTELLE'S ROTARY WHEEL<sup>15)</sup>

回転ホイール 約90cmφ  
モーター 10PS,  
ホイールの速度 周速18, 22ノット  
試験片 15cm×15cm

ホイールの円周に18枚取付け

本装置による30日間ずつの回転と停止を組合せた試験は、実船で13000～15000海里の航海と30日間の停泊に相当するといわれている。

### 3.2 塗料化適性試験法

生物検定法によって選定された新防汚剤は、樹脂・顔料・可ぞ剤・溶剤等と混合し、十分に分散処理を行って塗料化する。

塗料タイプは、塩化ビニル樹脂系、塩化ゴム樹脂系とする。これらのタイプの塗料の配合はつぎのような組成を参考にすることができる。

(1) 塩化ビニル樹脂系<sup>8)</sup>

MIL-P-15931A PAINT, ANTI-FOULING, VINYL TYPE (Formula 121)

成 分	配合割合 (重量%)
亜酸化銅	5.5
ロジン	5.5
ビニル樹脂 (VYHH)	5.5
トクレジルフォスフェイト	2.0
M I B K	19.0
キシレン	13.0
計	100.0

(2) 塩化ゴム樹脂系<sup>9), 10)</sup>

HERCULES, ICI社の基本仕様

成 分	配 合 割 合 (重量%)	
	HERCULES	I C I
亜酸化銅	42.2	27.0
ロジン	31.7	8.4
塩化ゴム樹脂	1.4	8.4
シリカ	7.1	—
酸化マグネシウム	—	2.2
チャイナクレイ	—	8.4
弁柄	—	4.2
ナフサ	17.6	29.1
ホワイトスピリット	—	9.7
可ぞ剤	—	2.0
たれ止め剤	—	0.6
	計 100	計 100

新防汚剤は上記配合表の亜酸化銅の項に置き換え、配合割合の差は他の増量顔料によって調整する。

(3) 塗料のチェック

上記の方法で配合して得た塗料サンプルについて、つぎのような性状をチェックして塗料化適性の有無を判定する。

- (a) 臭気・刺激性 (不快臭・刺激性の強くないこと)
- (b) 流動性 (ゲル化・シーディング・増粘がないこと)
- (c) 乾燥性 (乾燥性を阻害しないこと)
- (d) 塗膜状態 (乾燥塗膜にクラックを生じないこと)

### 3.3 水中回転式促進試験装置の試設計

以上の調査資料を参考にして、つぎのようなロータリー式試験装置の試設計を行った。

(1) 装置の要目

- (a) ローターの寸法 1 m φ
- (b) 試験片寸法・取付枚数 150 mm × 150 mm, 18枚
- (c) ローターの周速 5 m/s (10ノット)  
8 m/s (16ノット)  
11 m/s (22ノット)
- (d) モーター 10 PS

装置は5 m × 5 mの鋼製筏上に搭載する。詳細は添付図参照。

(2) 装置製作費(見積)

- |             |    |            |
|-------------|----|------------|
| (a) ロータリー装置 | 1基 | 2,090 (千円) |
| (b) 筏       | 1基 | 3,570      |
| (c) 運搬・据付   | 1式 | 300        |
| (d) 送電設備    | 1式 | 1,800      |
|             | 計  | 7,760      |

(3) 設置設置場所(確定)

広島県安芸郡江田島町海面

#### (4) 装置製作図作成

試設計図を基本にして詳細製作図の作成を既に終了している。

### む す び

防汚塗料の促進溶出試験、塗料化適性試験、動的促進試験法等に関する資料調査、水中回転式促進試験装置の試設計を行った。また、水中回転促進試験装置の設置場所探索を行い場所を確定することができた。

以上の調査研究結果に基づいて、53年度の研究計画を立案する。水中回転式促進試験装置の製作も造研の認可あり次第着手できる状態にある。

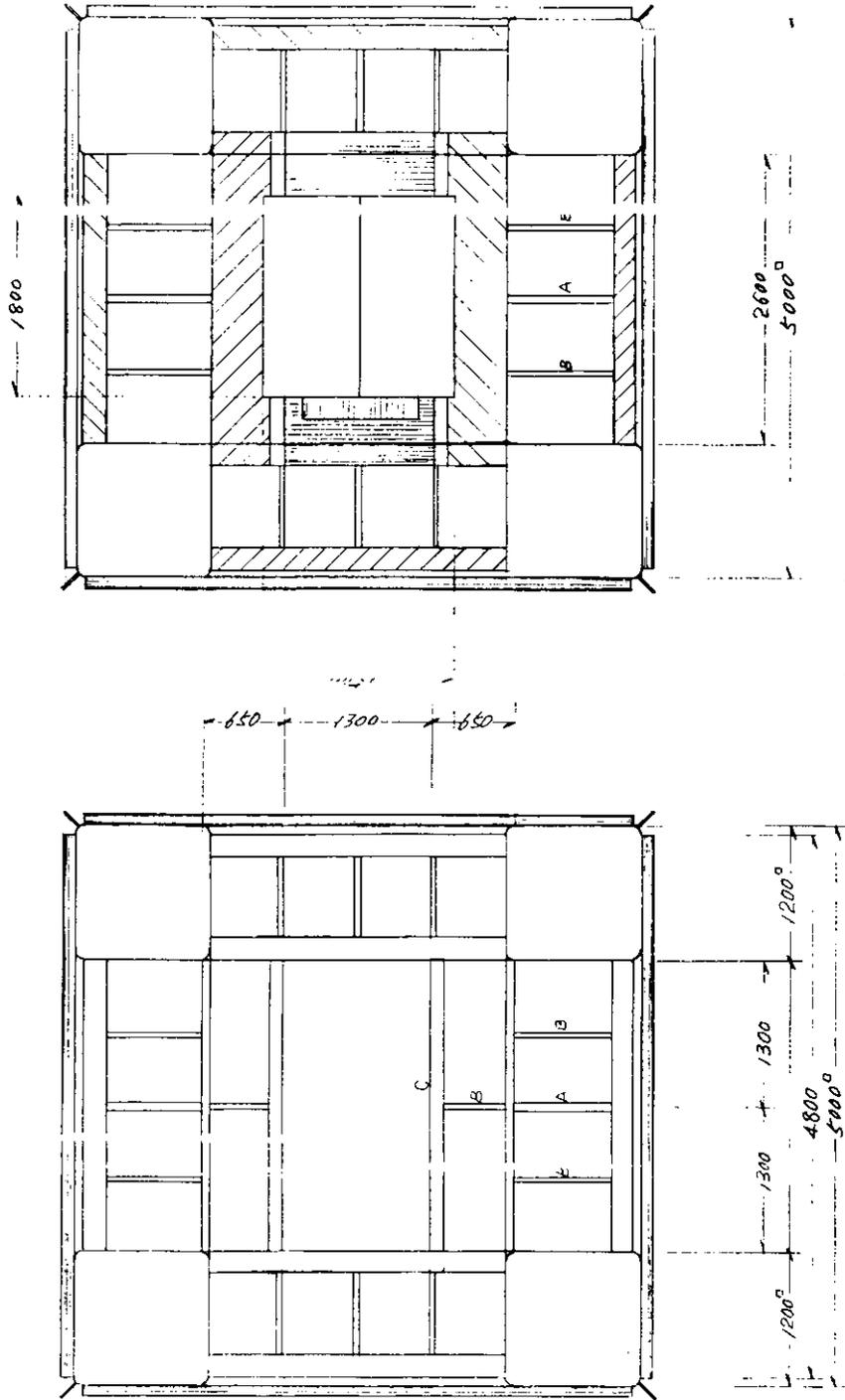
53年度研究では、筏積漬試験、防汚剤溶出量試験、促進溶出試験、塗膜組成変化（X線マイクロアナライザーによる）、生物検定試験等の実験室的試験法と、ロータリー試験法との関連性について検討し、促進評価試験法として適切を基礎的事項を把握することに致したい。



底平面図

平面図

1/10



- A : L 6<sup>t</sup> x 65 x 65
- B : L 6<sup>t</sup> x 50 x 50
- C : H 250 x 125 x 6 x 9
- //// : 鋼板 4.5<sup>t</sup> , 6<sup>t</sup>

図 3.3.2 ロータリ一式 A F 試験装置底・平面図

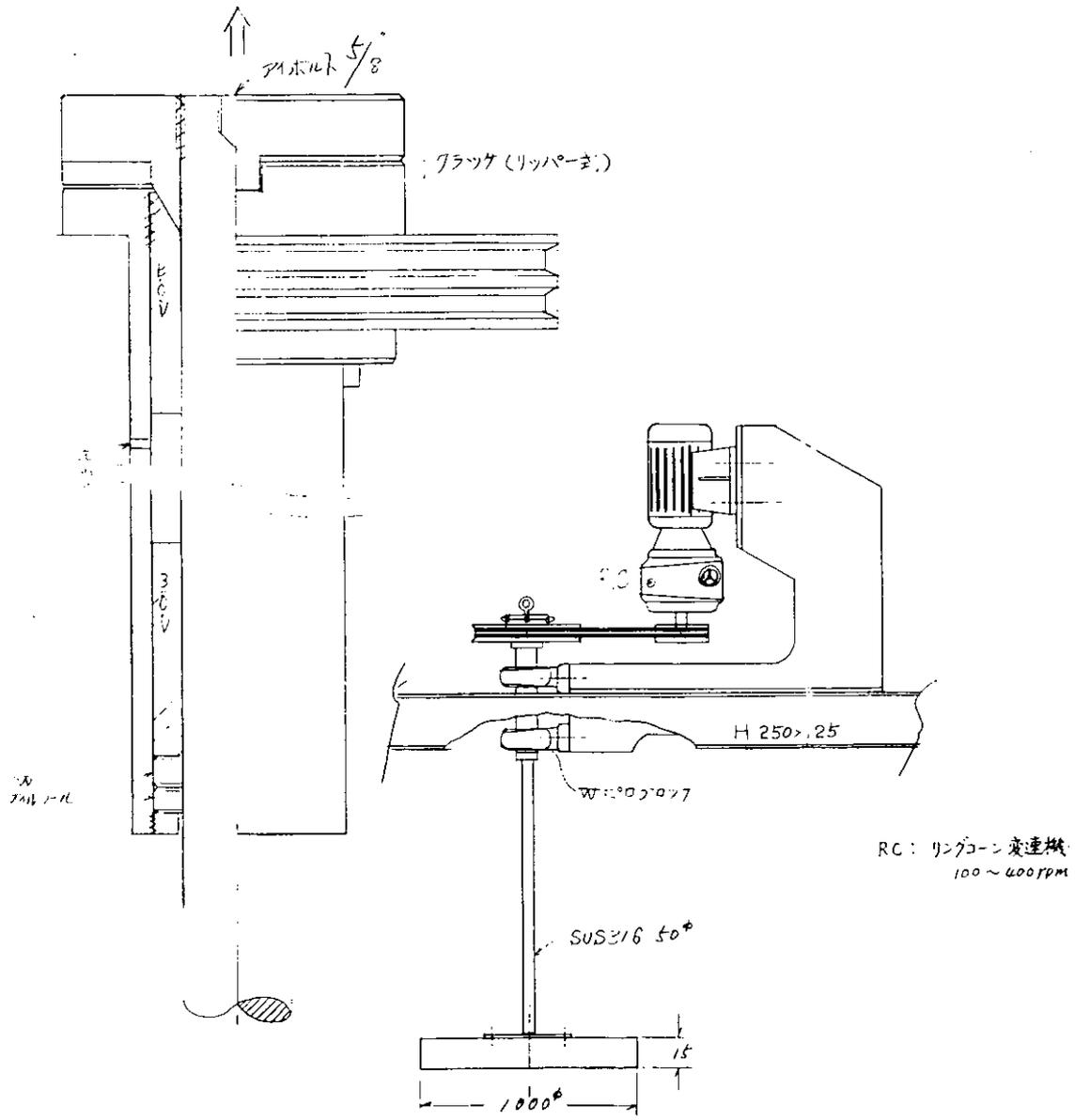


図 3.3.3 ロータリー式AF試験装置 RCリングコーン変速機

参 考 文 献

- 1) M.M.A. El-Malec, et al: Composition and Leaching of Antifouling Paints  
Paint Manufacture, Oct. 1970, P.32~35
- 2) Z. Jedlinski et al: A Preliminary Appraisal of an Extension to the Glicine Test for Antifouling Paints.  
(Sep. 1962)
- 3) 森 ほか : 2号塗膜中に含まれる銅の溶出挙動について  
関西造船協会誌 第164号 昭和52年3月
- 4) M.K. Fountail: Screening Antifouling Paints for Sustained Leaching Rates.  
Western Region Conference, Oct. 1966
- 5) L. Chromy et al: Antifouling Paints based on Organotin Compounds. Part I. Colorimetric Determination of Microgram Amounts of Organotin Compounds in Aqueous Solutions.  
J. Oil Color Chem Assoc. 1968, 51. P.494~498
- 6) L. Chromy et al: Antifouling Paints based on Organotin Compounds. Part II. Spectrographic Determination of Microgram Amounts of Bis-(tri-n-butyltin) oxide in Aqueous Solutions.  
J. Oil Color Chem. Assoc. 1970, 53. P.121~126
- 7) C. Criscoll et al: X-Ray Fluorescence Spectrometry in Antifouling Coating Systems.  
J. Paint Technology, Oct. 1970. P.521~524
- 8) Guide to U.S. Government Paint Specification, 15th Edition
- 9) Hercules 技術資料
- 10) I.C.I. 技術資料
- 11) H. Dear et al: Accelerated Testing of Underwater Coating Systems in The U.S. Maritime Administration's Rotating Drum Paint Test Machine.
- 12) Marine Paints under Test.  
Paint Manufacture, Dec. 1976. P.16~17
- 13) A.M. van Londen: Testing and Investigation of Ship Bottom Paints.  
Oil Color Chem. Assoc. 1969, 52. P.141~157
- 14) E.T. Wilkie et al: The Effect of Water Flow on Leaching Rates of Antifouling Paints: Consideration of Mechanism and Preliminary Result of Laboratory Tests.  
J. appl. Chem., 14 April, 1964
- 15) Battelle's Rotary Wheels for Marine-Paint Evaluation.  
Battelle 技術資料

## 4. 文 献 調 査

### 4.1 概 要

昭和52年度の船底塗料関係の収集文献は下記の通り。

総 数		
内 訳	(1) 防汚剤の溶出機構	3 冊
	(2) 船底塗料の試験方法	12 冊
	(3) 表面粗度、汚損と摩擦抵抗	8 冊
	(4) 船底塗料の配合及び性能	27 冊
	(5) 船底塗料の安全衛生	14 冊
	(6) その他 (船底塗料の総説等)	8 冊

各文献題目及びその要旨については4.3参照

### 4.2 文献収集・分類整理方法について

- (1) 文献の収集、分類整理方法についてはSR141部会で行った方法に準ずる。
- (2) 保管場所、運営方法についてもSR141部会に準ずる。

### 4.3 文 献 題 目

#### 4.3.1 防汚剤の溶出機構

- KA-1004 Max Kronstein "The function of low Polymer fraction in releases from Polymor matbrials"  
ACS Meeting (1976)  
有機溶剤又は水中長漬した時の高分子物質からの防汚剤の溶出に関する実験と考察
- KA-1051 DELA Court and Uries "The leaching mechanism of some organotin toxicants from anti fouling Congress on marine corrosion and fouling (1976)  
TBTF, TPTF 含有船底塗料の溶出機構と防汚性能の比較を研究し、フェニル錫の方が長期の防汚性が良い。
- KA-1071 Dr. Maz Kronstein and charles R Denneger. "Copper oxide mti-foulants" Modern paint & Coatings october 1976  
ロジンを含有しないビニル船底塗料の亜酸化銅並びに有機鉛仕合物の溶出量を比較。

#### 4.3.2 船底塗料の試験方法

- KA-1009 R. J. Bird "The microanalysis of copper oxide based marine antifouling paintis in the seanning electron microscop"  
J. O. C. C. A 60 256~262 (1977)  
走査型電子顕微鏡を用いてA/F塗膜中の亜酸化銅の分布状態を測定した。
- KA-1010 R. F Lohr H. Barry "Paint testing manual" ASTM special technical Publication 500 13th Edition chapter 8 9 paint

- for marine
- KA-1011 Richard J. Dick, Willard M Lawall "A study of the performance of selected premium marine coating systems" 4th International congress on marine  
18種類の塗装系についての性能試験 (A/c A/F) をローター及び静止条件での試験結果
- KA-1012 I. Poretz, H. Dear, "Accelerated testing of underwater coating systems in the U. S. marine administration's rotating drum paint test machine" 4th International congress on marine  
回転ドラムを用いて12種の塗装系の防食性能を試験した。その結果ジंकリッチ〜エポキシ、エポキシ〜ビニルが良好。
- KA-1013 A. M. Ferguson "The effect of surface roughness on the friction reducing properties of hydrophilic topcoat" 4th International congress on marines  
予め表面相度を与えた回転ディスクにビニル塗料及びVinyl hydrophelic塗膜を塗布し、種々の回転速度でトルク値を測定。
- KA-1014 A. M. Van Londen "A simple method for evaluation of Bio-active materials as antifouling agents". Ciba-Geigy Antifouling symposium (1971)  
74% vol%の防汚剤26%のバインダーから成る塗料について防汚性能を評価する簡便な実験方法について
- KA-1016 Catherine E. Skinner "Laboratory techniques for screening potential toxicants for anti fouling paints" Ciba-Geigy Antifouling symposium  
海藻の胞子を使用して防汚剤をスクリーニングした結果。
- KA-1017 J. H. De Vlieger "Considering the testing of antifouling paint" Ciba-Geigy Antifouling symposium (1971)
- KA-1033 Goodman, and Russell "Inter and intraspecific variation in seaweed fouling potential" 4th International Congress on marine Corrosion and fouling (1976)  
海藻に対しての防汚剤のスクリーニング法の研究 (アオサの根)
- KA-1042 Lindner and Dovleg "Studies of the reaction mechanism of the adhesive of barnacles" 4th International congress on marine Corrosion and fouling (1976)  
ブジツボの吸着機構に関しての吸収スペクトルによる研究
- KA-1040 R. L. Fletcher "Observations on secondary attachment mechanisms in marine fouling algae" 4th International congress on marine Corrosion & fouling (1976)  
海藻の付着機構についての光学顕微鏡及び電子顕微鏡を使用した研究
- KA-1047 S. Johnsen, V. Rendback "A screening method for bio active materials in antifouling paints" 4th International congress on marine Corrosion and fouling (1976)

#### 4.3.3 表面粗度汚損と摩擦抵抗

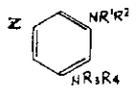
- KA-1018 H. Lackenby "the resistance of ships with special reference to skin friction and hull surface Condition" Transactions Institution of marine Engineers 176 (62)  
表面粗度と摩擦抵抗の理論とモデル船、及び実船での結果と考察した論文
- KA-1019 K. Yokoo "Roughness of hull surface and its effect on skin friction" Paper of ship Institute No.17 (66)  
独自の方法で表面粗度を測定する方法を開発し、実船と浸海テスト板で粗度の出来具合の差及び抵抗との関係を研究した論文
- KA-1031 "BSRA Electronic hull roughness analyser and hull survey service" BSRA Technical Services  
BSRAで開発した表面粗度測定機の概要と測定方法について
- KA-1035 青木敬雄 "海水の動滞水条件における防食塗膜の耐久性" 色材協会誌 50 No.7 381 (1977)  
海水揚水発電用鋼管内面を対象にモデル鋼管内で動水条件で防食塗料防汚塗料を試験した結果
- KA-1052 P. S Grenville "The torque and turbulent boundary layer of rotating disks with smooth and rough surfaces and in drag-reducing polymer solutions" Journal of Ship Research 17 No.4 181 (1973)
- KA-1050 "Effects of bottom maintenance on frictional resistance of ships" The society of naval architects and marine engineers (1975)  
実船からレプリカした表面粗度のあるテストパネル及び標準板 (Bare) を13ノットで曳航して表面粗度と摩擦抵抗の関係を調べた。
- KA-1053 J. A. H. Paffett "The skin friction bogey" Naval Architect (1974)
- KA-1057 Todd F.H. "Skin friction resistance and the effects of surface roughness" Transactions SNAME. 59 (1951)  
モデル船を使用しての抵抗の測定

#### 4.3.4 船底塗料の防汚剤、配合並びにその性能に関する文献

- KA-1001 J. A. Montemarano E.C. Fisher "New Organation polymer for antifouling coatings" Acs 172 meetmg (1976)  
従来のアクリル形防汚ビヒクルの塗膜性能を改良するために新しい防汚ビヒクルの開発研究
- KA-1002 N. A. Ghenem. M. A. Abou-khalil. MM. ABD EL Malek "Advances in anticorrosive and antefouling coatings" Acs 173rd Meeting (1977)  
アレキサンドリア港での浸海試験と室内の促進試験で防食防汚試験を行った結果の報告
- KA-1003 Vincent. J. Castelli. Jean A. Montemarona "Organometallie

Polymer - The developmens of controlled release antifoulant"  
ACS 173rd Meeting (1977)

OMPの防汚作用を述べ、防汚剤の溶出量を調整する為に種々の防汚ポリマーを試作した。

- KA-1005 V. Lyeager, V. J. Costelli "Antifouling applications of Various tin-Containing organometallic polymer" ACS (76)  
従来のブチル錫防汚剤を分散した船底塗料は溶出過剰で防汚環境衛生面で問題があったが米海軍で開発中のOMPは4年でも生物付着なし。性能は物理的・化学的特性に影響される。
- KA-1008 M. M. Abdel Malek and N. A. Ghanem "Novel marine paint testing station in alexandria harbor" Journal of paint technology 47 No.608 75~80 (1975)  
アレキサンドリア港で防汚試験を行った。港の条件(水温、PH)及び各種防汚塗料の防汚性評価試験の結果。
- KA-1021 "Albright and wilson tributyl tin compounds in marine anti-fouling paints"  
Albright & wilson Ltd technical service note (1976)  
TBTO, TBTFの溶解性、溶出速度毒性、塗料配合側に関する技術データ
- KA-1023 Dr. Eugene. C. Fischer, Edward J Dyckman, Ms Jean A Montemarano "Environmentally Compatible antifouling materials Organometallic polymers" Naval Engineers Journal 33~37 ('73)  
有機錫(アクリル)錫ポリマーの合成法と防汚性評価についての報告
- KA-1027 Hans Peschky "Approved formulations with ciba-Geigy marienberg antifouling additives"  
Ciba-Geigy antifouling system 1971  
チバガイギー社製トリフェニル鉛アセテート、TBTOについて
- KA-1030 昭52-18738 "防汚毒物組成物" TBTF 亜酸化銅及び  

 の置換対称トリアジンの混合物から成る新規な防汚組成物
- KA-1036 昭52-110734 "防汚塗料" ガラス質マトリックス・ガラス生成酸化物を配合した組成
- KA-1037 R. J. Dick L. J. Nowacki "New marine coatings technology applied to the protection of buoys" 4th International congress on marine corr. & Foulings  
ブイ保護のために塗装された塗装システムの浸海結果について
- KA-1038 昭50-67329 "防汚塗料" N(ハロゲンフェノール)ハロゲンオクシジンイミド化合物を有効成分とする防汚塗料
- KA-1041 Buch Nivvan and Khandwawala "Performance of A/F paints in india water" 4th International congress on Marine Corr. and fouling  
インド洋での各種A/F塗料の防汚性と溶出速度との関係
- KA-1039 D. A. Kochkin "Relationship of biological activity of organo-

- tin (or lead) enmpounds from chemical strucures" 4th  
 Inteinatioal Congress on marine corr. and fouling  
 有機鉛及び錫化合物の化学構造と生物活性の関係
- KA-1054 Dr. J. Loreng "The combination of toxicants in A/F Paints  
 Ciba-Geigy antifouling symposium"  
 亜酸化銅、トリフェニル鉛アヤモト、TBTOを種々の樹脂系に混ぜて防汚性能を  
 試験
- KA-1056 A. O. Chvistie "Recent developments in antifouling's"  
 J. O. C. C. A. 60 348 (1977)
- KA-1058 Sigmund H. Miller. "Techniques for evaluation of  
 chemicals as marine antifoulants" I & EC. Prod  
 Reseach & Development 3 (3) 226-230 (64)  
 各種防汚剤を配合した塗料の防汚試験結果
- KA-1073 特開昭51-96831 "海水接触面の生物着積防止低下方法"
- KA-1074 昭52-3819 "漁網の防汚処理方法" エチレンビスジチオカルバミン酸Mn塩を含む。
- KA-1075 特開昭51-533 "無毒性防汚塗料" ラウリン酸、パルミチン酸を含有する。
- KA-1076 特開昭52-63225 "水溶性船底塗料用組成物"
- KA-1077 特開昭52-44853 "親水性芳香重合体被覆組成物"
- KA-1078 特開昭52-50326 "防汚塗料"
- KA-1079 特開昭52-32926 "船底塗料用組成物"
- KA-1048 E. L-Malek, A. Ghanen "Effect of rosin on high-toxin A/F  
 paint" 4th International Congress on marine corr. & Fouling  
 高Cu<sub>2</sub>O型A/Fに於けるロジンの役割の検討結果報告
- KA-1044 昭50-53422 "防汚塗料" 一般式  $R=C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  で示される化合物を含有。
- KA-1026 チャールズ、F. デロング、ジョージ、L. エリオン三世 "防汚上塗組成物、その  
 使用法及び防汚海洋構造物" 塗装と塗料No.286 ('77)  
 特開昭52-38546の照介

#### 4.3.5 安全衛生

- KA-1059 H. B. Stoner, J. M. Barnes, J. I. Duff "Studies on the toxic-ty  
 of alkyltin compound" Brit, J. Pharmacol 10, 16 ('55) Alkyltin  
 化合物のラット、ラビット、pigによる急性、慢性毒性試験
- KA-1060 久保田重孝 "有機錫化合物の製造工程で取扱う二、三の物質の毒性について"  
 Dibutyltin dilaurate の動物実験結果 (病理組織学的)
- KA-1061 M. Yoshikawa, M. Isii "Experimental Studies on the toxicity  
 of alkyltin compounds" Bull Nat Inst. Indust Health 5 ('61)
- KA-1062 佐藤 稔、石津澄子、百瀬 浩、森 信茂 "有機錫中毒に関する実験的研究"  
 ジオクチル錫サルファイドに関する動物実験
- KA-1063 宮沢寿一郎、大谷由美子、木下修三 "ブチル錫中毒の実験的研究"  
 日本産業衛生学会総会発表要旨 TBTce, DBTceの動物実験
- KA-1064 原 一郎、宇多弘次、"Bis-tri butyltin oxideの毒性についての実  
 験的研究" TBTOの経口毒性 (生体観察、病理解剖所見、病理組織学的所見、皮膚

塗布実験を行った結果の報告

- KA-1065 荒川泰昭、和田 政他 “生体内に於ける有機金属の研究” 日衛誌 32.1 1977.
- KA-1066 生体内のアルキル錫, tetra アルキル錫化合物の毒性は体内で脱アルキル化により tri になるためと考えられているが、これを実験的に確認
- KA-1067 H. Yoshikawa H. Ishii “Experimental Studies on the toxicity of Alkyltin compound” Bull Nat Inst Indust Health 7 (62)  
Butyltin 化合物の動物実験
- KA-1068 Renote, D. Kembrough “有機錫化合物の毒性” 有機錫化合物の一般毒性、代謝と生化学系への作用について
- KA-1069 Albright and wilson LTD. Technical service note “Albright and wilson tributyl tin compound in marine A/F paint”  
TBTO, TBTF の特性、防汚作用及びこれらの防汚剤を使用した船底塗料の配合、安全性について
- KA-1070 C.B. Beiter J.E. Engelhart, A. Freiman, A.W. Sheldon “The use of the american chemical society.” Aug 8, ('74)  
有機錫化合物の一般毒性 formulation とその防汚性能、環境での分解性について
- KA-1072 “The manufacture and use of selected alkyltin Comps” EPA Final Report. Alkyltin の用途生産量、船底の利用等
- KA-1080 J.E. Engelhart, A.W. sheldon “Organo tin Antifoulants 15th annual marine coating Conference Feb. 7. 1975 (M&T)  
有機錫の一般毒性、慢性毒性試験、吸入試験、安全取扱い指針環境での分解について

#### 4.3.6 その他 (船底塗料に関する総説など)

- KA-1007 Dr J. Lorenz “Attempt of an Analysis of future tendencies in the field of antifouling” Ciba-Geigy A/F symposium (71)  
船底塗料の将来の動向について特に TBTO 形 A/F の比重増加を予測
- KA-1025 Gerhard Stoof “Early trials with Organic and Organo-metal toxicants in antifouling paints” Ciba-Geigy A/F symposium (71) 1938 年以降 A/F に用いられた防汚剤の概説
- KA-1020 中川敬三 “船底塗料の現状と将来の展望” 船の科学 1977 現在注目されている新しい船底塗料の技術の概説
- KA-1026 H. Pischky “To the history of antifouling protection and the development of antifouling paints until now Ciba-Geigy A/F symposium 1971  
船底塗料の歴史の概説
- KA-1028 広田信義、増田善郎 “新しい長期船底防汚方式の動向” 塗装と塗料 No 288 (1977)  
防汚塗料の現状と新型の船底防汚技術について
- KA-1032 M.V. Cooksley and D.N. Parham “Organotin compounds in Antifouling compositions” Surface coating 280-282 ('66) 有機錫化合物の A/F 塗料への応用
- KA-1045 M&T. Technical data “bioMet 410 Antifoulant for ship bottom

paint” M&T社の防汚剤bio Met 410 の説明  
KA-1046 M&T, Technical data “bio Met TBTF Antifoulant for ship  
bottom paint” TBTFの特長、特数値フォーミュレーション等

#### 4.4 52年度文献調査（船底塗料関係）要旨

52年度収集文献のうち特に注目されるものについて要約する。

##### 4.4.1 防汚剤の溶出機構に関する文献

DE LA Court (A-1051) 等は TBTF 及び TPTF を配合した船底塗料をローター試験機を用いて Ageing し、この塗膜の断面を経時的に X線マイクロアナライザーで分析して塗膜中の Sn, F. の分布、更に F/Sn の比率を求め、又塗膜中の Sn 残存量を測定して TBTF と TPTF の溶出機構を論じている。それによると TBTF の場合は塗膜中で Sn と F が容易に分解し塗膜の表層部ほど F/Sn 比が小さい。これに対して TPTF の場合は F/Sn 比は塗膜の表層部と下層部で大差がなく TBTF に比べると塗膜中の残存量も大きい。即ち TBTF と TPTF との溶出機構は異なり、TBTF は Sn-F 結合の切断後 RSn 部が拡散により溶出するのが TPTF は Sn-F 結合の切断はない。又 TPTF の方が溶出量が少なくてもすぐれた防汚性を発揮し長期防汚性がある。

##### 4.4.2 船底塗料の試験方法に関する文献

ローター試験を利用して Ageing する報告、及びマイクロアナライザー走査顕微鏡等を利用して塗膜中の防汚剤の分布、残存量を調べ、防汚性との関連を論じた文献が目立つ。

ローターテストは実験者により方法は異なるが大体 10 ノット～22 ノット程度の速度で実験されている。例えば

- R. J. Dick (Battelle) は 22 ノットで 4 週間、静止で 4 週間のサイクルを 5 サイクル行い、3～5 年の実船に相当すると述べている。
- H. Dear, poletz (米海軍、運輸局の共同研究) は直径 27 cm、高さ 16 cm のシリンダーを用いて 18 ノットで実施している。
- DERA Court (TNO) は直径 50 cm のシリンダーで風速 10 ノットで実施

主だった文献の概要は次の通り

KA-1011, KA-1012 は各種 A/C、各種 A/F を組合せた塗装系をローター試験機で Ageing 長期の防食、防汚塗装系を評価したものである。(A/C もローターで評価)

KA-1013 はグラスゴー大学の A.M. Fergusm の報告 (グラスゴー大学では表面粗度と摩擦抵抗に関する研究が盛んな様だ) で、hydrophilic 塗膜の摩擦抵抗減少効果を調査した論文である。実験方法は予めサンドブラスト、ショットブラスト、スクラッチ等で回転デスク表面にきずをつけ、これにビニル A/F 及びビニル A/F + hydrophilic 膜を塗布し、水中で回転しトルクを測定により hydrophilic 膜に摩擦減少効果のあることを報告している。

KA-1016, KA-1033 は生物検定による防汚剤スクリーニング法に関するもので前者は 13 種の防汚剤を algae spore を用いて防汚剤の生物活性を比較している。又後者 (KA-1033) は Enteromorph の根を利用した方法である。

##### 4.4.3 表面粗度と摩擦抵抗に関する文献

表面粗度と摩擦抵抗の関係に関する文献として今年度は 8 冊を収集した。

KA-1018 は有名なBSRAのLackembyの論文である。BSRAでは1952年にBSRA 独自で開発した特別な表面粗度測定機を用いLucy Ashton号で最初に表面粗度を測定し統計的解析を行っている。それによると400 $\mu$ までの表面粗度の場合にはタンカでは25 $\mu$ 粗度が増加にするとSHPは3%増加する。又Lackembyはモデル船を使用して表面粗度と摩擦抵抗を求め実船に外挿する方法を述べ、更にシエルタンカーと共同実験で実船で入渠毎に表面粗度の測定と入渠前後に船速実験を行い表面粗度と摩擦抵抗の関係を調べた。表面粗度と摩擦抵抗に関する日本での研究は田淵、宮島等の研究の他Yokoo (KA-1019 大阪大学、広島大学IHIの共同研究)らは表面粗度を測定する特別な装置を試作し、実船及びパネルの表面粗度を測定し表面粗度と摩擦抵抗の関係を求めている。この表面粗度測定装置は毎秒0.1~1.0mmの間で作動し、1 $\mu$ ~3mmまで測定可能で測定の最大長さは15cmで自動的に記録される。

実船での結果は新造1年後ではその表面粗度は入渠により新造時の状態に回復するが5年経過すると表面粗度は大きくなって新造時の状態を回復することが出来ない。しかしサンドブラストにより大巾に回復する。又表面粗度の影響は6ノット付近から生じ、速度の増加とともに増大する。その他americaval Naval Architectの論文(KA-1050,KA-1053)も入手した。

#### 4.4.4 塗料の防汚剤、配合並びにその性能に関する文献

米国を中心にブチル錫化合物のOrganometallic polymer (OMP)の研究論文が目立つ。これらの研究の目的は長期の防汚を指向しているのは当然であるが、同時にブチル錫系防汚剤(米国はブチル錫が主体)は溶出量が多いことから環境汚染の面からできるだけ溶出を少なくするのがねらいの様である。

研究はアクリル形のものに満足できず更に膜の物性、性能を向上させるためにエポキシ、ビニル等新規のポリマー開発が進められている。

#### 4.4.5 安全衛生に関する文献

有機錫化合物の安全衛生関係の文献を中心に14冊を入手した。この中でTPT化合物の安全性を全般に渡って詳細に解説されているのにJ.E.Engelhart sheldonの報文(KA-1070,KA-1080)がある。これにはTBTF TPTFを中心に一般毒性、慢性毒性、吸入毒性試験発ガン性環境での分解性更に安全取扱い指針が解説されている。これらの報告の結論は

- (1) 有機錫化合物の一般毒性はCu<sub>2</sub>O等と比較しても大きくなく慢性毒性、蓄積性発ガン性は無い。
- (2) 目、鼻等の粘膜への刺激はあるが、マスク等の通常の保護具を着用すれば安全に取扱いできる。
- (3) ブチル錫よりもフェニル錫の方が安全性が高い。
- (4) 環境で紫外線、土壌中の微生物により分解する。

Barnes Ball Poller及びM&TはTPTFについて研究しdi mono無機錫に分解する。又<sup>14</sup>C同位元素を使って作ったTPTAcの研究では分解によりCO<sub>2</sub>の生成を確認している。この分解は140日で約50%が分解する由である。

## 5. 第15回防食防汚国際委員会年次総会 (15th COIPM Plenary Session) 出席報告

5.1 Dr V. Romanousky, C.R.E.O France 座長と成り、議事日程等の承諾をする  
場所と期日 portsmouth polytech polytechnic, portsmouth. U.K 24-27.5.1977

### 5.2 各部の討議

#### 5.2.1 海洋環境下の木材部会 部会長 Dr. Gareth Jones (Portsmouth Polytechnic, U. K)

Marine borers の習性研究と木材保全に関する部会で生物学部会からは独立している。従来は造研枠外課題であり、他の部会と同時開催のため、出席せず、僅かにSR141第2分科会と京大大学木材研との協同研究の「日本近海に於けるWood borersの分布」報文の提出が唯一の協力であったが今回は当部会と共同研究体のIRG/WP (木材保全についての国際研究グループ)の発表あり、出席要請された。

- (1) 海生動物の深度生存限界研究と其の習性の追求、深海でのpollution影響は今、学術的に重要視されている marine borersの場合Teredoは0m-126m, Xylophagas は0m-400mの生存範囲でpollution影響がないと推定され注目された。
- (2) Salinityについての生存限界はTeredo  $> 5-9/1000$ で淡水に強く、Limnaria系  $> 16-20/1000$ で淡水に強い、耐薬品性能はLimnoriaの一種 L tripunctataが強い、Coal tar creosoteの木材真空注入法、tributyltin Compd法共に有効でない。僅かにCu-pentachloro phenoxide の Creosote 添加が認められているが充分でない。
- (3) Wood borers の習性研究の発展と共に防虫剤研究が拡大され、同時に近海に於いてPOLLUTION問題化され出した、我々部会外委員の議論参加が要請された所以である、AFが主として人体障害部防禦可能のものであるに対しmarine borersの場合、Dr. P. Deschamps, CNRS, Franceによれば、例えばLa Rochelle地区のfishing hurdles に於いては、ムール貝、オイスターに対する毒性問題を考慮したWood preservativeでなければならないと其の環境衛生上の重大性を強調している。
- (4) 銅/クローム/砒素系、銅/クローム/硼素系、両種防虫剤の各々添加加工の木材片が全世界13ヶ所に浸漬テスト中にて、米英外がこれに参加協力している、日本近海は試験場として格好な位置故、IRGより協力量打診されたが、京大木材研等当該学界にこの課題を移譲することにしたい。なお、Mr. G. GonesはMarine Biodeteriogenic Organisms, Part1, Lignicolours fungi and bacteria, and the wood bring mollusca and Crustacea の出版を発表した。

#### 5.2.2 電気防食部会 部会長 Dr. F. H. de la Court (T. N. O. オランダ)

電防下のAU塗膜促進試験法の一つで其の精度確立が目的であるCOIPM#12 から引続き研究され、やっと協ラボラトリーの間接発表があった、方法はSR141, 49年度報告内容のものよりも改善され、test panel の大きさを、 $8 \times 10 \text{ cm}$ を $15 \times 15 \text{ cm}$ に、Potential は  $-850 \text{ mv}$ を $-1050 \text{ mv}$  にすることに依り、プリスター判定に6ヶ月必要だったのを5週間に短縮し得た、精度確認が行われている段階でこの取纏めは次回発表される。なお、ギリシャ委員の発表によれば、T. N. O

の供試塗料（内容の詳細不明、論議的となっている）、①アルミニウム、ビチューメン系AC、②塩化ゴム系AC、③タールエポキシ系ACの3種の test panel のプリスター生成結果は①はテスト後直ちにプリスター、5週間後全面破壊、②は全、周辺小プリスター、③は全、プリスターなし、で他のラボラトリーと共に正確度が確認されたものとしている。この部会の課題はプリスター判定に関しては次回、精度確認後、検討の価値有り認められるがSR枠外故アクティブメンバーとはならない。電防専門家不在のため生産性が上らなかつた嫌い有り、「海水環境下に於ける軟鋼の低サイクル応力付加による腐食および陰極防食」（中川防蝕工業、重野委員添付1）「海水環境下軟鋼の各種条件に於ける電気防食効果」（日本防蝕工業、太田委員添付2）の二報文を提出し、概略説明をした。なお、これ等は表面状態部会にも提出、参考に供した。1980年、バルセロナに於ける第5回国際会議では第4回全様、電防課題の発表が数多いことと予想される。

### 5.2.3 AFペイント試験法部会 部会長 Dr. E. Mor (Laboratorio per la Corrosione Marine dei Metalli Genova Italy)

- (1) 有機錫系防汚剤含有AFの錫のリーチングレート測定法確立を目的としたもので、供試AFはヘンベル社提供、処方内容不祥のため論議有り、今後は明確すると確約された。現在は各国で使用中的 accelerated agingsystem で供試AFによるテストを active memberが行っているが装置の確定まで至っていない。日本は適当な装置がなかったから不参加である。普通再現性不十分の turbulent flow system だが Dr Mor 考案による Laminar flow system の方がよいように思われる。しかし、ギリシャ委員がこれを導入してのテスト結果と伊国とが未だ一致せず、これも改善段階と見られる。予備的実験が重ねられているが一般的に云い、処方内容と温度の影響がリーチングレート Data の最大要因で再現性ある装置の確保が先決である。Dr Mor 装置の精度判明すれば導入して検討する価値有り認められる。
- (2) 前回から引続き行はれているAF浸漬試験法で、水平、垂直、45° 傾斜にセット出来る特種枠使用のもの、これにより船舶各部位での状況を具現しようとしているもの、ブランク板も併用して海生附着生物の季節消長を記録し、日本、デンマーク、ギリシャ、伊、仏、英、オランダが参加している国際的な研究で、日本は、中国塗料（宮島試験筏）、神東塗料（住友重機械追浜試験筏）が協力し、既に2ケ年を経過するも各国データ共防汚性能結果は極めて良好故 main area 60% 汚損迄浸漬続行を要求された。供試AFはヘンベル社提供のもの、内容はTBTF, TPTF 使用の塩化ゴム系AFで其の他の詳細は不明、日本は近く終結する旨予告した。ブランク板汚損は各国共垂直面に多く今年水平面と45° 傾斜面は大体同量であった。我が国の報告内容殊に添付写真は完全で、協力を感謝されている。

Dr. Romanovskyは熱帯地方汚損データ作成のためDr. Mor (伊)に対してDr. Morton (香港大学)と、Dr. Houghtonに対してナイジェリア、ラゴス大学と各々接触せられるよう要請あり、日本ではシンガポール、ジュロン地区での協力テストが考えられる。

### 5.2.4 表面状態部会 部会長 M. P. Barrillon Institut de Recherches de le Construction Navale Paris France

- (1) 船舶表面塗膜の摩擦抵抗測定法確立は超長期AF開発に付き、不可欠のもので、この種のDATAなくして、将来船主側の納得を得にくいものとされている。当部会の最高トピックである所以で、部会長Barrillon氏は特に熱心な主唱者になっている。しかし、COIPMには水力学専門家不在のためITTCにテーマの移管することに、前回決定し、米国委員De. Palma氏が其の労を取っていたが、ITTCは1975年以後この種の研究活動を中止している由にて急速な展開が望めない現状

である旨発表あり。各国委員殊にスウェーデン、英、仏、日は其の国の専門家グループとの接触せられたき旨を重ねて要望された。小生は、当分は、塗面の予備試験としてのトルク値測定 DATA 作成の可能性につき検討を提案した。Dr. Di Salvo は Surface roughness と fouling の関係の研究を要求し、Dr. Mor は塗面特性 (hydrophilic) の摩擦抵抗研究を要望した。

- (2) BSRA (英造研) の Mr. Trotman は BSRA により開発された新しい roughness analyser の説明があり各委員の興味を呼んだ。従来のもとは比ベールがなく、取扱いが便で、roughness 読みが簡単だとされている。roughness と hydrodynamical friction との関係はつとに研究が重ねられていることでもあり、塗膜並びに複雑な塗膜の経時変化特性の追求に先立ち、この analyser を使用して initial paint film roughness の測定をすることを勧めている。最近欧州では、新造船の painting spec. 作成に当り、其の AF 塗面の MAA (mean apparent amplitude)  $127 \mu\text{m}/50\text{mm}$  が附記されることある由である。価格は  $\pm 1000 \sim 1500$ 、納期 12 月 (1977)。

## 5.2.5 公害部会 部会長 Dr Di Salvo

Cal UNIVERSITY, Naval Bioscience Lab. Cal. U. S. A

### (1) 銅の公害問題

前回 U. S. 海軍の調査にて、サンフランシスコ、サンジェーゴ両軍港海底沈殿物中の成分が  $100 \sim 400 \text{ ppm}$  有り、AF に起因する銅公害として重大視され、其の除去法につき論議された程である。其の後この問題は U. S 海軍側の提案により、COIPM より U. S. A, EPA に移管されて検討され、結論が出された。Dr. Di Salvo の発表によれば、沈殿物中 Cu の分析値だけでは公害状態や毒性を示すものたり得ない。其の理由は、「Cu が沈殿物に非常に強固に結合されており、沈殿物中の Crystalline matrix の中にある可能性があるから」と云うのである。Dr. Di Salvo は更に米国には沈殿物のサンプリング手法に充分なスタンダードがなくメンバー委員にこれを示すことが出来ないことをつけ加えた。これ等に対し Dr. Mor はコメントをし、更に情報を提供する様要請し Dr. Di Salvo はこれを了承した。いささか難解の嫌いがある U. S. 海軍側の発言である。

### (2) 有機錫 AF の毒性問題

Dr Di Salvo は事前に、各メンバー委員に対し、防汚剤配合使用の為め其の他の国の法的拘束事項に関し、且つ、各国の防汚剤使用 (研究並に実用) 状況についてのアンケート調査をなし、本委員会会で集計の上発表の予定であったが解答者少く、結局次回迄に各委員に送附されることに成った。

(添付 3) 米国に関するアンケート

法的根拠は Toxic Substances Control act of 1976 : Public Law 94 - 469, E. P. A の管理である。

研究又は実用使用中の防汚剤は TBTO TBTF

(添付 4) 日本に関するアンケート (提出)

法的根拠は「化学物質の審査及び製造等の規則に関する法律」、通産省の管理。実用使用中のもの、4.1、フェニル錫系 TPTH TPTcl TPTAC の 3 種外 2 種

研究完了のもの、4.2、4.3、計 15 種 (フェニル錫系 7 種、ブチル錫系 4 種、非錫系 4 種)

(添付 5)

なお、Dr. Di Salvo はアンケート調査の予備として汚損水域と防汚に関する意見調査をしている。

小生は所謂黒変海域に関する Anaerobic sulphate reducing bacteria の Cu

型AF問題を取上げ、文献(管野照三氏、IHI中央研、阿部委員、日立造船提供)により、日本の研究を概説した。最近は海域浄化のため被害激減したことを付け加へたが欧州ではAF研究の一課題に成っていることは前回通りである。

Dr. Dempsy, Portsmouth Polytechnic.はこの問題に熱心で、日本の協力を求めている。なお、彼は有機AF塗膜に対するBacteria Settlingにつき研究の予報があり、Dr. H. Arup, Korrosionscentralen, Copenhagen, は offshore, 強化コンクリート, pipeline等の防食対策として海洋生物学(汚損)が重要課題に成ることの説明有り、共にBiology, AFペイント試験法、公害部の協同課題とすることに成った。

#### 5.2.6 生物学部会 部会長 Dr. G. Relini

##### Instituto di Anatomia Comprata Universita Italy

現在海生動植物のための汚損と其の防止法に関してはFouling and its prevention, 1952, Woodshole, U.S.A.の外には国際的な権威書がない。これは当時U.S Navyの支援により完成されたのだが、最近の海洋生物学界の発展のため其の続編作成の取り決めが行われ、今回以下の如く取纏まった。

- (1) 編集責任者 Dr. Harold Barnes  
副編集者 Dr. David Houghton, Central Dockyard Laboratory  
Portsmouth, U.K
- (2) 1978年に1952年版(改訂)出版
- (3) 1980年 海生植物類新規課題を充実させた続編の出版
- (4) (3)の概要につきCOIPMメンバーに事前配布、意見具申を受ける。国際的にAFのバイブルと云はれているものの改訂と続編でかねてから委員会で話題に成っていたもの、今回は米国側の固辞によりU.S Navyが指導せず、COIPMメンバー全体が分担することになり英国が主導権を握るが日本としてもSR141、第2分科会のDATAが活用されれば幸いである。
- (5) 当部会では日本の海洋生物学界専門家の名簿提出を要望、学界関係者と協議、部会長Dr. G. Reliniに発送した(添付6)。
- (6) Dr. V. Romano VSK の要請による海洋汚損生物のgrowth rate 調査表を馬渡委員に依頼(添付7)を本部宛送付した。

#### 5.2.7 コンクリート部会 部会長 Dr. Prof. Th. Skulikidis

海洋中のコンクリート強度に関する基礎研究の一つ、AC additivesの有無により、鉄の重量減測定をなし強度変化との関係を考察するものであるが、今回発表DATAには長濱海域によるバラツキ有り、再試験することになった。日本油脂(株)由良試験場が協力している。生物汚損とコンクリート強度影響が議題に成り出した電防単独の場合の効果につき論議有り。

### 5.3 その他

- (1) 今後のCOIPM Plenary Session と 5th Interational Congress 開催予定日と場所  
16th COIPM P. S 5~9 Sept. 1978 Mykonos, Greece  
17th " " 1979 Napoli, Italy  
18th " " 1980 Barcelona, Spain

5th International Congress 1980 Barcelona, Spain

尚お、6th I. C. 1984につき東京開催の要望有り。

(2) B. S. R. A (英造研)との接解の件

造研当局からの指示により、B. S. R. A代表の一人、A. Partington (元 ROSCM (英国船底塗料業界研究機構)代表)に示指伝達、相互協力につき承諾を得た、具体事項について当局間で処置されることを希望する。

CORROSION AND CATHODIC PROTECTION OF  
MILD STEEL BY APPLYING LOW-CYCLE STRESS  
UNDER SEA WATER ENVIRONMENT

Dr. H. Shigeno, T. Umino

(Nakagawa Corrosion Protecting Co., Ltd.  
Member of Committee of Ship Research Association of Japan)

1. INTRODUCTION

Steel material constituting the ballast tank of a ship is exposed to a severe corrosive environment of sea water, and subjected to external stress due to wave, vibration of engine, loading of cargo, repetition of charge and discharge of ballast sea water, etc. Among these, in loading and unloading of the load oil and repetition of charge and discharge of the balast sea water, the steel plate receives repeatedly a low stress at a very slow velocity. The present experiment examines the influence of repeated low stress at low velocity on the corrosion and cathodic protection of the steel material.

2. EXPERIMENTAL METHOD

The stress was applied by the beam method or the bending method. In the former, both ends of test piece are supported as shown in Fig. 1, and a pushing-up load was given repeatedly to two points on the opposite sides of the center. The test piece used was of mild steel of 15 x 75 x 1mm, and was tested by a concentrated stress at the central portion of 15 x 15mm on one side. The other portion was coated with an insulating material. A holder with the test piece was fixed at the bottom of a water tank, and was given a definite bending at the center of test piece by a stroke from the loading shaft. In the latter, one end of the test piece was fixed as

shown in Fig. 2, and a pushing load was applied repeatedly to bend the other end in one direction. The area of the test portion of the specimen was  $45\text{cm}^2$  at both sides. In these both methods, the relation of pushing stroke-stress-strain was obtained beforehand by a strain gage and calculation. The given stress (strain) was 25,  $29\text{kg/mm}^2$  (0.12, 0.14%) and the repeating velocity was once or 12 times per day. The temperature of the artificial sea water was at  $25^\circ$  or  $40^\circ\text{C}$ , and the ballast condition was to repeat charge and discharge alternately each in 7 days. The cathodic protection was carried out by the potentiostatic method using Zing anode.

### 3. EXPERIMENTAL RESULTS

Table 1 shows the results of corrosion test by the beam method. In the water charging state of uncoupled immersion at  $25^\circ\text{C}$ , the effect of stress on the acceleration of corrosion rate is large. Under the charge-discharge condition at  $40^\circ\text{C}$ , the corrosion rate is large, however the effect of stress is lower. In case of shortcircuiting the stress applied and unapplied pieces in artificial sea water, the corrosion rate is accelerated in the stress-applied piece, and this tendency becomes remarkable as the area of unstressed piece is larger.

Table 2 shows the results of cathodic protection by the beam method. In the water charging state, a protection efficiency of more than 92% is obtained in either case of  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , but under the charge-discharge repeating condition the protection efficiency is lowered.

In Table 3 are shown the results of test for 224 days by the bending method. The corrosion rates were  $0.20 \sim 0.28$  mm/yr, and were accelerated by the adding stress.

In case of cathodic potential-1,000mV (SCE), protection efficiencies were more than 92%. Especially, an unstressed piece gave the highest efficiency of 95%. In

case of -900mV, -1100mV, the protection efficiency were considerably lowered.

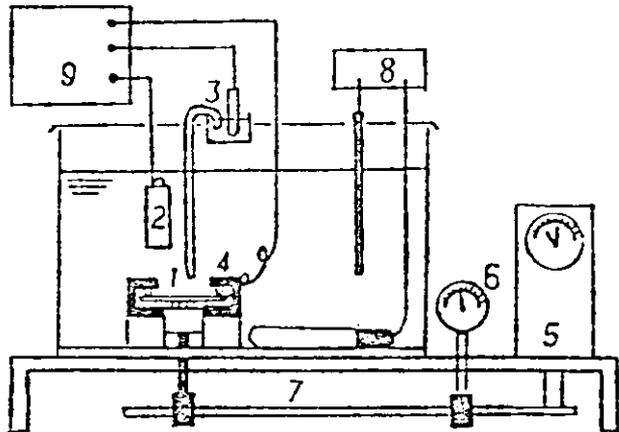
In Fig. 3 is shown the variation of cathode current density at the end of every water charge term. The cathode current density is lowered with the charge-discharge repetition, and reaches a minimum value in protection at cathodic potential -1,000mV throughout the test periods. By the film resistance measurement, the electrocoating film deposit on the protective surface at -1,000mV is most adhesive and has a large resistivity. This high resistivity contributed to the increase of protection efficiency and the lowering of protection current. At -900mV, the amount of film deposit is less, but at -1,100mV the amount is more and inadhesive. In case of stress application, there are observed cracks both in the rust of corrosion piece and in the film of cathodic protection piece.

By the way, cracks were not recognized in either of the corrosion piece and the cathodic protection piece, even though the bending was repeated 192 times in the period of 224 days.

#### 4. CONCLUSION

Even with a stress below the yield point of steel, if a stress be applied repeatedly, the stress concentrated portion will become a local anode to accelerate the corrosion. The rust is ruptured by the repetition of stress. According to the potentiostatic method, the protection efficiency at -1,000mV is highest. This is for the reason that the electrocoating film has a high adhesiveness as well as a high resistivity, which is also effective in lowering the corrosion protection current density. By repeating the application of a stress of  $29\text{kg/mm}^2$  (strain : 0.14%) once a day 192 times conti-

nuously, any crack in not observed in the corrosion piece  
and the corrosion protecting piece.



1. Specimen
2. Zinc Anode
3. Reference Electrode
4. Specimen Holder
5. Stress Controller
6. - do -
7. Loading Shaft
8. Thermoregulator
9. Potentiostat

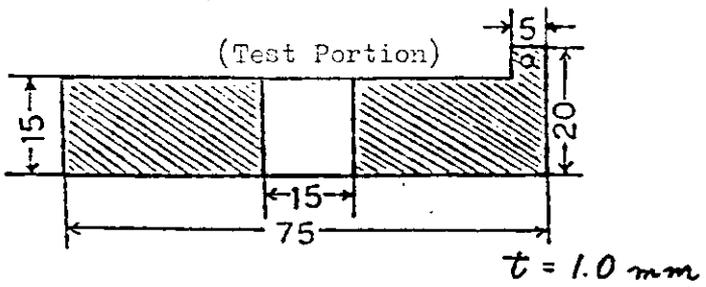
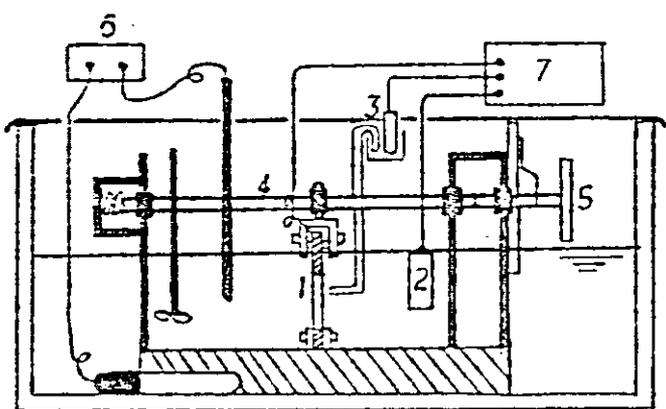


Fig. 1 The Apparatus of Beam Method



1. Specimen
2. Zinc Anode
3. Reference Electrode
4. Loading Shaft
5. Handle
6. Thermoregulator
7. Potentiostat

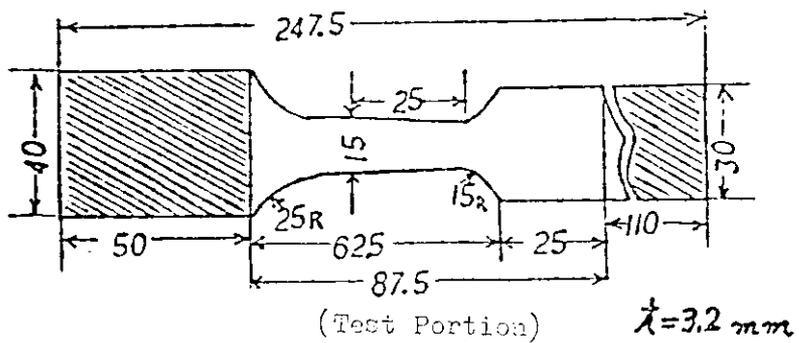


Fig. 2 The Apparatus of Bending Method

Table 1 : Test Result (Beam Method)

Specimen	Temp. (°C)	Water State	Term (day)	Stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Corr. Rate (mm/yr)	Area (cm <sup>2</sup> )	Ratio
Uncoupled	25	Charge	21	0	0.100	2.25	—
				25	0.130	2.25	—
	40	Charge-Discharge	42	0	0.247	2.25	—
				25	0.251	2.25	—
Coupled	25	Charge	21	25	0.404	2.25	1
				0	0.062	11.25	5
	40	Charge-Discharge	42	25	0.237	2.25	1
				0	0.220	2.25	1
				25	0.273	2.25	1
				0	0.233	11.25	5
				25	0.267	2.25	1
				0	0.218	22.50	10

Table 2 : Effect of Cathodic Protection (Beam Method)

Temp. (°C)	Water State	Term (day)	Stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Cathode Pot. (mV)	Corr. Rate (mm/yr)	Protection Efficiency (%)
25	Charge	21	0	- 900	0.007	93.1
			25	- 900	0.010	92.6
			0	-1000	0.001	99.2
			25	-1000	0.003	97.7
40	Charge	42	0	- 900	0.014	92.3
			0	-1000	0.011	93.9
	Charge-Discharge	42	0	- 900	0.140	61.6
			25	- 900	0.130	64.2
			0	-1000	0.054	85.3
			25	-1000	0.039	89.3

Table 3 : Effect of Cathodic Protection (Bending Method)

	Stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Potential (mV)	Corr. Rate (mm/yr)	Protection Efficiency (%)
Corrosion	0	Corr. Pot.	0.201	—
	25	Corr. Pot.	0.207	—
	29	Corr. Pot.	0.278	—
Cathodic Protection	0	- 900	0.086	57.2
	25	- 900	0.081	61.1
	0	-1,000	0.009	95.6
	25	-1,000	0.016	92.3
	29	-1,000	0.022	92.1
	25	-1,100	0.063	69.7
29	-1,100	0.063	77.4	

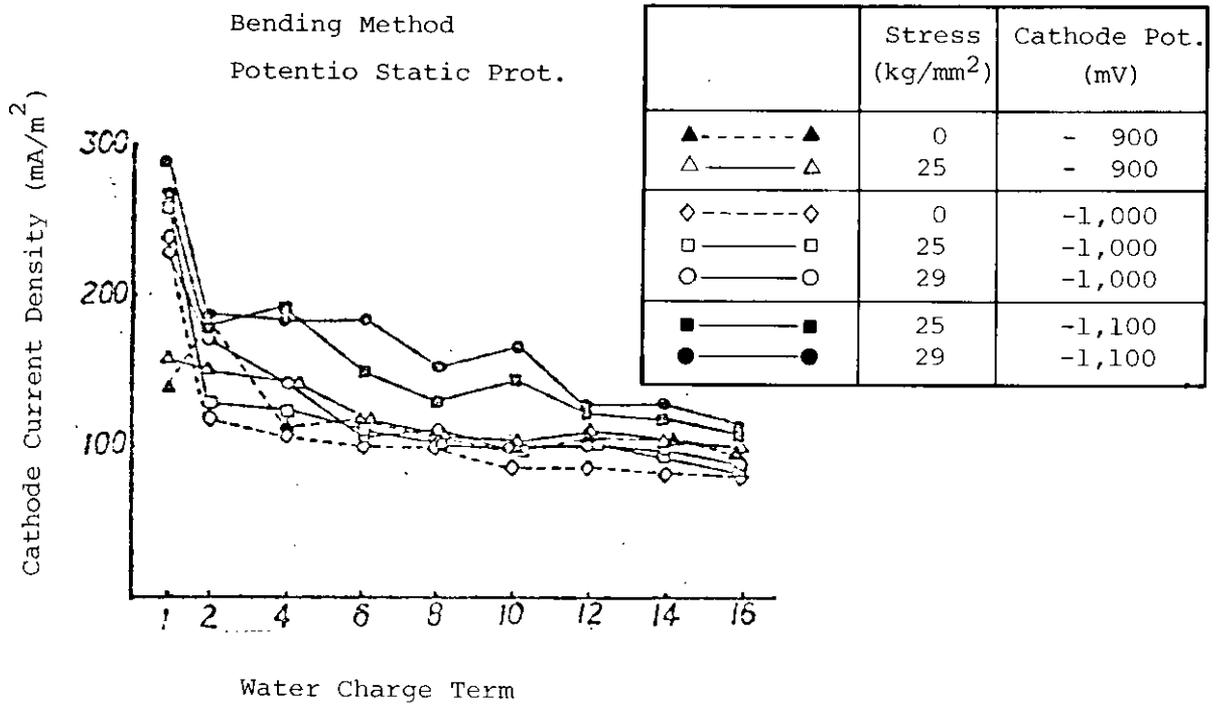


Fig. 3 Variation of Cathode Current Density at the end of Every Water Charge Term

Research on Corrosion Causes and It's Prevention  
for a Permanent Water Ballast Tank

SR-140 Committee of Ship Reseach Association

M. Ota, T. Uchibori & M. Suzuki  
(Nippon Corrosion Engineering Co., Ltd.)

Corrosion of permanent ballast tanks are influenced mainly by ballast/empty periods, ballasting ratio, temperature of environment and stress applied to steel plates of the tanks.

In application of the cathodic protection system to the ballast tanks, experiments were conducted using the tank simulated to actual ballast tank condition on what extent of protection effect will be attained in relation to the corrosion factors noted above.

In these experiments, the stress was excluded from the corrosion factors and also, performance of electro-coating which is effective in de-ballasted period of the tank was investigated for protection effect.

Ballasting Ratio and Temperature

Under the condition of temperature 30°C and 50°C and ballasting ratio 25%, 50% and 100%, potential changes, protection degrees, depth of the maximum pitting on the test pieces of steel were measured.

Increase of temperature and decrease of ballasting ratio also accelerated corrosion of the steel plates, but sufficient cathodic current at initial stage was effective in prevention of pitting even in 25% ballasting ratio and temperature 50°C, indicating more than 80% in protection effect.

### Protection Effect of Electro-coating

Protection degree of the permanent ballast tank in de-ballasting period mainly depends on the performance of the electro-coating produced in ballasting period. Each part of the ballast tank in operation is exposed to many corrosive environments, such as high temperature by sunshine in upper part near deck and outside of the shiphull and high humidity, high temperature environments on inside surface.

Contrary to above conditions, lower part of the hull than water level will be exposed to much different conditions.

Consequently, the effect of cathodic protection depends on the effectiveness and durability of the electro-coating under the various corrosive environments.

Experiment was made using Zinc anode or external power source to produce the electrocoating under different amperages (20 AH/m<sup>2</sup> 140 AH/m<sup>2</sup>) at galvano-stat and setting the electro coated test pieces into the thermostat bath simulated to the actual ballast tank for a constant time to evaluate the effectiveness of coating.

Protection effect of the electro-coating increased with a larger amperage (more than 60 AH/m<sup>2</sup> at initial stage and with the lower cathodic current density of around 0.1 AH/m<sup>2</sup>). Especially performance of electro-coating by the zinc galvanic anode was superior to that of the external power source.

Detrioration of coating was accelerated with a temperature rise of the steel plate, especially in case any difference of temperature given to each side of the steel plate, for example, 70°C/50°C and 50°C/30°C in this experiment.

COIPM POLLUTION GROUP

Questionnaire Concerning Potential Legal Constraints  
on the Use of Organometallic Antifouling Compounds

1. Name Louis H. Disalvo
2. Affiliation Naval Biosciences Laboratory  
University of California, Berkeley
3. Address Naval Biosciences Laboratory  
Naval Supply Center, Bldg 844  
Oakland, California 94625 U.S.A.
4. Specific chemicals used in your research or current antifouling applications.  
N. tributyltin oxide  
N. tributyltin fluoride
5. Specific antifoulant chemicals of possible future interest  
Any newly developed organometallic anti  
foulant chemicals  
(for test purposes only).
6. Laws currently in force in your country governing the use or application of anti-foulant materials as regards:
  - a) Human health and safety:  
Applies to both catagories (a) and (b).
  - 1) Toxic Substances Control Act of 1976: Public Law 94-469
  - 2) Provides comprehensive authority for the federal government to regulate all substances that may produce toxic effects by:

i) requiring private industry to provide test data and supply detailed information on specified substances;

---

ii) prevent or place limitations on the marketing of new substances which the EPA determines are harmful;

---

iii) ban or limit continued marketing of existing toxic substances;

---

iv) early and selective regulation of only those uses of toxic materials likely to be hazardous to human health or to the environment;

---

3) Environmental Protection Agency (EPA)

b) Environmental resources protection:

4) Copies of the law may be obtained by writing to:

C/O E.P.A

---

401 "M" Street S.W.

Washington, D.C. 20460

---

---

---

Please include 1) Name of law in brief; 2) A brief description of intended purpose of law; 3) Governmental agencies enforcing each law; 4) Address where detailed information may be sought concerning specific aspects of each law.

15th COIPM POLLUTION GROUP

Questionnaire Concerning Potential Legal Constraints  
on the Use of Organometallic Antifouling Compounds

1. Name M.MIYOSHI
2. Affiliation Ship research association of Japan  
Japan Paint Industry association
3. Address Ship research association of Japan  
1-15-16 Toranomon Minatoku Tokyo
4. Specific chemicals used in our research or current antifouling applications.
  - 4-1 Current, since 1974.  
Triphenyltin (TPT-) hydroxide, TPT-acetate, TPT-chloride, Zinc dimethyl dithiocarbomate, tetra methyl thiurum sulphite.
  - 4-2 Used in research, expected to be used as "Current",  
\_\_\_\_\_  
TPT-fluoride, TPT-vasatate, TPT-dimethylddithiocarbomate.  
TPT-monochloroacetate.  
TPT-nicotinate, TPT-dibromosuccinate, TPT-methacrylate copolymer.
  - 4-3 Used in research, expected to be used, \_\_\_\_\_  
Tributhyltin (TBT) fluoride,  
TBT-mesodibromosuccinate. TBT-fumarate, TBT-methacrylate copolymer, Tetrachloro-4-(methylsulfonyl) pridine. Tetrachloro isophthalo nitrile, N-m-chloropheny 12,2'-dibror, succinimide 3-chloro-4-phenyl-1.2, dithiol-5-on
5. Specific antifoulant chemicals of possible future interest. Any newly developed organometallic antifoulant chemicals which has data of decomposition in the natural environment,

non accumulation for human body, and expected to be longlife antifoulants.

6. Laws currently in force in your country governing the use or application of anti-foulant materials as regards:

a) Human health and safety:

Apply to both categories (a) (b)

1) Law Concerning the Examination and Regulation of  
Manufacture, etc., of Chemical Substances.

Law No. 117, 1973.

Bureau of Basic INDUSTRY, Ministry of International  
Trade & Industry, TOKYO.

\* Basic law concerning Government Control in order to prevent pollution of environment to keep human health, cooperating with a2 and a3.

(See attached explanation, content No.1,2,3)

2) Industrial Safety & Health Law

Law No.57, 1972. Regulation No.318, 1972. Ministry  
of Labor TOKYO.

\* Law for laborer's health & environmental safty based on Law No.117.

3) Poisonous & Deleterious Substances Control Law.

Law No. 303, 1950. Ministry of Health Welfare.

\* Law for marketing & handling such chemical substances.

4) All poisons accepted by the Laws can be used subject to mutual acceptance by the Japan Shipbuilding Industry Association and the Japan Paint Industry Association.

b) Environmental resources protection:

Basic Law For Environmental Pollution Control .....

.....Environment Agency, TOKYO

Law No. 132, 1967

Air Pollution Control Law.

..... Environment Agency, TOKYO

Law No. 97, 1968

Water Pollution Control Law.

..... Environment Agency, TOKYO

Law No. 138, 1970

POLLUTION GROUP, COIPM #15  
M. MIYOSHI COMMITTEE, SBRA OF JAPAN  
STUDIES ON THE TOXICITY OF SOME ORGANIC ANTI-FOULING  
COMPOUNDS AND ANTI-FOULING PAINTS

OSAMU WADA, TETSU ONO AND MASARU MAGAHASHI  
Department of Hygiene and Preventive Medicine  
Faculty of Medicine, University of Tokyo

For elucidating the toxicity of some newly developed organic anti-fouling compounds and paints, acute toxicity tests were designed on experimental animals (acute oral toxicity and acute percutaneous toxicity), and on men (a patch-test for allergic skin reaction). These toxicities were then compared with those of cuprous oxide.

1. Chemicals and paints tested

1-1. Anti-fouling chemicals

- A. N-m-chlorophenyl 2, 2'-dibrom succinimide
- B. Tetra chloro isophtalonitrile
- C. 3-Chloro-4-phenyl-1, 2-dithiol-5-one
- D. Cuprous oxide

1-2. Anti-fouling paints

a-1. Chlorinated rubber type AF

containing 10%A and 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

b-1.

containing 10%B and 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

c-1.

containing 10%C and 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

d-1.

containing 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

a-2. Vinyl type AF

containing 10%A and 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

b-2.

containing 10%B and 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

c-2

containing 10%C and 30%  $\text{Cu}_2\text{O}$

d-2

containing 50%  $\text{Cu}_2\text{O}$

## 2. Methods

### 2-1. Acute oral toxicity (Sample A, B, C)

Male mice of DD strain weighing 12-22g were used  
A given chemical was homogeneously suspended in a small amount of salad oil and administered by oro-gastric tubing (0.2 ml/20g body weight). A group of five mice was used for each dosis, and LD<sub>50</sub> was calculated by counting animals which were affected fatally within 48 hours after administration.

### 2-2. Acute percutaneous toxicity (8 kinds of paints)

Animals; Three kinds of animals, that is, a group of five male mice of DD strain, a group of three young male guinea pigs, and three young rabbits, were used for each sample. Another group of ten male mice for each sample was prepared for observing the effects of paints on growing curve of the animals.

Methods of application; Each sample was applied by using a brush at the center of the back of the animals two days after they were shaved, each in a circle, about about 2 cm (mice) or 5 cm (guinea pigs and rabbits) in diameter. Mean weights of the applied paints were about about 0.4g per mouse and 0.6g per guinea pig or rabbit.

Periods of observation; Mice; three days and 18 days

Guinea pigs; three days

Rabbits; three days

Item of the test:

- 1) Observations on the skin during the examination period and histopathological changes of the sample-painted part of the skin.
- 2) Changes of the body weight and clinical observations during 18 days-examination for mice.

### 2-3. Patch test (Sample A, B, C)

Subjects; Twenty-three healthy adults of 22-41 years

old (15 men and 8 women).

Method; A standard method using adhesive plasters for patch test was adopted. Each sample was suspended in vegetable oil (0.1%, w/w) and applied. The plasters were removed 48 hours after application and the presence of skin reaction was judged after removal of the plasters.

### 3. Results and Comments

#### 3-1. Acute oral toxicity (LD<sub>50</sub>)

LD<sub>50</sub> for each chemicals (mice) is shown in Table 3-1. All chemicals tested were less toxic in this experimental animals.

Table 3-1. LD<sub>50</sub> for mice of anti-fouling chemicals

Chemicals	LD <sub>50</sub> (mg/kg body weight), 48 hrs. after oral administration
A. N-m-chlorophenyl 2-2'-dibrom succinimide	> 2000
B. Tetra chloroisophtalonitrile	> 2000
C. 3-Chloro-4-phenyl-1,2 dithiol-5-one	> 2000

#### 3-2. Acute percutaneous toxicity

##### 3-2-1. Changes of body weight and clinical observations of the treated mice.

Results are illustrated in Fig. 3-2-1. For each painttreated mice group, a temporary slight restraint of weight increase after application was observed as compared with the control group (cuprous oxidetreated). In a few days, however, the restraint dissapeared and all the groups showed a normal growth curve. Any significant difference of the effects between the two base-components, that is, chlorinated rubber and vinyl

bases, was'nt observed.

There was nothing abnormal in the animal's movements and nothing particularly abnormal was observed by neurological examination, etc. None of the animals died.

3-2-2. Pathological examinations of the treated skins.

Results are summarized in Table 3-2-2. On gross observation slight depilation and thickening of the treated skin were found in an acute stage (3rd day) in some of the groups. The changes, however, took the convalescent process during 18 days examination, with the exceptional individuals which showed persistent small ulceration or purulent inflammation in the groups treated paint samples such as a-1, a-2, and c-1. These reactions might result from secondary infection at the affected site of the skin. Nothing abnormal was observed on the 18th day observation, even for the groups which showed depilation and thickening at the early stage of the examination. Slight swelling of the basal cells, slight keratinization and proliferation of epidermis cutis were pathologically observed in almost all the groups including the control group. Inflammatory changes such as infiltration of leukocytes and edema were also observed at the acute stage in animal groups a-1, a-2, and b-1 of mice and rabbits. But these inflammatory changes were confirmed to disappear on 18th day in all groups of mice. All the reaction observed such as keratinization and proliferation of the epidermis were considered as the normal defence reaction of the skin against foreign substances. Furthermore, it should be noted that these reactions were only temporary and didn't advance to obvious skin lesions. Small ulcerative changes produced on a few mice, according to the possible

secondary infection, seemed as the results of the especially strong adhesion of the sample paints.

3-2-3. Patch test.

The results are shown in Table 3-2-3. No allergic reaction was observed in any of the tested subjects.

Fig. 3-2-1. Changes of body weight of mice after treat

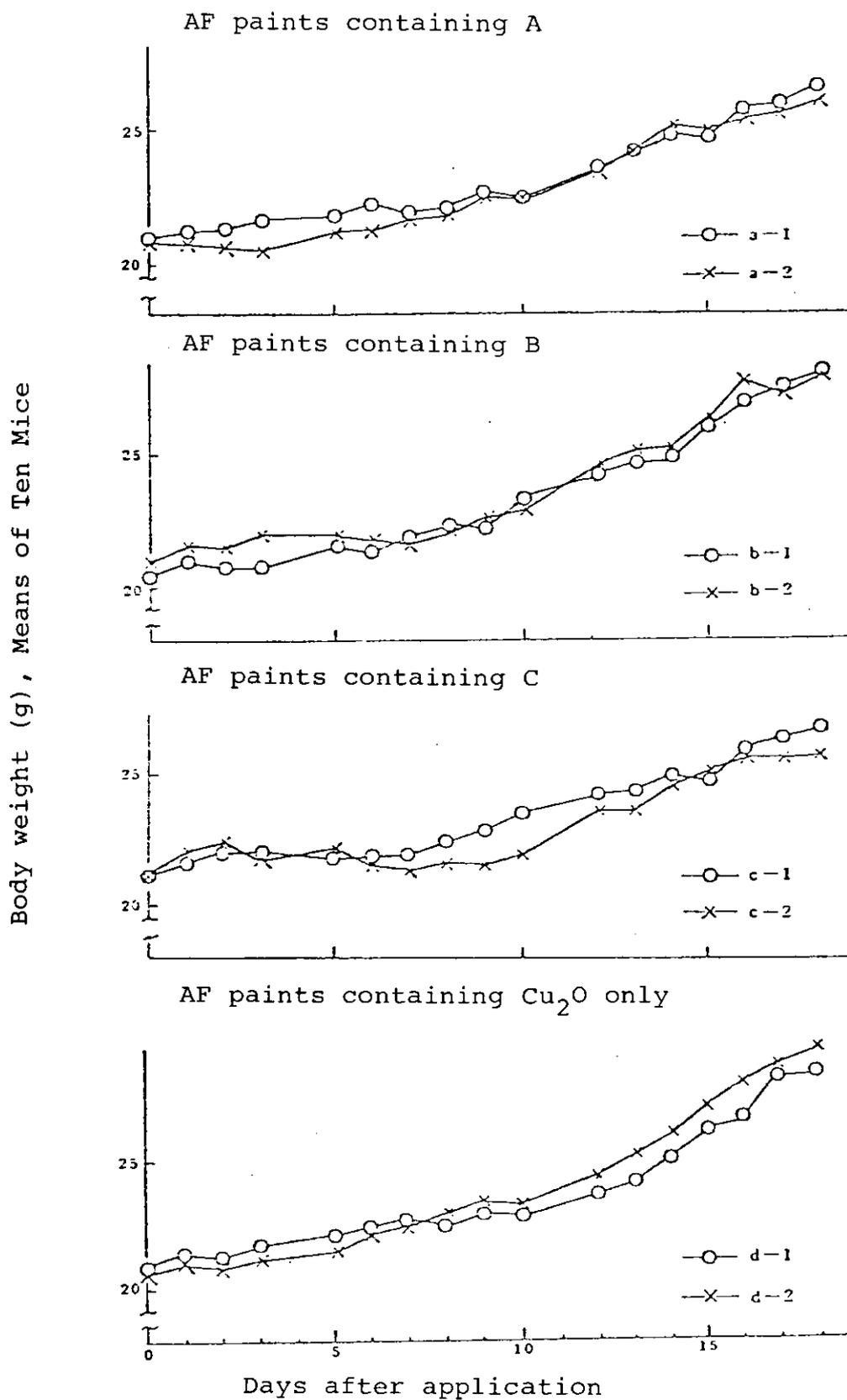


Table 3-2-2-a

Pathological findings of the skin of mice treated with AF paints

Gross findings	Applied AF paints								
	a-1	a-2	b-1	b-2	c-1	c-2	d-1	d-2	
Loss of hair, etc.	3rd day	+	+	+	+	+	+	-	-
	18th day	±	±	-	-	paint-coat at- tached slight ulceration under paint- coat	-	-	-
Histological findings									
Proliferation and keratinization of epidermis	3rd day	±	±	±	±	±	+	±	+
	18th day	++	+	±	-~±	+	±	±	±
Swelling of basal cells	3rd day	±	±	±	+	±	±	±	+
	18th day	+	+	±	±	±	±	±	±
Edema	3rd day	±	±	±	-	-	-	-	-
	18th day	-	-	-	-	-	-	-	-
Infiltration of Leukocytes	3rd day	+	+	+	-	-	-	-	-
	18th day	±	-	-	-	-	-	-	-
Necrosis	3rd day	-	-	-	-	-	-	-	-
	18th day	-	-	-	-	-	-	-	-
Desquamation of epidermis	3rd day	+	+	+	-	-	-	-	-
	18th day	-	-	-	-	-	-	-	-

-: no change, ±: minimum change, +: slight change, ++: moderate change, +++: strong change

Table 3-2-2-b

Pathological findings of the skin of guinea pigs and rabbits treated with AF paints

:Observations were made on the third day after application.  
:Criteria of findings are the same as described in Table 3-2-2-a

Animal	Guinea pigs										Rabbits					
	a-1	a-2	b-1	b-2	c-1	c-2	d-1	d-2	a-1	a-2	b-1	b-2	c-1	c-2	d-1	d-2
Gross findings																
Loss of hair	±	±	±	-	-	-	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-
Histological findings																
Proliferation and keratinization of epidermis	+	+	±	±	±	+	+	+	++	++	+	±	-	~±	±	±
Swelling of basal cells	+	~++	±	±	±	+	+	+	++	++	+	±	-	~±	+	+
Edema	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±	±	-	-	-	-	-
Infiltration of leukocytes	±	±	-	-	-	-	-	-	±	±	-	-	-	-	-	-
Necrosis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Desquamation of epidermis	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-

Table 3-2-3 Skin-reaction to AF chemicals:  
 Table 3-2-3 Patch test

Subject No.	Age & Sex		Allergic factor	AF chemicals		
				A	B	C
1	41	M	-	-	-	-
2	39	M	-	-	-	-
3	39	M	-	-	-	-
4	37	M	-	-	-	-
5	34	M	-	-	-	-
6	32	M	-	-	-	-
7	30	M	-	-	-	-
8	28	M	-	-	-	-
9	27	M	-	-	-	-
10	27	M	-	-	-	-
11	24	M	-	-	-	-
12	24	M	-	-	-	-
13	24	M	-	-	-	-
14	23	M	-	-	-	-
15	22	M	-	-	-	-
16	38	F	-	-	-	-
17	38	F	-	-	-	-
18	31	F	-	-	-	-
19	31	F	-	-	-	-
20	28	F	-	-	-	-
21	23	F	-	-	-	-
22	23	F	-	-	-	-
23	22	F	-	-	-	-

Specciarists in Fouling and Anti-Fouling Study in Japan

- K.ARAKAWA the Fisheries Research Laboratory of Hiroshima Prefecture (Ondo-machi, Aki-gun, Hiroshima)
- M.ARASAKI the Faculty of Agriculture, Nihon University (Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo)
- M.IMAJIMA the Zoological Department, National Science Museum, Tokyo (Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo)
- T.KAJIWARA the Oceanographic Institute of Tokyo University (Minamidai, Nakano-ky, Tokyo)
- T.KAWAHARA the Faculty of Fisheries, Mie University (Edobashi, Tsu-shi, Mie Pref.)
- M.KOZAKA the Faculty of Oceanography, Tokai University (Orido, Shimizu-shi, Shizuoka Pref.)
- K.CHIBA the Fisheries Research Institute of the Faculty of Agriculture, Tokyo University (Hamanako, Hamamatsu-shi, Shizuoka Pref.)
- R.HIRANO the Faculty of Agriculture, Tokyo University (Yayoi-cho, Hongo, Tokyo)
- S.MAWATARI the Fouling Research Institute, ex-curator of National Science Museum, Tokyo (Uehara, 1-23-7, Shibuya-ky, Tokyo)
- T.MIYAJIMA the Tokyo University of Mercantile Marine (Etsujima, Koto-ku, Tokyo)

添付 7

Cirripeds are found in the marine fouling community of Japan	most widely distributed substrate	Place	Season	Depth	Size time dia. mm/month
Balanus Amphitrite Hawaiiensis	ships bottom plate	bays in all JAP	spring } autumn	0 - 5	10 - 15
Balanus Amphitrite Tesselatus	ships bottom buoy	open sea in JAP	spring } autumn	0 - 5	10 - 15
Balanus Amphitrite Albicostatus	ships bottom buoy	bays in all JAP	spring } autumn	0 - 10	10 - 15
Balanus Improvisus	ships bottom plate	bays in south Japan	spring } autumn	0 - 10	10 - 20
Balanus Endrnea					
Balanus Amphitrite Krugeri	breakwater warf	bays in Japan	spring } summer	0 - 2	10 - 15
Balanus Tintinnabulum Rosa	ships bottom plate buoy	open sea	spring } autumn	3 - 10	10 - 30
Balanus Rostratus	ships bottom buoy	bays	autumn	0 - 3	10 - 20
Balanus Trigonus	ships bottom plate buoy	bays in north Japan	spring } autumn	0 - 5	10 - 15
Other cirripeds					length mm/month
Lepas Anatifera	ships bottom buoy		spring~ autumn	0 - 10	30 - 50
Conchoderma Auritum	ships bottom buoy		spring~ autumn	0 - 10	30 - 50
Poecilasma Kaempferi	ships bottom buoy		spring~ autumn	0 - 10	10 - 20

Bibliographical data

Settlement and Growth of Acorn Barnacle, <i>Balanus amphitrite communis</i> Drawin. 1	S.Mawatari Y.Hirosaki S.Kobayashi	miscellaneous report of the Research Inst. for Natural Resources March 1954
" Drawin. 2		June 1954
Biological Approach to the Water Conduit Fouling in Littoral Industrial Districts along the Coast of Japan (1)	S.Mawatari H.Kitamura M.Inaba K.Kosaka	June 1954 May 1962
" (2)		May 1963
Biological Studies on Fouling in Japanese Harbors 1	S.Mawatari	December 1967
Studies on the Marine Fouling Communities 3	T.Kawahara	Report of Faculty of Fisheries, Prefectural University of Mic, Vol.5, No.2 (1965)