

本研究は、モーターボート競走公益資金による(財)日本船舶振興会の補助金を受けて実施したものである

日本造船研究協会報告 第102号



第201研究部会

塗膜の耐久性評価法に関する調査研究

総合報告書

平成二年三月八日
日本造船研究協会
第201研究部会
報告書

平成二年三月八日
日本造船研究協会
第201研究部会
報告書

平成2年3月

社団法人
日本造船研究協会

は　し　が　き

本報告書は、日本船舶振興会補助事業として、昭和60年度から平成元年度までの5ヶ年計画により、日本造船研究協会第201研究部会において実施した「塗膜の耐久性評価法に関する調査研究」の成果をとりまとめたものである。

第201研究部会委員名簿

(敬称略、順不同)

部 会 長	宮 嶋 時 三 (東京商船大学名誉教授) (S. 60～H. 1)
幹 事	在 田 正 義 (船 舶 技 術 研 究 所) (S. 60～H. 1)
	石 田 富 之 助 (日 本 ペ イ ン ト) (S. 60)
	楠 野 秀 晃 (日 本 ペ イ ン ト) (S. 61～H. 1)
	板 垣 浩 (横 浜 国 立 大 学) (S. 60～H. 1)
	石 塚 鉄 夫 (横 浜 国 立 大 学) (S. 60～H. 1)
	植 田 健 二 (三 菱 重 工 業) (S. 60～H. 1)
	翁 長 一 彦 (船 舶 技 術 研 究 所) (S. 60～63) (日本造船研究協会) (H. 1)
	岡 田 正 三 (S. 60～H. 1)
	小 田 切 智 代 司 (石 川 島 播 磨 重 工 業) (S. 60～61)
	山 上 和 政 (石 川 島 播 磨 重 工 業) (S. 62～H. 1)
	神 浦 真 帆 (N K K) (S. 60～H. 1)
	神 例 昭 一 (住 友 重 機 械 工 業) (S. 60～62)
	岸 本 衛 (住 友 重 機 械 工 業) (S. 63～H. 1)
	久 保 淳 (三 井 造 船) (S. 60～H. 1)
	佐 野 俊 一 (日 本 油 脂) (S. 60～H. 1)
	柴 田 昭 男 (三 菱 重 工 業) (S. 63～H. 1)
	末 武 幸 男 (日 本 油 脂) (S. 60～H. 1)
	鈴 木 成 男 (日本造船主協会) (S. 60～H. 1)
	竹 本 獣 (日 本 ペ イ ン ト) (S. 60～H. 1)
	永 井 欣 一 (広 島 大 学) (S. 60～63) (広 島 電 機 大 学) (S. 63～H. 1)
	日 比 輝 美 (三 菱 重 工 業) (S. 60～63)
	平 井 靖 男 (日 立 造 船) (S. 60～H. 1)
	平 間 敏 郎 (関 西 ペ イ ン ト) (S. 60～62)
	樅 山 巍 (関 西 ペ イ ン ト) (S. 63～H. 1)
	廣 田 信 義 (中 国 塗 料) (S. 60～63)
	上 寺 孝 明 (中 国 塗 料) (H. 1)
	南 義 夫 (横 浜 国 立 大 学 名 誉 教 授) (S. 60～H. 1)
	三 好 貢 (S. 60～H. 1)

幹 事 森 稔(川崎重工業) (S.60~61)
委 員 山本彰利(川崎重工業) (S.62~H.1)
朝倉祝治(横浜国立大学) (S.60~H.1)
石川 浩(カナエ塗料) (S.60~61)
高橋 齊(カナエ塗料) (S.62~H.1)
大島卓雄(日本郵船) (S.60~62)
井上幸一(日本郵船) (S.63)
田中康夫(日本郵船) (H.1)
大西重雄(海上技術安全局) (S.61)
佐々木博通(海上技術安全局) (S.62~H.1)
大八木正広(日本海事協会) (S.60~62)
笛路真三(日本海事協会) (S.63)
釋 弘(日本海事協会) (H.1)
金田 護(山下新日本汽船) (S.60~61)
東 攻(山下新日本汽船) (S.62)
藤井敬治(山下新日本汽船) (S.62~H.1)
星埜史明(ナビックスライン) (H.1)
谷口 誠(大阪商船三井造船) (S.60~H.1)
楠原孝二(川崎汽船) (S.60~61)
安田征夫(川崎汽船) (S.62~H.1)
佐々木忠平(新来島どっく) (S.60~62)
徳永勝幸(新来島どっく) (S.63~H.1)
仙波 亨(東亜ペイント) (S.60~62)
村瀬 潔(東亜ペイント) (S.63~H.1)
鈴木昭雄(兎田化学工業) (S.60~62)
宮本芳文(兎田化学工業) (S.63~H.1)
田嶋 弘(神東塗料) (S.60~H.1)
高屋鋪尚史(出光タンカー) (S.62~H.1)
寺岡康裕(尾道造船) (S.60)
林 邦久(尾道造船) (S.61~H.1)
永野侃(昭和海运) (S.60~H.1)
長浜修(川崎重工業) (S.60~H.1)
東田健司(大阪造船) (S.60)
北村幹夫(大阪造船) (S.63~H.1)
平山昭邦(ヘンペル) (S.60)
武津邦雄(神戸ペイント) (S.60~62)
落合俊彦(神戸ペイント) (S.63~H.1)
丸山裕規(三井金属塗料化学) (S.60~H.1)
横地忠五(大日本塗料) (S.60~H.1)

() 内は任期を示す。

目 次

主要号

1. まえがき	1
2. 調査研究の目的	6
2. 1 塗膜による防食システム及び防汚システムにおける耐久性評価の位置付け	6
2. 2 調査研究項目	9
2. 3 研究項目と塗膜の耐久性評価システムとの関係	10
3. 防錆塗膜の耐久性評価	14
3. 1 共通防食仕様	14
3. 2 塗膜劣化測定法	14
3. 2. 1 各種評価法に関するアンケート調査	14
3. 2. 2 塗膜の外観評価法	16
3. 2. 3 塗膜の物理的特性	17
3. 2. 4 塗膜の付着強さの測定	17
3. 2. 5 塗膜の直流抵抗と分極抵抗の測定	18
3. 2. 6 塗膜の交流インピーダンス測定法	20
3. 3 交流インピーダンスの測定による塗膜の劣化判定法	25
3. 3. 1 塗膜の耐久性と交流インピーダンス	25
3. 3. 2 援用マイクロコンピュータによるインピーダンス連続測定	41
3. 3. 3 実用型塗膜測定装置の開発	50
3. 3. 4 塗装材塗膜の等価回路の検討	61
3. 3. 5 まとめ	66
3. 4 劣化促進試験法	67
3. 4. 1 劣化促進試験とその意義	67
3. 4. 2 劣化促進試験法と測定期例	67
3. 4. 3 まとめ	82
3. 5 下地処理グレードと塗膜の耐久性	84
3. 5. 1 試験方法	84
3. 5. 2 試験結果	88
(1) 飛沫部暴露試験結果	88
(2) 没水部暴露試験結果	89
(3) 飞沫部と没水部との比較	89
(4) 下地処理グレードと塗膜の耐久性	90
(5) 塗膜の劣化要因の検討	91
3. 5. 3 まとめ	126
3. 6 繰り返し荷重を受ける塗膜の耐久性	127

3. 6. 1 試験方法	127
3. 6. 2 試験結果	135
3. 6. 3 まとめ	167
3. 7 塗装金属の耐久性についての一考察	169
4. 塗膜の耐久性に関するデータベース	173
4. 1 データベース研究の意義	173
4. 2 耐用期間データベース	173
4. 2. 1 はじめに	173
4. 2. 2 背景	173
4. 2. 3 サンプルと耐用期間の推定式	175
4. 2. 4 要因解析	179
4. 2. 5 各種要因に関する検討	181
4. 2. 6 結論	182
4. 3 劣化度データベース	186
4. 3. 1 SR 201で得られたデータの一覧	186
4. 3. 2 データベースの構成	186
4. 3. 3 各社のデータの比較	186
4. 3. 4 結論	187
4. 4 施工要因の影響データベース	202
4. 4. 1 塗装対象面の曲率半径と膜厚分布	202
4. 4. 2 隅肉継手部の処理方法と膜厚分布	211
4. 4. 3 膜厚分布と腐食疲労強度との関係	219
4. 5 まとめ	224
4. 5. 1 データベースの充実とその効果	224
4. 5. 2 劣化促進試験データの扱い	224
4. 5. 3 データベース間の関係	224
5. 防汚塗料の耐久性評価	229
5. 1 防汚剤の溶出速度の測定	229
5. 1. 1 防汚剤溶出速度の測定法	229
5. 1. 2 各種測定法とそれらの比較	229
5. 1. 3 回流水槽法による防汚性能の測定法	229
5. 1. 4 防汚性能と耐久性	230
5. 1. 5 まとめ	234
5. 2 防汚塗膜表面に付着したスライムの定量法と測定結果	246
5. 2. 1 付着性スライムの定量法	246
5. 2. 2 アントロン法によるスライムの定量法と測定結果	248
5. 3 文献調査	258

5. 3. 1 調査目的	258
5. 3. 2 調査方法	258
5. 3. 3 種類別収集文献集	259
5. 3. 4 まとめ	259
5. 4 まとめ	259
6. 総括	261
あとがき	265

主要記号

標準塗装仕様関係

S h	: ショットブラスト処理
S d	: サンドブラスト処理
I Z P	: 無機ジンクプライマー
C R · A / C · H B	: 塩化ゴム外板錆止塗料厚塗型
P E · A / C	: ピュアエポキシ外板錆止塗料中塗り用
P E · T / S	: ピュアエポキシ外板錆止塗料上塗り用
I Z	: 無機ジンク塗料
T E	: タールエポキシ塗料
P E F	: ピュアエポキシ・ガラスフレークラインニング材料

劣化パラメーター関係

f	: 交流インピーダンス測定時間の周波数 [Hz]
R _x	: 交流抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] 表示例 R _x (f = 1 kHz)
C _x	: 交流容量 [$F \cdot \text{cm}^2$] 表示例 C _x (f = 1 kHz)
$\tan \delta_x$: 回路で $\tan \delta_x = 1/2 \pi f C_x R_x$
R	: 直流抵抗=体積抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
P	: 付着強さ [kgf/cm^2]
X _v	: 塗膜の吸水率 X _v = 100 log (C _m /C _{mo}) / log 80
X _v	: 吸水率 (Vol %)
C _m	: ある時間浸漬後の静電気容量
C _{mo}	: 浸漬開始時の静電気容量

その他の

R _{max}	: 表面粗さの最大高さ [μm]
R _a	: 表面粗さの中心線粗さ [μm]
R _z	: 表面粗さの10点平均粗さ [μm]
T	: 塗膜厚さ [μm]
σ / m	: 塗膜厚さ分布の変動係数
σ	: 標準偏差
m	: 平均値
t _e	: 浸漬期間 (hour, day, month, year)
N	: 荷重繰返し数

1. まえがき

就航後の船体損傷例の大部分は構造材の腐食耗によることが明らかにされて来ている。これは従来の塗装設計が経験ベースによるものであり、防錆塗膜の性能が十分理論的に把握された上で、設計及び就航後の管理がなされていないことに起因している。

そこで、従来の経験ベースによる塗装設計から脱却し、塗膜性能の定量的な評価に基づいた塗装設計を行なうために、近年、飛躍的に進歩した分析機器及び評価手法を適用して、船舶用防錆塗膜の劣化度の実用的評価を行うと共に、さらに早期評価法としての促進試験法の開発及び実環境における塗膜の劣化と促進試験による劣化の相関を考えたデータベースの作成を行った。

また、塗装下地処理グレード、荷重変動及び衝撃荷重（構造材の繰り返し応力等）と塗膜性能の関係も把握することとした。

さらに、船舶・海洋の塗装系でもう一つの重要な性能は、船舶運航の燃料経済に及ぼす耐生物汚損性があり、このため、生物汚損度合の定量的把握と長期性能評価法の開発を行った。本研究は昭和60年度から5ヶ年計画で実施されたが、研究項目ごとの成果の概要は次の通りである。

(1) 塗膜の耐久性評価法

塗膜の耐久性を把握するためには従来の塗膜欠陥（例えば、ふくれや錆）が発生する時間を知る方法だけでは不十分で、これに代わって、塗膜内部と塗膜下の劣化度合の経時変化をとらえることができる定量的な評価法の開発が望まれる。

そこで、本研究では塗膜性能の評価法について研究担当委員にアンケート調査をお願いし、その中から有望視される評価法を絞り込み、又、各種の塗膜劣化促進試験法と組み合わせて評価法の検討を行った。

このときの供試塗装材はバラストタンク用タールエポキシ塗料と外板用塩化ゴム系塗膜の2種とした。

得られた成果の概要は次の通りである。

- (a) 外観観察、付着強さ、カレントインターラプタ法による抵抗・容量及びLCRメータ（1KHz）によるインピーダンス法等の評価方法では塗膜の劣化度の経時変化は把握しにくい。
- (b) 塗装下地処理として使用する無機ジンクプライマのブリスタ抑制効果が劣化促進液中で約100日にもおよぶことを明らかにし実環境下での有用性を示した。
- (c) 市販のインピーダンス計測装置（FRA）を塗装鋼板の評価のために使用する場合には、塗膜の劣化の状態によっては高周波数側と低周波数側でインピーダンスの値が大きく異なるため、広い周波数帯域にわたって安定な計測ができないため注意が必要である。
- (d) 塗膜劣化度は従来から使用されていた1KHzの周波数における $\tan \delta$ よりも低周波数1から10Hzにおけるインピーダンス測定から得られる $\tan \delta$ 法による評価が有効である。また、実用型塗膜測定装置として自動感度調整機能を備え、周波数特性として1～32Hzの低周波発振型インピーダンス計を試作した。
- (e) 従来のインピーダンス計測法は被計測物からアース線をとる必要があったが、3個の電極を組み合わせることによって塗装された構造物からアース線を引くことなく、塗装鋼板面のインピーダンスを計測できる新しい計測方法を開発した。
- (f) 試料の計測セルの大きさと $\tan \delta$ 塗膜劣化指標の関係を明らかにし、広面積塗装面へのインピーダンス評価法の実用上の問題点を明らかにした。

- (g) 採用マイクロコンピュータによる交流インピーダンス連続測定プログラムの開発により、塗膜劣化のモニタリングへの可能性が得られた。
- (h) 塗装金属の耐久性と膜厚および膜厚分布との関係を考察し、耐久性によばず膜厚分布の重要性を明らかにした。
- (i) 塗装鋼の劣化モードの等価回路を水分や塩分が徐々に浸透する段階と発錆する段階の2つにわけてシミュレーション計算した結果、天然海水中や塗膜劣化促進液中で得られる塗装材の劣化傾向と一致する結果を得、劣化モードに対する概念を明らかにした。

(2) 塗膜の劣化促進試験

船舶及び海洋構造物等で施工する長期防食塗装系の耐久性を短期間で評価できる加速試験法は、塗膜内部や塗膜下の劣化状況を検討するための塗膜耐久性判定法の研究効率向上の上からも重要である。（試験期間が短期間ですむ。）

加速試験法は次の4種に絞って検討し、このときの評価法は外観、付着強さ及びインピーダンス法を使用した。

- ・塩分濃度が異なる温海水浸漬試験
- ・温度勾配下浸漬試験
- ・劣化促進液浸漬試験
- ・温海水浸漬+紫外線照射による乾湿交番試験

なお、このときの供試塗装材は、タールエポキシ系塗料と塩化ゴム系塗料の2種を主体に、又、使用部位によってはエポキシ系塗料を加えた。

得られた夫々の成果は次の通りである。

(a) 塩分濃度の異なる温海水浸漬試験

- ・タールエポキシ系塗膜については浸漬200日まで、外観の異常もなく、又、塩分濃度が1KHzでのインピーダンス及び付着強さに与える影響は小さく、これから加速劣化性も小さい。
- ・塩化ゴム系塗膜については浸漬200日まで、塩分濃度が外観、1KHzでのインピーダンス及び付着強さに与える影響がわずかに見られるが、これらの劣化指標との相関性は明瞭ではない。
- ・上記の検討結果から、塩分濃度の異なる温海水浸漬による試験ではタールエポキシ系塗膜及び塩化ゴム系塗膜の塗膜劣化への促進性は小さいと判断された。

(b) 温度勾配下浸漬試験

- ・塩化ゴム系塗膜の劣化形態は当初、発錆が観察され、試験時間が長くなると塗膜ふくれも共存した。一方、タールエポキシ系塗膜はふくれ発生から始まり、時間の経過と共に発錆が加わっている。このように塩化ゴム系塗膜とタールエポキシ系塗膜とは劣化形態及び劣化機構が異なっているが、これは塗膜中の防錆顔料等の配合量が影響していると思われる。
 - ・塩化ゴム系塗膜の塗膜ふくれ発生と1KHzでのインピーダンス、付着強さ、吸水率の劣化指標との相関性は得られなかった。
- 一方、タールエポキシ系塗膜の塗膜ふくれ発生と1KHzでの抵抗(R_x)と $\tan\delta$ の劣化指標との相関性は時間のずれがあるが可能性がうかがえた。
- ・塩化ゴム系塗膜の実環境での寿命（ふくれ発生）を文献等から4年、またタールエポキシ系塗膜のそれを8年として、本温度勾配試験による促進倍率を算出すると、塩化ゴム系塗膜が30倍、タールエポキシ系塗

膜が 580倍となり、実環境での耐久性とは相反する促進倍率となった。

- ・本温度勾配試験は本研究の1～2年度に実施した関係上、その当時、本研究成果のFRA法での $\tan \delta$ による検討はできなかった。今後 $\tan \delta$ の周波数特性と劣化指標の関係を検討することにより、塗膜劣化との相関性は得られるものと考えられる。

(c) 劣化促進液浸漬試験

(i) タールエポキシ系塗膜について

タールエポキシ系塗膜について40°C MH I液浸漬試験の1KHzでのRx, Cx, $\tan \delta$ の経時経過は、浸漬70日目からインピーダンス (Rx, Cx, $\tan \delta$) が急激に変化し、次いで100日頃にふくれが発生した。

- ・自然海水浸漬でのタールエポキシ系塗膜のRxと本促進浸漬のタールエポキシ系塗膜のRxの比から、目算により加速倍率を求めるとき、約200倍となった。

(ii) 塩化ゴム系塗膜について

- ・浸漬7日間で1部の試験板にふくれが発生し、さらに14日間を経過すると、いずれもふくれが発生した。
- ・塗膜インピーダンス及び吸水率の経時変化が非常に大きいが、これは塗膜の促進液による劣化のため、水分の拡散速度が試験の途中で変化したものと考えられる。劣化促進液による促進法はタールエポキシ系塗膜の加速促進劣化法として有効と判断されるが、塩化ゴム系塗膜に対しては余りにも加速促進が大きいため、他の試験液の検討が必要と考えられる。

(3) 塗装下地処理グレードと塗膜の耐久性

塗膜の耐久性に与える下地処理グレードの影響調査は、日本造船研究会規格JSRA-SPSS-1984のうち代表的な下地処理10種（1次処理1種、2次処理9種）と防食用塗料3種の組合せについて評価した。下地処理は歪取りと溶接の損傷を付与した場合について、パワーツール、サンドブラストそれぞれ2種類のグレードの処理を行い、塗料は厚膜型タールエポキシ、エポキシ、厚膜型塩化ゴム塗料の3種類を対象とした。暴露環境は、海浜飛沫部および天然海水没水部を想定して天然試験と促進試験を行い、塗料の耐久性を外観、電気的特性、付着強さの経時変化から下地処理の影響を評価した。その結果、塗料毎に下地処理の塗膜の耐久性に及ぼす影響を測定項目別に得た。その内容を具体的に示すと、

- (a) 外観上は飛沫部、没水部とも低級なグレードであるパワーツール処理の方がサンドブラスト処理よりも欠陥が発生しやすく、また飛沫部に暴露した塩化ゴム塗料は3～4年経過するとチェックングが発生し、電気抵抗の低下、電気容量、 $\tan \delta$ の増加が著しくなることが認められた。
- (b) 電気特性は飛沫部、没水部とも経時とともに電気抵抗は低下、電気容量および $\tan \delta$ は増加する傾向が認められた。
- (c) 付着強さについては飛沫部のエポキシ、塩化ゴム塗料、没水部の3種類の塗料で低級なグレードであるPt 1処理材の付着強さの低下が著しくなることが認められた。
- (d) 天然試験と促進試験との比較も行い、飛沫部の促進試験（紫外線照射7H+40°C天然海水浸漬7日を1サイクル）はエポキシ、塩化ゴム塗料については1.2～1.6倍の促進倍率であり、一方没水部の促進試験（40°C天然海水浸漬）はタールエポキシ塗膜の付着強さに関しては約1.4倍の促進倍率が得られた。

(4) 繰り返し荷重を受ける塗膜の耐久性

船舶や海洋構造物は波浪や潮流などの外力の繰り返し作用により、絶えず変動荷重を受ける。海洋環境中でも、腐食性の厳しい飛沫帶におかれる構造部位に対しては、塗料やライニングなどの被覆防食材によって腐食対策が施

されている。しかし、これらの被覆材塗膜の耐久性に及ぼす繰返し荷重の影響については、未だ十分な解明が行われていないといえる。

そこで、本研究項目では、数種の被覆防食塗膜に及ぼす低サイクル繰返し荷重の影響について、各被覆材の種類や塗膜条件、並びに環境条件などの観点から検討し、変動荷重下における防食塗膜の耐久性についての究明・評価を試みた。なお、実施した繰返し荷重試験としては、一定速度での定荷重試験と衝撃重畠試験を行った。また、塗膜の評価試験としては、外観観察と携帯型交流インピーダンス測定及び援用マイクロコンピュータによるインピーダンス自動計測法についても検討した。

得られた結果の概要をまとめると以下のとおりである。

- (a) 対象とした5種類の防食塗膜の中には、 $\pm 20\text{kgf/mm}$ の繰返し荷重の影響を大きく受けるものもあり、一方ほとんど影響を受けないものもある。特に、塩化ゴム系塗膜（防食仕様No.2；CR系）は、繰返し荷重の影響を受け、比較的早期に塗膜抵抗が低下する傾向がある。
- (b) タールエポキシ系塗膜（防食塗膜仕様No.1；TE系）及びエポキシ系塗膜（防食仕様No.5；PE系）は、低温海水環境下では塗膜傷の有無にかかわらず繰返し荷重下においても異常は見られなかった。しかし、常温海水下では有傷塗膜の傷周辺部にふくれ発生が見られた。
- (c) 厚膜無機ジンクとタールエポキシ系塗膜（防食仕様No.4；IZ+TE系）及びエポキシガラスフレーク系塗膜（防食仕様No.6；PEF系）の2種は、海水温度や塗膜傷の有無にかかわらず繰返し荷重の影響を受けず、かなり長期にわたる耐久性が期待できる。
- (d) タールエポキシ系塗膜（防食仕様No.1；TE系）の人工海水中における腐食疲労寿命分布形状はワイブル分布に従う傾向を示し、その形状防食母数は裸材の場合と比較して小さく、塗膜の疲労寿命の変動が大きいことを示した。
- (e) 繰返し荷重を受けることによって塗膜の付着強さは減少し、その傾向は繰返し応力の大きくなるほど増大する。
- (f) 繰返し荷重を受ける塗膜のインピーダンスの抵抗成分は時間とともに低下するが、途中で荷重が中断すると抵抗成分が増加する傾向を示す。
- (g) 塗装材の疲労寿命については、塗膜のインピーダンス測定法による塗膜劣化評価から予測することはできなかつた。

(5) 塗膜の耐久性に関するデータベース

「塗膜の耐久性システム」の中では、データベースが主要な役割を果たす。耐久性に関する様々な調査・研究の結果は、データベースの形になって初めて実際の構造物の「塗装による防食設計」に役立てることが出来るからである。ここでは、次の3つのデータベースの構築について検討した。

- ① 耐用期間データベース
- ② 劣化度データベース
- ③ 施工要因に関するデータベース

(a) 耐用期間データベース

塗装の仕様、使用環境等に対し、当該塗膜の耐用年数を推定するためのものである。ただし、この場合の塗装は、比較的大きい構造物の平面部分のように、塗装が理想的に行なわれた場合（角や隅の部分との対比で）想定している。これまでに得られている塗膜の耐用期間に関するデータを数量化解析することにより、与えられた塗膜の防食仕様、使用環境に対する耐用期間を決定することが出来るデータベースを構築した。

(b) 劣化度データベース

本研究部会で、複数の参加委員から提出された塗膜劣化に関するデータをまとめ、相互比較を行い、劣化に関する法則性を見出すためのものである。比較的共通項の多いデータを、既存のデータ処理用プログラム（WINGS）を用いてデータベース化し、多種データの比較検討を行った。

(c) 施工要因に関するデータベース

本来は、極めて多様な内容を持ったものであるが、ここでは、塗膜の劣化と極めて強い関係のある塗膜厚さについてのみ取り上げた。即ち、塗装面の曲率半径と塗膜厚さとの関係、隅肉継手の処理方法と塗膜厚さの関係、塗膜厚さの分布と腐食疲労寿命との関係を調べた。

これらの3つのデータベースについて、データ数の増加によって、データベースを用いて得られる信頼性が向上することを示す試みを行い良好な結果を得た。

(6) 防汚塗料の性能評価

(a) 防汚剤の溶出速度の測定

主に自己研磨形防汚塗料を対象に、回流水槽装置による防汚性能を定量的把握と短期評価試験法について検討した。更に次世代の塗料として現在開発が進められている低公害性消耗形防汚塗料に対しても、同様な試験法の適用性について若干の検討を行なった。

その結果、回流水槽装置による防汚塗膜の性能試験法は、自己研磨形防汚塗料の短期評価法として有効であり、実船における長期性能を近似的に評価できる方法であることが明らかになった。この結果に基づき、本装置による防汚性能の標準試験方法を設定した。

なお、低公害性消耗形塗料に対する本法の適用性は塗料のタイプにより選択性があり、更に検討の余地のあることが確認された。

(b) 防汚塗膜表面に付着したスライムの定量法と測定結果

防汚塗膜表面に付着するスライムの定量法に関し、アントロン法を中心とし、重量法、クロロフィルおよび植物カロチノイドの定量法等について検討を行なった。

検討の結果実船におけるスライムの定量法としてはアントロン法による糖質量の定量が最も有効であった。

しかし、実船から採取するスライム中に混入したOMP樹脂、亜酸化銅、有機赤色顔料などの塗膜成分が糖質量の定量結果に大きな誤差を生ずることが明からとなった。

(c) 文献調査

スライムの定義、スライムの付着機構及びそれが及ぼす種々の影響について国内外の文献を収集した。また同時に、大型海洋付着生物や船底塗料に関する文献も収集した。

文献の調査方法は、コンピュータによるオンライン検索とアブストラクトによる検索の両方で行い、5年間にわたり739編と16冊を収集し、内容要約を付して別冊の文集にまとめた。

2. 調査研究の目的

2.1 塗膜による防食システム及び防汚システムにおける耐久性評価の位置づけ

海洋で使用する鋼構造物では、防食を施すことが必要である。防食方法としては電気防食による方法、金属ラミネート等による方法、塗膜による方法等がある。それぞれの方法には長所及び短所がある。そのため、防食対象の構造物、対象部位、使用予定期間、防食に予定する費用等により使い分けられている。

これらの防食方法のうち塗膜による方法は、対象構造物、対象部位のいかんを問わず、比較的安価に適用できる方法として、現在盛んに使用されている。塗膜による防食及び防汚を、①施工対象構造物、施工部位、使用予定期間等による塗装仕様の決定、②施工、③稼働開始、④稼働中検査、⑤補修、⑥稼働終了、という大きなシステムとして考えることが出来る。このシステムを、構造物に塗膜を施して防食する場合の流れ（フロー）として示したのが表2.1である。塗膜は、耐生物汚損性の見地から、防食塗膜と防汚塗膜に分類することが出来る。表2.1は、主として防食塗膜を対象と考えた場合である。

塗膜の耐久性評価は、塗膜による防食システムの中で大きな役割を果たす。表2.2は、塗膜の耐久性に関する項目を分類したものである。この表では、塗膜を防食塗膜と防汚塗膜に分け、研究項目を分類している。表2.2で示した防食塗膜に関する項目が、表2.1のフローの中で占める位置を、同表の右側に示した。

表2.1から分かるように、塗膜による防食システム（フロー）の重要な節々、即ち、判断を必要とするところで、塗膜の耐久性評価の各項目は、フローの方向を決定するためのデータを提供するものとなっている。このことから、塗膜による防食システム（フロー）の完成した姿としては、フローでの判断部分に対応したデータベースを備えることが必要となる。

表2.1 塗膜による防食システムにおける塗膜の耐久性評価の各項目の位置付け

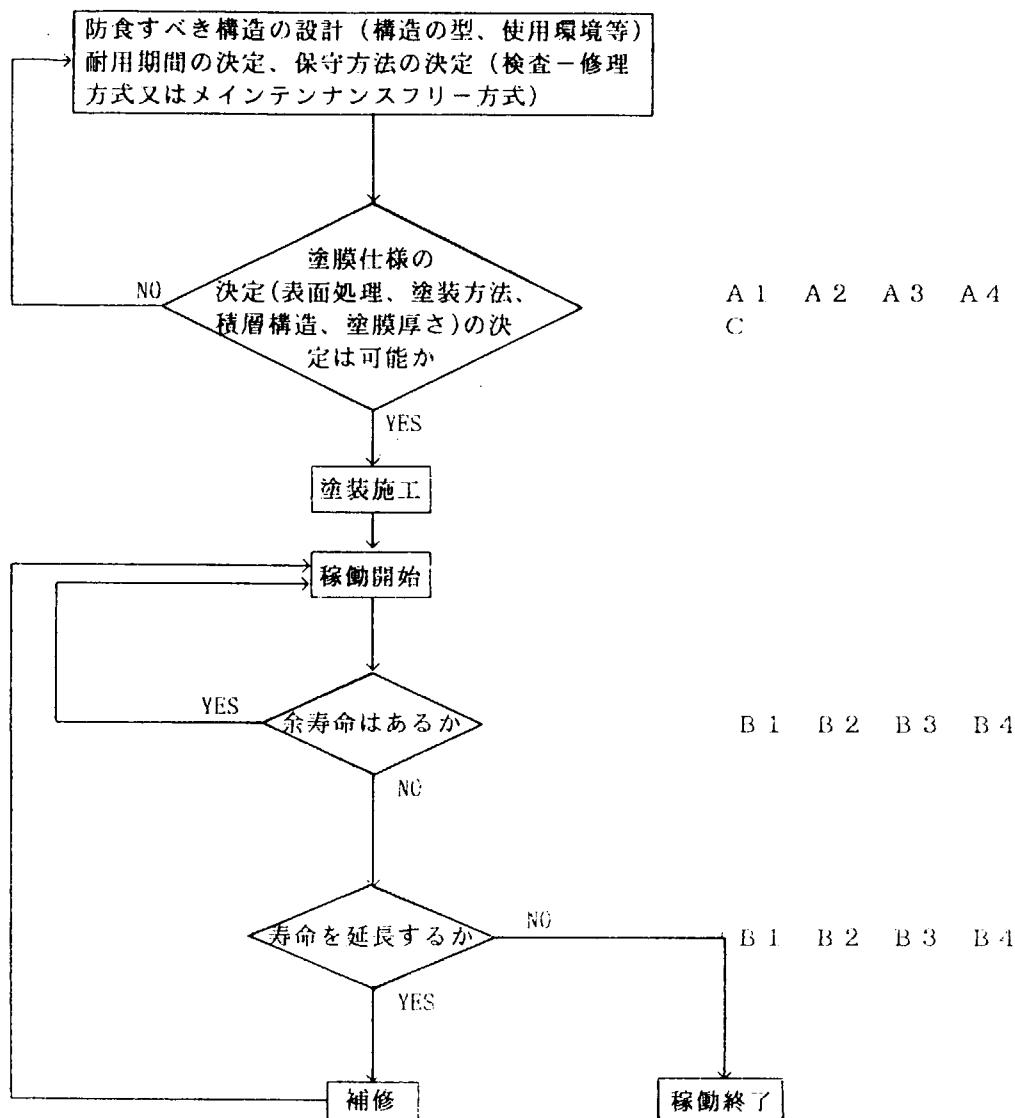
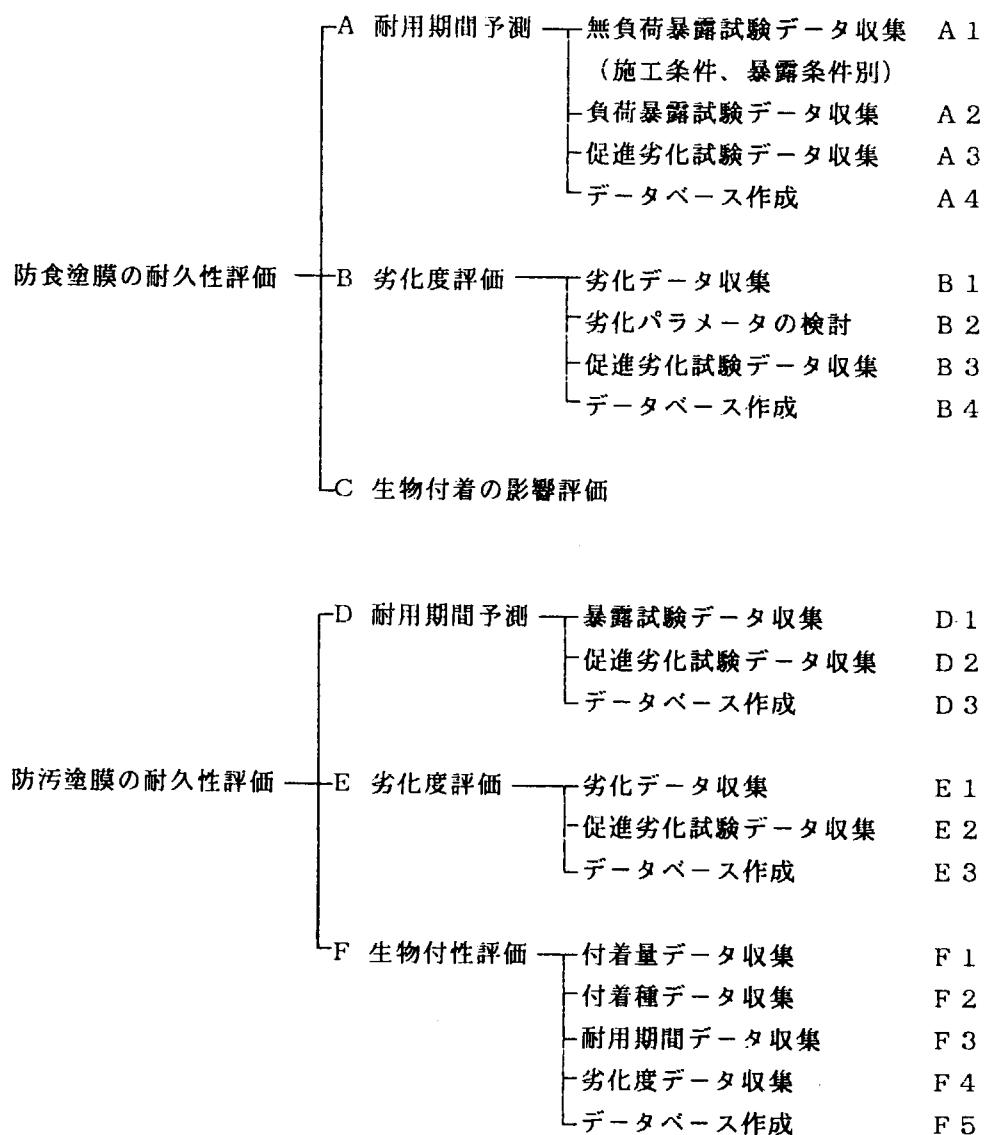


表2.2 塗膜の耐久性評価の構成要素



2.2 調査研究項目

SR 201で実施した研究は、以下に示すように、5つの大項目に分類される。この大項目はさらに中項目に分類される。各中項目と、前節の表2.2の分類とは密接に関係している。これらの関係を示したのが表2.3である。また表2.4に、5年間の研究の流れを示した。

表2.3 調査研究項目とその分類

大項目	中項目	分類
防食塗膜の耐久性に関する試験法及び評価法	塗膜劣化度合いの判定法の検討	B 2
	劣化促進法の検討	A 3
防食塗膜の耐久性に与える要因の検討	表面処理グレードと塗膜の耐久性	B 1
	変動荷重と塗膜の耐久性	A 2
	変動及び衝撃荷重下の塗膜の腐食疲労への影響	A 2, B 1 B 2
防食塗膜の耐久性データの総合的判定法の検討	耐用期間、塗膜厚さ分布、劣化度データベース作成	A 4 B 4
防汚塗膜の耐生物汚損性	回流水槽による塗膜溶解度因子の定量化と耐生物汚損性	D 2
	塗膜表面に付着したスライムの定量化方法の研究	D 2, F 1
防汚塗膜関係文献調査	付着生物、付着量等文献調査	F 5

2.3 研究項目と塗膜の耐久性評価システムとの関係

表2.2で示したように、塗膜の耐久性評価は中項目、小項目に分かれる。塗膜の耐久性評価システムとしては、表2.2で示した中項目に対応する評価システムが、まず考えられる。さらに、全部の項目を包含するシステムも考えられる。SR201の研究では防汚塗膜に関する研究は、限られた項目のみを行なったため、ここでは、防食塗膜についてのみ考えることにする。すると、塗膜の耐久性評価システムとして考えられるのは、次の4つである。

- ① 総合評価システム
- ② 耐用期間予測システム
- ③ 劣化度予測システム
- ④ 生物付着性評価システム

研究が進んだ最終段階では、「総合評価システム」に塗膜の耐久評価に関する全てが含まれることになる。しかし現在の研究段階では、②から④の各システムが独立に存在せざるをえない。これは、②から④の各システムが、相互に結び付いていないことを意味している。そこでここで示した、①総合評価システムは、塗装構造物の維持管理上の必要から②～④を利用して構築するものである。

表2.5に、上記4つの耐久性評価システムの内容として、システム相互間の関係を示した。中央左の「耐用期間予測システム」は、耐用期間予測データベースと施工要因の影響データベースに二分される。各データベースは、さらに細かいデータベースに細分化されるが、ここでは耐用期間データベースについてのみ細目を示した。施工要因の影響データベースの方は、多種多様なものが含まれることになる。

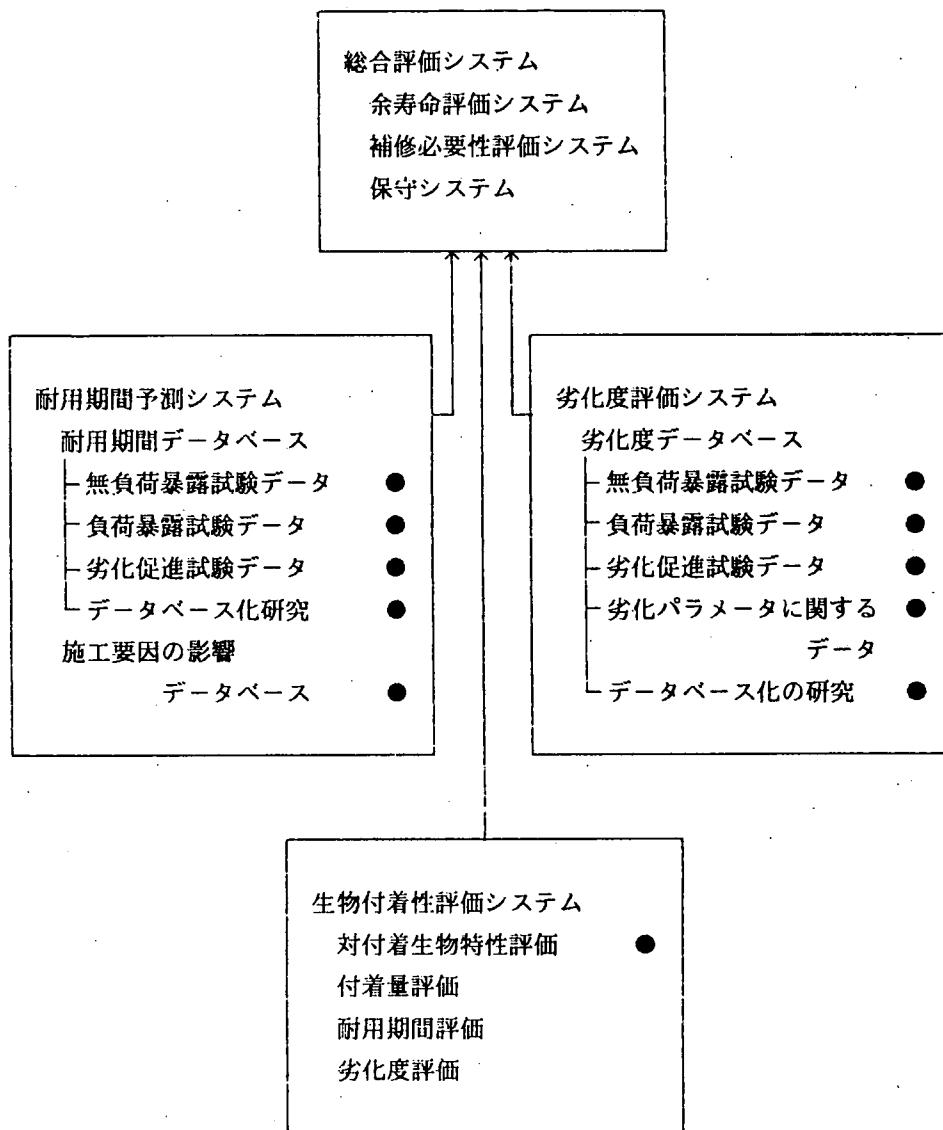
中央右の「劣化度評価システム」は、この研究部会の中心テーマであり、研究の成果は劣化度データベースという形に整理されることになる。最下段の「生物付着性評価システム」は、防汚塗膜の場合と異なり、防食塗膜の場合は、表中に示した程度のものとなる。

表2-4 塗膜の耐久性評価に関する調査研究(SR201)
研究計画フローチャート

事業名	目的	項目	昭和60年度	昭和61年度	昭和62年度	昭和63年度	平成元年度
1. 防錆塗膜の耐久性に関する試験及び評価法	<ul style="list-style-type: none"> 従来は「防食性」とマクロ的に捉えられてきたが、近年飛躍的に進歩した分析機器及び評価手法を通用して化学的／ミクロ的な観察評価による劣化度の実用的評価、さらに促進試験法の開発による早期評価法の確立を図る。 	1. 防錆塗膜の耐久性に関する試験及び評価法 1.1 塗膜劣化度合の判定方法の検討 1.2 劣化促進試験法検討 2. 塗膜の耐久性に与える要因の検討 2.1 表面処理グレードと塗膜の耐久性 2.2 変動荷重と塗膜の耐久性 2.3 変動及び衝撃荷重下の塗膜の腐食疲労への影響	1.1 評価項目の選定と予備試験(吸水率C1浸透、インピーダンス、FFTカレントインターラプタ、付着力、外観評価) 1.2 促進方法の選定と促進劣化性 1.2 実環境での劣化との対応	1.1 評価値の判定基準の算定 1.1 浸漬試験(C1浸透、インピーダンス、カレントインターラプタ、付着力、外観評価) 1.1 促進試験(インピーダンス) 1.1 実機測定への検討			
2. 防錆塗膜の耐久性に与える要因の検討	<ul style="list-style-type: none"> 没水部、飛沫部について各種下地処理グレードと塗膜の耐久性を把握し防食仕様を最適化する。 低サイクル繰返し変動荷重の耐久性と変動及び衝撃荷重下の塗膜の腐食疲労への影響を調べる。 		2.1 暴露及び浸漬試験(外観、直流法(エクトメータ、カレントインターラプタ)インピーダンス、付着力測定) 2.1 促進試験(同上)				
3. 防錆塗膜の耐久性データの総合的判定法の検討	<ul style="list-style-type: none"> SR182(海洋構造物の重防食に関する調査研究)で得られているデータベース、溶接構造物のような不均一塗膜の防食性等を「塗膜の三次元粗さ測定装置」を使用して各種データを解析する。 		2.2 變動荷重下の防食性(インピーダンス、ピンホール測定) 2.2 皮膜欠陥と変動荷重下の防食性(同上) 2.2 電気防食併用効果試験(同上)				
4. 防汚塗膜の耐生物汚損性	<ul style="list-style-type: none"> 塗膜の表面に付着するスライムの定量法の確立 自己研磨型防汚塗料の長期耐生物汚損性の評価法 	4.1 塗膜表面に付着したスライムの定量化方法の研究 4.2 回流水槽による溶解度因子の定量化と耐生物汚損性	4.1 スライムの重量測定方法及び判定法の検討 4.2 回流水槽試験	4.1 海域、季節とスライム重量の相関性調査 実用化の検討(実船への適用)			
5. 文献調査			5. スライムの定量法、耐生物汚損及び船底塗料に関する文献調査				

表2.5 防食塗膜の耐久性評価システムの例

(●印が、本部会で研究した項目)



3. 防錆塗膜の耐久性評価

第1章で述べたように、従来の経験ベースによる塗装設計から脱却した長期耐久性仕様を設計するためには、以下に示すような耐久性評価法の開発、促進劣化試験法の開発、塗装下地処理グレードと塗膜耐久性の把握及び繰り返し荷重を受ける塗膜の耐久性の把握が必要となり、夫々、実施した。

なお、本研究は担当各社で分担して実施する関係上、共通防食仕様を取り決めて、実施した。

3.1 共通防食仕様

本研究は各社で分担する関係から、供試塗装材は統一するのが良いと考えられ、担当各社で協議した結果、表3.1(1)に示すように共通防食仕様として、バラストタンク用タールエポキシ塗料と外板用塩化ゴム系塗膜の2種とした。

また、同表に示すようにその他 SR182研究部会で検討した防食仕様4種のエポキシ外板錆止塗料、無機ジンク塗料+タールエポキシ塗料、エポキシ外板錆止塗料+エポキシ外舷塗料及びエポキシ系フレークライニング材料を研究項目によっては追加して入れた。

なお、表3.1(2)は本研究計画の立案時に取り決めた各研究項目に共通な二次表面処理グレード、塗膜の乾燥条件及び浸漬試験条件を示す。

3.2 塗膜劣化測定法

塗膜の耐久性を把握するためには従来の塗膜欠陥（例えば、ふくれや錆）が発生する時間を知る方法だけでは不十分で、これに代わって、塗膜内部と塗膜下の劣化度合の経時変化をとらえることができる定量的な評価法の開発が望まれる。

最近、電気化学的手法を中心とした各種の評価法について盛んに研究が行なわれているが、本研究ではこれらも含めて、アンケート調査によって有望視される評価法を絞り込み、又、各種の塗膜劣化促進試験法と組み合わせて評価法の開発を行うこととした。

3.2.1 各種評価法に関するアンケート調査

(1) アンケート調査法

塗膜劣化度の評価法として、現在各種の方法が採用されているが、定量的な評価法を見出すために、第1ステップとして担当各社に、アンケート方式による各種評価方法の調査を行った。

(2) アンケートによる各種の評価法と問題点

- ・表3.2.1はアンケート調査結果を基にして、物理化学的方法（吸水性、吸湿性<水蒸気透過性>O₂透過率、C_l⁻、Na⁺浸透）、電気化学的方法（インピーダンス法、カレントインターラプタ法）、化学的手法（FTIR）、機械的強度法（曲げ性、硬さ、付着強さ、碁盤目法、クロスカット法、衝撃性）及び外観の測定方法、測定上又は評価上の問題点についてとりまとめたものである。
- ・この表から、評価上の問題点として各種の評価手法とも得られた測定値と劣化度合の位置付けをあげており、これから、本研究に対する期待の大きいことが伺える。

表3.1(1) 塗装試験板の塗装仕様

防食 仕様	素地調整	S/P	材 料 と 塗 回 数 ()内膜厚: μm					合計膜厚 [μm]	備 考
			1回目	2回目	3回目	4回目	5回目		
1	Sh 2~3 又は Sd 2~3	IZP	TE (220)	—	—	—	—	220	各研究項目共通塗料
2	Sh 2~3 又は Sd 2~3	IZP	CR・A/C・HB (60)	CR・A/C・HB (60)	—	—	—	120	
3	Sh 2~3 又は Sd 2~3	IZP	PE・A/C (100)	PE・A/C (100)	—	—	—	200	3.5 試験塗料
4	Sh 2~3	IZP	Iz (75)	ミスコート	TE (250)	—	—	325	3.6 試験塗料
5	Sh 2~3	IZP	PE・A/C (100)	PE・A/C (100)	PE・A/C (100)	PE・T/S (40)	PE・T/S (40)	380	
6	Sh 2~3		PEF (650)	PEF (650)	—	—	—	1300	

Sh : ショットブラスト

Sd : サンドブラスト

IZP : 無機ジンク・プライマー

CR・A/C・HB : 塩化ゴム外板錆止塗料厚塗型

TE : タール・エポキシ塗料

IZ : 無機ジンク塗料

PE・A/C : エポキシ外板錆止塗料

PE・T/S : エポキシ外舷塗料

PEF : エポキシ系フレークリайн

塗り重ね間隔はいずれも1日間(1 day 1 coat)である。

ミスコートは3回目上塗塗料を専用シンナーで希釈したものを用いた。

備考: 研究項目3.5では、二次表面処理を種々、検討するがその詳細は3.5で述べる。

表3.1(2) ショッププライマーの屋外暴露期間、二次表面処理、塗膜の乾燥条件
及び浸漬試験条件

項目	共通仕様
(1) ショッププライマーの屋外暴露期間	なし（養生、屋内48hr以上）
(2) 二次表面処理（造研 JSRA）	無加工（I ₀ ）
(3) 塗膜の乾燥条件	常温（20°C以上）×7日間以上 湿度85RH%以下
(4) 浸漬試験 ・浸漬液組成 ・エアレーション	自然海水又は人工海水（アクアマリン）
	室内試験ではエアレーション実施

(3) 本研究で実施する評価手法

塗膜劣化度合の評価手法として前記のアンケート調査結果について担当各社で協議し、有望視される次のものについて、本研究では検討した。

また、本研究は各社で分担する関係から、測定方法は極力、統一するのが良いため、担当各社で協議し、下記の1)に示すように付着強さと外観評価を統一した。なお、2)に示す評価方法については統一はできず、担当各社が採用している方法とした。

1) 統一した評価方法

- ・外観評価法
- ・付着強さ（引っ張り）

2) 各社の手法による評価方法

- ・物理的特性（吸水率、塩素イオン浸透深さ）
- ・直流抵抗法、分極抵抗法
- ・交流インピーダンス法

これらの方法の概要を次に示す。

3.2.2 塗膜の外観評価法

- ・ふくれは ASTM D714-56、さびは ASTM D610-68 によって、評価した。

3.2.3 塗膜の物理的特性

(1) 吸水率

交流インピーダンス法により、塗装鋼板の静電容量（C）を測定し、次式より吸水率を算出する。本法は試験期間中を通じて、水分の拡散係数が変化しないことが条件と言われる。

(注) 交流インピーダンス法については本項3.2.6を参照のこと。

$$X_v = 100 \log(C_m / C_{m_0}) / \log 80$$

ここに、 X_v ; 吸水率 (vol %)

C_m ; ある時間浸漬後の塗膜の静電容量

C_{m_0} ; 浸漬開始時の塗膜の静電容量

(2) 塩素イオン浸透深さ

塗装試験板より小片を切り出し、樹脂に埋め込み、硬化後、乾式法により表面を研磨し、仕上げる。次に、塗膜断面方向のC l分布をX線マイクロアナライザーにより測定する。測定条件の一例を示す。本法は試験板等から小片を切り出す破壊式であるのが短所である。

測 定 条 件	
加 壓 電 壓	15KV
吸 収 電 流	$4 \times 10^{-8} A$
フルスケール C l	100 CPS
試 料 ス ピ ー ド	$40 \mu/min$
チャートスピード	$20 \text{mm}/min$
Time. C (%)	3
測 定 機 器	JCXA-733 走査型X線マイクロ アナライザー（日本電子）

3.2.4 塗膜の付着強さの測定

図3.2.4.(1)に示すように、塗膜の上に無溶剤エポキシ接着剤を使用して引張治具(20φの鋼製)を接着させる。1晩放置後、NTカッター等により引張治具のまわりに下地に達する傷を付けた後、引張試験機(引張速度5mm/min)又は、アドヒージョンテスタ(エルコメータ社)を使用して鋼板との付着強さ(kg f/cm²)を測定した。

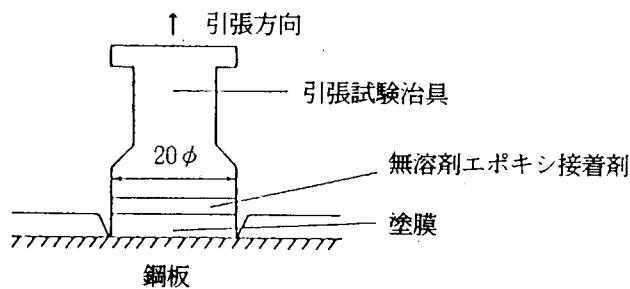


図3.2.4 付着強さ試験

使用した試験機名と能力及び測定時の温湿度は次の通り。

型番	種類	能力	メーカー
オートグラフ S-500	引張試験機	最大荷重 500 kg	島津製作所
TCM-500	引張試験機	最大荷重 500 kg	ミネベア
アドヒージョンテスター	接着力試験機	0~70kgf/cm ² 0~150kgf/cm ²	エルコ メータ(英)

・温 度: 20~28°C

・湿 度: 60~70RH%

3.2.5 塗膜の直流抵抗と分極抵抗の測定

(a) 直流抵抗法

図3.2.5(1)に示すように、3%食塩水にカルボキシルメチルセルロースを3%溶解して作った電解質の糊で塗膜表面にアルミ箔(5×5cm)を貼付し、1時間放置後エレクトロメータ(タケダ理研製、TR8652)を用い、印加電圧20Vにおける1分後の直流抵抗を求めた。測定条件を次に示す。

電極寸法: 主電極25cm² (5×5cm) ガード電極90φ

測定範囲: $10^2 \Omega \text{cm}^2 \sim 5 \times 10^{15} \Omega \text{cm}^2$

印加電圧範囲: 0~20V (10mVステップ)

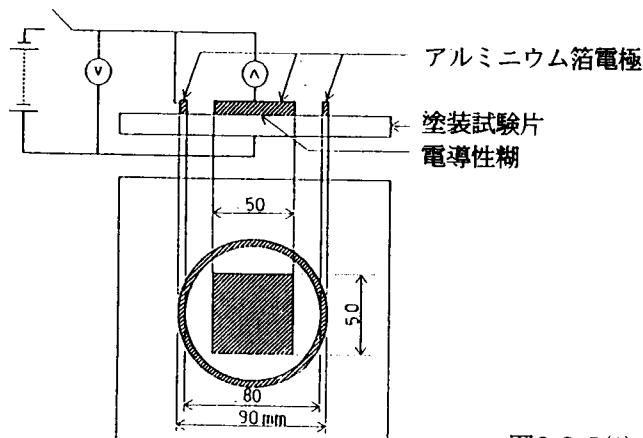
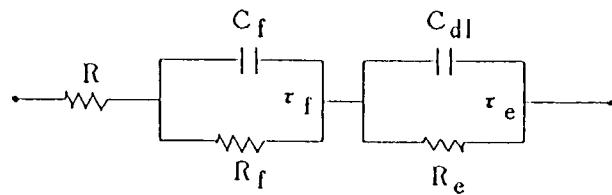


図3.2.5(1) 体積抵抗の測定回路

(b) 分極抵抗法（カレントインターラプタ法）

塗装鋼板に微小の定電流を短時間通電し、電流の印加、切断時の分極過渡現象を観測する方法である。

塗装鋼板の等価回路を図3.2.5(2)のように仮定し、塗膜のインピーダンスと金属表面のインピーダンスの時定数の間に著しい差があれば、両者の分離が可能である。



R : 溶液抵抗

Re : 素地金属面の分極抵抗

Rf : 塗膜抵抗

CdI : 素地金属面の界面電気2重層容量

Cf : 塗膜の電気容量

τe : 素地金属面のインピーダンスの時定数

τf : 塗膜インピーダンスの時定数

図3.2.5(2) 塗装鋼板の等価回路

図3.2.5(3)に測定セルの一例を、図3.2.5(4)及び図3.2.5(5)に測定装置のブロック図を示した。

測定方法とインピーダンスの算出方法の詳細については日本造船研究協会・研究資料376号に示している。

基準電極（銀－塩化銀電極）

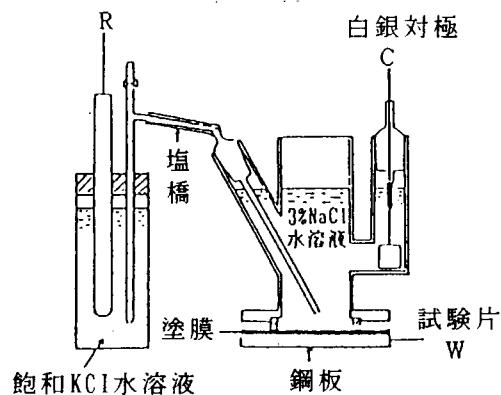
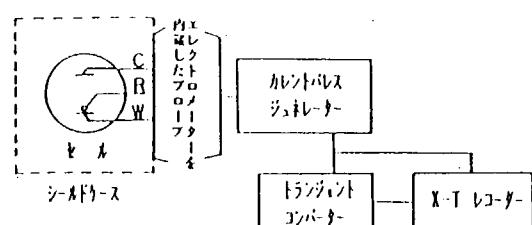


図3.2.5(3) 測定セルの概要



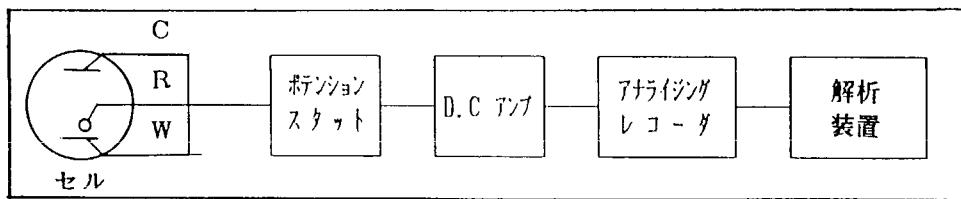
機器名：カレントパルスジェネレーター（北斗電工）

測定面積：12.56 cm² (40φ)

測定範囲： $10^4 \Omega \text{cm}^2 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}^2$

印加電流範囲： $10^{-3} \text{A} \sim 10^{-1} \text{A}$

図3.2.5(4) 測定装置のブロック図



機 器 名：ポテンショニストット（北斗電工）

測 定 面 積 : 32^2 cm^2 (63ϕ)

測 定 範 囲 : $10 \sim 10 \Omega \text{ cm}^2$

印加電流範囲 : $10^{-9} \text{ A} \sim 1 \text{ A}$

図3.2.5(5) 測定装置のブロック図

3.2.6 塗膜の交流インピーダンス測定法

(1) 交流インピーダンス法の理論

図3.2.6(1)の回路に交流電圧が印加されると、

図3.2.6(2)のように θ だけ位相の進んだ同一周波数の電流が流れる。

従って、インピーダンスは電圧の大きさと電流の大きさの比、及び電圧と電流の位相差の2つのパラメータで表される複素座標上のベクトル量となり、次式の通り定義される。

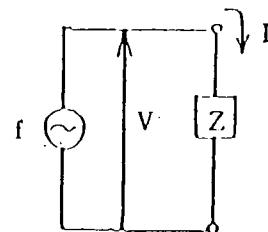


図3.2.6(1)

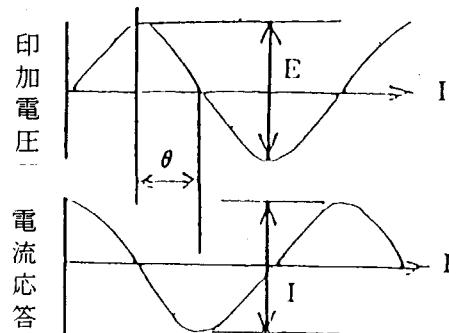
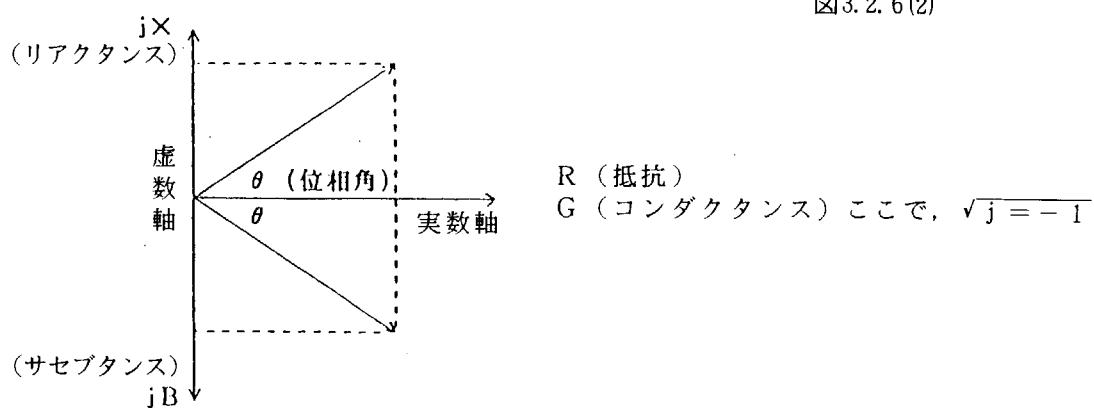


図3.2.6(2)



$$Z = R + jX = |Z| (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (1)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{X}{R} \right) \quad (2)$$

$$R = |Z| \cos \theta \quad (3)$$

$$X = |Z| \sin \theta \quad (4)$$

$$Y = G + jB = |Y| (\cos \theta + j \sin \theta) \quad (5)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{G}{|B|} \right) \quad (6)$$

$$G = |Y| \cos \theta \quad (7)$$

$$B = |Y| \sin \theta \quad (8)$$

$$Z = \frac{1}{Y} \quad (9)$$

式(1)～(4)は直列等価回路のインピーダンスであり、各パラメータは、次の通り表される。

$$Cs = -1/2\pi f X \quad (10)$$

$$Rs = R = |Z| \cos \theta \quad (11)$$

$$\tan \delta s = 2\pi f Cs Rs \quad (12)$$

式(5)～(8)は塗装鋼板に適用される並列等価回路のインピーダンスであり、各パラメータは次の通り表される。

$$Cp = B/2\pi f \quad (13)$$

$$Rp = 1/G = 1/(|Y| \cos \theta) \quad (14)$$

$$\tan \delta p = G/2\pi f Cp = 1/2\pi f Cp \cdot \left(\frac{1}{G} \right) 1/2\pi f Cp Rp \quad (15)$$

(2) 交流インピーダンス測定装置

① 従来型塗膜劣化測定装置

ブリッジ方式の防食塗膜試験器と LCRメータが一般的に使用されている。

これらの測定方法の例を表3.2.6(3), 表3.2.6(4)に示した。

表3.2.6(3) ブリッジ方式・防食塗膜試験器による測定方式の例

3%食塩水にカルボキシルメチルセルロースを3%溶解して作った電解質の糊で塗膜表面にアルミ箔(5×5cm)を貼布し、1時間放置後防食塗膜試験器(新電子工業製、CJA-3)を用い、各発振周波数(0.2, 0.5, 1kHz)における抵抗及び容量を測定すると共に次式により $\tan \delta$ を求めた。

$$\tan \delta = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C \cdot R}$$

π : 円周率

f : 周波数 (Hz)

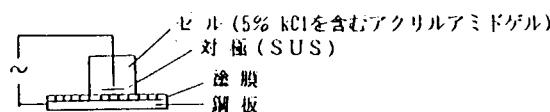
C : 容量 (F)

R : 抵抗 (Ω)

表3.2.6(4) LCRメータによる測定方法の例

下図に示すように、約30cm²の押当てセルを用い、LCRメータ（国洋電気社、KC-530形、デジタル直読形、負荷電圧：実効値 1.0~0.01V）により、1KHzでの電気容量、tan δを測定し、上記の式で交流抵抗を算出した。

なお、連続浸漬試験中の試験板の測定は引上げ後、水洗いし、ウエスで表面水分を拭きとり、数分～30分間以内に測定した。



② F R A (FREQUENCY RESPONSE ANALYZER) 測定装置

ケミカルインピーダンス測定装置として近年、盛んに研究用に使用されており、また、塗装鋼板について塗膜成分と塗膜下成分を分解することが可能とされている。

図3.2.6(5)に本装置のブロック図を示した。

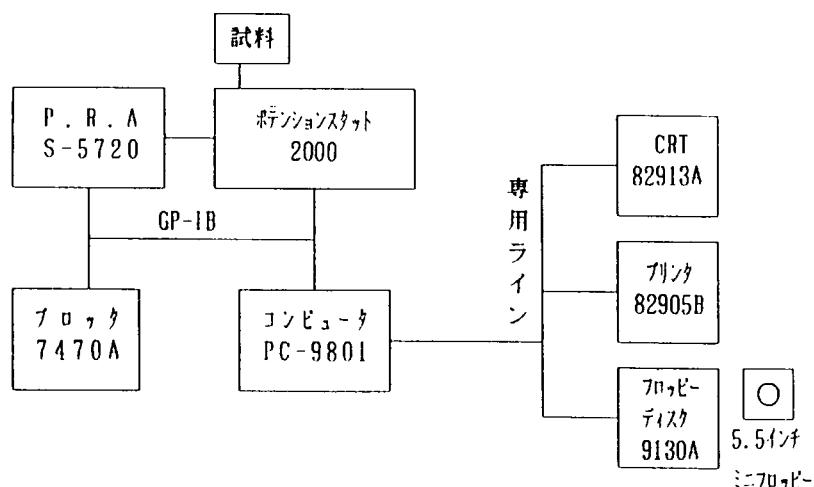


図3.2.6(5) ケミカルインピーダンス測定装置のブロック図

測定条件（押当てセル、塗膜の乾燥時間）は上記の1KHz測定時と同じとした。

測定装置：ケミカルインピーダンス測定システム8502
(エヌエフ回路設計ブロック社)

発振周波数：0.001 Hz~100 KHz

表3.2.1 各種評価手法のアンケート調査結果

	測定方法	測定上又は評価上の問題点	試験方法の統一		測定方法	測定上又は評価上の問題点	試験方法の統一																					
物理化学的方法	1) 吸水性	<ul style="list-style-type: none"> 塗装鋼板 <ul style="list-style-type: none"> (例) インピーダンス法の静電容量から求める。 $\{X_v = 100 \log (cm/cm_0)/\log 80\}$ cm : ある時間浸せき後の塗膜の静電容量 cm₀ : 浸せき開始時の塗膜の静電容量 ・単離膜は重量変化量から求める。 	<ul style="list-style-type: none"> 吸水率(吸水速度)と劣化度合の位置付け。 	—	8) 曲げ性	—	—																					
	2) 吸湿性 (水蒸気透過性)	<ul style="list-style-type: none"> 塗装鋼板については未測定。 ただし水蒸気拡散性として温度勾配テストを行う場合がある。 ・単離膜 ガラス容器に蒸留水を入れ試験片(単離膜)でふたをした後、無溶剤エポキシ接着剤でシールする。 一定温度に保持後、重量変化を測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> 温度条件(勾配)、膜の種類や膜厚の違いなどにより、定量的に評価することが困難である。 吸水率(吸水速度)と劣化度合の位置付け。 	—	9) 硬さ	<ul style="list-style-type: none"> 鉛筆硬度法 (JIS K5400) 塗膜厚1.5mm以上についてはバーコル硬さを測定。(JIS K6911) 	<ul style="list-style-type: none"> バーコル硬度と鉛筆硬度との対比については、現在対応性が不明。 測定値と劣化度合の位置付け。 																					
	3) O ₂ 透過率	<ul style="list-style-type: none"> 塗装鋼板については未測定 ・単離膜についてはガス透過率測定装置を使用。 	<ul style="list-style-type: none"> O₂透過率(透過速度)と劣化度合の位置付け。 	—	機械的強度法	10) 付着強さ	<small>造研・研究資料 No.376 参照</small>	<table border="1"> <tr> <td>(1) 試験機名及び仕様</td><td>・引張試験とアドヒージョンがあり、試験機が異なる。</td><td>・現行通(各社手持品)</td></tr> <tr> <td>(2) 測定面積(cm²)</td><td>・付着力: 測定面積大 < 測定面積小</td><td>・引張試験機とアドヒージョンテストの換算について今後検討する。</td></tr> <tr> <td>(3) 接着剤</td><td>—</td><td>エポキシ樹脂系 又はシアノアクリレート系</td></tr> <tr> <td>(4) 引張速度(mm/min)</td><td>・引張速度(5mm/min, 50mm/min)で異なる⇒統一する ・付着力: 引張速度小 < 引張速度大</td><td>5mm/min (現行通)</td></tr> <tr> <td>(5) テスト回数(n)</td><td>—</td><td>Min 3 Min 3</td></tr> <tr> <td>(6) 試験治具の材質</td><td>・特になし</td><td>現行通 (軟鋼, アルミ)</td></tr> <tr> <td></td><td>・測定値と劣化度合の位置付け。</td><td>同左</td></tr> </table>	(1) 試験機名及び仕様	・引張試験とアドヒージョンがあり、試験機が異なる。	・現行通(各社手持品)	(2) 測定面積(cm ²)	・付着力: 測定面積大 < 測定面積小	・引張試験機とアドヒージョンテストの換算について今後検討する。	(3) 接着剤	—	エポキシ樹脂系 又はシアノアクリレート系	(4) 引張速度(mm/min)	・引張速度(5mm/min, 50mm/min)で異なる⇒統一する ・付着力: 引張速度小 < 引張速度大	5mm/min (現行通)	(5) テスト回数(n)	—	Min 3 Min 3	(6) 試験治具の材質	・特になし	現行通 (軟鋼, アルミ)		・測定値と劣化度合の位置付け。
(1) 試験機名及び仕様	・引張試験とアドヒージョンがあり、試験機が異なる。	・現行通(各社手持品)																										
(2) 測定面積(cm ²)	・付着力: 測定面積大 < 測定面積小	・引張試験機とアドヒージョンテストの換算について今後検討する。																										
(3) 接着剤	—	エポキシ樹脂系 又はシアノアクリレート系																										
(4) 引張速度(mm/min)	・引張速度(5mm/min, 50mm/min)で異なる⇒統一する ・付着力: 引張速度小 < 引張速度大	5mm/min (現行通)																										
(5) テスト回数(n)	—	Min 3 Min 3																										
(6) 試験治具の材質	・特になし	現行通 (軟鋼, アルミ)																										
	・測定値と劣化度合の位置付け。	同左																										
4) Cl ⁻ , Na ⁺ 漫透	<ul style="list-style-type: none"> 塗装鋼板のとき、小片に切り出し、埋め込み川枠で固めた後、XMA(X線マイクロアナライザー)でCl⁻又はNa⁺の漫透深さ測定。 ・単離膜のとき試験片(単離膜)をはさんで一方にNaCl塩水、他方に蒸留水を満たし、蒸留中に通過しているCl⁻濃度をイオンメーターにて測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> 漫透速度と劣化度合いの位置付け。 	—	11) ごばん目法	<table border="1"> <tr> <td>使用中のテープ</td><td>(住友スリーエム) スコッブ印 No.200, 209又はセロテープ</td><td>・膜厚で間隔がせまいとカット中に剥かれることあり。膜厚と間隔を規定すべき。</td></tr> <tr> <td>(1) 1MM目ごばん目</td><td>ショッププライマ又は50μm以下の付着性テストに使用</td><td>・試験結果のばらつきが大きいので、現在は測定していない。 塗膜の硬い場合および厚膜の場合は不適。</td></tr> <tr> <td>(2) 2MM目ごばん目</td><td>50μm以上 300μm以下の付着性テストに使用</td><td>・EZ塗膜など凝聚力が小さい塗膜に対しては適用し難い。</td></tr> <tr> <td>(3) 3MM以上</td><td>特に使用なし 又は300μm以上に使用</td><td>・他の試験法との対比(付着力、クロスカット)</td></tr> <tr> <td>(4) テスト要領</td><td>JIS K5400による</td><td>・測定値と劣化度合の位置付け。</td></tr> <tr> <td>(5) 評価</td><td>日本塗料検査協会の見本による</td><td></td></tr> </table>	使用中のテープ	(住友スリーエム) スコッブ印 No.200, 209又はセロテープ	・膜厚で間隔がせまいとカット中に剥かれることあり。膜厚と間隔を規定すべき。	(1) 1MM目ごばん目	ショッププライマ又は50μm以下の付着性テストに使用	・試験結果のばらつきが大きいので、現在は測定していない。 塗膜の硬い場合および厚膜の場合は不適。	(2) 2MM目ごばん目	50μm以上 300μm以下の付着性テストに使用	・EZ塗膜など凝聚力が小さい塗膜に対しては適用し難い。	(3) 3MM以上	特に使用なし 又は300μm以上に使用	・他の試験法との対比(付着力、クロスカット)	(4) テスト要領	JIS K5400による	・測定値と劣化度合の位置付け。	(5) 評価	日本塗料検査協会の見本による						
使用中のテープ	(住友スリーエム) スコッブ印 No.200, 209又はセロテープ	・膜厚で間隔がせまいとカット中に剥かれることあり。膜厚と間隔を規定すべき。																										
(1) 1MM目ごばん目	ショッププライマ又は50μm以下の付着性テストに使用	・試験結果のばらつきが大きいので、現在は測定していない。 塗膜の硬い場合および厚膜の場合は不適。																										
(2) 2MM目ごばん目	50μm以上 300μm以下の付着性テストに使用	・EZ塗膜など凝聚力が小さい塗膜に対しては適用し難い。																										
(3) 3MM以上	特に使用なし 又は300μm以上に使用	・他の試験法との対比(付着力、クロスカット)																										
(4) テスト要領	JIS K5400による	・測定値と劣化度合の位置付け。																										
(5) 評価	日本塗料検査協会の見本による																											
5) インピーダンス法	<ul style="list-style-type: none"> インピーダンス測定器によってR_p, C_p, tan δを測定。 造研・研究資料 No.376 参照 	<ul style="list-style-type: none"> ①各社持品はメーカーの違い、測定方式の違いがある。 ②浸漬引上後のインピーダンスの経時変化がある。 	<ul style="list-style-type: none"> 多くの問題があり、統一は困難である。 今後、研究の中で検討していく。 	12) クロスカット法	<table border="1"> <tr> <td>テスト要領</td><td>造研・研究資料 No.314 参照</td><td>・他の試験との対比。</td></tr> <tr> <td>使用テープ</td><td>(住友スリーエム) スコッブ印 No.200, 209又はセロテープ</td><td>・測定値と劣化度合の位置付け。</td></tr> <tr> <td>評価</td><td>造研・研究資料 No.314 参照</td><td></td></tr> </table>	テスト要領	造研・研究資料 No.314 参照	・他の試験との対比。	使用テープ	(住友スリーエム) スコッブ印 No.200, 209又はセロテープ	・測定値と劣化度合の位置付け。	評価	造研・研究資料 No.314 参照															
テスト要領	造研・研究資料 No.314 参照	・他の試験との対比。																										
使用テープ	(住友スリーエム) スコッブ印 No.200, 209又はセロテープ	・測定値と劣化度合の位置付け。																										
評価	造研・研究資料 No.314 参照																											
6) カレントインタラクタ法	造研・研究資料 No.376 参照	・測定値と劣化度合の位置付け。	—	13) 衝撃性	・JIS K5400による	・測定値と劣化度合の位置付け。																						
化学生物的法	7) FTIR	未測定	・塗膜の加水分解の有無と劣化度合の位置付け。	—	14) さび・ふくれ	A S T M D714-56 (ふくれ) D610-68 (さび)	・評価点→欠陥発生率→電気化学的項目及び塗膜劣化との関係																					
							A S T M D714-56 (ふくれ) D610-68 (さび)																					

3.3 交流インピーダンスの測定による塗膜の劣化判定法

3.3.1 塗膜の耐久性と交流インピーダンス

本研究の1～3ヶ年までの成果から、外観、付着強さ、吸水率、カレントインターラプタ法による抵抗・容量では塗膜の初期劣化度の経過時変化を把握しにくいことが判った。

一方、交流インピーダンス法では把握できる見通しが得られたので、本法によって塗膜の劣化法を検討した。

(1) 試験方法

・表3.3.1(1)に示す試験板作成要領により作成したTEの塗装試験板について、MHI促進試験液中での塗膜劣化の経時変化を、主に交流インピーダンス法（1KHzおよび広域周波数域での交流インピーダンス測定）により検討した。

なお、浸漬試験条件を表3.3.1(2)に示し、また計測は図3.3.1(1)に示すように、膜厚の同じ試験板2枚を促進液が入ったガラスピーカ中に向かい合わせて浸漬する2電極法によった。

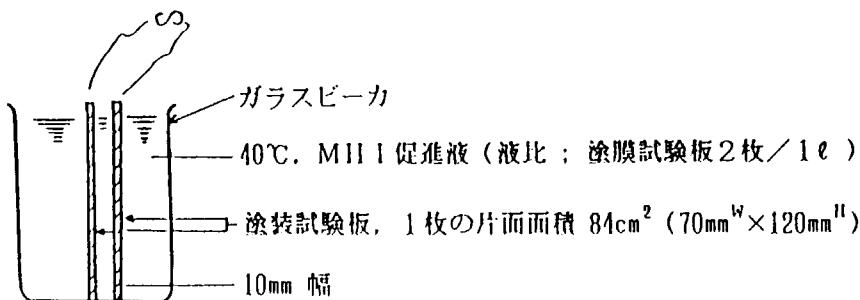


図3.3.1(1) 試験板のインピーダンス計測要領

(2) 試験結果

(a) インピーダンスの経時変化と塗膜の耐久性

(i) ・図3.3.1(2)はMHI促進試験液中のTEについて、インピーダンス(LCRメータ、1KHz)の経時変化を示す。同図の中に、夫々の塗装試験板について、ふくれが発生した日数を示したが、 $\tan\delta$ 、抵抗 R_x 、容量 C_x ごとに整理したものを表3.3.1(3)に示した。これから、IZPなしのTEのふくれ発生時の $\tan\delta$ 、抵抗 R_x 、及び容量 C_x は塗膜厚の3種ものの平均をとると、夫々、 $\tan\delta$ 0.42、 R_x $1 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$ 、 C_x $0.04nF/cm^2$ となる。

これに対して、IZPがあるTEについて、ふくれ発生時の $\tan\delta$ は2以上でLCRメータの計測能力を越え、一方抵抗 R_x と容量 C_x は塗膜厚の違いによってLCRメータの計測能力を越え($R_x < 3 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$, $C_x > 0.3nF/cm^2$)、計測ができなかった。

・このようにし、IZPなしのTEのふくれ発生時のインピーダンス計測はLCRメータでできたが、IZPがあるTEの場合はLCRメータの計測能力を越えており、今後、もう少し高能力の計測器の開発が必要視される。次にFRA法による検討結果を示す。

(ii) ・図3.3.1(3)はMHI促進試験液中のIZP有りのTEとIZPなしのTEについて、FRA法によるコールコールプロット図から高周波数側に現われた橈円を塗膜成分として仮定し、この橈円の塗

膜抵抗Rxと計算により求めた塗膜容量Cxの夫々の経時変化を示した。

- この図の中に、ふくれ発生日数を矢印で示したが、RxとCxごとにまとめたものが表3.3.1(4)である。この表から、IZPなしのTEのふくれ発生時のRxとCxは夫々、 $Rx = 8 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$, $Cx = 0.2 nF/cm^2$ となる。一方、IZPがあるTEについてはRxとCxが夫々、 $Rx = 4 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$, $Cx = 0.4 nF/cm^2$ となつた。
- このように、TEのふくれ発生時のRxはIZPの有無により大きく変化しているが、一方Cxの変化はわずかである。

(iii) 図3.3.1(4)-1, 2及び図3.3.1(5)-1, 2はMHI促進試験液の中のTEについて、FRA法

$$R = \frac{R}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \text{ (実数部インピーダンス)} \text{ と, } Y = \frac{R^2 \omega C}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \text{ (虚数部インピーダンス)}$$

の計測値から、RとCの等価並列回路として、周波数毎の抵抗Rxと容量Cxを示したものである。

このように、容量Cx、抵抗Rxは周波数によって異なり、単純なCR並列回路では示されないことを示している。

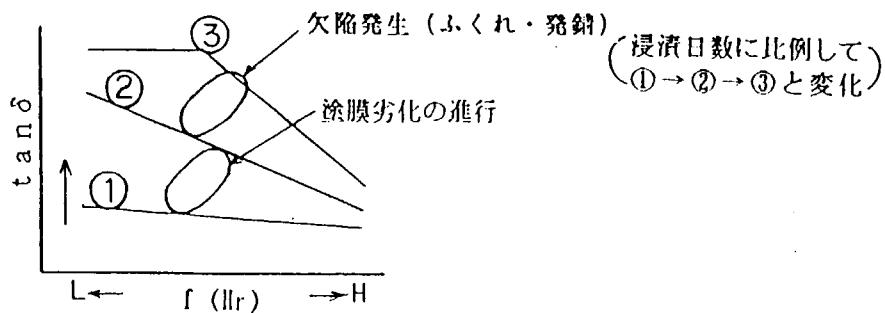
また、LCRメータのように周波数固定の計測器ではある一面の情報しか得られないことになる。

また、この容量Cx、抵抗Rxの周波数依存性にはいずれも塗膜厚による成分が含まれており、一般的な評価指標とはなり得ない。

(b) $\tan \delta$ の周波数依存性と塗膜の劣化

- そこで普遍的な評価指標を求める試みとして、FRA法のR（実数部インピーダンス）とY（虚数部インピーダンス）から $\tan \delta = \frac{R}{Y}$ として周波数毎の $\tan \delta$ を求め、 $\tan \delta$ の周波数依存性を検討した。

(i) 図3.3.1(4)-3及び図3.3.1(5)-3に示すように、TEの促進液浸漬下での $\tan \delta$ の周波数依存性を見ると、浸漬日数に比例して $\tan \delta$ 値そのものが増大するが、特に低周波数側の $\tan \delta$ の増加が大きい。この図から、ふくれ発生までの $\tan \delta$ の周波数依存性を見ると、次の参考図-1のようになると考えられ、また、塗膜劣化の予測が可能と思われる。



参考図-1

なお、塗膜厚みの大きいもの (IZP + TE の 250μ , TE の 220μ) 及び小さいもの (IZP + TE の 150μ , TE の 120μ) についても計測したが、劣化傾向は図3.3.1(4)及び図3.3.1(5)と同様であり、本報告では省略した。

(ii) 図3.3.1(6)は実環境のTE塗装試験板（表3.3.1(5)に塗装試験板作製結果を示す。）3ヶ月～3年、実船塗膜6年、13年（表3.3.1(6)に経歴を示す）のものについて、FRA法による $\tan\delta$ の周波数依存性を検討したもので、浸漬期間に比例してMH I促進液中の塗膜と同様な傾向を示した。

- ・実環境でのCR・A/C・HB塗装試験板（表3.3.1(5)に塗装試験板作製結果を示す。）3ヶ月～3年のものについて、FRA法での $\tan\delta$ の周波数依存性を同図に示した。

この図から、全期のTEと同様に $\tan\delta$ の周波数依存性から塗膜劣化の予測が可能と思われる。

(iii) このときの計測周波数としては次に示す理由から、1～10Hzが適当と判断される。

- ・塗膜劣化の経時化は周波数の低い方が大きい。
- ・試験板規模における計測時のノイズは本研究の計測結果から、60Hzを中心にして約10～100Hzの範囲に多い。
- ・計測時間は高周波数側では短く、又、低周波数側では長くなるが、0.1～0.01Hzのように余りにも低い周波数では時間がかかり過ぎて実用的ではない。

(c) MH I促進液浸漬試験による IZP有無のTEの耐久性について

図3.3.1(2)の図中に IZPなしのTEと IZP処理TEについて、ふくれが発生した日数を矢印で示したが、IZP処理TEは IZPなしのTEに比較して耐久性が大きい。（ふくれが発生した日数が大きい）

そこで、IZPがTE塗膜の耐久性に及ぼす効果について、図3.3.1(2)の実験における塗装試験板の塗膜厚 ℓ とふくれ発生開始の時間 t を用いて次のように考察した。

- ・3.7項において述べたと同じように、ふくれ発生開始の時間を t とおいて、 t と塗膜厚 ℓ との関係を次のように仮定する。

$$t = k \cdot \ell^2 \pm \tau \quad \cdots \cdots (1)$$

ここに、 ℓ ; 塗膜厚み (μm)

k ; 常数

τ ; 下地処理に関する関数

IZPなしのTEの塗膜厚とふくれ発生開始の時間をそれぞれ ℓ_{TE} , t_{TE} また IZP処理のTEのそれを $\ell_{TE/SP}$, $t_{TE/SP}$ とする。

TE及びIZP処理のTEのふくれ発生時間は(2), (3)式で示される。

$$t_{TE} = k \cdot \ell_{TE}^2 \pm \tau_{TE} \quad \cdots \cdots (2)$$

$$t_{TE/SP} = k \cdot \ell_{TE/SP}^2 \pm \tau_{TE/SP} \quad \cdots \cdots (3)$$

今、塗膜厚 ℓ が等しければ、(3)式から(2)式を引くことによって直ちに、IZPによるふくれ発生期間遅延効果 Δt を求めることができる。

すなわち、

$$\Delta t = t_{TE/SP} - t_{TE} \quad \cdots \cdots (4)$$

然し、実験に供した試験板の塗膜厚は異なるため直接求めることができない。

IZP処理TEの塗膜厚をTE塗膜厚に換算するため、次の補正係数 $P\ell$ を考える。

$$P\ell = \frac{(\ell_{TE/SP})^2}{(\ell_{TE})^2} \quad \cdots \cdots (5)$$

(5)式と(2)式から(6)式を求める。この(6)式によって、実際に供したIZP処理TEの膜厚と同じIZP処理なしのTEのふくれ発生時間が予測できる。

$$t_{TE} = k \cdot \ell_{TE}^2 \cdot P\ell \pm \tau_{TE} \quad \cdots \cdots (6)$$

(6)式と(3)式から、 Δt が(4)式として求まる。

TEとIZP処理TE試験板のそれぞれの実験データを使用して計算した Δt ($t_{TE/SP} - t_{TE}$) の値を表3.3.1-(7)に示す。

- TEの下にIZPが有ることによるふくれ発生期間の遅延日数 τ は平均値で約100日となり、IZPの効果が非常に大きい。

この日数はMHI促進液中の時間であり、腐食環境のおだやかな海水環境下ではもう少し遅延時間がのがるものと推測される。

- このIZPの効果は3.6章で検討した「繰り返し荷重を受ける塗膜の耐久性」試験でも認められている。
- 交流インピーダンス計測による劣化の進行判定にはこのようなショットプライマーの影響を充分に考慮しておくことが必要である。

表3.3.1(1) TE塗装試験板作製要領

- | | |
|--|--|
| • 表3.1(1), 表3.1(2)に示す塗装仕様に従ってTE(防食仕様No.1)の試験板をエアレススプレー塗装で作製した。 | |
| • なお、試験板サイズ及び一次下地処理グレード等を次に示す。 | |
| • 下地処理 | 1条件(プラスト処理)：表面粗さが
$R_{\text{max}} \times 41 \mu\text{m}$, $R_{\text{a}} 18 \mu\text{m}$ の $150 \times 70 \times 3.2t$
ショットブラスト鋼板(日本テストパネル製)
を使用した。 |
| • ショットプライマーの有無 | IZP無, 有り |
| • 二次下地処理 | なし(未暴露のまま) |
| • 膜 厚 | 3条件(標準, 標準より大, 標準より小)
($200 \mu\text{m} \pm 25\%$) |

表3.3.1(2) MH I促進試験液での浸漬試験条件

組成、試験液温、及び試験液更新頻度を次に示す。

MH I促進液の組成

酢酸	10 ml	液のPHはNaOHで
30%H ₂ O ₂	5 g	3±0.2に調整する。
Nac l	50 g	
水	1 l	

- ・液温 : 40 °C
- ・液の更新 : 1回／2回更新した。

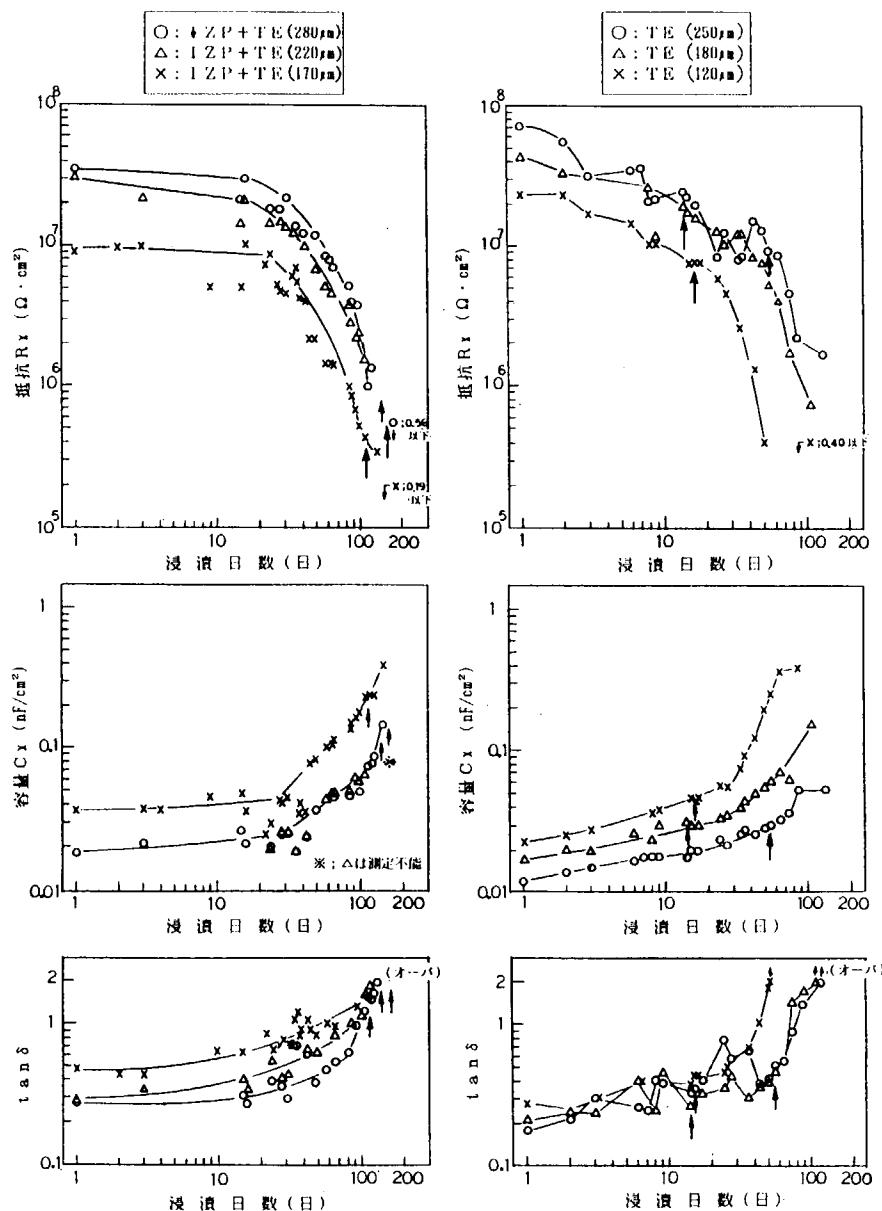


図3.3.1(2) 40°C MH I促進液浸漬による R_x , C_x , $\tan \delta$ の経時変化 (LCRメータによる。1KHz)
(注: ↑はふくれ発生を示す)

表3.3.1(3) TEのMH I促進液中のふくれ発生時のインピーダンスについて
(LCRメータ, 1kHz)

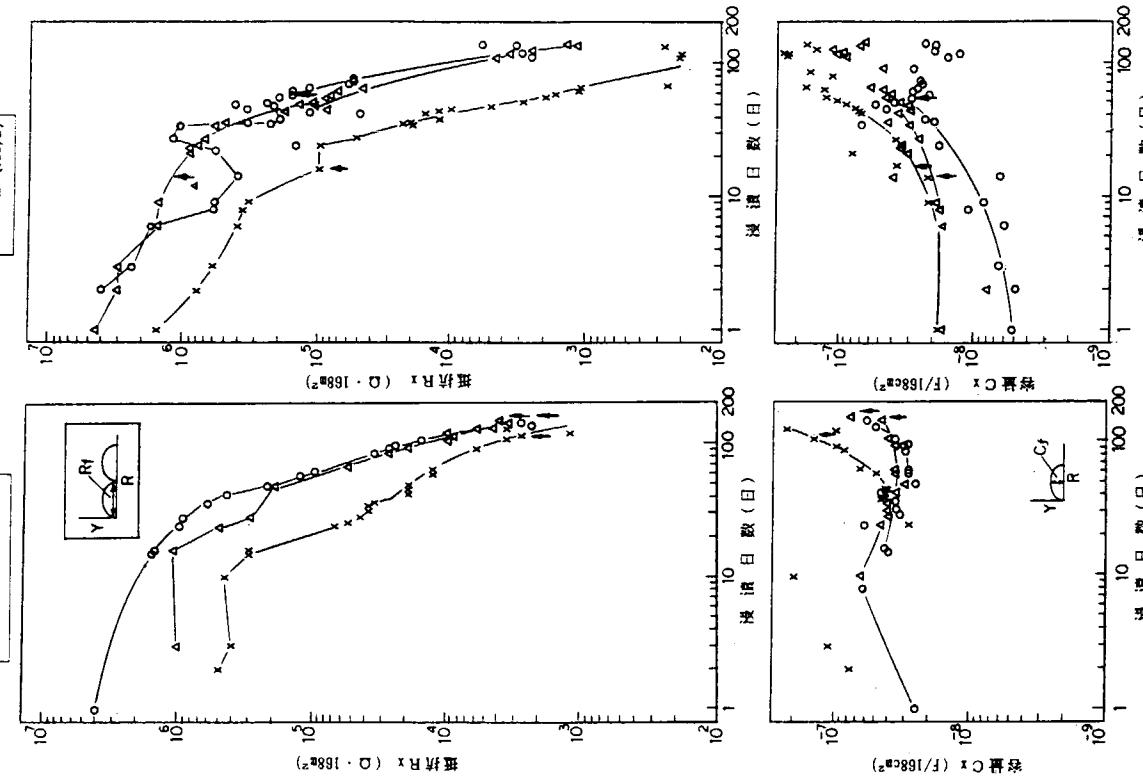


図3.3.1(3) MH I促進液浸漬による R_X , C_X の経時変化(FRA法による)
(注: ↑はふくれ発生を示す)

インピーダンス 塗装系	$\tan\delta$	R_X ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	塗膜抵抗 R_X ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	塗膜要領 C_X (nf/cm^2)
TE (250μm)	0.53	平均 1×10^7 2×10^7 7×10^6	平均 1×10^7 0.03	0.03 0.03 0.05
TE (180μm)	0.27	0.42	1×10^7	0.03
TE (120μm)	0.46		1×10^7	0.04
IZP+TE (280μm)	2以上	平均 2以上	3×10^5 以下	0.03以上
IZP+TE (220μm)	2以上	平均 2以上	3×10^5 以下	0.03以上
IZP+TE (170μm)	2		3×10^5	0.03

表3.3.1(4) TEのMH I促進液中のふくれ発生時の R_X , C_X
(FRA法のコールコールプロットによる)

インピーダンス 塗装系	R_X ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	塗膜抵抗 R_X ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	塗膜要領 C_X (nf/cm^2)
TE (250μm)	2×10^7	平均 8×10^7	0.2 0.2 0.1
TE (180μm)	2×10^8		0.2
TE (120μm)	2×10^7		0.2
IZP+TE (280μm)	3×10^5	平均 3×10^5	0.4 0.3 0.6
IZP+TE (220μm)	3×10^5		0.4
IZP+TE (170μm)	3×10^5	4×10^5	0.4

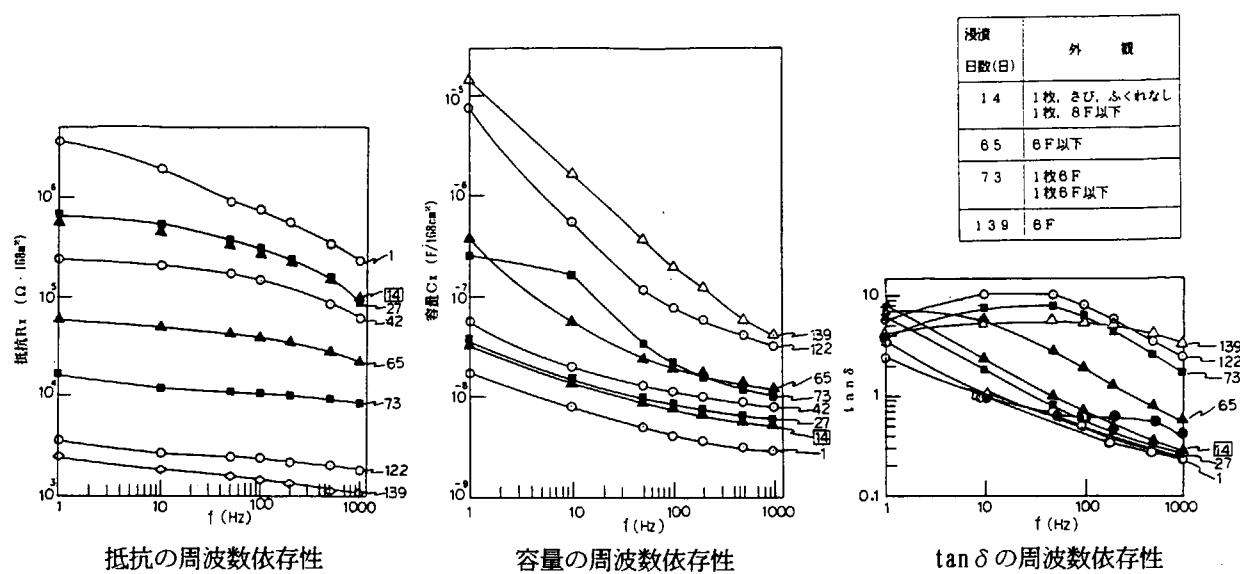


図3.3.1(4) TE塗料($180\mu\text{m}$)の 40°C MH I促進液浸漬による抵抗、容量、 $\tan\delta$ の周波数依存性
(FRA法による) □ ふくれ発生

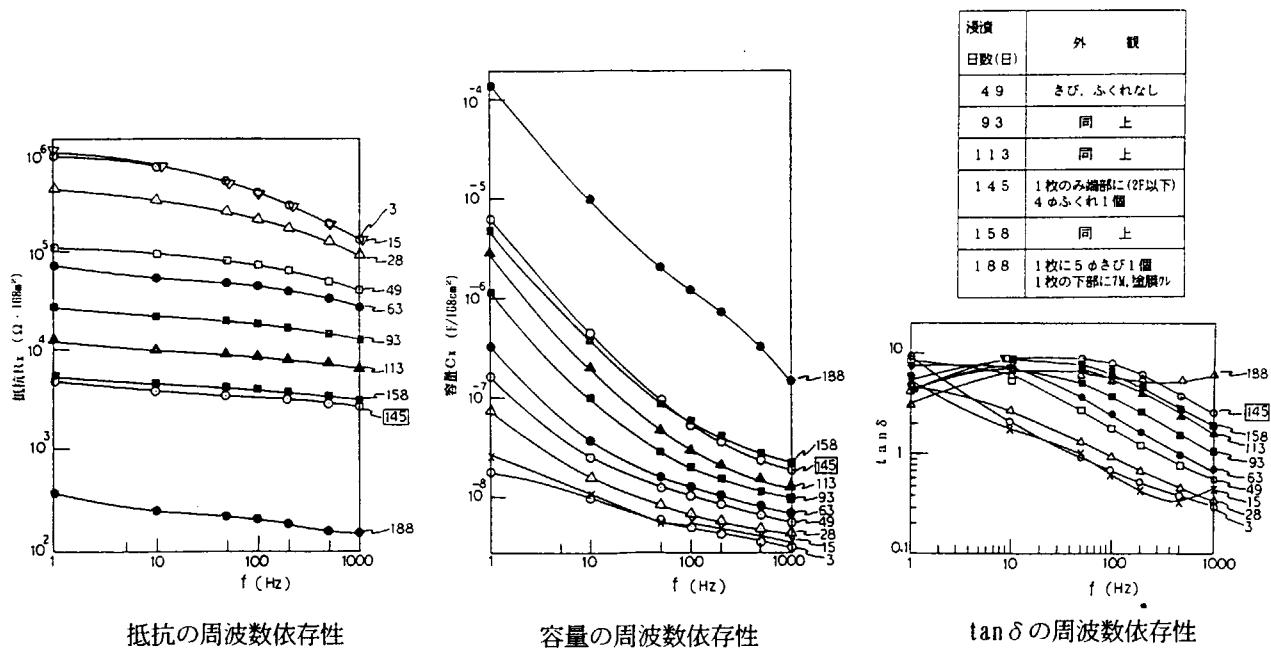


図3.3.1(5) I Z P + T E塗料(220μm)の40°C MH I促進液浸漬による抵抗、容量、 $\tan \delta$ の周波数依存性
(F R A法による) □ ふくれ発生

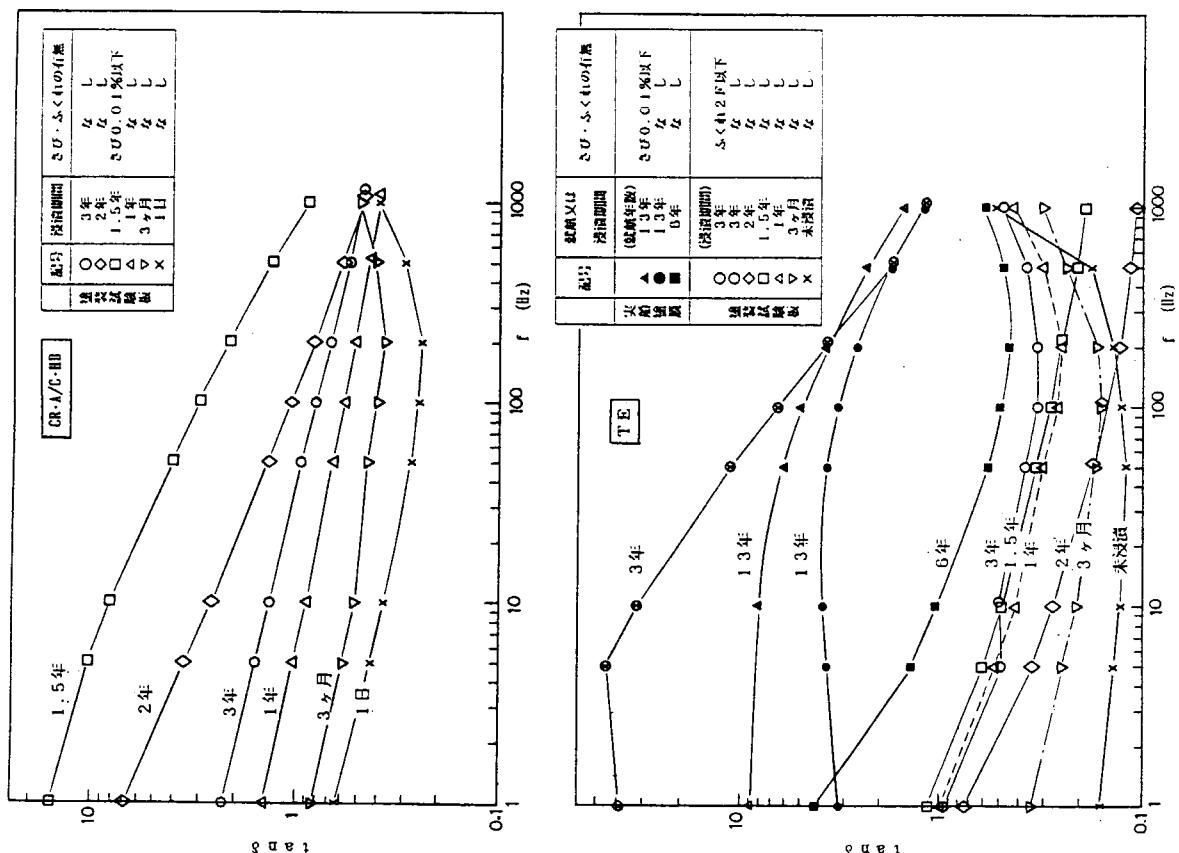


表3.3.1(5) 自然海水浸漬用塗装試験板作製結果

・表3.1(1), 表3.1(2)に示す塗装仕様に従ってTE(防食仕様No.1)及びCR・A/C・HB(防食仕様No.2)の2種の試験板をエアレススプレー塗装で作製した。
なお、試験板サイズ及び一次表面処理グレードを次に示す。

150×200×3.21鋼板、グリッドプラスチック処理(JISRA, Sd 2～3)

- ・試験板の表面粗度
使用したグリッドプラスチック板の表面粗度は、 $R_{max} 76 \mu m$ ($n=5$ の平均)
 $R_a 40 \mu m$ ($n=3$ の平均) であった。
- ・塗膜厚はTEが目標膜厚より若干厚目であるが、CR・A/C・HBは、ほぼ目標値となつた。

図3.3.1(6) 防食仕様No.1 TEおよび防食仕様No.2 CR・A/C・HBの自然海水浸漬による
 $\tan \delta$ の周波数依存性(FRA法による)

表3.3.1(6) 実船塗装鋼板の経歴と膜厚測定結果

	NT (変形エポシキ) 2年もの TE 6年もの	TE 6年もの	TE 13年もの
船名 船種 引渡日	A船 バラ積船 37,000 S.59.11	B船 バラ積船 37,000 S.55.12	C船 バラ積船 274,000 S.61.10.29
採取場所 採取時	三菱・下船 S.61.10.29	三菱・下船 S.61.10.2	川崎・坂出 S.61.10.29
採取した塗装鋼板 の部位 ・塗装仕様	No.5 W. B ^{TK} NT×1回 (250μ)	F. P ^{TK} TE×1回 (250μ)	No.3 W. B ^{TK} TE
その他	海難を受け、補修工事に切り 出された塗装鋼板	同 左	解体 船
採取鋼板	1m ² ×2枚	1m ² ×1枚, 小片×3枚	約1m ² ×3枚 約2m ² ×3枚
塗膜測定結果	BLOCK RESULT (A) N = 107~148 B = 007 1m ² もの AV = 288μm S = 64.9μm Max = 450μm Min = 186μm		BLOCK RESULT (A) N = 020~069 B = 003 1m ² もの AV = 221μm S = 48.5μm Max = 334μm Min = 115μm
	BLOCK RESULT (A) N = 162~203 B = 003 1m ² もの AV = 321μm S = 59.7μm Max = 441μm Min = 118μm		BLOCK RESULT (A) N = 070~121 B = 004 1m ² もの AV = 201μm S = 39.5μm Max = 298μm Min = 145μm
	BLOCK RESULT (A) N = 122~176 B = 005 1m ² もの AV = 253μm S = 41.2μm Max = 345μm Min = 165μm		BLOCK RESULT (A) N = 001~077 B = 001 1m ² もの AV = 212μm S = 71.6μm Max = 506μm Min = 93.7μm
			BLOCK RESULT (A) N = 078~161 B = 002 1m ² もの AV = 228μm S = 91.1μm Max = 496μm Min = 40.2μm

表3.3.1(7) MH I 促進液浸漬でのTE塗装系のIZP塗布による延命効果について

塗装系		TE			IZP+TE		
項目 組合せ	塗膜厚 μ_m	t_{TE}	ℓ_{TE}/s_p	t_{TE} (塗膜厚 の日数 (日))	P_ℓ (塗膜厚の補正係数) $\frac{(\ell_{TE}/s_p)^2}{P_\ell (\ell_{TE})^2}$	t'_{TE/s_p} (IZP処理TEの膜厚と 同じIZPなしTEのふ くれ発生予測時間 $t'_{TE} = k \cdot 1^{2/TE}$ $\cdot P_\ell \pm \tau_{TE}$)	τ (IZP処理による運延日数 Δt (日数) $\Delta t = \tau_{TE/s_p}$)
1	180	14	220	145	$\times 1.5$	21	124
2	250	55	280	158	$\times 1.3$	69	89
3	120	16	170	113	$\times 2.0$	32	81
4	250	55	170	113	$\times 0.46$	25	88
5	120	16	220	145	$\times 3.4$	54	91
6	250	55	220	145	$\times 0.77$	43	102
7	120	16	280	158	$\times 5.4$	86	72
8	180	14	170	113	$\times 0.89$	12	101
9	180	14	280	158	$\times 2.4$	34	124

(3) 実構造物の塗膜劣化評価のためのインピーダンス計測法の適用

(a) はじめに

大型構造物の耐久性を予測する場合、限られた1部の塗膜劣化指標から全体の耐久性を推定することが重要な課題である。しかし劣化分布関数が不明なため、これを推定することは極めて困難である。

ここでは、劣化指標の検討にインピーダンス計測を適用する場合、上記した問題点を勘案しながら、計測セルの大きさと劣化指標との関係について実験検討した。

(b) 実験方法

150 × 70 塗装鋼板 (IZP + TE 平均 220 μm) をMHI促進液に浸漬し、40～42日間経過後のインピーダンスをFRAによって計測した。

インピーダンスはステンレス鋼と対向して、塗装鋼板前面を計測する場合と直径12mmφ（面積1.1 cm²）の小型プローブによって塗装鋼上の18点を計測した。

塗装鋼の塗膜厚計測位置、および直径12mmφの小型プローブによるインピーダンス計測位置を表3.3.1.(3)-(1)に示す。

(c) 実験結果

実験結果の1部を図3.3.1.(3)-(1)～図3.3.1.(3)-(2)、表3.3.1.(3)-(2)および表3.3.1.(3)-(3)に示す。

図3.3.1.(3)-(1)は塗装鋼前面を計測した場合と12mmφのセルで計測した場合の $\tan \delta$ の周波数による変化を示したもので、図3.3.1.(3)-(2)は12mmφセルで計測した $\tan \delta$ の周波数による変化を示したものである。図3.3.1.(3)-(3)、図3.3.1.(3)-(4)および表3.3.1-(3)-2～表3.3.1-(3)-(4)にCole-Cole図、Bode線図、詳細データを示した。

図3.3.1.(3)-(1)の塗装鋼前面の計測結果はこれまでの研究結果から塗装鋼の劣化が進行しているとの指標を与えていたが、12mmφの局部セルによる計測結果では、進行は小さいことを指示している。これに対し図3.3.1.(3)-(2)の結果は12mmφのセルによる他場所の計測結果で、M15の点の劣化が著しいことを示している。M15以外の計測点ではこのような変化は見られず、図3.3.1.(3)-(2)に得られた塗装鋼前面の計測結果の劣化指標の原因はこのM15の点の劣化にあったと考えることが出来る。このM15の点の膜厚は表3.3.1.(3)-(1)に見られるように (N=69, N=70の点) 薄い部分にかかっており、膜厚と劣化時期と関連づけられそうであるが、膜厚測定点N=11, N=12の膜厚がM15の点より薄く、今回の実験では膜厚計測値との関係は見出しきれなかった。

膜厚計測値は下地金属の表面粗度の変化による膜厚変化の平均値を示しているものと思われ、一方インピーダンス計測も、平均的な指示であり、今後分解能の高い膜厚計およびインピーダンス計が開発されれば、論議の対象となるであろうが現在の技術では不可能である。

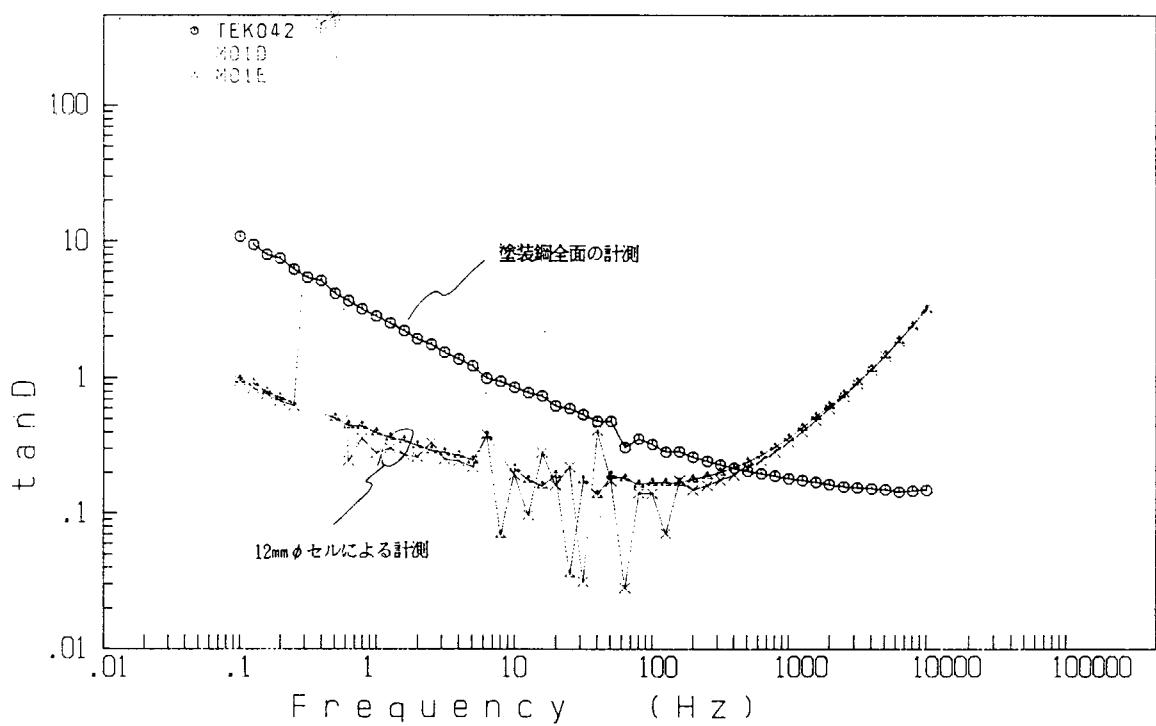


図3.3.1.(3)-(1) 塗装鋼全面および局部の tan D 計測結果

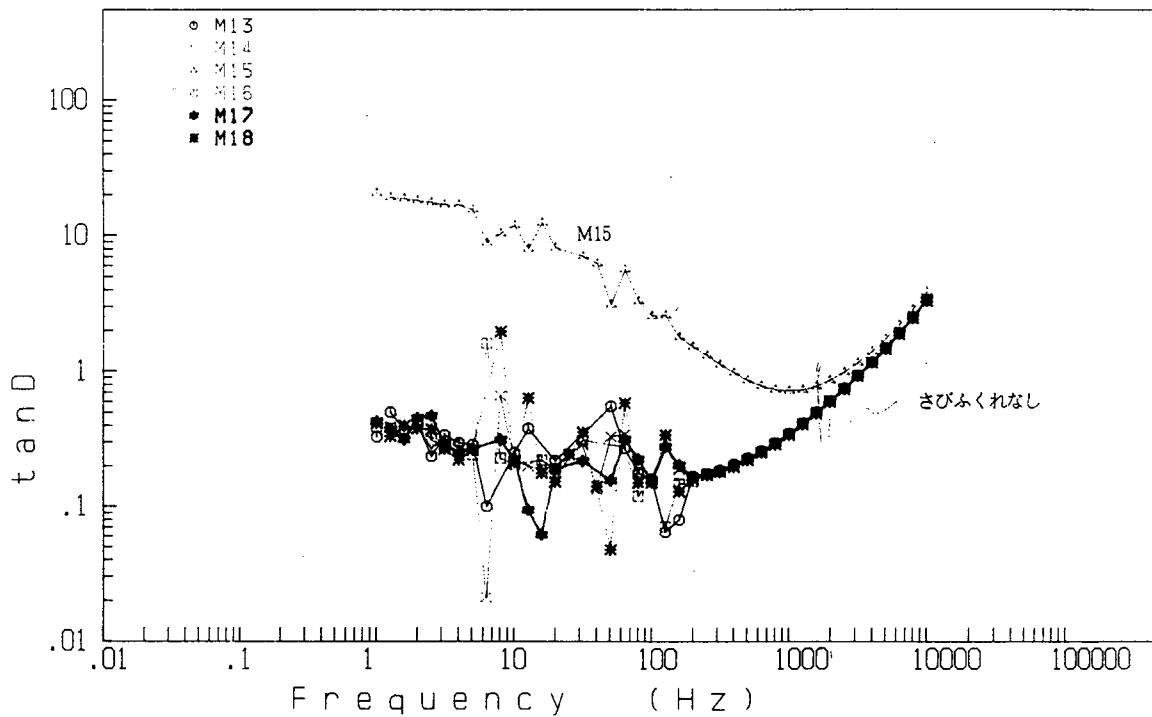


図3.3.1.(3)-(2) 12mm φセルによる塗装鋼各部の tan D の変化

表3.3.1(3)-(2) M16点の計測結果

表3.3.(1) インピーダンス計測位置と膜厚分布

測定条件		タイトル	SR201(H1)	
計測	SDL-40C*10DAY-12P*TE.NO.1177-11=Q.220mm			
実験者名	A. SHIBATA			
測定開始時間	89/12/02, 12:30:24			
ファイル名	2:M16.DAT			
分解電圧モード	(V)			
分解電圧	0mV			
印加電圧	(Vrms)	200mVrms		
電流レンジ	(Amax)	10mA		
上限周波数	(Hz)	10kHz		
下限周波数	(Hz)	1 Hz		
分解角周波数	(/dec)	10point/dec		
積分条件	マニアル			
積分回数	10回			
連続時間	(sec.)	1sec.		
測定時間	(sec.)	12:30:39		
平均電圧 [CRE→MEJ] (V)	-77.00mV			
校正電圧 [CRE→MEJ] (V)	0.000 V			
校正電圧 [MEJ→CEI] (A)	0.000 A			
絶対値 (Ω)	位相 (度)	実測値 (Ω)	虚数部 (Ω)	周波数 (Hz)
N=038 B=991	21.1	-16.5655	373.5K	-111.1K
N=039 B=991	22.6	-21.8233	372.8K	-149.3K
N=040 B=991	21.9	-37.4218	372.6K	-195.8K
N=041 B=991	29.8	-34.1094	373.4K	-252.9K
N=042 B=991	21.9	-40.6842	375.5K	-322.8K
N=043 B=991	22.7	-55.8819	379.4K	-409.6K
N=044 B=991	21.2	-53.3310	385.0K	-517.1K
N=045 B=991	21.6	-58.8463	393.3K	-650.6K
N=046 B=991	21.6	-63.6207	404.7K	-816.0K
N=047 B=991	21.7	-67.4815	423.3K	-1.021H
N=048 B=991	21.7	-70.3511	441.8K	-1.259H
N=049 B=991	21.3	-73.5619	470.0K	-1.593H
N=050 B=991	22.1	-75.5619	479.4K	-794.3
N=051 B=991	21.9	-75.6300	508.3K	-1.984H
N=052 B=991	22.3	-77.3604	537.3K	-501.2
N=053 B=991	22.3	-78.6043	621.0K	-3.081H
N=054 B=991	22.3	-79.694	703.0K	-3.849H
N=055 B=991	22.3	-80.1327	825.7K	-716.2
N=056 B=991	22.4	-81.3134	895.0K	-5.858H
N=057 B=991	22.4	-81.5648	1.162M	199.5
N=058 B=991	22.4	-85.0000	10.70M	-9.93M
N=059 B=991	22.4	-85.3343	1.701M	-11.20M
N=060 B=991	22.4	-85.6262	1.619M	-13.61M
N=061 B=991	22.4	-87.4967	1.906M	-19.90M
N=062 B=991	22.4	-99.1051	-2.888M	65.10
N=063 B=991	22.5	-92.5588	-18.02M	50.12
N=064 B=991	22.5	-10.7078	-13.60M	39.81
N=065 B=991	22.6	-72.7078	-10.70M	-34.37M
N=066 B=991	22.6	-99.7293	-3.859M	-22.59M
N=067 B=991	22.7	-83.3643	1.701M	-11.20M
N=068 B=991	22.7	-83.2162	1.619M	-13.61M
N=069 B=991	22.7	-79.3549	9.066M	19.95
N=070 B=991	22.8	-74.5621	7.620M	-34.67M
N=071 B=991	22.8	-99.7115	-9.569M	-56.02M
N=072 B=991	22.5	-78.5076	18.01M	12.59
N=073 B=991	22.6	-77.2556	18.56M	-82.06M
N=074 B=991	22.6	-32.1988	69.42M	-45.84M
N=075 B=991	200.7M	-76.5644	37.56M	-55.01M
N=076 B=991	239.2M	-74.5621	63.71M	-230.7M
N=077 B=991	301.8M	-72.7416	-288.2M	251.2
N=078 B=991	334.8M	-67.2262	129.6M	-308.7M
N=079 B=991	39	-427.4M	174.9M	-405.6M
N=080 B=991	40	-71.4632	191.0M	-56.2M
N=081 B=991	41	-69.3375	-581.4M	1.259
N=082 B=991	41	-68.8095	225.4M	1.000M

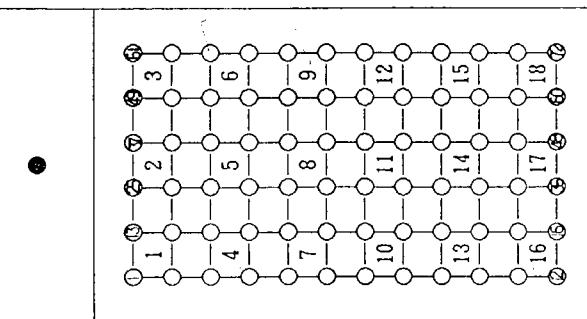


表3.3.1(3)-(3) M15点の計測結果

測定条件	測定部(Ω)	周波数(Hz)
位相(度)	実効値(V)	感度(Ω)
-104.0°	-14.7151	396.0K
-140.3°	-19.4499	397.3K
-184.2°	-24.6680	400.7K
-237.3°	-30.2320	407.2K
-301.9°	-35.8127	418.4K
-360.2°	-41.0825	436.1K
-427.5°	-45.7574	462.8K
-591.1°	-49.6825	501.6K
-727.8°	-52.4733	559.0K
-806.9°	-54.0919	624.2K
-1.068M	-54.3747	759.7K
-1.265M	-53.8928	922.7K
-1.470M	-52.2504	1.139M
-1.663M	-49.6065	1.415M
-1.825M	-46.0876	1.757M
-1.981M	-42.0035	2.130M
-1.728M	-37.8065	2.552M
-1.808M	-33.559M	3.5874
-1.969M	-29.4277	5.146M
-1.671M	-3.802M	5.314M
-1.501M	-21.3002	3.834M
-1.571M	-21.6242	3.963M
-1.521M	-17.1657	4.263M
-1.323M	-10.1621	4.245M
-1.280M	-18.0446	4.118M
-1.414M	-9.2292	4.532M
-1.671M	-8.2144	4.937M
-1.501M	-6.0450	4.873M
-1.571M	-7.921M	4.969M
-1.521M	-4.942M	4.648M
-1.400M	-4.959M	4.260M
-1.414M	-5.045M	4.876M
-1.501M	-4.876M	5.595M
-1.571M	-5.137M	5.079M
-1.521M	-5.150M	4.455M
-1.400M	-5.207M	5.131M
-1.414M	-5.246M	5.307M
-1.501M	-5.276M	5.212M
-1.571M	-5.327M	5.120M
-1.521M	-5.364M	5.032M
-1.400M	-5.407M	5.004M

表3.3.1(3)-(4) 塗装鋼全体会の計測結果

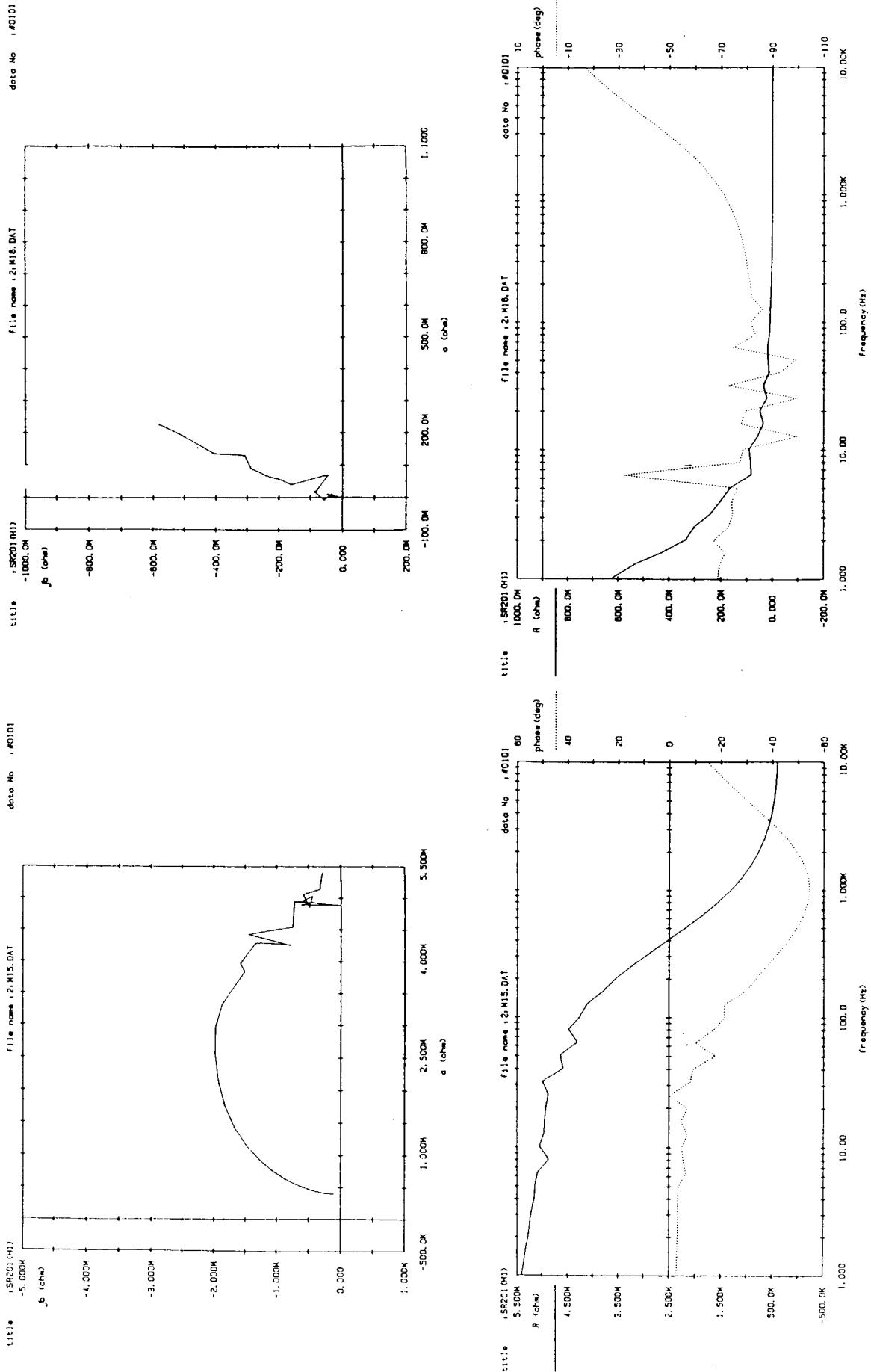


図3.3.1(3)-(3) M15のインピーダンス計測結果

図3.3.1(3)-(4) M16のインピーダンス計測結果

(b) 考 察

塗装鋼板の電気等価回路を図3.3.1.(3)-(4)に示したように海水と接する塗膜部分 (R_1, C_2) と塗膜金属界面の (R_2, C_2) , よりなると考える。

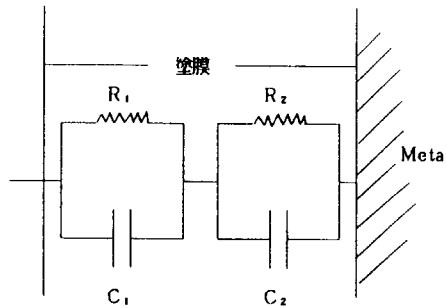


図3.3.1(3)-(5)

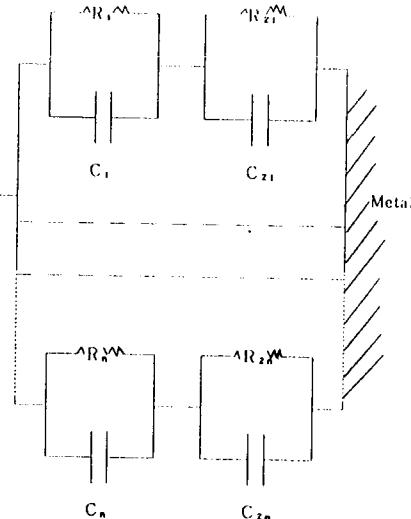


図3.3.1(3)-(6)

今単位の塗膜面の等価回路が図3.3.1.(3)-(4)と同じように表されるとすれば、計測面電気等価回路は単位塗膜面の等価回路の集合として図3.3.1.(3)-(5)のように表わされる。

したがって単位のインピーダンスを $Z_k = R_k - i X_k$ とすれば

$$\begin{aligned} Z_1 &= R_1 - i X_1 \\ Z_2 &= R_2 - i X_2 \\ \vdots & \quad \dots \dots \dots \quad (1) \\ Z_n &= R_n - i X_n \end{aligned}$$

全体のインピーダンスは Z_T は次式で示される。

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_T} &= \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \\ &= \sum_{n=1}^n \frac{1}{Z_n} \quad \dots \dots \dots \quad (2) \end{aligned}$$

プローブの面積 (S) は $\sum_1^n \Delta S_n$ (ここに ΔS_n は素面積) であることからプローブ面積と劣化した素表面積の比率と塗膜劣化指標としてのインピーダンス計測により求まる $R, X, \tan \delta$ 等との関係を検討することが実機構造物の劣化評価を検討する上で重要であることが判る。

プローブ面積を小さくすることは、劣化に対する情報量の増大を意味するが一方でインピーダンスの高値化を意味し、計測器の感度、精度の向上、さらに計測点数の増大を意味し、実用上相当な困難を伴うことになる。

(e) まとめ

実機構造物の塗膜劣化評価のためのインピーダンス計測上の問題点を検討し、プローブの大きさを考慮し、塗装欠陥率とインピーダンス計測値の関係を明らかにすることが実用上重要なことを述べた。

3.3.2 搾用マイクロコンピュータによるインピーダンス連続測定

(1) 自動計測法の現状と基礎原理

塗装材の塗膜劣化評価の一手法として、塗膜の交流インピーダンスの変化から塗膜の劣化度を定量的に求めることが知られており、前節では塗膜の等価回路が電気抵抗と容量の単純な並列回路になると仮定して交流インピーダンスを求める簡易型測定器の原理と計測法を示した。その計測法は塗装系（海水／塗膜／金属）と等価回路で構成されるブリッジ回路の平衡をとるもので、あらかじめ等価回路の解っている場合にのみ有効である。しかし、実用海洋構造物の塗装系では、部分的な塗膜劣化や金属との密着性の低下及び塗膜下の腐食の問題¹⁾などで、その等価回路は複雑になり、さらに詳細なインピーダンス計測の検討が必要となっている。近年、塗装系の交流インピーダンスは周波数特性分析器を利用したケミカルインピーダンス測定システム（F A R法）やFFT解析により瞬時に周波数依存性が求められる高価な測定器により簡単に求められるようになった²⁾。また、塗膜の劣化指標として、 $\tan \delta$ ($= 1 / (2\pi f_a C R)$, f_a は測定周波数) が用いられることがある。これは、抵抗成分 R 及び容量成分 C が塗膜の直流伝導度を表すからである。したがって、 $\tan \delta$ の周波数特性法による塗膜劣化試験の自動計測器の開発が行われている³⁾。

しかしながらこれらの計測器は連続測定、データ保存、データ解析などのソフト面でユーザー側の欲求を充分満たしているとはいえないのが現状である。

そこで、本節では、ユーザが塗膜の交流インピーダンス測定プログラムを任意に変更できるようにするために、簡易マイクロコンピュータを利用して計測について述べる。この計測法の原理はよく知られているように、正弦波の電位を直接に塗装系に印加して、その時に生じる電流との位相差から系全体のインピーダンスを求める方法である。電位と電流の位相差による交流測定法の詳細はいろいろな文献⁴⁾にあるのでさけるが簡単に述べると以下のようになる。

電導性のすぐれた材料の抵抗系に正弦波の電位を印加した場合、電位 V と電流 I は同一位相の正弦波となりその電圧と電流の振幅の比が抵抗となる。塗膜の場合は図3.3.2(1)のように一般に容量成分を含んでいることから、この抵抗系に正弦電圧を印加すると図3.3.2(2)に示すように電圧と電流に位相が生じる。

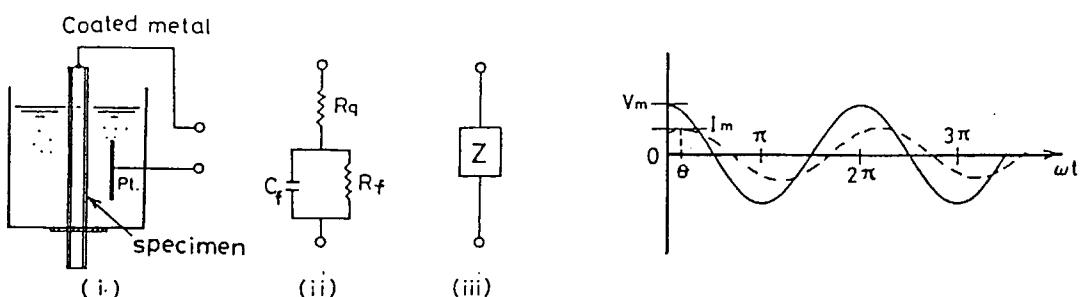


図3.3.2(1) 塗装材のインピーダンスの等価回路

図3.3.2(2) 交流特性による電圧と電流の位相のずれ

いま、交流電圧が最大の時を $t = 0$ としてある時間 t の電圧 $V(t)$ やび電流 $I(t)$ は次式で表わせる。

$$V(t) = V_m \cos(\omega t) \quad (1)$$

$$I(t) = I_m \cos(\omega t - \theta) \quad (2)$$

ここで、交流周波数 f_a として $\omega = 2\pi f_a$, V_m , I_m は電圧、電流の最大値

θ は位相差である。

いま、X軸を複素平面の実数軸にY軸を虚数軸にとって複素数の絶対値を交流の最大値に等しく、偏角を交流の位相角に等しくとると

$$i = I_m \cos(\omega t + \theta) \quad (3)$$

が複素数 I で表されるとき、

$$I = x + jy ; j = \sqrt{-1} \quad (4)$$

$$I_m^2 = x^2 + y^2 \quad (5)$$

$$\tan(\theta) = y/x$$

この場合 I の瞬時値は $\exp(j\omega t)$ をかけて実数部をとることにより求められる、よって、

$$\begin{aligned} i &= \operatorname{Re}[I \exp(j\omega t)] \\ &= \operatorname{Re}[x + jy \{\cos(\omega t) + j\sin(\omega t)\}] \\ &= x + \cos(\omega t) - y\sin(\omega t) \\ &= I_m \cos(\omega t + \theta) \end{aligned} \quad (7)$$

したがって、ある回路に交流が流れているとき、その回路の2端子間の複素交流電位 \dot{V} と電流 \dot{I} の比を交流インピーダンスと呼んでいる。すなわち、

$$Z = \dot{V} / \dot{I} \quad (8)$$

例えば、測定系の電圧 V と電流 I がそれぞれ(1), (2)式のように表されれば

$$\begin{aligned} Z &= (V/I) \exp(j\theta) \\ &= (V/I) \cos(\theta) + j(V/I) \sin(\theta) \end{aligned} \quad (9)$$

となる。一般に容量成分を含む抵抗系のインピーダンスは実数部で Z' と虚数部 Z'' を含んで次のように表す。

$$Z = Z' + jZ'' \quad (10)$$

ここで、測定系の等価回路が抵抗 R と容量 C が直列ならば

$$Z' = R \quad (\Omega) \quad (11)$$

$$Z'' = -1/\omega C \quad (\Omega) \quad (\omega = 2\pi f_0) \quad (12)$$

となり、これらの関係を示すと図3.3.2(3)のようになる。

また、電位と電流の位相のずれを図3.3.2(4)のリサージュ图形で表すと実数部と虚数部は次のように求めることができる。

$$\sin(\theta) = \Delta I' / \Delta I \quad (13)$$

$$Z = \Delta V / \Delta I \quad (14)$$

$$Z' = Z \cos(\theta) = [\Delta V / \Delta I] \cos[\arcsin(\Delta I' / \Delta I)] \quad (15)$$

$$Z'' = Z \sin(\theta) = (V/I)(I' / I) \quad (16)$$

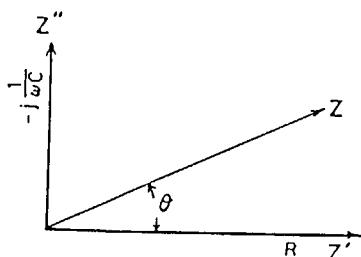


図3.3.2(3) 抵抗と容量の直列回路の交流インピーダンス

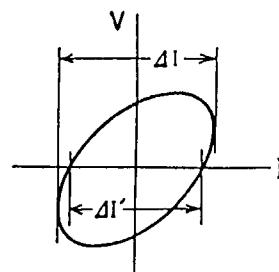


図3.3.2(4) リサージュ图形

塗装材の測定系（金属／塗膜／海水／白金電極）の等価回路が溶液抵抗を R_s として図3.3.2(1)–(ii)に示されるように表せるならば次のようにインピーダンスが求まる。

$$\begin{aligned} Z &= R_s + R_t / (1 + j \omega C_t R_t) \\ &= R_s [R_t / (1 + \omega^2 C_t^2 R_t^2 - [j \omega C_t^2 R_t^2] / C_1 + \omega^2 C_t^2 R_t^2)] \quad (17) \end{aligned}$$

上式は ω を消去して次式のようになる⁵⁾。

$$[Z' + (R_s + R_t/2)]^2 + [Z'']^2 = [(R_t/2)^2] \quad (18)$$

かくして、 $-jZ''$ と Z' の関係が交流周波数（測定周波数）ごとに求まれば上式から明らかなように半径が $R_t/2$ の円となり、その中心は Z' 上にある。これらの表現はコール・コールプロット（Cole-Cole Plot）として知られておりその関係を示したものが図3.3.2(5)である。

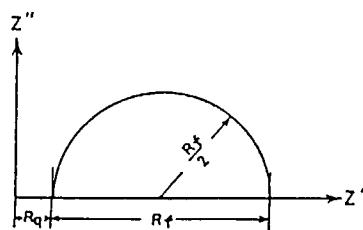


図3.3.2(5) コール・コールプロット

(2) 計測システム

本計測システムのハードウェアのブロック図を図3.3.2(6)に示す。図より判るとおり、マイクロコンピュータ（Micro-computer），ポテンショスタット（Potentiostat），正弦波発生装置（Function generator）およびアナログデジタル変換器（AD converter）等で構成される。ポテンショスタットは腐食系を微少電流で乱すことのない高入力インピーダンスの機器でなければならない。また、アナログデジタル変換器のデータ収集のサンプリング時間は測定周波数が1 kHzの場合で20 μsec(1チャネル)程度必要である。

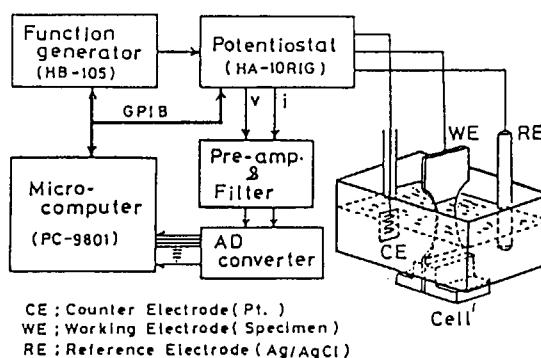


図3.3.2(6) 塗装材の交流インピーダンス測定概略図

塗装試験片は人工海水中に浸されるが、繰返し荷重を試片に加える時は試験片取り付け部に塗膜の破損が生じるため、試験部のみ海水と接するように注意をする必要がある。一方、計測は金属／塗膜／海水／白金電極より形成される電池の内部抵抗を測定する。

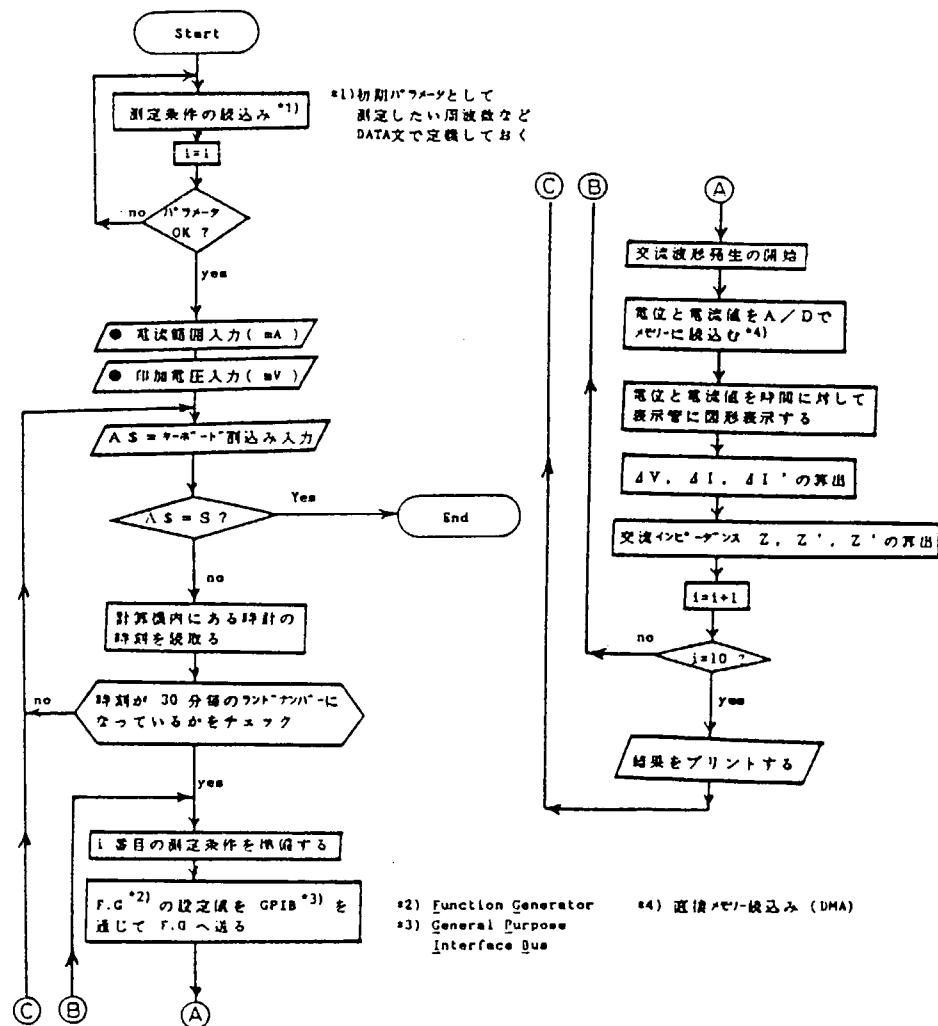


図3.3.2(7) 塗装材の交流インピーダンス自動計測プログラムのフローチャート

計測システムを管理するマイクロコンピュータのプログラムのフローチャートは図3.3.2(7)に示す。インピーダンス測定はその時刻が30分のラウンドナンバーになった時に自動的に開始して、交流の印加電圧の周波数を10種類について測定し、その結果をプリンターまたはディスクケットに記録して次の計測時刻を待つことを同図は示している。試作したプログラムの要点をまとめると以下のようになる。

1) 測定周波数：10種類 (1, 5, 10, 50, 100, 200, 250, 333, 500, 1000 Hz)

測定周波数を変更したい場合はデータ文を書き換える。

2) 測定電位および電流範囲

試料に印加する電圧は $200\text{mV}_{\text{rms}}$ を基準にしたが塗膜の状態によって電流範囲が異なるので試験開始時にチェックする必要がある。

3) 電位と電流の変化の表示

ディスプレー (CRT) 上に電位と電流の変化のようすを表示する。

4) 自動アナログデジタル変換装置

高速データをメモリーに保存してから、マイクロコンピュータでデータ解析する。

5) 抵抗成分のインピーダンス Z' と測定周波数 f の表示

ディスプレー (CRT) 上に $\log Z' \sim \log f$ の関係図を描く。

6) 測定データの保存

デイスケットに次のように記録される。

●測定回数、日付け、時間、印加電圧 (V_{rms})

●10種類測定データ

(測定周波数 (f)、電流範囲 (ΔI)、電流範囲 ($\Delta I'$)、インピーダンス Z 、インピーダンス (Z')、インピーダンス (Z''))

● R_L 、 C_L (試料の等価回路が R_L 、 C_L の並列回路であると仮定した場合の計算結果)

●10種類の測定周波数測定の時の位相角度

(θ_d (deg.), θ_r (rad.))

(3) 擬似回路と塗装材における適用例

(a) 擬似回路

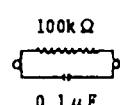
本計測法のプログラムをチェックするため、まず、擬似回路のインピーダンス測定を行ない、その精度などを検討した。

塗装材における塗膜のインピーダンスの等価回路が近似的に図3.3.2(1)のように電気抵抗と容量の並列として考へられるので、擬似回路を $100\text{ k}\Omega$ (金属被膜抵抗) と $0.1\mu\text{F}$ (マイラフィルムコンデンサー) の並列回路として交流インピーダンスを計測した。その結果を表3.3.2(1)に示す。同表で FRA 法は市販されている周波数特性分析器 (Frequency Response analyzer) を用いて計測したもので、三菱重工 (KK) で製作した計測器 (次節で詳しく述べる) による測定結果とともに本分担研究で開発したマイコンによる計測結果は理論値とよく一致する。(通常のマイラーコンデンサーの誤差は $10\sim20\%$ 、抵抗の誤差は 5% 程度とされている。)

表3.3.2(1) 擬似回路の交流インピーダンス測定結果の比較

	絶対値 (Ω)	位相 (度)	実施部 (Ω)	虚数部 (Ω)	測定周波数 (Hz)
理 論 値	62.27 k	-51.48	38.77 k	48.72 k	20.0
F R A 法	59.86 k	-51.75	37.06 k	47.01 k	19.95
三菱試作	60.4 k	-52.0	37.4 k	48.0 k	20.0
横国大試作	63.0 k	-49.6	40.9 k	48.0 k	20.0
理 論 値	99.80 k	-3.596	99.61 k	6.26 k	1.0
F R A 法	96.70 k	-3.657	96.50 k	6.17 k	1.0
三菱試作	98.5 k	-3.6	97.2 k	6.3 k	1.0
横国大試作	100.4 k	-8.0	99.4 k	13.9 k	1.0

*) 擬似回路



電気抵抗と容量の並列回路の交流インピーダンス周波数特性を調べるため、各測定周波数と抵抗成分および容量成分との関係を示したものが図3.3.2(8)～(10)である。図3.3.2(8), (9)は、塗装系の電気抵抗 R_f と容量 C_f の組合せによって、測定周波数の f_a の範囲を考慮しないと周波数依存性が現れないことを示唆している。本研究で使用した測定周波数範囲は正弦波発生装置の性能で1Hz～1kHzとなっているので、塗装系のインピーダンスの R_f, C_f のある組合せによってはコール・コールプロットで周波数に依存する測定範囲を満足することができない。例えば、 R_f が100kΩとし、 C_f を 8×10^{-8} Fおよび 4×10^{-10} Fの場合コール・コールプロットで示したもののが図3.3.2(9)であるが、この図で○印が測定可能範囲で、●印が測定不可能な範囲となっていることを示している。したがって実際の塗装系の交流インピーダンス測定には、試料のインピーダンスと測定装置の測定周波数測定可能範囲との関係を十分に注意をする必要がある。

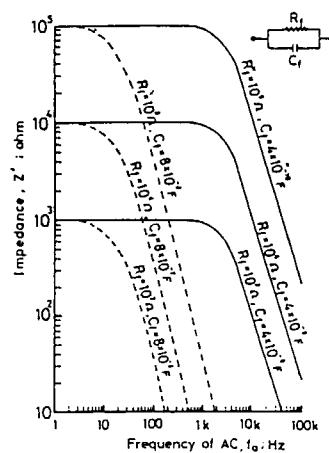


図3.3.2(8) 疑似回路のインピーダンスの周波数依存性

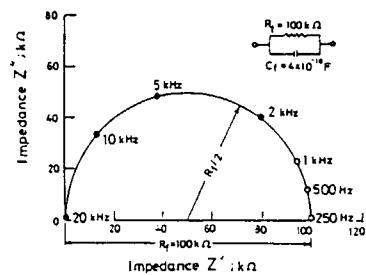
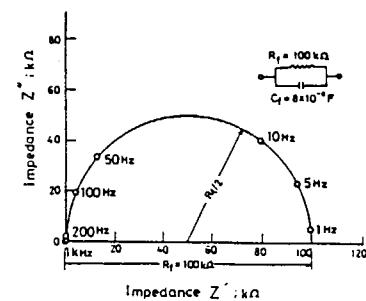


図3.3.2(9) 疑似回路におけるコール・コールプロット

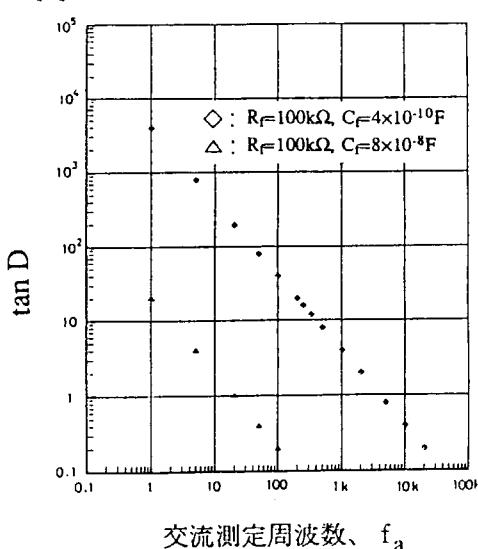


図3.3.2(10) 疑似回路の $\tan D(\delta)$ と測定周波数 f_a の関係

(b) 塗装材

TE塗装材（防食仕様No.1、Cタイプ試験片）の塗膜について、常温人工海水中に浸漬して、交流インピーダンス計測を行った。ここで、塗装系に印加した正弦波の電位は 600mV_{rms} である。得られた抵抗成分のインピーダンスを測定周波数に対してプロットしたものが図3.3.2(11)である。同図で、 $C_{ext} = 0$ は直接塗装系（海水／塗膜／金属）を測定した結果であるが周波数の影響が明確に表れていない。しかし、外部並列容量を付加すると影響が表れてくることが分かる。また、抵抗成分と容量成分の関係を示したコール・コールプロットを図3.3.2(12)に示したが、 $C_{ext} = 0.3 \mu F$ になると半円形となり、擬似回路で示した抵抗と容量の並列回路と類似したものが得られた。従って、測定周波数範囲の小さい測定装置でも外部容量を付加することによって測定が可能となる。

次に塗装材における塗膜の劣化状況とインピーダンスの変化を概略的に調べるために、塗膜面に強制的にピンホールをあけた状態で、本計測法を用いて測定した例について述べる。

試料は軟鋼(SS41)板にショットブラスト処理を施してからタールエポキシ系塗料1回塗りの試験片（膜厚 220 μm）である。また、試験片が人工海水に浸されている部分は面積は約 147cm²である。印加電圧は 200 V_{rms} とした。

図3.3.2(13)は抵抗成分のインピーダンス Z' の対数と $\log f_0$ の関係である。同図において P_\circ は針であけたピンホールの数であり、 P_\circ が増すほど低周波数でインピーダンスの低下が著しくなるとともに測定周波数特性はほとんど見られないことが分かる。この結果は水流等が周波数応答解析器を用いてエポキシ系塗料について試験を行った結果⁵⁾と類似した傾向である。したがって、本研究で用いた試料での塗膜の劣化や破損の評価は印加する交流電圧の周波数を小さくとるほうが良いようである。

なお、本自動計測は主に塗装材の疲労試験時に行なった。実際の試験結果は“3.6繰返し荷重を受ける塗膜の耐久性”の一部に示す。

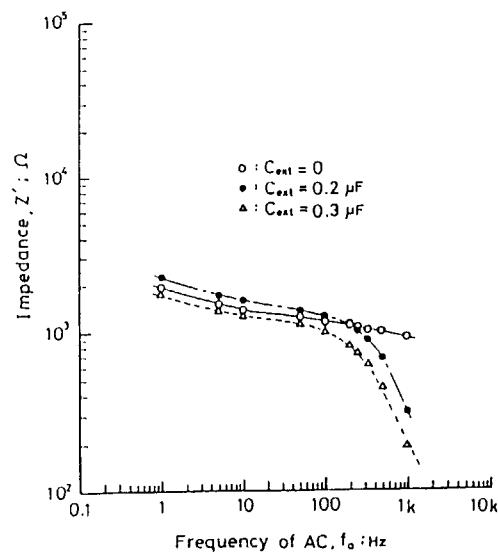


図3.3.2(11) TE塗装材のインピーダンス測定における外部並列容量の影響

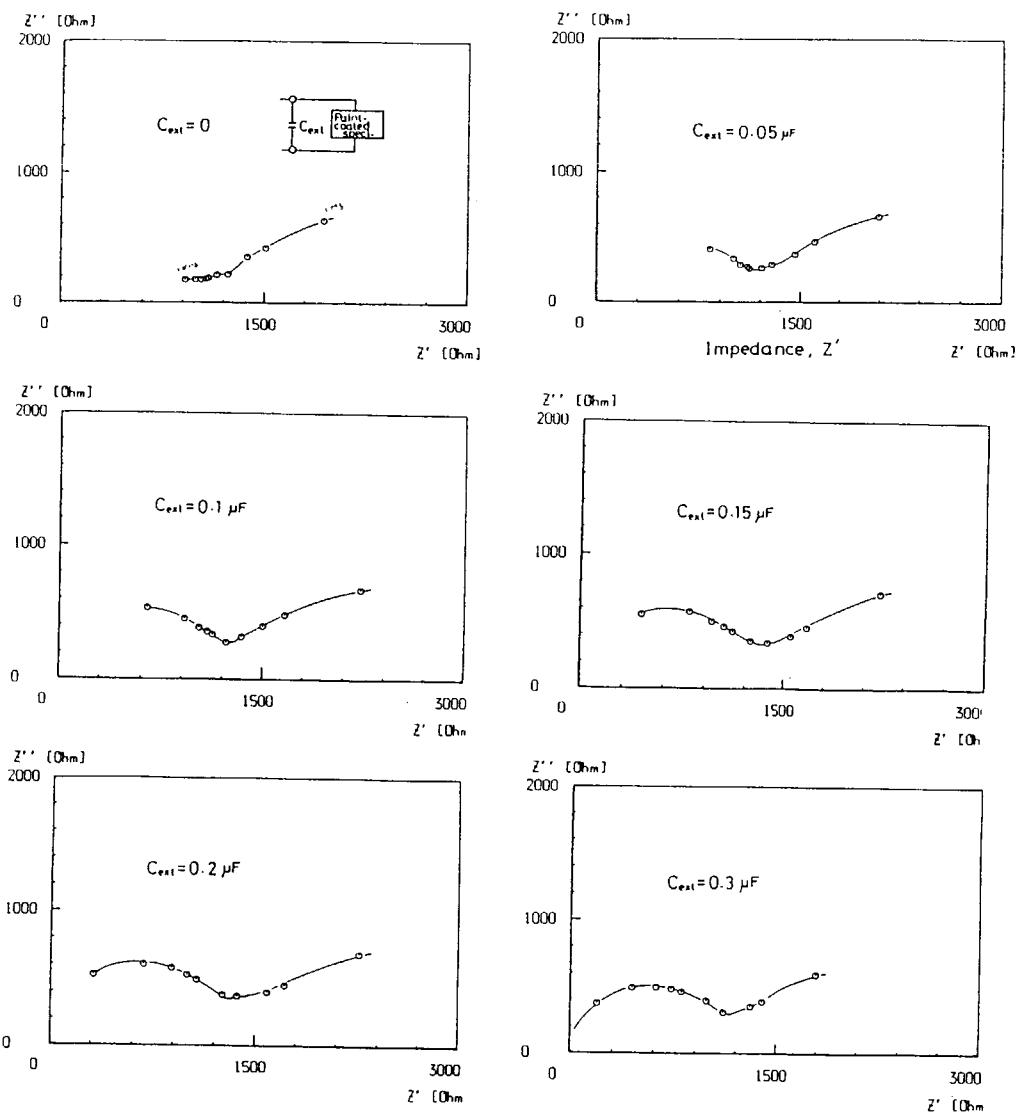


図3.3.2(12) TE塗装材のインピーダンスのコール・コールプロット（外部容量の影響）

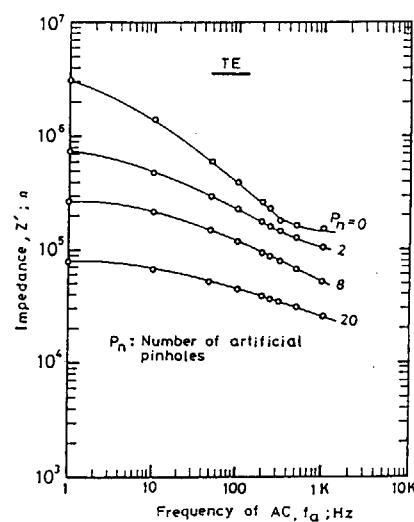


図3.3.2(13) ピンホールを有する塗膜のインピーダンスの周波数依存性

参考文献

- 1) 水流、徹、須藤　　、春山志郎；塗膜下腐食の交流インピーダンス特性、電気化学および工学物理化学、Vol. 51、No. 1 (1983)
- 2) 鈴木雅行、長谷川裕之；FFTによる腐食系のインピーダンス解析、第61回腐食防食シンポジウム資料 (1985)
- 3) 三枝武男、鈴木義久、熊野　記； $\tan \delta$ 周波数特性法による塗膜の劣化試験自動試験装置の試作について、防衛大学試料 (1980)
- 4) 春山志郎；電気化学における交流測定（その1）、電気化学、39、No. 6 (1971)
- 5) Mansfeild, F. : Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies, Corrosion-NACE, Vol. 36, No. 5 (1981)

3.3.3 実用型塗膜測定装置の開発

(1) 実用型簡易交流インピーダンス測定装置の必要性

本研究の1～3年までの成果を次の(a)と(b)に示すが、これから実船・構造物等のインピーダンス測定には現場に搬入でき、またノイズ防止機能を有し、かつ自動感度調整機能を備えた低周波発振型インピーダンス測定装置の開発が必要となった。

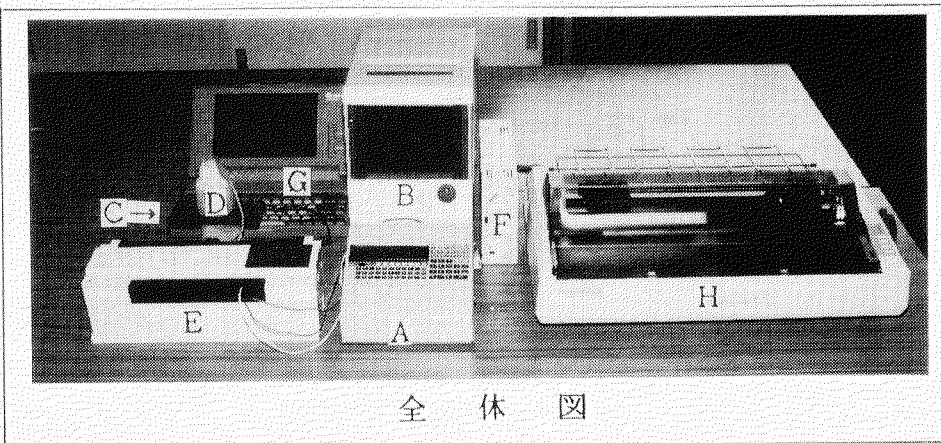
(a) 外観、付着強さ、カレントインターラプタ法による抵抗・容量及びLCRメータ(1 kHz)によるインピーダンス法等の評価方法で塗膜の初期劣化度の経時変化を把握しにくいが、低周波数1～10Hzにおけるインピーダンス測定から得られる $\tan \delta$ 法による評価方法が有効である見通しを得た。

(b) 市販のインピーダンス計測装置(FRA)を塗装鋼板の評価のために使用する場合には、塗膜の劣化の状態によっては高周波数側でインピーダンスが小さく、また、過電流防止のため、高感度状態に計測器の感度を調整すると、低周波数側で感度不足になり、S/Nが小さくなつて計測不能となることが判った。

また、計測装置が精密機器のためゴミの付着、高湿度による結露及び海塩粒子の飛来等の環境の悪い実船・構造物等への持ち込みは機器の保守管理上できなかった。

(2) 実用型塗膜測定装置

- ・現場に搬入ができ、また自動感度調整機能を備え、周波数特性として1～32Hzの低周波発振型インピーダンス計を試作した。その外観及び仕様を図3.3.3(1)に示す。
- ・現場での計測では図中のインピーダンス計(200×200×100h、重量約0.7kg)と電極セル3個により約100個のデータが取得できる。



仕様	
・測定範囲	1 Ω ~ 10 MΩ -180° ~ 180°
・精度	±1.6% (100Ω ~ 500KΩ)
・測定周波数	1 ~ 32Hz
・電極セル数	3

A : IMPEDANCE METER
B : OSCILLO SCOPE OL-1200 (YOKOGAWA)
C : テストピース
D : 電極セル(61φ)
E : マイクロシーケンサ MELSEC FX-60M (三菱電気)
F : 3.5inディスクユニット FDD unit LFD-391R (LOGITEC)
G : PC-9801n (NEC)
H : プリンタ PC-PR201B (NEC)

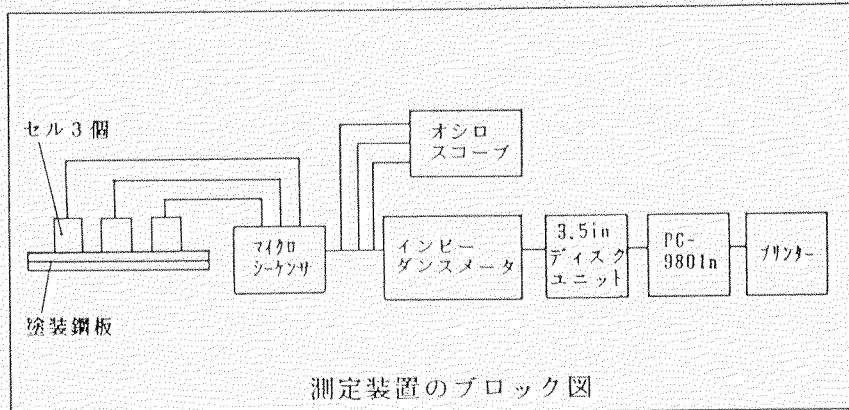


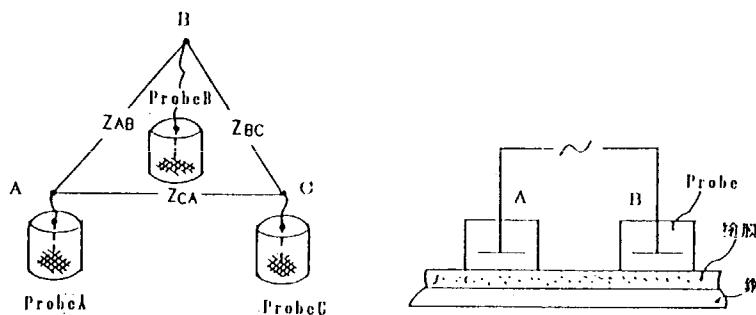
図3.3.3(1) 自動感度調整機能付、低周波発振型トリプルセル方式試作インピーダンス計の全体図

(3) トリプルセルによる計測例

従来塗装鋼板のインピーダンスは塗装面に対極を取付け、この対極と塗装下鋼との間で計測されている。この方法は塗装下鋼よりリード線を取るため、実船計測では、塗装面のインピーダンス部を損傷してとり出す不具合があり、又、遠方よりリード線を引くことは、ノイズの混入等で計測が困難であった。

(i) 計測方法の原理

参考図1に示したようにプローブ3ヶを塗装鋼表面に設置し、プローブ間のインピーダンスを3回計測し、この3組の計測値をもとに各プローブのインピーダンスを算出する。



参考図1 測定方法の原理

塗装鋼のインピーダンス回路は3.3.4章における等価回路で検討したように極めて複雑で、明確ではない。しかし等価的にはR, C, fよりなる実数項と虚数項で表すことができる。

Probe-AおよびProbe-Bを使用した場合の各プローブと塗装鋼間のインピーダンスは次のように Z_A および Z_B で表されるからこれらの合成インピーダンスは Z_{A-B} で表される。

Probe-A ?	$\dot{Z}_A = \dot{R}_A - j \dot{X}_A$
--------------	---------------------------------------

Probe-B ?	$\dot{Z}_B = \dot{R}_B - j \dot{X}_B$
--------------	---------------------------------------

Z_{A-B} ?	$\dot{Z}_A + \dot{Z}_B = (\dot{R}_A + \dot{R}_B) - j (\dot{X}_A + \dot{X}_B)$ $= \dot{R}_{A-B} - j \dot{X}_{A-B}$
-------------	--

$$\dot{Z}_A = \dot{Z}_B \text{ なら } \dot{Z}_A, \quad \dot{Z}_B = \frac{\dot{R}_{A-B}}{2} - j \frac{\dot{X}_{A-B}}{2}$$

としてProbe-A, Probe-Bの \dot{R} , \dot{X} を求めることができる。

しかし $Z_A \neq Z_B$ ならProbe-A, Bの平均 \dot{R} , \dot{X} は求めることができるが、それぞれの \dot{R} , \dot{X} を求めることが出来ない。もう1ヶ Probeを増して3ヶの Probeを用いた場合は次の3組の実測値が得られる。

$$\dot{Z}_{A-B} = (\dot{R}_A + \dot{R}_B) - j (\dot{X}_A + \dot{X}_B) \quad \dots \quad (1)$$

$$\dot{Z}_{B-C} = (\dot{R}_B + \dot{R}_C) - j (\dot{X}_B + \dot{X}_C) \quad \dots \quad (2)$$

$$\dot{Z}_{C-A} = (\dot{R}_C + \dot{R}_A) - j (\dot{X}_C + \dot{X}_A) \quad \dots \quad (3)$$

これを解いてそれぞれのR, Xは次式で求められる。

$$\frac{\dot{Z}_{A-B} + \dot{Z}_{B-C} - \dot{Z}_{C-A}}{2} = \dot{R}_A - j \dot{X}_A \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$\frac{\dot{Z}_{B-C} + \dot{Z}_{C-A} - \dot{Z}_{A-B}}{2} = \dot{R}_B - j \dot{X}_B \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

$$\frac{\dot{Z}_{C-A} + \dot{Z}_{A-B} - \dot{Z}_{B-C}}{2} = \dot{R}_C - j \dot{X}_C \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

(4), (5), (6)式よってそれぞれのプローブの独立解R, Xを求めることができる。

(ii) 実験1 (Run-1)

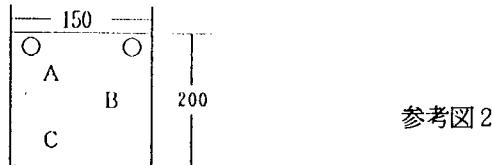
(1) 試験片と試験要領

防食仕様No.1 150×200 サイズのT E塗装鋼板の天然海水浸漬3年9ヶ月後のものを試験に供した。

この試験板は外観観察では、ふくれの発生は認めない。

Probe はセル面積35cm², 直径6.68cmのものA, B, Cを参考図2のように塗装鋼板上に設置し, FRAによってインピーダンスを計測した。

参考のため従来法の Probeと鋼板のインピーダンスも計測した。



(2) インピーダンス計測結果と考察

各セル間の合成された $\tan \delta$ の周波数依存性を図3.3.3(2)に示す。これより塗装鋼板は目視観察の結果と一致し健全であることが判る。

表3.3.3(1)に $\tan \delta$ の実測値を示し、表3.3.3(2)に 1 Hz, 20HzにおけるR, j X, $\tan \delta$ の実測値を示す。

尚、表3.3.3(2)に示した計算値は注釈に示したように従来法によって計った値(A, B, C)を(A&B, B&C, C&A)とA+B, B+C, C+Aとし、2電極と従来の単セルを比較しインピーダンスの加算性を調べたものである。

図3.3.3(3)は表3.3.3(2)の結果から $\tan \delta$ を比較作図したもので 1 Hz, A&BとA+Bが若干理論線よりずれているものの本実験からインピーダンスの加算性が成立すると考えられる。

(4), (5), (6)式を使用して \dot{Z}_{A-B} , \dot{Z}_{B-C} , \dot{Z}_{C-A} の実測値から求めた \dot{R} , $j \dot{X}$ の計算値と従来法計測値を比較して表3.3.3(3)に示す。

1 Hz Probe A, C の $j X$ に若干の違いが見られるが、充分一致した値が得られ、実用性が確認された。

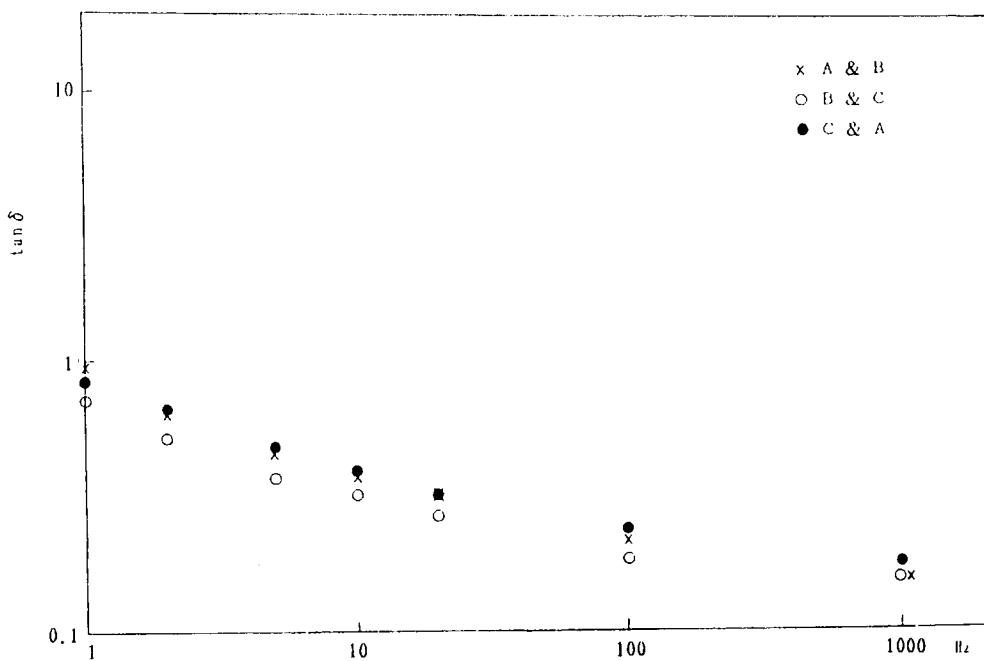


図3.3.3(2) $\tan \delta$ の周波数による変化

表3.3.3(1) 各点の $\tan \delta$ 実測値

Hz	A	B	C	A&B	B&C	C&A
1000	0.188	0.158	0.194	0.163	0.152	0.719
100	0.241	0.194	0.234	0.211	0.188	0.225
20	0.346	0.272	0.311	0.318	0.263	0.318
10	0.415	0.327	0.371	0.381	0.313	0.387
5	0.509	0.403	0.448	0.475	0.372	0.485
2	0.707	0.542	0.630	0.669	0.540	0.670
1	0.920	0.708	0.796	0.906	0.719	0.880

表3.3.3(2) 1Hz, 20HzにおけるR, jx の実測値

1 Hz	A	B	C	A & B	B & C	C & A
R (Ω)	22.10M	30.85M	21.25M	(52.95M) 55.03M	(52.1 M) 53.78M	(43.35M) 46.73M
$-jx$ (Ω)	23.92M	43.55M	26.70M	(67.47M) 60.71M	(70.25M) 77.60M	(50.62M) 53.06M
$\tan \delta$	0.920	0.708	0.796	(0.785) 0.906	(0.742) 0.719	(0.864) 0.880

20Hz	A	B	C	A & B	B & C	C & A
R (Ω)	1.312M	1.415M	1.160M	(2.727M) 2.900M	(2.575M) 2.403M	(2.472M) 2.410M
$-jx$ (Ω)	3.793M	5.205M	3.731M	(9.00M) 9.119M	(8.936M) 9.129M	(7.524M) 7.591M
$\tan \delta$	0.346	0.272	0.311	(0.303) 0.318	(0.288) 0.263	(0.329) 0.318

注 ; () 内は計算値

例えば R : $A \& B = A + B$

jx : $A \& B = j(A + B)$

$\tan \delta$: $A \& B / (A + B)$

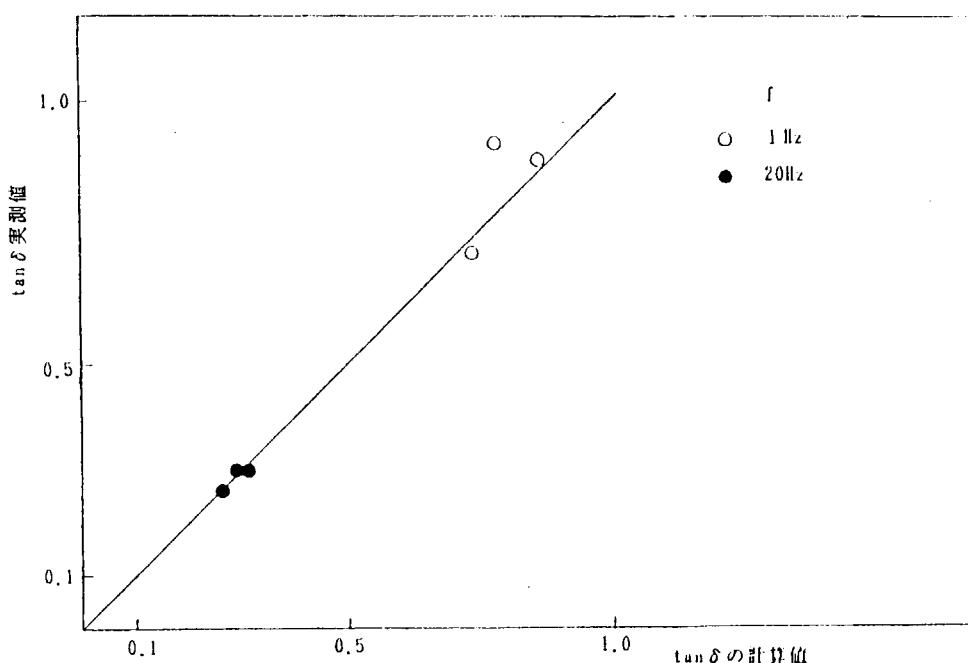


図3.3.3(3) 従来法と2電極法の比較

表3.3.3(3) Probe 3ヶと従来法による計測値の比較

1 Hz	A	B	C
R (Ω)	22.10M (23.99M)	30.85 M (21.02 M)	21.25 M (21.74 M)
j X (Ω)	23.92M (18.09M)	43.55 M (42.63 M)	26.70 M (34.98 M)
$\tan \delta$	0.92 (1.33)	0.708 (0.728)	0.796 (0.650)

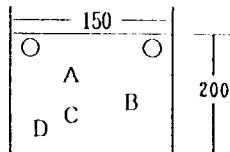
20 Hz	A	B	C
R (Ω)	1.312 M (1.454M)	1.415 M (1.447M)	1.160 M (0.956M)
j X (Ω)	3.793 M (3.791)	5.205 M (5.329)	3.731 M (3.800)
$\tan \delta$	0.346 (0.384)	0.272 (0.272)	0.311 (0.252)

注 ; () 内はProbe 3ヶによる計測値により計算によって求めた値

(iii) 実験2 (Run-2)

(1) 試験片と試験要領

Run-1で使用した試験片を天然海水に更に3ヶ月継続浸漬し、供試した（全浸漬期間4年）。試験片の隅の部分に微小な発錆が認められ、この部分を計測部Dとして、参考図3のようにA, B, CおよびA, B, D部の組合せとし、健全部および欠陥部ありの場合について調査した。



参考図3

(2) インピーダンス計測結果と考察

欠陥部D、健全部(A+B)、これらの組合せのcole-cole図を図3.3.3(4)に示す。

塗膜健全部A, B, Cを従来方法と3probe法により計測した結果を表3.3.3(4)に示す。

Run 1で得られたと同様(表3.3.3(2))に両方法はよく一致する結果が得られた。

表3.3.3(5)に発錆部が存在するA, B, D部の組合せで計測したインピーダンスの計測結果を示す。表3.3.3(5)の計測結果をもとに(4), (5), (6)式によってA, B, D部を計算し、実測した結果と比較して表3.3.3(6)に示した。

表3.3.3(4) 健全塗膜部のインピーダンスの従来法と3probe法による計測値の比較

1 Hz	A	B	C	A & B	B & C	C & A
R (Ω)	32.22M (31.24)	31.08M (30.16)	19.74M (25.88)	61.41M	56.04M	57.13M
-jx (Ω)	34.92M (26.13M)	48.28M (41.83M)	28.72M (29.59M)	67.96M	71.42M	55.72M
$\tan \delta$	0.926 (1.196)	0.644 (0.721)	0.688 (0.687)	0.927	0.786	1.055

Hz	A	B	C	A & B	B & C	C & A
R (Ω)	1.256M (1.126)	1.304M (1.209)	1.153M (0.916)	2.335M	2.125M	2.042M
-jx (Ω)	5.068M (4.461M)	5.160M (4.599M)	4.219M (3.806M)	9.060	8.405	8.267
$\tan \delta$	0.248 (0.252)	0.253 (0.263)	0.273 (0.241)	0.258	0.253	0.247

注 ; () 内はprobe 3ヶによる計測値から計算によって求めた値

4年海水浸漬TE試験片計測面積 35cm²

表3.3.3(5) 発錆部と健全部の混在する塗装鋼板(TE)の従来法と

2probe法によるインピーダンス計測結果

Hz		A	B	D	A & B	B & D	D & A
10000	R (Ω)	6.99 K	7.751K	1.747K	12.95 K	4.003K	3.606K
	-jx (Ω)	18.84 K	20.24 K	121	36.30 K	20.45 K	19.15 K
	$\tan \delta$	0.371	0.383	14.44	—	—	—
1000	R (Ω)	25.80 K	28.91 K	1.795K	44.64 K	23.15 K	20.10 K
	-jx (Ω)	169.0 K	179.3 K	23.48	327.1 K	174.4 K	167.3 K
	$\tan \delta$	0.153	0.161	76.45	—	—	—
100	R (Ω)	274.9 K	282.9 K	1.815K	466.5 K	257.6 K	244.0 K
	-jx (Ω)	1.350K	1.421K	25.26	2.702K	1.410K	1.384K
	$\tan \delta$	0.204	0.199	71.85	—	—	—
20	R (Ω)	1.685 M	1.518 M	1.843 K	2.849 M	1.506 M	1.690 M
	-jx (Ω)	5.257 M	5.623 M	59.62	11.07 M	5.681 M	5.518 M
	$\tan \delta$	0.321	0.270	30.91	—	—	—
10	R (Ω)	3.668 M	3.105 M	1.868 K	6.444 M	3.117 M	3.927 M
	-jx (Ω)	8.904 M	9.826 M	91.99	19.12 M	9.951 M	9.450 M
	$\tan \delta$	0.414	0.316	20.32	—	—	—
1	R (Ω)	32.69 M	31.64 M	2.156K	65.00 M	34.43 M	33.51 M
	-jx (Ω)	25.80 M	49.63 M	246.9	75.70 M	44.78 M	22.15 M
	$\tan \delta$	1.27	0.638	8.73	—	—	—
0.1	R (Ω)	73.97 M	161.7 M	2.663K	24.03 M	123.1 M	56.66 M
	-jx (Ω)	20.31 M	93.23 M	414.7	123.1 M	51.86 M	10.28 M
	$\tan \delta$	3.64	1.73	6.42	—	—	—

注1. A, B, Dは従来法による測定

注2. A&B, B&D, D&Aはダブルセル法による測定

注3. 計測器はFRA使用

4年海水浸漬試験片：計測面積 35cm²

表3.3.3(6) 発錆部と健全部が混在する塗装鋼板(T E)の従来法と
トリプル法によるインピーダンス計測結果の比較

Hz		A	B	D
10000	R (Ω)	6.99K (6.28K)	7.751K (6.67K)	\$ 1.747K (-2.67K)
	-jX (Ω)	18.84K (17.5K)	20.24K (18.8K)	\$ 121 (-7.35K)
	$\tan \delta$	0.371 (0.359)	0.383 (0.355)	14.44 (/)
1000	R (Ω)	25.80K (20.80)	28.91K (23.85)	\$ 1.795K (-695)
	-jX (Ω)	169.0K (160.0K)	179.3K (167.1K)	23.48 (7.3)
	$\tan \delta$	0.153 (0.13)	0.161 (0.143)	76.45 (/)
100	R (Ω)	274.9K (226.5K)	282.9K (240.1K)	1.815K (17.55K)
	-jX (Ω)	1.350M (1.338M)	1.421M (1.364M)	25.26 (46K)
	$\tan \delta$	0.204 (0.169)	0.199 (0.176)	71.85 (0.244)
20	R (Ω)	1.685M (1.517M)	1.518M (1.333M)	1.843K (173.5K)
	-jX (Ω)	5.257M (5.454M)	5.623M (5.585M)	59.62 (64.5K)
	$\tan \delta$	0.321 (0.278)	0.270 (0.239)	3.91 (2.69)
10	R (Ω)	3.668M (3.627M)	3.105M (2.817M)	1.868K (300K)
	-jX (Ω)	8.904M (9.310M)	9.826M (9.811M)	91.99 (140.5K)
	$\tan \delta$	0.414 (0.390)	0.316 (0.287)	20.32 (2.14)
1	R (Ω)	32.69M (32.04M)	31.64M (32.96M)	2.156K (1.47M)
	-jX (Ω)	25.80M (26.54M)	49.63M (49.17M)	\$ 246.9 (-4.385M)
	$\tan \delta$	1.27 (1.21)	1.73 (0.67)	6.42 (/)
0.1	R (Ω)	73.97M (86.93M)	161.7M (153.4M)	2.663K (-30.27)
	-jX (Ω)	20.31M (40.76M)	93.23M (82.34M)	\$ 414.7 (-30.48)
	$\tan \delta$	3.64 (2.13)	1.73 (1.86)	6.42 (/)

• ()内はprobe 3ヶによる計測値

• 4年海水浸漬TE試験片

• 計測面積 35cm²

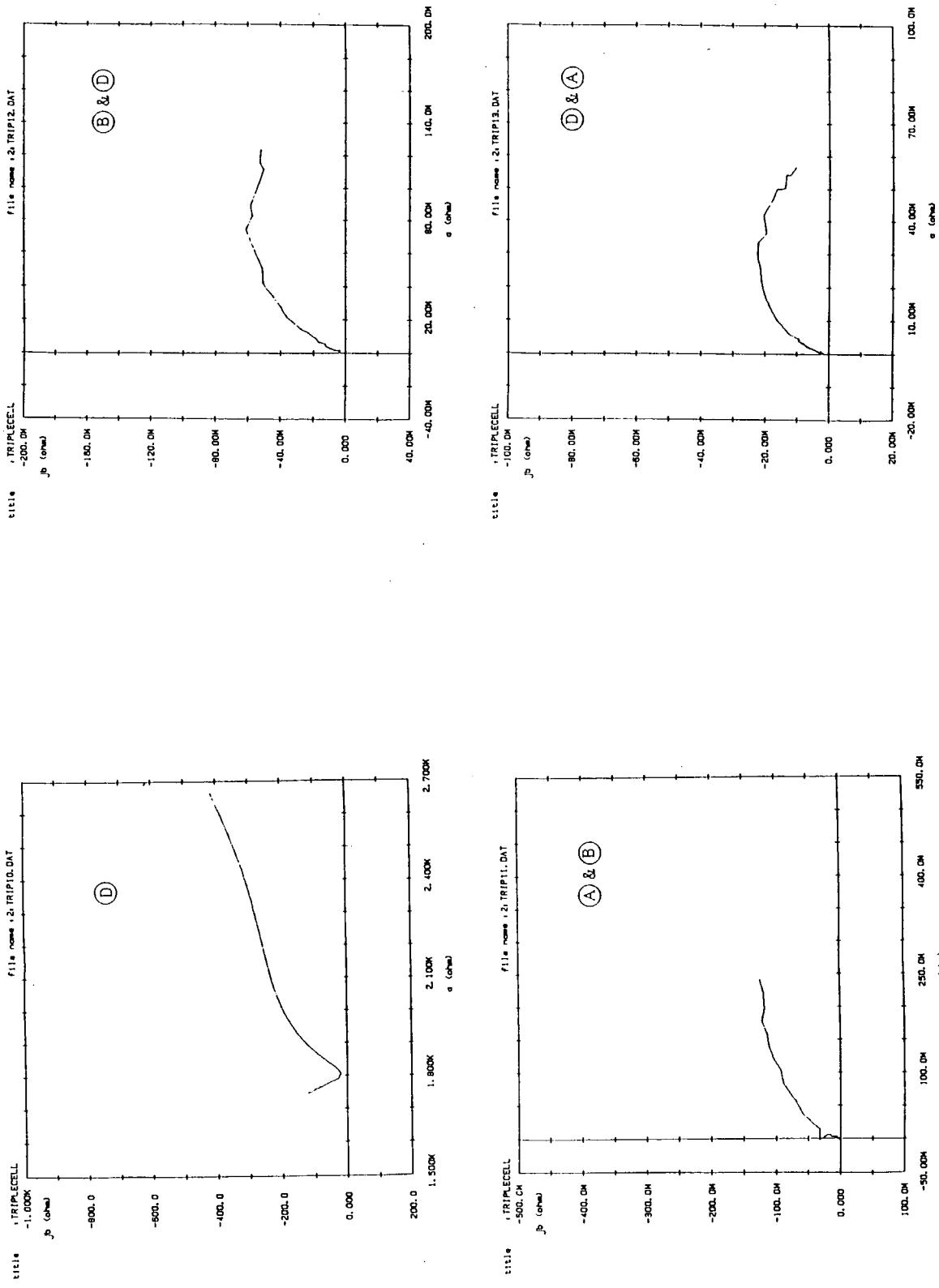


図3.3(4) 各部のコリエコリエ

欠陥部が存在する場合は計算結果による値が（-）値（表中の\$印）になる場合があり、又D部の値が従来法の値と較べて大きく喰違う結果となった。

しかし、このような場合においても健全部A、B部間のR、X、 $\tan\delta$ については、両測定法による計測結果は略一致する結果が得られた。この欠陥部の正しい評価が困難な理由と対策については、今後の課題であるが、計測系に電位差が発生すること、周波数依存性の全く異なる系の比較になること、計測装置上の問題などが考えられる。特に塗膜性能評価に注目している周波数領域の1～10Hzでは健全部のR、X値が 10^7 オーム範囲に対しピンホール部のR、X値は 10^3 オーム範囲であること、FRAの有効数字は4桁であることから、健全部塗膜のインピーダンス計測値の誤差範囲内に欠陥部塗膜インピーダンス計測値が入ってしまうことになる。即ち

$$Z_A + Z_D = Z_A$$

$$Z_B + Z_D = Z_B$$

$$Z_A, Z_B \gg Z_D$$

このように欠陥部の定量的評価は現在のところ困難であるが、欠陥発生の信号は充分検出できることが明らかになった。

(iv) まとめ

塗装された構造物からアース線を引くことなく、塗装鋼板面のインピーダンスを計測する方法を検討し、少なくとも3ヶ月の電極の組合せによって、実用可能である見通しを得た。これによって極端に損傷した塗膜面も検出可能であることを明らかにした。

今後は欠陥グレードの異なる塗装面について評価し、その適用性を検討する必要がある。

3.3.4 塗装材塗膜の等価回路の検討

1部に塗膜欠陥が存在する場合のインピーダンスの変化を3.3.1-(3)において検討した。ここでは劣化しつつある塗装鋼板の劣化モデルを検討するため、以下の(i)～(iii)に示すCR模擬回路、欠陥付塗装鋼板および無塗装鋼板についてインピーダンスの実験計測を行い、その結果をもとに等価回路を推定し、欠陥率とインピーダンス指標との関係をシミュレーション計算を行い検討した。

(i) 模擬回路によるインピーダンス計測

5.1 MΩの抵抗と4.75 nFのコンデンサーを並列に接続し、FRAによるインピーダンスを計測した。

(ii) 海水浸漬前の塗装鋼板(TE)のインピーダンス計測

塗装鋼板の両面に銅板を機械的に圧着し、インピーダンスを計測した。

(iii) 人工傷をつけた鋼板(TE)のインピーダンス計測

海水浸漬前の塗装鋼を使用し、微少欠陥を作り金属面を露出し、二電極法によるインピーダンスを計測した。

(iv) 等価回路による塗膜劣化のシミュレーション計算

(1) 実験結果

5.1 MΩの抵抗と4.75 nFのコンデンサーを並列に接続した模擬回路によるインピーダンス計測及び海水浸漬前のTE塗装鋼板のインピーダンス計測の実験で得られた実数部(R)と虚数部(X)の比 $\tan \delta = R/X$ の周波数による変化を図3.3.4.(1)に示す。

人工傷をつけた塗装鋼板(TE)のインピーダンス計測及び無塗装の金属試験片のインピーダンス計測で得られた $\tan \delta$ の周波数特性を図3.3.4.(2)に示す。

海水浸漬直後の塗装鋼板のインピーダンス成分(実数成分Rと虚数成分X)の比 $R/X = \tan \delta$ の周波数による変化は図3.3.4.(1)に示すように、下に凹んだ山形を示す。また、図3.3.4.(1)は抵抗素子(R)とコンデンサー素子(C)による模擬回路を使用したインピーダンス計測結果を示したもので、 $R/X = \tan \delta$ の周波数による変化は海水浸漬前の塗装鋼板と類似し、下に凹んだ形を示した。

単純なRC並列回路の $\tan \delta$ は計算によれば次式で示される。

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} = R - j X \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{R}{X} = \frac{1}{\omega CR} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\log \tan \delta = -\log f + K \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$\tan \delta$ と周波数fを両対数上に作図すると(3)式から $\tan \delta$ はfの増加にしたがって減衰し、その傾きは-1である。

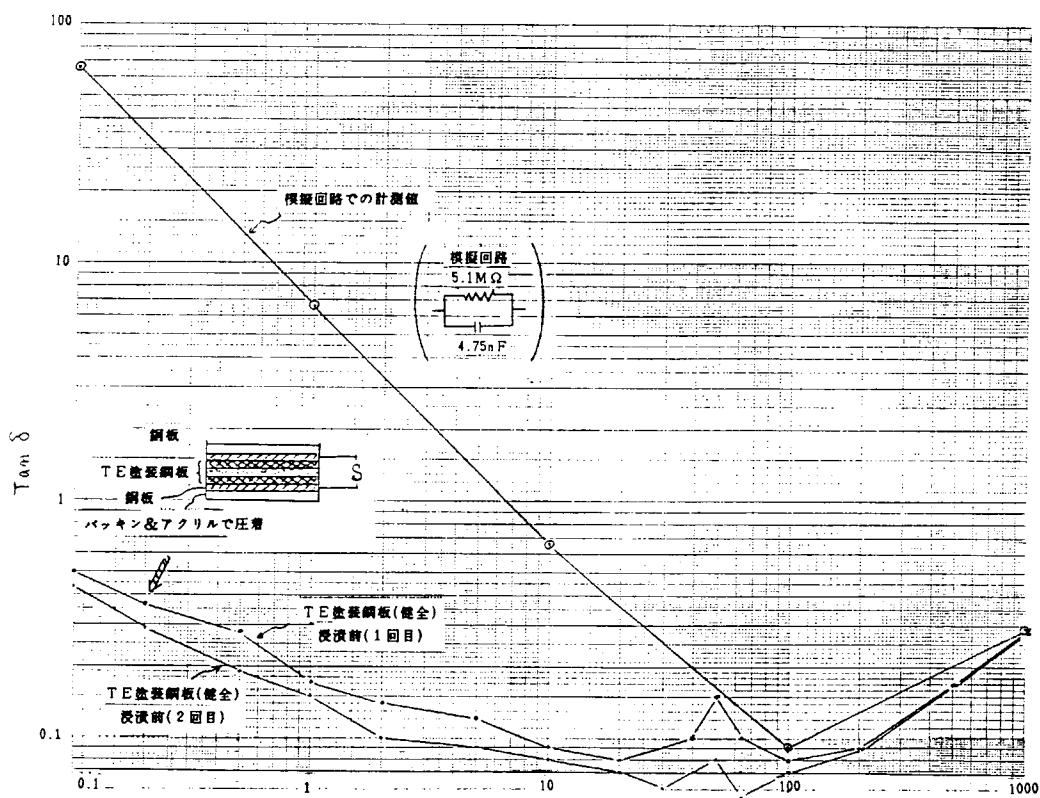


図3.3.4.(1) 模擬回路及び海水浸漬前・塗装鋼板(TE)の $\tan \delta$ の周波数特性の比較

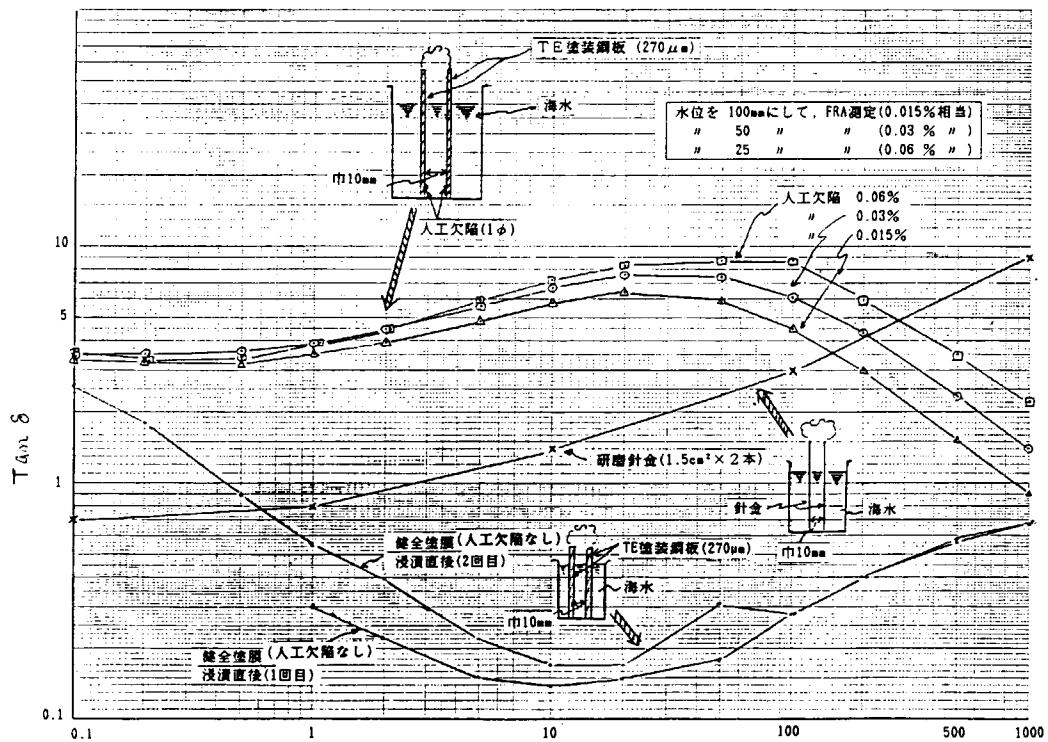
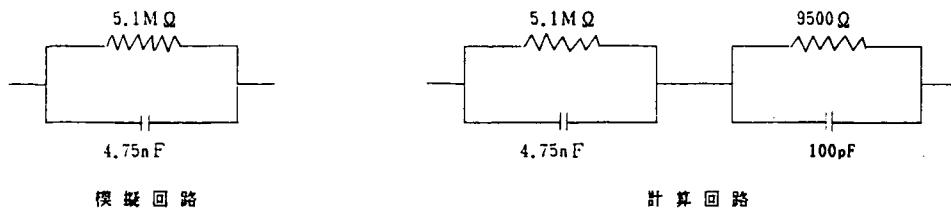


図3.3.4.(2)) 健全塗膜、人工傷を受けた塗装鋼板(TE)及び 無塗装・金属試験片の $\tan \delta$ の周波数特性の比較

— 62 —

表3.3.4.(1) 模擬回によるインピーダンスの計測値と計算値の比較



周波数 (Hz)	$\tan \delta$	実数部 (Ω)	虚数部 (Ω)	絶対値 (Ω)
1.00E-01	6.48E+01 * 6.58E+01	5.08E+06 * 5.10E+06	7.85E+04 * 7.76E+04	5.08E+06 * 5.10E+06
1.00E+00	6.51E+00 * 6.58E+00	4.97E+06 * 4.99E+06	7.64E+05 * 7.58E+05	4.97E+06 * 5.05E+06
1.00E+01	6.56E-01 * 6.61E-01	1.52E+06 * 1.54E+06	2.32E+06 * 2.34E+06	2.77E+06 * 2.80E+06
1.00E+02	9.17E-02 * 9.41E-02	3.02E+04 * 3.14E+04	3.30E+05 * 3.33E+05	3.31E+05 * 3.35E+05
1.00E+03	2.67E-01 * 2.90E-01	8.88E+03 * 9.72E+03	3.32E+04 * 3.35E+04	3.48E+04 * 3.48E+04
1.00E+04	2.87E+00 * 2.78E+00	8.65E+03 * 9.50E+03	3.00E+03 * 3.40E+03	9.16E+03 * 1.00E+04

* 計算値

図3.3.4.(1)に示したように模擬回路を使用したRC並列回路のFRAによる実測値はこの計算結果と大きく異なっている。このRC並列回路に9500Ωと100nFの並列回路を直列に接続した回路のインピーダンスの計算結果を表3.3.4.(1)に示す。実測値とは各周波数帯域で非常に良い一致を示している。RC並列回路と見られた模擬回路の実測インピーダンスが理論値よりづれる理由と直列にRC回路の適当な数値を挿入することによって実測値と一致する理由については計測器側に問題があることも考えられるがよく判らない。また他にも適当な等価回路が存在する考えられる。Cの誘電率が周波数によって変化することも考えられる。したがって、より広い周波数帯域でもこのような等価回路で表わされるかどうか疑問があるが、現在使用中の計測器の計測による0.1~10⁴ Hzの範囲ではRC回路はこのように二重のRCシリーズ回路と考えてもよさそうである。

さて、水分、塩分の侵入しない塗装鋼の場合も、一般的にはRCの並列回路と考えられるが、塗装鋼の場合の $\tan \delta$ の周波数による変化は図3.3.4.(1)に見られるように模擬RCの並列回路を計測した場合と同じように下に凹の曲線を示した。しかも周波数の低い部分の $\tan \delta$ の f の増加により傾は-1より小さく、単純にRCの並列回路として扱うことはできないことを示している。

塗装鋼、海水浸漬を行う前に微少欠陥をつけた試験片および無塗装金属試験片のインピーダンス計測結果を図3.3.4.(2)に示す。この図から欠陥の発生した塗装鋼板の $\tan \delta$ 値は0.1~100 Hzで塗装鋼板に比べて大きく増加し、また周波数の増加によって大きくなることを示している。

(2) 等価回路による塗膜劣化のシミュレーション計算

塗装鋼板の海水中における劣化を $\tan \delta$ の周波数変化で追跡した場合の劣化モードは図3.3.4.(2)や図3.3.1.(5), (6)に示したように

①浸漬日数に比例して $\tan \delta$ 値が増大するが、低周波数側で大きい特徴を示す。

②塗膜に大きな欠陥が発生すると、この $\tan \delta$ 値は周波数に関係なく略 1 定値を示す。

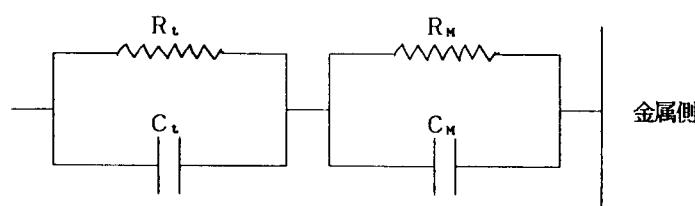
この 2 段階の劣化モードを次のような電気等価回路と仮定し、インピーダンスの計算を行い検討した。

(a) 等価回路の仮定

(イ) 第 1 段階

海水浸漬後の塗装鋼板には水分及び塩分が浸透するが、水分および塩分の浸透速度による抵抗 R_t 、容量 C_t の変化は時間(t)の $1/2$ 乗に比例すると仮定する。

等価回路を参考図 1 のように考える。

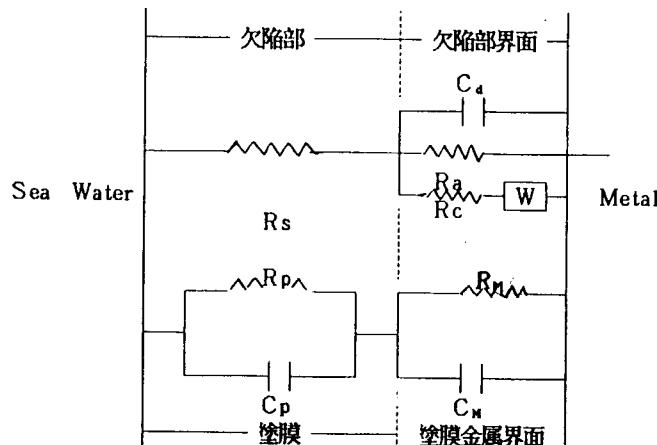


R_t, C_t ; 時間 t が 0 から t 時間後までに変化する塗膜の抵抗、塗膜容量
 R_M, C_M ; 塗膜-金属界面の抵抗、容量

参考図 1 塗装鋼の等価回路

(ロ) 第 2 段階

塗膜-金属界面に塩分が浸透した後、塗膜の一部に欠陥が発生したときの等価回路を参考図 2 のように考える。



ここに、 R_{ac} : 活性化過程の分極抵抗

R_s : 電極液抵抗

C_p : 二重層の容量

R_a : アノード活性化分極抵抗

R_p : 拡散抵抗

R : カソード活性化の分極抵抗

W : ワーブルグインピーダンス

参考図 2 塗膜に欠陥があるときの等価回路

$R_P = 1E+12$ $R_1 = 1E+08$ $C_1 = 1E-09$ $R_2 = 1E+10$ $C_2 = 1E-09$
 $R_3 = 5000$ $C_3 = 1E-08$ フンカツウ $N = 10$ マクアツ $L = .02$

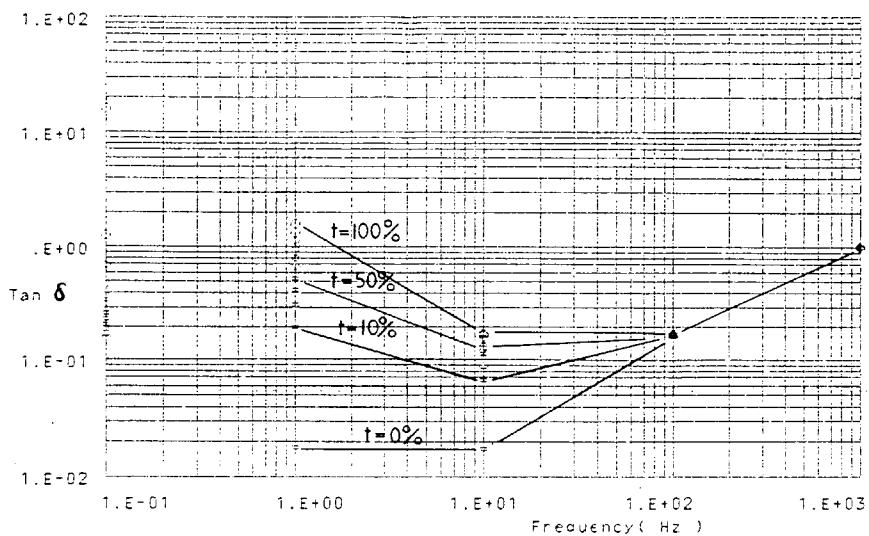


図3.3.4.(3) $\tan \delta$ におよぼす塗膜への塩分浸透の影響
(シミュレーション計算)

$RSS = 25$
 $RAA = 10$
 $RCC = 10$
 $CDD = .000001$
 $AWW = 100$

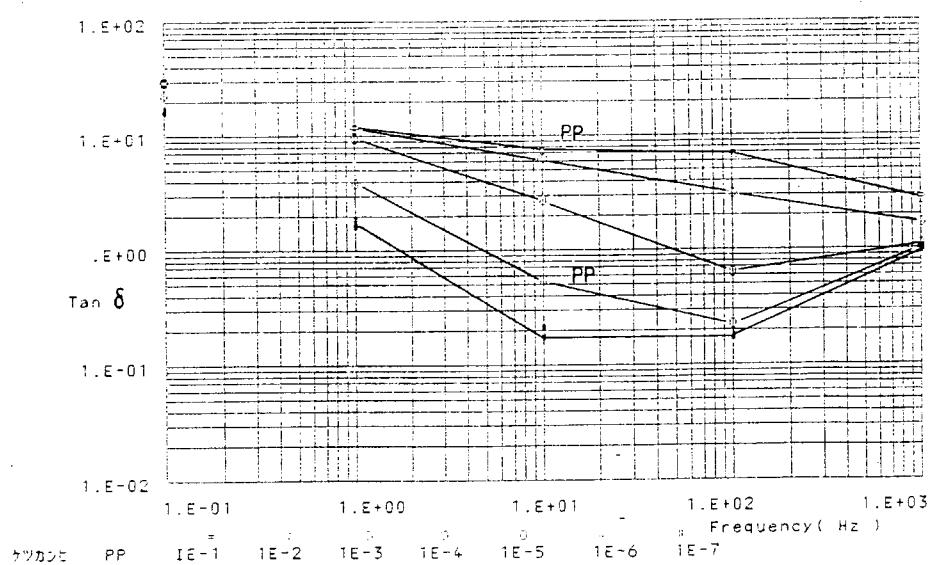


図3.3.4.(4) $\tan \delta$ におよぼす塗膜欠陥の影響
(シミュレーション計算)

3.3.5 まとめ

塗膜劣化のモニタリング、実用型塗膜劣化測定装置の開発などについて検討した。

得られた結果を要約すると以下のようになる。

- ① 塗膜劣化度は従来から使用されていた1KHzの周波数における $\tan \delta$ より低周波数1～10Hzにおけるインピーダンス測定から得られる $\tan \delta$ 法による評価が有効である。
- ② 従来のインピーダンス計測法は被計測物からアース線をとる必要があったが、3個の電極を組合せることによって塗装された構造物からアース線を引くことなく、塗装鋼板面のインピーダンスを計測できる新しい計測方法を開発した。
- ③ 試料の計測セルの大きさと $\tan \delta$ の塗膜劣化指標の関係を明らかにし、広面積塗装面へのインピーダンス評価法の実用上の問題点を明らかにした。
- ④ 援用マイクロコンピュータによる交流インピーダンス連続測定プログラムの開発により、塗膜劣化のモニタリングへの可能性が得られた。
- ⑤ 塗膜鋼の劣化モードの等価回路を水分や塩分が徐々に浸透する段階と発錆する段階の2つにわけてシュミレート計算した結果、天然海水中や塗膜劣化促進試験液中で得られる塗装材の劣化傾向と一致する結果を得、劣化モードに対する概念を明らかにした。

などである。

本研究によって得た塗膜劣化モードに関する知見は塗膜性能におよぼす物性因子として、塗膜の種類すなわち塗膜の固有抵抗、誘電率、含水率および塩分、水分の浸透速度などと塗装施工因子すなわち塗膜厚さ、塗膜厚さの分布を結合した基本的なものであり、充分とは言えないまでも今後各種塗膜の物性因子、施工因子に着目した耐久性評価に関する研究を進めることによって、本研究で行なった塗膜に限らず各種の塗装系評価への展開が可能になるものと思われる。

3.4 劣化促進試験法

3.4.1 劣化促進試験とその意義

船舶及び海洋構造物等は腐食損傷防止のための防食手段として一般的に塗装及びコーティングなどが適用されている。

これら構造物への防食仕様の期待耐久性は船体外板没水部用CR・A/C・HBが4年、TEが8年、又、メンテナンスフリーと称されるもので10~100年の中見受けられる。

これら仕様の長期耐久性を確認するためには実際の海水に暴露試験する方法が良いが、長期耐久の塗膜のため評価には長期間が必要となり、これに代わって、より早く成果を得るための実環境にシミュレートした加速試験法開発が重要な課題である。

また、塗膜内部や塗膜下の劣化状況を知るための新規な劣化判定法を開発する上でも加速試験法の開発は必須である。

そこで、実船で最も使用量の多いタルエポキシ系塗料と塩化ゴム系塗料の2種を主体に、また、使用部位によってはエポキシ系塗料を加えて、これらについての加速試験法を検討した。

なお、加速試験法については国内外の加速試験法の中から有望視される次の4種に絞って検討した。

- ・塩分濃度が異なる温海水浸漬試験
- ・温度勾配下浸漬試験
- ・劣化促進液浸漬試験
- ・温海水浸漬+紫外線照射による乾湿交番試験

3.4.2 劣化促進試験法と測定例

(1) 塩分濃度の異なる温海水浸漬試験

促進要因については、(社)日本造船研究協会 SR182部会にて検討されており、塗膜の $\tan \delta$ (ブリッジ式 0.2 ~ 1 KHz) と温度の効果について示されている(研究資料No.347 の図3.19-参照)。温度が高くなるほど $\tan \delta$ 値が高く、すなわち促進倍率が高くなっている。実験の最高温度である60°Cが最も促進倍率が高くなっている。しかしこの例による対象とした塗膜が重防食塗膜の厚膜型タイプであるので、より薄い塗膜例えれば 100 μm ~ 250 μm 程度の場合には、60°Cでは塗膜劣化が著しくなり評価が不可能になる可能性が考えられる。通常の場合40°C程度に加温することが適切と考えられる。

したがって、本研究では、40°Cにおける下記に示す塩分濃度が異なる3種類の海水について検討を行なった。

- ・天 然 海 水 : 長崎港の海水をそのまま使用。
(塩分濃度 3%)
- ・10倍 希釈 海水 : 長崎港海水を蒸留水にて、10倍希釈したもの。
(塩分濃度 0.3%)
- ・5 / 3倍濃縮海水 : 上記海水を 5 % になるように水分を蒸発させたもの。(比重で調整)
(塩分濃度 5%)

(a) 試験方法

表3.4.2(1)-1 の塗装試験板作製要領によって作製した TE 及び CR・A/C・HB の塗装試験板を上記の3種の塩分濃度が異なる40°C海水に浸漬して、ふくれ発生までの経時変化を外観、付着強さ、及び LCR メータ (1 KHz) によるインピーダンス法によって評価した。

(b) 試験結果

- TEについて塩分濃度とインピーダンス（1KHzでのRx, Cx, tan δ）の関係を図3.4.2(1)-1に示すが、浸漬200日までは塩分濃度がインピーダンスに与える影響度合いは小さい。また同図に示すように塩分濃度と付着の関係もインピーダンスと同様に小さい。
- CR・A/C・HBについて塩分濃度とインピーダンス（1KHzでのRx, Cx, tan δ）の関係を図3.4.2(1)-2に示すが、浸漬200日までは塩分濃度による影響度合いは小さい。
また、同図に示すように、付着強さの劣化指標では付着強さそのものからは相関性は見られないが、剥離形態からは塩分濃度の大きい3%と5%のものが小さい(0.3%) ものより劣化傾向が大きい。
一方、外観評価からは塩分濃度の小さい(0.3%) 方が劣化傾向が大きいことから、CR・A/C・HBについては塩分濃度とこれらの劣化指標の相関性は明瞭ではない。
- 上記の検討結果から、塩分濃度の異なる温海水浸漬による試験では塗膜劣化への促進性は小さいと判断されたため、浸漬日数の200日で試験は終了とした。

表3.4.2(1)-1 促進試験用塗装試験板作製要領

- 表3.1(1), 表3.1(2)に示す塗装仕様に従ってTE（防食仕様No.1）及びCR・A/C・HB（防食仕様No.2）の2種の試験板をエアレススプレー塗装で作製した。
- なお、試験板サイズ及び一時表面処理グレードを次に示す。

150 ×70× 3.2^t ショットブラスト鋼板, (JSRA, Sh 2～3)
(日本テストパネル工業品)

- 塗装膜厚はCR・A/C・HB(120 μm)ともほぼ目標値に近いもの(±25 μm)が得られた。

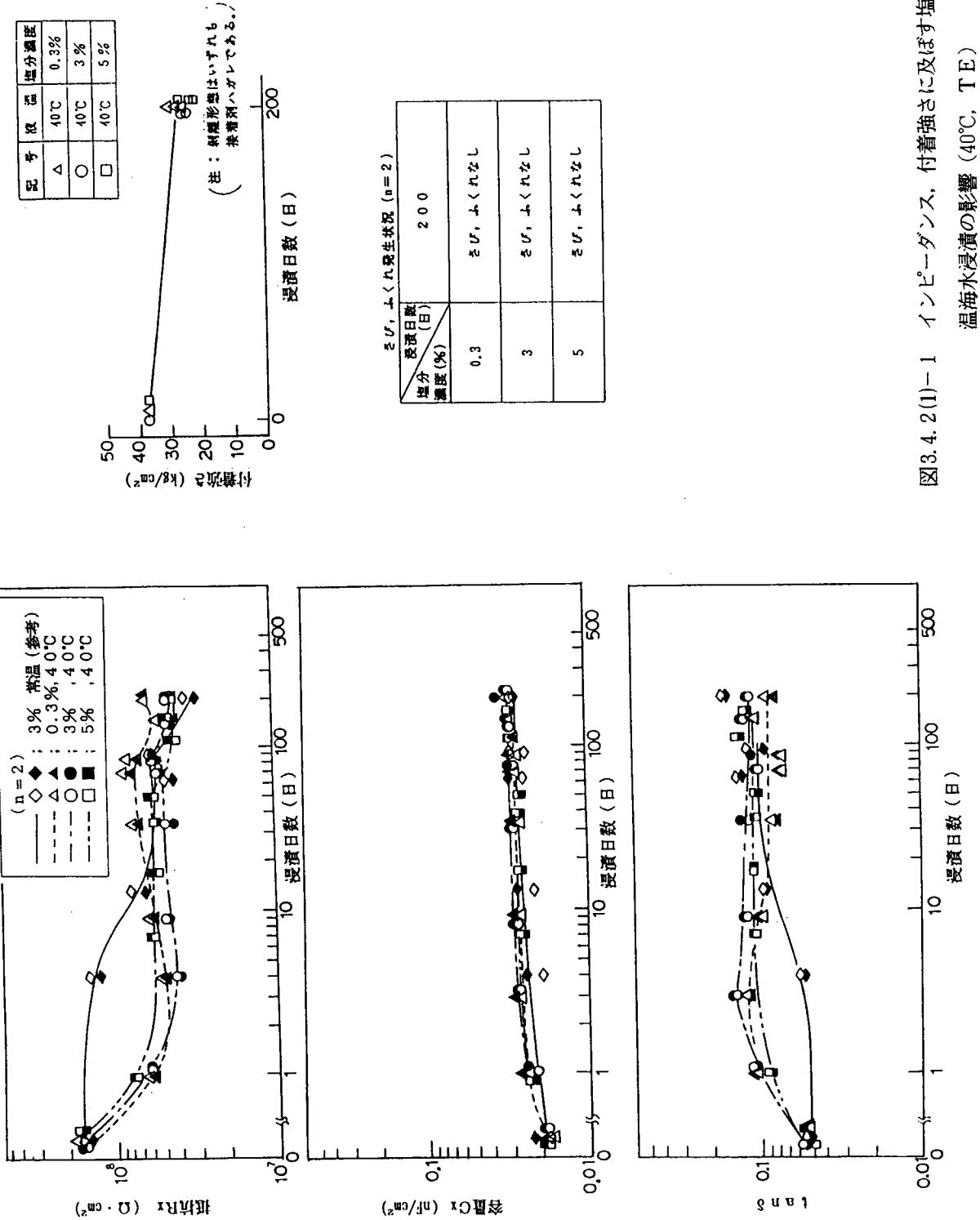


図3.4.2(1)-1 インピーダンス、付着強さに及ぼす塩分濃度が異なる
温海水浸漬の影響 (40°C, TE)

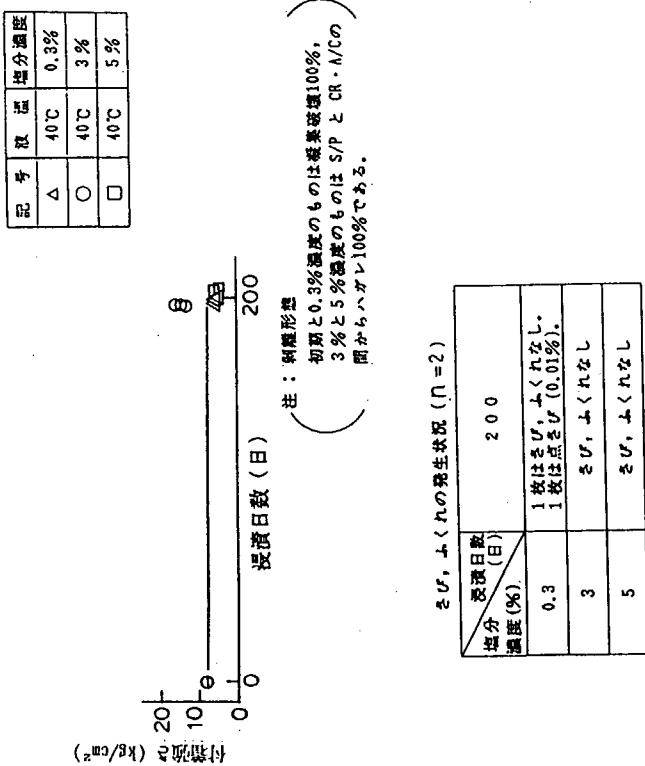
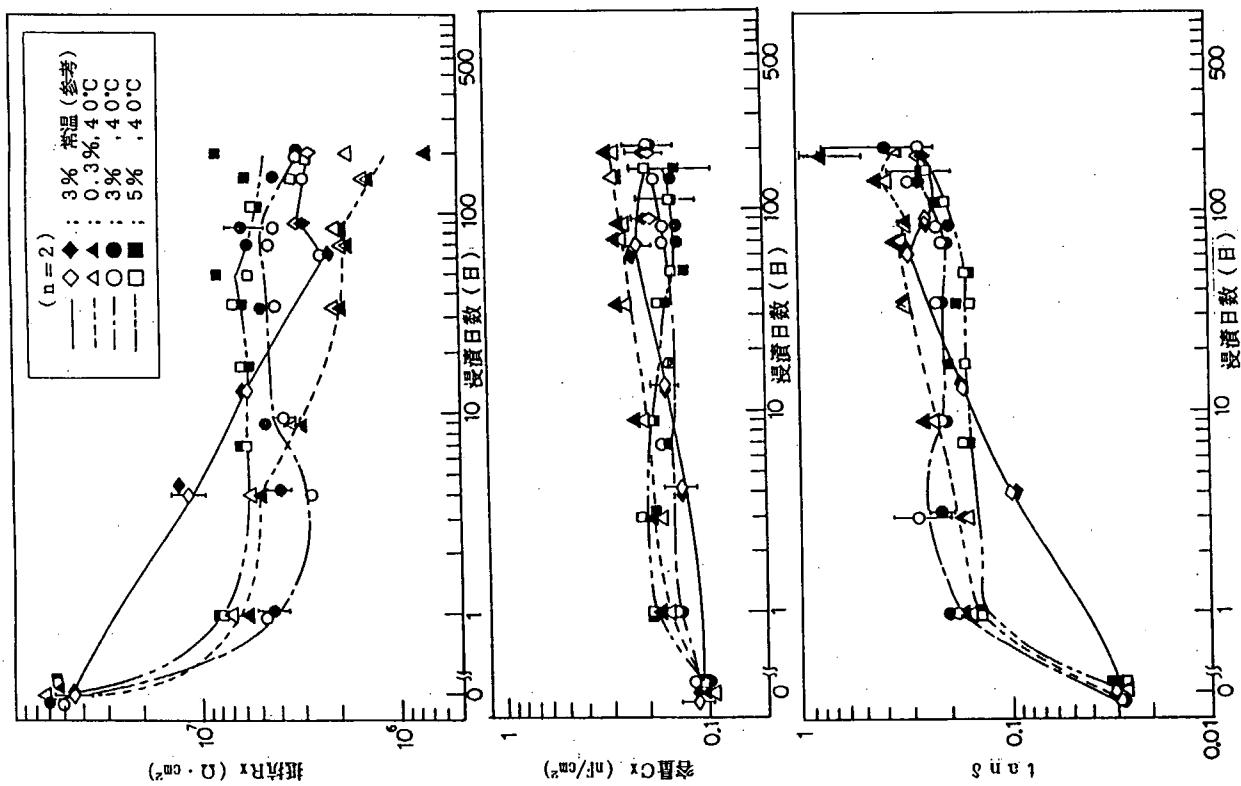
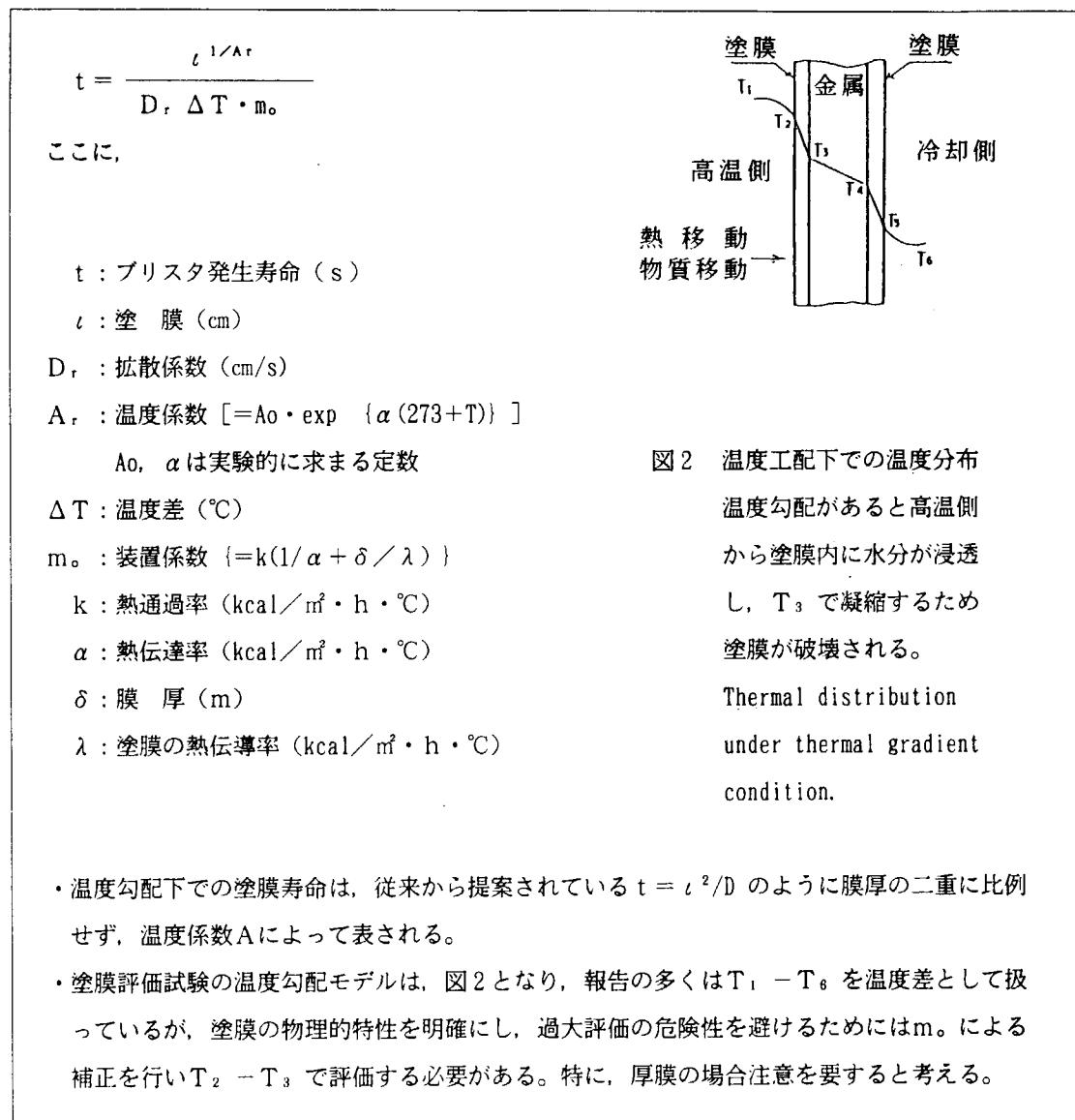


図3.4.2(1)-2 インヒーダンス、付着強さに及ぼす塩分濃度が異なる
温海水浸漬の影響 (40°C, CR・A/C・HB)

(2) 温度勾配下浸漬試験

塗装鋼板の塗膜側の水温が高く、一方、鋼板側の水温が低い（温度勾配下）場合、温度勾配によって塗膜中へ水が拡散浸透し、早く欠陥（ふくれなど）が出ることが報告されている。

また、従来の温度勾配法は試験水として蒸留水を使用し、その評価は目視によりふくれが発生するまでの時間を捕らえていた。このふくれの発生時間から植田、佐藤、栗栖等は温度勾配下での塗膜寿命予測として次式の実験式を導き、塗料開発及び塗装設計を行っている。



本研究では海水環境を対象としているため、試験水は蒸留水に代えて海水を使用し、温度勾配による水の拡散と塩分の拡散の両面から促進性を検討した。

(a) 試験方法

塗装試験板（作製要領を表 3.4.2(1)-1 に示す）について下記の温度勾配試験条件により加速促進性を検討した。

なお、評価は従来の外観以外に塗膜内部と塗膜下の劣化挙動をみるために吸水率、インピーダンス (1 K Hz) 及び付着強さにより行った。

試験装置及び試験条件：本研究の初年度成果に示す三菱重工製試作装置を用い、塗膜と接する高温液側の試験液を循環、低温液側は静止の状態とした。

試験温度：高温側 50°C／低温側 25°C (温度勾配 ΔT 25°C)

高温側の試験水：長崎港の天然海水

(b) 試験結果

(i) TEについての結果

TEについてのインピーダンス (1 KHz), 吸水率, 付着強さの劣化指標に及ぼす温度勾配の影響を図3.4.2(2)-1, この結果と塗膜下の発錆有無の観察結果（初年度成果に記載）をまとめたものを表3.4.2(2)-1に示した。この表から次のことが判った。

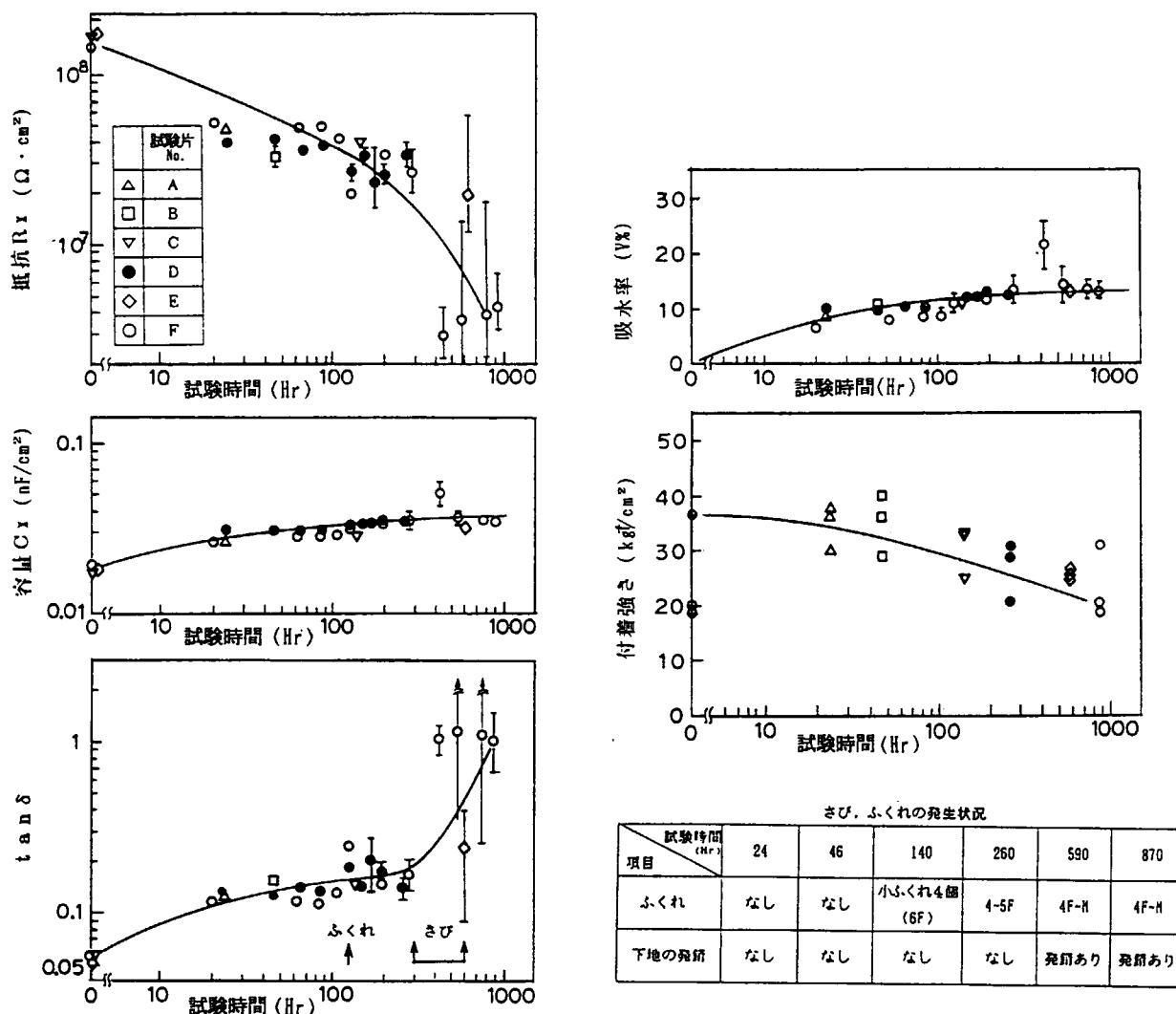
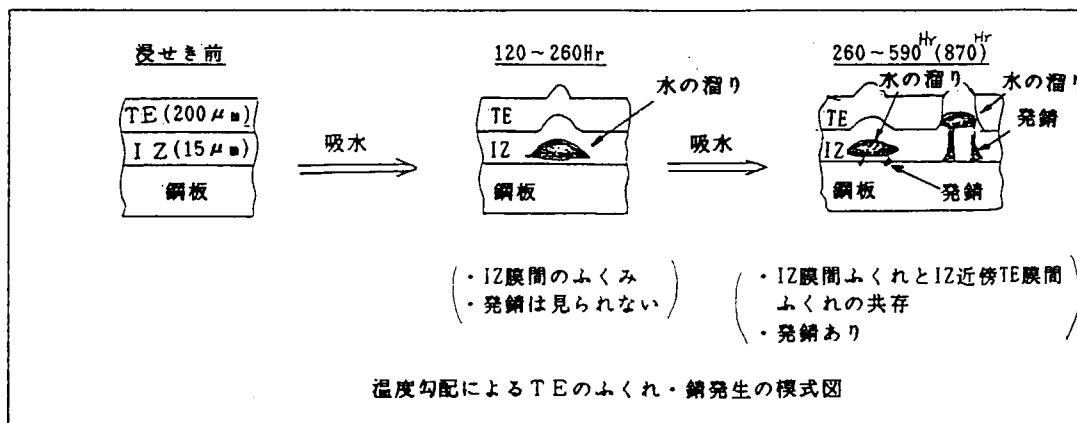


図3.4.2(2)-1 インピーダンス、吸水率、付着強さに及ぼす温度勾配の影響 (50°C/25°C, TE)

表3.4.2(2)-1 TEについての温度勾配のまとめ (50°C/25°C, 海水)

項目	試験時間 (Hr)	(初期～) 46	120	260	590	870	参照図
外観	ふくれの有無	なし	ふくれ発生				図3.4.2(2)-1
	ふくれ箇所	—	IZ膜間		IZ膜間とIZ近傍のTE膜間		(初年度成果による)
	ふくれ内の発錆	なし	なし	なし	あり		
付着強さ	健全部塗膜下の発錆	なし	なし	なし	わずかに発錆	錆の増大	(初年度成果による)
	はく離箇所	IZのCf	TEのCf				
インピーダンス	付着強さ			なだらかに低下			図3.4.2(2)-1
	抵抗 (R _x)			急変			図3.4.2(2)-1
	容量 (C _x)			なだらかに上昇			
吸水率	tan δ			急変			
						ほぼ平衡	

(注) IZのCf : IZの凝集破壊
TEのCf : TEの凝集破壊



- ・短期間(120Hr)評価でふくれの発生が見られ、ふくれ箇所は当初(120Hr)のIZP膜間から、試験時間の経過と共にIZP膜間とIZP膜近傍のTE膜間の共存になった。
- また、ふくれ内の発錆は260Hrまで見られないが、試験時間の経過と共に、590Hrで発錆が見られた。
- ・健全部塗膜下を観察すると、上記のふくれ内の発錆経過と同様に、発錆は260Hr後の調査まで見られないが、590Hr後の調査で発錆が認められた。
- これらの劣化形態から、IZPがあるTE塗膜の劣化機構を表3.4.2(2)-1に示すように、当初、吸水によるIZP膜間のふくれ発生、次に時間の経過と共にIZP近傍のTEのふくれ発生、更に浸透してきた腐食性イオンによる腐食発生(発錆)と推定した。

- ・塗膜ふくれの発生と評価手法の相関をみると、時間のずれがあるが抵抗 (R_x) と $\tan \delta$ が急変しており、評価手法としての可能性がうかがえる。
- ・付着強さについては塗膜ふくれとの相関は見られない。

(ii) CR・A/C・HBについての結果

CR・A/C・HBについてのインピーダンス、吸水率、付着強さの劣化指標に及ぼす温度勾配の影響を図3.

4.2(2)-2、この結果と塗膜下の発錆有無の観察結果（初年度成果に記載）をまとめたものを表3.4.2(2)-2に示した。この表から、次頁の事が判った。

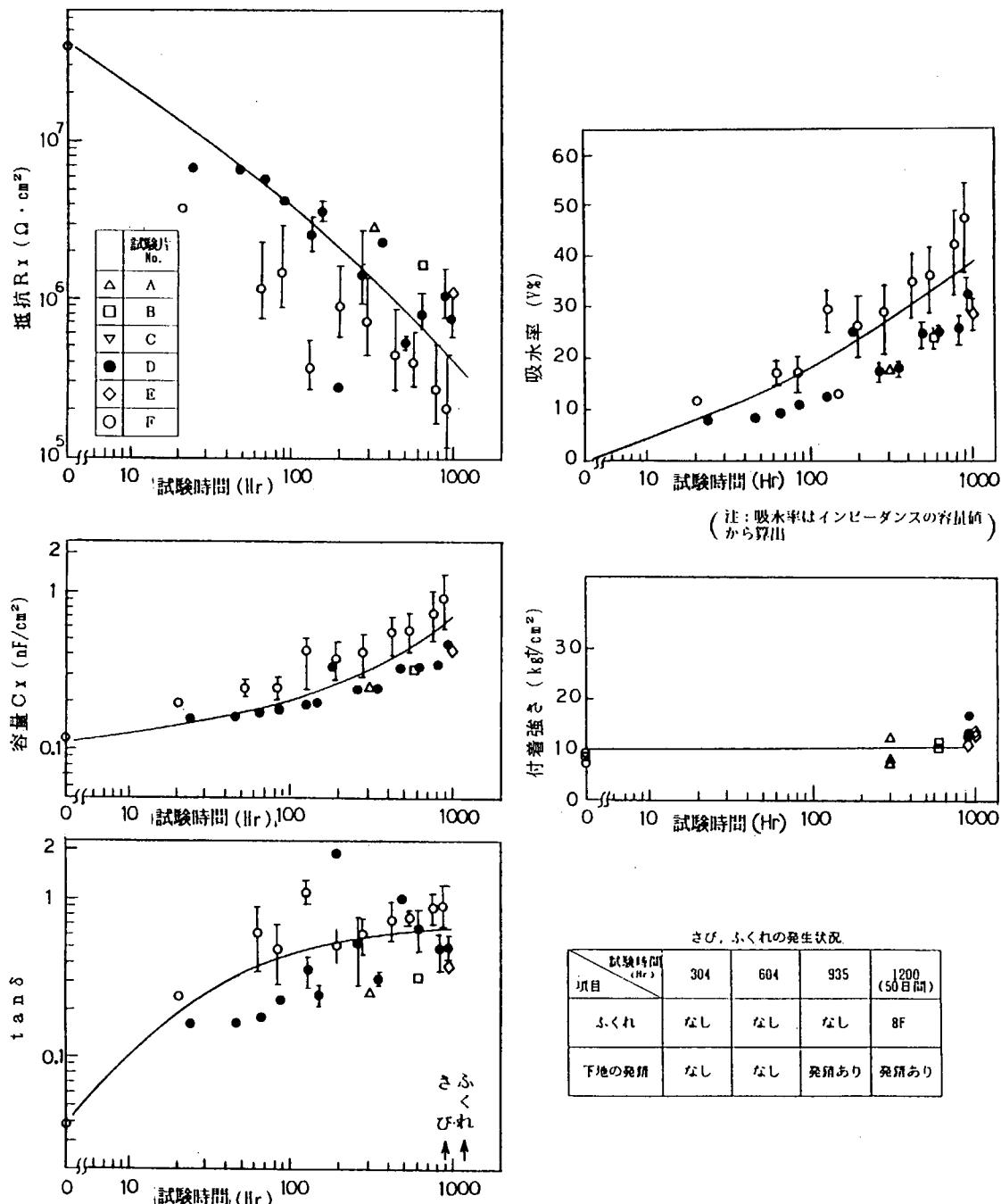


図3.4.2(2)-2 インピーダンス、吸水率、付着強さに及ぼす温度勾配の影響 (50°C/25°C, CR・A/C・HB)

表3.4.2(2)-2 CR・A/C・HBについての温度勾配のまとめ (50°C/25°C, 海水)

項目	試験時間 (Hr)	(初期～) 304	604	935	参照図
外観	ふくれの有無	なし	なし	なし	図3.4.2 (2)-2
付着強さ	健全部塗膜下の発錆	なし	なし	あり	(初年度成果 による)
	はく離箇所	CR A/C HBのCf			
	付着強さ	ほとんど低下なし			
インピーダンス	抵抗 (R_x)	変化大			図3.4.2 (2)-2
	容量 (C_x)	変化大			
	$\tan \delta$	(100Hr)		平衡	
吸水率		変化大			

(注) 試験をさらに続けると約1200Hrでふくれ (8F-M) 発生。

- ・935Hrまでの試験では特にふくれの発生はないが、塗膜下の発錆は604～935Hrで観察された。
- ・塗膜下の発錆と評価手法の相関をみると、インピーダンスの抵抗 (R_x)、容量 (C_x)及び吸水率の変化は大きいが、発錆との相関は見られない。また、付着強さ及び $\tan \delta$ についても同様に相関は見られない。
- ・さらに、試験を続けると、約1200Hrで一部にふくれが発生した。

(c) 温度勾配試験法のまとめ

- ・CR・A/C・HBの劣化形態は当初、発錆が観察され、試験時間が長くなると塗膜ふくれも共存した。一方、TEはふくれ発生から始まり、時間の経過と共に発錆が加わっている。
 - ・このようにCR・A/C・HBの塗膜ふくれ発生と1KHzでの抵抗 (R_x)と $\tan \delta$ の劣化指標との相関性は時間のずれがあるが可能性をうかがえた。
 - ・CR・A/C・HBの実環境での寿命（ふくれ発生）を文献等から4年、またTEのそれを8年として、本温度勾配試験による促進倍率を算出すると、CR・A/C・HBが30倍、TEが50倍となり、実環境での耐久性とは相反する促進倍率となった。
 - ・本温度勾配試験は本研究の1～2年度に実施した関係上、その当時、本研究成果のFRA法での $\tan \delta$ による検討はできなかった。
- 今後、FRA法での $\tan \delta$ の劣化指標により検討すれば、塗膜劣化との相関性は得られるものと考える。

(3) 劣化促進液浸漬試験

酢酸、過酸化水素、食塩水から成る促進液が船舶のバラストタンク用TEの品質管理試験(MHI法)として10数年前から国内で採用されており、ここでは本促進液を使用して検討した。なお、本法での従来の評価法は塗膜ふくれの発生時間をとらえている。

(a) 試験方法

塗装試験板(作製要領を図3.4.2(1)-1に示す)を下記の組成促進液に浸漬試験して促進性を検討した。

なお、評価は1KHzでのインピーダンス(R_x , C_x , $\tan\delta$)、付着強さ、吸水率、外観以外に、更にFRA法によるインピーダンスについても検討した。

・MHI促進液の組成

酢酸	10mℓ	液のPHはNaOHで 3±0.2に調整する。
30% H ₂ O ₂	5g	
NaCl ℥	50g	
水	1 ℥	

- ・液温 : 40°C
- ・液の更新 : 1回/2週、更新した。
- ・液比 : 150×70 塗装試験板2枚を1ℓのMHI促進液に浸漬。
(塗膜 420cm²/試験液 1ℓ)

(b) 試験結果

(i) TEについての結果

TEについてのインピーダンス、吸水率、付着強さに及ぼす促進液の影響を図3.4.2(3)-1、この結果と塗膜下の発錆有無の観察結果およびCℓ浸透深さ測定結果をとりまとめたものを表3.4.2(3)-1に示した。この表から次のことが判った。

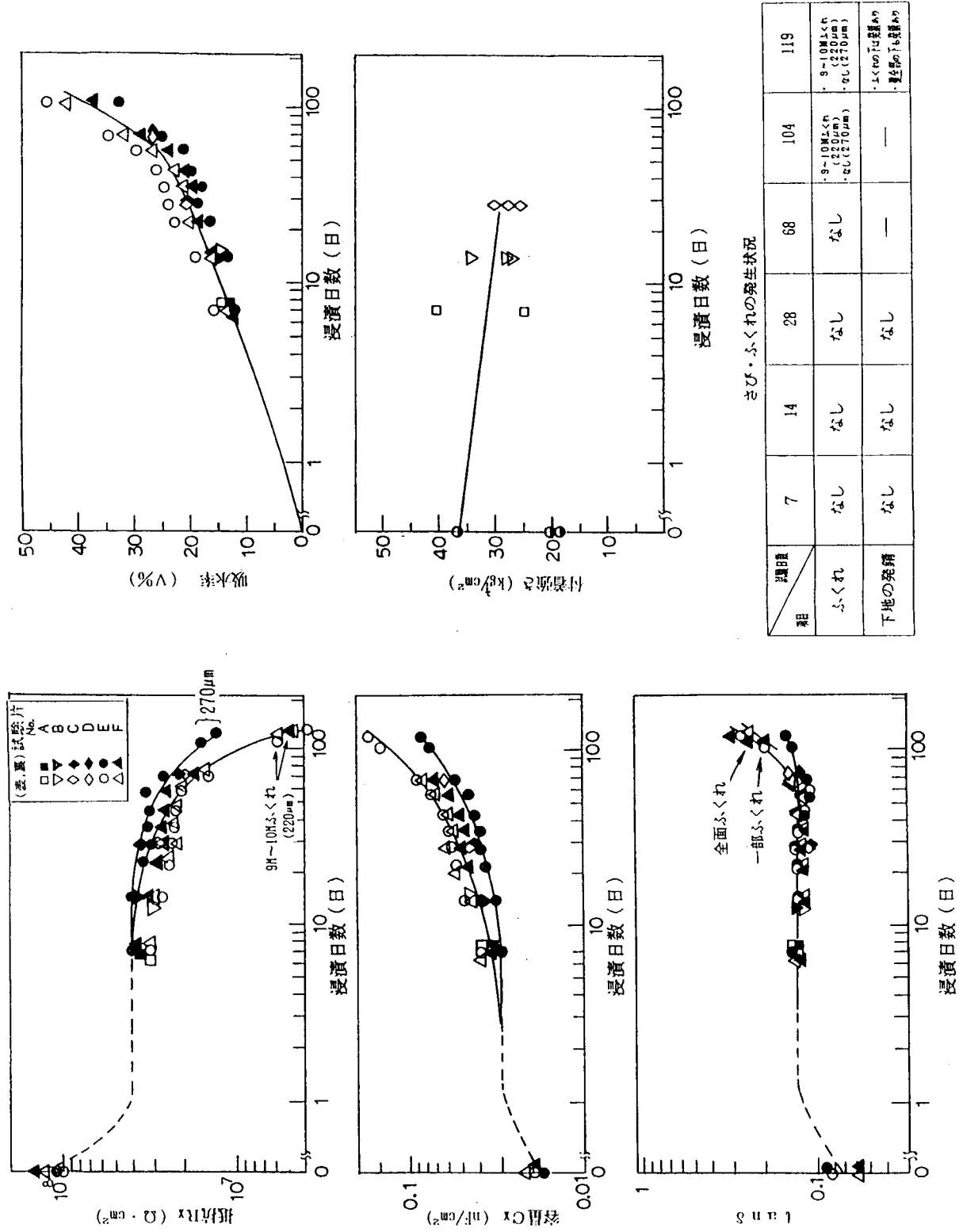


図3.4.2(3)-1 インピーダンス、吸水率、付着強さに及ぼすMH Iの促進液の影響 (40°C, TE)

表3.4.2(3)-1 TEについての促進液法のまとめ (40°C)

項目	試験日数 (日)	(0~) 7	14	28	68	104	119
外観	ふくれ	なし				・9~10Mふくれ (220μm) ・なし(270μm)	・9~10Mふくれ (220μm) ・なし(220μm)
付着強さ	塗全部塗膜下の発錆	ないようだ。					・ふくれの下は発錆あり ・塗全部の下も発錆あり
強さ	はく離箇所	接着剤(ad)		ad以外にTE 表層のCIわざかあり	—	—	—
付着強さ		なだらかな低下と見られる (37kg/cm ²)		(27kg/cm ²)	—	—	—
インピーダンス	R _x					急変	
	C _x					急変	
	tan δ				平衡	急変	
吸水率						急変	
CI浸透深さ					鋼板下地にCI到達 しているようだ		

TEについて40°C浸漬試験の1KHzでのR_x、C_x、tan δの経時経過を図3.4.2(3)-1に示すが、浸漬70日目からインピーダンス(R_x、C_x、tan δ)が急激に変化し、次いで100日頃にふくれが発生した。

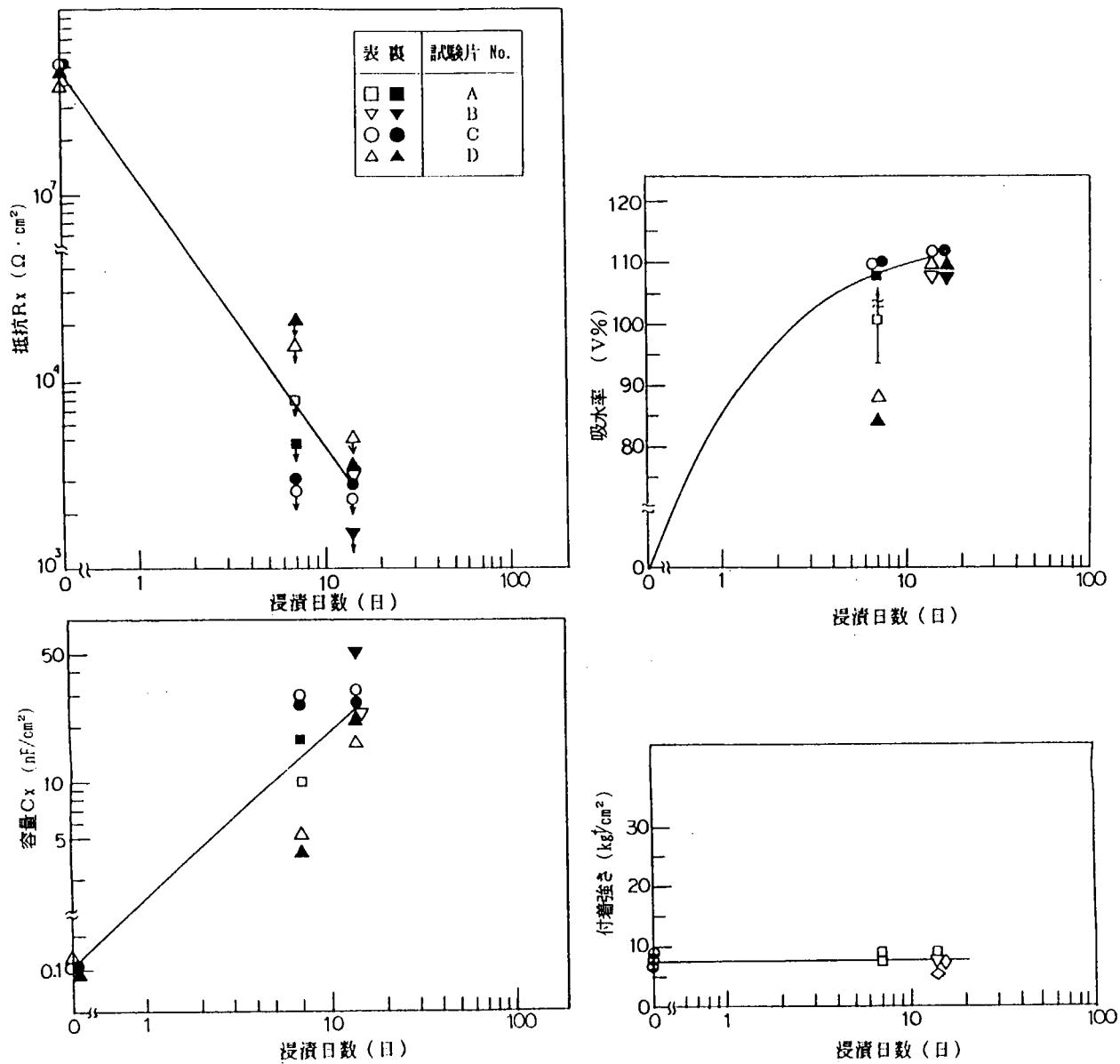
- また、劣化判定法を開発するために本促進液浸漬のTEについて各種の評価法にて検討した結果、前項の3.3.1(4)にその詳細を示すように、低周波数1~10Hzにおけるインピーダンス測定から得られるtan δによる評価法が有効である見通しを得た。
- 付着強さについては経時変化はあるが、塗膜欠陥としての相関は見られない。
- C_xは220μmの塗膜を透過し、下地金属に到達している。
- なお、3年度研究成果に示すように自然海水浸漬でのTEのR_xと本促進浸漬のTEのR_x(図3.4.2(3)-1)の比から、目算により加速倍率を求めると、約200倍となった。

(ii) CR・A/C・HBについての結果

CR・A/C・HBの促進液浸漬前のtan δは0.03であるが、浸漬7日後のtan δは2以上を指示し計測器の能力を越え、測定できなかった。

一方、R_xの値は容量値とtan δ値から算出されるが、tan δ 2以上になった場合には、tan δを2として参考のため求めた。

CR・A/C・HBについてのインピーダンス、吸水率、付着強さに及ぼす促進液の影響を図3.4.2(3)-2、この結果と塗膜下の発錆の有無の観察結果をとりまとめたものを表3.4.2(3)-2に示した。この表から、次のことが判った。



さびふくれの発生状況

項目	試験日数 (日)	7	14
ふくれ		<ul style="list-style-type: none"> 変色 (シルバーカー 橙色) 3枚中、1枚にふくれ (8 F以下) 2枚は良好 	3枚とも前面ふくれ (8 M)
下地の発錆		ふくれの下は発錆あり	ふくれの下は発錆あり

図3.4.2(3)-2 インピーダンス、吸水率、付着強さに及ぼすMH Iの促進液の影響 (40°C, CR・A/C・HB)

表3.4.2(3)-2 CR・A/C・HBについての促進液法のまとめ (40°C)

項目	試験日数 (日)	0 (初期)	7	14	16
外観	ふくれ	—	3枚中、1枚のみふくれ。2枚はなし 変色(シルバー色→緑)	3枚とも全面ふくれ	—
	ふくれ箇所	—	下地鋼板	—	—
	ふくれ内の発錆	—	あり	—	—
付着強さ	塗膜全部塗膜下の発錆	—	あり	—	—
	はく離箇所	CR・A/C・HBのCf	—	—	—
インピーダンス	付着強さ (7kg/cm ²)	低下・なし	(7kg/cm ²)	—	—
インピーダンス	抵抗 (R x) (10 ⁷ Ω·cm ²)	变化大	(10 ⁴ Ω·cm ²)	—	—
	容量 (C x) (0.1nF/cm ²)	变化大	(15nF/cm ²)	—	—
	tan δ (0.03)	変化大	(2以上)	—	—
吸水率	(0)	変化大	(120%)	—	—

- ・浸漬7日間で1部の試験板にふくれが発生し、さらに14日間を経過すると、いずれもふくれが発生した。
- ・塗膜インピーダンス及び吸水率の経時変化が非常に大きいが、これは塗膜の促進液による劣化のため、水分の拡散速度が試験の途中で変化したものと考えられる。

(c) MH I 促進液法のまとめ

- ・本促進液法は本研究の成果からTEの加速促進劣化法として有効と判断される。
- 一方、CR・A/C・HBに対しては余りにも加速促進が大きいため、短い試験時間内での再検討が必要と考えられる。
- ・最近、植田、佐藤、栗栖等は本MH I 促進試験液浸漬結果及び自然海水中での試験結果から、下記の寿命予測式を導いている。

$$L = \frac{e^2}{D_N} \exp \left\{ \frac{25.6(20-T)}{T+273} \right\} \frac{1}{31536000}$$

ここに、

L : 塗膜寿命 (year)

t : 膜 厚 (cm)

D_N : 海水中での $C \ell$ 拡散係数 (cm/s)

T : 海水温度 (°C)

$C \ell$ の拡散係数 D_N は、MHI 促進液による測定及び促進液と海水の間の促進倍率から求められる。

(4) 紫外線照射 + 40°C 天然海水浸漬 交番試験

(a) 概 要

3.5 項、「下地処理グレードと塗膜の耐久性」での海浜飛沫部における実環境暴露試験の劣化促進試験法として種々の劣化因子のうち、日照（太陽光線）および海水付着を取り上げると共に諸条件も考慮し図3.4.2(4)-1 に示す様な促進試験機を作製した

本試験での紫外線は殺菌灯（波長：253.7 μm）を用い、この照射により塗膜の表面からの劣化や塗膜物性、化学的組成の変化等の光酸化劣化を促し、一方40°C 天然海水浸漬は加温によって塗膜内への酸素、水、イオンの拡散速度の増大（腐食作用の増大）を意図したものである。

この両条件下にて交番試験することで実環境の促進試験とした。

(b) 試験方法

交番試験は下記とし 4 サイクル経過毎（2箇月）に外観、電気的特性、付着強さを調査・測定した。

試験 1 サイクル = 紫外線照射 7 日 + 40°C 天然海水浸漬 7 日

(c) 測定例

測定結果の一例として、厚膜型塩化ゴム塗料での外観、電気的特性、付着強さについて天然試験（海浜飛沫部暴露試験）との比較を図3.4.2(4)-2 に示す。

(d) 促進効果

エポキシ塗料、厚膜塩化ゴム塗料については 1.2~1.6 倍の促進率が得られた。タールエポキシ塗料については促進効果は得られなかった。

(e) 考 察

促進試験機を諸事情から自作したが大きな促進率は得られなかった。

海浜飛沫部における天然暴露試験で①温度変化（季節、朝～夜、飛沫による急冷など）による塗膜の膨脹・収縮作用 ②降雨、飛沫による塗膜表面の洗浄（減耗）作用 ③結露に伴う吸・脱水、加水分解作用 ④乾湿による吸・脱水作用、等があり本試験機ではこれらの条件すべては再現できず、更に乾湿交番サイクルを 7 日毎としたため乾湿による塗膜劣化への影響が顕著でなかった。より大きな促進効果を得るために塗膜の膨脹・収縮による劣化作用等の付加と乾湿サイクルの短期化が必要である。

3.4.3 まとめ

加速試験法についての成果は次の通り。

(a) 塩分濃度の異なる温海水浸漬試験

- ・塩分濃度(0.3%, 3%, 5%)の異なる温海水浸漬による試験ではTE及びCR・A/C・HB塗膜劣化への促進性は小さい。

(b) 温度勾配下浸漬試験

- ・CR・A/C・HBの実環境での寿命(ふくれ発生)を文献等から4年、またTEのそれを8年として、本温度勾配試験による促進倍率を算出すると、CR・A/C・HBが30倍、TEが580倍となり、実環境での耐久性と相反する促進倍率となった。
- ・本温度勾配試験は本研究の1~2年度に実施した関係上、その当時、本研究成果のFRA法での $\tan\delta$ による検討はできなかった。今後 $\tan\delta$ の周波数特性と劣化指標の関係を検討することにより、塗膜劣化との相関性は得られるものと考えられる。

(c) 劣化促進液浸漬試験

- ・TEについて、自然海水浸漬でのTEの塗膜抵抗Rxの比から、目算により加速倍率を求めると、約200倍となった。

また、TEの劣化促進液としてはMHI促進液を除いて他に適当なものはなかった。CR・A/C・HBに対しては余りにも加速促進が大きいため、他の試験液の検討が必要と考えられる。

(d) 紫外線照射+温海水浸漬による繰返し試験

- ・塩化ゴム及びエポキシ系塗料については促進倍率が約1.5倍と小さい。

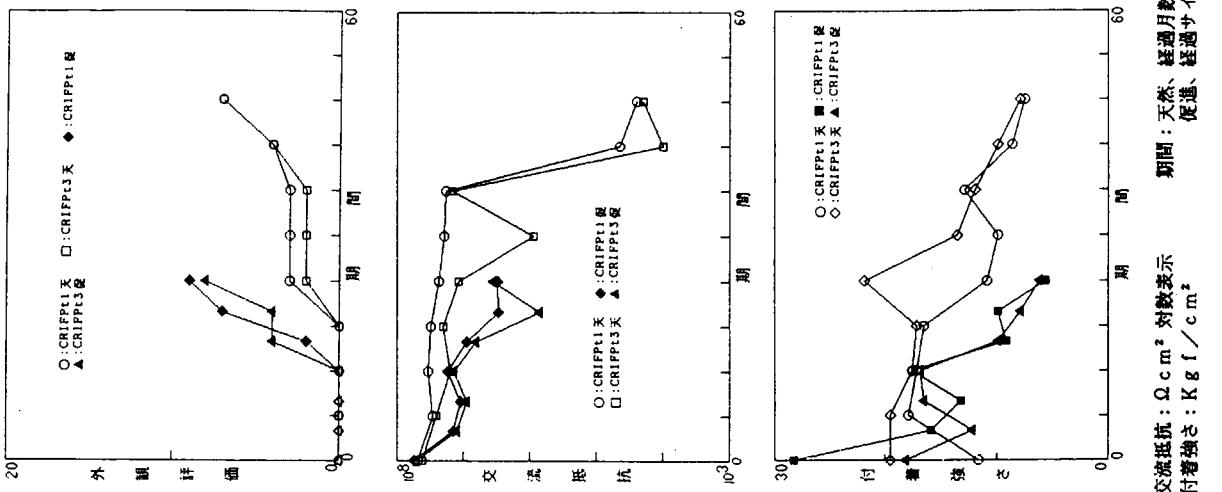


図3.4.2(4)-2 促進試験測定例（天然との比較）

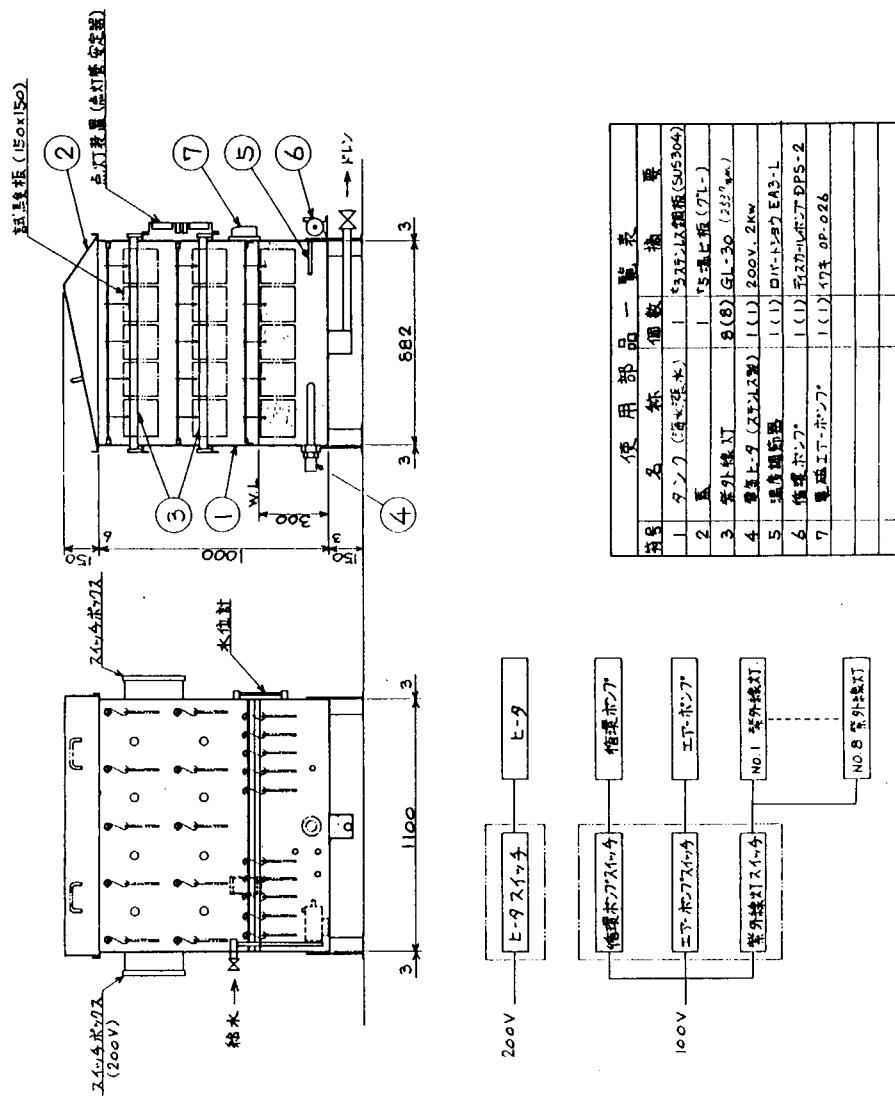


図3.4.2(4)-1 飛沫部促進試験機

3.5 下地処理グレードと塗膜の耐久性

下地処理グレード（表面処理グレード）が塗膜耐久性に与える影響調査は、日本造船研究協会規格 J S R A · S P S S - 1984 のうち代表的な下地処理 10 種（1 次処理： 1 種、 2 次処理： 9 種）と防食用塗料 3 種を組み合わせた試験片を海浜飛沫部暴露及び天然海水浸漬（それらの促進試験も実施）し、外観、電気的特性、物性について経時毎に観察・測定を行いそれらの経時変化から塗膜耐久性に及ぼす下地処理グレードの影響度を把握することを試みた。

3.5.1 試験方法

(1) 試験片

調査、評価、試験方法や実験の容易さなどから試験片寸法は下記寸法とした。試験片の加工方法、塗装前下地処理グレード、塗装に至るまでの製作方法の詳細を下記する。

(a) 試験片寸法

飛沫部： 150 × 150 × 4.5 mm (SS41)

没水部： 75 × 150 × 3.1 mm (SS41)

(b) 1 次処理

黒皮鋼をグリット又はショットblastにて J S R A - J A S d 2 とした。（JASd2, Sh2）

表面アラサは、飛沫部 : R_{max} 78 μm, Rz65 μm, 没水部 : R_{max} 78 μm, Rz62 μm であった。

(c) 2 次処理

(i) ショッププライマーの塗装試験片

J A S d 2 鋼板に無機ジンクリッヂプライマを塗布し、本塗装までに室内 48 時間以上放置した。（I O）

(ii) 歪み取り

歪み取り加工を想定しショッププライマ塗装試験片（I O）を 800°C で 5 分間電気炉にて熱加工後、 2箇月間屋外天然暴露発錆させ、グリットblast処理（I F S d 2, I F S d 3）およびパワーツール処理（I H P t 1, I H P t 3）を実施した。

(iii) 溶接肉盛

ショッププライマ塗装試験片（I O）に溶接棒 B-17, 4 φ による手溶接ビードを試験片中央部に 70mm 長で肉盛加工後、 2 箇月間屋外天然暴露し発錆させ、グリットblast処理（I H S d 2, I H S d 3）及びパワーツール処理（I H P t 1, I H P t 3）を実施した。

(d) 供試塗料

厚膜型タールエポキシ塗料 (Dry 220 μm 1 回塗り) TE

エポキシ塗料 (Dry 200 μm 2 回塗り) PE · A/C

厚膜型塩化ゴム塗料 (Dry 120 μm 2 回塗り) CR · A/C · HB

(e) 塗装

塗装は全試験片、エアレス塗装機にて実施したが、手溶接肉盛の試験片（I H シリーズ）のみビード部を刷毛にて先行塗りを行った。

塗装膜厚（飛沫部）				塗装膜厚（没水部）			
試験項目	塗料	単位：μm		試験項目	塗料	単位：μm	
		TE 目標膜厚 220 μm 1回塗り	PE A/C 目標膜厚 200 μm 2回塗り			TE 目標膜厚 220 μm 1回塗り	CR A/C HB 目標膜厚 120 μm 2回塗り
天然	範囲	195~290	190~275	125~170	天然	範囲	204~265
	平均	244.0	240.0	150.0		平均	199~288
	偏差	23.7	19.1	13.0		偏差	109~134
促進	範囲	220~250	195~255	112~140	促進	範囲	236.0
	平均	244.9	229.7	125.2		平均	120.0
	偏差	13.1	13.5	7.6		偏差	15.9
促進	範囲	204~291	211~314	111~130	促進	範囲	249.0
	平均	234.0	231.3	122.0		平均	6.4
	偏差	23.4	31.3	6.4		偏差	

(2) 試験条件

(a) 飛沫部

天然試験：塗装試験片を下記条件に暴露した。

位置：経度 133° 57'E, 緯度 34° 30'N H.W.L. 付近

懸架方法：垂直、東向

乾湿交番：約 6 Hr/日

没水時間：約 2 Hr/日

大気暴露時間：約 16 Hr/日

促進試験：3.4.2(4)項で示した促進方法にて試験した。

(b) 没水部

天然試験：実海域の浸漬では生物付着影響があるため神戸港海水を汲み上げた浸漬用タンクに浸漬（空気吹き込み有り）した。

促進試験：神戸港海水を40°Cに加温した浸漬用タンクに浸漬（空気吹き込みあり）した。

(3) 評価方法

下記による評価を定期的に実施した。

(a) 外観

ふくれ、さび等の観察 (ASTM D714-56, D610-68 等による) を行い、その評価は表3.5.1.1に示す日本造船工業会の「塗膜の欠陥評価係数の求め方」に準拠する。

表3.5.1.1 塗膜の欠陥評価係数の求め方

(欠陥消化係数=欠陥係数×面積係数)

塗膜欠陥 の種類	欠陥係数					面積係数 (面積%)	欠陥評価 係數
	1	2	3	4	5		
さび			うすさびの 場合		厚さびの 場合	5 (100%) 4 (50%) 3 (30%) 2 (15%) 1 (5%)	0~25
ふくれ	上塗 のみ	φ 1 m/m 以下	φ 3 m/m 以下	φ 5 m/m 以下	φ 5 m/m 以上	5 (100%) 4 (50%) 3 (30%) 2 (15%) 1 (5%)	0~25
	下塗 のみ			φ 1 m/m 以下	φ 3 m/m 以下	φ 5 m/m 以上	
われ	塗面表面の 浅いわれ		下塗塗膜が 見える深い われ		被塗面が 見える深い われ	5 (100%) 4 (50%) 3 (30%) 2 (15%) 1 (5%)	0~25
はがれ		上塗塗膜の みの小さな はがれ	上塗塗膜の みの大きな はがれ	下塗塗膜層 間のはがれ	被塗面から の深いはが れ	5 (100%) 4 (50%) 3 (30%) 2 (15%) 1 (5%)	0~25

〔算出例〕

さび：厚さびが全面積の30%発生 $5 \times 3 = 15$

ふくれ：φ 3 m/m 位の下塗からのふくれが全面積の15%発生 $4 \times 2 = 8$

われ：なし 0

はがれ：上塗塗膜のみの小さなはがれが全面積の3%発生 $2 \times 1 = 2$

欠陥評価係数 25

(b) 直流法

(i) エレクトロメータによる測定（飛沫部試験に適用）

3.2.5-(a)項および図3.2.5(1)に示す方法で測定を行った。

試験片の測定前処理は清水洗浄後、約1日室内放置とした。

(ii) カレントエンターラプタ法（没水部試験に適用）

3.2.5-(b)項および図3.2.5(3), (4)に示す方法で測定を行った。

(c) 交流法

3.2.6-(2)項および表3.2.6(3)に示す方法で測定を行った。

但し、LCRメータ（安藤電気株製、AG-4311）（没水部試験で併用）も使用し、測定条件は次のとおりである。

測定周波数：0.2, 0.5, 1.0 Hz

測定範囲：容量 $10^{11} \sim 10^6$ F, コンダクタンス $10^9 \sim 10^1$ S ($\tan \delta$)

容量 $10^{16} \sim 1.99$ F, コンダクタンス $10^{10} \sim 199$ (LSRメータ)

試験片の前処理

飛沫部：清水洗浄後、約1日室内放置

没水部：海水から引上げ30分間放置

(図3.5.1.1 参照)

(d) 付着強さ

3.2.4節に示す方法で測定を行った。

(i) アドヒージョンテスタによる測定（飛沫部試験に適用）

測定時の温度：25±3°C

測定時の湿度：60~65%

繰り返し数：3

(ii) 引張り試験機（ミネベア TCM-500）による測定（没水部試験に適用）

引張り速度：5 mm/min

引張り能力：500 kg, Max

測定時の温度：20±3°C

測定時の湿度：60±%

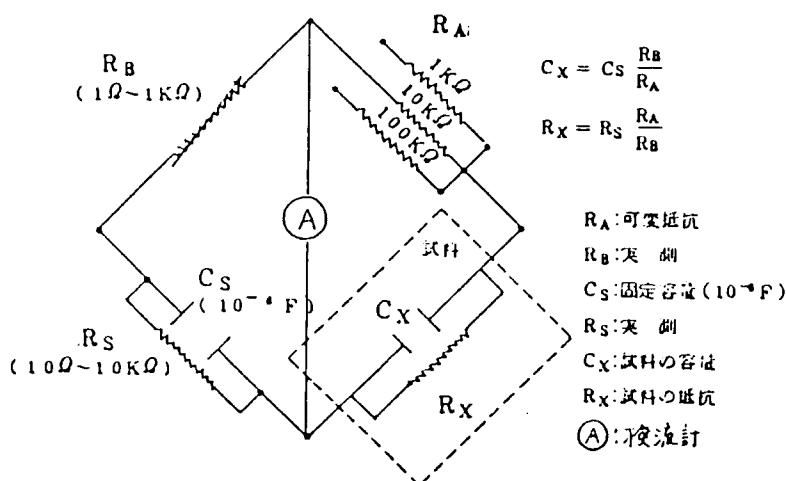


図3.5.1.1 $\tan \delta$ 測定用ブリッジ回路

3.5.2 試験結果

(1) 飛沫部暴露試験結果

(a) 外観

各塗料における下地処理グレード別の外観状態の経時変化を表3.5.2(1)-1に示す。

T E 塗料では欠陥発生までの期間に差はあるが歪取部、溶接部共にパワーツールの最下級処理(Pt1)のみにふくれ欠陥が発生し、他の8種のグレードでは異常は認められなかった。P E・A/C 塗料では下地処理グレード差の影響は認められなかった。

C R・A/C・H B 塗料では歪取部、溶接部共にパワーツール処理の方がブロード処理より早期ふくれ欠陥発生傾向がある。更に3~4年経過で下地処理グレードに拘わらず塗膜にチェックング(浅われ)を発生する傾向が認められる。

(b) 電気的特性

直流電気抵抗および交流電気抵抗はほぼ同じ挙動を示すことが認められた。一例として天然試験におけるP E・A/C 塗料の直流および交流電気抵抗の比較を図3.5.2(1)-1に示し、電気的特性の測定結果の代表例として、天然試験での交流電気抵抗および $\tan \delta$ の測定結果を図3.5.2(1)-2~3に示す。更に直流電気抵抗、交流電気抵抗、および $\tan \delta$ と外観評価点との関係を図3.5.2(1)-4~6に示す。

電気的特性から下地処理グレードの影響を評価するため $\tan \delta$ の経時変化を、次式($\tan \delta = A \cdot T^B$, A, Bは係数、tは時間〔単位:月〕)を用いて回帰し、その係数を比較した。係数Bの比較結果を図3.5.2(1)-7に示す。

処理グレードの差が認められたのはP E・A/C 塗料の歪取部でありパワーツール処理の方がブロード処理より劣っている。また、天然試験と促進試験の電気的特性を比較したところ、明確な相関関係は得られなかった。

(c) 付着強さ

測定結果の例として天然試験における各塗料の付着強さの経時変化を図3.5.2(1)-8に示す。更に付着強さと外観評価点の関係(C R・A/C・H B 塗料のみ)を図3.5.2(1)-9に示す。この結果、T E 塗料では下地処理グレード、経時に拘わらず40kgf/cm²以上を示し劣化傾向も認められなかった。P E・A/C 塗料ではパワーツール処理において、さびを多く伴った破断がありPt1処理は他に比べ若干付着強さが低い。C R・A/C・H B 塗料では欠陥が多くなると付着強さの低下傾向があり外観評価点との回帰式はY=1960-165X(Y:kgf/cm², X:外観評価点)が得られた。

また、各塗料について同じ劣化時間の天然試験と促進試験の付着強さを比較した結果、T E 塗料では相関関係が得られなかったが、P E・A/C 塗料およびC R・A/C・H B 塗料での結果を図3.5.2(1)-10に示す。促進試験の方が明らかに付着強さが低くなっている、この関係を直線回帰するとそれぞれ次式であらわせる。

$$\text{促進試験の付着強さ (kgf/cm²) } = 0.8 \times \text{天然試験の付着強さ (kgf/cm²) PE A/C}$$

$$\text{促進試験の付着強さ (kgf/cm²) } = 0.6 \times \text{天然試験の付着強さ (kgf/cm²) PE A/C HB}$$

即ち、この2塗料については飛沫部における天然条件と比べ「紫外線照射+40°C天然海水浸漬」による促進試験は1.2~1.6倍の促進率である。

(2) 没水部暴露試験結果

(a) 外 観

各塗料における下地処理グレード別の外観状態の経時変化を表3.5.2(2)-1に示す。

TE塗料ではパワーツール処理材の方がサンドブラスト処理材よりも欠陥が多く発生する傾向が認められ、またCR・A/C・HB塗料でも歪取部のサンドブラストSd3処理材のみ欠陥が42ヶ月後まで発生しなかった。PE・A/C塗料では顕著な下地処理による差は認められなかった。

(b) 電気的特性

直流抵抗、分極抵抗および交流電気抵抗はほぼ同じ経時変化挙動を示すことが認められた。一例として天然試験におけるPE・A/C塗料の交流電気抵抗と直流電気抵抗を比較したものを図3.5.2(2)-1に示す。ここでは、電気的特性の測定結果の代表例として、天然試験と促進試験の交流電気抵抗および天然試験のtanδの測定結果を図3.5.2(2)-2～図3.5.2(2)-4に示す。また、電気的特性の下地処理グレードの影響を評価するため、tanδの経時変化を次式($\tan\delta = A \cdot T^B$, A, Bは係数, tは時間〔単位:月〕)を用いて回帰し、その係数を比較した。係数Bの比較結果を図3.5.2(2)-5、図3.5.2(2)-6に示す。

処理グレードの差が明確に認められたのはPE・A/C塗料の歪取部でありパワーツール処理材の方がサンドブラスト処理材よりも劣っている。

また、天然試験と促進試験の電気的特性を比較したところ、明確な相関性は得られなかった。

(c) 付着強さ

測定結果の例として天然試験と促進試験における各塗料の付着強さの経時変化を図3.5.2(2)-7、図3.5.2(2)-8に示す。さらに付着強さの関係を塗料別に図3.5.2(2)-9に示す。

ここで、外観の評価点は日本造船工業会の欠陥評価係数を参考にして算出した。この結果CR・A/C・HB塗料では欠陥が多くなると付着強さの低下する傾向が認められるが、TE塗料、PE・A/C塗料においては欠陥の発生がなくとも付着強さの低くなるテストピースが認められた。

またTE塗料について、同じ劣化時間の天然試験と促進試験の付着強さを比較した結果を図3.5.2(2)-10に示す。促進試験の方が明らかに付着強さが低くなってしまっており、この関係を直線回帰すると次式であらわせる。

$$\text{促進試験の付着強さ (kgf/cm²)} = 0.7 \times \text{天然試験の付着強さ (kgf/cm²)}$$

すなわち、付着強さに関しては没水部における天然条件と比べて温度を40°Cに上げた促進試験では、約1.4倍の促進倍率になっている。

(3) 飛沫部と没水部との比較

天然試験における各塗料の飛沫部と没水部の交流電気抵抗、交流電気容量およびtanδを比較した結果を図3.5.2(3)-1～図3.5.2(3)-3に示す。なお図中の破線は飛沫部と没水部の電気的特性値が等しくなるところである。

交流電気抵抗では飛沫部の方が没水部よりも高い値になる傾向が認められた。また、交流電気容量、tanδにおいては飛沫部の方が没水部よりも低くなる傾向が認められた。

また天然試験における各塗料の付着強さの飛沫部と没水部を比較した結果を図3.5.2(3)-4に示す。TE、PE・A/C、CR・A/C・HB塗料とも没水部のほうが飛沫部よりも付着強さの低くなる傾向が認められた。

本実験結果では、絶えず水没している方が水分の塗膜中への浸透が多くなっているものと考えられ、電気的

特性や付着強さが飛沫部よりも没水部の方が低下したものと推定される。

(4) 下地処理グレードと塗膜の耐久性

(a) 飛沫部

- 1) T E 塗料では外観Pt 1 処理のみに欠陥が発生し他の8種の処理では良好な耐食性が認められた。電気的特性では下地処理の差は殆ど認められない。また付着強さの経時変化については下地処理の差は認められなかった。
- 2) P E・A/C 塗料では下地処理の差による外観への影響は認められないが、電気的特性については歪取部でやや差が認められた。また付着強さにおいても若干差が認められた。
- 3) C R・A/C・H B 塗料では塗膜欠陥発生が多いが下地処理の差による外観への影響はあまり認められず、電気的特性も同様である。この原因は通常、本塗料はショッププライマを介して使用（塗料中の脱塩素イオンが素地と反応し腐食を起こす）するものであり従ってI O処理のみ安定した性能である。付着強さについては若干、下地処理の差が認められた。

以上の結果をまとめて表3.5.2(4)-1に示す。

表3.5.2(4)-1 測定項目毎の下地処理の影響 (飛沫部)

塗 料		T E	P E A / C	C R A / C H B
測定項目				
外 観	歪取部	△	-	○
	溶接部	△	-	△
直 流 電 気	歪取部	-	○	○
	溶接部	△	○	△
交 流	歪取部	-	△	○
	インピーダンス	△	△	△
付 着 強 さ	歪取部	-	△	○

◎：処理グレードの差が顕著に認められる

○：パワーツール処理がプラスト処理より劣る傾向

△：パワーツール Pt 1 処理が他の処理より劣る

-：処理グレードの差が殆ど認められない

(b) 没水部

各塗料について評価項目毎の下地処理グレードの影響を図3.5.2(4)-1～図3.5.2(4)-3に示す。

- 1) TE塗料では外観は下地処理の良好な方が欠陥は少なく、特にパワーツール処理よりもサンドブラスト処理の方が良好な耐食性が認められたが、電気的特性では下地処理の差はほとんど認められない。また付着強さの経時変化の傾向を見ると、歪取部では2年後までは明らかな下地処理グレードの差が認められ、その傾向はサンドブラスト処理の方が付着強さは高くなっている。
- 2) PE・A/C塗料では下地処理による外観の差はあまり認められないが、電気的特性については歪取部で顕著な差が認められ、また付着強さにおいても若干差が認められた。
- 3) CR・A/C・HB塗料では下地処理による外観の差はあまり認められないが、下地処理いかんにかかわらず溶接部付近において点サビ、ふくれが早期に発生しやすい。この理由として溶接部の膜厚の不均一性が考えられる。付着強さについては歪取部において若干の下地処理グレードの差が認められている。

以上の結果をまとめて表3.5.2(4)-2に示す。

(5) 塗膜の劣化要因の検討

塗膜の劣化要因として本実験で取り上げた暴露部位（飛沫部、没水部）、損傷（歪取部）、下地処理グレード（パワーツール処理、サンドブラスト処理）および試験時間の塗膜の劣化に及ぼす影響を検討するため、天然試験の $\tan \delta$ と付着強さについて分散分析を行った。

(a) $\tan \delta$

表3.5.2(5)-1に各塗料の天然試験における $\tan \delta$ に及ぼす劣化要因の分散分析結果を示す。ここでSSはデータの2乗和の平均、dfは自由度、msは不偏分散、FはF表から求めたF検定値、寄与率はそれぞれの要因の影響度合を表している。 $\tan \delta$ に及ぼす要因の寄与率は塗料により差が認められる。

要因の影響度合をさらに詳しく検討するため、各塗料の $\tan \delta$ の各要因下での平均値を図3.5.2(5)-1～図3.5.2(5)-3に示す。TE塗料では、試験時間の次に寄与率の大きいものは損傷の種類であり、溶接部の方が歪取部に比べて劣化度合が著しい。また、溶接損傷を付与したものを飛沫部に暴露すると、下地処理グレードの効果が大きくあらわれていることがわかる。PE塗料では暴露部位による差が大きく認められる。なかでも、没水部では下地処理グレードの効果が顕著に認められる。CR・A/C・HB塗料では、飛沫部の方が下地処理グレードの効果が大きくあらわれることがわかる。

(b) 付着強さ

表3.5.2(5)-2に各塗料の天然試験における付着強さに及ぼす要因の分散分析結果を、また図3.5.2(5)-4～図3.5.2(5)-6に各塗料の各要因下での付着強さの平均値を示す。寄与率は、TE塗料とCR・A/C・HB塗料とでは類似しており、 $\tan \delta$ と同様飛沫部の方が高くなっている。PE塗料では、下地処理グレードの効果が、比較的大きく認められ、没水部ではその差が顕著となった。CR・A/C・HB塗料でも飛沫部の方が付着強さの高くなる傾向が認められた。

表3.5.2(1)-1 外観状態の経時変化

塗料	グレード	試験期間 (月)	外観状態							
			6	12	18	24	30	36	42	48
TE	JASd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	I0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFPt1	○	○	○	○	○	○	○	○	B2 (2)
	IFPt3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFSd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFSd3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IHPt1	○	○	B1 (1)	B1 (1)	B1 (1)	B1 R1 (4)	B1 R1 (4)	B2 R2 (7)	
	IHPt3	○	○	○	○	○	○	○	○	R1 (3)
	IHSd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IHSd3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PE・A/C	JASd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	I0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFPt1	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFPt3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFSd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IFSd3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IHPt1	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IHPt3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IHSd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	IHSd3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
CR・A/C ・HB	JASd2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	I0	○	○	○	○	○	○	○	C1 (1)	C1 (1)
	IFPt1	○	○	○	B3 (3)	B3 (3)	B3 (3)	B4 (7)	B4 R4 (7)	
	IFPt3	○	○	○	B2 (2)	B2 (2)	B2 (2)	B4 (7)	B4 R4 (7)	
	IFSd2	○	○	○	○	○	C1 (1)	C1 R2 (4)	C1 R3 (4)	
	IFSd3	○	○	○	○	○	C1 (1)	C1 R2 (4)	C1 R3 (4)	
	IHPt1	○	B5 (4)	R5 (4)	R5 (6)	R5 (6)	R5 (6)	R5 (6)	R6 (12)	
	IHPt3	○	○	○	○	○	○	○	○	R2 (3)
	IHSd2	○	○	○	○	○	○	○	C1 (1)	C1 (1)
	IHSd3	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：異常なし

ふくれ：B1=N08F

B2=N08M

B3=N08MD

B4=N08D

B5=N06M

さび：R1=0.01%

R2=0.03%

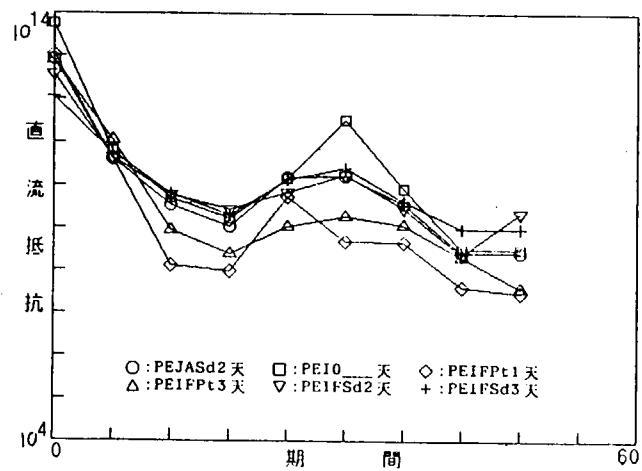
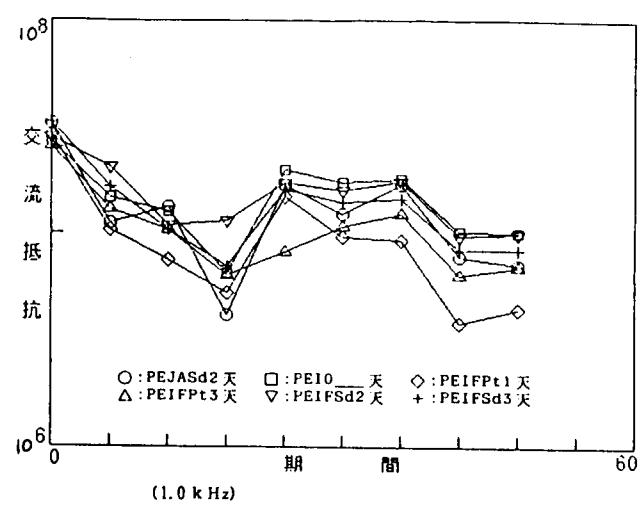
R3=0.3 %

R4=3 %

R5=15%

R6=50%

チェック：CR=N08



抵抗: Ωcm^2 は対数表示 期間: 経過月数

図3.5.2(1)-1 交流電気抵抗と直流電気抵抗の比較例 (PE・A/C, 天然試験)

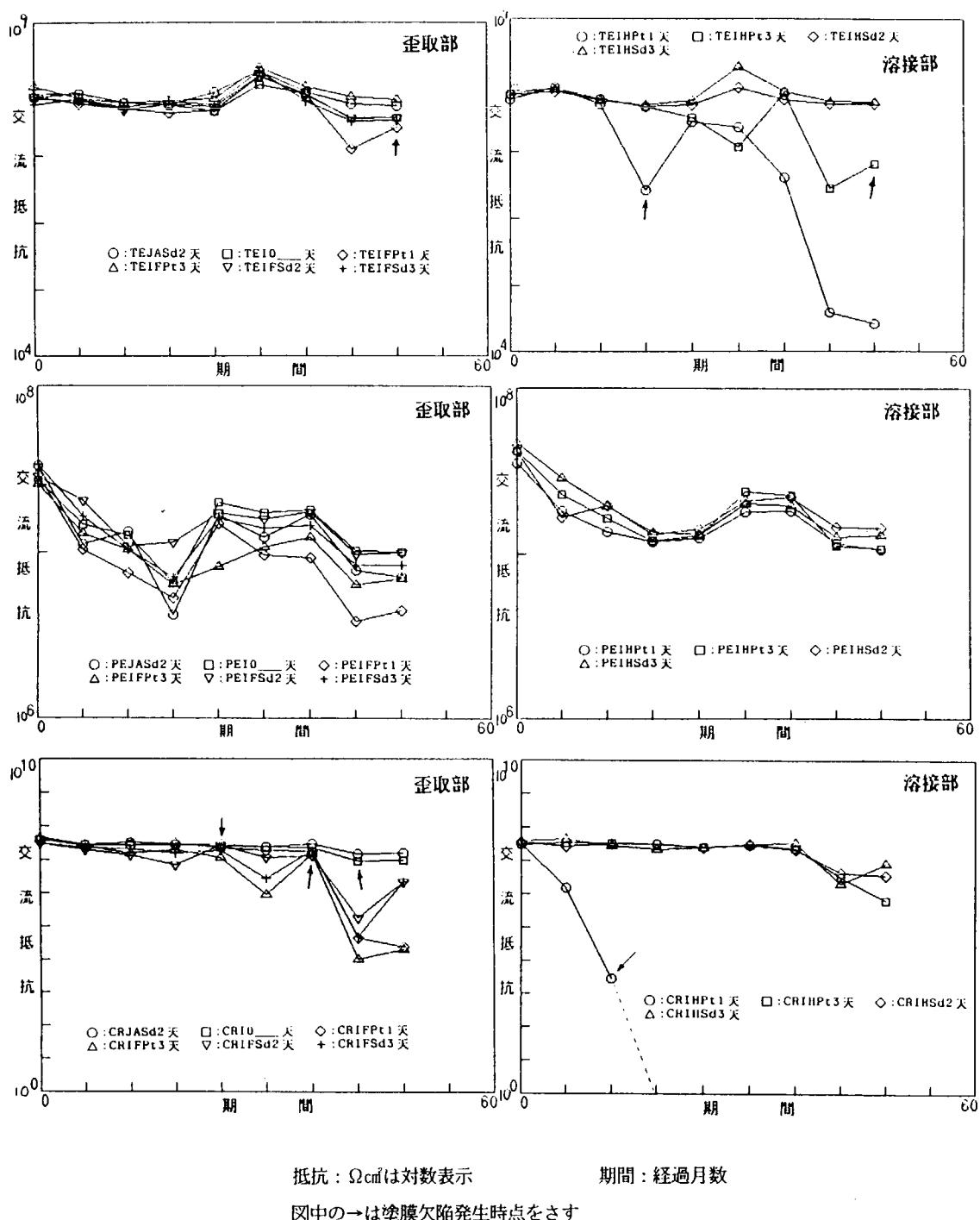
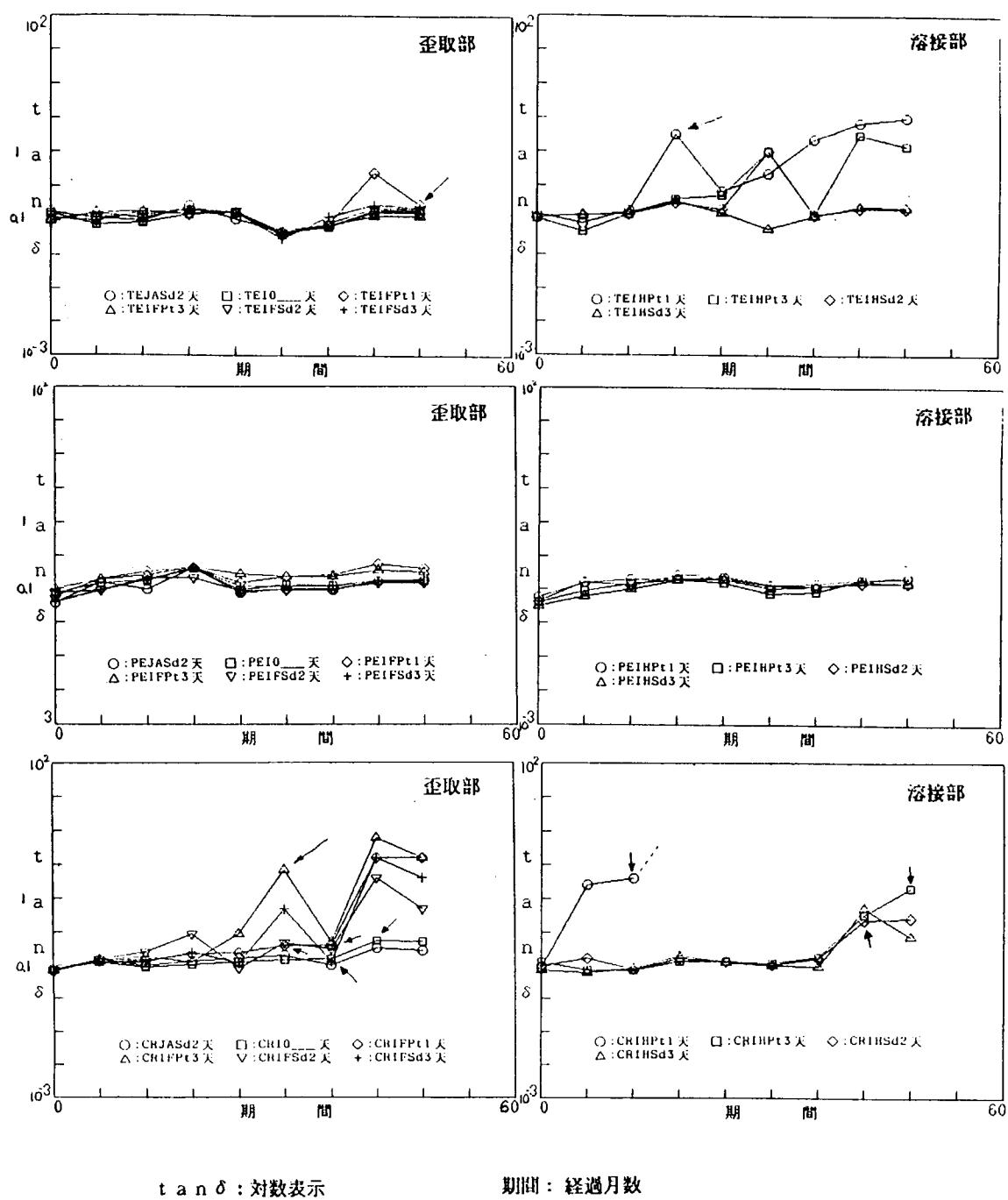


図3.5.2(1)-2 各塗料の交流電気抵抗の経時変化（天然試験, 1.0 kHz）



図中の→は塗膜欠陥発生時点をさす

図3.5.2(1)-3 各塗料の $\tan \delta$ の経時変化 (天然試験, 1.0 kHz)

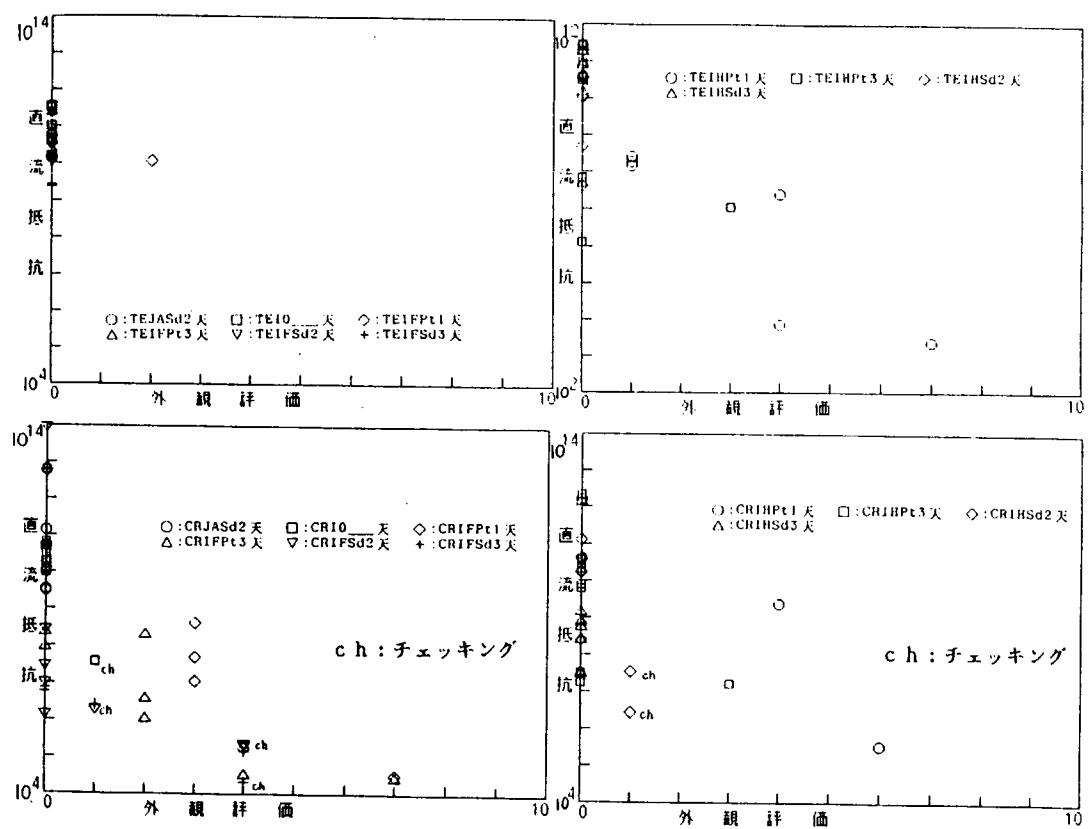


図3.5.2(1)-4 直流電気抵抗と外観評価点の関係

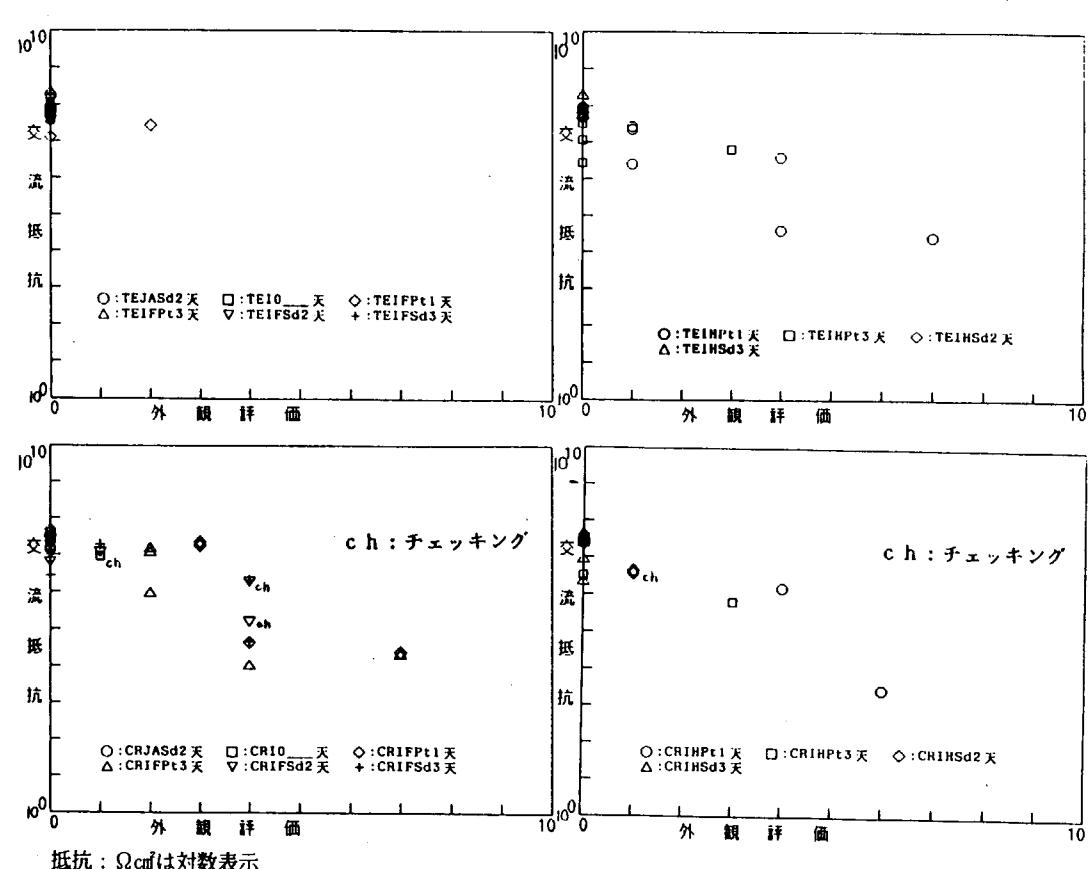


図3.5.2(1)-5 交流電気抵抗と外観評価点の関係

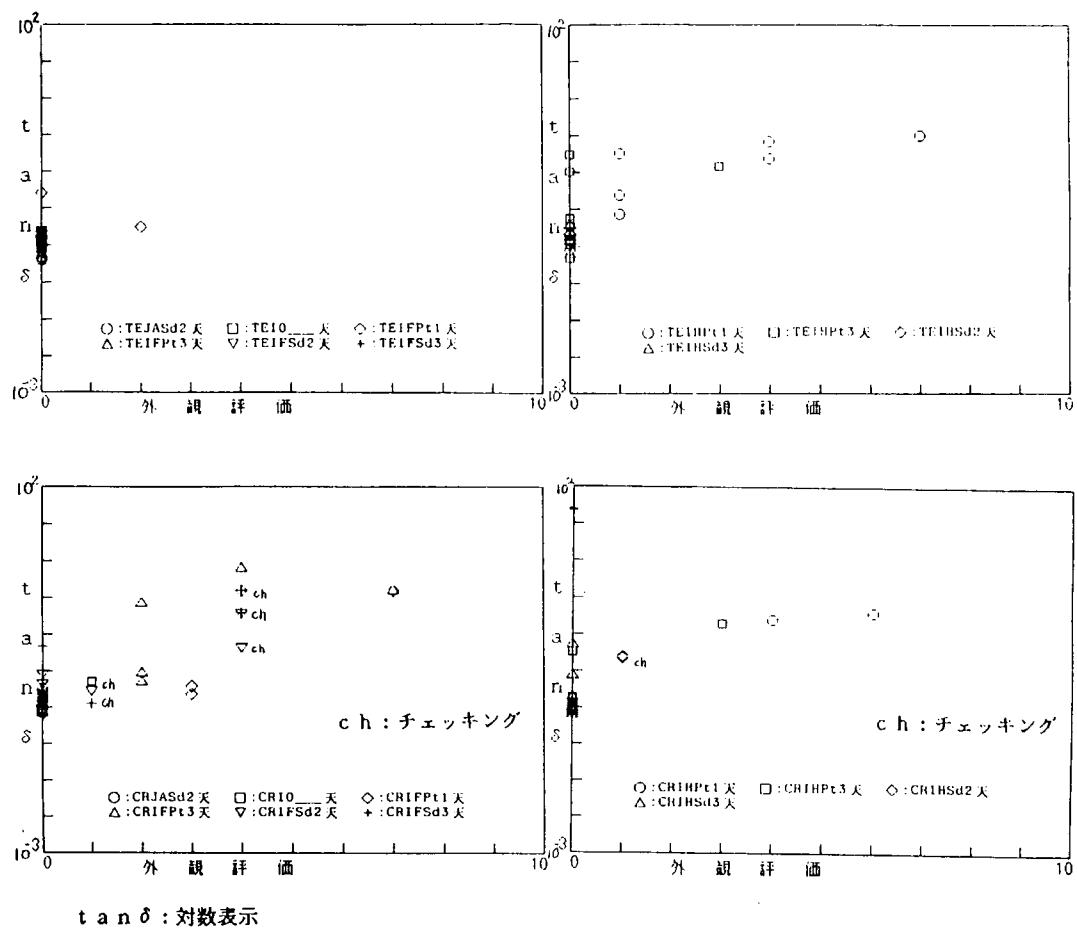


図3.5.2(1)-6 $\tan \delta$ と外観評価点の関係

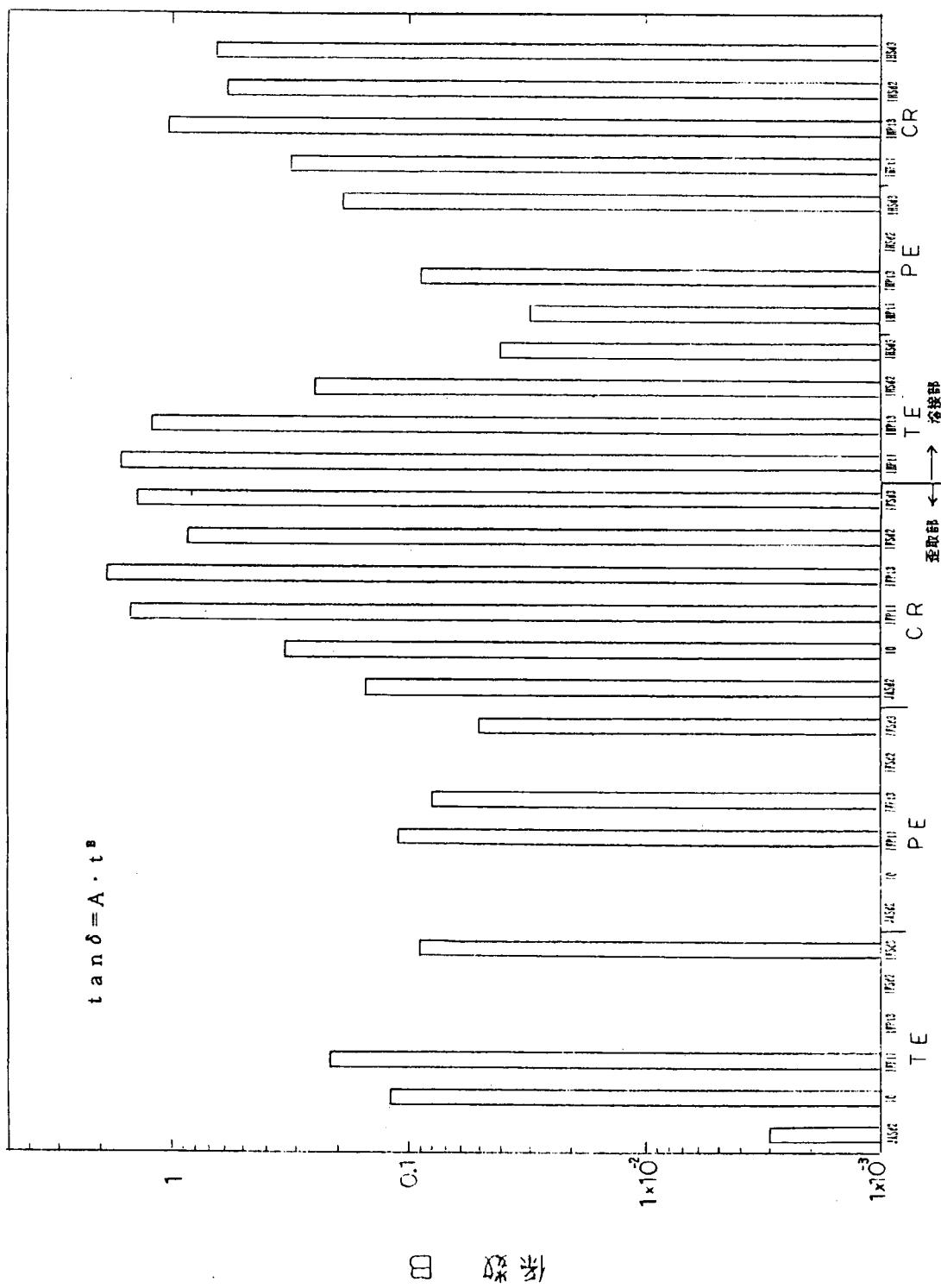


図3.5.2(1)-7 係数Bの比較 (1.0 kHz)

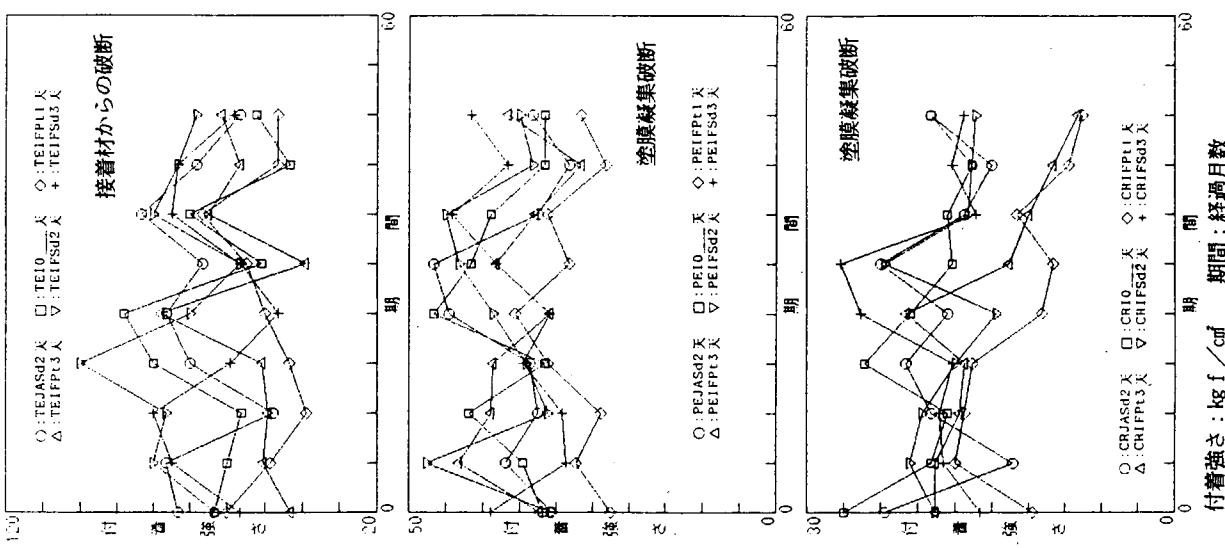


図3.5.2(1)-8 各塗料の付着強さの経時変化（天然試験）

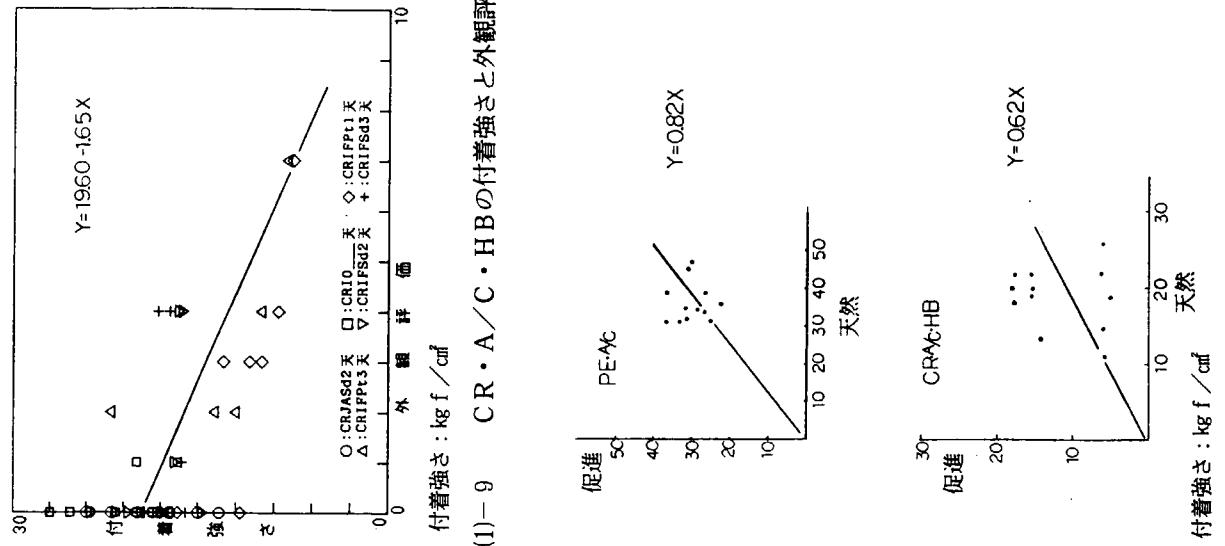


図3.5.2(1)-9 CR・A/C・HBの付着強さと外観評価点の関係

図3.5.2(1)-10 付着強さの促進試験と天然試験の比較

表3.5.2(2)-1 外観状態の経時変化

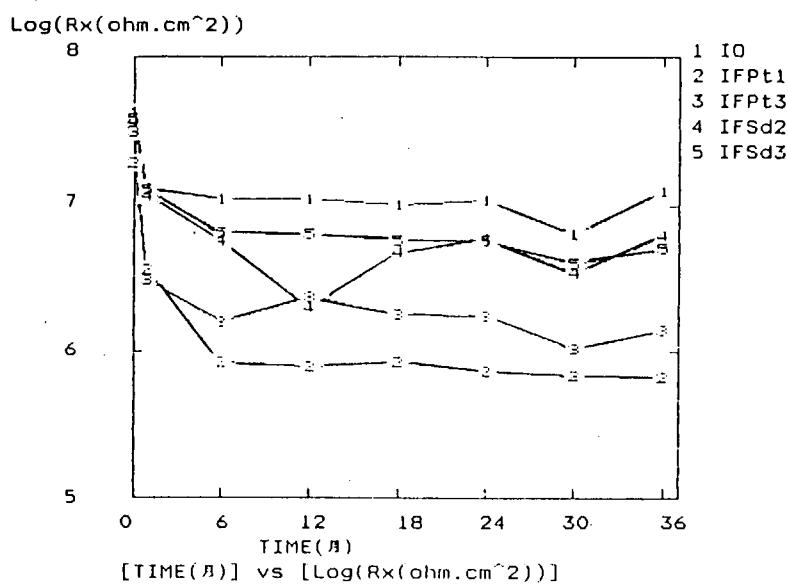
塗料	グレード	外観状態							
		6ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	24ヶ月	30ヶ月	36ヶ月	42ヶ月	48ヶ月
TE	I 0	○	○	○	○	○	○	○	○
	I F P t 1	○	○	B6 (4)	B6 (4)	B6 (4)	B7 (6)	B7 (6)	B7 (6)
	I F P t 3	○	○	B2 (2)	B6 (4)				
	I F S d 2	○	○	○	○	○	B5 (2)	B6 (4)	B6 (4)
	I F S d 3	○	○	○	○	○	○	○	○
	I H P t 1	○	○	B1 (1)	B6 (4)				
	I H P t 3	○	○	B1 (1)	B6 (4)				
	I H S d 2	○	○	○	○	○	○	○	○
	I H S d 3	○	○	○	○	○	○	○	○
PE・A/C	I 0	○	○	○	○	○	○	○	○
	I F P t 1	○	R1 (3)	B5 R1 (5)	B5 R2 (5)	B5 R2 (5)	B5 R3 (5)	B6 R4 (7)	B7 R4 (9)
	I F P t 3	○	○	B1 R1 (4)	B1 R2 (4)	B1 R2 (4)	B1 R3 (4)	B5 R4 (5)	B7 R4 (9)
	I F S d 2	○	○	B1 R1 (4)	B1 R2 (4)	B1 R2 (4)	B1 R3 (4)	B1 R4 (4)	B1 R4 (4)
	I F S d 3	○	○	B1 R1 (4)	B1 R2 (4)	B1 R2 (4)	B1 R3 (4)	B1 R4 (4)	B1 R4 (4)
	I H P t 1	○	○	B1 R1 (4)	B1 R2 (4)	B1 R2 (4)	B1 R3 (4)	B1 R4 (4)	B1 R4 (4)
	I H P t 3	○	○	○	○	○	○	○	○
	I H S d 2	○	○	○	○	○	○	○	○
	I H S d 3	○	○	○	○	○	○	○	○
CR・A/C ・HB	I 0	○	○	○	○	○	○	B1 (1)	B1 (1)
	I F P t 1	○	○	B6 (4)	B6 (4)	B6 (4)	B7 (6)	B7 (6)	B7 (6)
	I F P t 3	○	○	B2 (2)	B6 (4)				
	I F S d 2	○	○	B2 (2)	B2 (2)	B2 (2)	B6 (4)	B6 (4)	B6 (4)
	I F S d 3	○	○	○	○	○	○	B1 (1)	B1 (1)
	I H P t 1	R2 (3)	B5 R2 (5)	B6 R3 (7)	B7 R3 (9)	B7 R3 (9)	B7 R4 (9)	B7 R4 (9)	B7 R4 (9)
	I H P t 3	R2 (3)	B1 R2 (4)	B2 R3 (5)	B6 R3 (9)	B7 R3 (9)	B7 R4 (9)	B7 R4 (9)	B7 R4 (9)
	I H S d 2	R2 (3)	B1 R2 (4)	B2 R3 (5)	B2 R3 (5)	B2 R3 (5)	B2 R4 (5)	B6 R4 (7)	B6 R4 (7)
	I H S d 3	R2 (3)	B1 R2 (4)	B1 R3 (4)	B1 R3 (4)	B1 R3 (4)	B2 R4 (5)	B2 R4 (5)	B2 R4 (5)

○：異常なし ふくれ：B1=No8F B5=No6F さび：R1=0.01% R5=15%

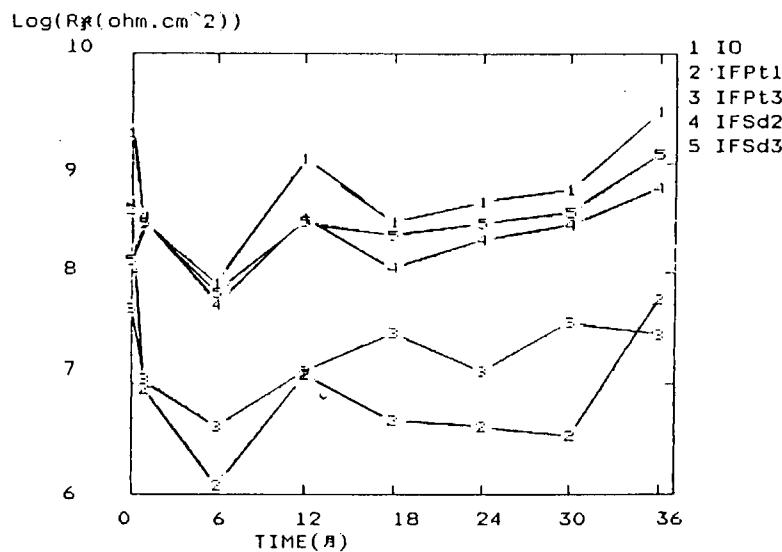
B2=No8M B6=No6M R2=0.03% R6=50%

() 内：評価点 B3=No8MD B7=No6MD R3=0.3 %

B4=No8D B8=No6D R4=3 %



交流電気抵抗 周波数 1 kHz

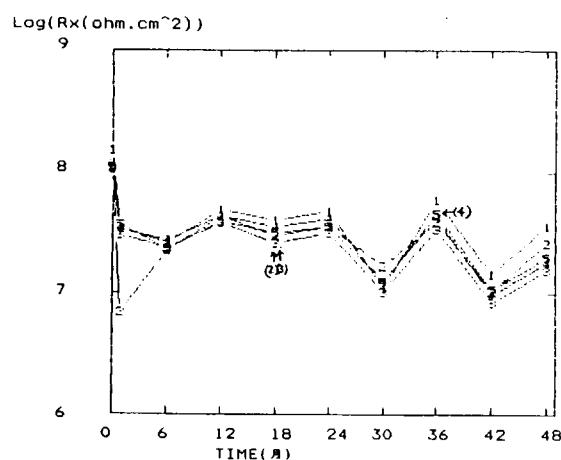


直流電気抵抗

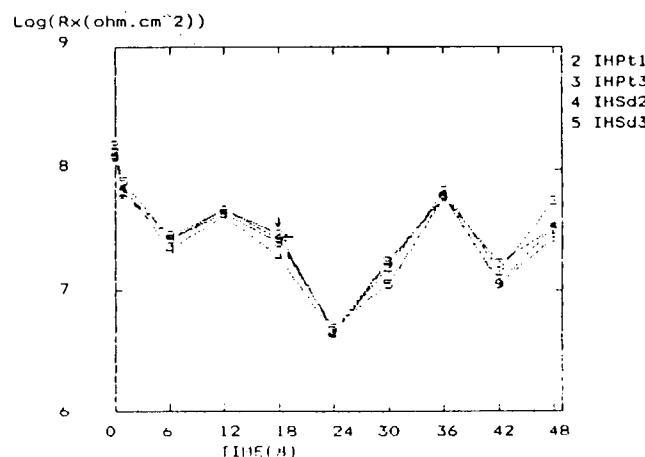
図3.5.2(2)-1 交流電気抵抗と直流電気抵抗の比較例
(PE・A/C 塗料, 天然試験)

TE塗料

歪取部

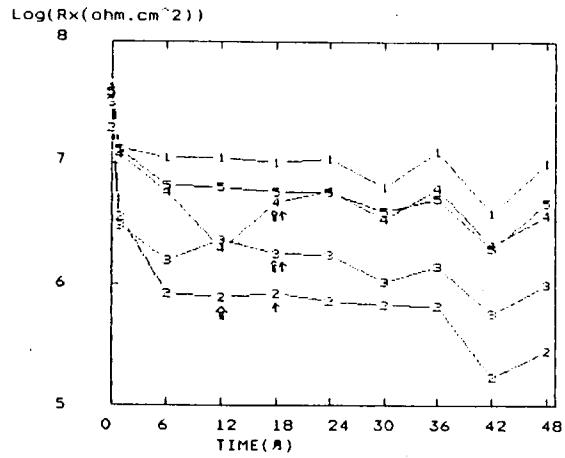


溶接部

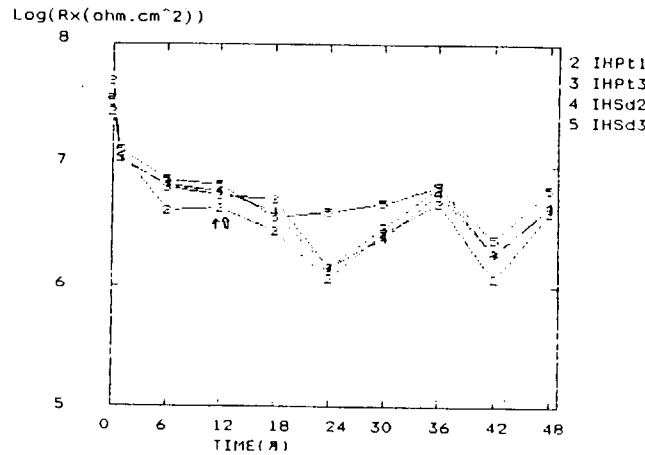


PE・A/C塗料

歪取部

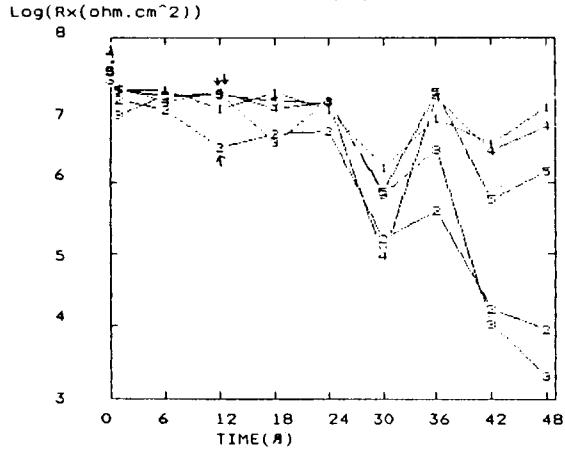


溶接部

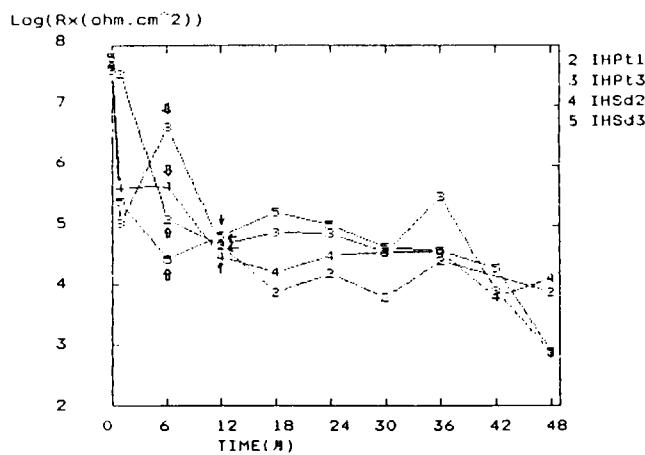


CR・A/C・HB塗料

歪取部



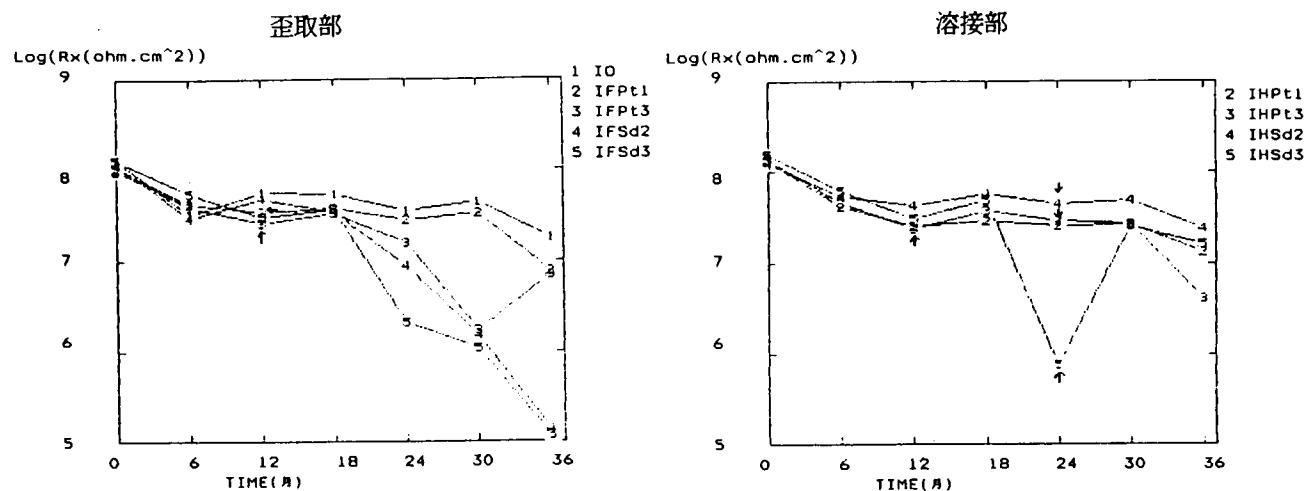
溶接部



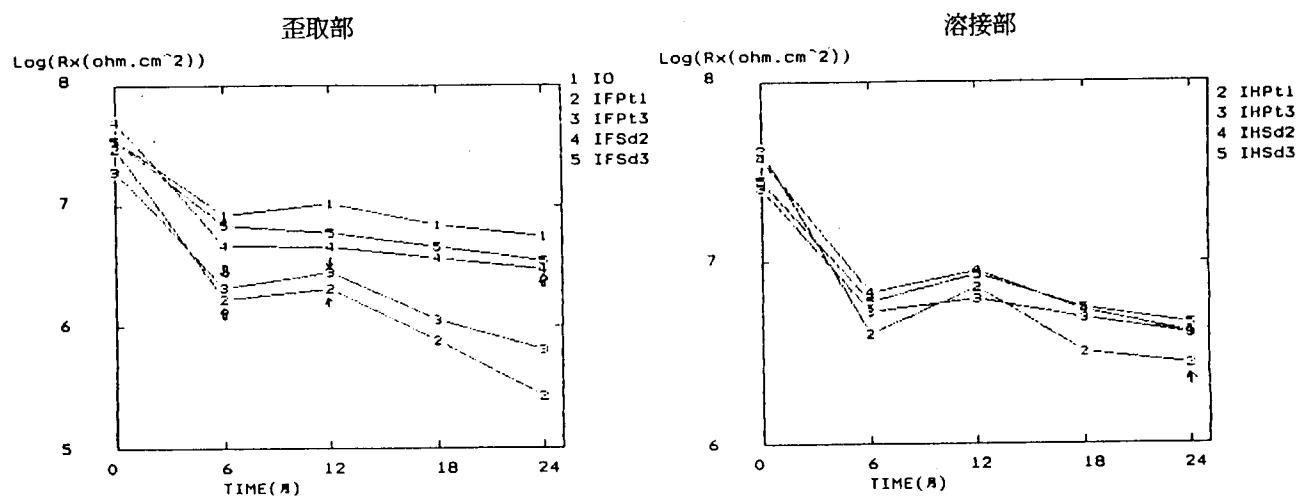
→, ⇔はふくれ、錆の発生時点を示す。

図3.5.2(2)-2 各塗料の交流電気抵抗 (1 kHz) の経時変化 (天然試験)

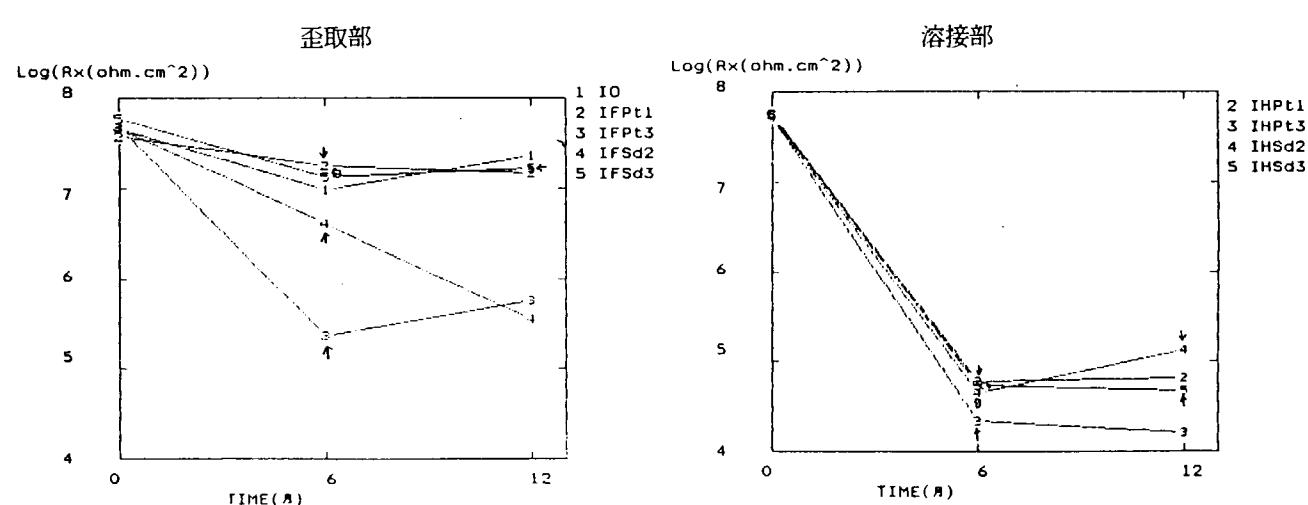
TE塗料



PE・A/C塗料



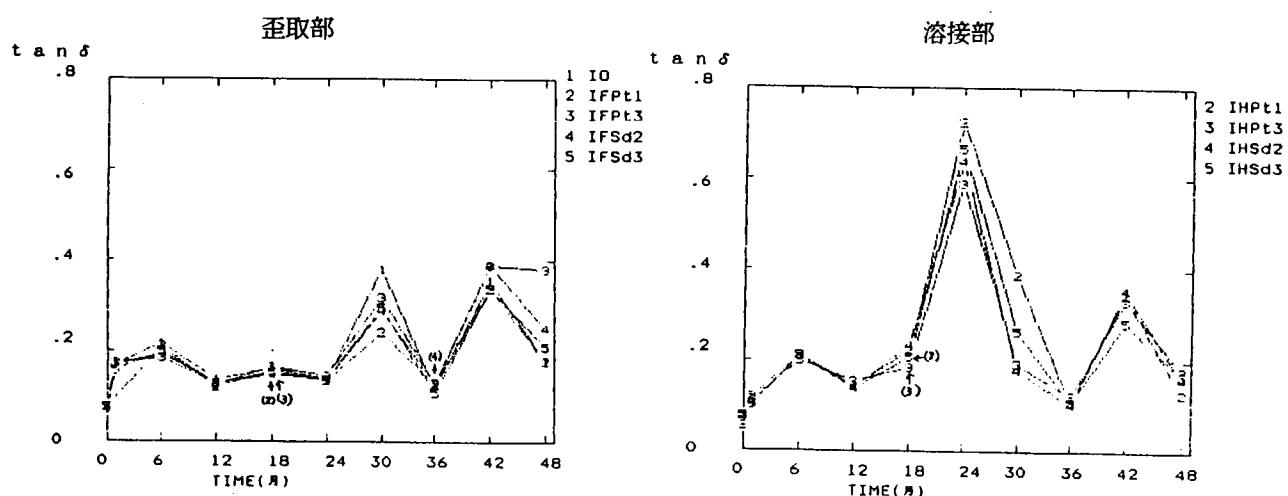
CR・A/C・HB塗料



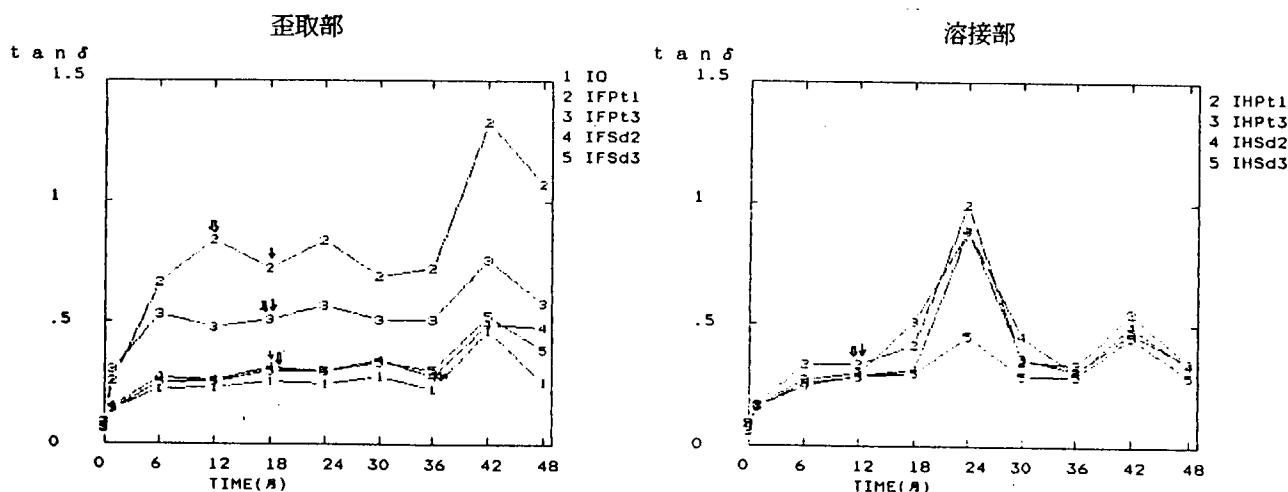
→, ⇔はふくれ、錆の発生時点を示す。

図3.5.2(2)-3 各塗料の交流電気抵抗 (1 kHz) の経時変化 (促進試験)

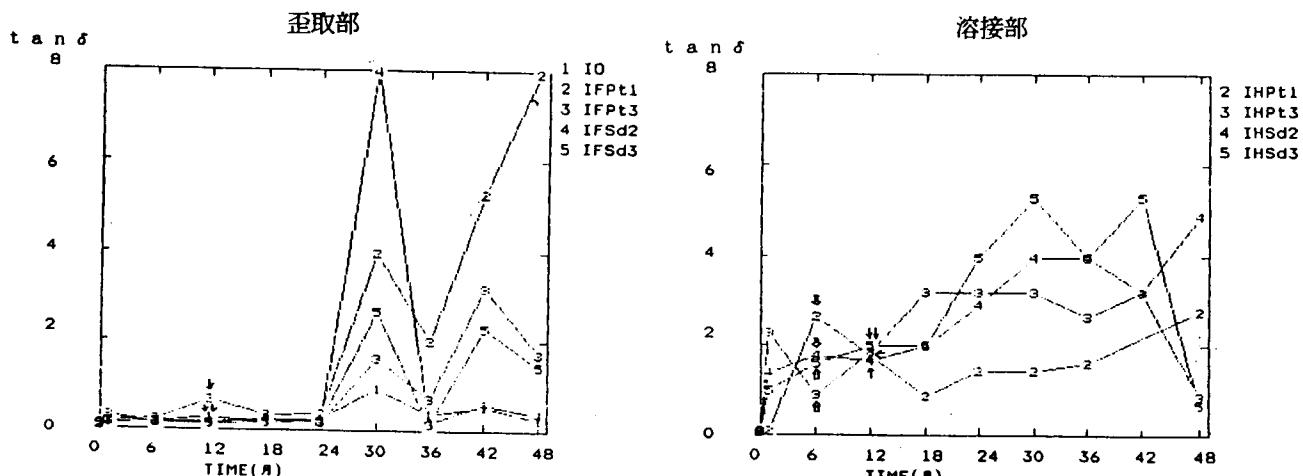
TE塗料



PE・A/C塗料



CR・A/C・HB塗料



→, ⇔はふくれ、錆の発生時点を示す。

図3.5.2(2)-4 各塗料の $\tan \delta$ (1 kHz) の経時変化 (天然試験)

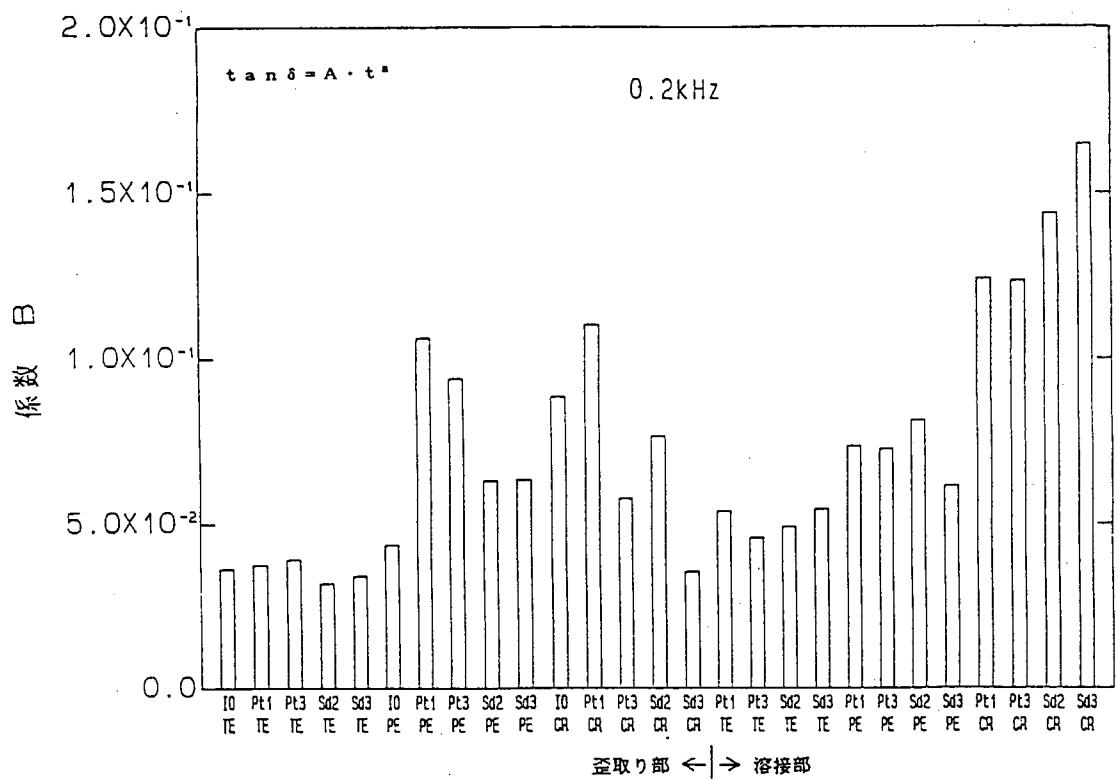


図3.5.2(2)-5 係数Bの比較 (0.2 kHz)

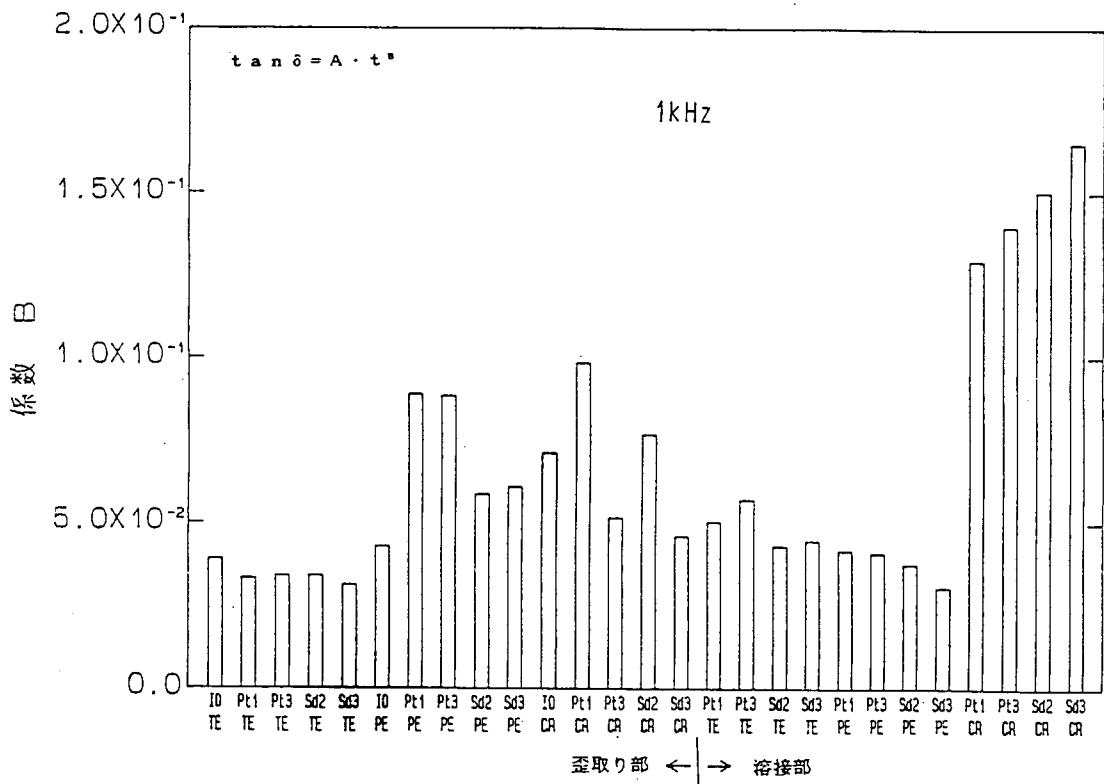
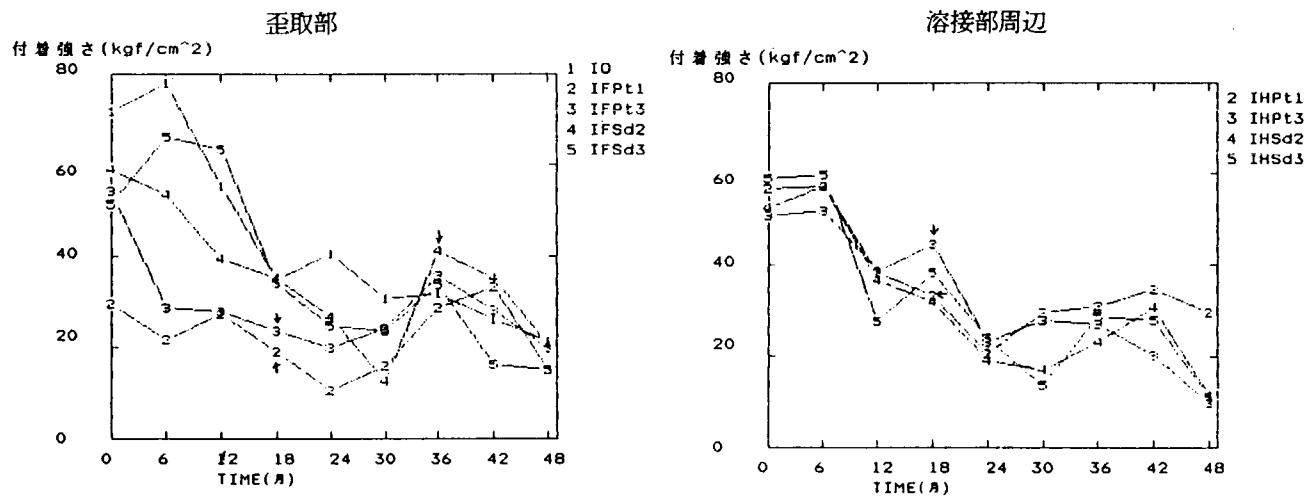
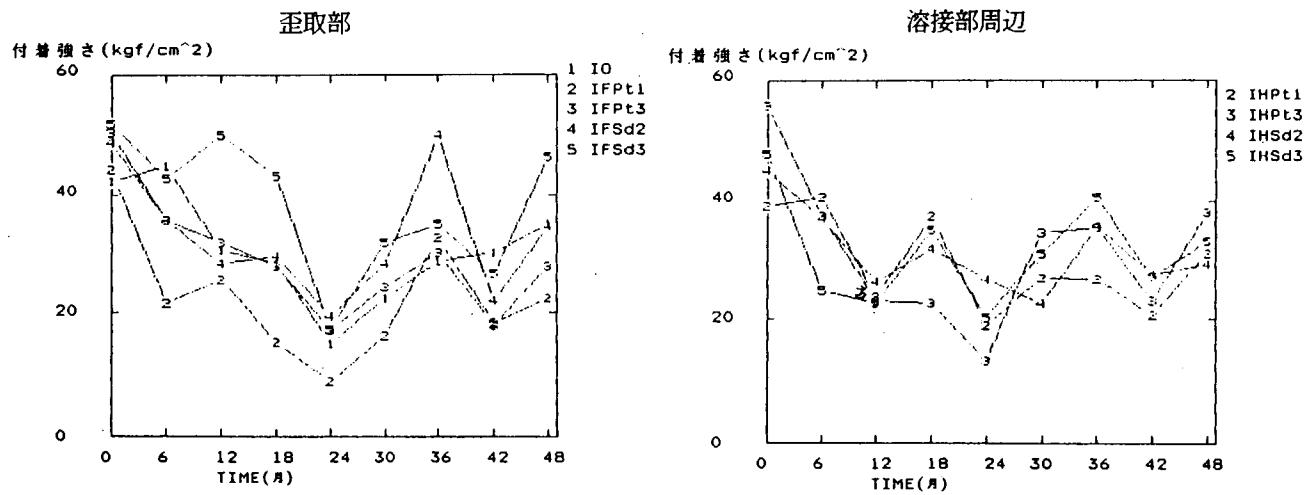


図3.5.2(2)-6 係数Bの比較 (1 kHz)

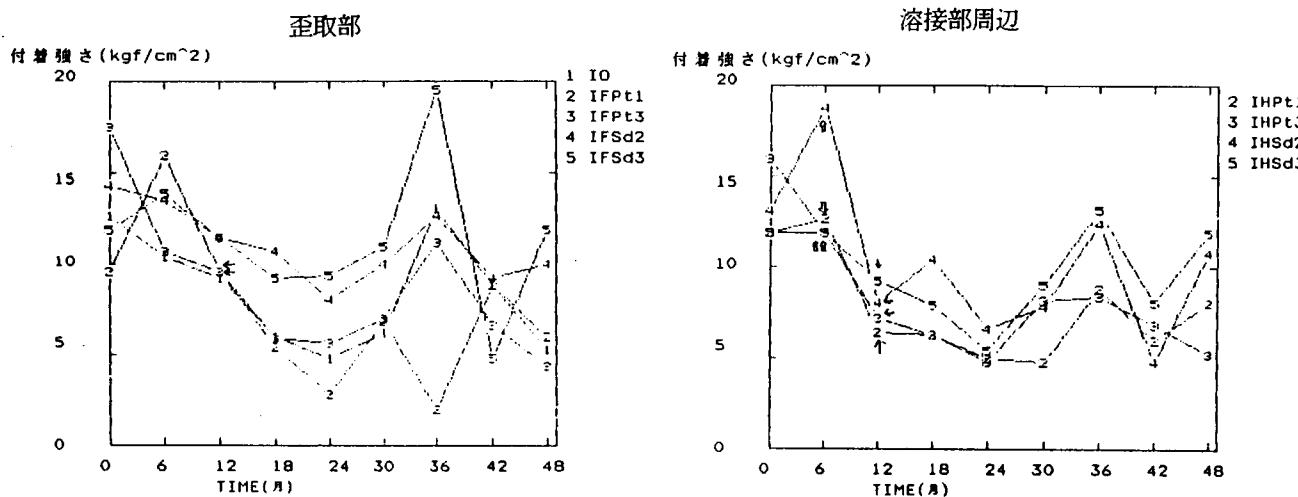
TE塗料



PE・A/C塗料



CR・A/C・HB塗料

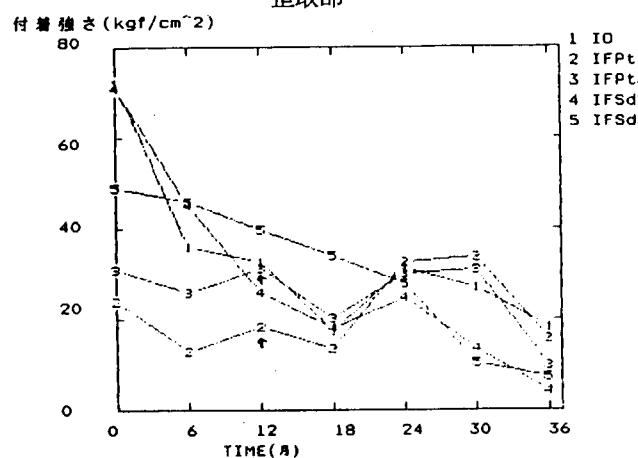


→, ⇔はふくれ、錆の発生時点を示す。

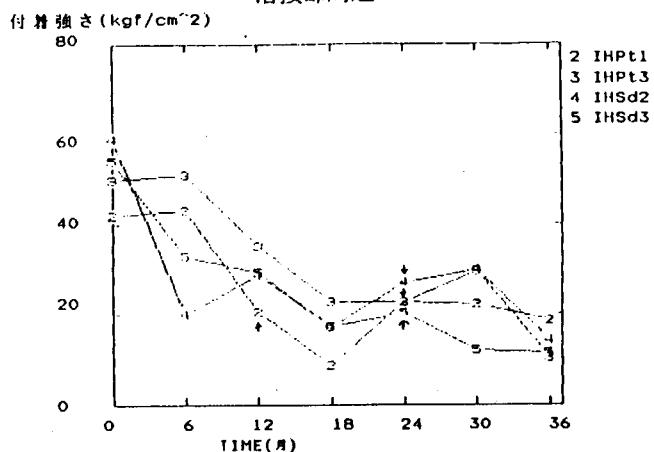
図3.5.2(2)-7 各塗料の付着強さの経時変化（天然試験）

TE塗料

歪取部

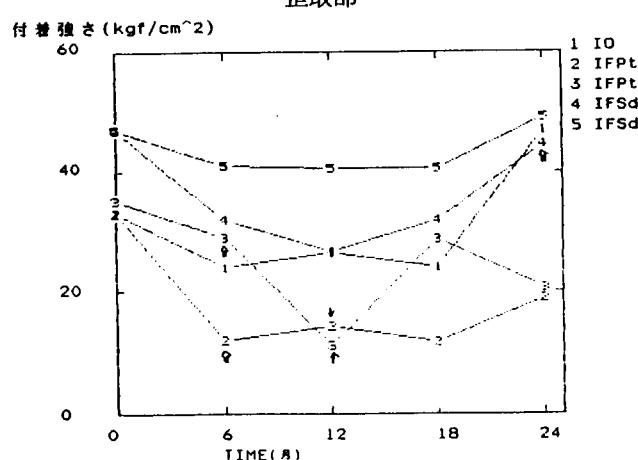


溶接部周辺

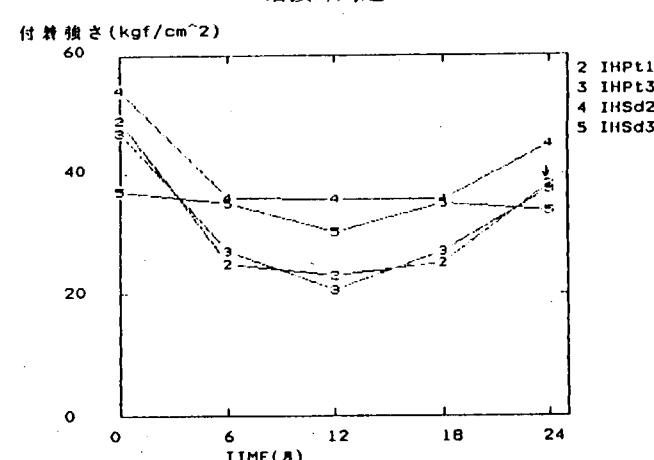


PE・A/C塗料

歪取部

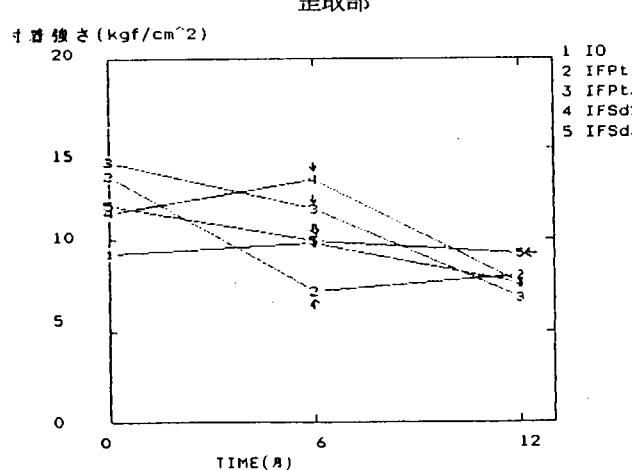


溶接部周辺

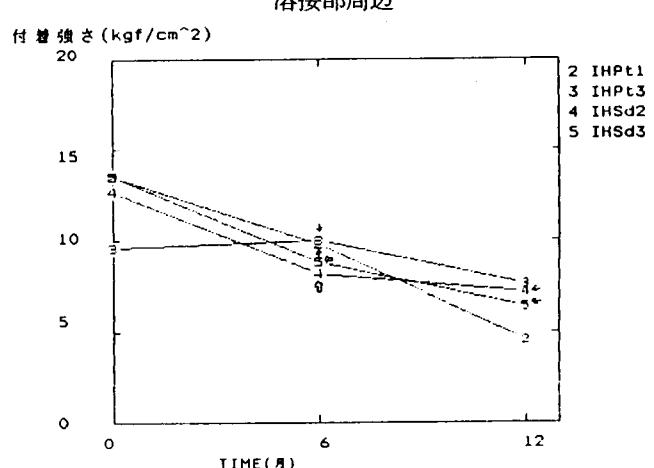


CR・A/C・HB塗料

歪取部



溶接部周辺



→, ⇔はふくれ、錆の発生時点を示す。

図3.5.2(2)-8 各塗料の付着強さの経時変化（促進試験）

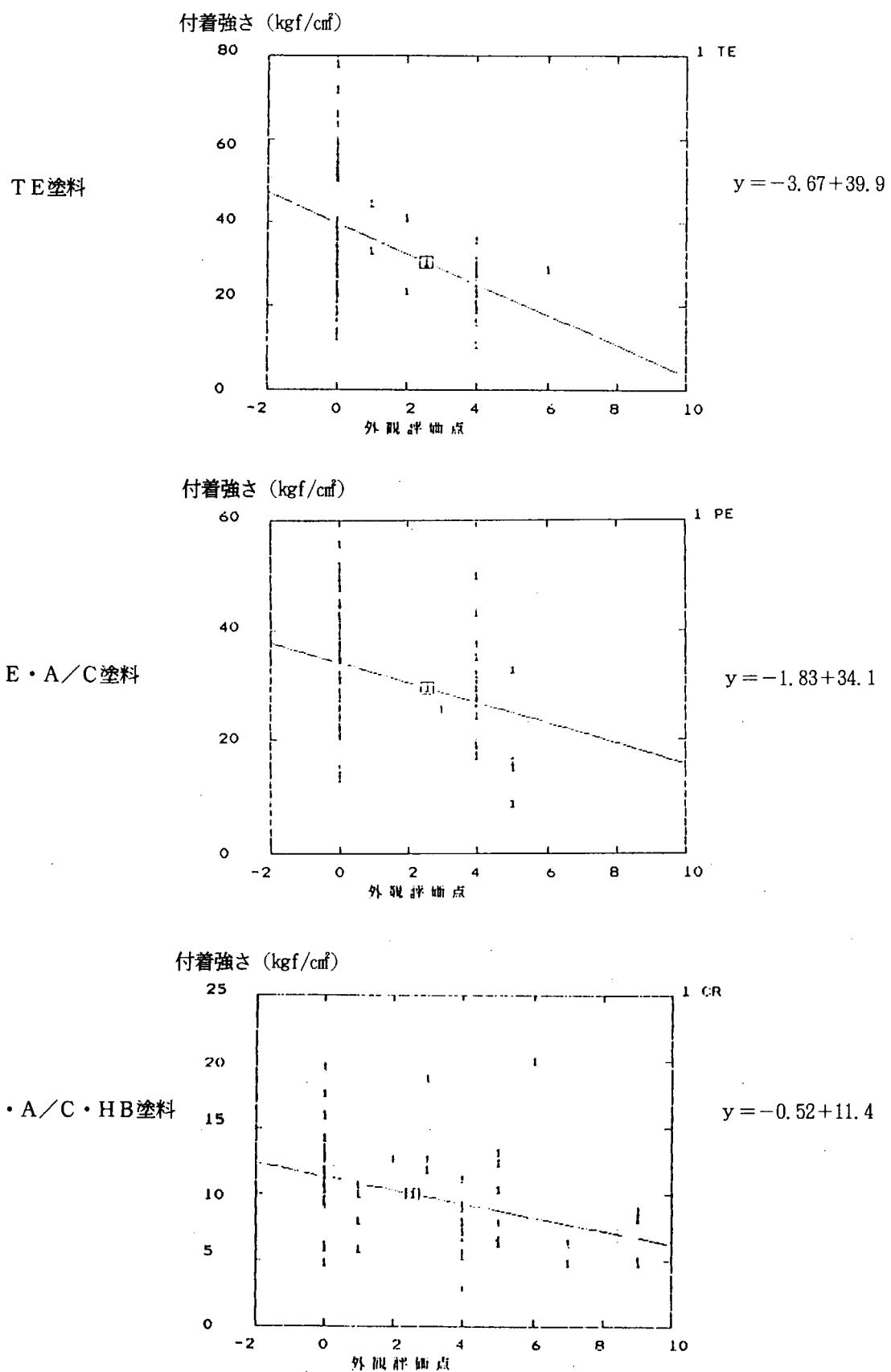


図3.5.2(2)-9 外観評価点と付着強さの関係

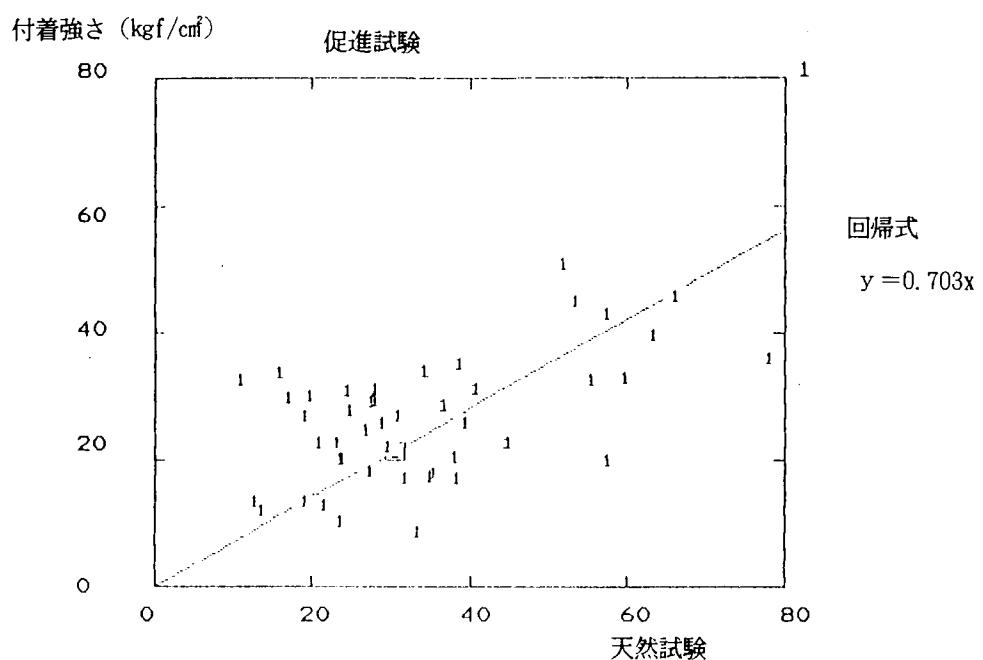


図3.5.2(2)-10 付着強さの天然試験と促進試験の比較 (TE塗料)

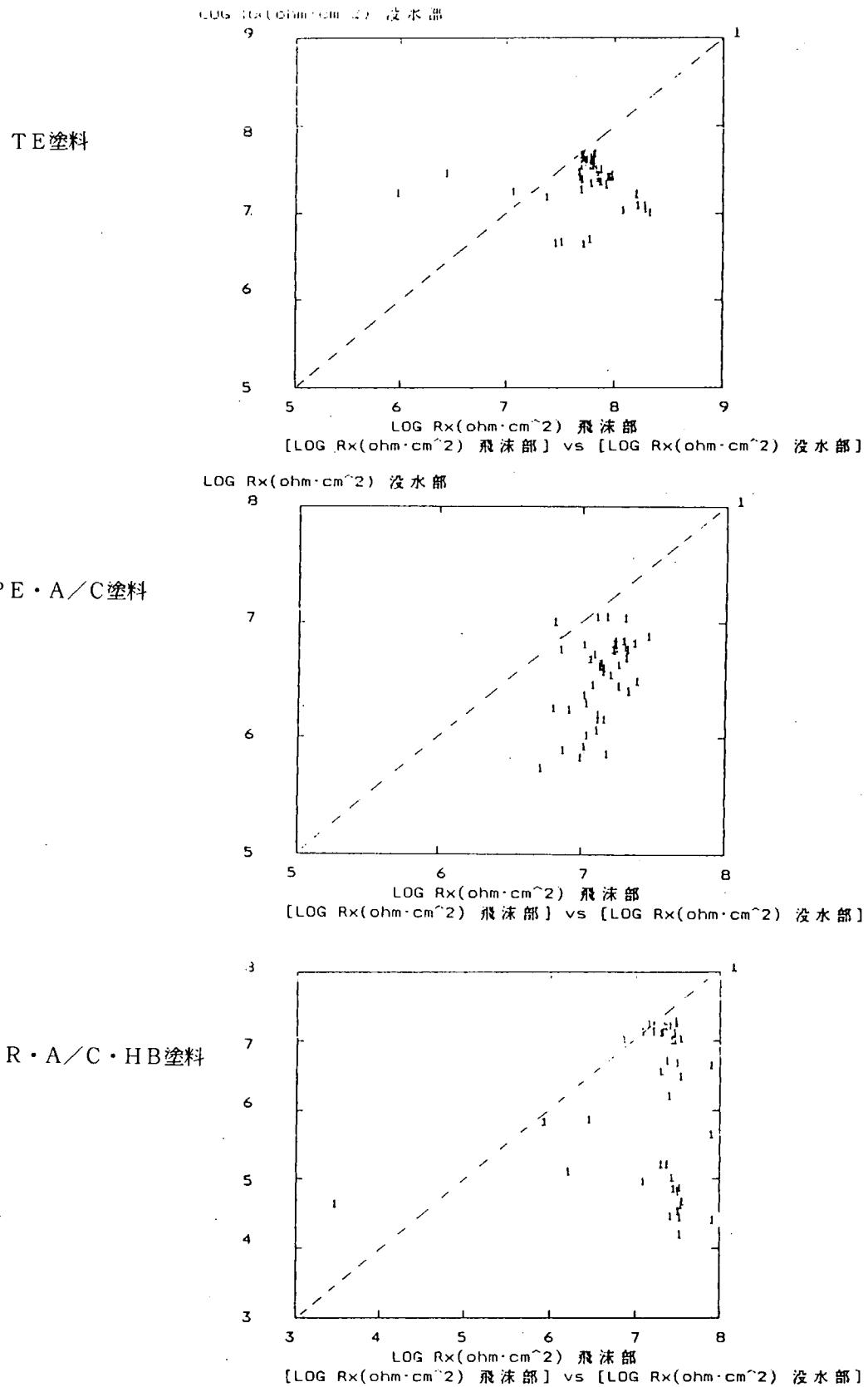


図3.5.2(3)-1 交流電気抵抗 (1 kHz) の飛沫部と没水部の比較

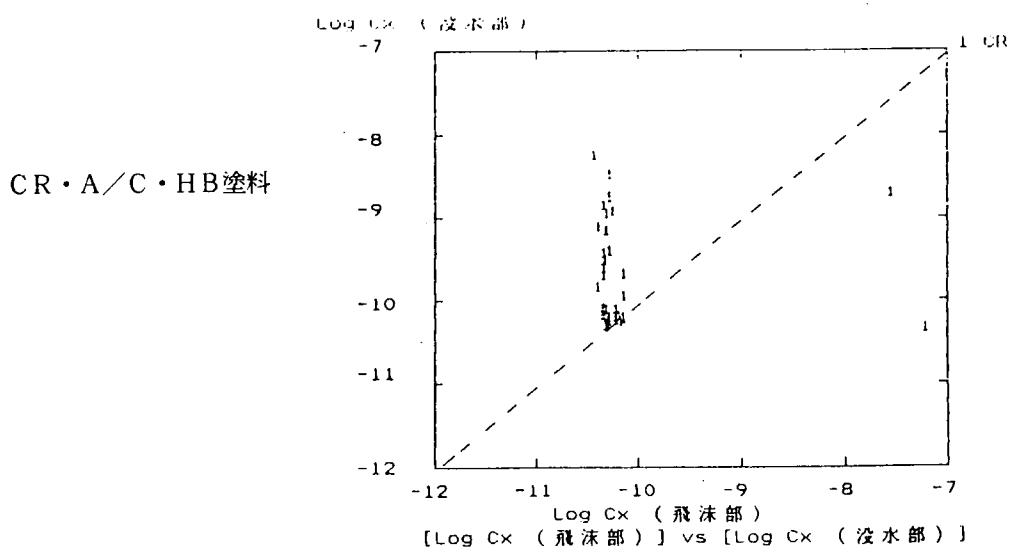
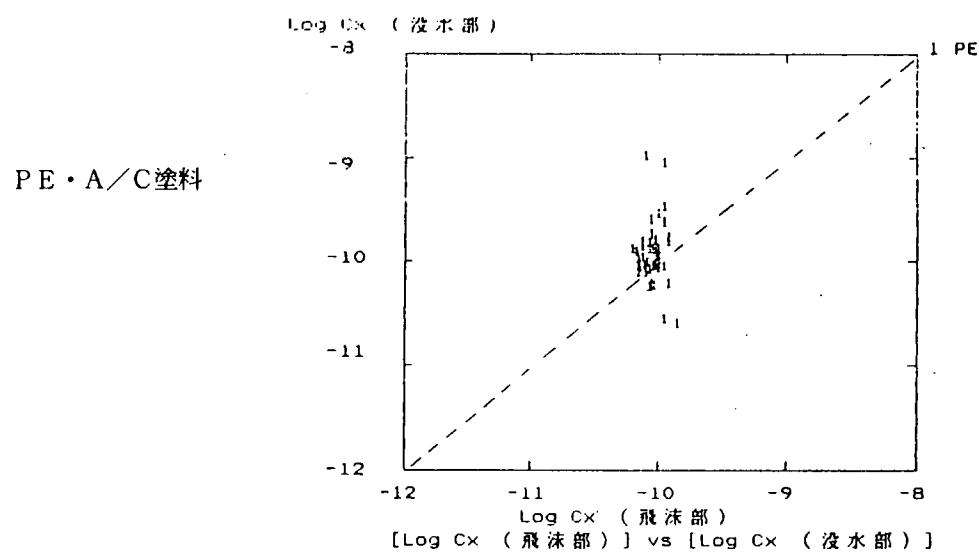
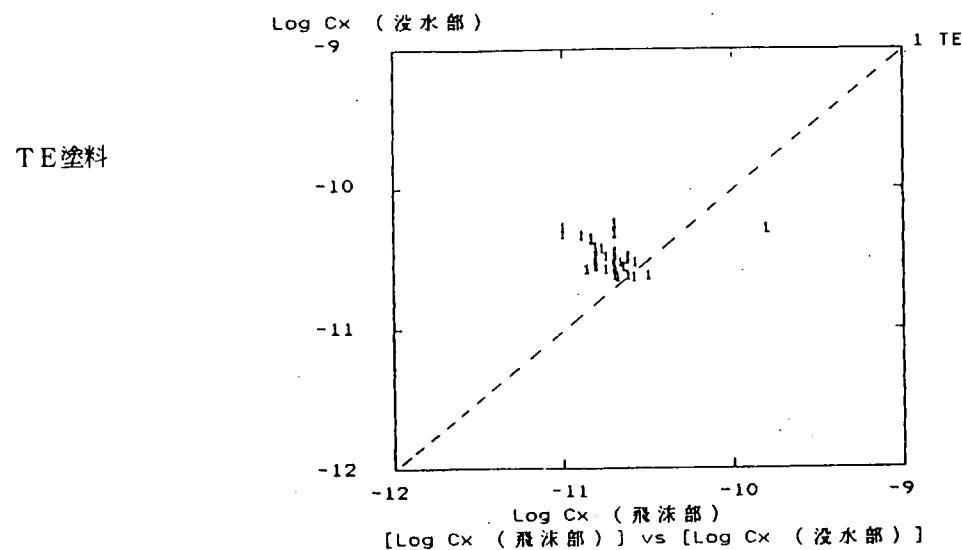


図3.5.2(3)-2 交流電気容量 (1 kHz) の飛沫部と没水部の比較

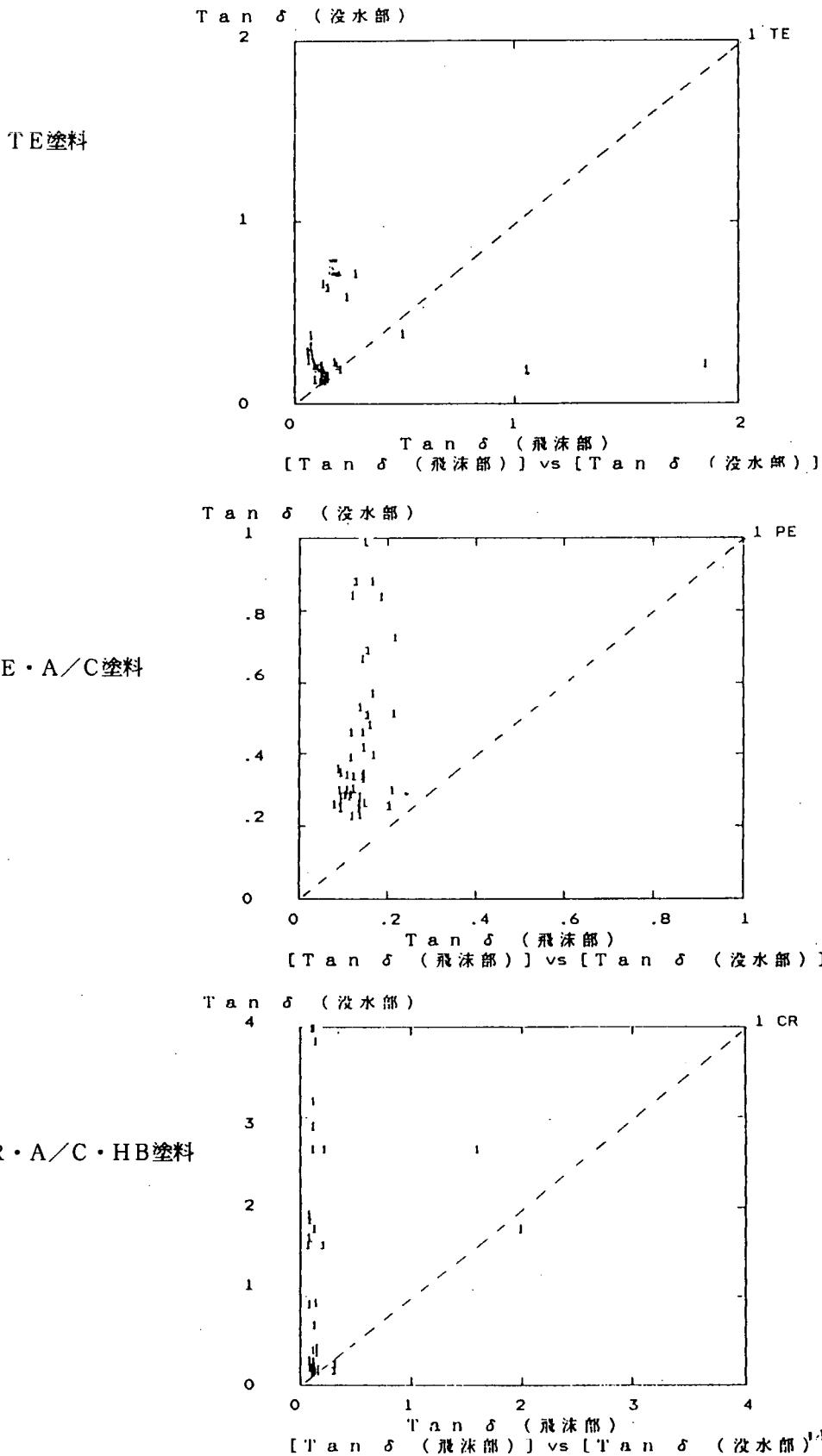


図3.5.2(3)-3 $\tan \delta$ (1 kHz) の飛沫部と没水部の比較

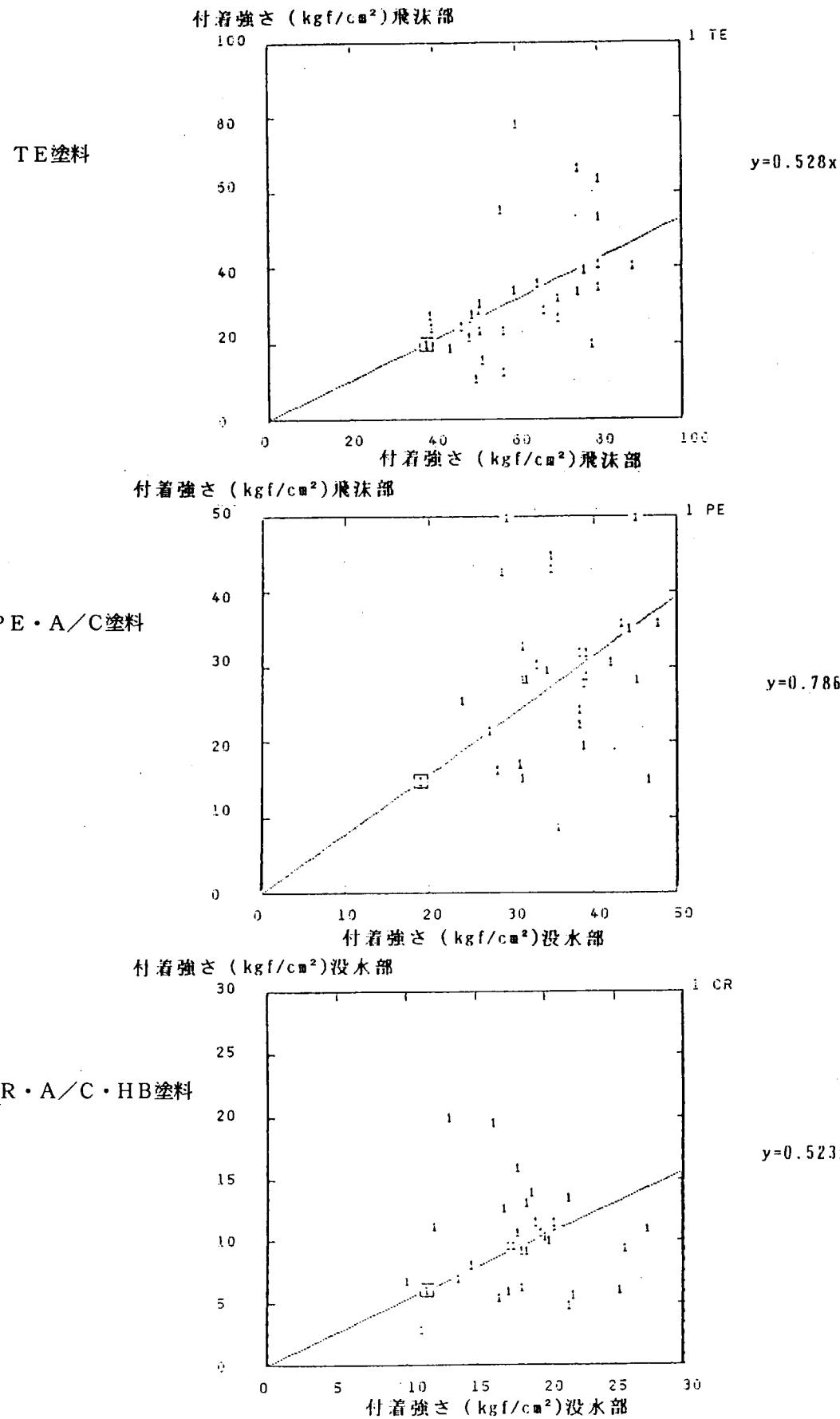


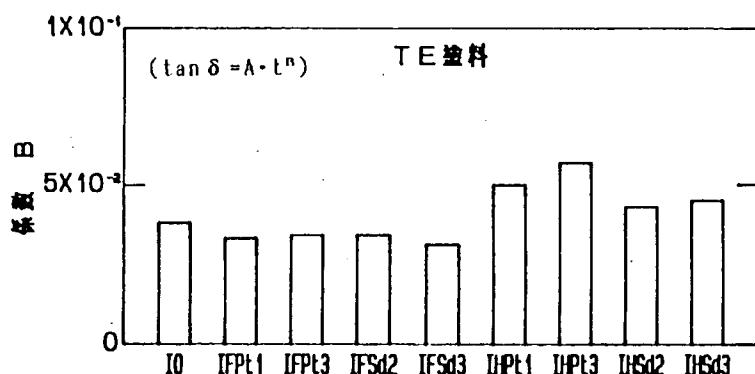
図3.5.2(3)-4 付着強さの飛沫部と没水部の比較

(外観)

天然試験48ヶ月後の外観と下地処理グレードの比較

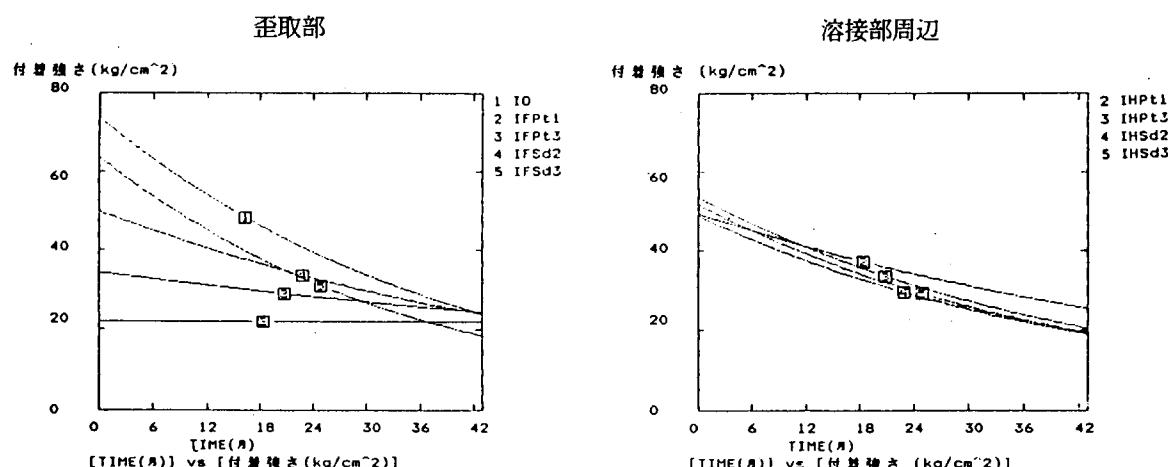
処理グレード	I0	IFPt 1	IFPt 3	IFSd 2	IFSd 3	IHPt 1	IHPt 3	IHSd 2	IHSd 3
外観状態	10	6MD	6MD	4M	10	5M	6M	8M	10

(電気特性)



天然試験 $\tan \delta$ (1 kHz) の経時変化に伴う増加傾向（係数Bの処理グレード間の比較）

(付着強さ)



付着強さ経時変化の傾向の処理グレード間の比較（天然試験）

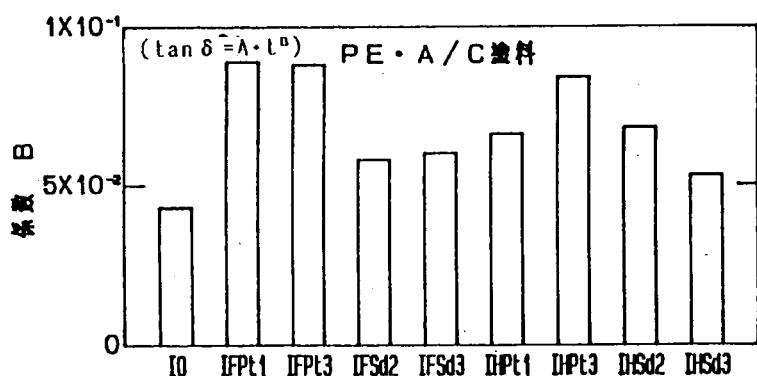
図3.5.2(4)-1 TE塗料の評価項目毎の下地処理グレードの影響

(外観)

天然試験48ヶ月後の外観と下地処理グレードの比較

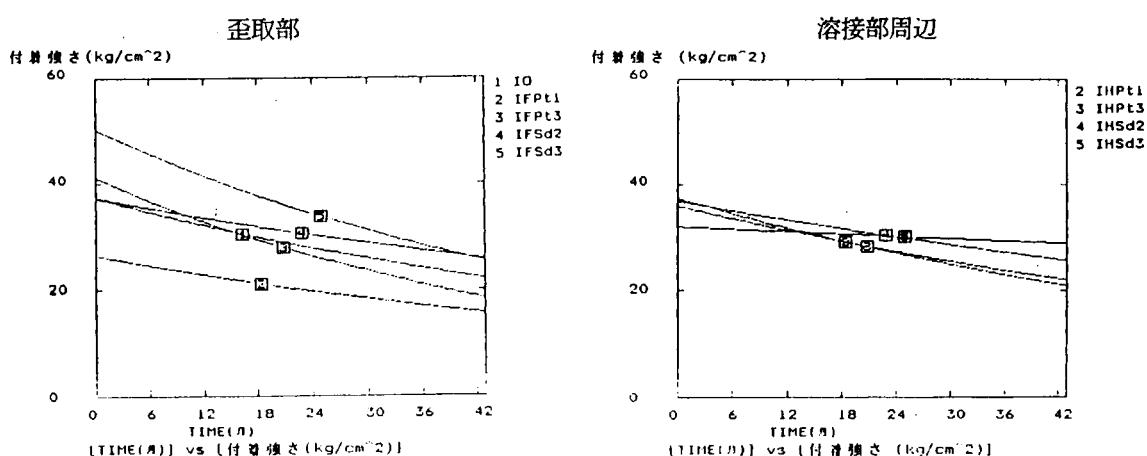
処理グレード	10	IFPt 1	IFPt 3	IFSd 2	IFSd 3	IHPt 1	IHPt 3	IHSd 2	IHSd 3
外観状態	10	6MD	6MD	8F	8F	8F	10	10	10

(電気特性)



天然試験 $\tan \delta$ (1 kHz) の経時変化に伴う増加傾向（係数Bの処理グレード間の比較）

(付着強さ)



付着強さ経時変化の傾向の処理グレード間の比較（天然試験）

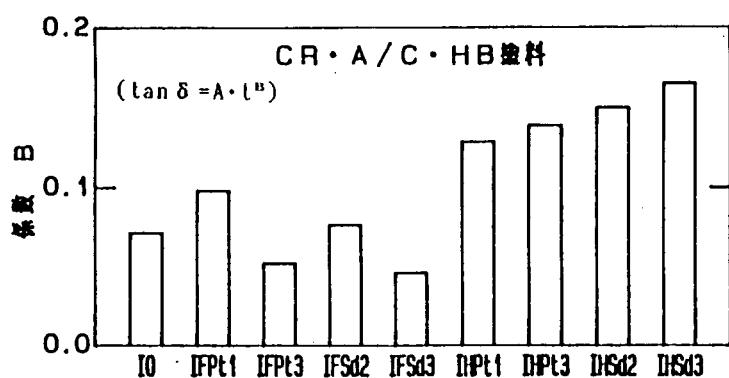
図3.5.2(4)-2 PE・A/C塗料の評価項目毎の下地処理グレードの影響

(外観)

天然試験48ヶ月後の外観と下地処理グレードの比較

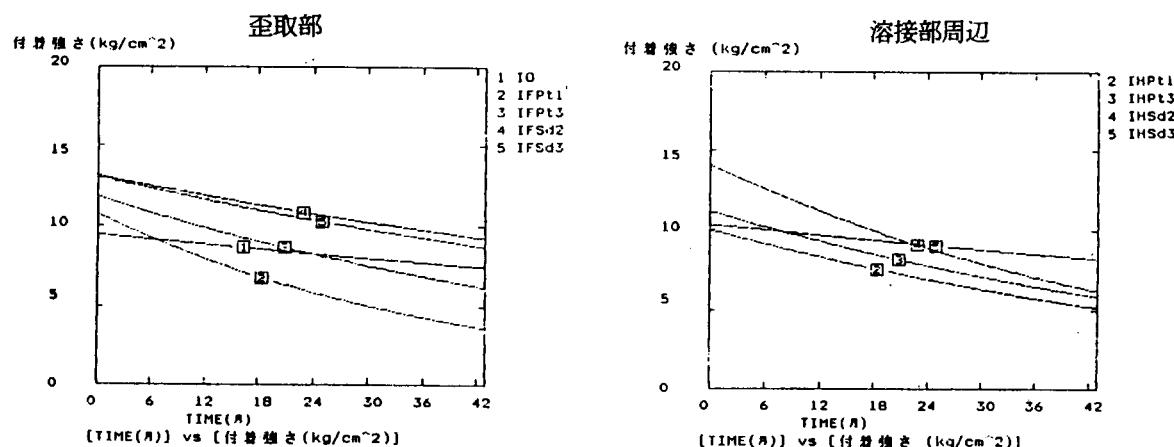
処理グレード	10	IFPt 1	IFPt 3	IFSd 2	IFSd 3	IHPt 1	IHPt 3	IHSd 2	IHSd 3
外観状態	8F	4D	4MD	6MD	8F	6D	4MD	6MD	8MD

(電気特性)



天然試験 $\tan \delta$ (1 kHz) の経時変化に伴う増加傾向（係数Bの処理グレード間の比較）

(付着強さ)



付着強さ経時変化の傾向の処理グレード間の比較（天然試験）

図3.5.2(4)-3 CR・A/C・HB塗料の評価項目毎の下地処理グレードの影響

表3.5.2(4)-2 測定項目毎の下地処理の影響（没水部）

測定項目		塗料名	T E	PE・A/C	CR・A/C ・HB
外 観	歪取部	○	△	○	
	溶接部	○	△	△	
直 流 電 気	歪取部	-	◎	-	
	溶接部	-	◎	○	
交 流	歪取部	-	-	-	
	インピーダンス	△	△	△	
付 着 強 さ	歪取部	-	-	-	-

◎：処理グレードの差が顕著に認められる

○：パワーツール処理がプラスト処理より劣る傾向

△：パワーツール P t 1 処理が他の処理より劣る

-：処理グレードの差が殆ど認められない

表3.5.2(5)-1 各塗料の $\tan \delta$ の分散分析結果（天然試験）TEの $\tan \delta$

ヨウイン	ss	df	ms	F	キヨリツ %
(1)バ"クロブ"イ	0.36	1	0.36	3.14*	0.9
(2)"ソンショウ	1.71	1	1.71	14.79**	5.8
(3)グ"レート"	1.43	3	0.48	4.12*	4.0
(4)シケンシ"カン	2.48	7	0.35	3.06*	6.1
(1) X (2)	0.98	1	0.98	8.47**	3.2
(1) X (3)	1.34	3	0.45	3.85*	3.6
(1) X (4)	1.84	7	0.26	2.28	3.8
(2) X (3)	1.26	3	0.42	3.64*	3.4
(2) X (4)	1.22	7	0.17	1.50	1.5
(3) X (4)	2.79	21	0.13	0.00	0.0
error	11.91	73	0.16		67.8
	27.32	127			100.0

PE・A/Cの $\tan \delta$

ヨウイン	ss	df	ms	F	キヨリツ %
(1)バ"クロブ"イ	3.09	1	3.09	391.08**	53.3
(2)"ソンショウ	0.07	1	0.07	9.22**	1.1
(3)グ"レート"	0.42	3	0.14	17.51**	6.8
(4)シケンシ"カン	0.29	7	0.04	5.20**	4.0
(1) X (2)	0.03	1	0.03	3.19*	0.3
(1) X (3)	0.24	3	0.08	9.93**	3.7
(1) X (4)	0.24	7	0.03	4.26*	3.1
(2) X (3)	0.17	3	0.06	7.02**	2.5
(2) X (4)	0.25	7	0.04	4.50*	3.3
(3) X (4)	0.17	21	0.01	0.00	0.0
error	0.83	73	0.01		21.9
	5.79	127			100.0

CR・A/C・HBの $\tan \delta$

ヨウイン	ss	df	ms	F	キヨリツ %
(1)バ"クロブ"イ	7.65	1	7.65	2.36	0.5
(2)"ソンショウ	48.75	1	48.75	15.02**	5.2
(3)グ"レート"	127.14	3	42.38	13.05**	13.5
(4)シケンシ"カン	149.18	7	21.31	6.56**	14.6
(1) X (2)	0.97	1	0.97	0.00	0.0
(1) X (3)	62.78	3	20.93	6.45**	6.1
(1) X (4)	14.26	7	2.04	0.00	0.0
(2) X (3)	61.24	3	20.41	6.29**	5.9
(2) X (4)	26.12	7	3.73	0.00	0.0
(3) X (4)	63.84	21	3.04	0.00	0.0
error	307.11	73	4.21		54.2
	869.03	127			100.0

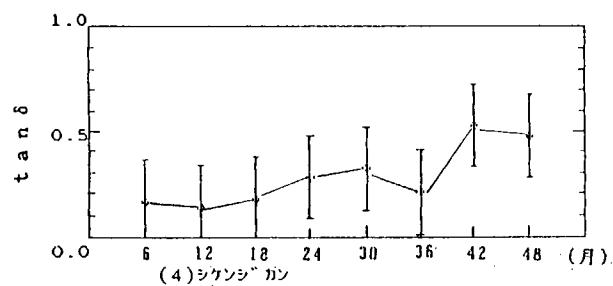
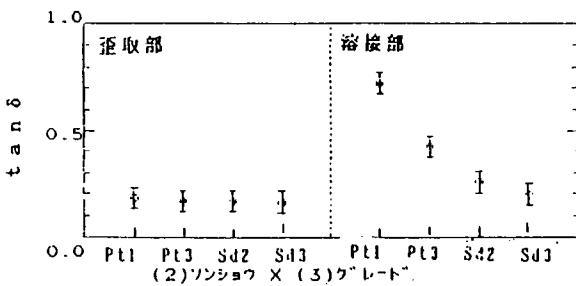
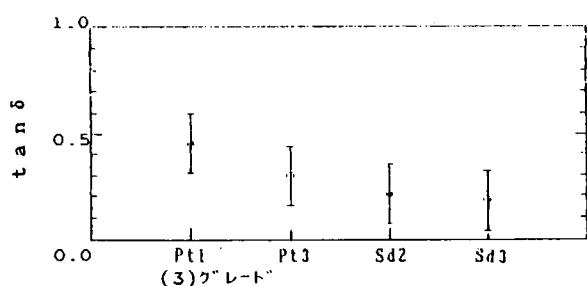
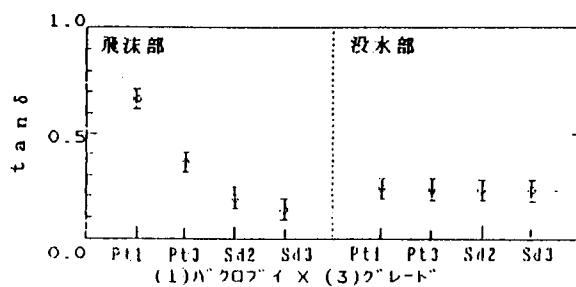
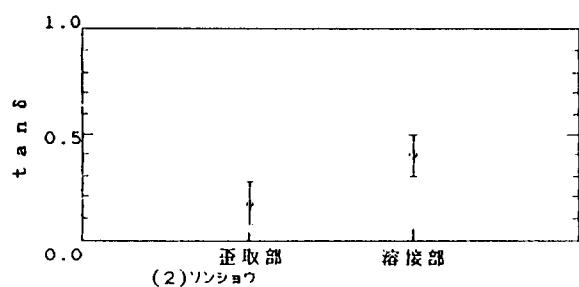
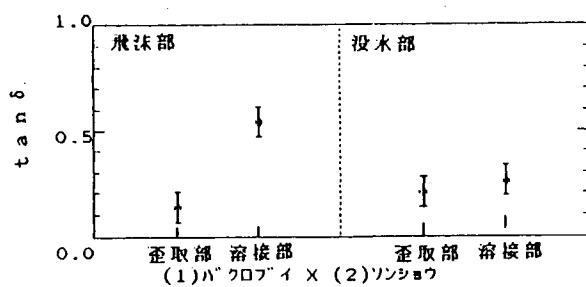
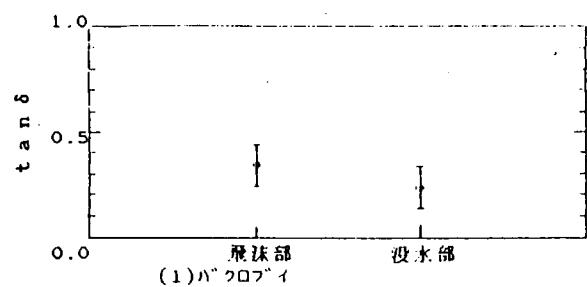


図3.5.2(5)-1 TE塗料の $\tan \delta$ の要因効果図 (天然試験)

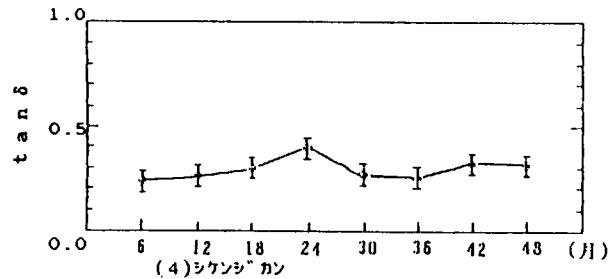
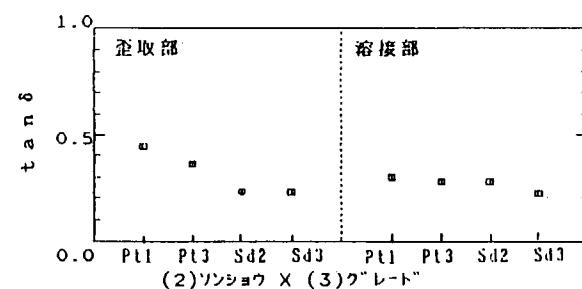
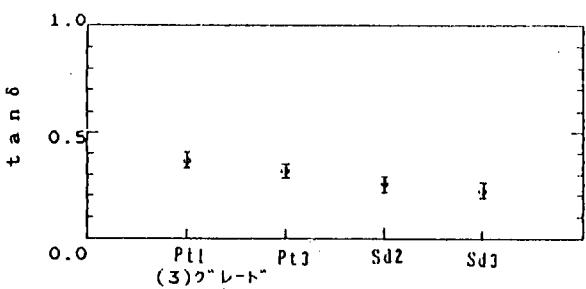
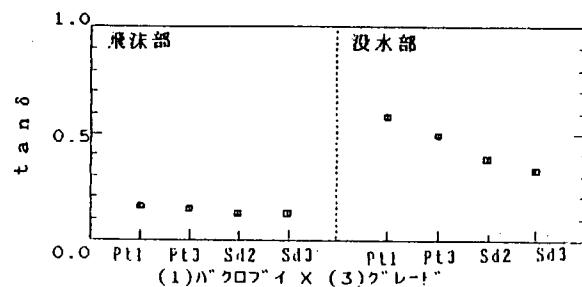
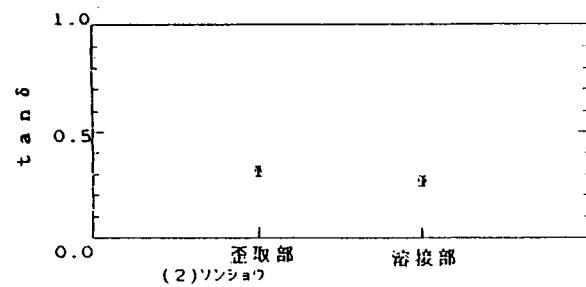
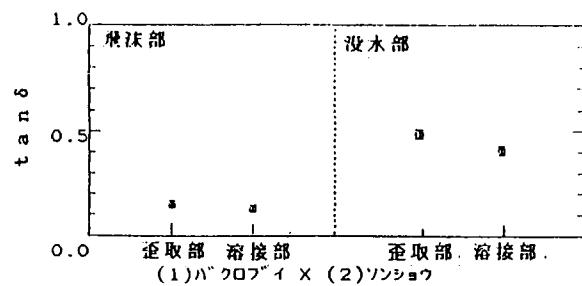
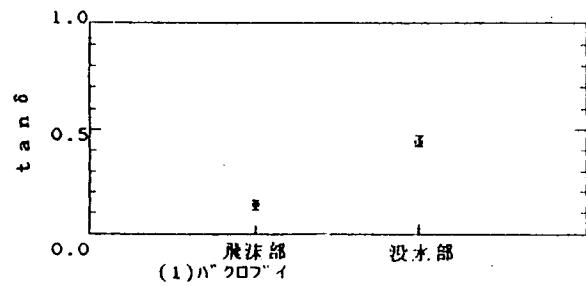


図3.5.2(5)-2 PE・A/C塗料の $\tan \delta$ の要因効果図 (天然試験)

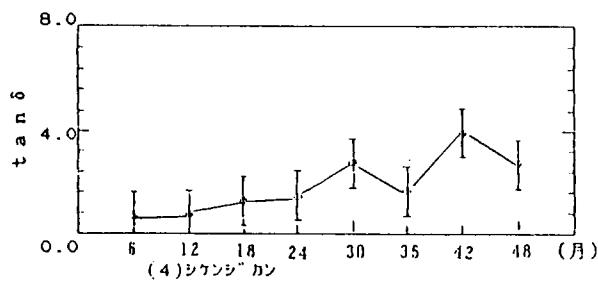
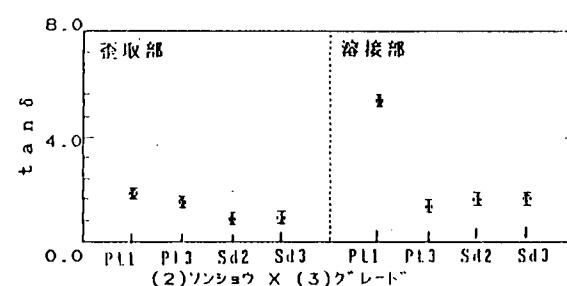
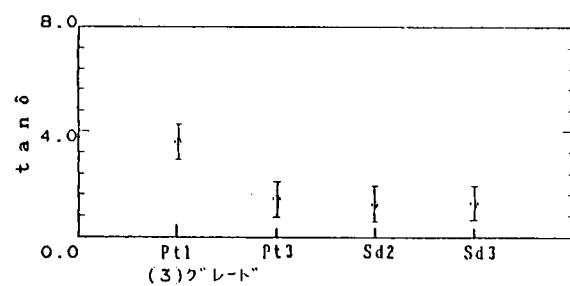
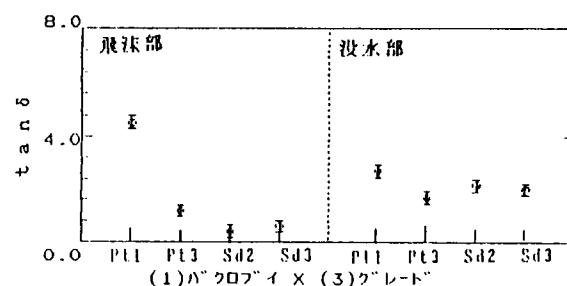
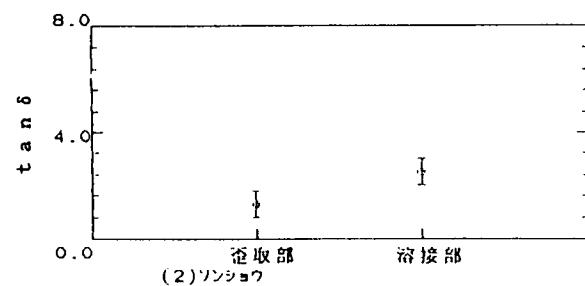
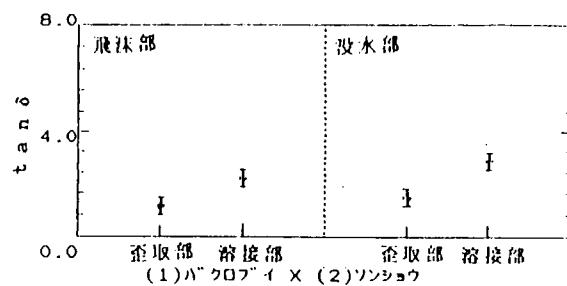
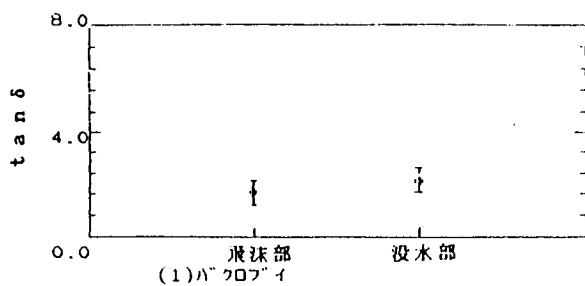


図3.5.2(5)-3 CR・A/C・HB塗料の $\tan \delta$ の要因効果図 (天然試験)

表3.5.2(5)-2 各塗料の付着強さの分散分析結果（天然試験）

TEの付着強さ

ヨウイン	ss	df	ms	F	キヨリツ %
(1)バ"クロフ"イ	17302.30	1	17302.30	721.64**	58.9
(2)グ"レート"	3521.05	3	1173.68	48.95**	11.8
(3)シケンシ"カン	2572.50	7	367.50	15.33**	8.2
(1) X (2)	527.88	3	175.96	7.34**	1.6
(1) X (3)	828.94	7	118.42	4.94*	2.3
(2) X (3)	3082.44	21	146.78	6.12**	8.8
error	1510.52	21	71.93		8.6
	29345.60	63			100.0

PE・A/Cの付着強さ

ヨウイン	ss	df	ms	F	キヨリツ %
(1)バ"クロフ"イ	588.02	1	588.02	72.68**	11.3
(2)グ"レート"	1340.44	3	446.81	55.22**	25.7
(3)シケンシ"カン	1105.50	7	157.93	19.52**	20.5
(1) X (2)	270.45	3	90.15	11.14**	4.8
(1) X (3)	642.87	7	91.84	11.35**	11.4
(2) X (3)	669.29	21	31.87	3.94*	9.7
error	509.73	21	24.27		16.6
	5126.30	63			100.0

CR・A/C・HBの付着強さ

ヨウイン	ss	df	ms	F	キヨリツ %
(1)バ"クロフ"イ	859.95	1	859.95	245.90**	42.9
(2)グ"レート"	347.16	3	115.72	33.09**	16.9
(3)シケンシ"カン	243.34	7	34.76	9.94**	11.0
(1) X (2)	20.08	3	6.69	0.00	0.0
(1) X (3)	120.54	7	17.22	4.92*	4.8
(2) X (3)	204.88	21	9.76	2.79	6.6
error	200.24	21	9.54		17.9
	1996.19	63			100.0

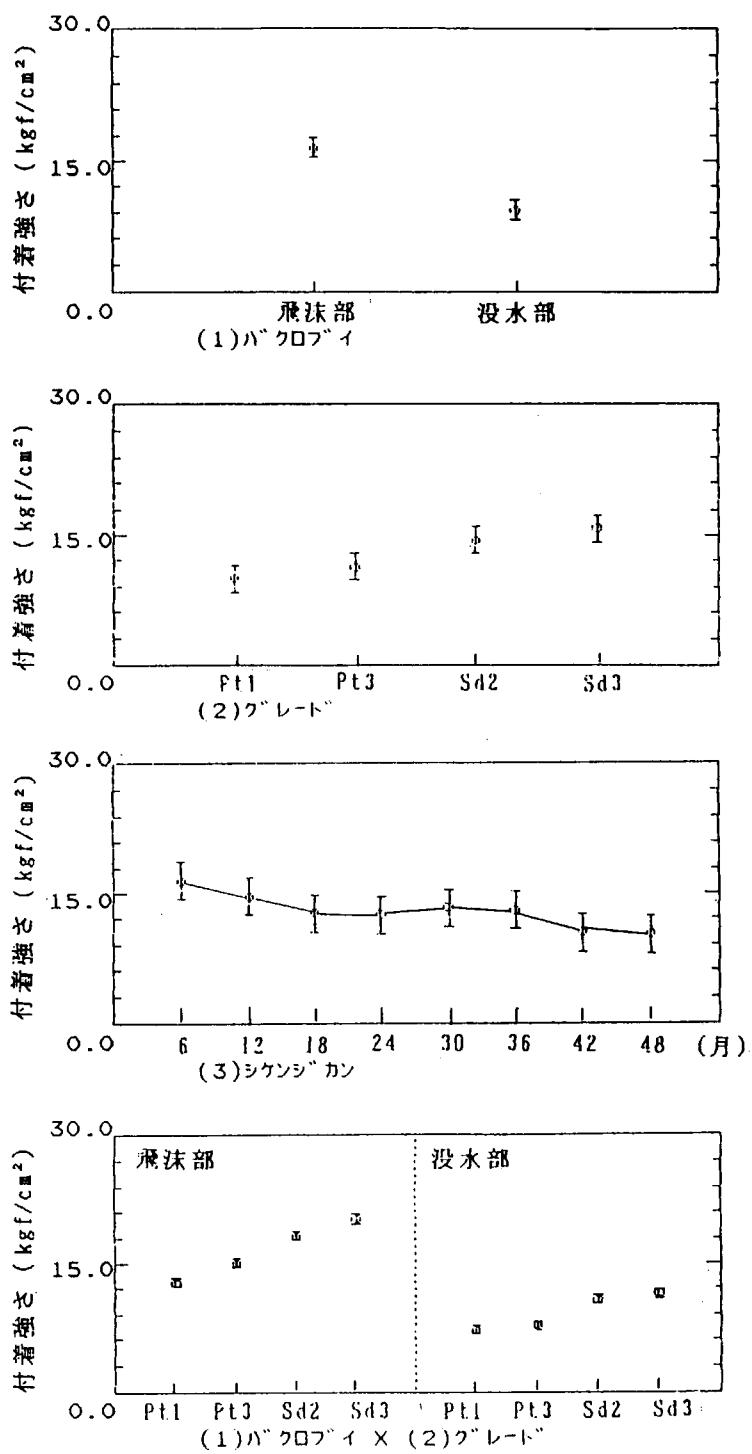


図3.5.2(5)-4 TE塗料の付着強さの要因効果図（天然試験）

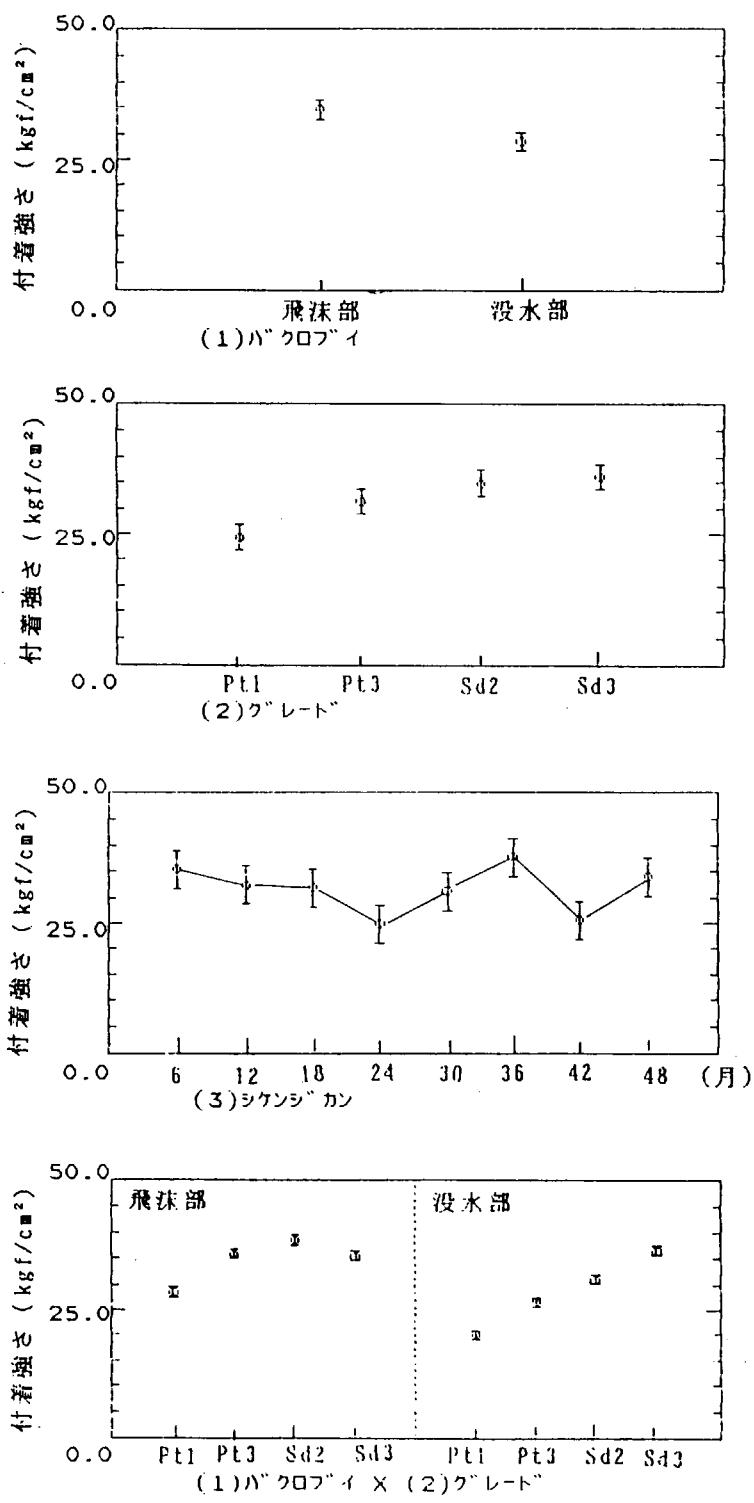


図3.5.2(5)-5 PE・A/C塗料の付着強さの要因効果図(天然試験)

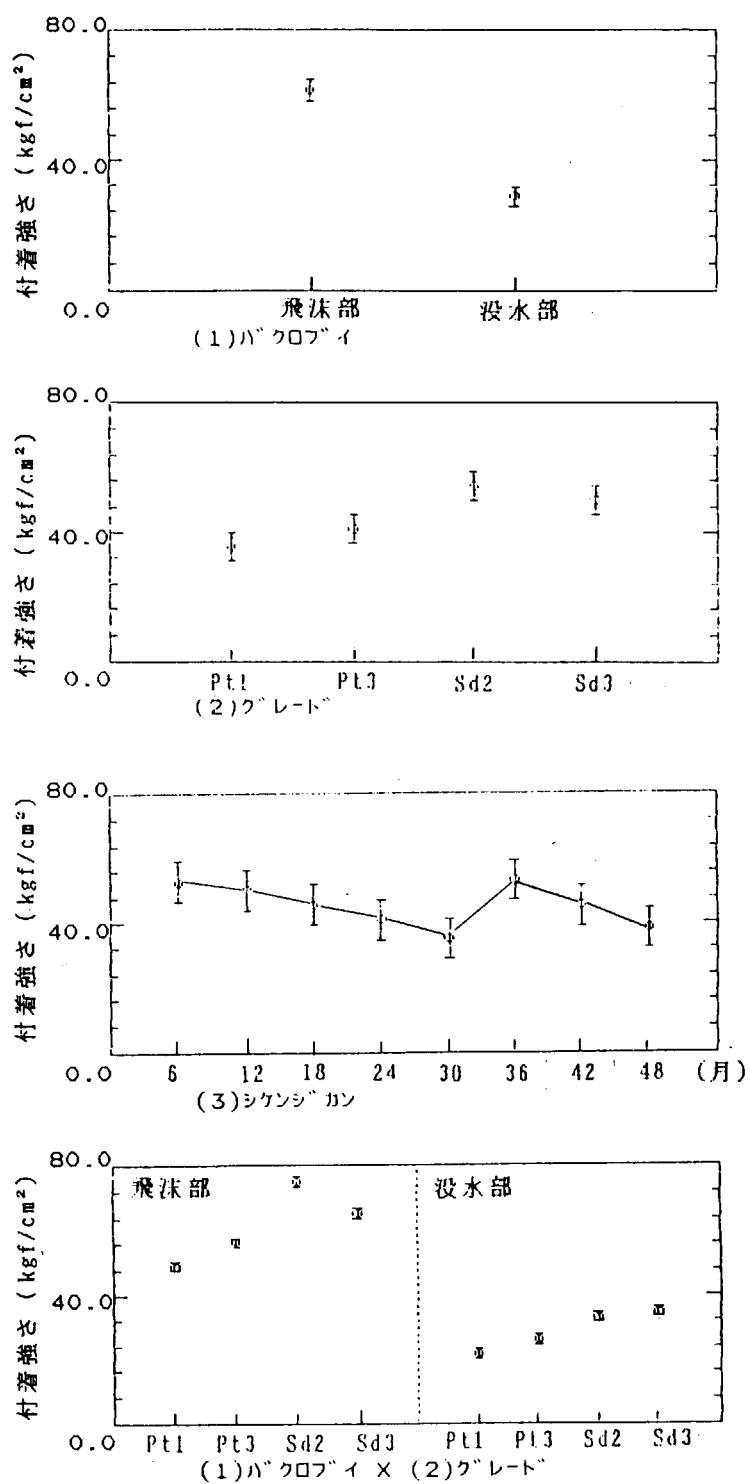


図3.5.2(5)-6 CR・A/C・HB塗料の付着強さの要因効果図(天然試験)

3.5.3 まとめ

(1) 外観

飛沫部では、T E 塗料、C R・A/C 塗料において下地処理グレードの低級なパワーツール処理で早期の塗膜欠陥発生がある。またC R・A/C・H B 塗料は下地処理グレードにかかわらず屋外で3~4年経過するとチェックングを発生する傾向がある。

没水部では、T E 塗料、C R・A/C・H B 塗料において下地処理グレードの低級なパワーツール処理で比較的早期に塗膜欠陥発生がある。P E・A/C 塗料でも歪取部では下地処理グレードにかかわらず早期に欠陥が発生し、溶接部では最も低級なパワーツール P t 1 処理のみ欠陥が発生する。

(2) 塗膜欠陥

飛沫部では、ふくれに比べチェックングはその頻度が少なくとも電気的特性に大きく影響を与える。すなわち、抵抗の低下、容量の増加が著しい。

(3) 電気的特性

飛沫部、没水部とも初期（試験前）では下地処理グレードにかかわらず塗料個々の値を示し、経時とともに、直、交流抵抗は低下し、交流容量、 $\tan \delta$ は増加の傾向を示す。

発振周波数による交流抵抗、容量の差異は

①健全塗膜：抵抗→0.2kHzは1.0kHzの2~3倍の値。下降傾向がある。

容量→周波数による差が認められない。

②不健全塗膜：抵抗→全体的に低下し周波数による差がなくなる。平坦化。

容量→全体的に増加し0.2kHzから1.0kHzへ下降傾斜化。

$\tan \delta$ は発振周波数によって異なり塗膜状態にかかわらず0.2kHz>1.0kHzである。

また没水部では、P E・A/C 塗料の歪取部のみ処理グレードの差が明確に現れ、処理グレードが低級になるほど電気抵抗が低く、 $\tan \delta$ 値が高くなる。

(4) 付着強さ

飛沫部では、C R・A/C・H B 塗料のP t 1 処理は塗膜劣化に伴って付着強さが低下する。P E・A/C 塗料でP t 1 処理にその傾向がありP t 3 処理はS d 処理と強度的に大差ない。両塗料共にP t 1 処理はさびを伴った破断形態を示す。

没水部では各塗料とも歪取部において最も低級な処理グレードであるパワーツール P t 1 処理材の付着強さの低くなる傾向が認められる。

(5) 促進試験と天然試験

飛沫部では、P E・A/C、C R・A/C・H B 塗料で促進効果が認められ促進倍率は1.2~1.6倍である。

また没水部では、T E 塗料の付着強さにおいて促進効果が認められ、促進倍率は1.4倍である。

(6) 今後の課題

- ・直、交流抵抗共に全体的には経時によって低下傾向を示すものの大きなバラツキがありこの原因が測定時の塗膜状態（塗膜下状態）とか測定条件の微妙な相違等の影響なのか不明である。
- ・塗膜外観に欠陥を認めて抵抗、容量、 $\tan \delta$ 共に健全時と変化がないものがあり、外観と電気的な値が一致しないことがある。
- ・周波数特性は測定した時点でその傾向が判明するのみで、いつ抵抗の平坦化、容量の傾斜化が起こるといっ

た予測は困難である。

- ・塗料毎（膜厚ふくむ）の電気的測定値の限界値的なものが評価していくうえで不可欠であり、たとえば $\tan \delta$ 0.3～0.4 で塗膜下腐食といった数多くの事例から求めた評価基準が必要である。このためには塗膜下観察も含めた膨大な事例が必要となる。
- ・測定機器は多種あり統一的なデータを得るために、仕様の統一に加え測定方法等の統一が必要である。

3.6 繰返し荷重を受ける塗膜の耐久性

3.6.1 試験方法

(1) 供試材と防食仕様

本検討項目において供試した防食材料は船体外板やバラストタンク内面に適用される塗装材料及び海洋構造物の海水飛沫帶などを対象とした腐食ライニングなどであり、合計5種類の防食仕様を設定し、採用した。なお、これらの防食材料とその仕様及び膜厚などは、本研究共通のものであり、表3.1(1)に示すとおりである。

(2) 試験片

繰返し荷重試験に使用した試験片の素材は、JIS G 3101「一般構造用圧延鋼材」に準拠した板厚3.2mmのSS41の2種であり、その化学的成分及び機械的性質を表3.6.1(1)に示す。これらの素材を用いて作製した試験片は、Aタイプ、Bタイプ及びCタイプの3種類である。Bタイプの試験片はAタイプの試験片と同じ形状であるが、 $\frac{1}{2}$ 寸法である。それらの3種の試験片の形状及び寸法を図3.6.1(1)に示す。なお、皮膜欠陥について検討した項目において、付与した欠陥は、それぞれ別の試験片を用い、図3.6.1(2)に示すように試験片の長手方向を縦として、横方向または縦方向に、素地に達する10mm長さの傷（欠陥）である。

また、Aタイプ試験片（裸材）の歪分布を図3.6.1(3)に示すが、最大歪が固定端からの距離20～100mmの範囲で一様となり、応力が集中して局部的に塗膜の破壊が生じないよう、また、塗膜劣化測定面積が広くとれるように考慮している。

(3) 試験条件

繰返し荷重試験としては、以下に示す8種類の試験を実施した。これらの試験条件をまとめて表3.6.1(2)に示す。なお、使用した海水は人工海水であり、その組成を表3.6.1(3)に示す。

(a) 常温海水中における繰返し荷重と各種塗膜の耐久性

常温人工海水中において、低サイクル(10cpm) 繰返し荷重試験を行い、各種防食塗膜の耐久性を検討した。

(b) 繰返し荷重と有傷塗膜の耐久性

塗膜に大きさと方向の異なるとき裂欠陥を人工的に与し、常温人工海水中において低サイクル繰返し荷重試験を行い、塗膜傷が塗膜の耐久性に及ぼす影響について検討した。

(c) 紫外線照射下における繰返し荷重と塗膜の耐久性

大気中において、殺菌灯による紫外線を照射しながら繰返し荷重試験を行い、塗膜の耐久性を検討した。

(d) 低温海水中における繰返し荷重と塗膜の耐久性

氷海域を想定した低温(4～6°C)人工海水中において低サイクル繰返し荷重試験を行い、防食塗膜の耐久性を調査した。

(e) 電気防食併用下における繰返し荷重と塗膜の耐久性

塗膜に欠陥を付与し、常温人工海水中において、電気防食（流電陽極方式；亜鉛アノード）を併用して繰返し荷重試験を行い、塗膜の耐久性に及ぼす影響を調査した。

(f) 繰返し衝撃重畠下の塗膜の耐久性

常温人工海水中において、低周波の応力に比較的高周波の応力が重畠した場合における塗装材の塗膜の耐久性について検討した。疲労試験の荷重条件は繰返し応力 σ_r を20kgf/mm²として、それが10回繰返されるたびに1回の衝撃重畠応力 σ_I （約5kgf/mm²）が重畠する場合である。図3.6.1(4)は衝撃重畠応力波形の例をA, Bタイプ試験片について示したものである。基準正弦波形の応力繰返し速度は両タイプ試験片ともに10cpmである。

(g) TE系塗装材の腐食疲労寿命に及ぼす防食効果

タールエポキシ系塗膜（防食仕様No.1, Cタイプ試験片）を用い、人工海水中（30°C）における腐食疲労試験を行って、その寿命分布形状に及ぼす防食効果を検討した。

(h) 繰返し荷重と塗膜の交流インピーダンス変化挙動

援用マイクロコンピュータのインピーダンス自動計測法（詳しくは3.3.2節を参照）を用いて、塗装材に繰り返し荷重を加えた時の塗膜のインピーダンスを計測した。塗装試験片は防食仕様No.1のTE系塗膜のCタイプである。また、試験は応力繰返し速度を20cpmとして常温の人工海水中で行った。

(4) 試験装置

繰返し荷重試験のための試験装置としては、合計5台である。それらの試験装置と概要仕様を表3.6.1(4)に示す。また、これらの試験装置の中から「繰返し曲げ荷重試験装置」、「繰返し応力付加試験装置（II）」及び「繰返し曲げ疲労試験装置」の3種について、それらの概略図をそれぞれ図3.6.1(5), 図3.6.1(6)及び図3.6.1(7)に示す。

(5) 塗膜評価方法

(a) 外観観察

繰返し荷重試験下に置かれた各種防食仕様の塗膜に対する性能評価方法は肉眼観察による外観評価が主であり、塗膜の割れ、ふくれ及び錆の発生を調査した。

それらの評価は錆についてはASTM D610, ふくれについてはASTM D714に準拠した。

(b) 携帯型交流インピーダンス測定

塗膜の電気的特性を評価する方法として、携帯型の交流インピーダンス測定装置による交流インピーダンス法を採用した。

詳細は表3.2.6.(3)に示すとおりであるが、アルミ箔貼付後の放置時間は2時間とした。

表3.6.1.(1) 化学成分及び機械的性質

Chemical composition (%)					
SS 41	C	Si	Mn	P	S
鋼材 H	0.15	0.02	0.50	0.006	0.011
鋼材 Y	0.18	0.16	0.45	0.023	0.019

Mechanical Properties			
SS 41	Yield stress	Tensile stress	Elongation
鋼材 H	265MPa	370MPa	39%
鋼材 Y	248MPa	461MPa	38%

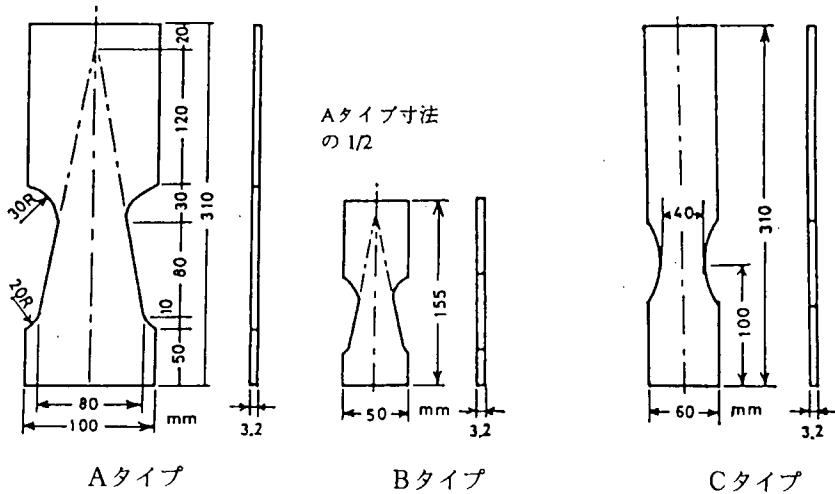


図3.6.1(1) 繰返し荷重試験用試験片形状

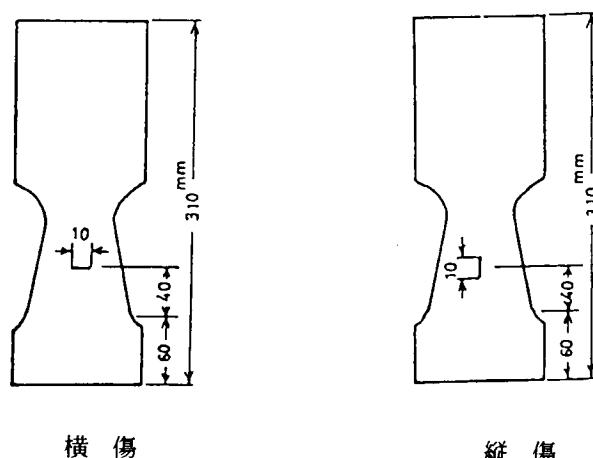


図3.6.1(2) 塗膜欠陥試験片

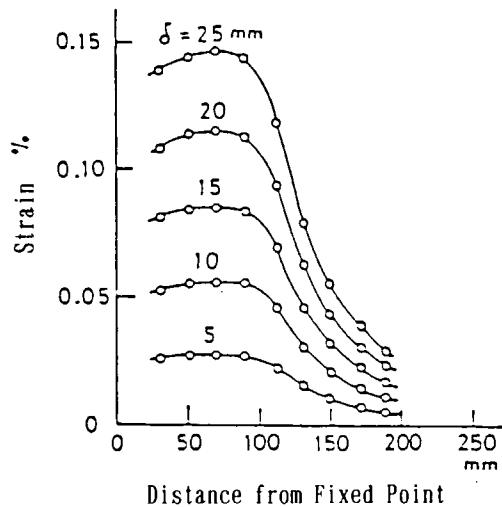
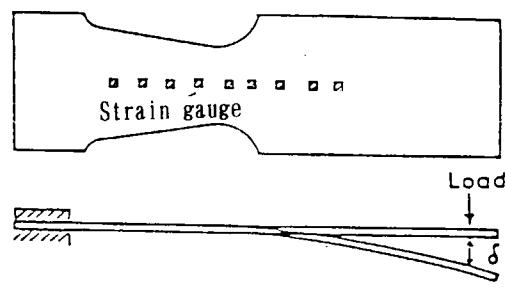
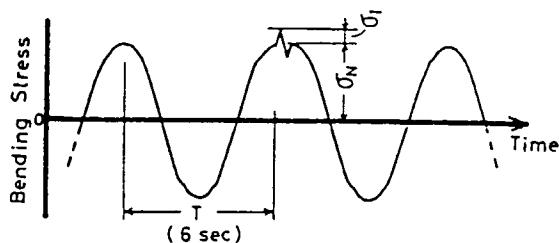
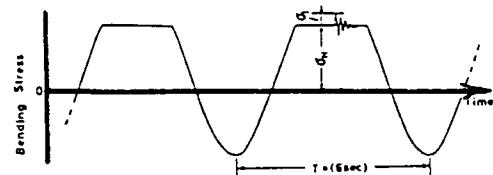


図3.6.1(3) 試験片の歪分布 (Aタイプ)



Aタイプ試験片の応力波形



Bタイプ試験片の応力波形

図3.6.1(4) 衝撃重畳波形

表3.6.1(2) 繰返し荷重試験における試験条件(1)

試験項目 試験条件	(a) 各種防食塗膜の 耐久性	(b) 有傷防食塗膜の 耐久性	(c) 紫外線照射下の 塗膜の耐久性	(d) 低温海水における 塗膜の耐久性
① 試験片の形状	A	A	A	A
② 適用防食仕様	No 1、No 2、No 4、 No 5、No 6、裸材			
③ 試験環境	常温人工海水中	常温人工海水中	大気中 (紫外線照射下)	低温人工海水中 (4~6°C)
④ 荷重	±20 kgf/mm ²	±20 kgf/mm ²	±20 kgf/mm ²	±20 kgf/mm ²
⑤ 繰返し速度	10 cpm	10 cpm	10 cpm	10 cpm
⑥ 繰返し回数N (試験期間)	8.23×10^6 (約19箇月)	6.85×10^6 (約16箇月)	8.3×10^6 (約19箇月)	8.1×10^6 (約19箇月)
⑦ 備考	縦横に人工傷を付与 (H社)	縦横に人工傷を付与 (H社)	(H社)	(H社)

表3.6.1(2) 繰返し荷重試験における試験条件(2)

試験項目 試験条件	(e) 電気防食併用下の 塗膜の耐久性	(f) 衝撃重複荷重と 塗膜の耐久性	(g) 腐食疲労寿命分布 形状	(h) 小応力の影響
① 試験片の形状	A	A, B	C	C
② 適用防食仕様	No 1、No 2、No 4、 No 5、No 6、裸材	No 1、No 2、No 4、 No 5、No 6、裸材	No 1、裸材	No 1、裸材
③ 試験環境	常温人工海水中	常温人工海水中	常温人工海水中	
④ 荷重	±20 kgf/mm ²	±20 ± 5 kgf/mm ²	±20 kgf/mm ² ±25 kgf/mm ²	±1 ~ ±15 kgf/mm ²
⑤ 繰返し速度	10 cpm	10 cpm	20 cpm	20 cpm
⑥ 繰返し回数 (試験期間)	8.3×10^6 (約19箇月)	6×10^6 (約13.9箇月)	3×10^5 ($\pm 25 \text{kgf/mm}^2$) 4×10^5 ($\pm 20 \text{kgf/mm}^2$)	
⑦ 備考	(H社)	(Y社)	(Y社)	(Y社)

表3.6.1(3) 人工海水の化学成分

成 分	アクリル g/l
塩化ナトリウム(NaCl)	24.53
硫酸ナトリウム(Na ₂ SO ₄)	4.09
炭酸水素ナトリウム(NaHCO ₃)	0.201
フッ化ナトリウム(NaF)	0.003
塩化カリウム(KCl)	0.695
臭化カリウム(KBr)	0.101
ホウ酸(H ₃ BO ₃)	0.027
塩化マグネシウム(6水塩)(MgCl ₂ ·6H ₂ O)	11.11
塩化ストロンチウム(6水塩)(SrCl ₂ ·6H ₂ O)	0.043
塩化カルシウム(2水塩)(CaCl ₂ ·2H ₂ O)	1.54

* Chlorinity of this substitute ocean water is 19.38.
The pH(after adjustment with 0.1N NaOH solution)is 8.2.

表3.6.1(4) 繰返し荷重試験装置とその概要仕様

試験装置名称 仕様項目	(1) 繰返し曲げ荷重 試験装置	(2) 繰返し応力付加 試験装置(I)	(3) 繰返し応力付加 試験装置(II)	(4) 繰返し曲げ疲労 試験装置	(5) 繰返し衝撃重量 試験装置
① 駆動方式	三相モーター 減速機使用	三相モーター 減速機使用	三相モーター 減速機使用	パルスモーター マイコン制御	三相モーター 減速機使用
② 試験環境	人工海水 (0~30°C)	人工海水 (常温)	大気環境 (紫外線照射)	人工海水 (常温)	人工海水 (常温)
③ 電源	220V×60Hz	220V×60Hz	220V×60Hz	100V×50Hz	200V×50Hz
④ 試験板枚数	6枚×2=12枚	6枚×2=12枚	3枚×2=6枚	6枚	1枚
⑤ 最大変位振幅	±30mm	±30mm	±30mm	±40mm	±30mm
⑥ 繰返し速度	1~10cpm	1~10cpm	1~10cpm	1~30cpm	
⑦ 横算カウント	7桁	7桁	7桁	7桁	7桁
⑧ 試験層の材質	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 304	ビニール
⑨ 調製可能な 試験環境	海水(0~30°C) 大気中	海水(常温) 大気中	大気紫外線照射海水	海水(0~30°C) 応力重複波形可	海水(常温) 応力重複波形可
⑩ 備考	図3.6.4(4) (H社)		図3.6.1(5) (H社)	図3.6.1(6) (Y社)	

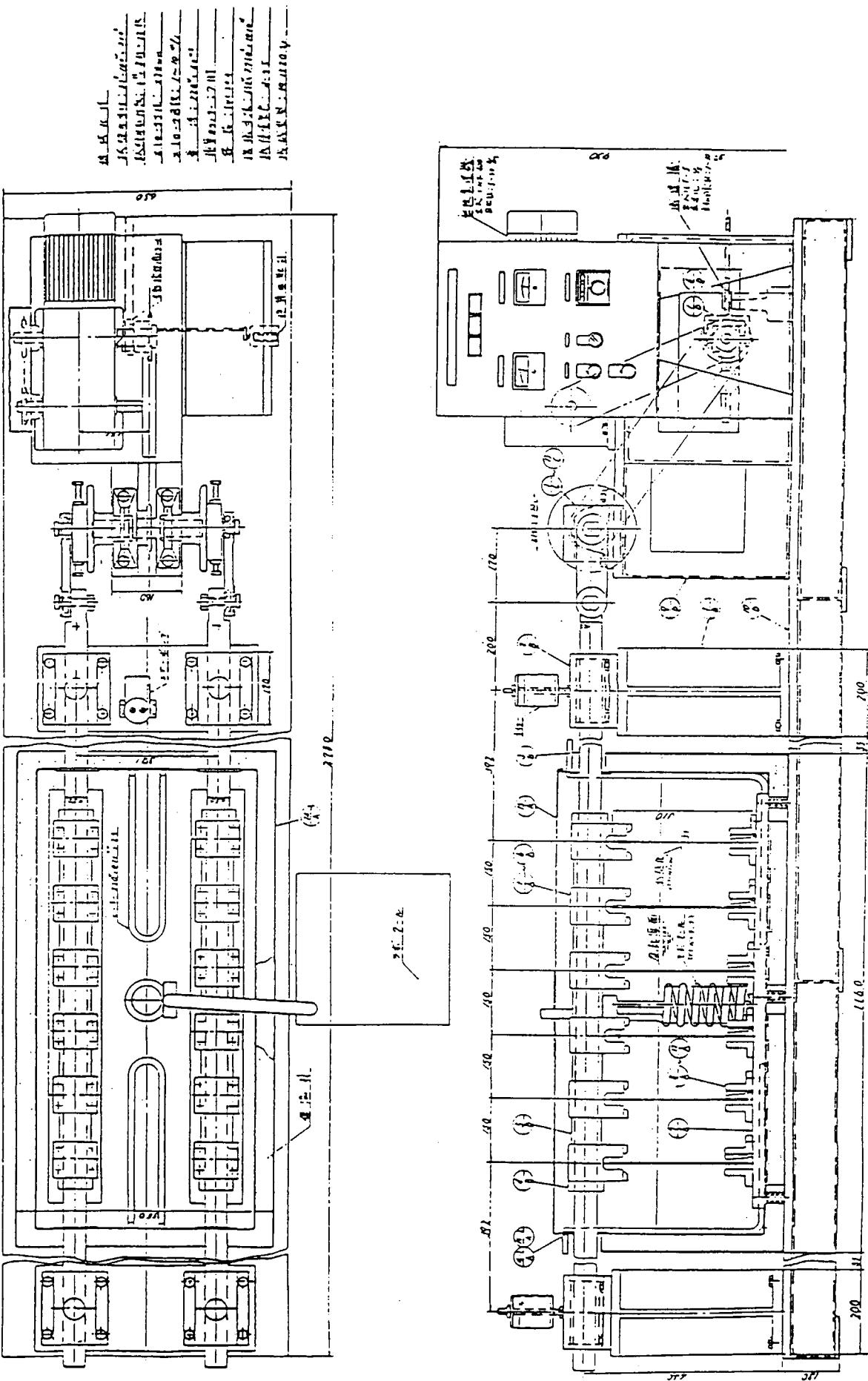


図3.6.1(5) 繰返し曲げ荷重試験装置の概略図

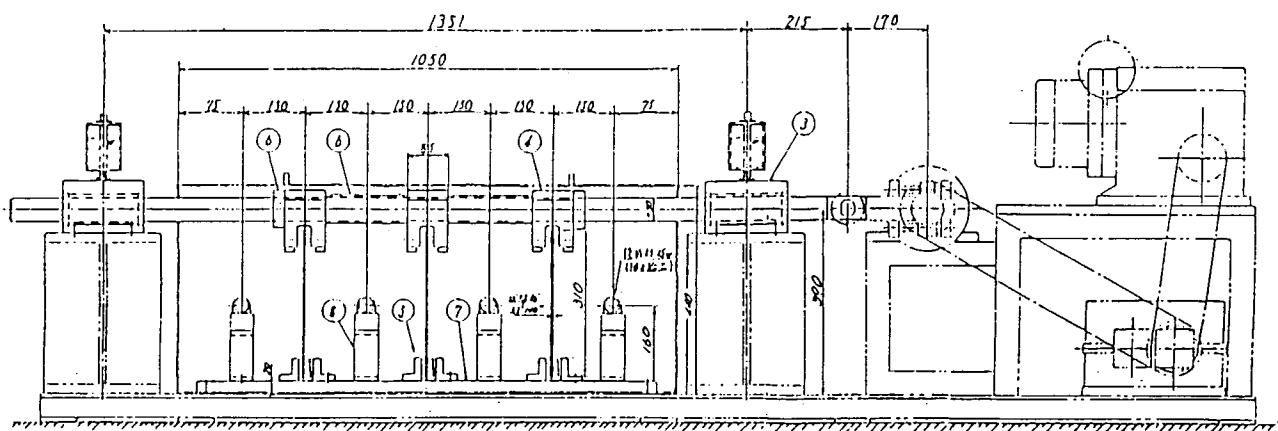


図3.6.1(6)「繰返し応力付加試験装置（Ⅱ）」（紫外線照射装置追加改造）

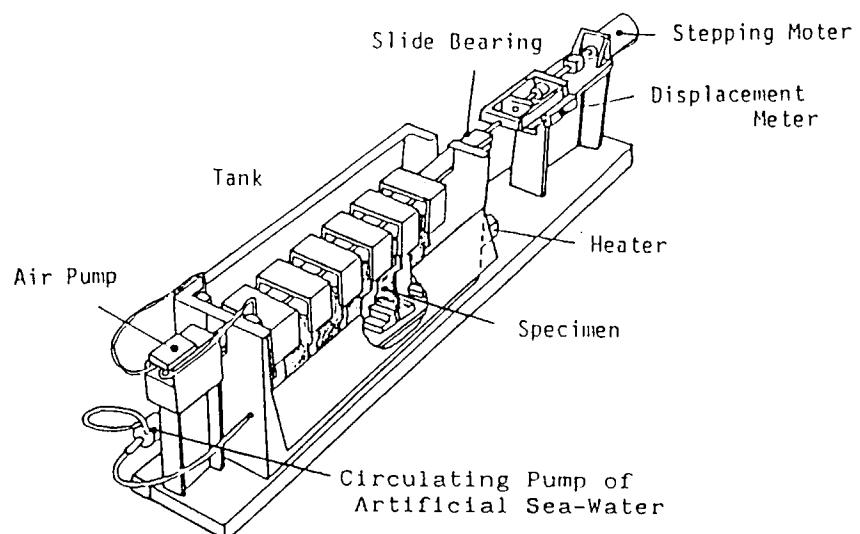
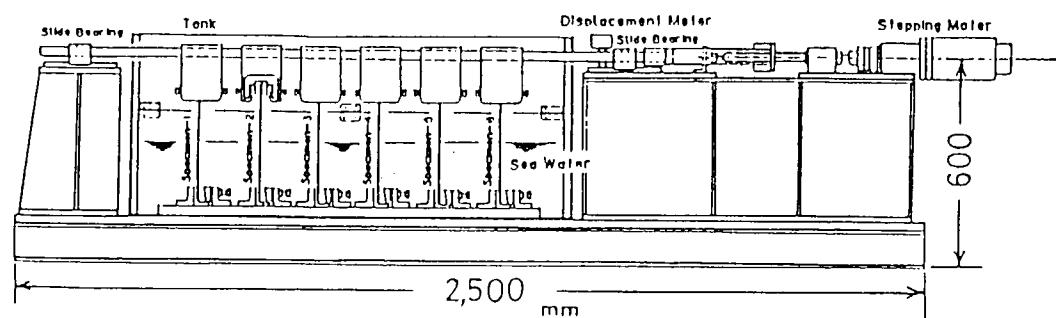


図3.6.1(7) 繰返し曲げ疲労試験装置

3.6.2 試験結果

(1) 常温海水中における繰返し荷重と各種塗膜の耐久性

防食仕様5種（表3.1(1)参照）を適用し、さらに膜厚を2段階に変化させた塗装試験板10枚及び無塗装軟鋼板2枚について、繰返し数 $N = 8.23 \times 10^8$ （試験期間約19箇月経過）まで試験を実施した。それらの結果を表3.6.2(1)に示す。また、塗膜抵抗の経時変化を図3.6.2(1)に示し、塗膜の外観を図3.6.2(2)に示す。

繰返し荷重試験においては、各防食仕様塗膜ともに2段階の膜厚について検討したが、防食仕様No.1（T E系）、防食仕様No.4（I Z + T E系）、防食仕様No.5（P E系）及び防食仕様No.6（P E F系）の4種はいずれも塗膜に割れやふくれなどの異常は見られず、また十分に耐久性を有するといえる。一方、防食仕様No.2（C R系）では、約2箇月間の繰返し荷重で膜厚に関係なく塗膜に割れが発生し、厚膜の場合には約7箇月経過（繰返し数 $N = 3.15 \times 10^8$ ）時に試験板が破断した。薄膜の場合では約2箇月経過時において、塗膜全面に割れが発生し、その後19箇月経過後においては部分的に塗膜のはく離が見られたが試験板破断はしなかった。しかし、防食仕様No.2（C R系）でも塗膜が無傷で、静浸漬した場合には約20箇月経過後でも塗膜には全く異常は見られず良好であった。これらのことから判断して、防食仕様No.2（C R系）の塗膜はかなり脆く、繰返し荷重が±20kgf/mm²も負荷される部分には適用できないといえる。

なお、無塗装試験板（裸鋼板）の場合には、繰返し荷重が±20kgf/mm²では繰返し数 $N = 3.6 \times 10^8$ で破断している。

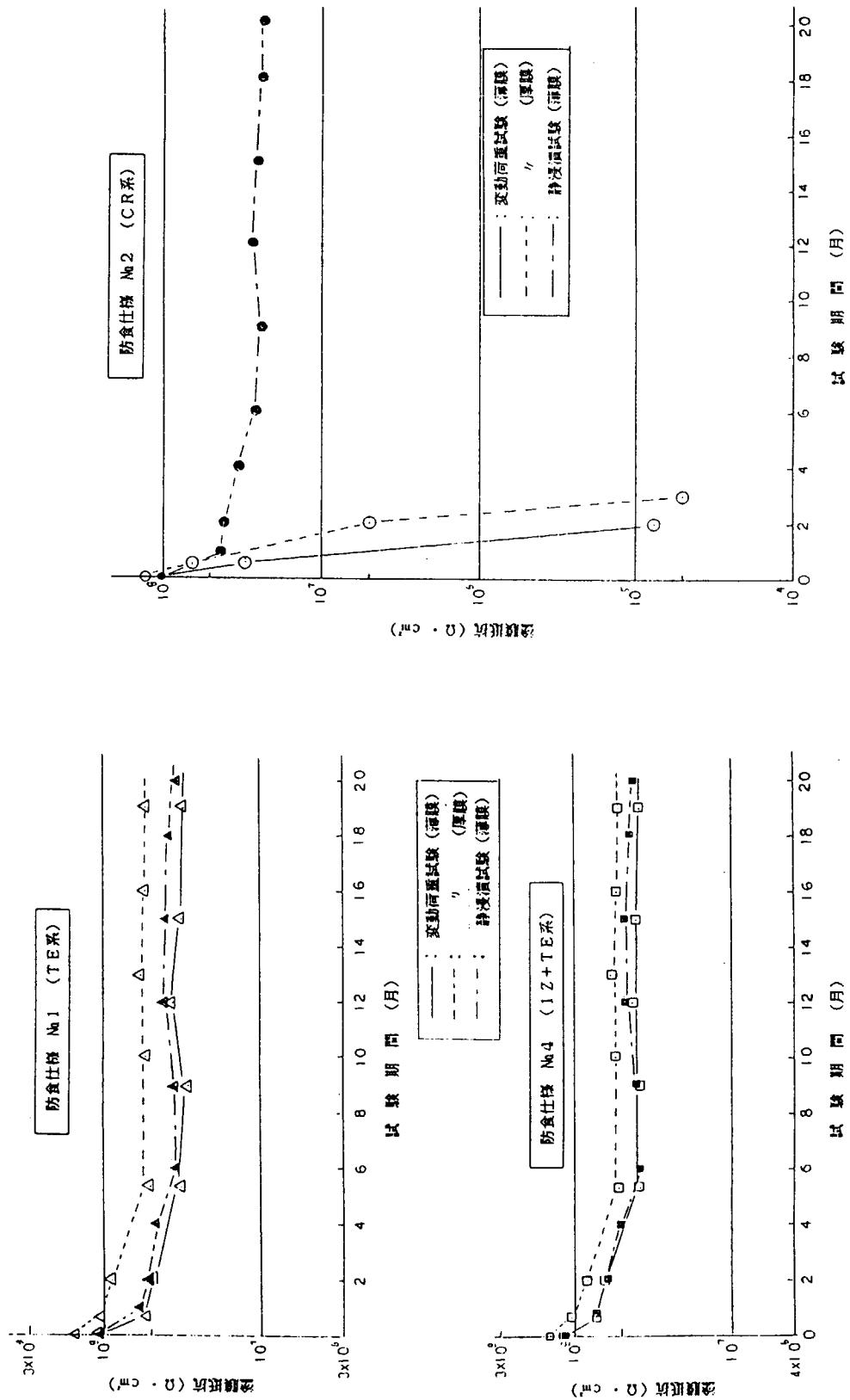


図3.6.2(1) 常温海水中における塗膜抵抗の経時変化(1)

表3.6.2(1) 変動荷重下における各種防食塗膜の耐久性（無傷塗膜）

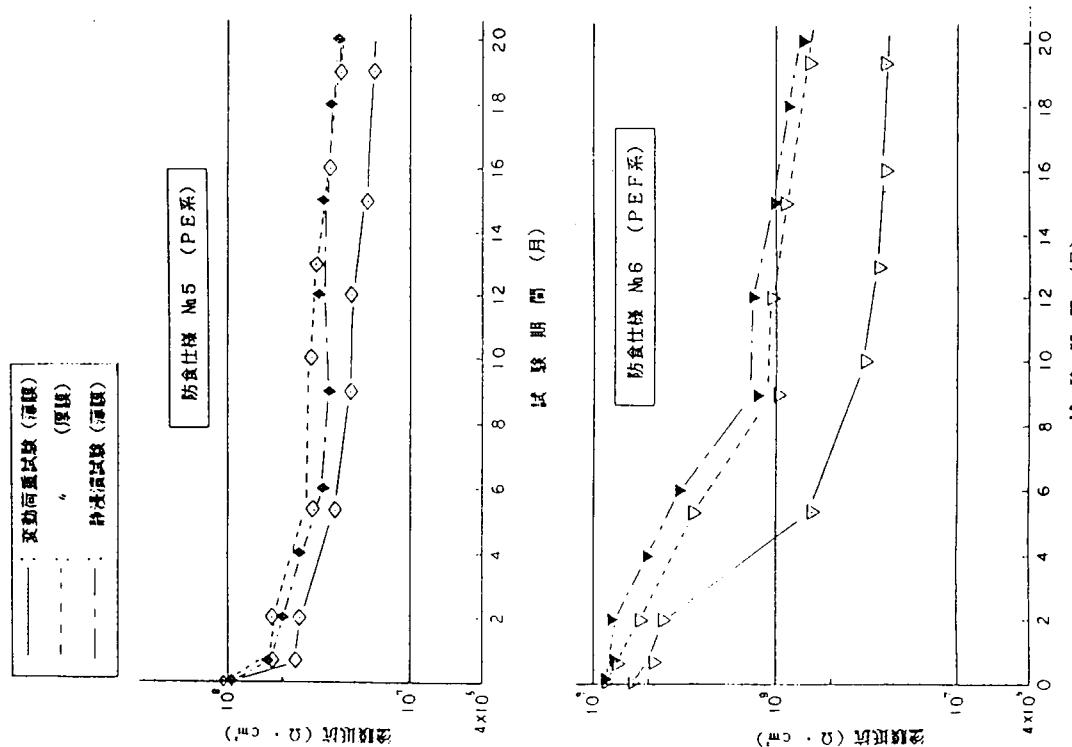
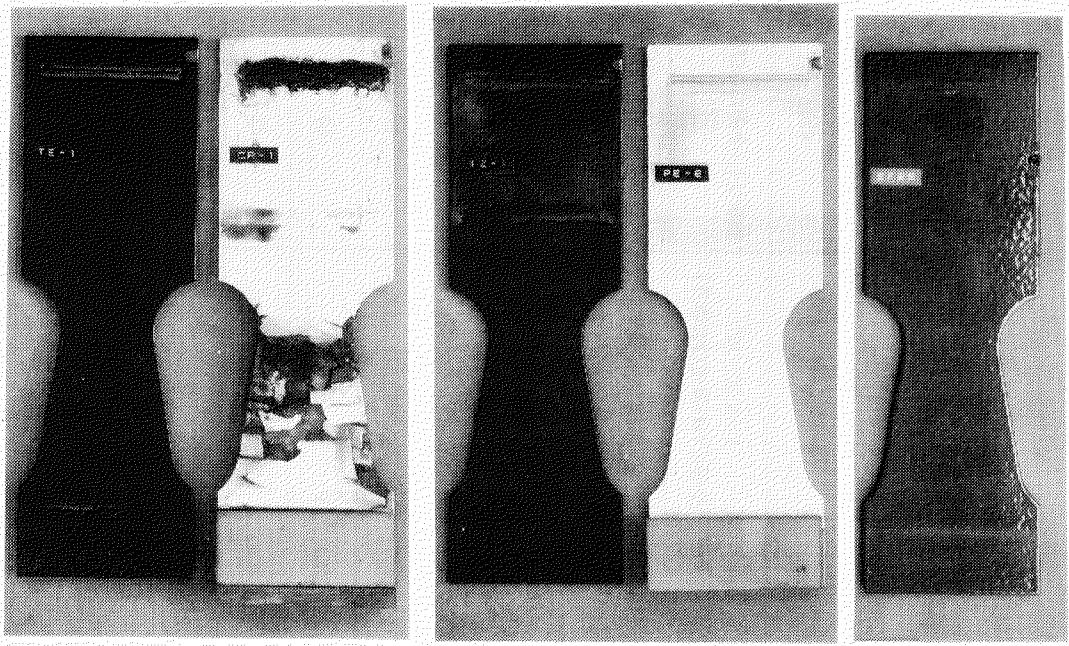


図3.6.2(1) 常温海水中における塗膜抵抗の経時変化(2)

(注) (1) 繰返し数 $N=8.23 \times 10^6$ (約19箇月経過) で終了
 (2) ○印は塗膜に異常が認められないことを示す。



仕様No. 1

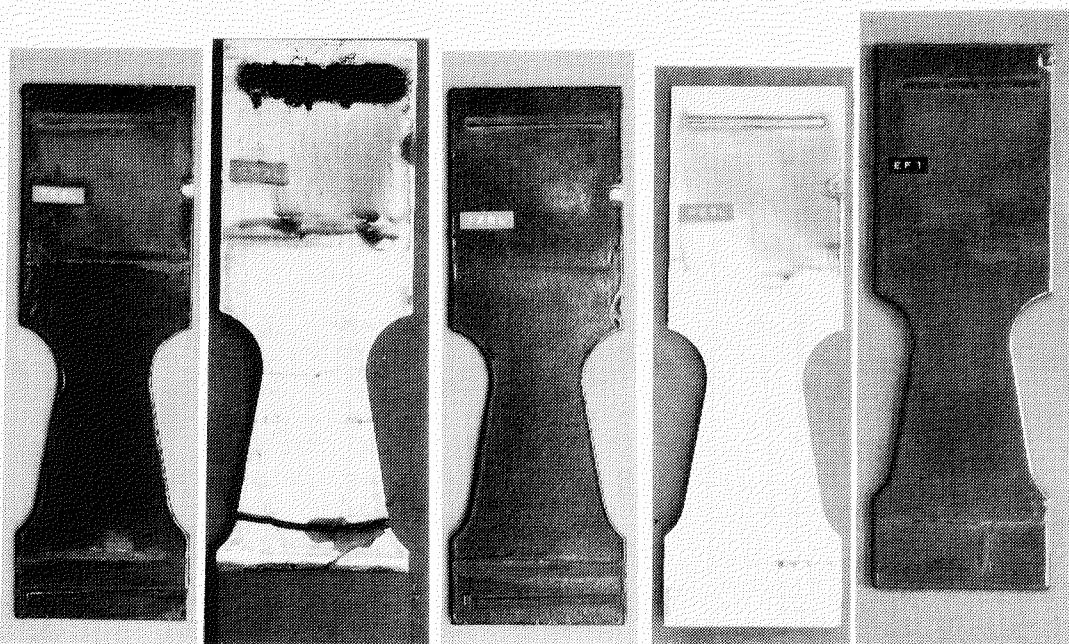
仕様No. 2

仕様No. 4

仕様No. 5

仕様No. 6

(薄 膜)



仕様No. 1

仕様No. 2

仕様No. 4

仕様No. 5

仕様No. 6

(厚 膜)

繰返し数 $N = 8.23 \times 10^6$

図3.6.2(2) 常温海水中における繰返し荷重試験片の外観

(2) 繰返し荷重と有傷塗膜の耐久性

塗膜に傷（人工欠陥）を付与した試験板に対して行った繰返し荷重試験約16箇月経過後の観察結果を表3.6.2(2)及び図3.6.2(3)に示す。試験開始後16箇月経過後、繰返し数N=繰返し数N=8.23×10⁶であるが、塗膜に付与した横傷、縦傷の試験板いずれにも傷の進展や破断が見られず良好なものは防食仕様No.4（IZ+TE系）及びNo.5（PE系）の2種類であった。

防食仕様No.1（TE系）の横傷の試験板では傷の進展は見られなかったが、繰返し数N=8.23×10⁶の時点で傷部からの破断が見られた。（図3.6.2(3)参照）

一方、縦傷の場合、塗膜に割れが観察されなかつたが繰返し数N=8.23×10⁶の時点で傷部から破断した。また、この仕様の静浸漬試験板においても、傷部周辺にふくれの発生や傷部には鏽の発生が比較的早期に見られている。これらのことから判断して、TE系塗膜において、素地に達する傷が生じた場合、長期にわたる防食効果は期待できず、しかも±20kgf/mm²もの曲げ荷重が負荷された場合、傷の方向によっては比較的早く破損にいたることが推察される。

防食仕様No.2（CR系）では横傷や縦傷に関係なく比較的早く塗膜に割れが発生し、横傷の試験板は傷部に全く関係のない割れの部分から破断した。この破断の位置は無傷の変動荷重の場合とよく似た場所である。したがって、CR系仕様の塗膜は繰返し変動荷重（±20kgf/mm²）に対して耐久性に欠ける塗膜であるといえる。

さらに、防食仕様No.6（PEF系）の場合、横傷を付与した試験板において、繰返し数N=2.56×10⁶の時点で横傷部から割れが進展しているのが見られ、繰返し数N=4.1×10⁶の時点でこの横傷部から試験板が破断した。しかし、縦傷の塗膜では傷部の進展や割れの発生は見られていないことより、PEF系塗膜は、TE系と同様、素地に達する傷が生じた場合、±20kgf/mm²の曲げ荷重が繰返し負荷されると、その傷方向によっては比較的早く破損することが予想される。

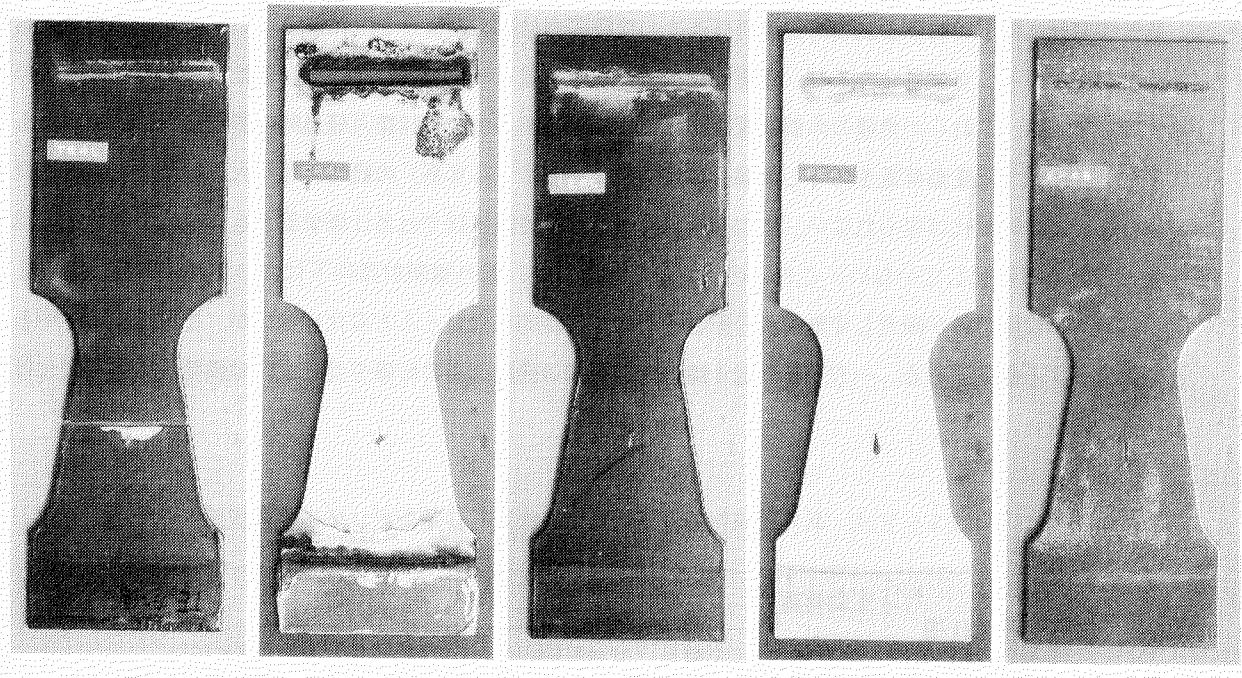
なお、防食仕様4（IZ+TE系）以外の他の仕様塗膜では傷部に鏽が見られているが防食仕様No.4の塗膜は変動荷重の有無にかかわらず、傷部にも鏽の発生がない。これはIZの防食効果によるものと思われる。

表3.6.2(2) 塗膜欠陥と変動荷重下における耐久性の関係

防食仕様	付与傷 の種類	塗膜状態と 異常観察時の繰返し数 N	試験板破断の有無と 破断時の繰返し数 N	備考
No. 1 (TE系)	横傷	傷部周辺に微小ふくれ 傷部からさび発生	傷部から破断 $N = 3.42 \times 10^6$	
	縦傷	(不明)	傷部から起点に破断 $N = 5.83 \times 10^6$	約14箇月後
No. 2 (CR系)	横傷	傷部周辺にふくれわれ発生 $N = 7.92 \times 10^6$	傷部以外から破断 $N = 3.06 \times 10^6$	傷部及びわれ部にさ び発生
	縦傷	傷部周辺にふくれわれ発生 $N = 1.96 \times 10^6$	(横方向全面にわれ発生)	傷部及びわれ部にさ び発生
No. 4 (IZ+TE系)	横傷	◎	◎	傷部にもさびなし
	縦傷	◎	◎	傷部にもさびなし
No. 5 (PE系)	横傷	◎	◎	傷部にさび発生
	縦傷	◎	◎	傷部にさび発生
No. 6 (PEF系)	横傷	傷に沿ってわれ発生 $N = 2.56 \times 10^6$	傷部から破断 $N = 4.10 \times 10^6$	傷部にさび発生
	縦傷	◎	◎	傷部にさび発生

(注) (1) 繰返し数 $N = 6.85 \times 10^6$ (約16箇月経過) で終了

(2) ◎印は塗膜に異常が認められないことを示す。



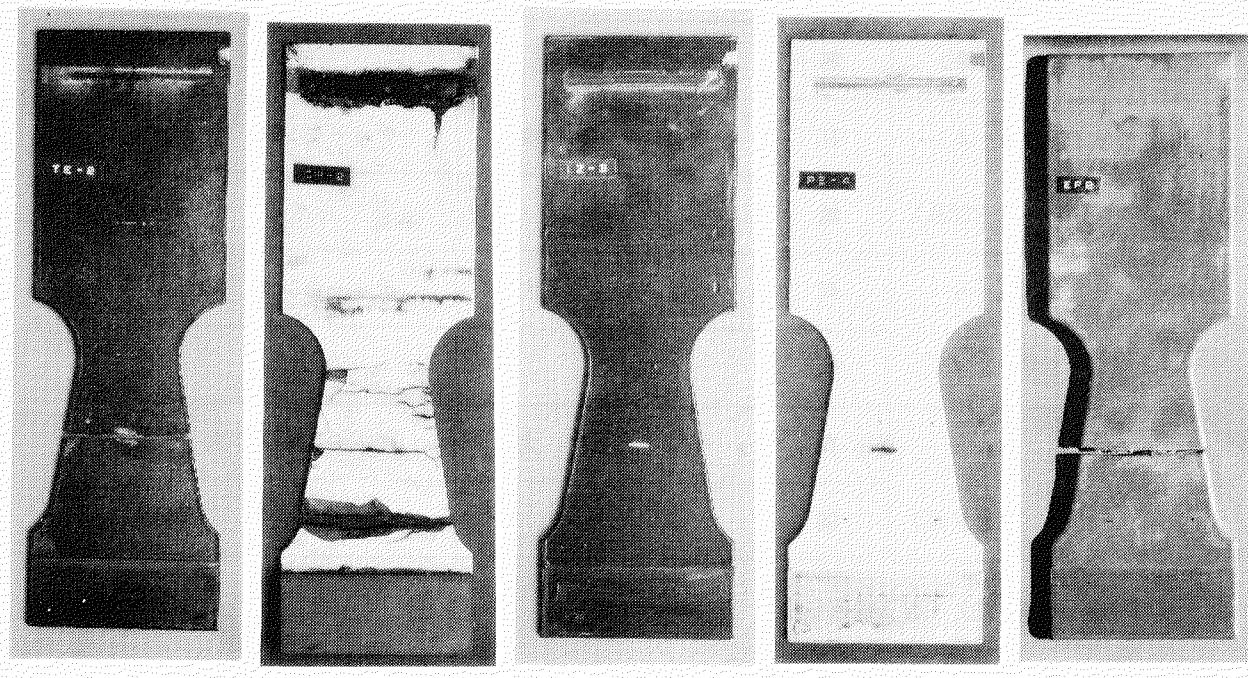
防食仕様 No. 1
(TE系)

防食仕様 No. 2
(CR系)

防食仕様 No. 4
(IZ+TE系)

防食仕様 No. 5
(PE系)

防食仕様 No. 6
(PEF系)



防食仕様 No. 1
(TE系)

防食仕様 No. 2
(CR系)

防食仕様 No. 4
(IZ+TE系)

防食仕様 No. 5
(PE系)

防食仕様 No. 6
(PEF系)

図3.6.2(3) 有傷塗膜の繰返し荷重試験片の外観

(3) 紫外線照射下における繰返し荷重と塗膜の耐久性

紫外線照射条件下における試験約19箇月経過後の塗膜観察結果を表3.6.2(3)に示す。いずれの仕様塗膜ともかなりのチョーキングは見られるが、塗膜の割れやはく離は見られない。この傾向は変動荷重の有無にかかわらず同じである。これらの塗膜の外観状況を図3.6.2(5)に示す。また、19箇月経過時の塗膜抵抗の経時変動を図3.6.2(4)に示す。変動荷重を付与した場合には防食仕様No.2(CR系)の経時変化が大きいが他の仕様塗膜ではほとんど経時変化は見られない。また、変動荷重のない静置試験では各仕様塗膜とも19箇月経時まで初期か値とほとんど変化していない。これらのことから判断して、紫外線照射条件下においては、防食仕様No.2(CR系)の塗膜のみが繰返し変動荷重の影響を受け、外観的にはほとんど変化はないが、塗膜抵抗は経時とともに低下する傾向にある。一方、その他4種の仕様塗膜は変動荷重の影響を受けず、塗膜抵抗の経時変化はないといえる。

表3.6.2(3) 紫外線照射条件下における繰返し変動荷重試験の観察状況

防食仕様	変動荷重 の有無	試験期間	
		7箇月 ($N=2.9 \times 10^6$)	19箇月 ($N=8.3 \times 10^6$)
No. 1 (TE系)	有	チョーキング 中	チョーキング 中
	無	"	"
No. 2 (CR系)	有	チョーキング 中	チョーキング 中
	無	"	"
No. 4 (IZ+TE系)	有	チョーキング 中	チョーキング 中
	無	"	"
No. 5 (PE系)	有	チョーキング 大	チョーキング 大
	無	"	"
No. 6 (PEF系)	有	チョーキング 大	チョーキング 大
	無	"	"

(注) N : 繰返し数

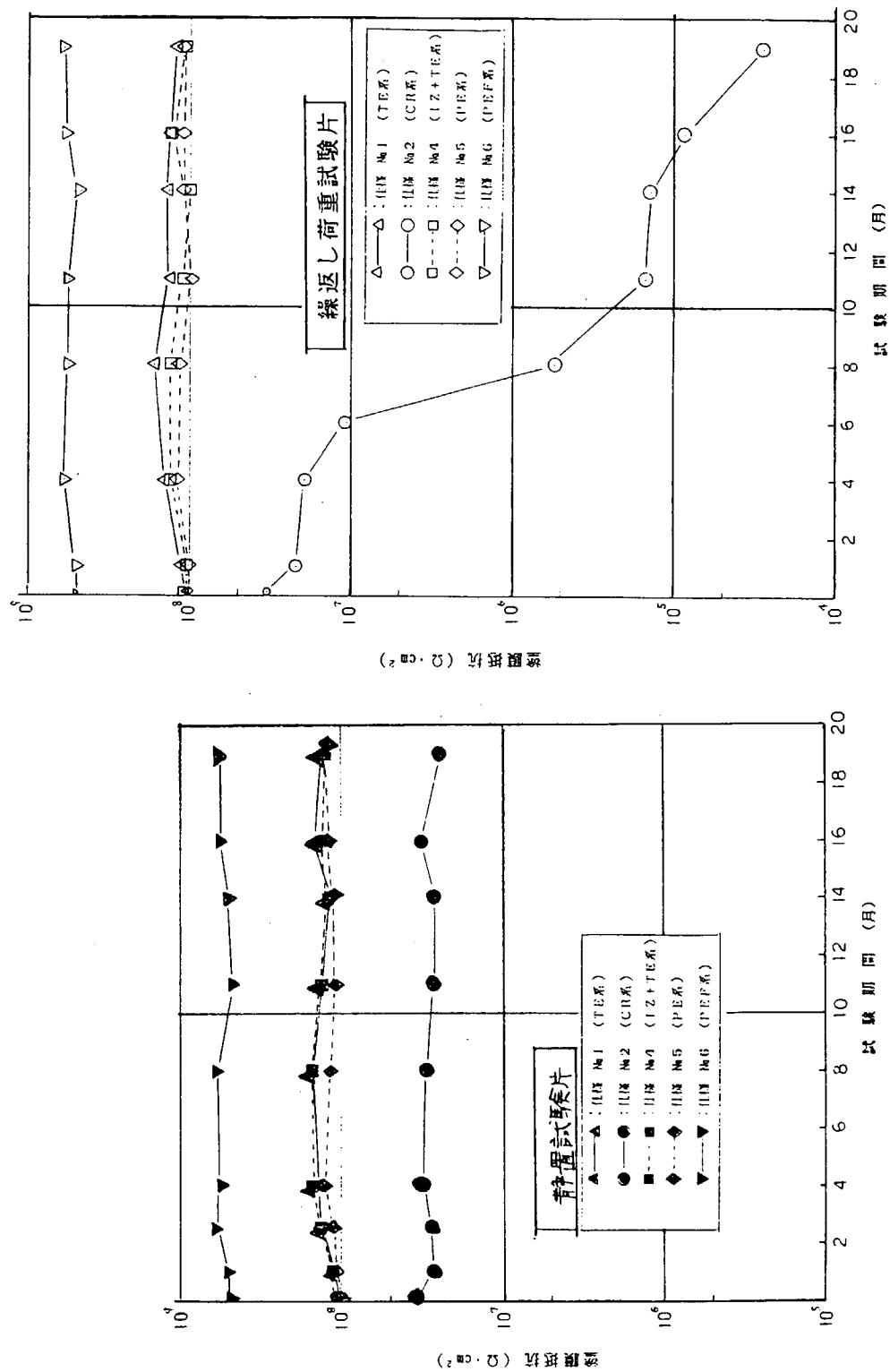
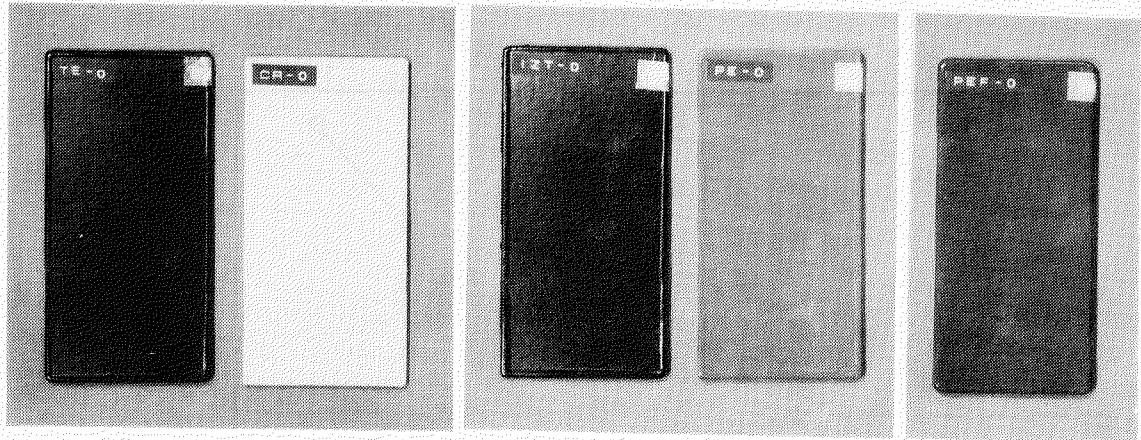


図3.6.2(4) 紫外線照射下における塗膜抵抗の経時変化



仕様 No. 1

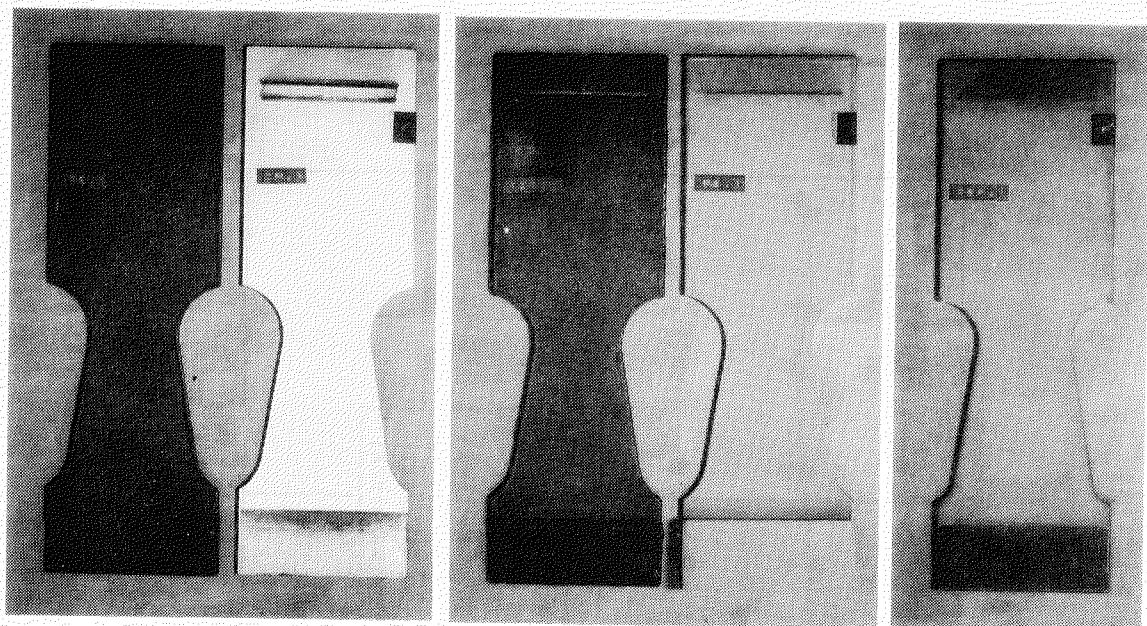
仕様 No. 2

仕様 No. 4

仕様 No. 5

仕様 No. 6

紫外線照射前



仕様 No. 1

仕様 No. 2

仕様 No. 4

仕様 No. 5

仕様 No. 6

紫外線照射：19箇月

繰返し数N = 8.3×10^6

図3.6.2(5) 紫外線照射条件下における繰返し変動荷重試験の塗膜状況

(4) 低温海水中における繰返し荷重と塗膜の耐久性

防食仕様5種類の塗膜に対して、無傷のものと、試験板の長さ方向に対して横方向に長さ10mmの傷を付与したものについて試験を行った。また、繰返し荷重試験と比較するため、同様に作製した塗装試験板を低温人工海水中に静浸漬した試験も実施した。約19箇月経過し、繰返し数 $N = 8.3 \times 10^6$ に達した。これらの試験板の状況を表3.6.2(4)に示す。低温海水環境下での繰返し荷重試験において、早期に塗膜に問題があったのは防食仕様No.2(CR系)であった。しかし、表3.6.2(4)にも示すように、約16箇月経過時で、繰返し数 $N = 6.80 \times 10^6$ 時(約16箇月後)に、防食仕様No.1(TE系)の有傷塗膜試験板の破断が見られた。破断は塗膜に付与した横傷部からであり、過去に行った常温海水の場合と同じである。(常温海水中では $N = 3.42 \times 10^6$ で破断した)なお、その他の仕様塗膜3種の試験板は塗膜傷の有無にかかわらず約19箇月経過後においても塗膜にふくれや割れなどの異常は見られていない。

また、試験約19箇月経過時までの塗膜抵抗の経時変化を図3.6.2(6)に示す。これらの結果では、防食仕様No.2(CR系)以外の仕様塗膜では、繰返し荷重試験と静浸漬試験との差はほとんど見られない。これらのことから判断すると、無傷の塗膜は、低温海水環境下での繰返し変動荷重の影響をほとんど受けないといえる。

なお、試験期間19箇月経過後の塗膜状態を図3.6.2(7)に示す。

表3.6.2(4) 低温海水環境下における繰返し変動荷重試験の観察状況

防食仕様	試験板に付与した傷の有無	試験期間	
		4箇月($N = 1.7 \times 10^6$)	19箇月($N = 8.3 \times 10^6$)
No. 1 (TE系)	無傷	異常なし	異常なし
	有傷	"	(破断 $N = 6.80 \times 10^6$)
No. 2 (CR系)	無傷	全面ふくれと割れ	(破断 $N = 4.60 \times 10^6$)
	有傷	"	(破断 $N = 2.31 \times 10^6$)
No. 4 (IZ+TE系)	無傷	異常なし	異常なし
	有傷	"	"
No. 5 (PE系)	無傷	異常なし	異常なし
	有傷	"	"
No. 6 (PEF系)	無傷	異常なし	異常なし
	有傷	"	"
無塗装板 (裸軟鋼板)	①	全面赤さび	(破断 $N = 3.13 \times 10^6$)
	②		(破断 $N = 3.37 \times 10^6$)

(注) N : 繰返し数

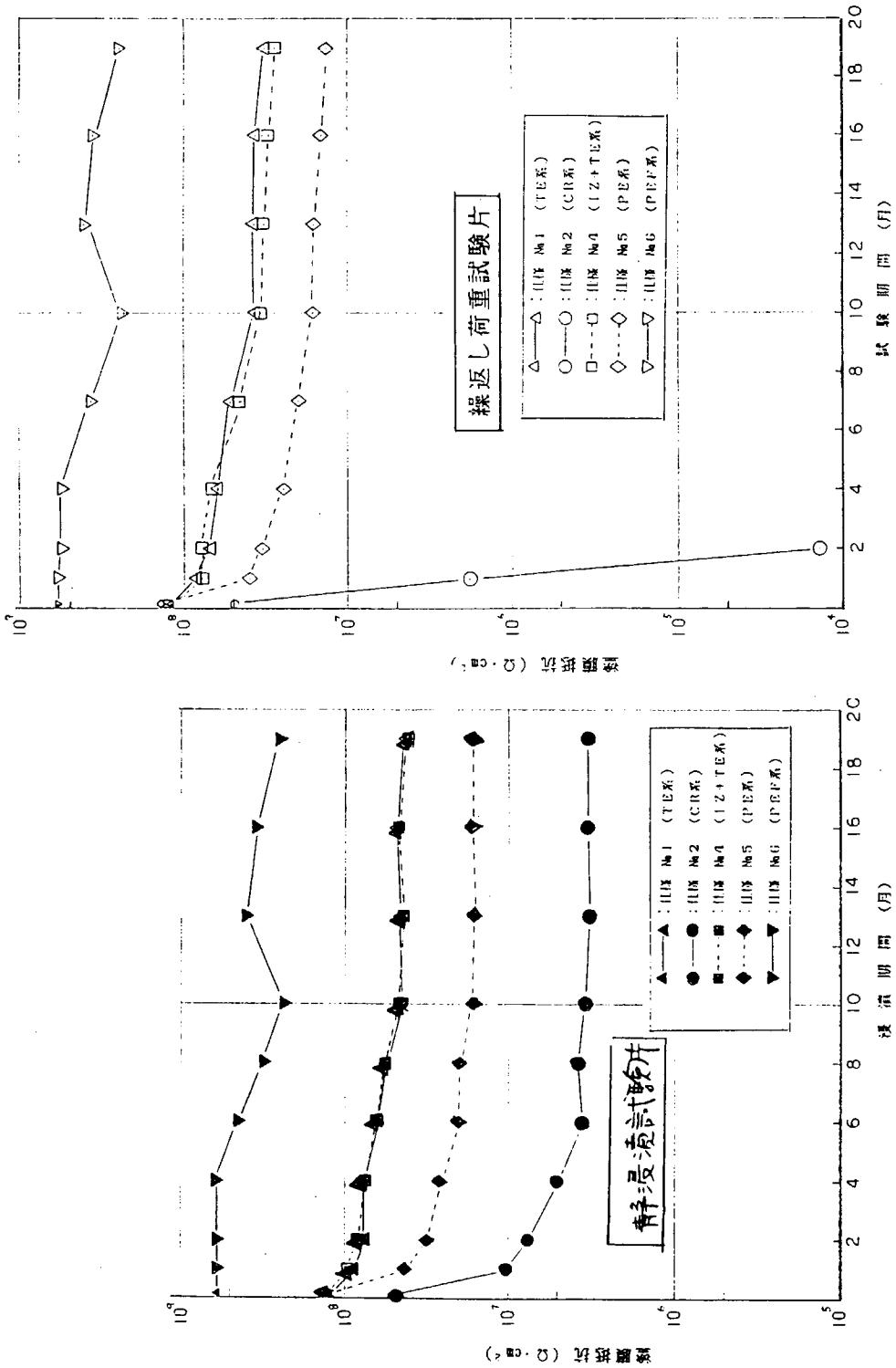
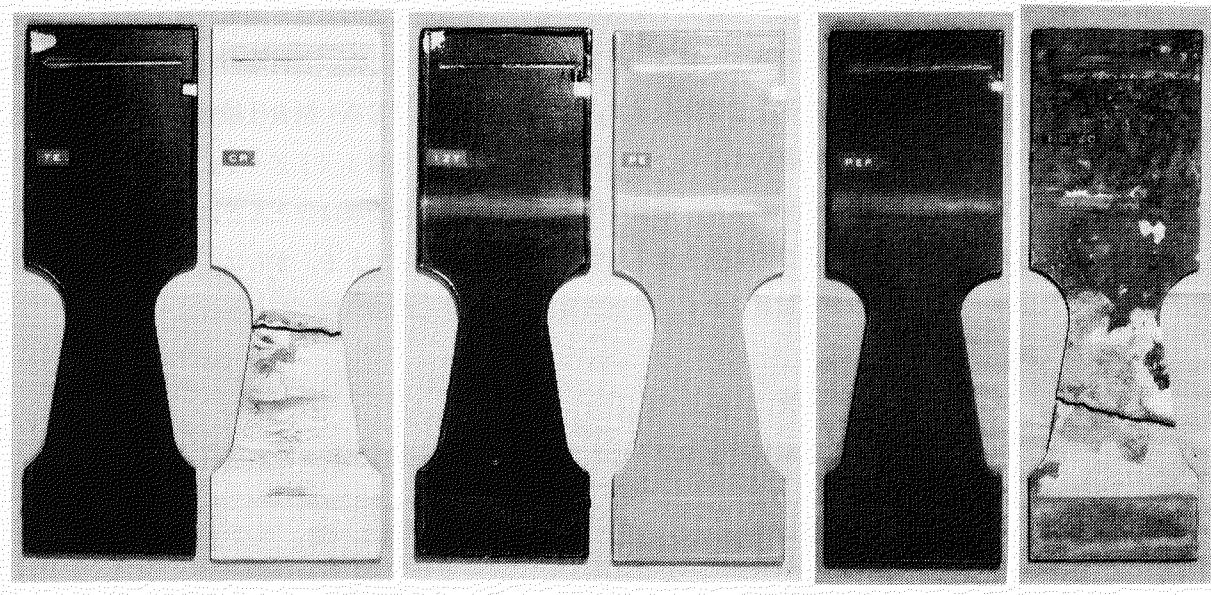
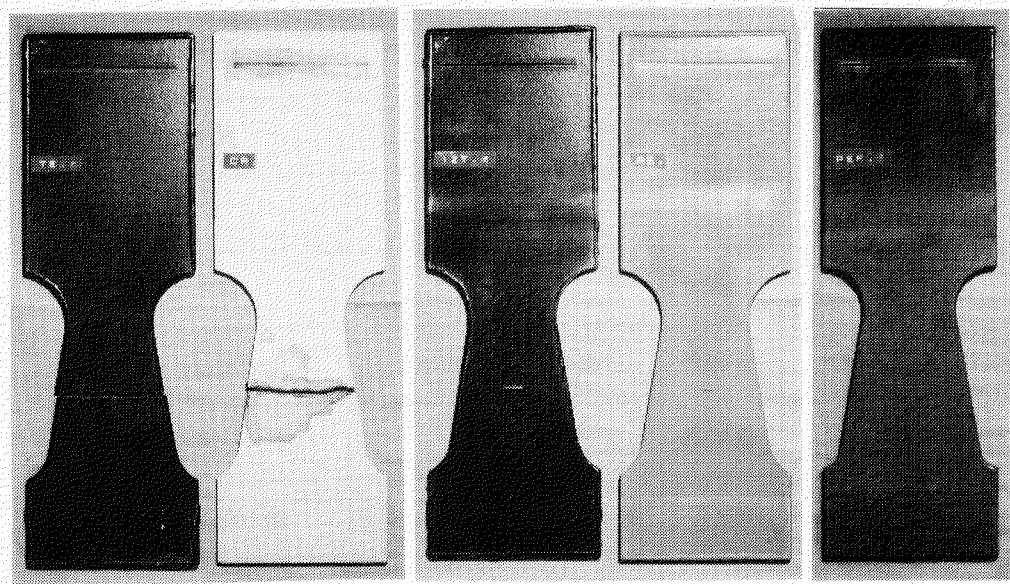


図3.6.2(6) 低温海水中における塗膜抵抗の経時変化



仕様 No. 1 仕様 No. 2 仕様 No. 4 仕様 No. 5 仕様 No. 6 無塗装板
(無傷塗膜)



仕様 No. 1 仕様 No. 2 仕様 No. 4 仕様 No. 5 仕様 No. 6
(有傷塗膜)
(試験期間：19箇月)
(繰返し数： 8.1×10^6)

図3.6.2(7) 低温海水中における繰返し荷重試験片の外観

(5) 電気防食併用下における繰返し荷重と塗膜の耐久性

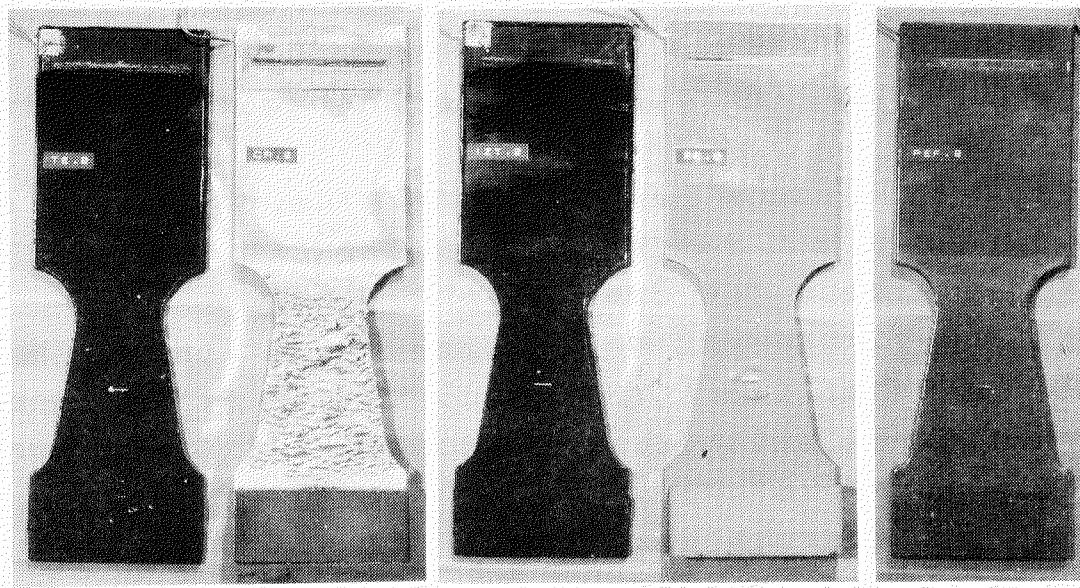
防食仕様5種類を適用した試験板塗膜において、試験板の長さ方向に対して、横方向に塗膜欠陥（素地に達する長さ10mmのきれつ傷）を付与し、常温人工海水中において流電陽極方向による電気防食を併用して繰返し変動荷重試験を行った。約19箇月経過し、繰返し数 $N = 8.3 \times 10^6$ に達した。これらの試験板観察状況を表3.6.2(5)に示す。また、塗膜状況を図3.6.2(8)に示す。防食仕様No.1 (TE系) 防食仕様No.5 (PE系) 及び防食仕様6 (PEF系) の塗膜の傷部のふくれが見られた。なお、防食仕様4 (IZ+TE系) の塗膜は傷の有無にかかわらずふくれは見られない。また、防食仕様No.2 (CR系) の塗膜はほとんどはく離して脱落しているが、電気防食併用のために赤さびの発生も見られず、無塗装板と同じである。さらに、各試験板の塗膜傷部や鋼材露出部にも赤さびの発生は見られず、電気防食によって生じた白色のエレクトロコーティング（石灰質皮膜）で覆われている。

表3.6.2(5) 電気防食併用下における繰返し変動荷重試験の観察状況

防食仕様	塗膜に付与した傷の有無	試験期間	
		7箇月 ($N=2.9 \times 10^6$)	19箇月 ($N=8.3 \times 10^6$)
No. 1 (TE系)	無傷面	異常なし	異常なし
	有傷面	"	傷部φ8のふくれ1箇
No. 2 (CR系)	無傷面	全面ふくれと割れ	全面ふくれと割れ
	有傷面	"	"
No. 4 (IZ+TE系)	無傷面	異常なし	異常なし
	有傷面	"	"
No. 5 (PE系)	無傷面	異常なし	異常なし
	有傷面	傷の周辺φ10ふくれ	傷の周辺φ15ふくれ
No. 6 (PEF系)	無傷面	異常なし	異常なし
	有傷面	"	傷の周辺φ4ふくれ
無塗装板 (裸軟鋼板)		全面白色付着物	左 同

(注) (1) N : 繰返し数

(2) 試験板の電位 : -980mV (Ag/AgCl基準電極)



仕様 No. 1

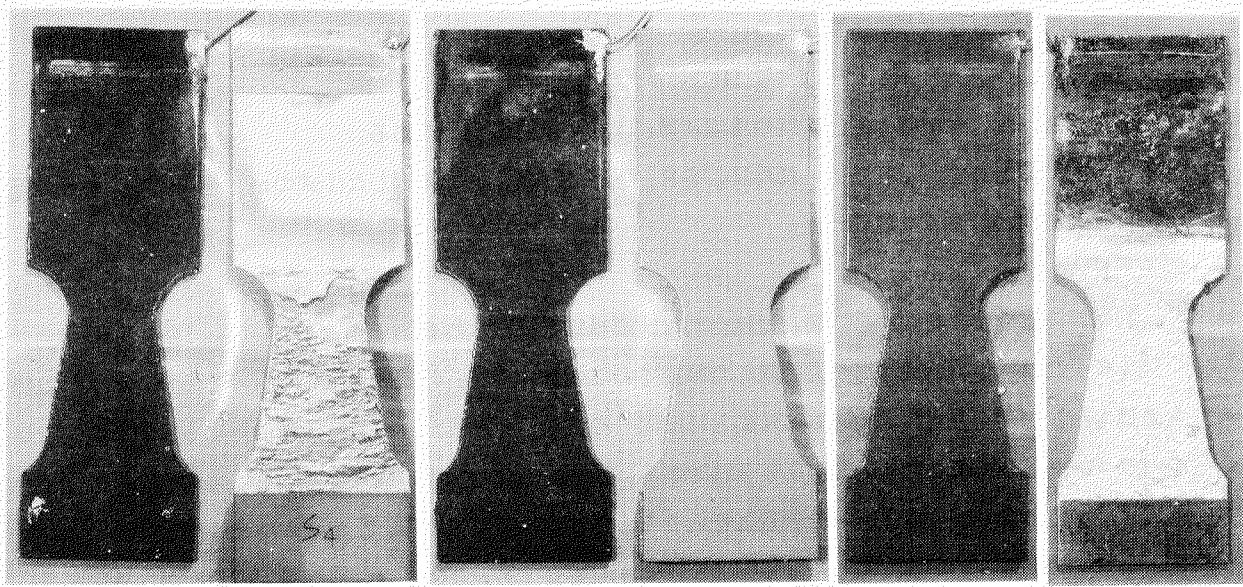
仕様 No. 2

仕様 No. 4

仕様 No. 5

仕様 No. 6

(有傷塗膜側)



仕様 No. 1

仕様 No. 2

仕様 No. 4

仕様 No. 5

仕様 No. 6

無塗装板

(無傷塗膜側)

(試験期間: 19箇月)

(繰返し数: 8.3×10^6)

図3.6.2(8) 電気防食併用下における繰返し荷重試験片の外観

(6) 繰返し衝撃重複下の塗膜の耐久性

衝撃重複試験は、まず、Bタイプ試験片で防食仕様No.1, 2の場合について行った。その結果得られたS～N曲線は図3.6.2(9)に示す。実験点が少ないが、塗膜表面の目視観察によれば、 $\sigma_n = 20\text{kgf/mm}^2$, $\sigma_1 = 5\text{kgf/mm}^2$, $N = 4 \times 10^5$ (約1ヶ月)ではCR系の塗膜のふくれが表れるのに対して、TE系は破断時まではほぼ完全であった。

Cタイプ試験片は $\sigma_n = 20\text{kgf/mm}^2$, $\sigma_1 = 5\text{kgf/mm}^2$ の応力条件下において防食仕様No.1, 2, 4, 5, 6について同様の試験を行った。塗膜表面観察によれば、防食仕様No.2(CR系)の明らかな劣化に比べ他の塗膜は1ヶ月から1年後になっても変化は観測されなかった。

塗膜のインピーダンスは実験中に適意一時停止して携帯型塗膜劣化測定装置により計測した。各種防食塗膜の経時変化は測定周波数 f_a を1kHzとして計測した場合について図3.6.2(10)に示す。同図には無負荷および衝撃の重複されない場合の結果を合わせて示している。同図は防食仕様No.2(CR系)を除き、負荷応力による抵抗成分のインピーダンス低下は顕著でないことを示している。交流インピーダンスは測定周波数に依存するので、図3.6.2(11)には測定周波数を横軸にして抵抗成分 R_x と容量成分 C_x を示している。塗膜抵抗成分のインピーダンスと塗膜の劣化を測定周波数性の観点から図に示すと一般に図3.6.2(12)のようになる。同図は塗膜が正常の場合には、低測定周波数で抵抗成分のインピーダンスが大きく高測定周波数で小さくなることを示している。また、この傾向を表わす傾斜角 m_a が小さい程周波数依存性がないことを示している。

携帯型塗膜劣化測定装置による交流インピーダンス測定結果を衝撃荷重のない条件下で測定した結果と比較するため測定周波数依存性を考慮した塗膜抵抗について述べる。

図3.6.2(12)の関係は次式のようになる。

$$R_x = A f_a^{-m_a} \quad (1)$$

ここで、A, m_a は塗膜の劣化状態や環境状態によって決まる定数である。

f_a を1kHzとして測定して得られた R_x を R_{x1} として、各 f_a で測定した(1)式の m_a を用いて、塗膜の抵抗 R_x として次式のように定義した。

$$R_x = R_{x1} (1 + m_a) \quad (2)$$

m_a は周波数依存性を表わし、 R_x は総合的な塗膜抵抗と解釈される。

図3.6.2(13)は試験開始後0.1ヶ月経過した時点での(2)式 R_x と R_{x1} の関係を示したものである。いずれの防食塗膜も m_a が0.4で実験開始時での傾斜とほぼ同一の値を示す。また、各防食仕様に対する R_x を測定期間をパラメータとして示したものが図3.6.2(14)である。同図は(1)式の関係が成立するならば共通の塗膜抵抗 R_x で比較しているので塗膜の劣化状況の判定に有効であることを示唆している。5種類の防食仕様では、No.2が抵抗が最も小さくなっている。No.6の塗装材は塗膜厚さの影響で R_x が大きいが抵抗減少の傾向が大きい。

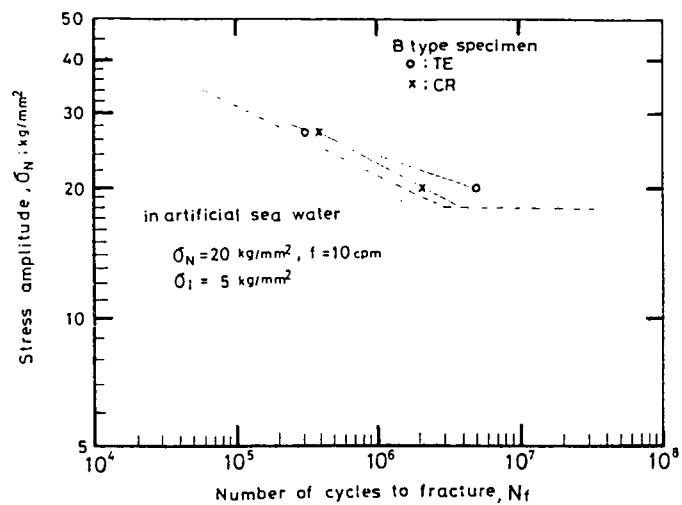


図3.6.2(9) 繰返し衝撃重畠下のS～N曲線（Bタイプ試験片）

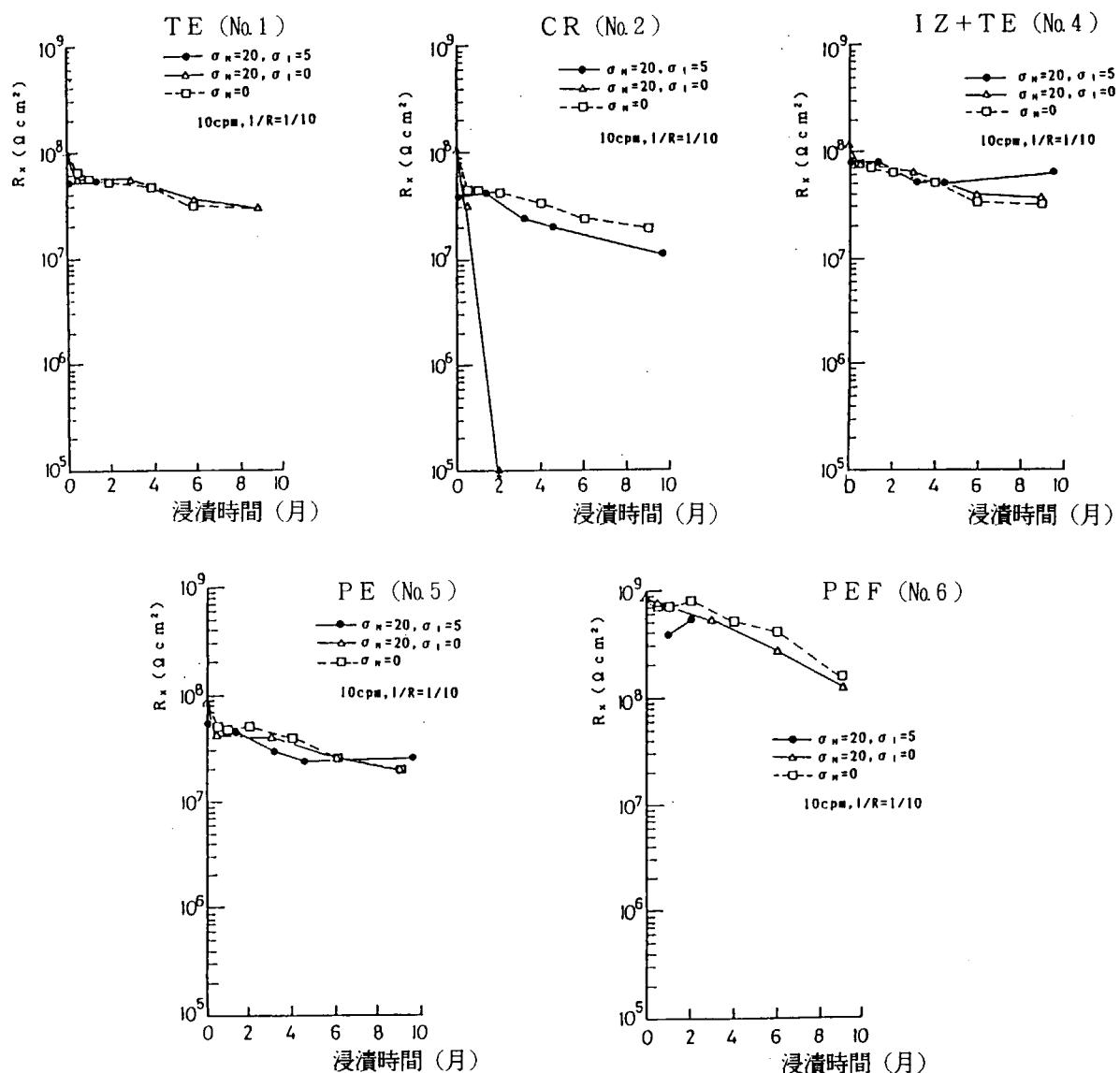


図3.6.2(10) 繰返し衝撃重畠下における各種防食塗膜抵抗の経時変化 (タイプ試験片)

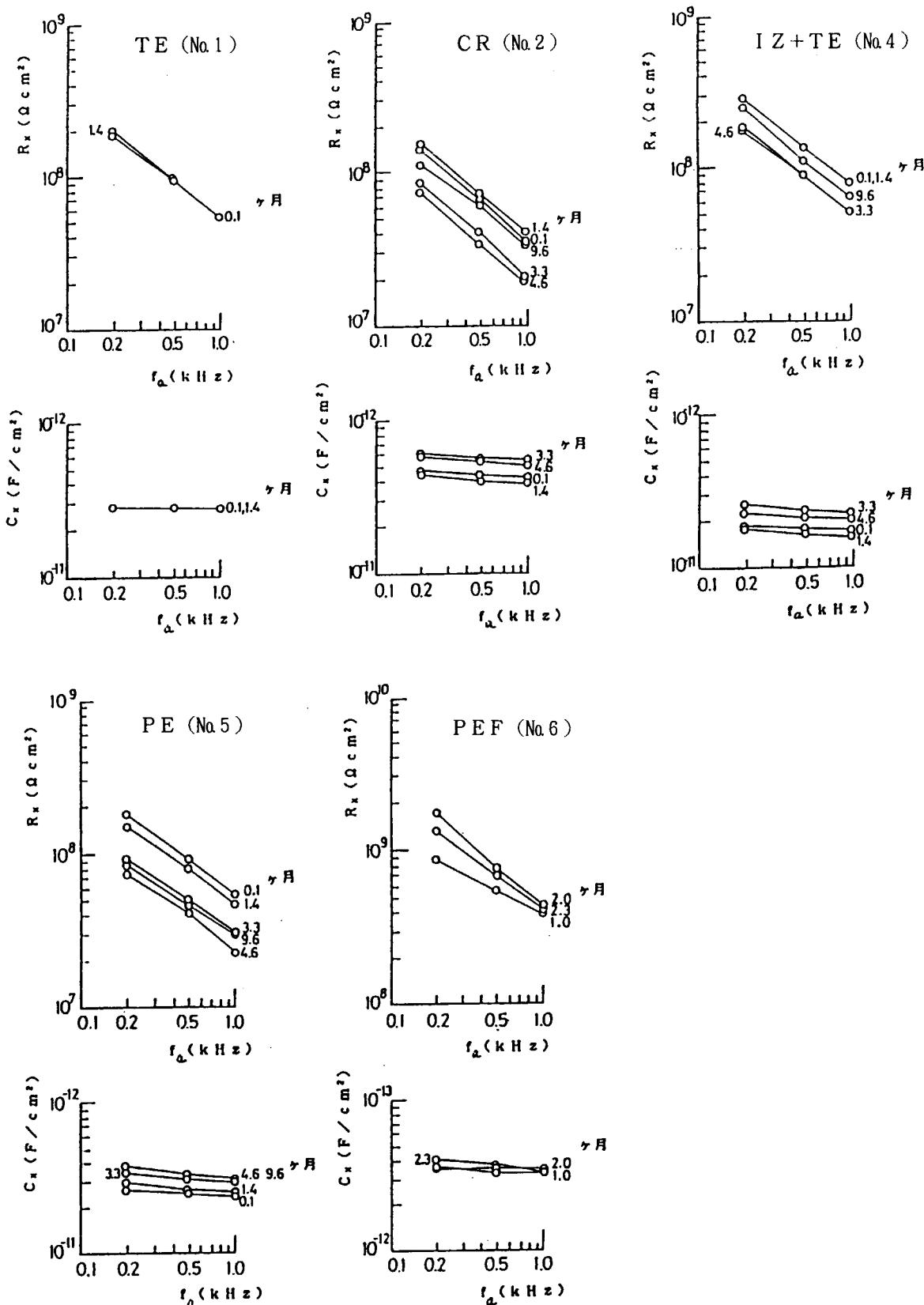


図3.6.2(II) 繰返し衝撃重畠下における各種防食塗膜抵抗と容量の周波数依存性
(Aタイプ試験片)

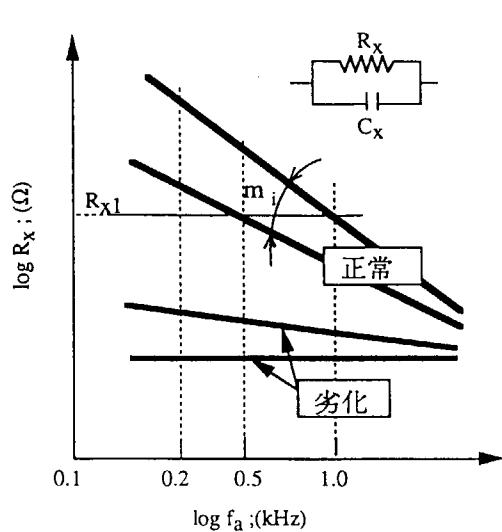


図3.6.2(12) 交流インピーダンスの周波数依存性を示す模式図

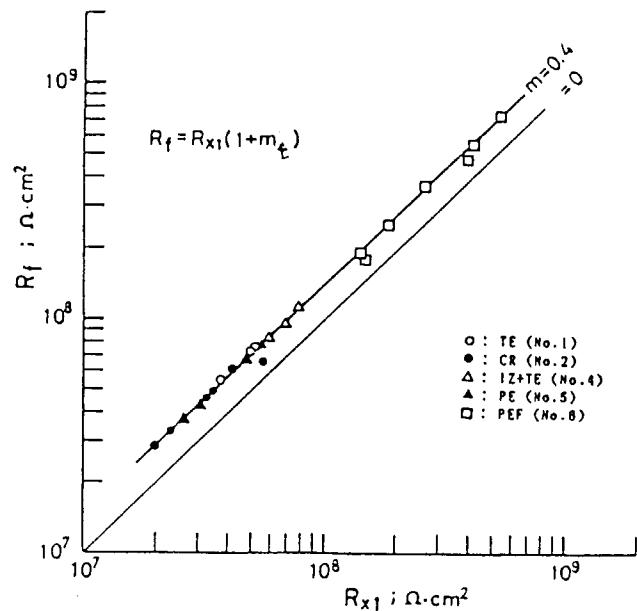


図3.6.2(13) R_f と R_{x1} の関係

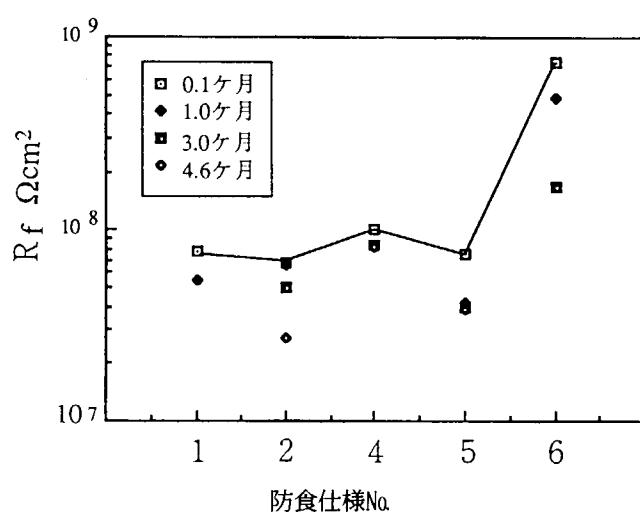


図3.6.2(14) R_f と各防食塗膜の関係

(7) TE系塗装材の腐食疲労寿命に及ぼす防食効果

(a) 疲労試験結果

TE系塗装試験片(防食仕様No.1, Cタイプ)を用い, 30°Cの人工海水中で疲労試験を行って得られた試験結果を表3.6.2(6)に示し, S~N曲線を図3.6.2(5)に示す。また, 裸材の大気中及び人工海水中でのS~N曲線も比較のため同図に示す。同図は, 裸材の著しい腐食疲労寿命低下に比べ塗装材の寿命は大気中のそれと類似し, 防食効果が表われていることを示している。特に, 防食効果は疲労限近くの低応力領域で顕著である。例えば, 人工海水中の無塗装材は繰返し応力が25kgf/mm²の場合, 大気中の寿命の約51%で, 20kgf/mm²の場合には約34%で破断している。これに対して, 塗装材ではいずれもほぼ大気中の寿命となっている。また, 塗装材の疲労寿命はバラツキが大きく, 塗膜の劣化変動に関与しているものと推察される。

(b) 腐食疲労寿命分布形状の推定

疲労試験結果を基に疲労寿命分布について検討した。疲労寿命がワイブル分布に従うと仮定すると, 試験片が破断しないという生存確率分布 $\{1 - F(x)\}$ 及び確率密度関数 $f(x)$ はそれぞれ次式で表われる

$$\{1 - F(x)\} = e^{-x/\beta} \left\{ - (x/\beta) \right\}^{\alpha} \quad (1)$$

$$f(x) = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{x}{\beta} \right)^{\alpha-1} e^{-x/\beta} \quad (2)$$

ここで, x は疲労寿命, α は形状母数, β は尺度母数である。

上式の関係について, 繰返し応力 S_n を20kgf/mm²(196MPa) と25kgf/mm²(245MPa) の2種類における疲労寿命を極値確率紙にプロットしたものを図3.6.2(6)に示す。同図は, 生存確率は寿命と直線関係を示しているからワイブル分布に従うことを示している。また, 同一条件下での疲労寿命の変動は塗装材が最も大きく, 裸材の人工海水中における場合が小さいことを示している。この塗装材の疲労寿命における変動要因は当然ながら塗膜の劣化と密接な関連があるものと推察できる。

表3.6.2(7)は図3.6.2(6)の関係から得られた α および β の値を示したものである。ここで, 表中の n は同一環境下で行なわれた疲労試験片の数である。試験片数が少ないが得られた形状母数 α は繰返し応力に関係なく試験片表面状態と環境で変化していることが分かる。則ち, 鋼材の腐食疲労分布は繰返し応力よりも試験環境に大きく左右されるものと推察できよう。表3.6.2(7)は得られた α , β を用いて求めた確率密度分布を示す。

つき, 数少ない試験データから疲労寿命分布の推定についてベイズの定理を応用した方法^{1, 2)}で検討した。ここで, 疲労寿命分布および確率密度関数は先に示した(1), (2)式に従うとする。事前情報は $1/100$ の確率としてワイブル分布に従うとし, α , β を10分割すると試験片が1枚が破断した情報のみで得られる確率 P_0 は次式のようになる。

事前情報 $P_0[Cij] = 1/100$ として

$$P_0[Cij] = \frac{\prod_{i=1}^{10} f_{ij}(x)}{\sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^N \prod_{i=1}^{10} f_{ij}(x)} \quad (m_i = 1) \quad (3)$$

$$\text{ここで, } f_{i,i}(x) = \frac{\alpha_i}{\beta_i} \left(\frac{x}{\beta_i} \right)^{\alpha_i - 1} \exp \left\{ - \left(\frac{x}{\beta_i} \right)^{\alpha_i} \right\}$$

疲労寿命の分布形状の2母数 α , β の確率をベイズの方法により求めたものを図3.6.2(18~20)に示す。これらの図で、図3.6.2(16)の結果とそれほど大きな差がないことが分かる。得られているデータ範囲で最も確からしい確率分布形状の推定にベイズの方法が有効なことを示唆している。

(c) 繰返し荷重と塗膜の付着強さ

塗装材の付着力が繰返し荷重に影響するかどうかを調べるために、人工海水中におけるTE塗装材(Cタイプ試験片)の疲労破壊後、破断付近の塗膜を調査した。疲労試験は繰返し応力 σ_n が25及び20kgf/mm²の2種類とし、繰返し速度 f を20cpmとした。その結果得られた付着強さを表3.6.2(8)に示す。同表は、塗膜面の破壊状況は素地からはがれpf及び塗膜の凝集破壊cfの割合の大きい場合で付着強さを比較すると、 σ_n の大きい程付着強さが減少していることを示している。この関係を明確にするため図示したものが図3.6.2(21)である。同図で、無負荷で3年経過した塗膜の場合も示しているが、 σ_n が25kgf/mm²負荷して約11日間経過すると付着強さは9kgf/mm²ほど低下しており、経過時間よりも繰返し荷重による影響を大きく受けることが示している。同図の関係は、付着強さP、繰返し応力 σ_n として次式のように近似できる。

$$P = 32 + 0.17\sigma_n - 0.023\sigma_n^2 \quad (4)$$

ここで、P, σ_n の単位はそれぞれkgf/cm², kgf/mm²である。

表3.6.2(6) TE系塗装材の疲労試験結果

試験環境			破断順序	破断寿命 $N \times 10^5$	
試 表 片 面	繰返し応力 (kgf/mm ²)	雰囲気			
肌材	25	大気中	1	2.07	
			2	2.25	
			3	2.33	
			4	2.35	
			5	2.44	
			6	2.52	
			7	2.60	
			8	2.67	
			9	3.04	
			10	3.20	
			11	3.25	
			12	3.32	
		人工海水中	1	1.22	
			2	1.29	
			3	1.30	
			4	1.33	
			5	1.41	
			6	1.64	
塗装材 (TE)	25	人工海水中	1	2.72	
			2	2.86	
			3	3.01	
			4	3.54	
			5	3.81	
			6	4.50	
裸材	20	大気中	1	5.88	
			2	6.95	
			3	8.72	
			4	9.09	
			5	10.10	
			6	10.70	
	20	人工海水中	1	2.73	
			2	2.75	
			3	2.95	
			4	2.96	
			5	3.13	
			6	3.48	
塗装材 (TE)	20	人工海水中	1	23.65	
			2	23.95	
			3	30.43	
			4	} > 47.8	
			5		
			6		

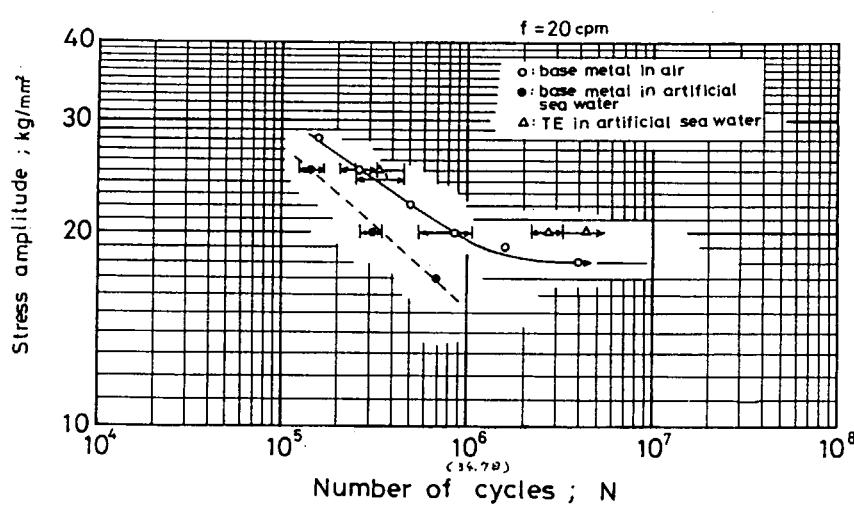


図3.6.2(5) TE塗装材のS～N曲線(Cタイプ試験片)

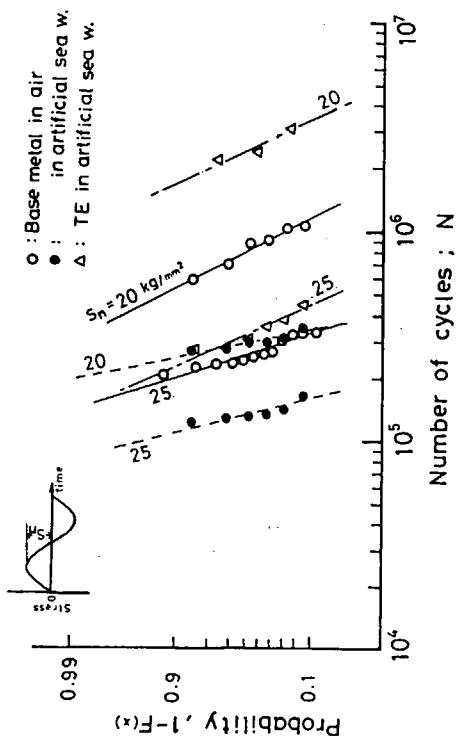


図3.6.2(6) 疲労寿命のワイル分布2母数 α , β の値

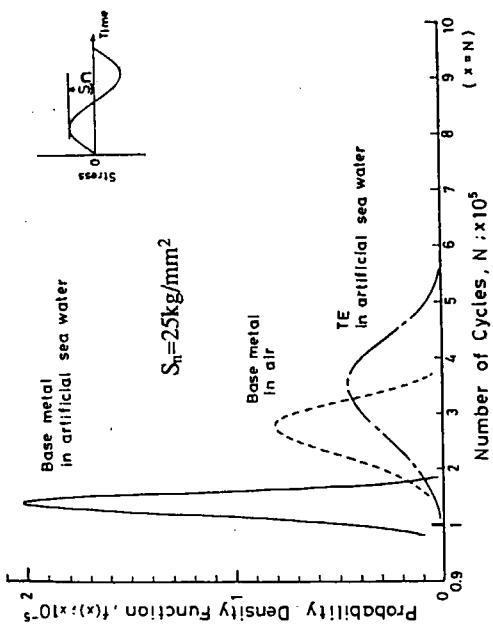


表3.6.2(7) 疲労寿命のワイル分布2母数 α , β の値

試験片	母数	大気中		人工海水中	
		応力振幅 σ_n	応力振幅 σ_n	応力振幅 σ_n	応力振幅 σ_n
無塗装 (裸材)	α	25 kg/mm²	20 kg/mm²	25 kg/mm²	20 kg/mm²
	β	6.20	3.95	7.87	9.40
	n	2.86×10^5	9.45×10^5	1.44×10^5	3.14×10^5
塗装材 (TE)	α	12	6	6	6
	β			4.52	4.70
	n			3.72×10^5	2.83×10^6

n : 試験片総数

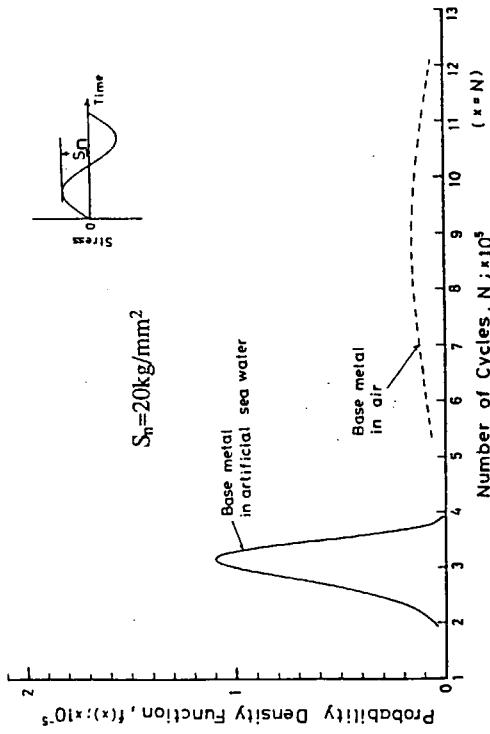


図3.6.2(8) 疲労寿命の確率密度分布

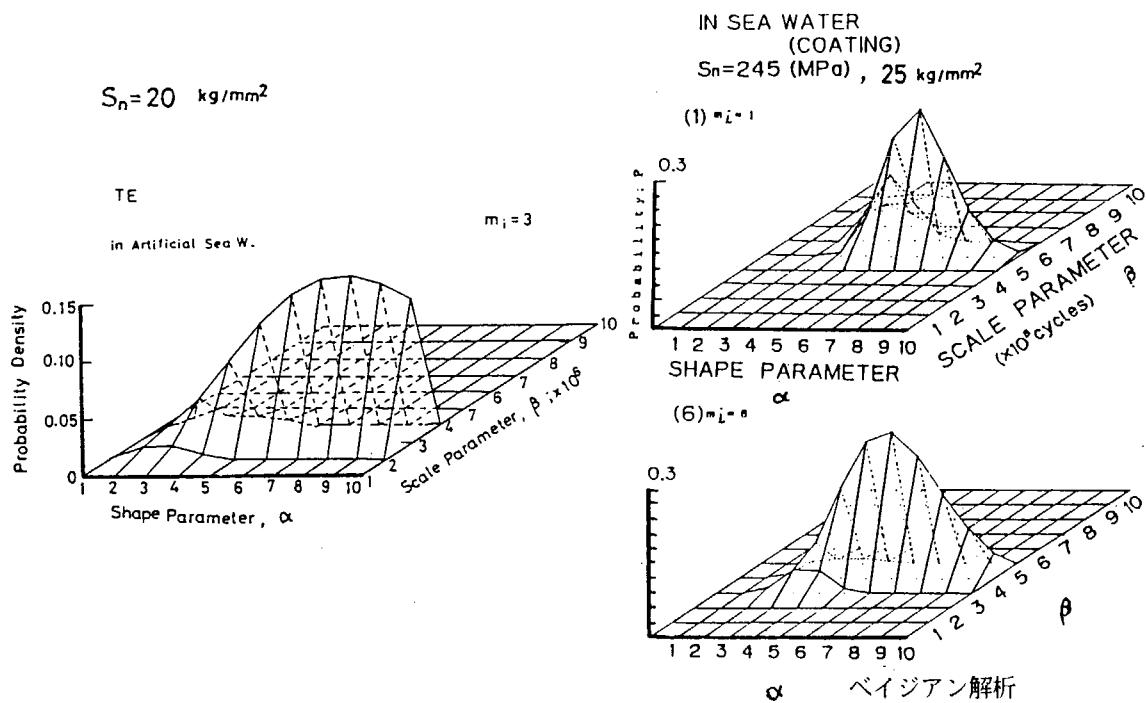


図3.6.2(18) TE塗装材の人工海水中における疲労寿命分布の
形状母数 α と尺度母数 β

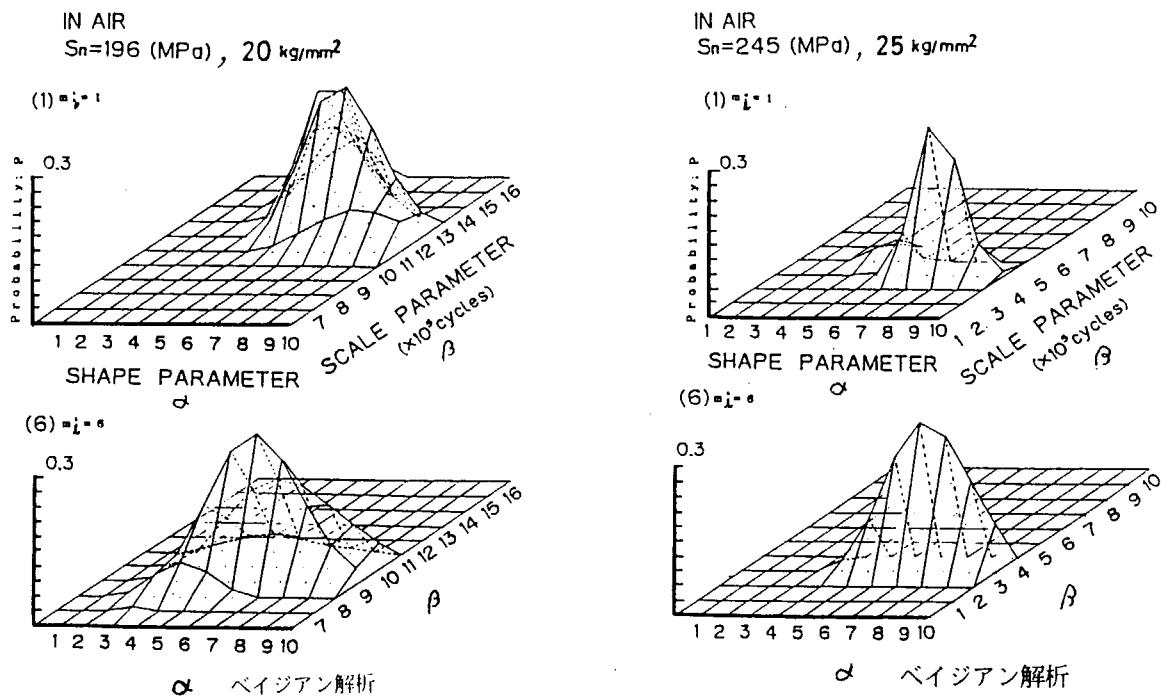


図3.6.2(19) 裸材の大気中における疲労寿命分布の
形状母数 α と尺度母数 β

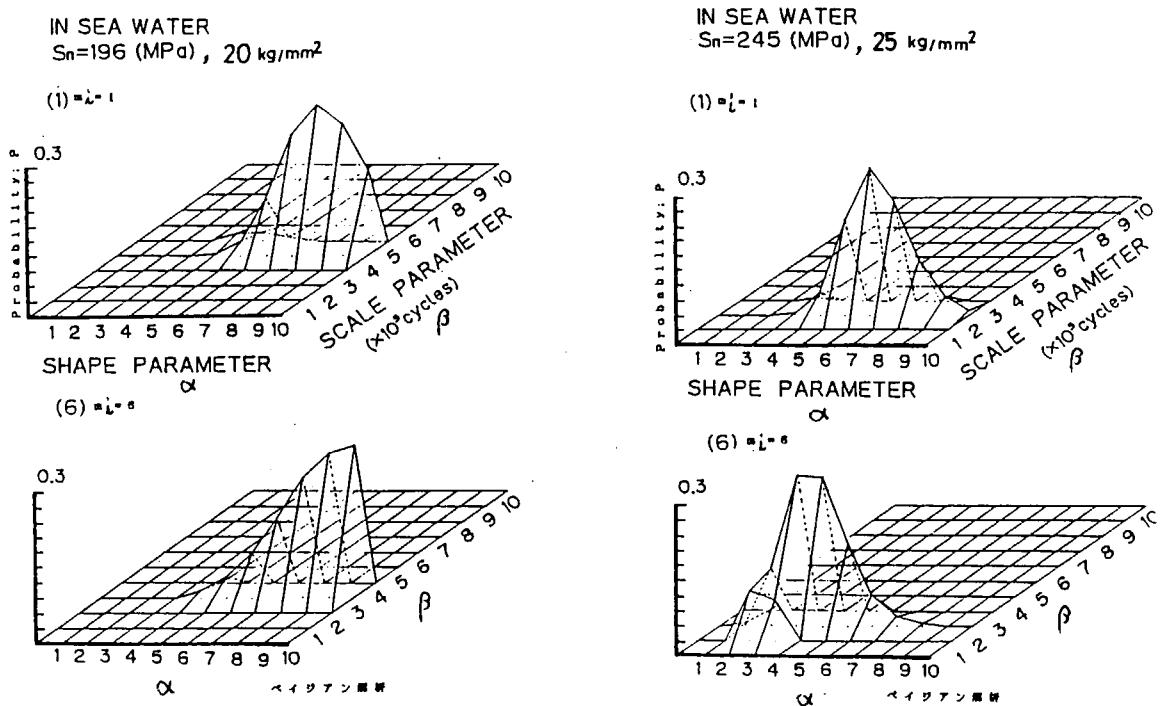


図3.6.2 (20) 裸材の人工海水中における疲労寿命分布の
形状母数 α と尺度母数 β

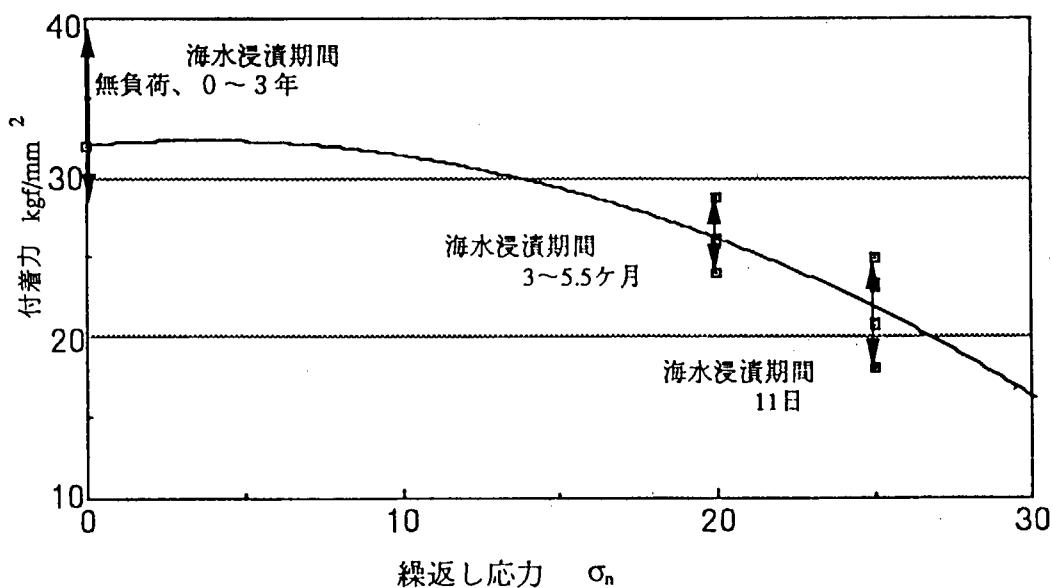


図3.6.2 (21) 繰返し荷重を受けた後のTE系塗装の付着強さ

表3.6.2(8) 繰返し荷重を受けた後の付着強さ試験結果

- 1) 試験機：島津製作所オートグラフ
 2) 測定面積：3.14cm² (φ20mm)
 3) 接着剤：シアノアクリレート系
 4) 引張り速度：5 mm/min
 5) テスト回数：1回
 6) 試験治具の材質：軟鋼

塗装仕様No.1 タールエボキシン系塗装

試験片番号	疲労試験条件 ^{①)}		付着強さ試験結果 ^{②)}	
	繰返し応力 (kgf/mm ²)	応力繰返し速度 (cpm)	付着強さ (kgf/mm ²)	塗膜面の破壊状況 ^{③)}
TE-C-1	25	20	23.33	pf(95), cf(5)
TE-C-2	"	"	23.14	pf(65), cf(5), ad(30)
TE-C-3	"	"	18.11	pf(75), cf(20), ad(5)
TE-C-4	"	"	24.97	pf(50), cf(25), ad(25)
TE-C-5	"	"	20.90	pf(85), cf(10), ad(5)
TE-C-6	"	"	20.64	pf(50), cf(40), ad(10)
TE-C-7	20	"	26.11	pf(50), cf(40), ad(10)
TE-C-8	"	"	8.57	cf(20), ad(80)
TE-C-9	"	"	25.84	pf(80), cf(20)
TE-C-10	"	"	28.80	pf(90), cf(10)
TE-C-11	"	"	9.72	ad(100)
TE-C-12	"	"	15.83	cf(5), ad(95)

* 1) 試験片形状・Cタイプ, 人工海水中(30°C)

疲労寿命N_f

$$\sigma = 25 \text{ kgf/mm}^2, \text{ TE-C-1} \sim 6: N_f = 2.72 \times 10^5 \sim 4.50 \times 10^5 \text{ (約11日)}$$

$$\sigma = 20 \text{ kgf/mm}^2, \text{ TE-C-7} \sim 9: N_f = 2.36 \times 10^6 \sim 3.034 \times 10^6 \text{ (約3ヶ月)}$$

TE-C-10~12: N_f = 4.78 × 10⁶ (約5.5ヶ月) で試験中止

* 2) 疲労試験後の破断箇所周辺における塗膜の付着強さ試験

* 3) () 内の数字は破断形態の占める割合 (%)

pf: 素地からのはがれ, cf: 塗膜の凝集破断, ad: 接着剤からのはがれ

(8) 繰返し荷重と塗膜の交流インピーダンス変化挙動

(a) 繰返し荷重を受ける塗装材のインピーダンスの初期変動

TE塗装材（Cタイプ試験片）を常温の人工海水中に浸漬した場合における交流インピーダンス（抵抗成分）の経時変化を図3.6.2(22)に示す。同図は同種の2枚の試験片について計測した結果を示しているが、約1日程度までインピーダンスの急減が見られその後は比較的安定していることが分かる。また、インピーダンスの変化は測定周波数 f_a が小さい程顕著であることがうかがえる。図3.6.2(23)は、試料を人工海水浸漬し約2日後に繰返し応力を 31.7 kgf/mm^2 として疲労試験を行なった場合の経時変化を示している。同図において、水分の塗膜へ進入と思われるインピーダンスの急減後にインピーダンスの増加がみられるがこれは塗膜面に生じる生成物のためと推察される。繰返し応力が負荷後はインピーダンスの急減が観測され、塗膜面の完全な破損と解釈されよう。

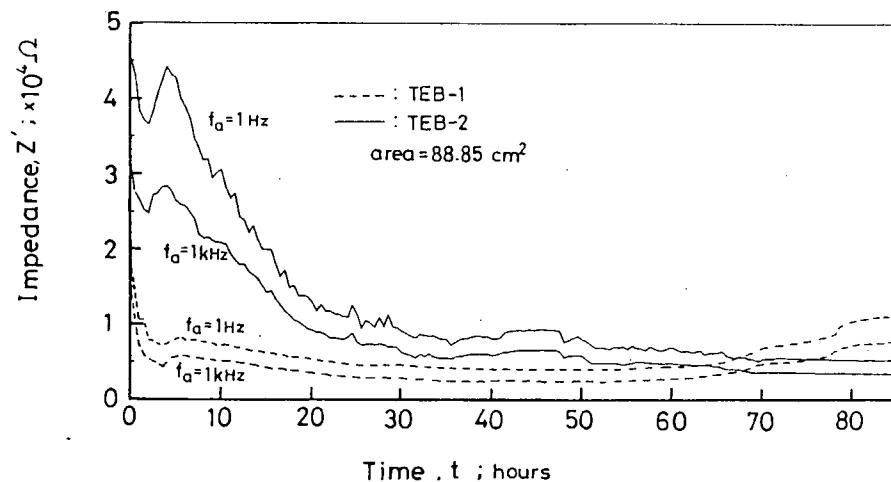


図3.6.2(22) TE系塗装材の人工海水浸漬後における Z' の経時変化

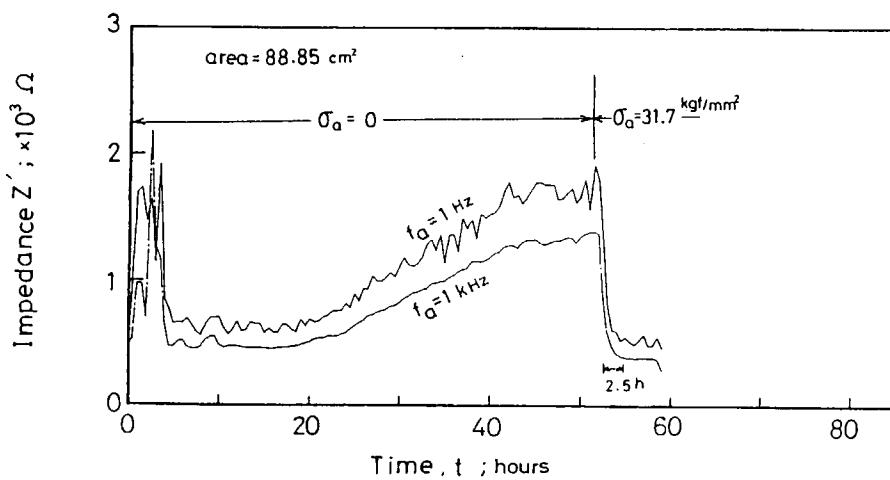


図3.6.2(23) 繰返し荷重を受けた塗装材の Z' 急減の一例

次に、繰返し応力 σ_n が 25.9 kgf/mm^2 、応力繰返し速度 f が 300 cpm として腐食疲労試験を行なって得られたインピーダンスの経時変化を図 3.6.2(24) に示す。ここで、疲労試験は試料を常温人工海水中に浸漬後、約 2 日後のインピーダンスが安定したのを確認し、また、外部容量 C_{ext} を $0.1 \mu\text{F}$ として開始した。同図で a は疲労試験中、b は無負荷で疲労試験を中断していた期間を表わしており、ここでも疲労試験を中断後にインピーダンスの増加がみられた。また、疲労試験中断時間を無視し、応力繰返し数 N を x 軸にインピーダンスの変化を示したものが図 3.6.2(25) である。同図から繰返し応力が 25.9 kgf/mm^2 の場合、 N が約 9×10^3 で塗膜が破損したと考えてよいと思われる。また、コール・コールプロットで示した図 3.6.2(26) からも N が 9×10^3 前後で塗膜の破損が推察される。一方、この試験条件での塗装材の疲労寿命 3.1×10^3 であった。すなわち、交流インピーダンス法で塗膜の破損を感じた $N = 9 \times 10^3$ は試験片破断寿命の約 3 % であり、かなり早期に塗膜の一部に異常が確認されている。しかし、塗装材は大気中の寿命とほぼ同じで、疲労寿命に及ぼす防食効果を十分に保っている。

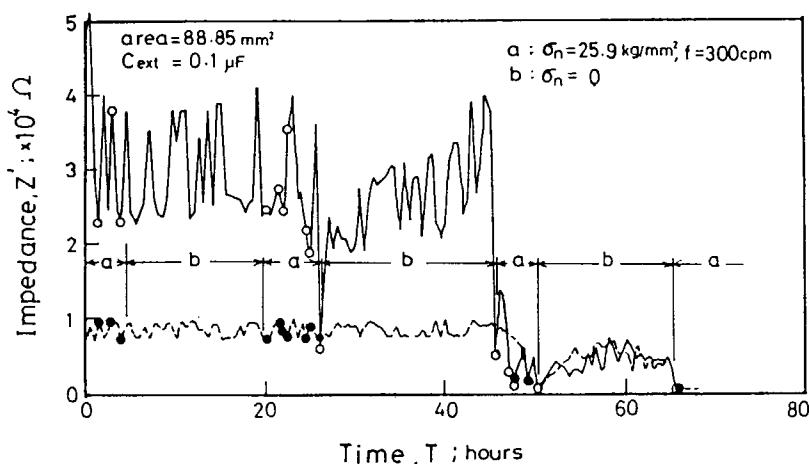


図 3.6.2(24) 繰返し荷重期間及び無荷重期間における Z' の変化

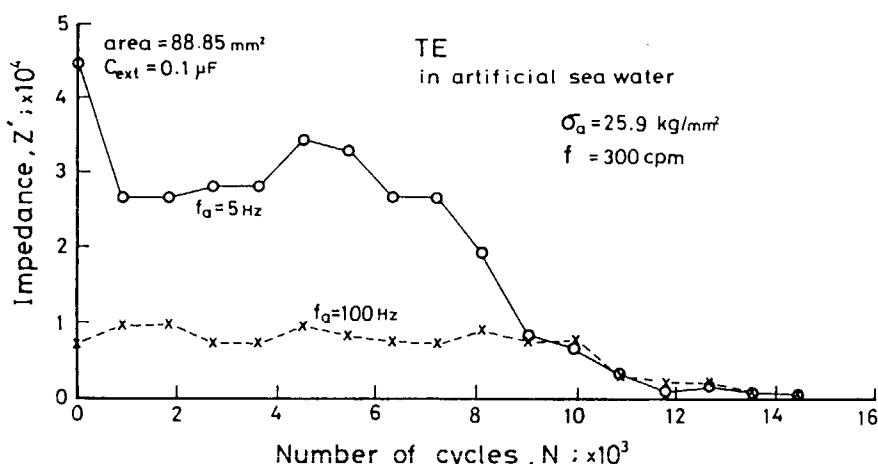


図 3.6.2(25) TE 系塗装材の人工海水中の疲労試験における Z' の変化

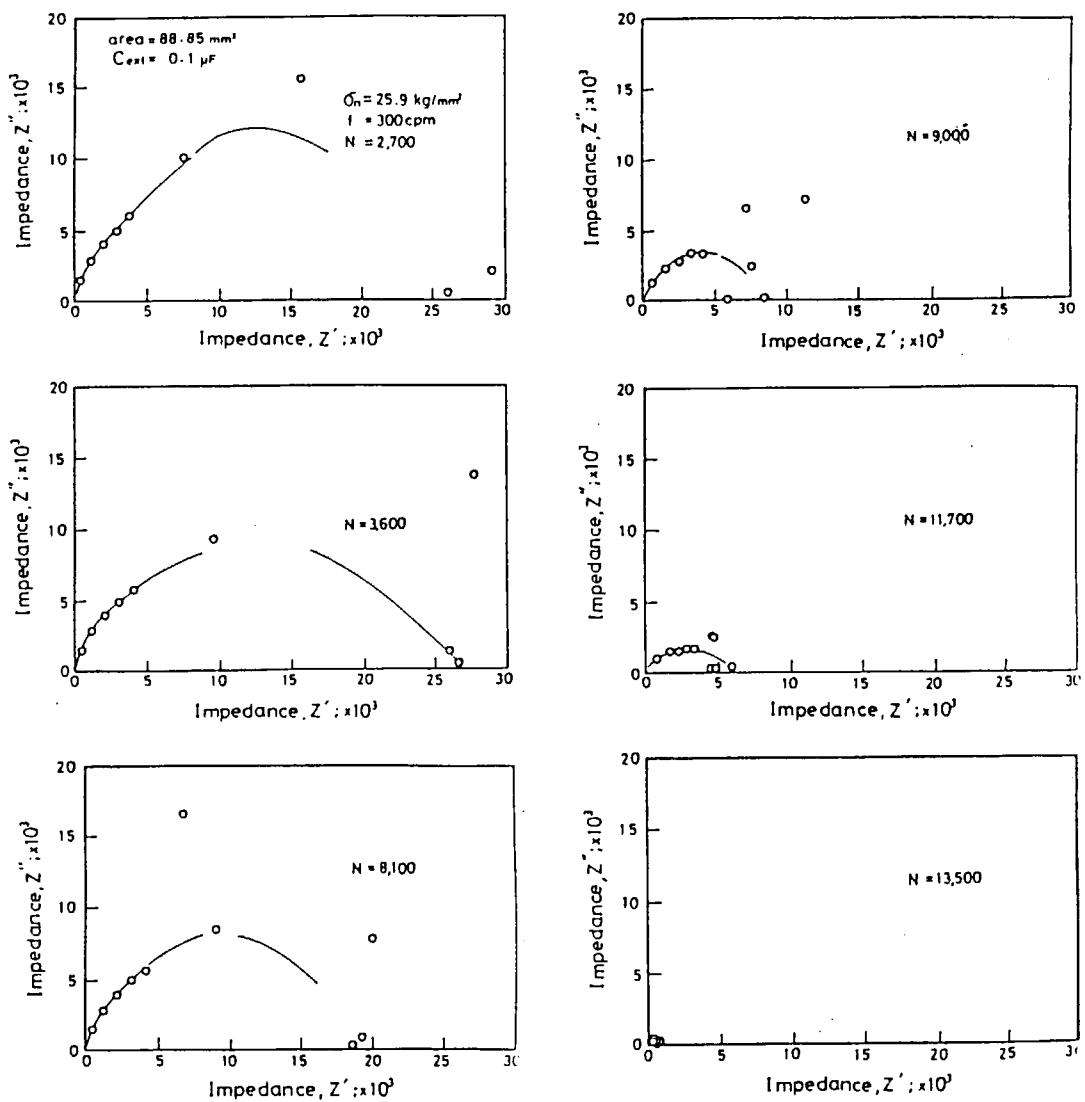


図3.6.2(26) TE系塗装材の人工海水中の疲労試験における
コール・コールプロットの例 ($\sigma_0 = 25.9 \text{ kgf/mm}^2$)

(b) 小応力の塗膜劣化挙動

塗装材に加わる繰返し応力を $5 \sim 20 \text{ kgf/mm}^2$ の間で段階的に変化させた場合の塗膜のインピーダンスの経時変化を連続測定した。応力繰返し数 N を 30,000 毎に繰返し応力 σ_0 は 5 kgf/mm^2 づつ増加させて計測して得られたコール・コールプロットの例を図3.6.2(27)に示す。同図で、インピーダンスの抵抗成 Z' と容量成分 Z'' の関係を示す円弧の形が Z' の高い値を示す部分でいろいろ変動していることが分かる。すなわち、測定周波数の低い部分で塗膜の劣化状況の複雑さを示している。

図3.6.2(28)は各ブロック（応力）毎の Z' の経時変化を示したものである。同図は、各ブロックで応力が変化した直後の Z' の低下がみられるがやがてもどり定常な値を示すことがわかる。また、その Z' の変化は繰返し応力が大なるほど大きい。この Z' の変動挙動は、繰返し荷重に対する塗膜の状態が一定であるところに他の応力レベルに変化すると塗膜を貫通する水分の量などが変化するためと推察される。

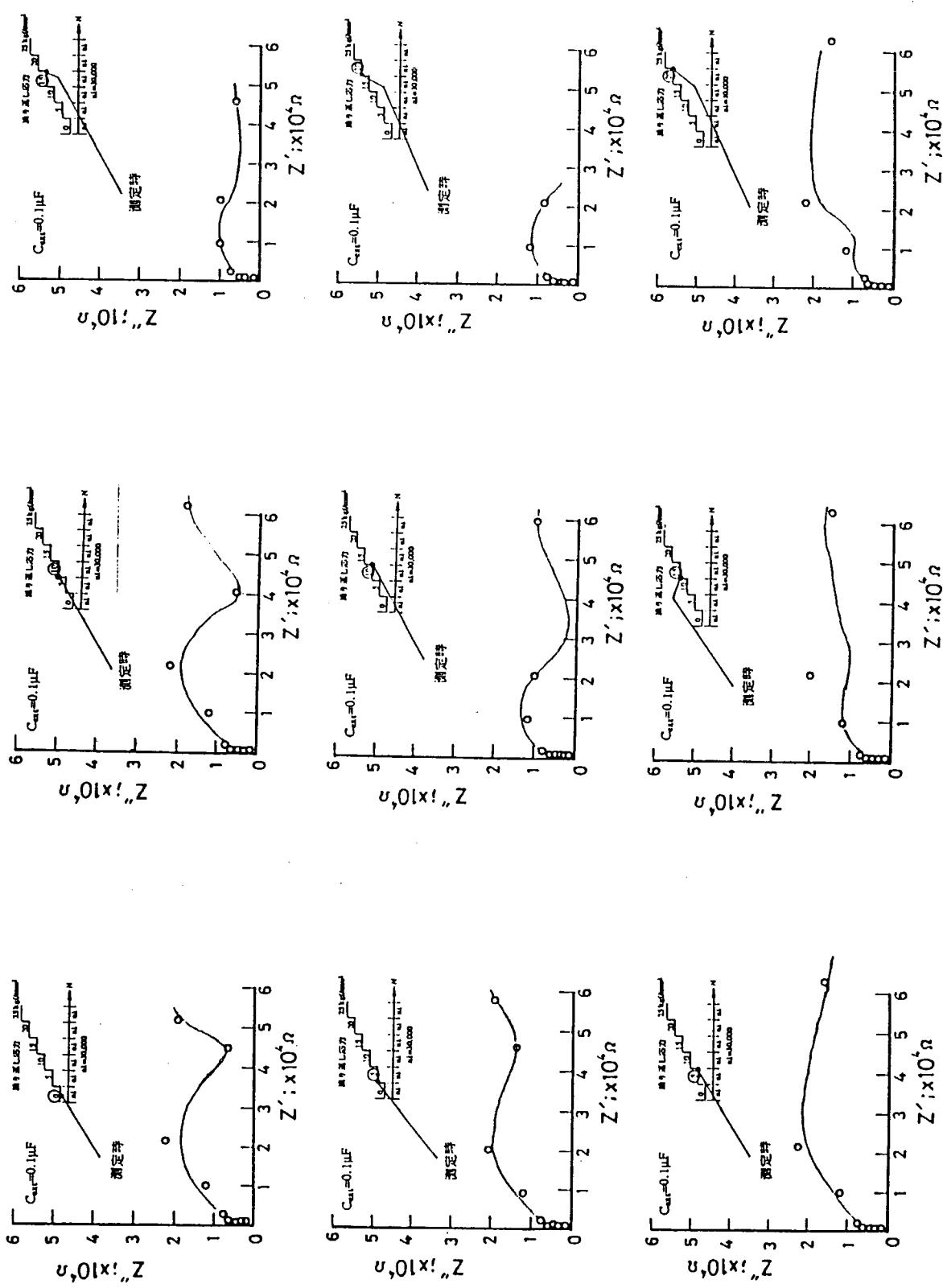


図3.6.2(27) 繰返し応力を段階的に上昇させた時のコール・コール プロット図

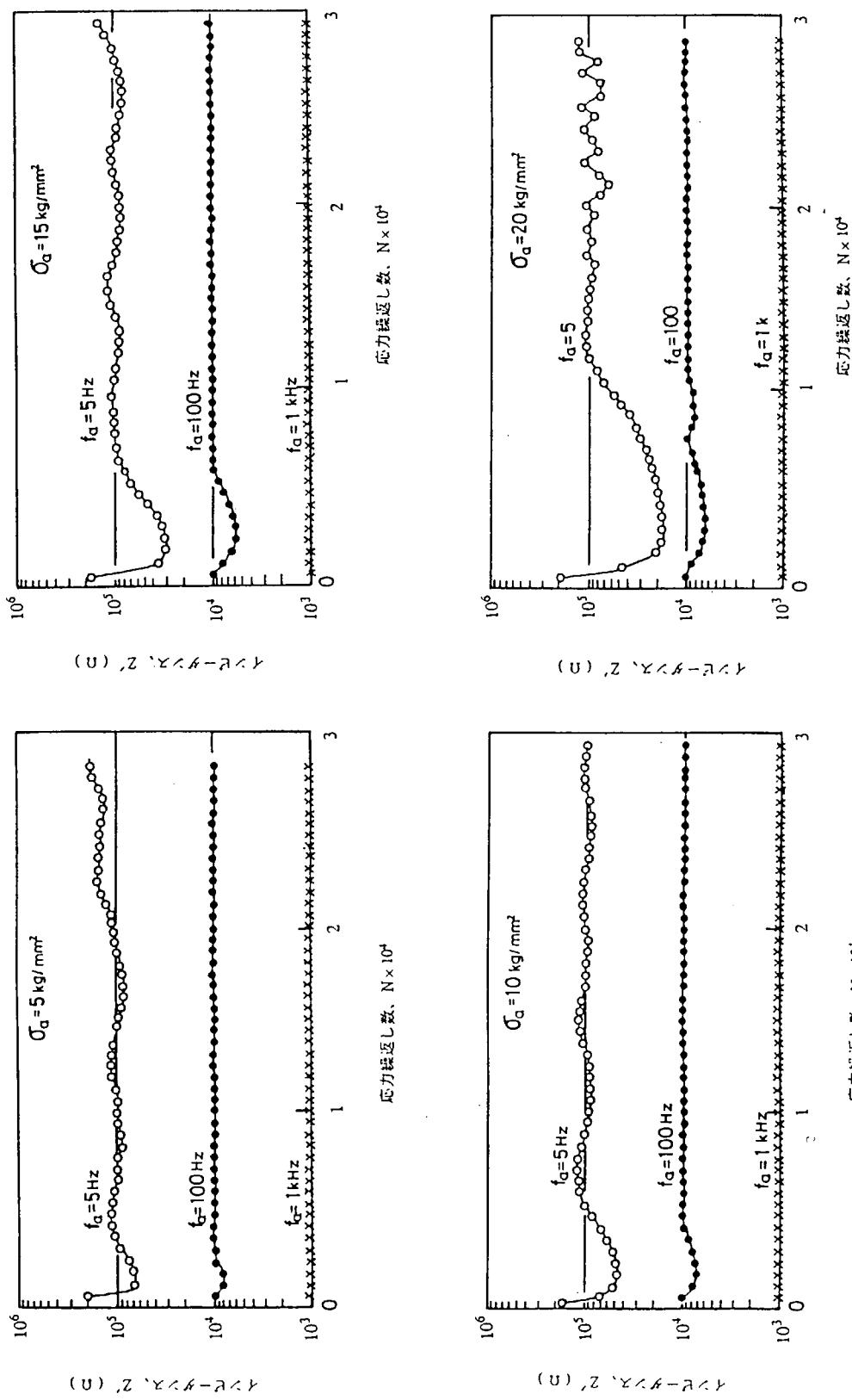


図3.6.2 (28) 繰返し応力を段階的に上昇させた時の塗装材の Z' の変化

(c) 塗装材の塗膜劣化寿命と疲労寿命

塗装材の塗膜のインピーダンス値と腐食疲労寿命との関連を調査するため、繰り返し応力 σ_r は 25kgf/mm^2 とし、TE系塗装試験片（Cタイプ）6枚について人工海水中における同一環境の疲労試験を行った。この時の6枚の試験片の破断寿命は $2.45 \times 10^5 \sim 4.81 \times 10^5$ の範囲であり、先に行った6枚の試験結果（表3.6.2(6)）とほぼ同じであった。

実験開始後の各試験片のインピーダンス Z' を破断順序番号を横軸としてプロットしたものが図3.6.2(29)である。同図は、 Z' は応力繰り返し数 N が 10^4 までそれほど変化していないが 10^5 になると大きく変化し、パラツキも大きいことを示している。また、 Z' は測定周波数に依存していることが分かる。次に、塗装材の破断寿命に対する繰り返し数の割合（ $N/N_f \times 100\%$ ）と Z' の実験開始時のインピーダンス Z_0 との割合（ $Z'/Z_0 \times 10^5$ ）との一例を示したものが図3.6.2(30)であり、この図からも測定周波数の依存性が大きい。例えば、同じ図から初期のインピーダンスからの減少率は $f_s = 5\text{Hz}$ の時、破断寿命の5%程度で大きくなっているが、 $f_s = 1\text{kHz}$ は95%程度にならないと変化していないことがわかる。したがって、特定の測定周波数が設定されれば、 Z' の変化による塗膜劣化評価に有効であるが現在のところ限定することが出来ない。また、目視による塗膜表面観察から、塗膜破損部分と塗装材破断箇所が同一とは限らず、この結果からもインピーダンス変化と疲労寿命との関連はつけにくいことが推察される。

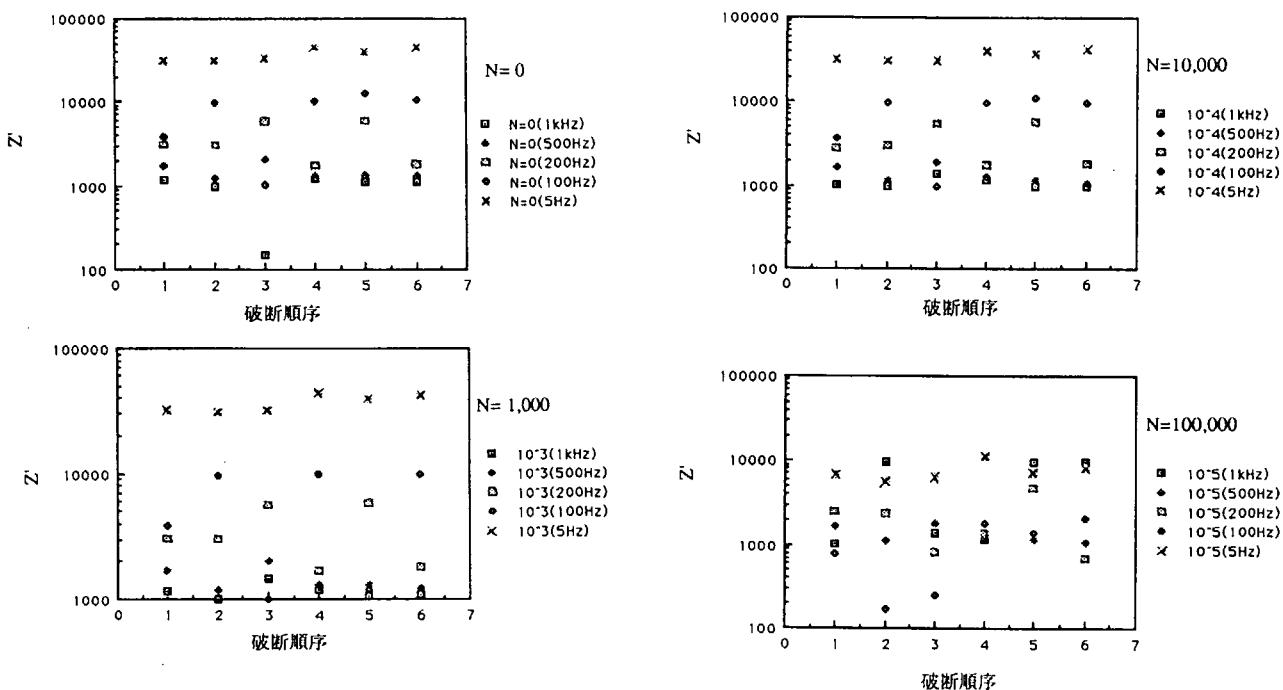


図3.6.2(29) TE系塗装材の疲労試験における Z' と破断順序の関係

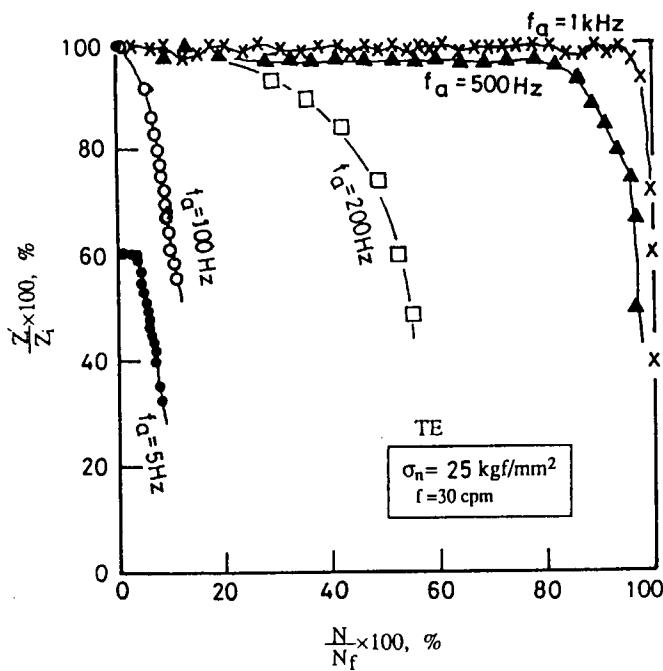


図3.6.2(30) TE系塗装材の疲労試験におけるインピーダンス測定周波数による Z'/Z の減少率

3.6.3 まとめ

“繰返し荷重の影響による塗膜の耐久性”については世界的にもほとんど解明されていない。本研究部会では、稼働海洋構造物の波浪などによる繰返し荷重を受けていることを考慮し、塗膜の耐久性に及ぼす繰返し荷重の影響については重要な問題と考え、より実際的な条件で塗膜の劣化評価を検討した点で特色がある。結果としては、限られた研究期間の中で、実用的で十分に有効な評価法を確立することができなかったが、各種防食仕様の塗膜劣化状況を観察できたこと、援用マイクロコンピュータによる塗膜の交流インピーダンス計測によって繰返し荷重による塗膜の耐久性のモニタリングへの見通しができたことなどが挙げられる。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 対象とした5種の防食仕様塗膜の中には、 $\pm 20 \text{ kgf/mm}^2$ の繰返し荷重の影響を大きく受けるものもあり、一方ほとんど影響を受けないものもある。特に、塩化ゴム系塗膜（防食仕様No.2・CR系）は繰返し荷重の影響を受け、比較的早期に塗膜抵抗が低下する傾向がある。大気中での繰返し荷重では外観的にはほとんど変化は見られないが、海水中では繰返し荷重を受ける部分の塗膜には早期にふくれや割れが発生し、素材の破断に至る場合がある。ただし、海水中でも電気防食を併用した場合には電気防食の効果により素材の破断には至らない。
- (2) タールエポキシ系塗膜（防食仕様No.1・TE系）及びエポキシ系塗膜（防食仕様No.5・PE系）は低温海水環境下では塗膜傷の有無にかかわらず繰返し荷重下においても異常は見られなかった。しかし、常温海水下では有傷塗膜の傷周辺部にふくれ発生が見られた。なお、電気防食を併用した場合には錆の発生もなく、さらに長期耐久性が期待できる。
- (3) 厚膜無機ジンクとタールエポキシ系塗膜（防食仕様4・IZ+TE系）及びエポキシガラスフレーク系塗膜（防食仕様No.6・PEF系）の2種は海水温度や塗膜傷の有無にかかわらず繰返し荷重の影響を受けず、かな

り長期にわたる耐久性が期待できる。特に、防食仕様No.4（IZ+TE系）の塗膜では、傷部でも下塗り厚膜無機ギンク（IZ）塗膜の防食作用により錆の発生は見られない。

- (4) 無塗装の裸軟鋼板は、常温海水や低温海水環境下での繰返し荷重では繰返し数 $N = 3.1 \sim 3.6 \times 10^6$ （約7～8箇月）程度で破断したが、電気防食を併用した場合には繰返し数 $N = 8.3 \times 10^6$ （約19箇月）でも破断せず、さらに長期の耐久性を有するものと思われる。
- (5) タールエポキシ系塗装材（防食仕様No.1）の人工海水中における腐食疲労寿命分布形状はワイブル分布に従う傾向を示し、その形状母数は裸材の場合と比較して小さく、塗装材の疲労寿命の変動が大きいことを示した。また、寿命分布の簡易推定にベイズの定理の応用による方法が有効であることを示した。
- (6) 繰返し荷重を受けることによって塗装材の塗膜の付着強さは減少し、その傾向は繰返し応力の大きくなるほど増加する。
- (7) 繰返し荷重を受ける塗装材のインピーダンスの抵抗成分は時間とともに低下するが、途中で荷重が中断すると増加する傾向を示す。これは塗膜面の生成物のためにインピーダンスが増加するものと推察される。
- (8) TE系塗装材において塗膜のインピーダンス測定法による塗膜劣化評価から、腐食疲労寿命の塗膜の抵抗成分の減少が大きい試験片ほど低下する傾向がみられた。

参考文献

- 1) Macfallannd, W.J. : Uses of Bayes Theorem in Its Discrete Formulation for Reliability Estimation Purposes, Seventh Reliability and Maintainability Conference (1987)
- 2) 板垣 浩, 石塚鉄夫他 : 疲労寿命の確率分布推定法について, 日本造船学会論文集第 141号 (1977)

3.7 塗装金属の耐久性についての一考察

(1) はじめに

防食塗装鋼は、種々の使用条件下において、塗膜内に環境中の水分、酸素および腐食性イオン（例えばCl⁻イオン）等が浸透し、やがて下地金属と塗膜の界面において腐食反応が進行する。この結果外観上はブリスタ、発錆現象が見られるようになる。この劣化挙動は一般に図3.7.1のように示すことができる。

このように劣化はある一定の誘導期間の後に局所的に始まり、時間とともに全面に広がっていく。本報はこの劣化モードのメカニズムについて考察する。

(2) 塗装金属の劣化モードにおける塗膜厚の影響

塗装鋼の海水中における発錆の進行状況は図3.7.2に見られるように、或る時間経過後に発錆が始まり、時間と共に発錆面積が増加する。

塗膜が厚いほどこの図は発錆開始時間は遅く、発錆面積の増加率は小さく、塗装鋼の発錆モードに対する塗膜厚の影響の大きいことを示している。

塗装金属発錆の程度をF(t)または発錆開始の時間をt₀とおいて

$$\left. \begin{array}{l} t < t_0, F(t) = 0 \\ t \geq t_0, F(t) = K \cdot t^n \end{array} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

一方、t₀と塗膜厚との関係を次のように仮定する。

$$t_0 = K \cdot \ell^n \pm \tau \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここに ℓ : 塗膜厚さ (μm)

K : 常数

τ : 下地処理に関係する関数

$K \ell^n >> \tau$ の場合を考えると(1), (2)式から(3)式が定義される。

$$\left. \begin{array}{l} t < K \ell^n, F(t) = 0 \\ t \geq K \ell^n, F(t) = K \cdot f(t) \end{array} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

膜厚分布関数は不明であるが、ここでは一応正規分布関数と仮定して検討する。膜厚分布がこの関数に従わなくても、これから推論する方法の本質には差支えない。

塗膜の平均 μ 、分散 σ^2 の正規分布N(μ ・ σ^2)の確率密度関数f(ℓ)は、図3.7.3で示され、(4)または(5)式で表される。

$$f(\ell) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} U^2\right) \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

ここに $U = \frac{\ell - \mu}{\sigma}$ (標準化変数)

$$f(\ell) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ell - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

(3), (5)式から

$$\left. \begin{array}{l} F(t) = 0 ; t < K \cdot f(\ell) \\ F(t) = K f(\ell) ; t > K \cdot f(\ell) \end{array} \right\} \quad (6)$$

∴ ブリスタ開始時間 t_0 は(2)式 (但し $\tau = 0$) および(5)式から $n = 2$ の場合、(7)式で示される。

$$t_0 = K \cdot \ell^n = K \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ell - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \right]^2 \quad (7)$$

また塗膜の累積分布関数 $F(\ell)$ は(5)式から(8), (9)式で示される。

$$F(\ell) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma \right) \int_{-\infty}^{\ell} \left[\exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ell - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \right] d\ell \quad (8)$$

$$F(U) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma \right) \int_{-\infty}^U \left[\exp\left(-\frac{1}{2} U^2\right) \right] du \quad (9)$$

ブリスタ発生 3 %までの膜厚は(9)式において

$$0.03 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^U \exp\left(-\frac{1}{2} U^2\right) du$$

函数表より $U = 1.56$ と求まるので(4)' 式から

$$\ell = \mu - (\sigma \times 1.88) \quad (10)$$

例えば $\sigma = 50 \mu m$, $\mu = 250 \mu m$ とすれば

$$\ell = 250 - 50 \times 1.56 = 172 \mu$$

(7)式を使用してブリスタ開始時間 t は求まるが、 K に関する知識が必要である。これに関しては節尾に示した参考資料(1)式がある。

3 %発錆を耐久年数とすれば参考資料中の(1)式より 20°Cにおいて

$$D_N = 1.10 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$L = \frac{(172 \times 10^{-4})^2}{1.10 \times 10^{-12}} \exp \left\{ \frac{25.6(20 - 20)}{20 + 273} \right\} \frac{1}{31536000} = 8.5 \text{ 年}$$

となる。

因みに 50°C 海水では 10 ヶ月となる。

(3) まとめ

塗装膜厚の分布を考慮し、ブリスタ、発錆までの期間が $C \ell^n$ 浸透によると仮定し、耐久性を考慮した。塗膜厚さによれば、下地金属の粗度、塗装下地処理グレード、表面処理等による τ 項の影響を検討することによりより実情に合ったものになると考えられる。

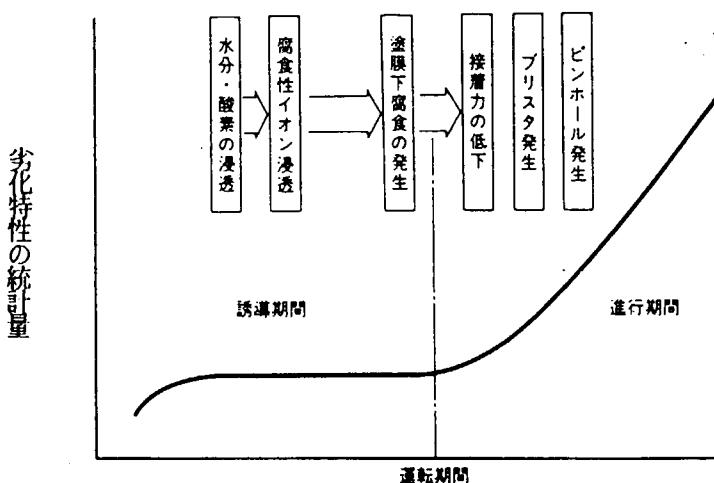


図3.7.1 塗膜劣化の経時変化

塗膜劣化は塗膜下腐食の発生によって急速に進行する

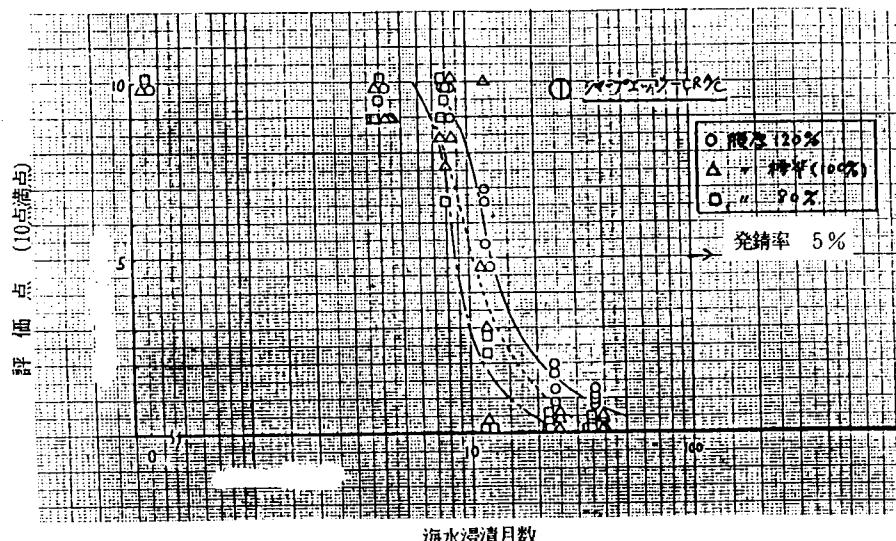


図3.7.2 塗装鋼板の発錆モード

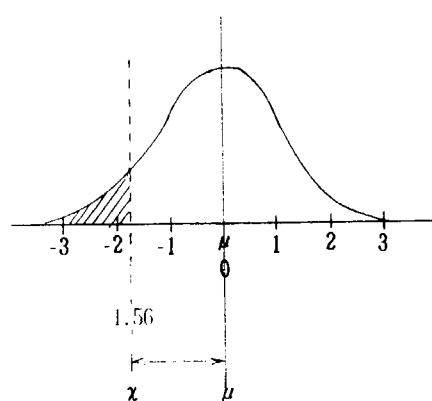
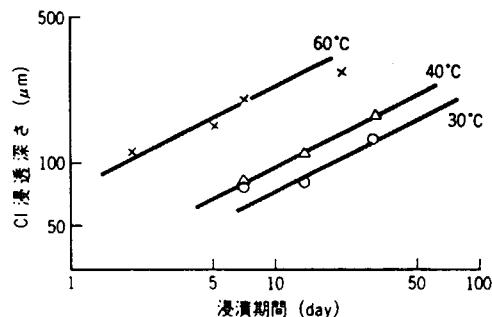
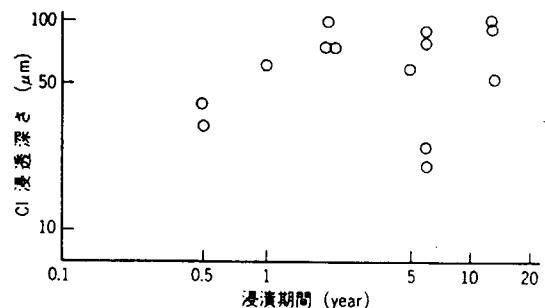


図3.7.3 塗膜厚の確率分布



- a) MHI 促進液中における Cl の浸透深さ Cl 浸透速度は温度依存性がある。促進液の海水に対する促進倍率は 40°C の場合 98 倍である。
Depth of penetration of Cl ions in MHI's accelerative solution



- b) 自然海水中における Cl 浸透深さ 実船の Cl 浸透深さを 13 年間まで調査したところでは、Tar-Epoxy 施工膜厚 (250 μm) は妥当な数値である。
Depth of penetration of Cl ions in natural sea water

当社は、海水環境で使用される塗膜の寿命予測を行うため、図 a) の MHI 促進液データ及び図 b) の自然海水中での試験結果から式(1)の寿命予測式を導いた。

$$L = \frac{\ell^2}{D_N} \exp \left(-\frac{25.6(20-T)}{T+273} \right) \cdot \frac{1}{31536000} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに、

L : 塗膜寿命 (year)

ℓ : 膜厚 (cm)

D_N : 海水中での C ℓ 拡散係数 (cm/s)

T : 温水温度 (°C)

4. 塗膜の耐久性に関するデータベース

4.1 データベース研究の意義

塗膜の耐久性システムの中で、最も重要な役割を果たすのがデータベースである。耐久性に関する様々な調査・研究の結果得られた成果は、データベースの形になって初めて実際の構造物の「塗装による防食設計」に役立てることが出来るからである。

現状では、次の3つのデータベースが必要である。

- ① 耐用期間データベース
- ② 劣化度データベース
- ③ 施工要因に関するデータベース

①の耐用期間データベースは、塗装の仕様、使用環境等に対し、当該塗膜の耐用年数を推定するためのものである。ただし、この場合の塗装は、比較的大きい構造物の平面部分のように、塗装が理想的に行われた場合（角や隅の部分との対比で）を想定している。

②は劣化度データベースは、本研究部会で、複数の参加委員から提出された塗膜劣化に関するデータをまとめ、相互比較を行い、劣化に関する法則性を見出すためのものである。将来的には、測定した劣化データから、その塗膜の余寿命を測定できればよいのであるが、そこまでは達していない。

③の施工要因に関するデータベースは、本来は、極めて多様な内容を持ったものであるはずである。ここでは、塗膜の劣化と極めて強い関係のある塗膜厚さについてのみとりあげた。即ち、塗装対象の形状と塗膜厚さの分布との関係を調べた。将来は、塗装すべき構造の「塗装設計」を行う際に、施工と関係する隅角部の形状、溶接部の整え方、下地処理の方法、施工時の環境条件（季節、屋内・屋外の別、施工者の資格天候等々）等が、塗膜の防食性に及ぼす影響に関するデータを、必要に応じて引き出せるものにする必要がある。

4.2 耐用期間データベース

4.2.1 はじめに

鋼構造物の防食塗装の耐用期間は、構造物の耐久性および安全性、さらに、維持・管理の経済面などから重要な問題である。しかし、影響する要因の複雑さから、条件と材料などの組み合わせで経験のないものについては、その耐用期間の推定は困難なのが現状である。著者らは、海洋構造物の防食塗装80サンプルについて耐用期間の要因解析を行い、ある程度実用性のある推定方法を示した¹⁾。しかし、解析対象としたサンプルの性質上、使用環境、金属素地調整などに偏りが見られ、一般的な塗装には適用できないものであった。一方、陸上鋼構造物の防食塗装の耐用期間に関しては、プラントの塗装指針²⁾などが見られる。そこで、海洋構造物の防食塗装のサンプルに陸上プラントの標準塗装を加える事により、防食塗装の耐用期間の汎用性の高い推定方法を示すと共に、より広く要因についての検討をくわえた。

4.2.2 背景

(1) 塗装劣化における半対数則

同じ塗装でも暴露条件により劣化の速さは異なる。この違いは、半対数則³⁾で説明される。

$$Y(x_0, x_1) = A \exp [B(x_0 - x_1)] \quad (1)$$

ここに、 $Y(x_0, x_1)$ は塗装の評価値（健全さを表す特性値、白亜化などを表す指数）が x_0 から x_1 に低下するに要する期間、 A は評価値 x がほとんど変化しない誘導期間、 B は暴露環境に関係する定数である。

誘導期間Aは、塗装自身の劣化に対する抵抗（資源）であり、その仕様、施工などの影響を受けると考えられる。

(2) 耐用期間

塗装の耐用期間の定義は、対象構造物の重要度、オペレーションなどにより異なるものと考えられる。一般に認められている耐用期間は、塗装の塗替え期間であり、おおむね3%程度の発錆が認められるまでの期間である。しかし、本報告で対象とする2つのグループ、海洋構造物とプラントとでは、その評価が異なる可能性もある。評価に差があるとすれば、それは耐用期間を定める評価値、すなわち(1)式の x_p の差である。プラントにおいて耐用期間に達したと評価される x の値を x_p 、海洋構造物のそれを x_s とし、プラントと海洋構造物との塗装の耐用期間をそれぞれ Y_p と Y_s とすると、(1)式より、

$$\begin{aligned} Y_p &= A \exp(B - \Delta x_p) \\ Y_s &= A \exp(B - \Delta x_s) \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここに、 $\Delta x_p = x_0 - x_p$ 、 $\Delta x_s = x_0 - x_s$ 。

(2)式の Y_p 、 Y_s のように評価の異なるグループの耐用期間を同じ基準で取り扱うには、 $B \Delta x$ の値をグループにより異なるものとする必要がある。

(3) 塗装厚さと耐用期間

前節より、塗装の耐用期間は塗装下金属素地に生じる腐食生成物の量、すなわち、塗膜を通過した酸素量で定まるものと考えられる。Mengesら⁴⁾は、塗膜への物質の拡散から塗装の耐用期間を

$$Y = \frac{T^2}{6D} + y \quad (3)$$

と表した。ここに、 T は膜厚、 D は拡散係数、 y は付着強さおよびその他の要因による。

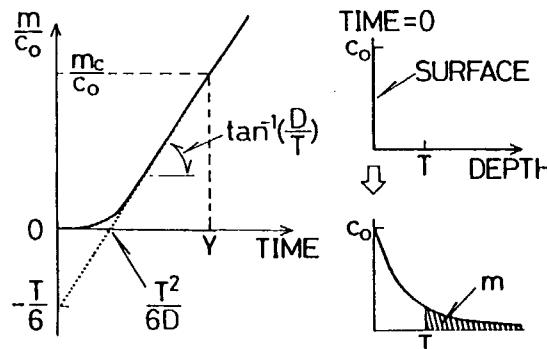


図4.2.1. 膜厚の効果

図4.2.1はこのモデルの解釈を示したものである。塗装用材料の半無限体を仮定する。この表面が時刻0に濃度 C_0 の腐食性物質の溶液に接し拡散が始まった。表面から深さTの単位断面を通過する物質量mは時間と共に増大する。時刻が $T^2/6D$ より後になるとmは時間に対してほぼ線形に増加する。mの変化の漸近線が図中点線で示されている。この漸近線の時間軸切辺は $T^2/6D$ であり、(3)式の右辺第1項は腐食性物質が、Tの膜厚の塗装の下に達するに要する時間と考えられる。 $T^2/6D$ を過ぎると、塗装の下では腐食反応が進行し、その後は耐用期間は付着強さなどの影響を受ける。Mengesらの取り扱った腐食性物質は、塩酸と硝酸であった。このように強い腐食性物質では、塗装下金属素地に腐食性物質が到達するまでの期間が耐用期間の大きな部分を占める。しかし、一般的な鋼構造物の塗装では透過物質は酸素と考えられ、 $T^2/6D$ は長くとも数日のオーダーであり耐用期間に比べれば無視できる。この時、図4.2.1のmの時間変化は、原点を通る傾き $\tan^{-1}(D/T)$ の直線に近似される。mのある値 m_c をもって耐用期間を決めるなら、膜厚Tと耐用期間Yとの間には以下の比例関係が見出される。

$$Y = \frac{m_c}{D C_0} \quad T = k T \quad (4)$$

ここに、kは速度の逆数の次元を持つ。この膜厚と耐用期間との比例関係は、経験的に認められており、要因解析でも確かめられた¹¹⁾。

(4) 数量化理論第I類⁷⁾

ある数量（ここでは耐用期間）で評価される現象が、幾つかの質的な特性（環境、施工その他）の影響を受ける時、その影響の程度を数量化して評価値を予測する手法に量化理論第I類がある。

この手法は、1つの特性要因を幾つかに区分し、区分されたグループ毎に数量を与え、線形結合の推定式を表現する〔(6)式参照〕。

4.2.3. サンプルと耐用期間の推定式

(1) 使用サンプル

日本造船研究協会が実施したアンケート調査の結果⁵⁾、鉄道技術研究所（当時）が行った洋上暴露実験の結果⁶⁾およびエンジニアリング振興協会のプラント塗装指針²⁾の標準塗装をサンプルとして使用した。次節の要因のグループおよび使用されている塗装用材料で分類し、120サンプルを解析対象とした（付-2参照）。

(2) 要因の抽出

防食塗装の耐用期間は、塗装自身の環境に対する抵抗（資源）と環境との関係で定まる。塗装の資源は、施工、積層構造および膜厚の影響を受ける。実機に施工されたものでは、さらに人的な事故、被塗装構造物の種類などの要因もあるがここでは取り扱わない。

(a) 環境要因

環境要因の因子は、照射紫外線量、大気あるいは海水中の化学成分、降雨量、気温、水温の変化などがある。しかし、これら多数の要因を測定して塗装の耐用期間を論じた例は極めて少ない。そこで、本報告では暴露条件により以下の8グループに分けた。

e_1 : プラントにおける緩やかな腐食性環境

e_2 : プラントにおける過酷な腐食性環境

e_3 : プラントにおける非常に過酷な腐食性環境

- e₄ : 海洋構造物の海上大気中
- e₅ : 飛沫／干満帶で電気防食あり
- e₆ : 飛沫／干満帶で電気防食なし
- e₇ : 海水中で電気防食あり
- e₈ : 海水中で電気防食なし

ここに、e₁～e₃はプラント、e₄～e₈は海洋構造物に関するものである。このように、本報告では環境条件を対象構造で分離しているため、4.2.2(2)節に可能性が示された耐用期間に対する評価の差は、この環境要因の部分で吸収される。

(b) 施工因子

施工要因で最も重要なものは、塗装工程の管理（塗布インターバル、途中での補修など）である。また、施工時の環境、施工者の技量等も耐用期間に大きな影響を与えると考えられる。しかし、工程管理も含めて、これらの因子は、資料が得られないため、ここでは取り扱わない。本報告では、金属素地調整、塗布に使用する器具、塗布回数を解析対象因子とする。

(素地調整)

金属の素地調整の程度についてSIS⁸⁾により、以下の4グループに分けた。

- s₁ : SIS Sa 2およびピックリング
- s₂ : SIS St 3以下
- s₃ : SIS Sa 2½
- s₄ : SIS St 3

(使用器具)

使用する器具により、以下の3グループに分けた。

- t₁ : 刷毛、ローラーなどを使用
- t₂ : エアレススプレーだけで施工
- t₃ : 専用器具を使用

ここに専用器具とは、モルタルガンなど、塗装用材料に指定されている器具である。

(塗布回数)

塗布回数により、以下の5グループに分けた。

- n₁ : 1回あるいは2回塗布
- n₂ : 3回塗布
- n₃ : 4回塗布
- n₄ : 5回塗布
- n₅ : 6回塗布

一般的には、塗布回数1回と2とでは塗装の耐用期間に大きな差が見られる。しかし、ここで取り扱うサンプルでは、塗布回数1回の仕様は、海洋構造物用の超厚膜ライニングに限られるため、1回と2回とを同一のグループとした。

(c) 積層構造

積層構造の要因に対するグループ分けは、塗装用材料の組み合わせなどによる優劣を評価するために設け

た。塗装用材料を、以下の4種に分類した。

- i) 下塗用材料
- ii) 中塗用材料
- iii) ライニング系材料
- iv) 上塗用材料

表4.2.1に本報告で取り扱った29種の塗装用材料を分類して示した。下塗用材料には一般的は錆止め、プライマ、ジンクリッヂペイントなどが含まれる。中塗用材料には上記i) ii) iii) iv) に分類されないものをを集めている。プラントにおけるシルバー仕上げ用ペイントもここに含まれる。

積層構造の因子として、使用材料の数、下地、材料の組み合わせを取り上げる。

表4.2.1 塗装用材料

No.	ABBREVIATION	MATERIAL
PRIME COAT		
1	WP	WASH PRIMER
2	EZP	EPOXY ZINC RICH PRIMER
3	IZP	INORGANIC ZINC RICH PRIMER
4	PE. A/C	EPOXY ANTICORROSION PAINT
5	CR. A/C	CHLORINATED RUBBER ANTICORROSION PAINT
6	AR. A/C	ALKYD RESIN ANTICORROSION PAINT
7	OL. A/C	OIL BASE ANTICORROSION PAINT
8	MIO	MICACEOUS IRON OXIDE PAINT
9	EZ	EPOXY ZINC RICH PAINT
10	IZ	INORGANIC ZINC RICH PAINT
INTERMEDIATE		
11	AR	ALKYD RESIN PAINT
12	CR	CHLORINATED RUBBER PAINT
13	PE	PURE EPOXY PAINT
14	TE	TAR EPOXY PAINT
15	U	POLYURETHANE PAINT
16	V	VINYL PAINT
(SILVER)		
17	ALS	ALUMINIUM PAINT
18	CRS	CHLORINATED RUBBER PAINT
19	PUS	POLYURETHANE PAINT
LINING		
20	ESF	POLYESTER GLASS FLAKE LINING
21	PBF	EPOXY GLASS FLAKE LINING
22	TEF	TAR EPOXY GLASS FLAKE LINING
23	VEF	VINYL ESTER GLASS FLAKE LINING
24	PEM	EPOXY MORTAR LINING
TOP COAT		
25	AR. T/S	ALKYD RESIN TOPSIDE PAINT
26	CR. T/S	CHLORINATED RUBBER TOPSIDE PAINT
27	PE. T/S	PURE EPOXY TOPSIDE PAINT
28	PU. T/S	POLYURETHANE TOPSIDE PAINT
29	V. T/S	VINYL TOPSIDE PAINT

(材 料)

表4.2.1の29種の塗装用材料の内、何種類用いているかにより、 $m_1 \sim m_5$ の5グループに分けた。それぞれ1種から5種に対応している。

(下地処理)

下地処理については、以下の3グループに分けた。

p_1 : 調整された金属素地の上に塗装

p_2 : 金属素地上にAl, Zn等をメッキ、溶射、あるいはメタリコンで防食層を作った後に塗装

p_3 : 上記の防食層の上にプライマを塗布

最後のグループ p_3 は、解析の過程で特異なグループとして浮かび上がって来たため追加したものである。

(組み合わせ)

材料の組み合わせにより以下の5グループに分けた。

l_1 : 下塗用材料だけを組み合わせて使用

l_2 : 中塗用材料だけを組み合わせて使用

l_3 : ライニング系材料だけを使用

l_4 : 下塗用材料の上に中塗用またはライニング系材料を積層

l_5 : 下塗用材料を使用し、上塗用材料で仕上げ

(3) 膜厚の取扱い

前にも示されたように、膜厚が大きいほど、塗装の耐用期間は長いと考えられる。(4)式の厚膜化の効果を表す k は、材料により異なると考えられる。そこで、ここでは表4.2.1に示した29種の材料にエポキシ系下塗用塗料(PE, A/C)を基準とする等価膜厚係数を仮定して、塗装の有効膜厚を表すものとした。

$$T = \sum_{i=1}^{29} d_i T_i \quad (5)$$

ここに、 T は有効膜厚、 d_i は表4.2.1の29種の材料の等価膜厚係数、 T_i は*i*番目の塗装用材料の塗布厚さである。

(4) 推定式

4.2.2節に示された半対数則および耐用期間と膜厚との比例関係を考慮して、*j*番目の塗装サンプルの推定耐用期間 Y^j (年)を(6)式で表すものとする。

$$\ln Y^j = A_1 + I \ln T^j$$

$$+ X_E^j + X_S^j + X_T^j + X_N^j + X_M^j + X_P^j + X_L^j \quad (6)$$

$$\text{ここに, } T^j = \sum_{i=1}^{29} d_i T_i^j, \quad X_E^j = \sum_{i=1}^8 \delta_i^j e_i$$

$$X_s^j = \sum_{i=1}^4 \delta_i^j s_i \quad X_t^j = \sum_{i=1}^8 \delta_i^j t_i$$

$$X_n^j = \sum_{i=1}^5 \delta_i^j n_i \quad X_m^j = \sum_{i=1}^9 \delta_i^j m_i$$

$$X_p^j = \sum_{i=1}^3 \delta_i^j p_i \quad X_l^j = \sum_{i=1}^8 \delta_i^j l_i$$

T^j は J 番目のサンプルの有効膜厚 (μm) , T_i^j は J 番目のサンプルに用いられている i 番目の塗装用材料の厚さ (μm) , e_i , s_i , t_i , n_i , m_i , p_i , l_i は 3.2 節に示された因子のグループに与えられる数量である。 δ_i^j は J 番目のサンプルが i 番目のグループに入っている時 1 その他の場合は 0 である。

4.2.4 要因解析

前に示された 120 のサンプルに、数量化理論第 I 類⁷⁾と一般的な最小 2 乗法とを組み合わせて用い(5)式の等価膜厚係数 d_i および 3.1.6 式の係数 A_i , e_i , s_i , t_i , n_i , m_i , p_i , l_i を求めた。なお、各因子の基準値として $e_i = s_i = t_i = n_i = m_i = p_i = l_i = 0$ を仮定した。

(1) 解析結果

要因解析の結果を表 4.2.2 , 3 に示した。表 4.2.2 は、ここで取り扱った 29 種の塗装用材料の等価膜厚係数である。表 4.2.3 は 3.1 (6) 式の係数をしめしている。

表 4.2.2 等価膜厚係数

PRIME COAT									
1:WP 0.2004	2:EZP 2.9826	3:IZP 2.6837	4:PE.A/C 1	5:CR.A/C 0.6155	6:AR.A/C 1.6638	7:OL.A/C 2.6091	8:MOI 1.2155	9:EZ 0.9260	10:IZ 0.7344
INTERMEDIATE									
11:AR 0.4047	12:CR 0.0344	13:PE 0.5000	14:TE 0.3581	15:U 6.3950	16:V 1.8980	17:ALS 0.2953	18:CRS 0.1867	19:PUS 1.4632	
LINING									
20:BSF 0.2368	21:PEF 0.2458	22:TEF 0.2541	23:VEF 0.2912	24:PEM 0.0708					
TOP COAT									
25:AR.T/S 3.0958	26:CR.T/S 0.8432	27:PE.T/S 0.0943	28:PU.T/S 0.5566	29:V.T/S 0.8609					

表4.2.3 要因解析結果

FACTORS	INDBX i	1	2	3	4	5	6	7	8
CONSTANT	(A ₁)	-4.5179							
ENVIRONMENT	(e ₁)	0	-0.4602	-0.8888	-0.3321	-1.0613	-0.5538	-0.4732	-0.4428
SURFACE PREPARATION	(s ₁)	0	-0.5538	0.7423	0.7873				
TOOL	(t ₁)	0	0.1069	0.2452					
NUMBER OF COATS	(n ₁)	0	0.0086	-0.1578	-0.0279	0.3079			
NUMBER OF MATERIALS	(m ₁)	0	0.2429	0.0293	-0.2883	-0.0838			
SECONDARY PREPARATION	(p ₁)	0	0.3826	-1.2627					
LAMINATION STRUCTURE	(l ₁)	0	1.0338	1.2964	1.0337	0.8143			

(2) 耐用期間推定式の信頼性

図4.2.2にサンプルの耐用期間と(5), (6)式による推定値とを比較して示した。サンプルの耐用期間と推定値との比の標準偏差は、自然対数で0.1708であり、95%信頼区間は、0.715から1.40倍となった。図には95%信頼区間が点線で示されている。

1例を除いてサンプルに対する推定値は、95%信頼区間には入っている。このサンプルは、プラントにおける非常に過酷な腐食性環境で10年の耐用期間とする仕様の1つである。この塗装仕様の適用は、プラント塗装指針²⁾では1例だけである。このような少数サンプルに対する信頼性は低い。表4.2.2に示された等価膜厚係数にも一部問題がある。CR.A/C, CR.T/Sと併用されるCRなどは、他の材料との組み合わせが少ないので、過小評価され、その分CR.A/C, CR.T/Sの値が過大になっていると思われる。U, PUの系統にもこの傾向がある。

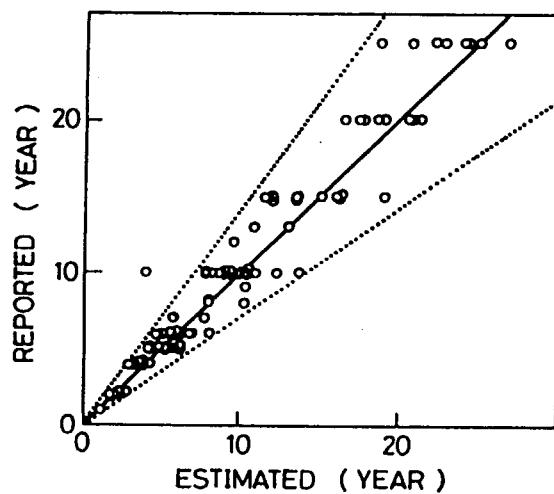


図4.2.2 推定値と報告された値との比較

4.2.5 各種要因に関する検討

(1) 環境要因

表4.2.3に示された環境要因の数量 $e_1 \sim e_8$ は、プラントの3グループ $e_1 \sim e_3$ と海洋構造物の5グループ $e_4 \sim e_8$ と分けられる。前に示したように、この2つの構造物では耐用期間に対する評価が異なる可能性がある。そこで、それぞれの構造物について別個に環境要因を論じる。

(プラント)

プラントの3つの環境 $e_1 \sim e_3$ は、厳しさが1段階増す毎に、ほぼ0.64の比で耐用期間が短くなっている。これは、プラント塗装指針²⁾の標準塗装の構造に起因している。耐用期間は、10年、6年、4年、2年の4つに限られており、同一仕様の塗装では、環境の厳しさが1段階増す毎に、この順番で耐用期間が短くなるものとしている。

(海洋構造物)

海洋構造物では、洋上大気中 e_4 が、当然ながら最も緩やかな環境である。海水中($e_5 \sim e_8$)は、電気防食の有無によらず大気中より厳しい。飛沫／干満帶では、電気防食のない場合 e_6 が海水中より少し厳しいだけなのに対し、電気防食のある場合 e_5 は非常に厳しい腐食環境となっている。

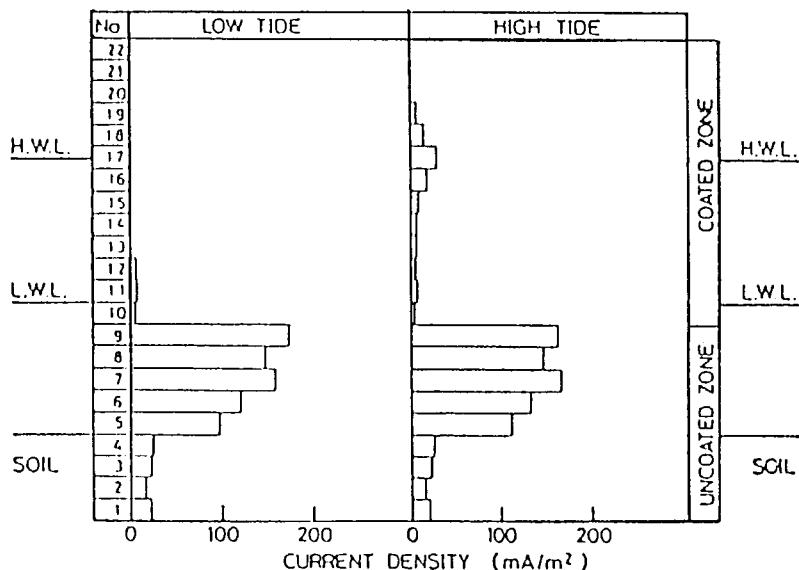


図4.2.3 飛沫／干満帶の防食電流密度

図4.2.3は、膜厚5mmのPEM塗装と電気防食とを併用した場合の流入電流量の分布を測定した例⁹⁾である。図中の番号で1～9の部分は無塗装で、10～22に塗装が行われている。L.W.L.付近で塗装されている部分の流入電流は、潮の干満であまり変化しない。しかし、干潮時に電流の流れないH.W.L.付近では、満潮時には流入電流が増加し、L.W.L.付近よりはるかに大きくなる。電気防食を施した場合、常時接水あるいは湿潤状態のL.W.L.付近（海水中も含む）に比べ、干満により乾燥、湿潤を繰り返すH.W.L.付近では塗膜は電気的な絶縁を喪失しやすいと考えられる。飛沫／干満帶における電気防食の有無による差は、上述の表現を評価しているものと思われる。

(2) 施工要因

施工要因では、素地調整が最も大きな影響を与えるている。使用器具および塗布回数の影響は小さい。素地調整では、パワーツールあるいはハンドツールを用いる S_{t3}以下、S₂のグループの耐用期間が短い。コマーシャルブラストあるいはピックリングのS₁に比べると、S_{a 2½}以上のS₃およびS₄の耐用期間は長い。

(3) 積層構造

積層構造の要因では、材料数の影響は小さい。

下地処理では、メッキ、溶射等は耐用期間を伸ばすが、その上にプライマを塗布した場合には、逆に耐用期間が極端に短くなる（P₂、P₃を比較）。防食保護層とプライマとの界面に問題があると思われる。

塗装用材料の組み合わせでは、下塗用材料だけを組み合わせたI₁のグループの耐用期間が特に短い。

(4) 塗装用材料の等価膜厚係数

前に示された耐用期間と膜厚との比例関係及び、(5)、(6)式から、有効膜厚Tは耐用期間Yと同じ次元を持つとも解釈できる。この時、(5)式の等価膜厚係数d₁は(4)式のkと同様に速度の逆数の次元を持つ事となる。ここで速度とは、(4)式に見られるように、拡散係数のみならず外部環境の物質濃度及び耐用期間を定める透過物質量にも影響され、比較するに適当な物理量がない。そこで、ここでは、塩素イオンの浸透速度と等価膜厚係数との関係を調べてみる。

図4.2.4は、海洋環境に暴露されたタールエポキシおよびライニング塗装への塩素イオンの透過速度の測定値¹⁰⁾と等価膜厚係数とを、両対数グラフ上で比較したものである。等価膜厚係数と浸透速度との間には、反比例の関係が認められる。

4.2.6 結論

海洋構造物とプラントの塗装の耐用期間について要因解析を行い、耐用期間の推定式を作った。推定精度は、95%信頼区間で0.175から1.40倍であった。また、各要因について検討をくわえた結果、以下の結論を得た。

（環境要因について）

プラントについては、サンプルとしたプラント塗装指針の標準塗装の構造の影響が顕著であった。

海洋構造物では、飛沫／干満帶で構造物に電気防食が施されている場合が最も過酷な環境である。

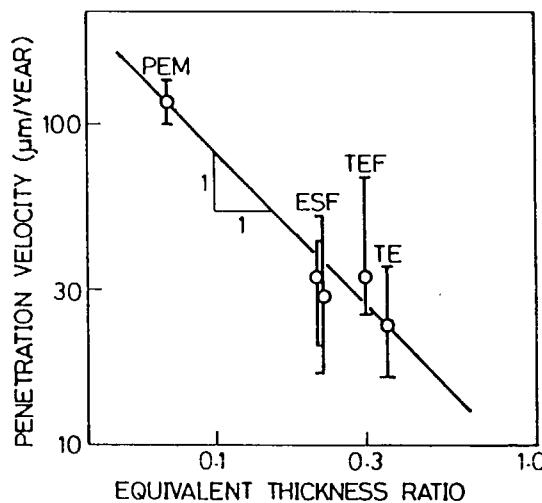


図4.2.4 塩素イオンの浸透速度と等価膜厚係数の関係

(施工要因について)

施工要因では素地調整が最も大きな影響を与える。パワーツールあるいはハンドツールによるものは耐用期間が短い。

(積層構造について)

下地処理では、メッキ、溶射などによる防食層は塗装き耐用期間を伸ばすが、その上にプライマを塗布すると耐用期間が著しく短くなる。

材料の組み合わせでは、下塗用材料だけの塗装の耐用期間は短い。

参考文献

- 1) 松岡, 在田, 翁長, 海洋構造物塗装系の耐用期間の要因解析, 日本造船学会論文集 No.161(1987) p. 422-428.
- 2) エンジニアリング振興協会, プラント塗装指針, (1986), 日本機械工業連合会
- 3) Каневская. Е.А., Едисаветская. И. В., Зубов, П.И., "К вопросу о прогнозировании полговечности полимерных покрытий" Лакокрасочные материалы и их применение, №.2 (1969) с.51-54
- 4) Menges, G., Schneider, W., "Voraussage der Lebensdauer von Korrosionsschutzschichten aus Kunststoff auf Metallen", Kautschuk und Gummi • Kunststoffe, Nr. 5(1972), p. 213-220.
- 5) 日本造船研究協会, 研究資料No.341(1981)
- 6) 桐村他, 海洋環境における防食塗装, 鉄道技術研究報告, №.1070(1978).
- 7) 林, 駒沢, 数量化理論とデータ処理, (1983), 朝倉書店
- 8) Swedish Standard Institution, "Swedish Standard SIS 045-5900-1967", (1967).
- 9) 阿部, 横井, 被覆鋼と電気防食との併用効果に関する実験, 港湾技研資料, №.537(1985).
- 10) 日本造船研究協会, 研究資料No.376(1985).

付. 1 要因解析プログラム例

```

10 OPTION BASE 1
20 DIM A#(30,30),B#(180),C#(30),M#(30),ET#(180)
30 *DATAINPUT
40 OPEN "C:DATA1.DAT" FOR OUTPUT AS #1
50 OPEN "C:DATA2.DAT" FOR OUTPUT AS #2
60 READ DATANUM
70 KAI=1
80 *INCREMENTS
90 READ Y#(KAI)
100 FOR I=1 TO 26:READ B#(I)
110 NEXT I
120 FOR I=1 TO 29:READ C#(I)
130 NEXT I
140 FOR I=1 TO 26:PRINT #1,B#(I)
150 NEXT I
160 FOR I=1 TO 29:PRINT #2,C#(I)
170 NEXT I
180 IF KAI=DATANUM THEN *INITIALSTART
190 N=M#(KAI)
200 GOTO *INCREMENTS
210 *INITIALSTART
220 CLOSE #1,#2
230 FOR I=1 TO 29:M#(I)=I#
240 NEXT I
250 NOOFSOL=1
260 *QUANTIFICATIONS
270 OPEN "C:DATA1.DAT" FOR INPUT AS #1
280 OPEN "C:DATA2.DAT" FOR INPUT AS #2
290 OPEN "C:DATA3.DAT" FOR OUTPUT AS #3
300 FOR I=1 TO 27:T#(I)=0#
310 FOR J=1 TO 28:A#(I,J)=0#
320 NEXT J
330 NEXT I
340
350 FOR KAI=1 TO DATANUM
360 T#=0#
370 FOR I=1 TO 29:INPUT #2,T#;T#=T#+T#*M#(I)
380 NEXT I
390 ET#(KAI)=T#;C#(I)=1#
400 FOR I=2 TO 27:INPUT #1,C#(I)
410 NEXT I
420 FOR I=1 TO 27:PRINT #3,C#(I)
430 NEXT I
431 IF KAI>70 THEN 440
432 FOR I=1 TO 27:C#(I)=C#(I)*2#
433 NEXT I
434 YY#=(LOG(Y#(KAI))-LOG(T#))*2#
435 GOTO 450
440 YY#=LOG(Y#(KAI))-LOG(T#)
445 FOR J=1 TO 27:B#(I)=B#(I)+YY#*C#(I)
450 FOR J=1 TO 27:A#(I,J)=A#(I,J)+C#(I)*C#(J)
470 NEXT J
480 NEXT I
490 NEXT KAI
500 CLOSE #1,#2,#3
510 N=27
520 GOTO *INVERSION
530 *CONTINUEQUANTIFICATIONS
540 OPEN "C:DATA2.DAT" FOR INPUT AS #1
550 LPRINT "数理化解析結果 第";NOOFSOL;"回":LPRINT
560 LPRINT "#";B#(1)
563 A#=CSNG(B#(3));B#=CSNG(B#(4));C#=CSNG(B#(5));D#=CSNG(B#(6));E#=CSNG(B#(7));
1#=CSNG(B#(8));I#=CSNG(B#(2))
570 LPRINT " 環境: M:=""0,"" H:=""1,"" VH:=""A,"" A.OS:=""B;
575 S/T.CP:=""C,"" S/T.DI:=""D,"" W.CP:=""E,"" V:=""F;
580 LPRINT " 施工因子"
590 A#=CSNG(B#(9));B#=CSNG(B#(10));C#=CSNG(B#(11))
600 LPRINT " 下地: Sa:=""0,"" S1:=""A,"" Sa2:=""B,"" B1:=""C;
602 A#=CSNG(B#(12));B#=CSNG(B#(13))
604 LPRINT " 鋼具: :=""0,"" エアレスプレー:=""A,"" 専用機器:=""B;
606 A#=CSNG(B#(14));B#=CSNG(B#(15));C#=CSNG(B#(16));D#=CSNG(B#(17))
610 LPRINT " 回数: 1,回:=""1,"" 3回:=""A,"" 4回:=""B,"" 5回:=""C,"" 6回:=""D;
620 LPRINT " 構造因子"
625 A#=CSNG(B#(20));B#=CSNG(B#(21));C#=CSNG(B#(22));D#=CSNG(B#(23))
630 LPRINT " 鋼構: 上層:=""0,"" 2種:=""A,"" 3種:=""B,"" 4種:=""C,"" 5種:=""D;
635 A#=CSNG(B#(18));B#=CSNG(B#(19))
640 LPRINT " 下地: 鋼:=""0,"" メッキ:=""A,"" 開方:=""B;
645 A#=CSNG(B#(24));B#=CSNG(B#(25));C#=CSNG(B#(26));D#=CSNG(B#(27))
650 LPRINT " 鋼層: 下層:=""0,"" 中層:=""A,"" ライ:=""B,"" 下中:=""C,"" 下上:=""D;
660 SUM#=0#
670 FOR KAI=1 TO DATANUM:YEST#=LOG(ET#(KAI))
680 FOR J=1 TO 27:INPUT #1,TT#:YEST#=YEST#+TT#*B#(J)
690 NEXT J
700 YY#=LOG(Y#(KAI))
710 SUM#=SUM+(YY#-YEST#)*2
720 A#=CSNG(Y#(KAI))
730 C#=CSNG(EXP(YEST#))
740 C#=CSNG(YEST#)
750 D#=CSNG(YEST#)
760 LPRINT KAI,A#,B#,C#,D#
770 NEXT KAI
780 SUM#=SUM+CDBL(DATANUM-1):SUM#=SQR(SUM#)
790 LPRINT "標準偏差(対数上):";SUM#:LPRINT
800 CLOSE #
810 *EFFECTIVEETHICKNESS
820 OPEN "C:DATA1.DAT" FOR INPUT AS #1
830 OPEN "C:DATA2.DAT" FOR INPUT AS #2
840 FOR I=1 TO 29:C#(I)=0#
850 FOR J=1 TO 29:A#(I,J)=0#
860 NEXT J
870 NEXT I
880 FOR KAI=1 TO DATANUM:F#=0#
890 FOR I=1 TO 27:INPUT #1,TT#:F#=F#+TT#*B#(I)
900 NEXT I
910 YY#=LOG(Y#(KAI))-B#(I)-F#
920 YY#=EXP(YY#)
930 FOR I=1 TO 29:INPUT #2,M#(I)
940 NEXT I
950 FOR I=1 TO 29:C#(I)=C#(I)+YY#*M#(I)
960 FOR J=1 TO 29:A#(I,J)=A#(I,J)+M#(I)*M#(J)
970 NEXT J
980 NEXT I
990 NEXT KAI
1000 FOR I=1 TO 29:B#(I)=C#(I)
1010 NEXT I
1020 CLOSE #1,#2
1030 N=28
1040 GOTO *INVERSION
1050 *CONTINUEEFFECTIVEETHICKNESS
1060 LPRINT "等面積厚計算結果 第";NOOFSOL;"回":LPRINT
1070 FOR I=1 TO 29:M#(I)=B#(I)/B#(4)
1080 NEXT I
1090 A#=CSNG(M#(1));B#=CSNG(M#(2));C#=CSNG(M#(3));D#=CSNG(M#(4));E#=CSNG(M#(5))
1100 LPRINT " MP:=""A,"" EZP:=""B,"" IZP:=""C,"" PE:=""D,"" CR.U/C:=""E;
1110 A#=CSNG(M#(6));B#=CSNG(M#(7));C#=CSNG(M#(8));D#=CSNG(M#(9));E#=CSNG(M#(10))
1120 LPRINT " AR.U/C:=""A,"" OL.U/C:=""B,"" M10:=""C,"" EZ:=""D,"" IZ:=""E;
1130 A#=CSNG(M#(11));B#=CSNG(M#(12));C#=CSNG(M#(13));D#=CSNG(M#(14));E#=CSNG(M#(15))
1140 LPRINT " AR:=""A,"" CR:=""B,"" PE:=""C,"" TE:=""D,"" V:=""E;
1142 A#=CSNG(M#(16));B#=CSNG(M#(17));C#=CSNG(M#(18));D#=CSNG(M#(19));E#=CSNG(M#(20))
1144 LPRINT " U:=""A,"" ESF:=""B,"" PEF:=""C,"" TEF:=""D,"" VEF:=""E;
1145 A#=CSNG(M#(21));B#=CSNG(M#(22));C#=CSNG(M#(23));D#=CSNG(M#(24));E#=CSNG(M#(25))

```

付. 2 対象データ

```

6000 DATA 120
6010 DATA 15., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6020 DATA ., 75., ., 100., ., .
6030 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6040 DATA ., 75., ., 100., ., 60., .
6050 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6060 DATA ., 100., ., 75., ., 80., ., 40., .
6070 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6080 DATA ., 200., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6090 DATA 10., ., 200., ., 75., ., 70., ., .
6100 DATA ., 200., ., 75., ., 70., ., .
6110 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6120 DATA ., 200., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6130 DATA ., 200., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6140 DATA 13., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6150 DATA ., 65., ., 40., ., 125., .
6160 DATA 13., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6170 DATA ., 50., ., 40., ., 125., .
6180 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6190 DATA ., 50., ., 75., ., 100., .
6200 DATA 6., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6210 DATA ., 50., ., 75., ., 100., .
6220 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6230 DATA ., 20., ., 50., ., 40., ., 35., ., 30., .
6240 DATA 6., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6250 DATA ., 20., ., 50., ., 40., ., 35., ., 30., .
6260 DATA 6., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6270 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6280 DATA ., 20., ., 50., ., 45., ., 35., ., 30., .
6290 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6300 DATA ., 20., ., 50., ., 50., ., 40., .
6310 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6320 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6330 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6340 DATA ., 100., ., 75., ., 100., .
6350 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6360 DATA ., 130., ., 75., ., 100., .
6370 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6380 DATA ., 150., ., 75., ., 150., .
6390 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6400 DATA ., 200., ., 75., ., 100., .
6410 DATA ., 50., ., 40., ., 125., .
6420 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6430 DATA ., 50., ., 75., ., 100., .
6440 DATA 6., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6450 DATA ., 50., ., 75., ., 100., .
6460 DATA ., 50., ., 75., ., 100., .
6470 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6480 DATA ., 150., ., 75., ., 150., .
6490 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6500 DATA ., 200., ., 75., ., 100., .
6510 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6520 DATA ., 100., ., 75., ., 100., .
6530 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6540 DATA ., 100., ., 75., ., 100., .
6550 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6560 DATA ., 200., ., 75., ., 100., .
6570 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6580 DATA ., 150., ., 50., ., 100., .
6590 DATA 8., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6600 DATA ., 100., ., 75., ., 100., .
6610 DATA 6., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6620 DATA ., 70., ., 75., ., 70., .
6630 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6640 DATA ., 80., ., 75., ., 100., .
6650 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6660 DATA ., 200., ., 75., ., 100., .
6670 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6680 DATA ., 200., ., 75., ., 100., .
6690 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6700 DATA ., 200., ., 75., ., 100., .
6710 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6720 DATA ., 100., ., 1300., ., .
6730 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6740 DATA ., 100., ., 1300., ., .
6750 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6760 DATA ., 100., ., 1300., ., .
6770 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6780 DATA ., 100., ., 1300., ., .
6790 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6800 DATA ., 300., ., 150., .
6810 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6820 DATA ., 60., ., 1800., .
6830 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6840 DATA ., 60., ., 1500., .
6850 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6860 DATA 30., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6870 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6880 DATA 20., ., 1., ., 1., 1500., .
6890 DATA ., 100., ., 1500., .
6900 DATA 20., ., 1., ., 1., 1500., .
6910 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6920 DATA ., 100., ., 1500., .
6930 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6940 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6950 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
6960 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7000 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7020 DATA ., 500., ., 60., ., 40., .
7050 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7060 DATA ., 150., ., 75., ., 100., .
7070 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7080 DATA ., 350., ., 75., ., 100., ., 40., .
7090 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7100 DATA ., 600., ., 75., ., 80., ., 40., .
7110 DATA 8., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7120 DATA ., 75., ., 200., .
7130 DATA 8., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7140 DATA ., 75., ., 200., .
7190 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7200 DATA ., 50., ., 400., .
7223 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7224 DATA ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7234 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7240 DATA ., 75., ., 400., .
7250 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7260 DATA ., 150., ., 1500., .
7270 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7280 DATA ., 75., ., 500., .
7290 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7300 DATA ., 60., ., 1500., .
7310 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7320 DATA ., 60., ., 5000., .
7330 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7340 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7350 DATA 25., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7360 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7370 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7380 DATA ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7430 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7440 DATA ., 100., ., 400., .
7450 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7460 DATA ., 100., ., 600., .
7470 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7480 DATA ., 250., ., 750., .
7490 DATA 5., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7500 DATA ., 400., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7510 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7520 DATA ., 600., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7530 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7540 DATA ., 750., ., 1500., .
7550 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7560 DATA ., 1500., ., 1500., .
7570 DATA 20., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7580 DATA ., 1500., ., 1500., .
7610 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7620 DATA ., 75., ., 600., .
7630 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7640 DATA ., 75., ., 600., .
7650 DATA 6., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7660 DATA ., 250., ., 75., .
7670 DATA 10., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7680 DATA ., 300., ., 75., .
7700 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7710 DATA ., 600., ., 75., .
7720 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7730 DATA 15., ., 1., ., 1., 1., ., 1., 1., .
7740 DATA ., 15., ., 1., 1., 1., 1., 1., 1., 1., .
7790 DATA 2., ., 1., ., 1., 1., 1., 1., 1., .
8000 DATA 15., ., 35., ., 30., ., 25., .
8010 DATA 2., ., 1., ., 1., 1., 1., 1., 1., .
8020 DATA 15., ., 35., ., 30., ., 25., .
8030 DATA 2., ., 1., ., 1., 1., 1., 1., 1., .
8040 DATA ., 35., ., 35., ., 30., ., 25., .
8050 DATA 2., ., 1., ., 1., 1., 1., 1., 1., .

```

4.3 劣化度データベース

4.3.1 SR201で得られた実験データの一覧

SR201で行った研究のうち、防食塗膜に関する研究を、研究を実施した主体ごとに、実験目的、実験法及び実験場所、対象にした防食仕様、試験片の大きさ、塗膜に対して実施した測定項目、得られたデータの項目に分けてしましたのが表4.3.1-1①、②である。

この表からわかるように、ここでの研究は塗膜の劣化度に関するものであり、劣化の極限に達する時間である耐用期間に関するものは、ほとんどない。そこでここで得られたデータを対象として劣化度データベースを作ることにする。この立場からは、「日立」及び「横浜国大」のデータは、塗膜を施工した試験片に荷重を繰り返し加えた場合の塗膜及びベースとなっている鋼材の劣化に関するものであり、他所のデータとの共通点が少ない。そこで、この「日立」及び「横浜国大」を除く4つの実施主体（「川重」、「三井」、「三菱」、「船研」）についてまとめることにした。そこで、比較的共通する部分の多い項目として次のものを取り上げる。

1) 対象防食仕様

SR201標準防食仕様 No.1, No.2, No.3

2) 劣化パラメター

交流インピーダンス(0.11kHz～10kHzでの抵抗、容量及び $\tan \delta$)

付着強さ

4.3.2 データベースの構造

データベースには、データ処理が容易で速度が速いこと、メモリ容量が十分であること、他機種とのデータ互換が可能であること等を考慮して、パーソナルコンピュータであるMacintosh IIcx上の表計算ソフトウェア「WINGX（㈱アスキー）」を使用した本データベース上のデータは、他機種（NEC PC-98, IBM-AT等）、他ソフト（ロータス123、エクセル等）への移植が容易である。また、この様なデータベースの厚生としてリレーションナルデータベースがあり、本データベースも将来的にはリレーションナル型への移行が考えられるが、このような場合にも現在のデータは無駄になることがなく、移行も容易であるという利点が挙げられる。

個々のデータには、図4.3.2-1に示すように、ある試験期間での個々の試験片データが含まれる。項目としては、実施主体、実施場所、試験条件、試験片番号、塗装仕様、表面処理、試験片寸法、試験期間、外観、直流抵抗測定値、周波数ごとのインピーダンス測定値（交流抵抗、交流容量、 $\tan \delta \times 0.11\text{kHz}, 0.2\text{kHz}, 0.33\text{kHz}, 0.5\text{kHz}, 1.0\text{kHz}, 3.0\text{kHz}, 10\text{kHz}$ ）、付着強さ測定値及び破断形態である。

これら各項目による検索、ソートが可能となっており、グラフ化も比較的容易である。

4.3.3 各社のデータの比較

図4.3.3-1～図4.3.3-3は、試験期間による交流インピーダンス（①交流抵抗、②交流容量、③ $\tan \delta$ ）の変化を防食仕様毎に示したものである。周波数としては、全ての実験主体が計測を実施している1kHzを選択した。表面処理に関しては、川崎重工のデータだけが処理無し（IO）であり、他のすべてJSd2である。海水漬浸や大気中暴露という、試験条件がかなり異なるデータを同一のグラフに載せているためか、ばらつきはかなり大きい。図4.3.3-1に関して、各データをその試験片の初期値で除して無次元化したものが図4.3.3-4である。試験期間に対する劣化度パラメターの変化を調べるために、無次元化をする方が良いことがわかる。一般に劣化の進行により、交流抵抗は減少、 $\tan \delta$ は増加すると言われるが、 $\tan \delta$ が不明確であることを除けば、この一般的傾向を図4.3.3-4から読みとることが出来る。

図4.3.3-5～図4.3.3-7は、試験条件に共通点の多い川崎重工と三井造船の交流インピーダンスデータの経年変化を防食仕様毎に比較したものである。ここでは表面処理の違いを無視して、塗装仕様別に整理している。一般に表面処理による交流抵抗、交流容量のばらつきは少ないが、 $\tan\delta$ に関しては、試験期間の増大につれてばらつきの大きくなる傾向があることから、経年変化によって表面処理の影響が顕在化するということも考えられる。

図4.3.3-8～図4.3.3-10は川崎重工と三井造船の交流インピーダンスの周波数特性を防食仕様No.1に対し、初期値と試験期間4年で比較したものである。試験期間の経過とともに、周波数の変化に対する交流抵抗の変化が小さくなるという指摘があり、ここでもその傾向を確認することができる。交流容量、 $\tan\delta$ は経年により大きく傾向が認められる。

全社の付着強さ変化を試験期間に対し示したのが、図4.3.3-11①～③である。防食仕様No.1では、初期のわずかな増加（養成期間）の後、減少傾向に移っていることがわかる。No.2、No.3では養成期間は顕著ではなく、全般的に減少傾向になっていることが認められる。非破壊試験である交流インピーダンス測定に比べ、付着強さは破壊試験によることから、同一試験片の経年変化を調べることは困難である。このため「初期値からの変化」という概念が交流インピーダンスの場合とは異なるが、劣化傾向をつかむためには「初期値」による無次元化が必要であろう。

4.3.4 結論

各社のデータをまとめてデータベース化した。こうすることにより、複数データの相互比較、解析が可能となった。現在のところ、試験期間が短いことから、劣化傾向と耐用期間との関係を知ることは出来ないが、データの蓄積により可能となる。

表4.3.1-1 ① 各所での実験結果の一覧（平成元年12月7日現在）

実施主体	実験目的	実験法（場所）	防食仕様	試験片	測定項目	データ
三 菱	・評価法の比較 (AP, AD, CI, IM, CI) ・インピーダンス測定上 の問題	・長崎港内天然海水浸漬 (60年～) ・実船の塗膜調査 (61年)	# 1 # 2	150X200X3.2t JSRD Sd 2～3	AP, AD, CI IM(0.001～100kHz	IM測定への電極、乾燥時間、 アルミニはく接着時間の影響調べ 0.5y, 1.0y, 1.5y, 2y 実船4隻 (6年, 2年, 13年×2隻)
	・劣化促進	・温度勾配 ・M.H.I 促進液 (60年～) 酢酸10mℓ, 30% H ₂ O ₂ - 5 g NaCl 50 g, 水1 ℥ pH. 3 ± 0.2 40 °C ・温海水浸漬 (40°C塩分 濃度5, 3, 0.3%)	# 1 # 2	150X70X3.2t JSRD Sd 2～3	AD CL IM WA	促進液浸漬70日～230日まで
三 井	・表面処理グレードと塗 膜の耐久性 ・接ビート部、垂取部 想定で影響を調べる	・海滨飛沫部天然暴露 (60年～) (玉野) HWL付近, 133° 57E, 34° 30N 促進試験 (紫外線照射7 日+40°C天然海水浸漬7 日) (61年～)	# 1 # 2 # 3	150X150X4.5t (SS41) 一次表面処理－ グリットブラスト JAS12 二次表面処理－ 無加工／バンドブラ スト	AP, AD IM(0.2, 0.5, 1kHz) CI	飛沫部試験 0Y, 0.5Y, 1Y, 1.5Y, 2Y, 2.5Y, 3Y, 5Y, 4Y 促進試験 (4#イクル毎40#イクルまで－PE 4#イクル毎60#イクルまで－TE 4#イクル毎20#イクルまで－CR)
川 重	・表面処理グレードと塗 膜の耐久性 ☆ 三井と目的は同じで 暴露環境を変えた。	没水部 神戸港 海水浸 漬, 促進試験 (40°C, 神 戸港の海水, 共に光 なし。)	# 1 # 2 # 3	150X70X3.2t エアレス	三井と同じ	没水試験 1M, 0.6Y, 1Y 1.5Y, 2Y 2.5Y, 3Y 促進試験 : 0.5Y, 1Y, 1.5Y, 2Y, 2.5Y, 3Y

表4.3.1-1② 各所での実験結果の一覧(平成元年12月7日現在)

実施主体	実験目的	実験法(場所)	防食仕様	試験片	測定項目	データ
日立	・変動荷重の影響 ・欠陥、紫外線、低温、 電気防食の影響	室内水槽 $\pm 20 \text{kgf/mm}^2$ 10CPM 人工海水	#1 #2 #3 #4 #5 #6	曲げ応力一定にす る形状	A P I M	荷重のみ(19ヶ月) 欠陥つき(16ヶ月) 紫外線(0~8ヶ月) 低温(0~7ヶ月)
横浜国大	変動荷重 + 衝撃加重 の影響 実験中のIMの測定	室内水槽 $\sigma_N = \pm 20 \text{kgf/mm}^2$ 10CPM $\sigma_1 = \pm 5 \text{kgf/mm}^2$ 10CPM $(\sigma_N + \sigma_1)$ を加える	#1 #2 #3 #4 #5 #6	曲げ応力一定 くびれ部付き	A P I M (連続)	max 4.1X10 ⁶ 回 (284日)
船研	暴露データの収集	大気中 天然大気中 (大井川港沖) 飛沫帶 水中 天然(実構造物) (山形県由良漁港沖)	#1~#6 (SR201) #S1~#S8 (SR182)	2000X100X4t 2000X100X1.6t	A P A D I M	SR201 1Y, 2Y SR182 1Y, 2Y, 3Y, 4Y, 5Y S0他 1Y

A P 外観 C I 塩素濃度 I M 交流インピーダンス
A D 付着力 C I カレントトランスター法 WA 吸収率
Y - 1 年
M - 1 ヶ月

図4.3.2-1 データベース構造例

図4.3.3-1①

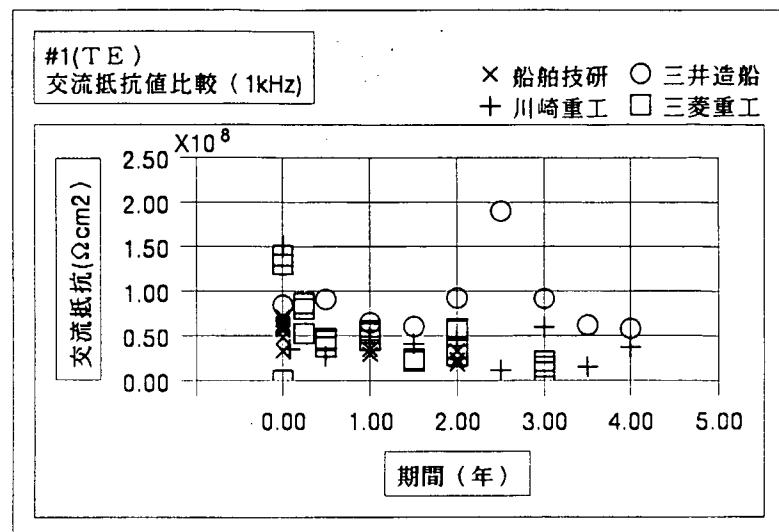


図4.3.3-1②

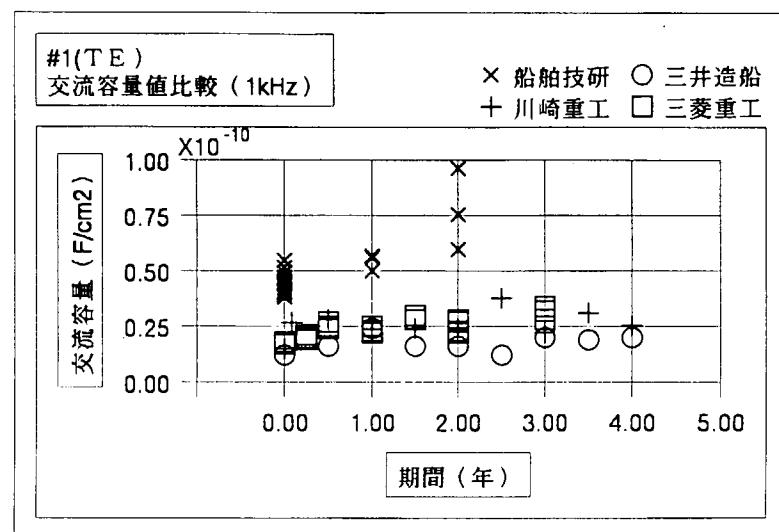


図4.3.3-1③

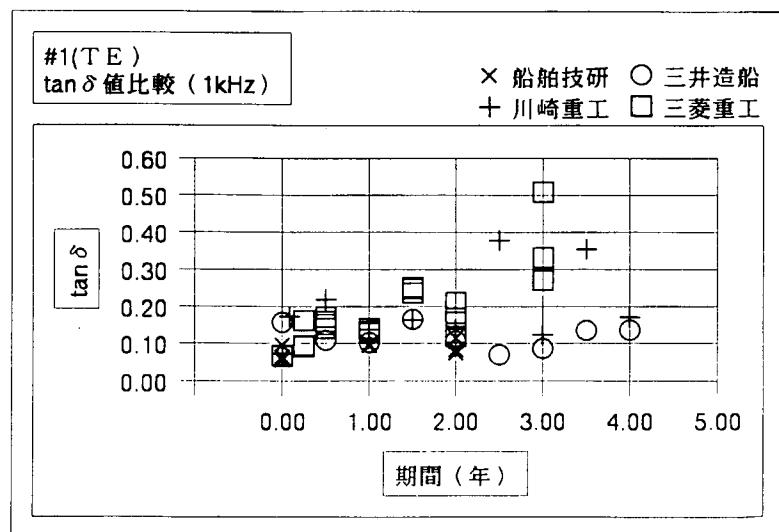


図4.3.3-2①

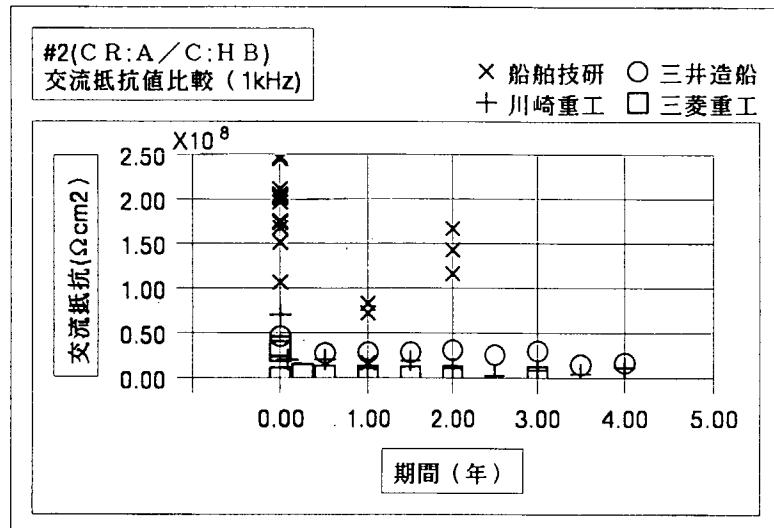


図4.3.3-2②

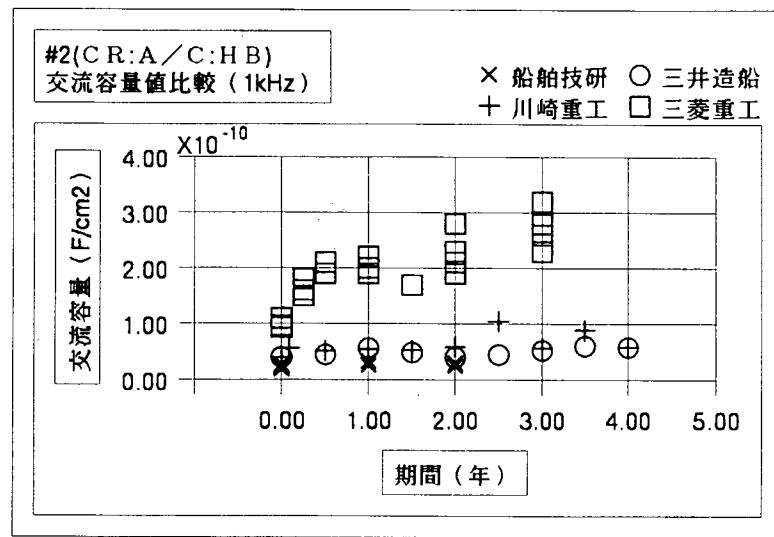


図4.3.3-2③

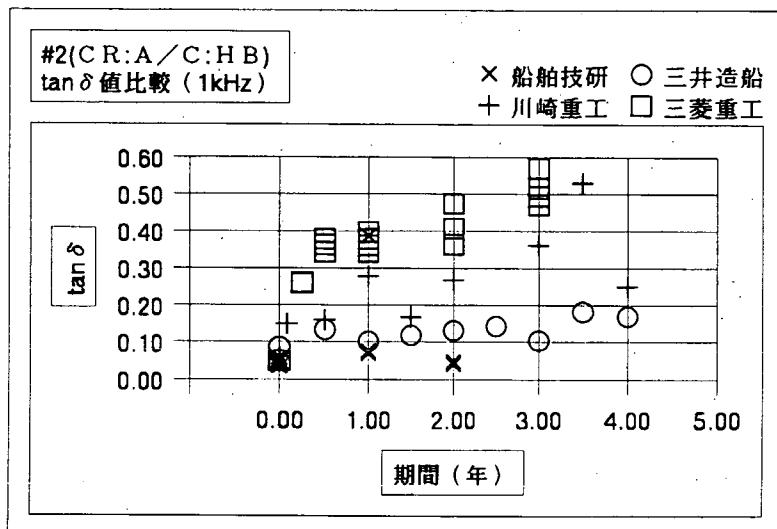


図4.3.3-3①

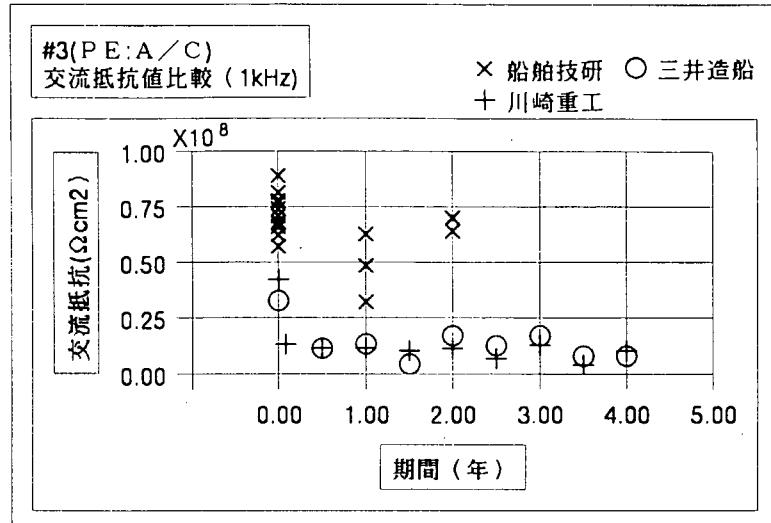


図4.3.3-3②

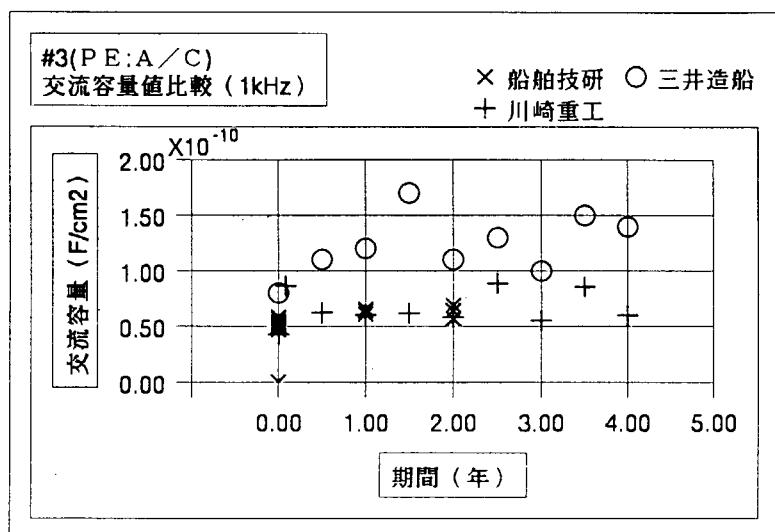


図4.3.3-3③

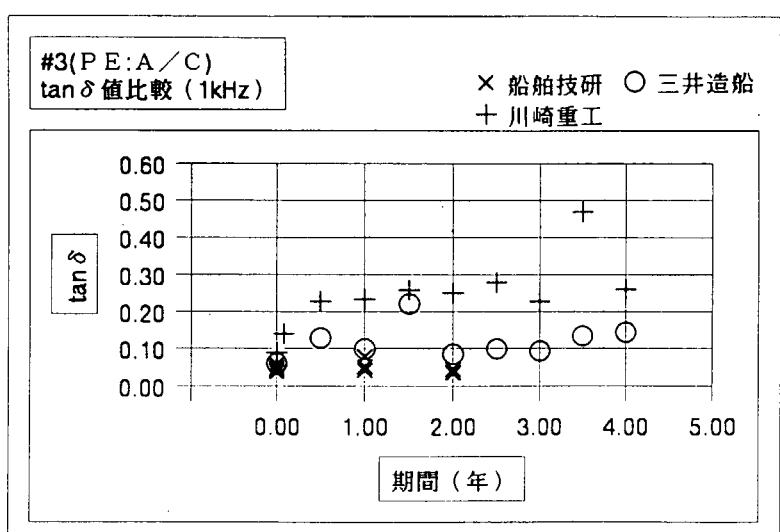


図4.3.3-4①

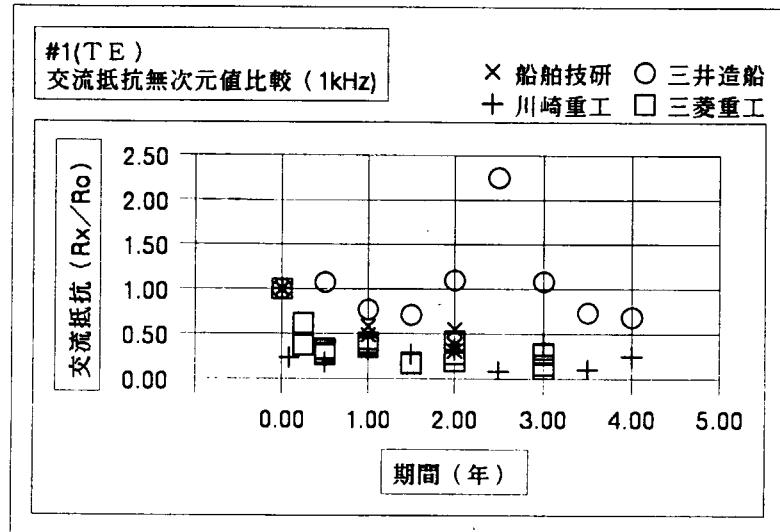


図4.3.3-4②

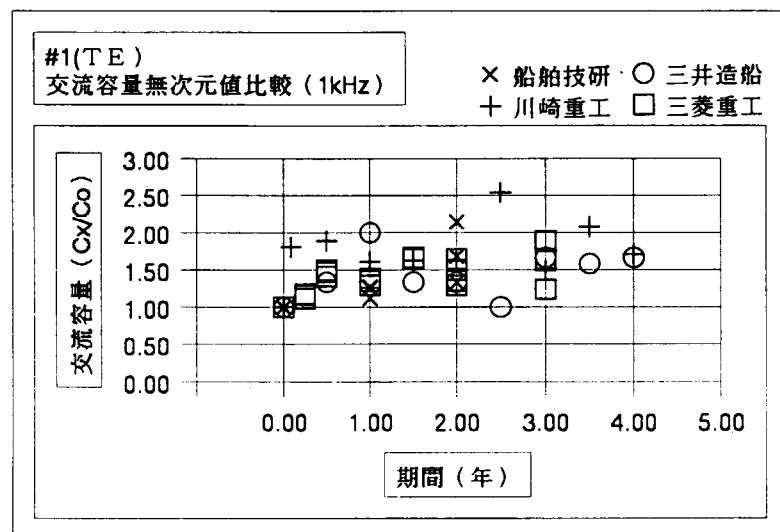


図4.3.3-4③

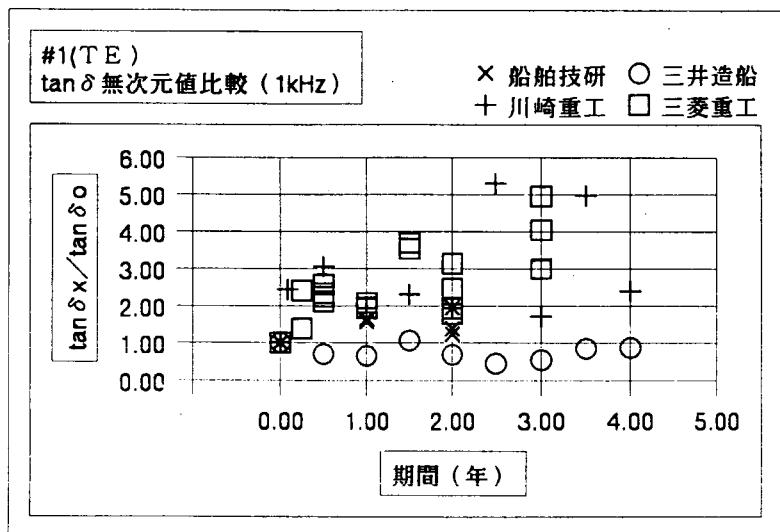


図4.3.3-5①

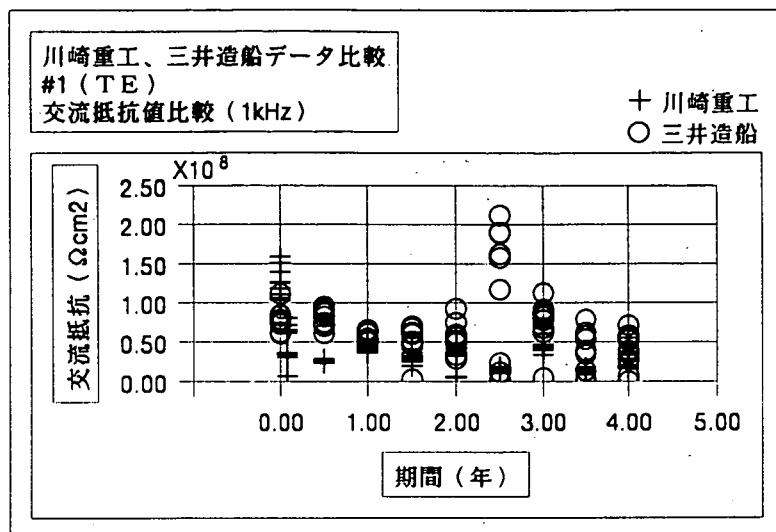


図4.3.3-5②

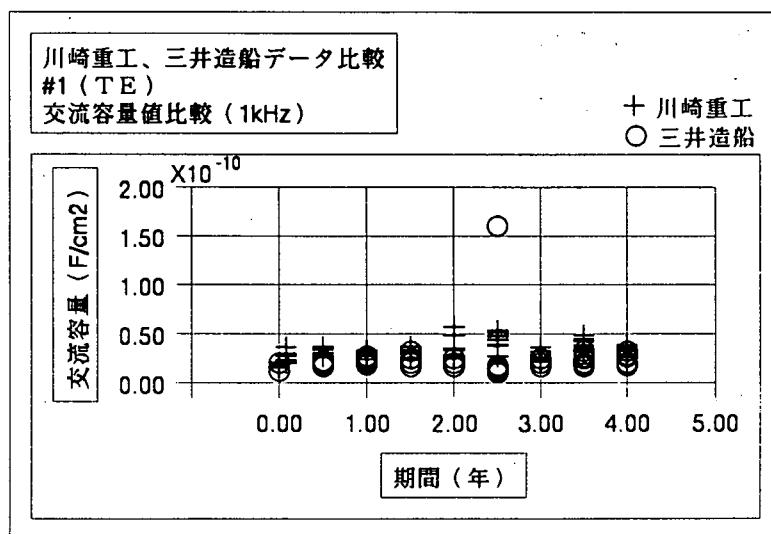


図4.3.3-5③

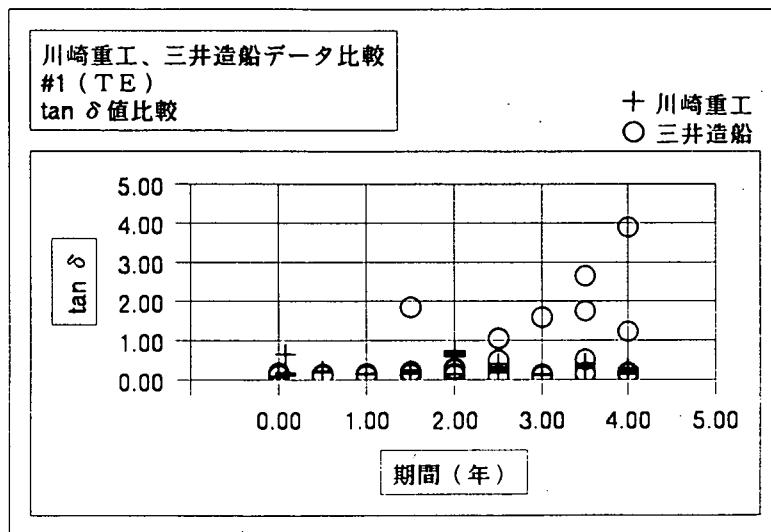


図4.3.3-6②a

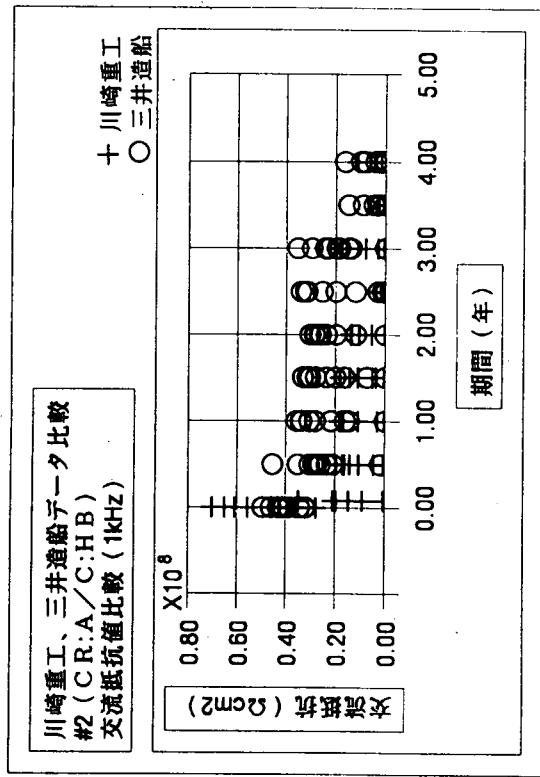


図4.3.3-6②b

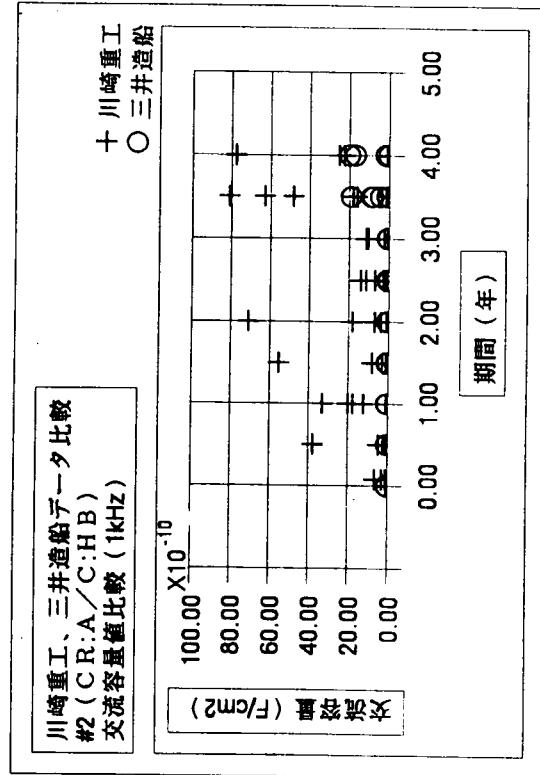


図4.3.3-6③

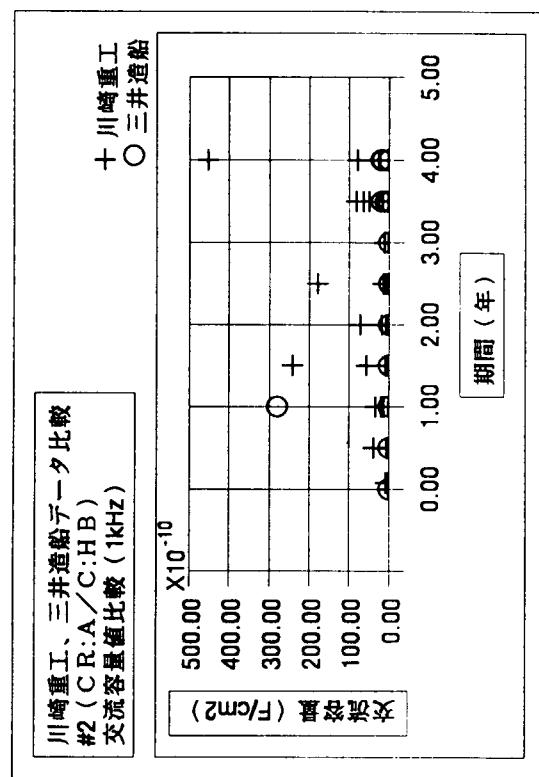


図4.3.3-6④

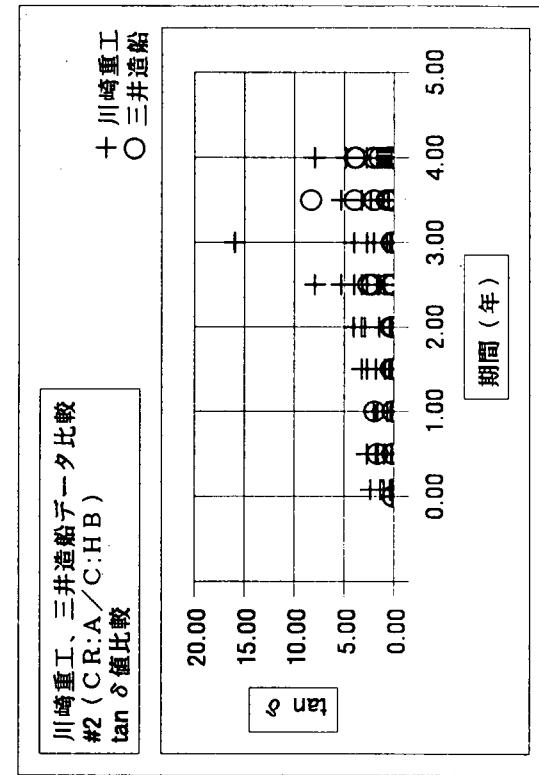


図4.3.3-7①

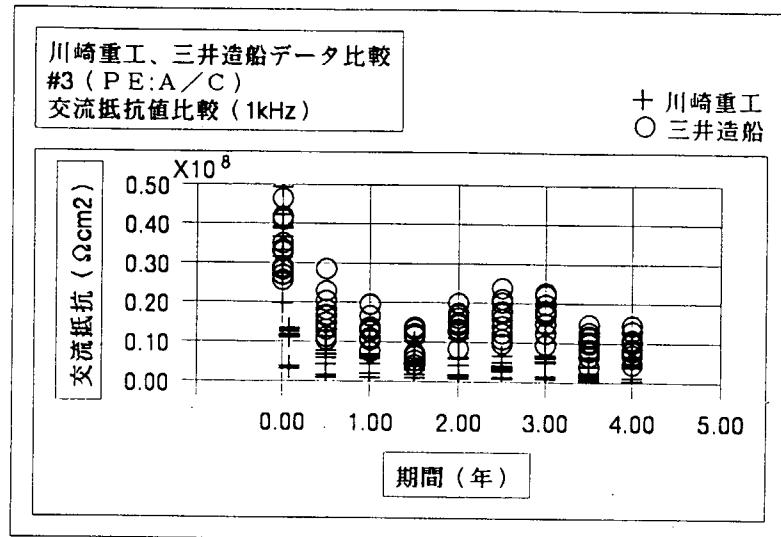


図4.3.3-7②

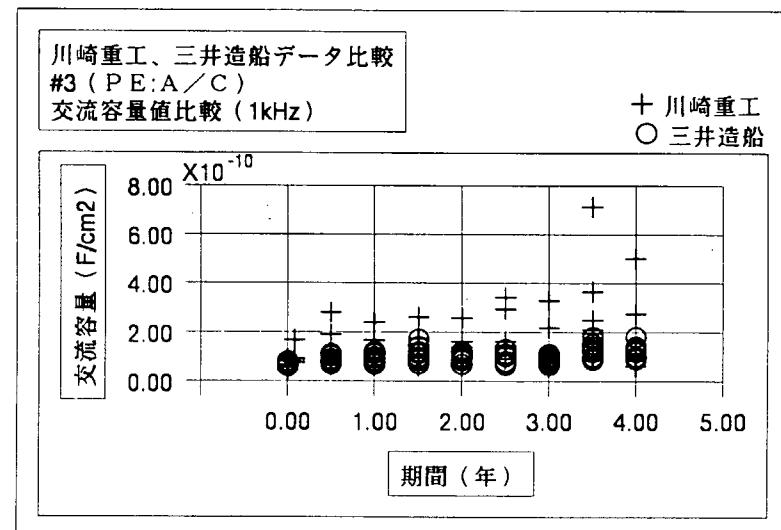


図4.3.3-7③

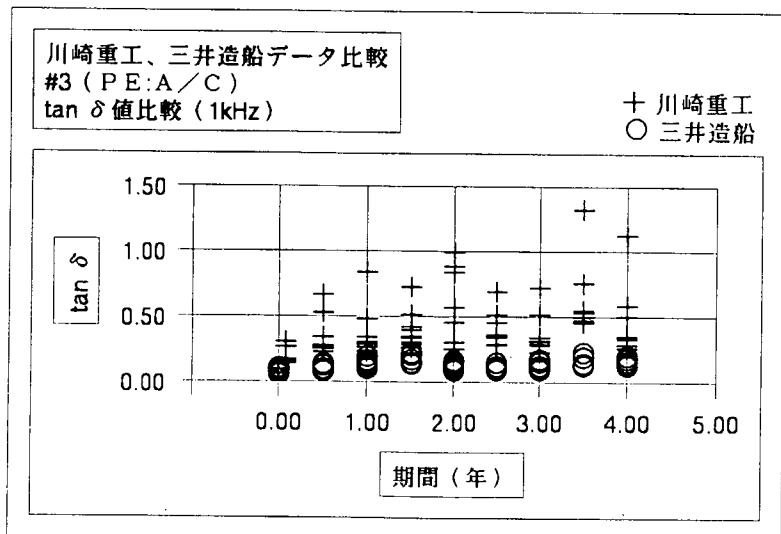


図4.3.3-8①

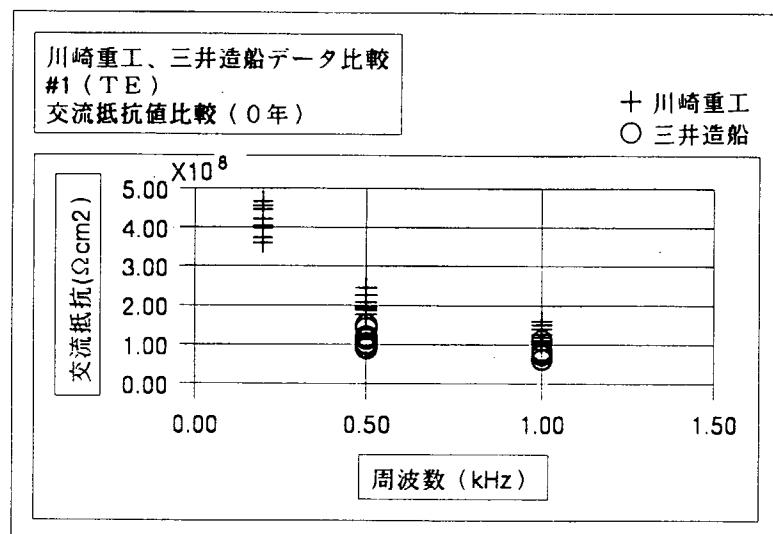


図4.3.3-8②

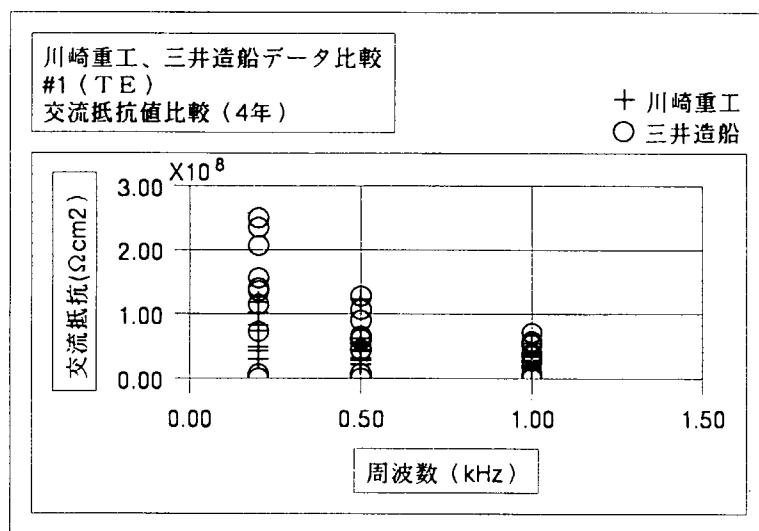


図4.3.3-9①

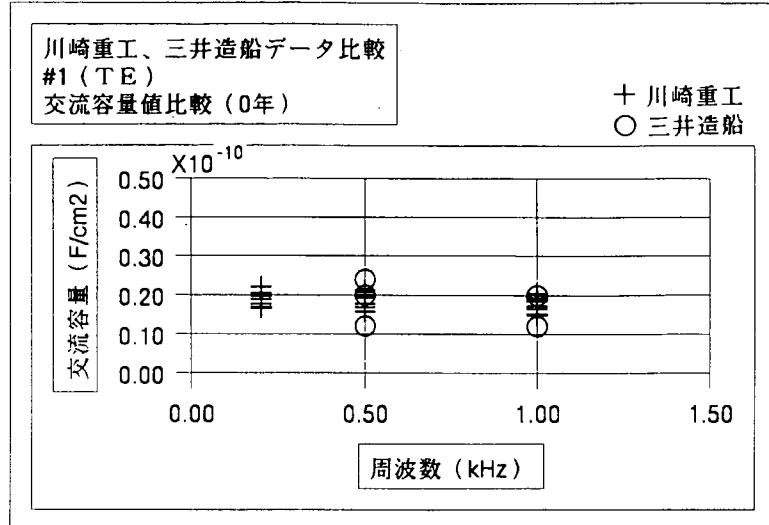


図4.3.3-9②a

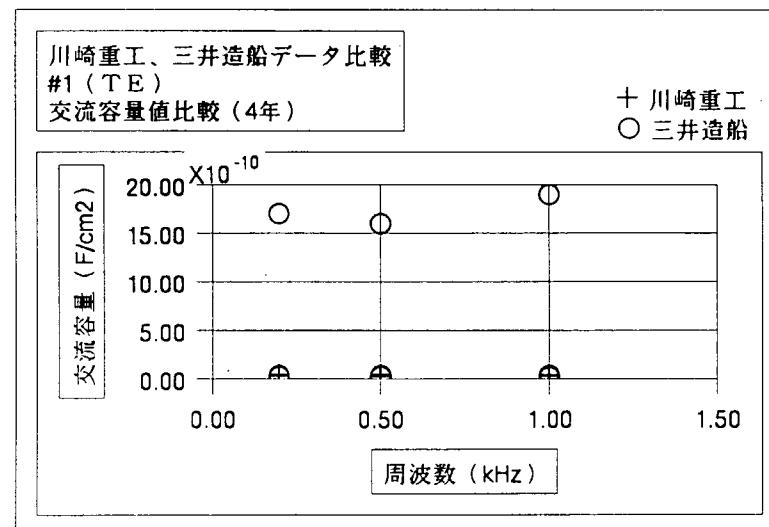


図4.3.3-9②b

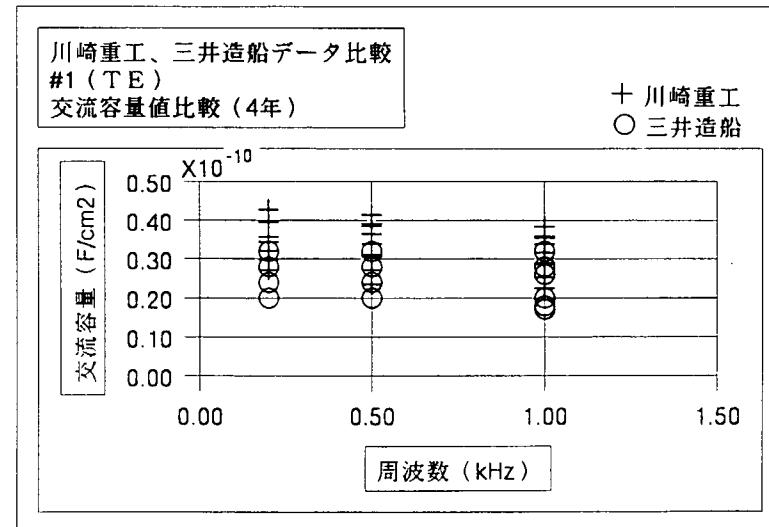


図4.3.3-10①

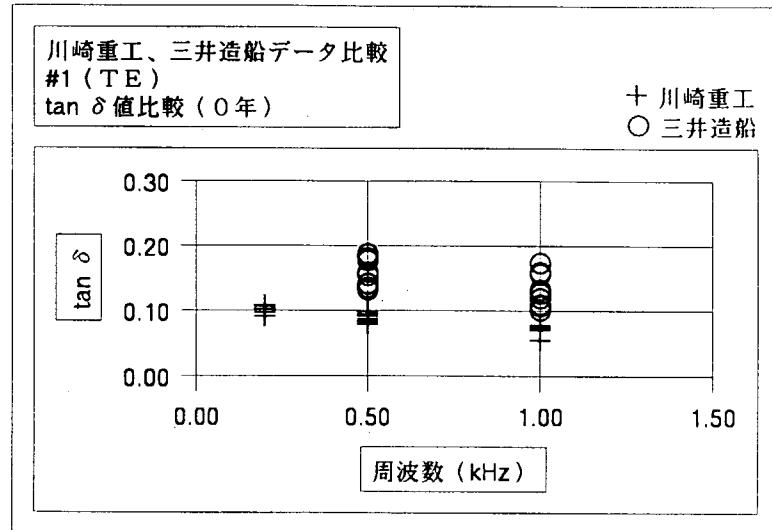


図4.3.3-10②a

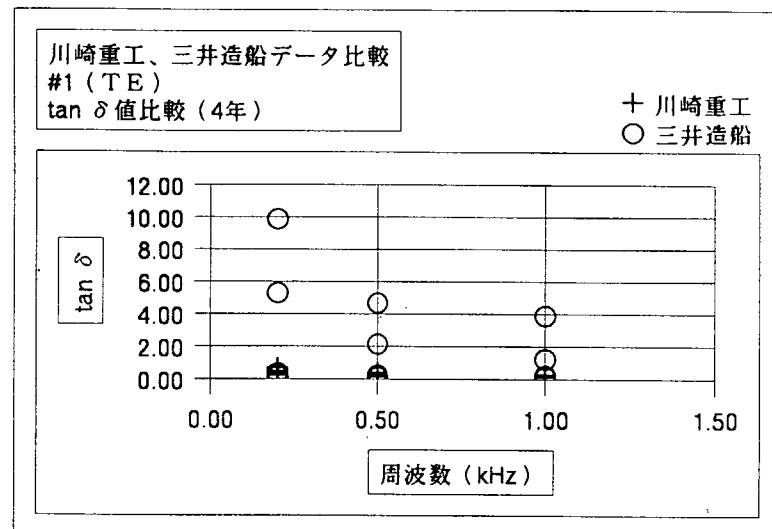


図4.3.3-10②b

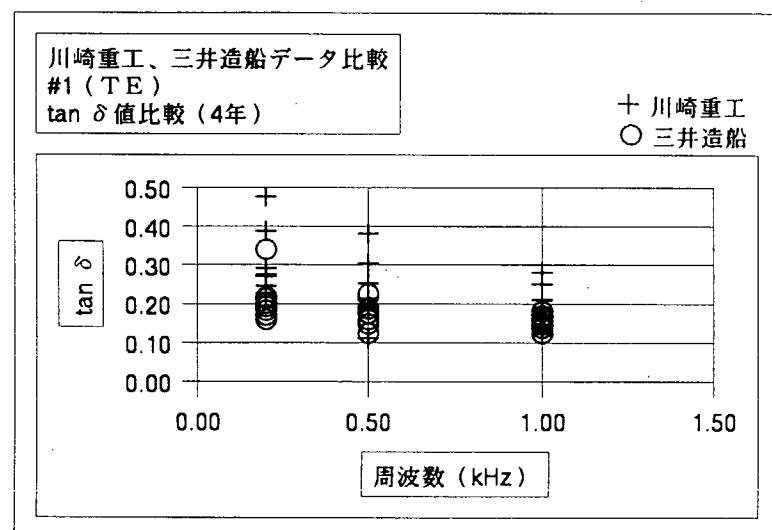


図4.3.3-11①

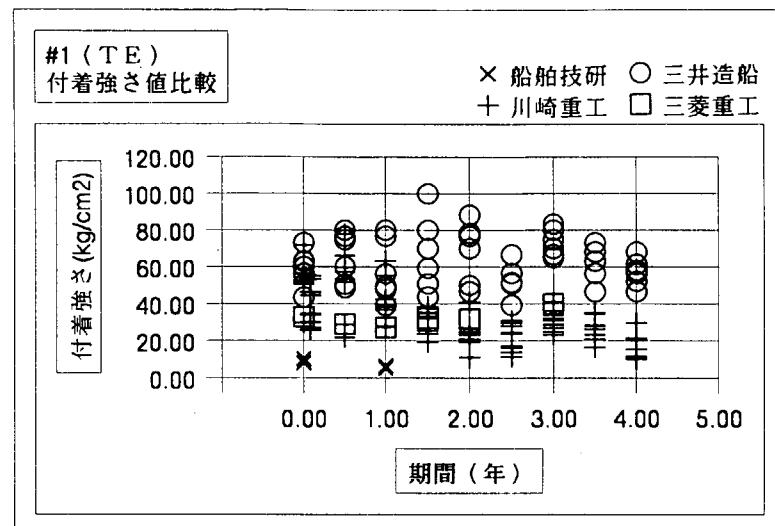


図4.3.3-11②

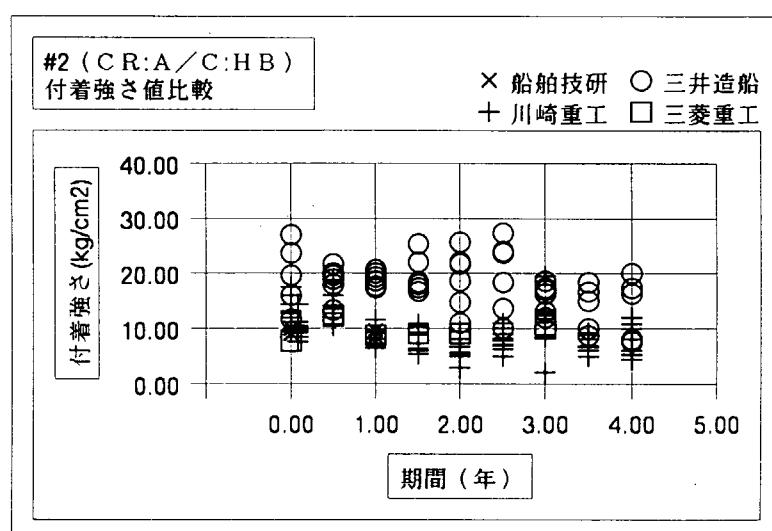
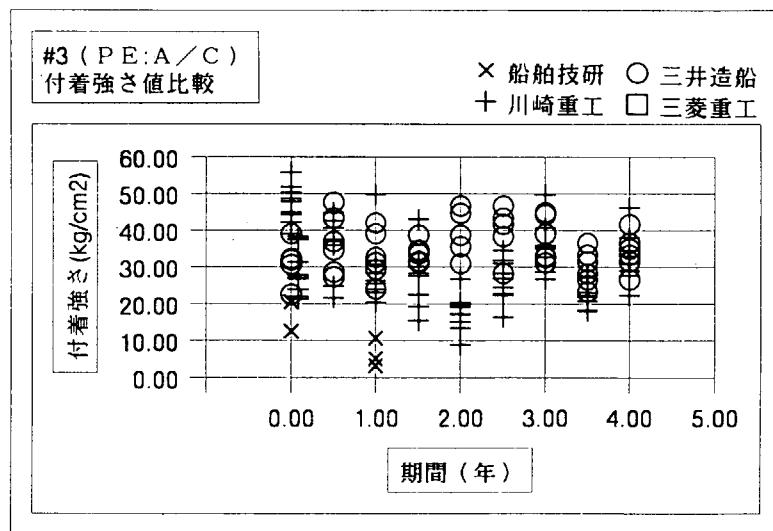


図4.3.3-11③



4.4 施工要因の影響データベース

施工要因の影響データベースでは、様々なデータを取り扱う。塗装に関する詳細設計を行う際には、このデータベースを用いることになる。このデータベースに属するデータとしては、次のようなものが考えられる。

- ① 塗装対象物のマクロ形状と塗膜厚分布との関係
- ② 塗装対象物のミクロ形状と塗膜厚分布との関係
- ③ 塗膜厚分布と塗膜性状との関係
- ④ 塗装対象物の大きさと塗膜厚分布との関係
- ⑤ 塗装面の素地調整と塗膜性状との関係
- ⑥ 塗装時の環境条件（気象、温度、湿度、風速、季節等）と塗膜性状との関係
- ⑦ 塗装工の技量と塗膜性状との関係
- ⑧ 塗料の保管・管理と塗膜性状との関係

これらのデータは、使用する塗料毎（塗り重ねる場合は、その塗り重ね方をも含めて）にあることが望ましい。場合によっては、塗料の性質によってグループ分けし、そのグループ毎にデータをとり、特定の塗料については、既存のデータから推定することも考えられる。

ここでは、①②③について求めたデータを示す。これらを総合し、「施工要因の影響データベース」としてまとめるべきところであるが、互いにからみあったデータの数が少ないとから、データベースに入れるべきデータ要素としてのみ示す。

4.4.1 塗装対象面の曲率半径と塗膜厚分布

(1) 目的

塗膜が所期の性質を十分発揮するための必要条件の一つとして塗膜厚が均一であることが挙げられる。それは、塗膜の性能が塗膜の厚さに大きく左右されること、必要最小限の塗料を用いて所定の性能をもつ塗膜を施工することが望ましいことから理解することが出来よう。ここでは、塗装面のマクロな形状が塗膜の厚さ分布に及ぼす影響を、平面、半球面、円筒面について調べた。

(2) 実験方法

平板に塗装した場合の塗膜厚分布は、 $300 \times 100 \times 4$ mmの鋼板に、表4.4.1-1に示した防食仕様の塗装を施して調べた。一枚の試験片について、表裏各3点について塗膜厚さを測定した（但し、防食仕様No.6、No.8を除く）。表4.4.1-2に防食仕様番号と測定データ数を示す。

膜厚の測定は、防食仕様No.6及びNo.8を除きELECTRO-PHYSIK社製の電磁式厚さ系MINITEST FD-DIGITAL（測定範囲 $0 \sim 1250 \mu\text{m}$ 、誤差 $\pm 3\%$ ）を用いた。防食仕様No.6及びNo.8の膜厚は、マイクロメーターにより、表裏の合計膜厚を測定した。

半球及び円筒試験体については、直系Dを 48.6mm から 355mm の間で7通りに変えた鋼製試験体に塗装を施し、塗膜厚を測定した（図4.4.1-1参照）。半球では、緯度線（半球を地球の南半球と考える）及び経度線を10度毎に引き、その格子点で膜厚を測定した。円筒試験体では、周方向の10度毎に軸方向に線を引き、軸方向には 20mm 毎に円周線を引いて、その格子点で膜厚を測定した。このため、半球及び円筒試験体の各々についてDのいかんに係わらず、膜厚測定点数は同一であった。

表4.4.1-1 防食仕様

SEPC No.	DESCRIPTION OF COATING (THICKNESS IN μm)						TOTAL THICK- NESS (μm)
	1ST COAT	2ND COAT	3RD COAT	4TH COAT	5TH COAT	6TH COAT	
S ₁	I Z (75)	PE. A/C MIST COAT	PE. A/C (100)	PE. A/C (100)	PE. IM (40)	PU. T/S (35)	350
S ₂	I Z (75)	T E MIST COAT	T E — (250)	—	—	—	325
S ₃	PE. A/C (100)	PE. A/C (100)	PE. A/C (100)	PE. T/S (40)	PE. T/S (40)	—	380
S ₄	T E (200)	T E (200)	—	—	—	—	400
S ₅	I Z (75)	PE. A/C MIST COAT	PE. A/C (100)	V. IM (60)	V. T/S (40)	—	275
S ₆	PEM (5000)	—	—	—	—	—	5000
S ₇	PEF (650)	PEF (650)	—	—	—	—	1300
S ₈	ESF (750)	ESF (750)	—	—	—	—	1500

SURFACE PREPARATION-SHOT BLAST+ IZP (No. 1 ~ 5) SAND BLAST (No. 6 ~ 8)

- | | | | |
|---------|--|---------|------------------------------|
| IZP | • INORGANIC ZINC RICH PRIMER | PU. T/S | • POLYURETHANE TOPSIDE PAINT |
| IZ | • HIGH-BUILT INORGANIC ZINC RICH PAINT | TE | • TAR EPOXY PAINT |
| PE. A/C | • PURE EPOXY ANTI-CORROSIVE PAINT | V. IM | • VINYL INTERMEDIATE PAINT |
| PEM | • PURE EPOXY MORTAR LINNING | V. T/S | • VINYL TOPSIDE PAINT |
| PEF | • PURE EPOXY GLASS-FLAKE LINING | | |
| ESF | • UNSATURATED POLYESTER GLASS-FLAKE LINING | | |

表4.4.1-2 塗膜厚測定点数(平面)

仕様番号	試験片枚数	測定点	備考
S ₁	198	1188	表裏各3点
S ₂	50	300	同上
S ₃	50	300	同上
S ₄	50	300	同上
S ₅	50	300	同上
S ₆	50	150	表裏の平均を測定
S ₇	50	300	表裏各3点
S ₈	50	150	表裏の平均を測定

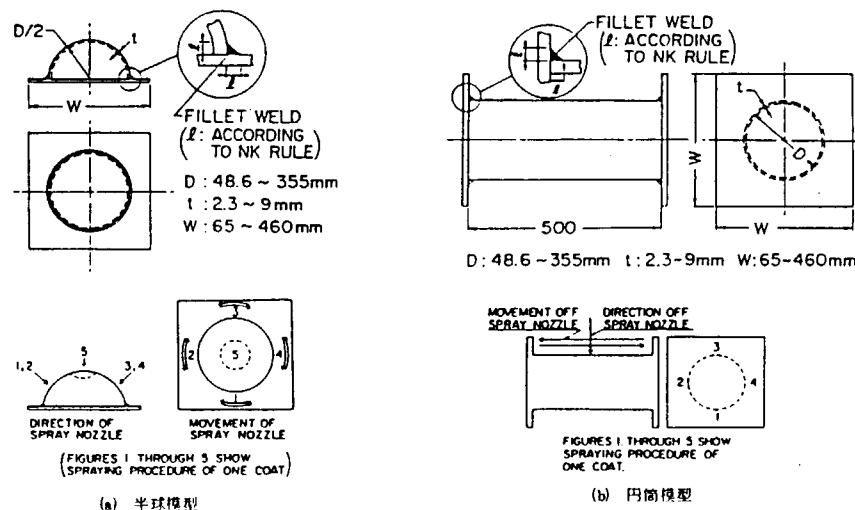


図4.4.1-1 半球及び円筒試験体とスプレー方向

表4.4.1-3 塗膜厚の統計値

SPEC. No.	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
SAMPLE NUMBER	1188	300	300	300	300
TARGET OF TOEAL THICKNESS t * (μm)	350	325	380	400	275
MEAN THICKNESS t _m (μm)	428	376	410	436	258
STANDARD DEVIATION σ (μm)	41.5	44.5	33.5	57.5	26.0
t _m / t *	1.22	1.16	1.08	1.09	0.937
σ / t _m	9.71 × 10 ⁻³	118 × 10 ⁻³	81.8 × 10 ⁻³	132 × 10 ⁻³	101 × 10 ⁻³

(3) 実験結果及び考察

平面に施工した場合の塗膜厚のデータについて、防食仕様No.1～No.5の平均値 t_m 、標準偏差 σ_m 、変動係数 σ/t_m 等を示したのが表4.4.1-3である。この表から、平面に塗布した場合の塗膜厚さの変動係数 σ/t_m は、8.2～13.2%であることがわかる。また、平均膜厚 t_m の目標膜厚 t^* からのずれも、+22%～-6%と大きいことから、実際の膜厚の目標膜厚からのずれは可成り大きいことが有り得るわけである。

図4.4.1-2は、防食仕様No.1、No.3、No.5、No.6の膜厚データに対し、次式の正規分布あてはめを行った結果を示している。

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(t-t_m)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

ここで示した膜厚は、塗膜面を一定間隔で縦横に区切り、その格子点での塗膜厚であった。しかし、実際の塗膜面は、連続的に変化しているわけである。図4.4.1-3に、鋼板平面に塗膜を施工した場合の塗膜表面の高さの連続変化の様子を示す（東京精密製の三次元表面粗さ形状測定器による）。中央上部に、ピンホールがあることがわかる。こうした情報は、データベースの中では、表面粗さの情報として扱われることになるが、塗膜厚分布のデータを利用する際にも考慮すべきであろう。ここでは参考として示すにとどめる。

曲面板については、半球の場合の概略の膜厚と位置の関係を、図4.4.1-4に示す。図4.4.1-5は、同じく半球の場合の膜厚の頻度分布を示す。同一経度毎の頻度分布と全体の頻度分布を重ねて記入してある。

円筒の場合について同様な図を図4.4.1-6、図4.4.1-7に示す。

半球の場合（図4.4.1-4参照）、直系Dの増加につれ、北緯30度近辺の膜厚が他の緯度でのそれに比し厚く、北極及び赤道付近では薄くなる（D=139～318mm）。赤道付近は、先行塗りをはけにより行っているにもかかわらず薄い。Dがさらに増加すると、上記傾向に加え、緯度による膜厚の違いも加わり、膜厚の三次元表示は、鞍形になっている（D=355mm）。これを、膜厚の頻度で示した図4.4.1-5で見る。同一緯度上の頻度分布は、緯度が高くなるにつれて、平均値が移動し、全体としての分布は、幅の広い物となる。

円筒の場合は（図4.4.1-6参照）、スプレーが軸方向に移動した影響を受けて、軸線沿いに対しては、比較的均一な膜厚を示すが、軸線の移動につれて膜厚が大きく変わる。この変わり方は、Dの増加につれて大きく変る。この変り方は、Dの増加につれて大きくなる。図4.4.1-7は、周方向30度毎に円筒を12に区切った蒲鉾形の各部分での膜厚値の頻度分布及び円筒全体での頻度分布を示す。半球ほど明瞭ではないが、各部分での頻度分布が狭い範囲にあり、周方向への移動につれ、分布の平均値も移動し、全体としての分布は、広い範囲にまたがることがわかる。

膜厚分布の広がりの程度を、変動係数 σ/t_m で代表させる。曲率半径と σ/t_m との関係を知るため、横軸に半球及び円筒の直系Dをとり、縦軸に σ/t_m をとって示したのが、図4.4.1-8である。Dの小さいところ及び大きいところで σ/t_m が大きく、中間の値のDのところで σ/t_m が小さくなっている。これは、次のような理由によると考えられる。即ち、 σ/t_m は、次の関係で表すことが出来る。

$$\sigma/t_m = f(D/2, \theta, a_d, N, X) \quad (1)$$

ここで、 θ =塗膜面の全体傾斜角

a_d =塗膜面の1データ当りの塗膜面の面積

N=データ総数

X=その他の要因

ここでは、Dに関係なく、N=const., X=const.としているので、

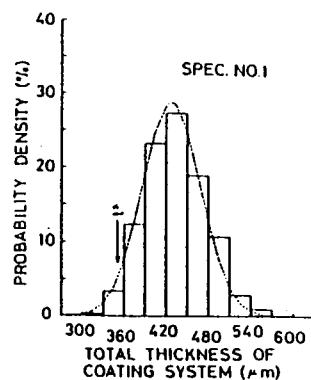
$$a_d \propto (D/2)^2$$

となる。そこで(2)式は、次のような。

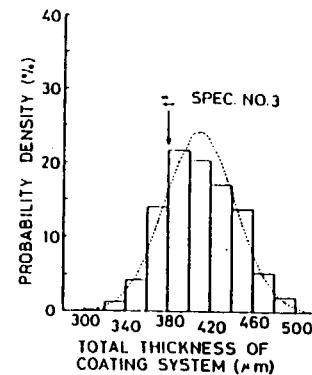
$$\sigma/t_m = f\{D/2, (D/2)^2, \theta\} \quad (2)$$

となる。D/2による影響は、Dが増大すると曲面が平面に近づくことから、(1)式で、fはD/2の減少関数として作用すると考えられる。一方、 $(D/2)^2$ の影響は、 a_d の影響であるから、fは $(D/2)^2$ の増加関数として作用すると考えられる。そこで、 $\theta = \text{const.}$ に対するfとDの関係は、概念的には、図4.4.1-9のようになる。この図から、図4.4.1-8の θ_1 （緯度）=const.での $\sigma/t_m - D$ 関係を理解することが出来る。

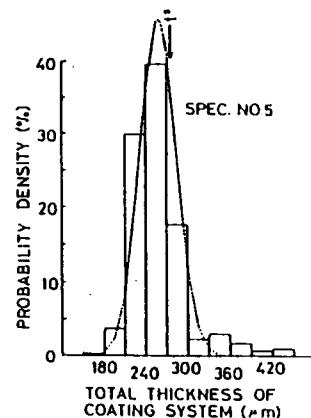
図4.4.1-8中、 $\theta_1 = 30\sim80$ 度 ($D = 100\sim300$ mm)に対する σ/t_m は、比較的小さい。Dが大きい部分で σ/t_m が増大するのは、先の考察から、測定点の総数を一定にしているという測定方式によるものと考えられるが、Dが小さい部分での σ/t_m の増大は、曲率半径の影響を直接受けたものである。これは、 $\theta_1 = 10\sim20$ 度で、Dの全域にわたり、 σ/t_m が大きい値となっていることとも関係がある。それは、半球が $\theta_1 = 0$ で平面と接し、溶接されているため、折れ曲がり部の影響が入ったためと考えられるからである。さらに半球の全域での σ/t_m 分布は(図4.4.1-8で、大きい白丸)、 $\theta_1 = 30\sim80$ 度での σ/t_m の2倍近くと、 $\theta_1 = 10\sim20$ 度と同一水準である。このことから曲率をもつ面の変動係数が、平面の場合に比し、大きくなることがわかる($D = 100\sim300$ mmで、全域の σ/t_m の値は、10~14%と、平面での σ/t_m の8.2~13.2%と同程度にみえるが、1データ当りの面積 a_d が、0.23~1.2cm²であるのに対し、平面では100cm²あることを考えると、上記の結論となる)。



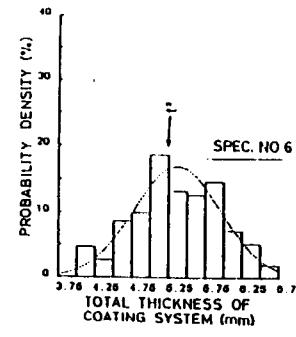
(a) 仕様No.1



(b) 仕様No.3



(c) 仕様No.5



(d) 仕様No.6

図4.4.1-2 膜厚分布

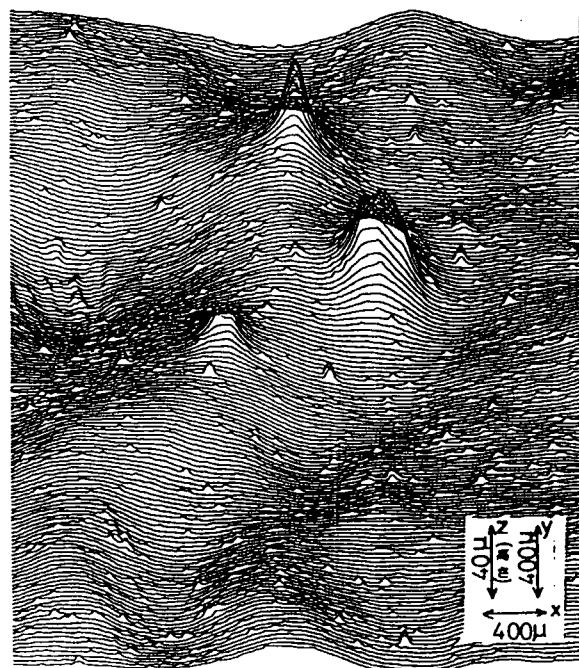


図4.4.1-3 塗膜のマクロ欠陥 (防食仕様No.S1)

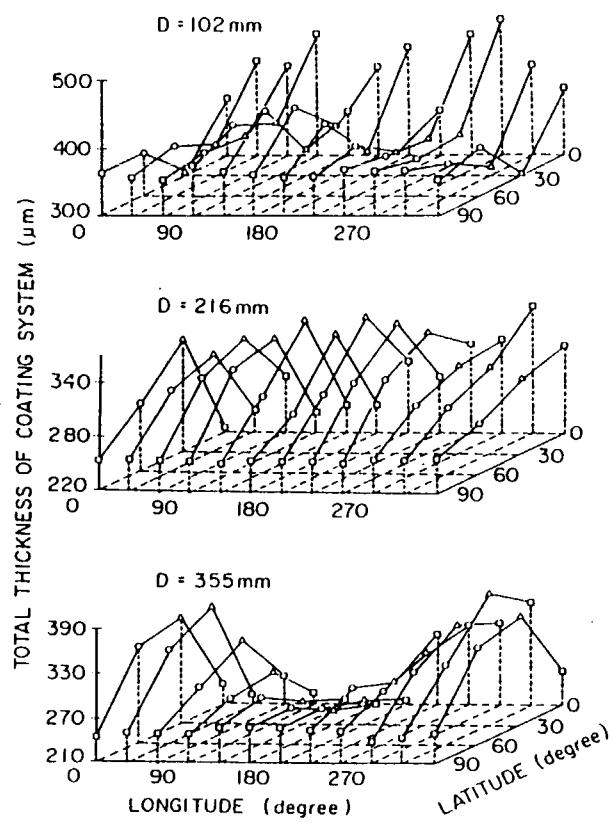


図4.4.1-4 半球上の塗膜厚分布（防食仕様No.S5）

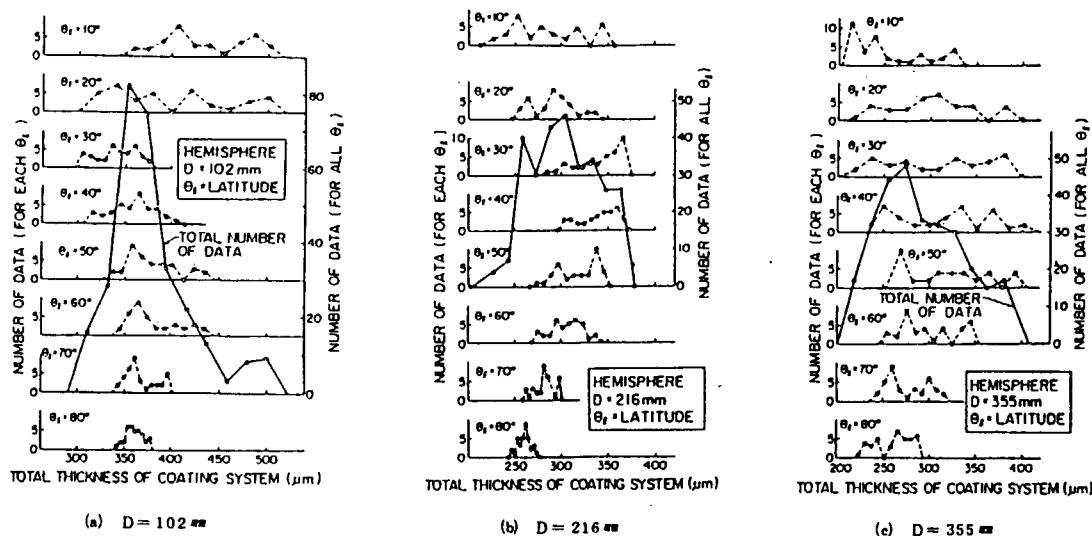


図4.4.1-5 半球上の塗膜厚の頻度分布（防食仕様No.S5）

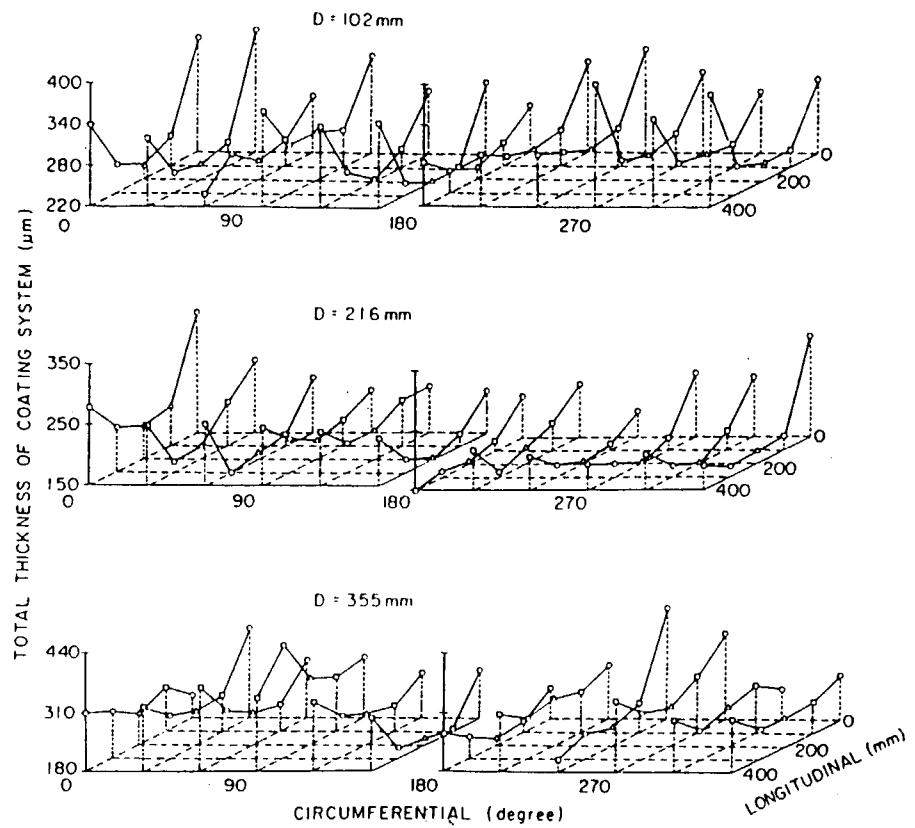


図4.4.1-6 円筒上の塗膜厚分布（防食仕様No.S5）

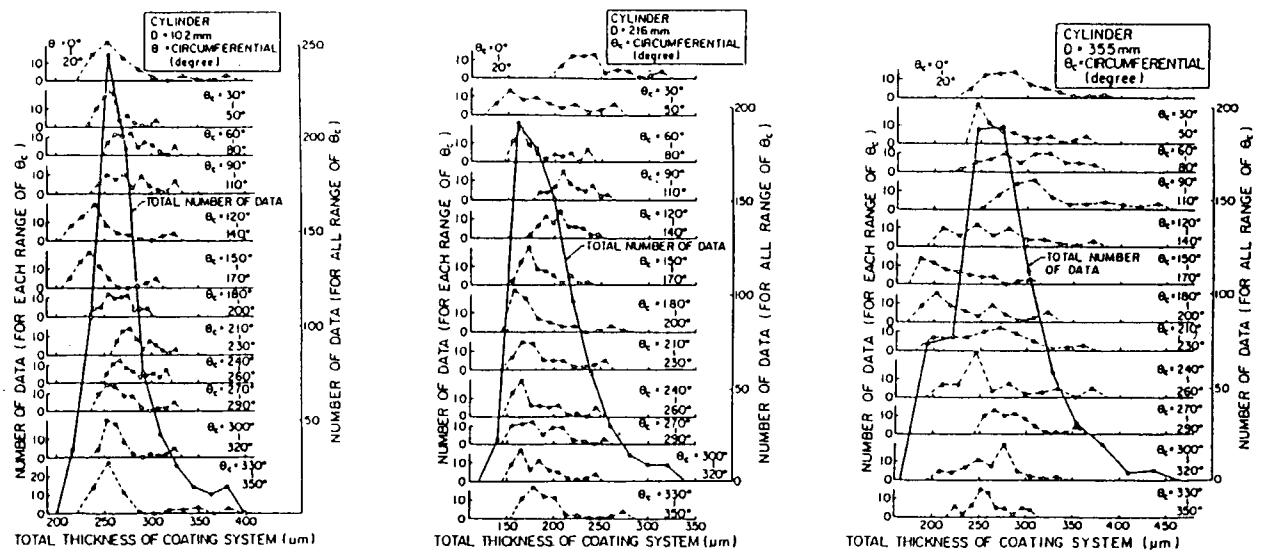


図4.4.1-7 円筒上の塗膜厚分布の頻度分布（防食仕様No.S5）

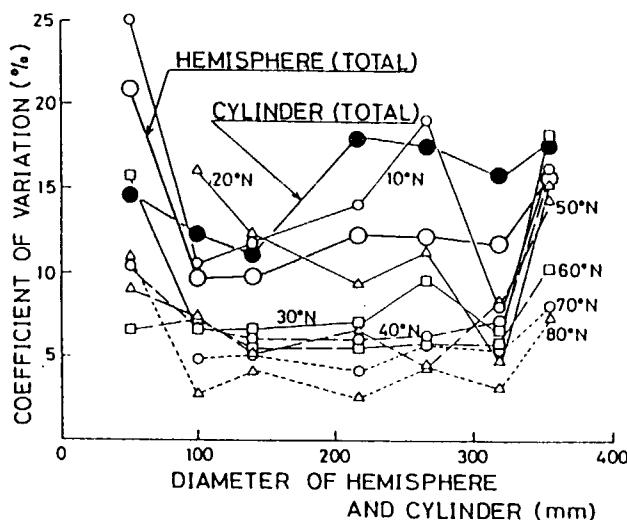


図4.4.1-8 変動係数と半球及び円筒の直径との関係

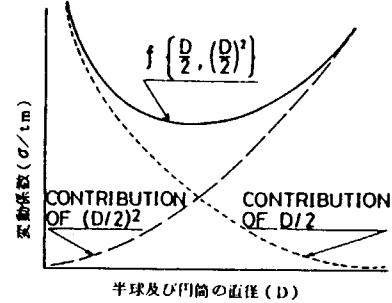


図4.4.1-9 σ / t_m と D との関係の概念図

(4) 結 論

ここで得られた結果は、塗膜面の曲率と塗膜厚分布との関係に関するデータベース用のデータとすることが出来る。ただし、実際に使用する塗膜の種類によって、ここでのデータをそのまま使うことが出来ない場合もある点に注意を要する。ここでの解析で得られた結果は以下の通りである。

- ① 平面上に塗布された塗膜の厚さの頻度分布は、ほぼ正規分布に従う。100cm²当たり1点の厚さ計測により得られたデータの変動係数は、防食仕様により異なるが、8～13%程度である。
- ② 曲率をもつ面上に塗布された塗膜は、曲面の位置により、その膜厚に影響を受ける。一般に、平面の場合に比し曲面の場合は、変動係数が大きくなる。半球の場合、0.23～1.2cm²当たり1データとした場合、変動係数は、10～14%であった。
- ③ 曲率半径が小さくなると、変動係数は極端に増大し、塗膜に欠陥が出る可能性が急激に増大するものと考えられる。

参考文献

- 1) 日本造船研究協会研究資料No.347 昭和57年3月
- 2) 日本造船研究協会研究資料No.369 昭和59年3月
- 3) 佐藤忠明、西本忠史、木暮英雄；塗膜による防食、金属表面技術、vol.35 No.3 (1984)，p134-139.

4.4.2 隅肉継手部の処理方法と塗膜厚分布

(1) 実験方法

溶接すみ内部での塗膜厚分布を調べるため、図4.4.2-1及び表4.4.2-1に示す形状の試験片を、同一仕様について2枚ずつ作り、表4.4.2-2の塗装を行った。すみ内部の膜厚を非破壊で測定するのは困難であるため、作製した試験片を、5mm間隔で溶接線方向及び溶接線直角方向に切断し、塗膜の断面を直接、読み取り顕微鏡により観察し、膜厚を1mmおきに測定した。この膜厚測定は、切断した断面のうち4断面について行なった。試験片毎に切断した断面の様子と、膜厚を測定した断面位置を、図4.4.2-2①～③に示す。平面部での膜厚を、電磁式膜厚計によって測定した結果を表4.4.2-3に示す。この測定点は80点の平均値m、標準偏差 σ 、変動係数 σ/m は次のようにであった。

$$m = 976 \mu\text{m}$$

$$\sigma = 51.2 \mu\text{m}$$

$$\sigma/m = 0.053$$

表4.4.2-1 試験片一覧

TPNo	t (mm)	r ₁ (mm)	r ₂ (mm)	WELD 1	WELD 2
1	6	0.5	0.5	$\ell_1 = 4.0$ (A) WELD SLUG REMOVED	$\ell_2 = 6.0$ (H) WELD SLUG REMOVED
2	6	1.0	1.0	$\ell_1 = 4.0$ (A) Sh	$\ell_2 = 6.0$ (H) Sh
3	6	1.0	1.0	$\ell_1 = 6.0$ (A) Sh	$\ell_2 = 8.0$ (H) Sh
4	6	1.5	1.5	$\ell_1 = 4.0$ (A) WELD METAL DRESSED (8R) Sh	$\ell_2 = 8.0$ (I) Sh
5	10	0.5	1.0	$\ell_1 = 8.0$ (A) WELD SLUG REMOVED	$\ell_2 = 10.0$ (H) WELD SLUG REMOVED
6	10	0.5	1.0	$\ell_1 = 8.0$ (A) Sh	$\ell_2 = 10.0$ (H) Sh
7	10	1.0	2.0	$\ell_1 = 10.0$ (A) WELD SLUG REMOVED	$\ell_2 = 10.0$ (I) NO POSTWELD TREATMENT
8	10	1.0	2.0	$\ell_1 = 10.0$ Sh	$\ell_2 = 10.0$ (I) Sh
9	10	2.0	3.0	$\ell_1 = 10.0$ (B) WELD METAL DRESSED (30R) Sh	$\ell_2 = 10.0$ (J) WELD METAL DRESSED (20R) Sh
10	10	2.0	3.0	$\ell_1 = 10.0$ (B) WELD METAL DRESSED (50R) Sh	$\ell_2 = 10.0$ (J) WELD METAL DRESSED (40R) Sh

Sh=SHOT BLAST A, B, H, I, J=図4.2.2-1参照

表4.4.2-2 膜厚分布測定用塗装仕様

工 程	材 料 名	塗布回数	膜 厚
素地調整	ニアホワイト仕上げ サンドブラスト SIS Sa2.5		
プライマー	ビニルエステル樹脂	1回刷毛塗布	30~40 μ
中塗り	ガラスフレーク	5回刷毛塗布	min 800 μ
上塗り		2回刷毛塗布	
トップコート	ポリウレタン樹脂	1回刷毛塗布	20~30 μ

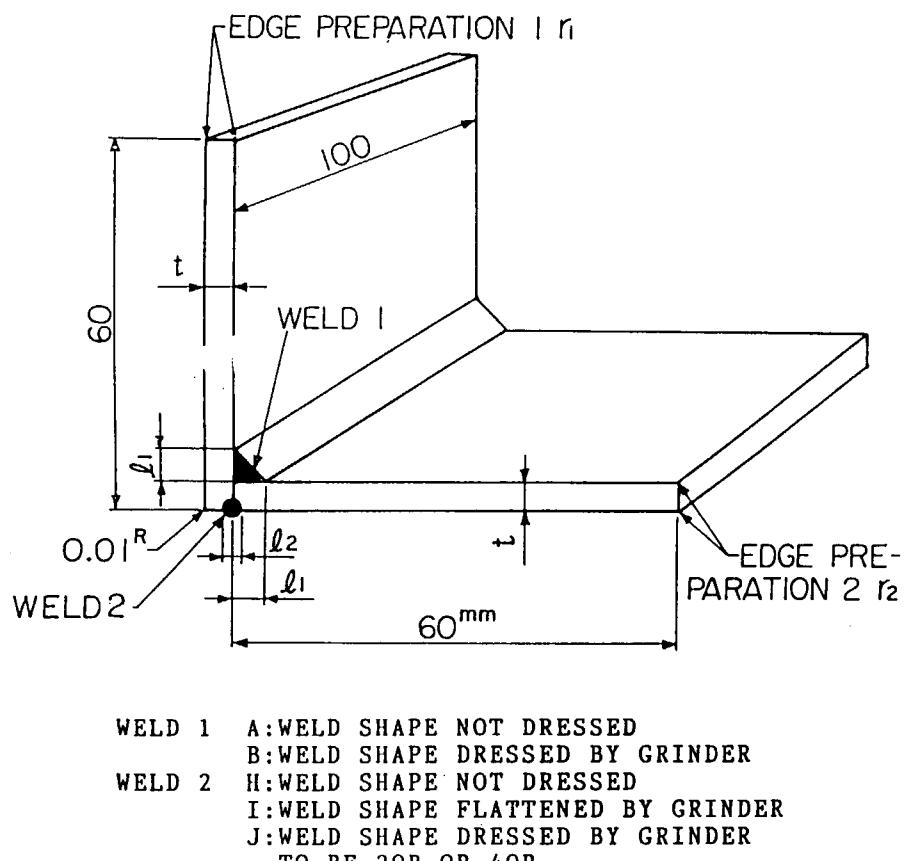


図4.4.2-1 隅肉溶接継手試験片

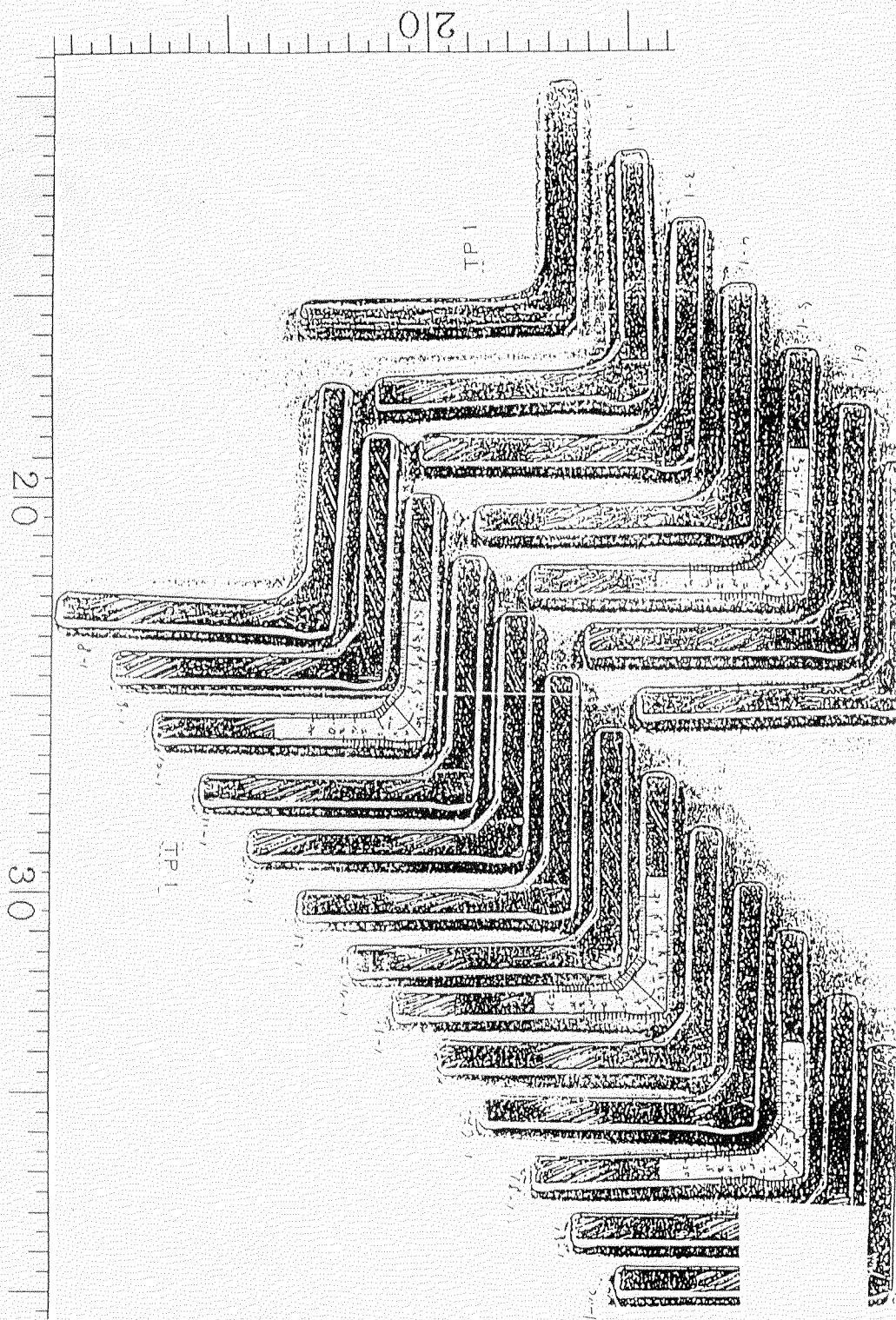


图4.4.2-2 ①膜厚测定点 TP-1

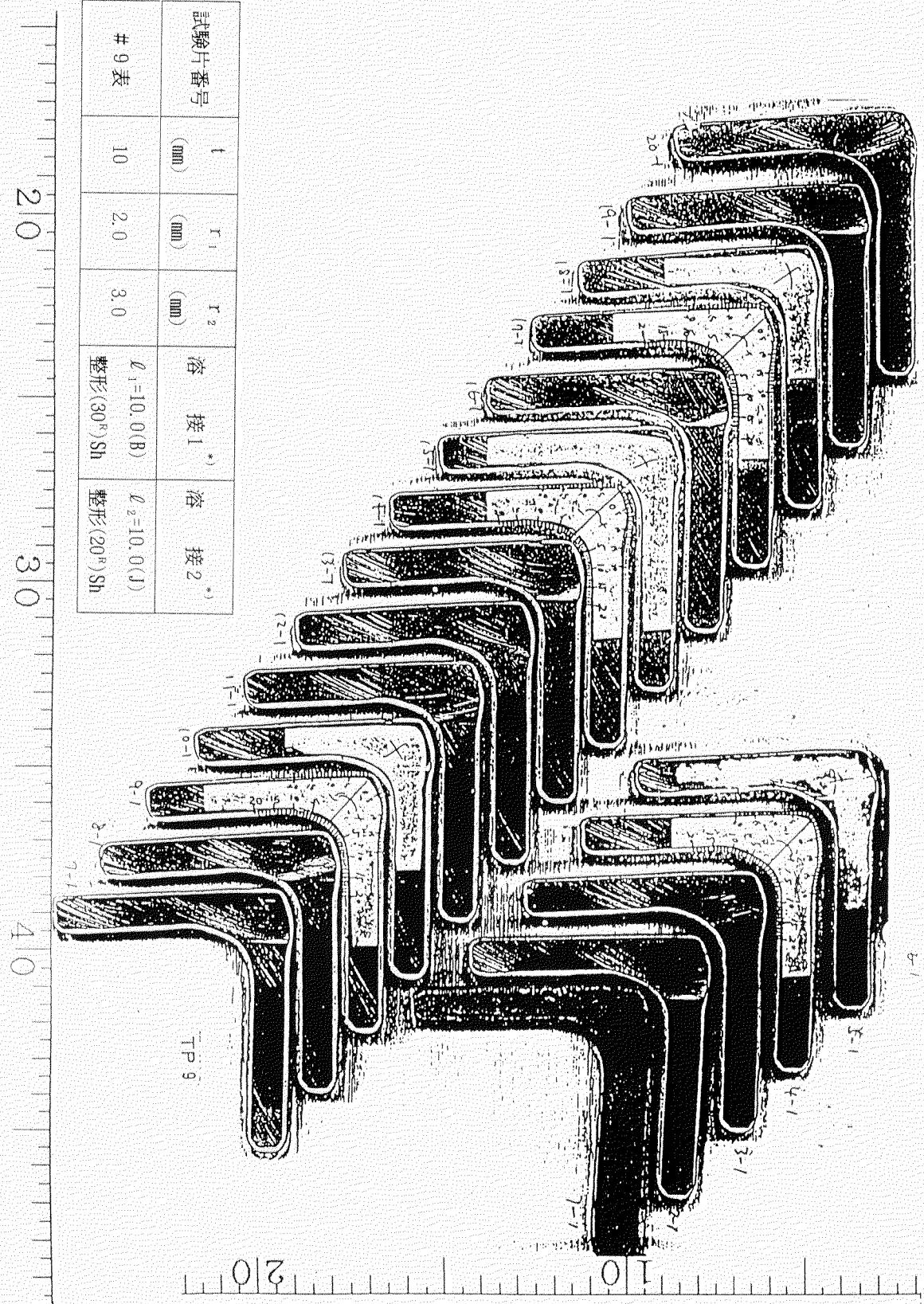


図4.4.2-2 ②膜厚測定点 TP 9

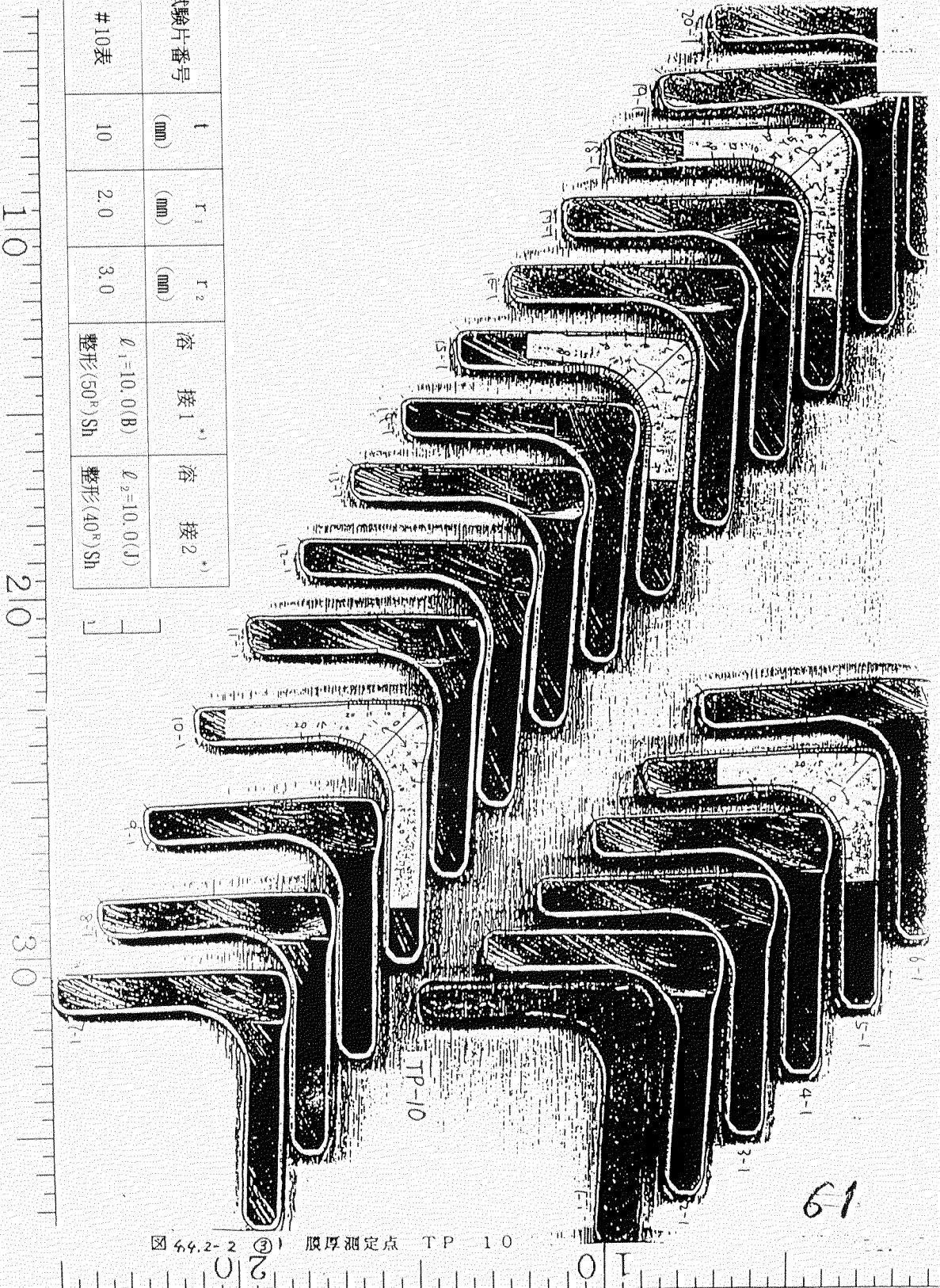


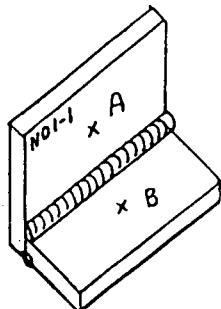
図 4.4.2-2 ③ 膜厚測定点 TP 10

表4.4.2-3 平面部での膜厚

硬化膜厚 (単位 μm) 膜厚計 SANKO SL-2C 使用

測定点 試験片No.	A B 面			A B 裏面		
	A	B	平均	A	B	平均
1-1	1010	1020	1015	1010	1000	1005
1-2	1010	1030	1020	940	1000	970
2-1	1000	1000	1000	980	1000	990
2-2	1000	1000	1000	900	930	915
3-1	1020	950	985	900	1010	955
3-2	980	980	980	970	910	940
4-1	1020	1010	1015	1010	1030	1020
4-2	1020	920	970	900	1010	955
5-1	1010	900	955	980	1010	995
5-2	980	1020	1000	970	950	960
6-1	1020	1010	1015	900	930	915
6-2	1020	1000	1010	920	870	895
7-1	1010	1030	1020	950	950	950
7-2	850	950	900	1000	1050	1025
8-1	1040	1040	1040	930	970	950
8-2	1010	1010	1010	830	1010	920
9-1	1030	1030	1030	900	920	910
9-2	1010	1010	1010	920	900	910
10-1	1020	1030	1025	920	880	900
10-2	1030	1030	1030	910	980	945

X印 : 測定点



(2) 実験結果及び考察

隅角部の膜厚分布のヒストグラムを図4.4.2-3①, ②に、この結果をまとめたものを表4.4.2-4に示す。

隅角部（外側）

試験片に関係なく変動係数 σ/m が一定値となった。これは、膜厚分布を決定する最大要因が溶接部（図4.4.2-1, WELD 2）ではなく、R部の先端であり、この部分は、 0.01^R と一定にしたため、全部の試験片で、塗装表面形状に関し、ほぼ同一条件となつたためと考えられる。

隅角部（内側）

試験片の主要パラメーターは次の2つであった。

- ① 素地調整（スラグ除去のみと、Sh処理との比較、試験片1と2, 5と6, 7と8）
- ② 溶接脚長及び溶接表面の曲率半径（試験片1と5と7, 2と3と6と8, 8と9と10の比較等）

Shは処理の効果は、脚長が、長くなるに従い減少している。Sh処理は、付着強さの改善に効果があるといわれているが、塗膜厚分布に関しては、隅角部の鈍化に伴い効果が少なくなると考える。

脚長の増加、曲率半径の増加は、共に膜厚の均一化に、効果があることがわかる。溶接部の形状をdressすることによる効果は著しい（試験片3と4の比較。試験片8と9, 10の比較）。このことから、膜厚を均一化するためには溶接部の全体的形状をなめらかにすると共に、溶接による局部的凸凹を少なくする必要があることがわかった。

ここでの実験パラメータ範囲での σ/m の最小値は、0.10程度である。一方平面部の σ/m は、0.053であった。隅角部の σ/m を平面部での値に近づけるには、さらに曲率半径の増大等の対策が必要となると思われる。

(3) まとめ

塗装劣化に重大な影響をもつ塗膜厚の分布を、すみ肉溶接部について調べた。試験片は、すみ肉部の溶接形状、溶接後の処理方法（スラグ除去から、ショットブラスト、整形まで）等をパラメータとし、10種類製作し、ガラスフレーク入り塗料をmin. 850m μ 塗布した。試験片を機械的に薄く切断し、すみ肉部の内側及び外側で塗膜厚を測定した。その結果、すみ肉部の曲率半径の増大につれて塗膜厚の分布程度を示す膜厚測定値の変動係数 σ/m （ σ =標準偏差、 m =平均値）が減少し、半径30~50mmで $\sigma/m=0.1$ 程度に低下することを示した。これは、同一試験片の平面部での $\sigma/m=0.053$ に比して可成り大きい。 σ/m を平面部の値に近づけるには一層の工夫が必要であることがわかった。

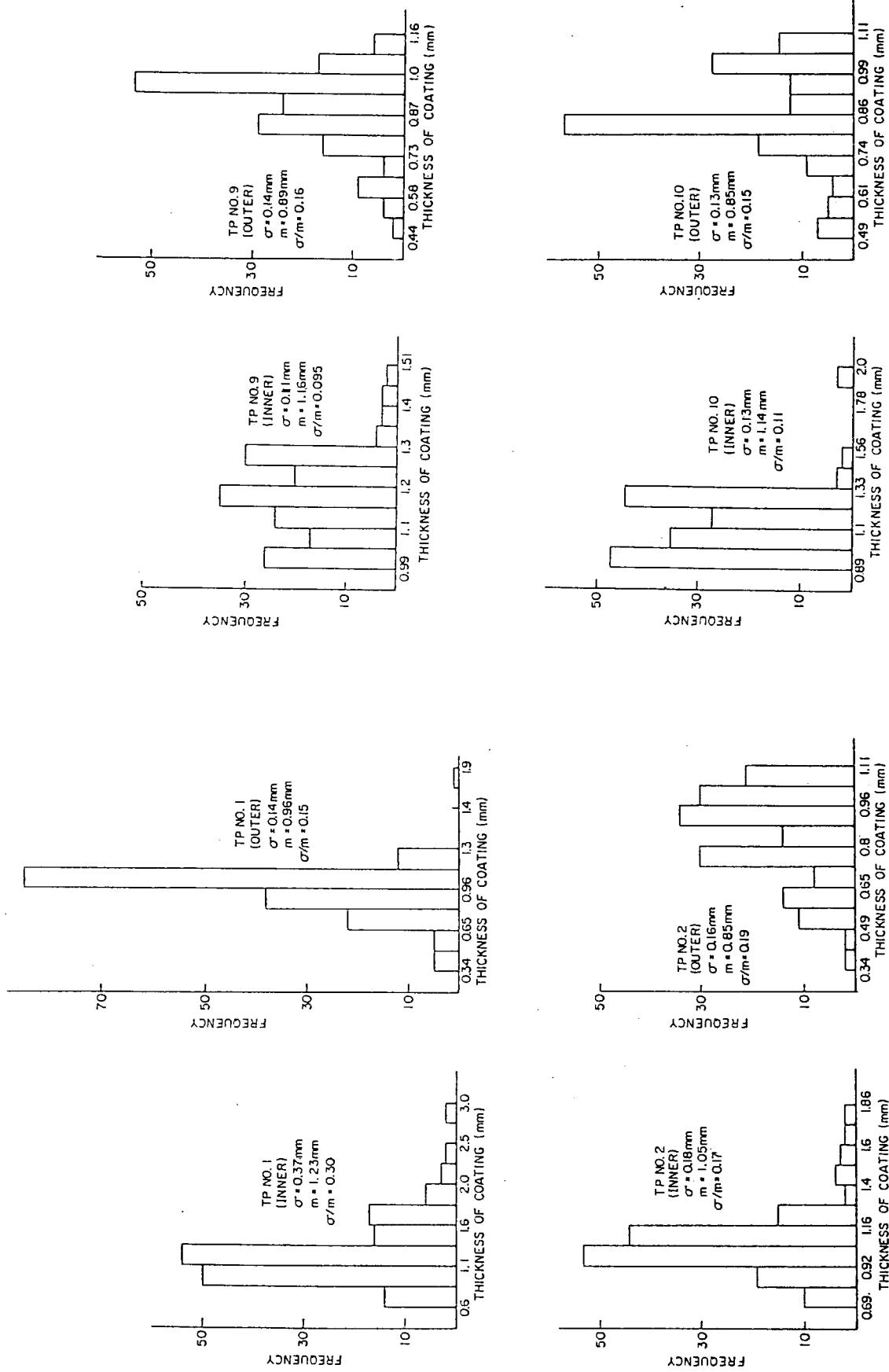


図4.2-3 ①膜厚み分布 (TP 1, TP 2)
図4.2-3 ②膜厚み分布 (TP 9, TP 10)

表4.4.2-4 隅角部の膜厚分布特性

試験片番号	隅角部内側			隅角部外側		
	σ (mm)	m(mm)	σ/m	σ (mm)	m(mm)	σ/m
1	0.37	1.23	0.30	0.14	0.96	0.15
2	0.18	1.05	0.17	0.16	0.85	0.19
3	0.23	1.13	0.20	0.18	0.87	0.21
4	0.11	1.15	0.10	0.20	0.95	0.21
5	0.23	1.09	0.21	0.15	0.93	0.16
6	0.21	1.17	0.18	0.16	0.79	0.20
7	0.14	1.12	0.13	0.14	0.82	0.17
8	0.17	1.22	0.14	0.12	0.85	0.14
9	0.11	1.16	0.10	0.14	0.89	0.16
10	0.13	1.14	0.11	0.13	0.85	0.15

4.4.3 塗膜厚分布と腐食疲労強度との関係

(1) 目的

隅肉継手部分では、塗膜厚の分布が一様になりにくいことを前項（4.4.2 隅肉継手の処理方法と塗膜厚分布）で示した。そして、どの程度の分布になれば強度上の観点から許容できるかということは、腐食疲労強度を基準にして考えることが出来るであろう。この考え方を検討するため、隅肉溶接継手の形状を機械的に処理することによって変え、防食塗膜を塗布し、人口海水中で腐食疲労試験をおこなった。

(2) 実験

試験片 4.4.3-1 に、試験片形状を示す。隅肉溶接部の形状は次の3種類である。

- ① 溶接したまま。
- ② 溶接部を直線状に削り取った形状（直線きりと略称）。
- ③ 溶接部を12φで丸め、母材部との接触を滑らかにした（12φまるめ）。

塗装 試験片表面を、ショットブラストにてSIS-Sa 2 1/2の素地調整を行った後、統一防食仕様No.3 (Sh-IZP - PE. A/C 100 μ + PE. A/C 100 μ の合計 200 μ 目標を塗布した。

試験条件 試験片下部を、水槽下部の剛な鋼製の底板にボルトで固定し、水槽に人工海水（市販の混合薬剤アクアマリンを蒸留水に溶解させ、pHを調整した）を満たした。人工海水には、空気を十分に吹き込み、水温を25±1°Cに保ち循環した。この状態で、試験片上部に曲げ加重を、定変位、荷重速度10rpm で加え、腐食疲労寿命を調べた。

(3) 実験結果

実験結果を、次の写真、図及び表に示す。

図4.4.3-1 隅肉部の塗膜の様子（直線切り試験片）

図4.4.3-2 隅肉部の塗膜厚の変化の様子

図4.4.3-3 隅肉部の塗膜厚の頻度分布（測定50点）

図4.4.3-4 腐食疲労試験結果

表4.4.3-1 隅肉部の塗膜厚データ及び統計値

(4) 実験結果の考察

塗膜厚分布－直線切りが最も悪く、次いで溶接のまま、12Φまるめ、となっている。溶接そのものが極めて良好に施工されているため、溶接のまま、と12Φまるめとの差は少ない。

疲労強度

空気中疲労強度（無塗装）－隅肉溶接処理の違いが疲労寿命に与える影響が大きい。

人工海水中腐食疲労

無塗装－短寿命側では、空気中での傾向に近い。

長寿命側では、隅肉溶接処理の違いが疲労寿命に与える影響が少なくなる。

塗装付き－空気中での傾向に近くなる。

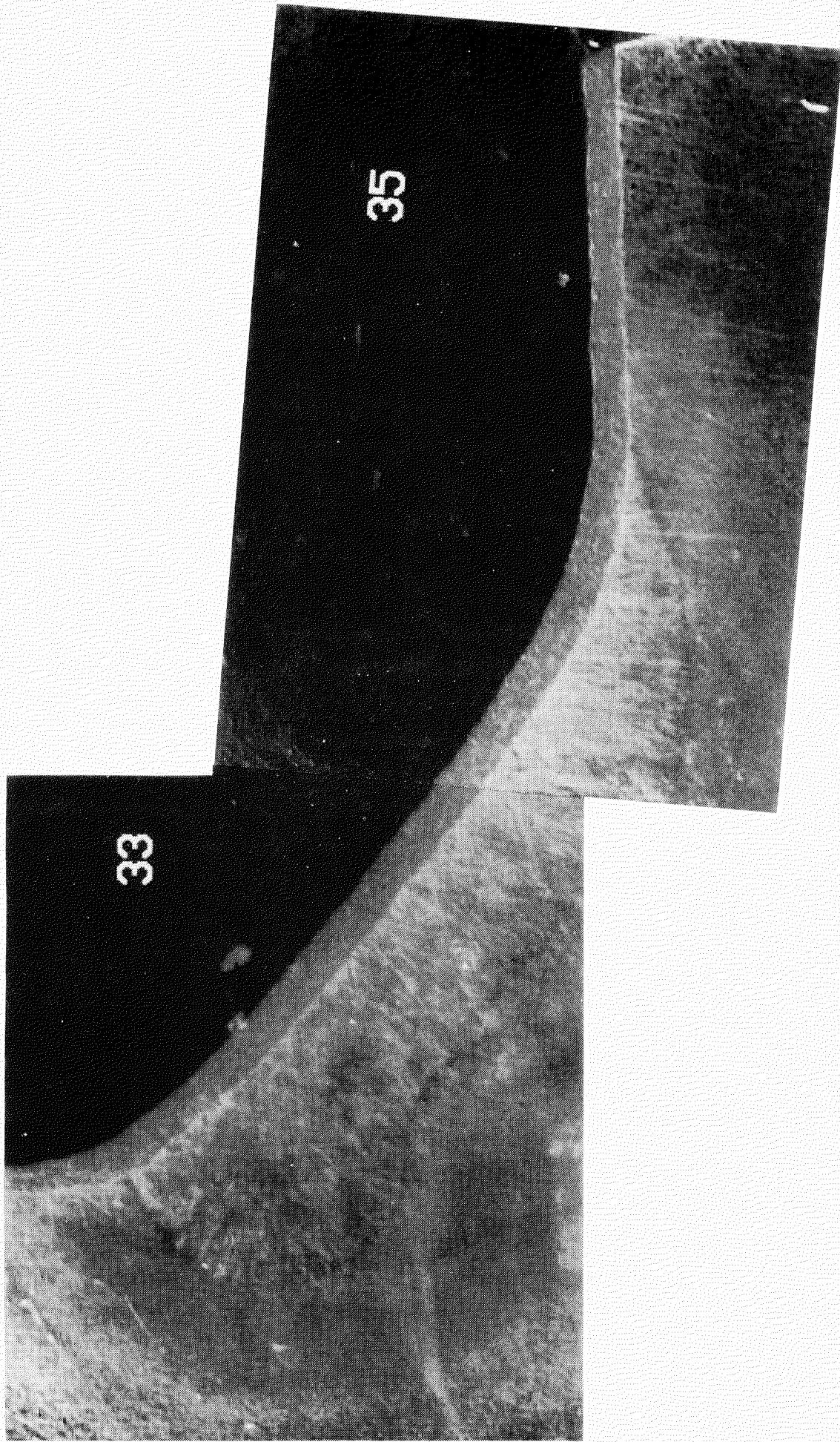
また、塗装前にショットブラストを施すため、寿命は（裸材の）空気中疲労強度より高くなる傾向がある。

(5) 結論

空気中の疲労強度を増すために、隅角部を丸める等の処置が行われる。この処理は塗膜厚さの分布を一様にするためにも有効である。塗膜の劣化さえ無ければ、隅肉部の適切な処理と適切な防食塗装によって、鋼板の（人工）海水中腐食疲労強度を、空気中の疲労強度と同等以上にすることが出来る。

高張力鋼の海水中腐食疲労強度（亀裂伝播速度及び寿命）は、高張力のいかんを問わず軟鋼のそれとほぼ同一である。高張力の特性を海水中での使用でも発揮させるには、防食が是非必要である。ここで示した結果は、塗膜によって防食を達成する際の指針を与えるものとなろう。

図4.4.3-1 溶接のまま (TP # A-6)



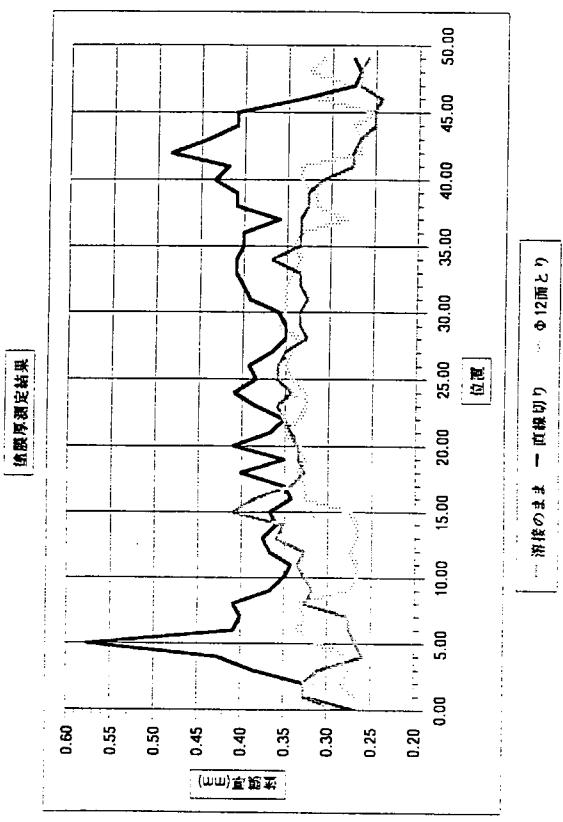


図4.4.3-2 塗膜厚の変化

塗膜厚ヒストグラム
溶接のまま

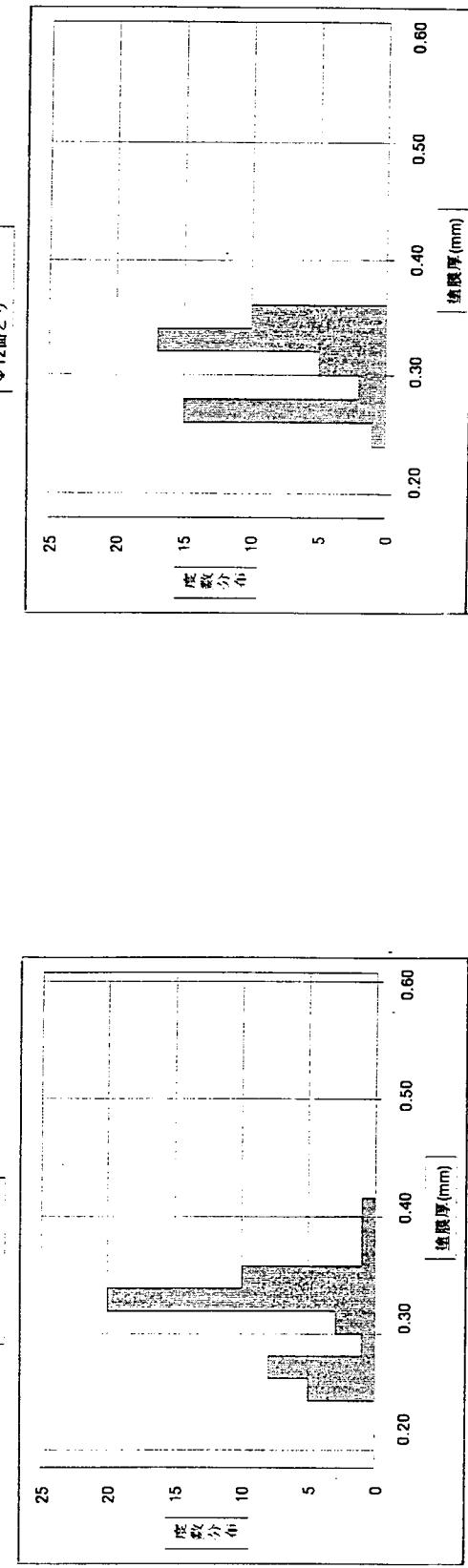


図4.4.3-3 ① 塗膜厚頻度分布

塗膜厚ヒストグラム
直線切り

図4.4.3-3 ②

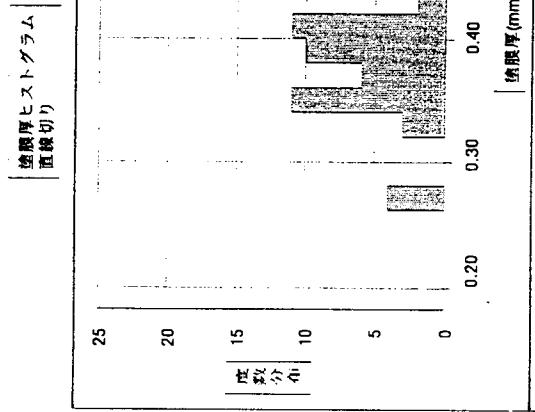


図4.4.3-3 ③

表4.4.3-1 塗膜厚の統計値

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
塗膜厚計測値									
位置									
溶接のまま 写真 実寸(mm)									
直線切り 写真 実寸(mm)									
Φ12面とり 写真 実寸(mm)									
10.00	3.40	0.28	3.20	0.27	3.30	0.28			
11.00	3.90	0.33	3.90	0.33	3.20	0.27			
12.00	3.90	0.33	3.90	0.33	3.40	0.28			
13.00	3.70	0.31	4.60	0.38	3.30	0.28			
14.00	3.10	0.28	5.10	0.43	3.30	0.28			
15.00	3.20	0.27	6.90	0.58	3.70	0.31			
16.00	3.30	0.28	4.90	0.41	4.00	0.33			
17.00	3.30	0.28	4.80	0.40	3.90	0.33			
18.00	3.90	0.33	4.90	0.41	4.00	0.33			
19.00	3.80	0.32	4.40	0.37	3.30	0.28			
20.00	3.90	0.33	4.20	0.35	3.20	0.27			
21.00	4.00	0.33	4.10	0.34	3.20	0.27			
22.00	3.90	0.33	4.40	0.37	3.30	0.28			
23.00	4.30	0.36	4.50	0.38	3.20	0.27			
24.00	4.20	0.35	4.30	0.38	3.20	0.27			
25.00	4.90	0.41	4.40	0.37	3.30	0.28			
26.00	4.60	0.38	4.10	0.34	3.90	0.33			
27.00	4.10	0.34	4.20	0.35	3.90	0.33			
28.00	3.90	0.33	4.80	0.40	4.00	0.33			
29.00	4.00	0.33	4.20	0.35	3.90	0.33			
30.00	4.00	0.33	4.90	0.41	4.00	0.33			
31.00	4.10	0.34	4.40	0.37	4.20	0.35			
32.00	4.20	0.35	4.20	0.35	4.00	0.33			
33.00	4.30	0.36	4.60	0.38	3.90	0.33			
34.00	4.10	0.34	4.90	0.41	3.90	0.33			
35.00	4.30	0.36	4.60	0.38	4.10	0.34			
36.00	4.30	0.36	4.70	0.39	4.20	0.35			
37.00	4.20	0.35	4.40	0.37	4.10	0.34			
38.00	3.90	0.33	4.20	0.35	4.00	0.33			
39.00	4.00	0.33	4.20	0.35	4.30	0.36			
40.00	4.00	0.33	4.30	0.38	4.20	0.35			
41.00	3.90	0.33	4.70	0.39	4.20	0.35			
42.00	4.00	0.33	4.80	0.40	4.20	0.35			
43.00	4.00	0.33	4.90	0.41	4.10	0.34			
44.00	4.40	0.37	4.90	0.41	4.00	0.33			
45.00	4.00	0.33	4.80	0.40	4.10	0.34			
46.00	4.00	0.33	4.80	0.40	4.00	0.33			
47.00	4.00	0.33	4.30	0.38	3.40	0.28			
48.00	3.90	0.33	4.90	0.41	3.80	0.32			
49.00	3.90	0.33	4.90	0.41	3.80	0.32			
50.00	3.70	0.31	5.20	0.43	4.00	0.33			
51.00	3.30	0.28	5.00	0.42	4.00	0.33			
52.00	3.30	0.28	5.80	0.48	3.20	0.27			
53.00	3.20	0.27	5.30	0.44	3.20	0.27			
54.00	3.00	0.25	4.90	0.41	3.30	0.28			
55.00	3.00	0.25	4.90	0.41	3.00	0.25			
56.00	2.90	0.24	4.00	0.33	3.80	0.32			
57.00	3.20	0.27	3.30	0.28	3.30	0.28			
58.00	3.20	0.27	3.20	0.27	3.80	0.33			
59.00	3.10	0.26	3.30	0.28	3.70	0.31			
60.									
61.									
62.									
	平均値		0.32		0.38		0.31		
	標準偏差		0.04		0.05		0.03		

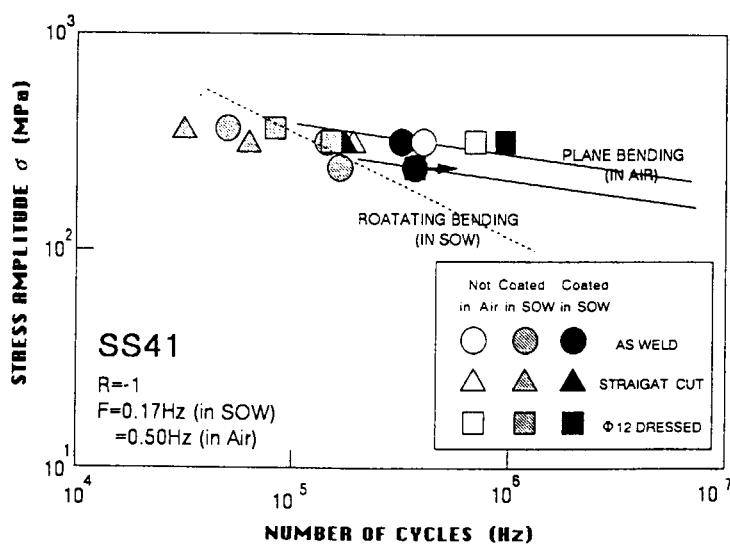


図4.4.3-4 腐食疲労試験結果

4.5.まとめ

4.5.1 データベースの充実とその効果

耐用年数に関するデータベースD1は、主として試験片の暴露試験によって得られたデータによって構成される。同時に、図4.5-1のF5における検査で、余寿命なしと判定された塗膜からも得ることが出来る。このことから、本防食システムを組織的に運用することによりD1を充実することが、試験片を用いた実験によらずとも可能となる。

塗膜厚の分布に関するデータベースD2は、専ら試験片により得られたデータによって構成されるので、試験片による計測を積み重ねなければ充実させることは出来ない。

塗膜の劣化に関するデータベースD3は、図4.5-1のF5の検査により、大量に得られるデータによって、充実させることが出来る。

図4.5-1の塗膜による防食システムを運用し、その過程で得られたデータをD1、D3のデータベースにフィードバックすることによって、データベースが充実し塗膜による防食の信頼性が向上することを示そう。

塗装材料として、海洋構造物に用いられている20種の材料によって形成された塗膜について、耐用年数と、この耐用年数のデータから塗膜に及ぼす各種要因を解析し、その結果から耐用年数を推定した値（データベースD1に相当）との関係を図4.5-2に示す。これと同様の関係を、上記の塗装材料に一般プラントに用いられる塗装材料を含めた29種に対し（表4.5-1参照）実際の耐用年数と、推定した耐用年数との関係を示したのが図4.5-3である。2つの図から、塗装材料の増加による耐用年数のデータ数増加によって、塗膜の耐用年数の推定精度が確実に向かっていることがわかる。さらに、この塗装材料の増加は、材料相互の組合せ数（お互いに塗り重ね可能なこと）の増加につながる。この様子を示したのが図4.5-4（海洋構造物の塗装材料に限定した場合。図4.5-2に対応する）、及び図4.5-5（海洋構造物用及び一般プラント用の塗装材料の場合。図4.5-3に対応する）である。材料の増加に対する推定精度の交渉は、材料相互の組合せ数の大幅な増加と相まって塗装による防食の信頼性を高めると考えることが出来よう。

4.5.2 劣化促進試験データの扱い

塗膜の防食性が向上すると共に、実環境における暴露試験で、劣化データ及び耐用年数に関するデータを得るには、ますます長期間を必要とするようになった。また新製品の開発が盛んになれば、当然結果を出来る限り早く知ることが必要となる。そこで各種の劣化促進試験が試みられている。この試験によるデータを、防食システムに繰り入れるには、劣化の促進率を知り、これを介して、D1、D3のデータベースに入れることになる。

この促進率を介して、劣化促進試験によるデータをD1、D3に入力した場合、実環境によるデータと同等に扱えるかどうかは問題が残る。

4.5.3 データベース間の関係

ここでは、表面処理グレートと塗膜の耐久性の研究で得られたデータのうち飛沫帶暴露についてのものを評価してみる。

エポキシ系及びタールエポキシ系塗料の劣化促進試験結果を用いて、暴露期間と体積抵抗率との関係を初期劣化について示した結果があるが（昭和60年5月、日本造船学会、論文集第157号），この関係図に、上記の飛沫帶暴露データを記入したのが、図4.5-6（タールエポキシ）及び図4.5-7（エポキシ）である。

図中の実線は塩水の濃度と水温をパラメータとして劣化促進試験の促進効果を限界歪により測定し、これに体積抵抗の測定値を当てはめたものである。横軸は、劣化促進試験を行った実際の時間に計算により得られた

促進率を乗じた相当時間 (EQUIVALENT TIME) である。一方、図中の○及び+印を実験値である。横軸は、実際の暴露時間である。エポキシ系及びタールエポキシ系塗料では、初め図の(I) (II) 領域にあったものが、約1年を経過すると、体積抵抗の急減する(III)領域に入ると考えた。図から、塩分のNaCl濃度および湿度をパラメータとした促進劣化試験結果から推定した初期劣化における体積抵抗の変化は、海洋環境のそれとよく一致していることがわかる。また表面処理グレードは、初期劣化に影響を及ぼさないことがわかった。表面処理の影響は、初期劣化の終わる12ヶ月以降に現れるものと考えられる。

今後、初期劣化以降の劣化についてのモデルを構築する必要がある。この場合、下図（横軸Yは時間、縦軸 m/c_0 は塗膜中の物質通過量）に示す $m/c_0 \propto Y^{(Y>T^2/6D)}$ (T : 膜厚, D : 拡散係数) を仮定する。そして、C1の浸透速度などのデータが利用出来るか否かを検討する。

また、初期劣化については、TE, PE.A/Cを対象に解析を行ってきたが、CR.A/Cにも対象を広げていくとともに、データ全体の統一的な取扱い、特殊なデータの取扱い方法を検討する。

表4.5-1 使用した塗装材料

PRIME COAT		(SILVER)
M ₁	WASH PRIMER	M ₁₇ ALUMINUM PAINT
M ₂	EPOXY ZINC RICH PRIMER	M ₁₈ CHLORINATED RUBBER PAINT
M ₃	INORGANIC RICH PRIMER	M ₁₉ POLYURETHANE PAINT
M ₄	EPOXY ANTICORROSION PAINT	
M ₅	CHLORINATED RUBBER ANTICORROSION PAINT	LINING
M ₆	ALKYD RESIN ANTICORROSION PAINT	M ₂₀ POLYESTER GLASS FLAKE LINING
M ₇	OIL BASE ANTICORROSIVE PAINT	M ₂₁ EPOXY GLASS FLAKE LINING
M ₈	MICACEOUS IRON OXIDE PAINT	M ₂₂ TAR EPOXY GLASS FLAKE LINING
M ₉	EPOXY ZINC RICH PAINT	M ₂₃ VINYL ESTER GLASS FLAKE LINING
M ₁₀	INORGANIC ZINC RICH PAINT	M ₂₄ EPOXY MORTAR LINING
INTERMEDIATE COAT		TOP COAT
M ₁₁	ALKYD RESIN PAINT	M ₂₅ ALKYD RESIN TOPSIDE PAINT
M ₁₂	CHLORINATED RUBBER PAINT	M ₂₆ CHLORINATED RUBBER TOPSIDE PAINT
M ₁₃	PURE EPOXY PAINT	M ₂₇ PURE EPOXY TOPSIDE PAINT
M ₁₄	TAR EPOXY PAINT	M ₂₈ POLYURETHANE TOPSIDE PAINT
M ₁₅	PURE EPOXY PAINT	M ₂₉ VINYL TOPSIDE PAINT
M ₁₆	VINYL PAINT	

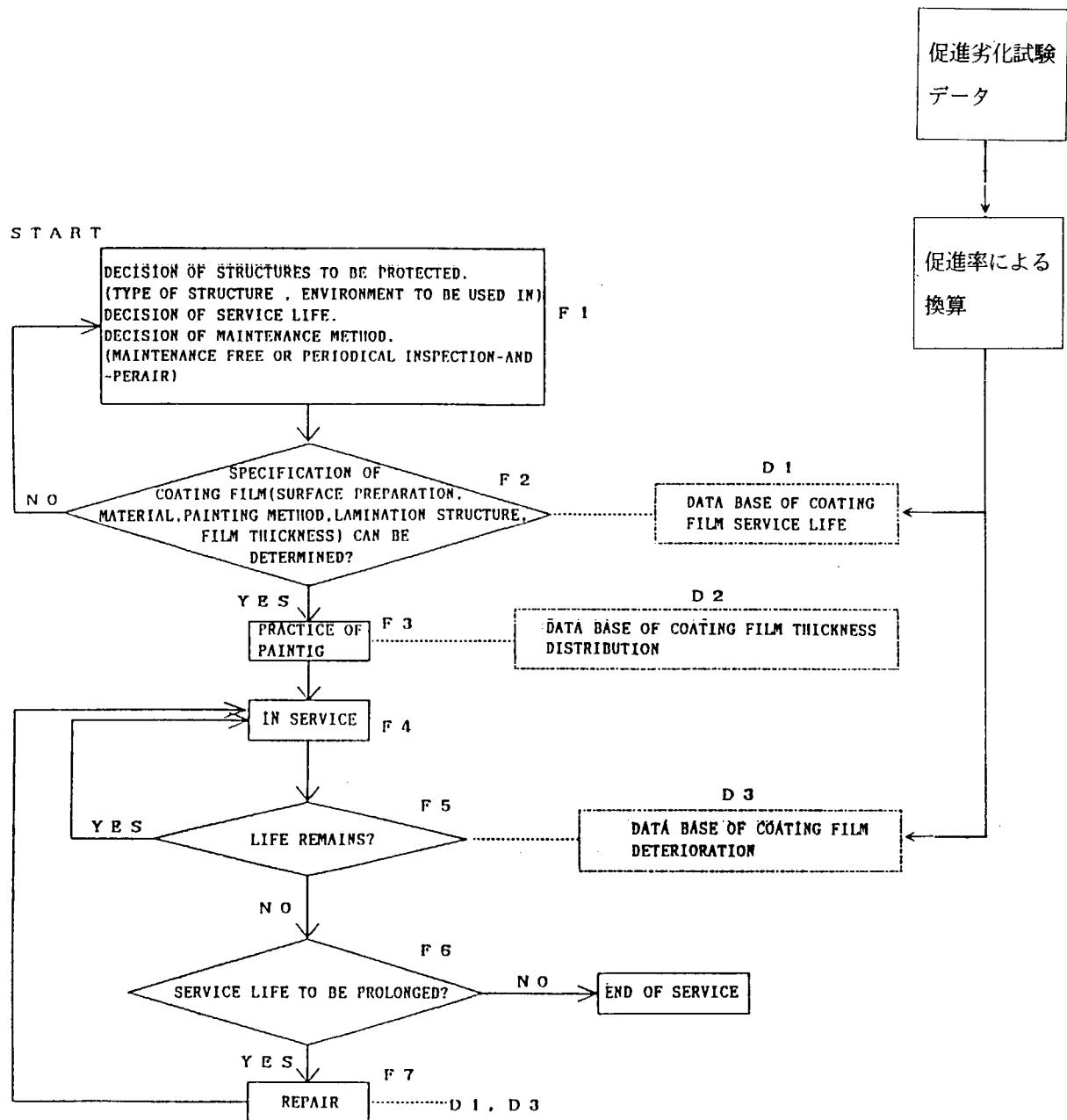


図4.5-1 塗膜による防食システムの構成

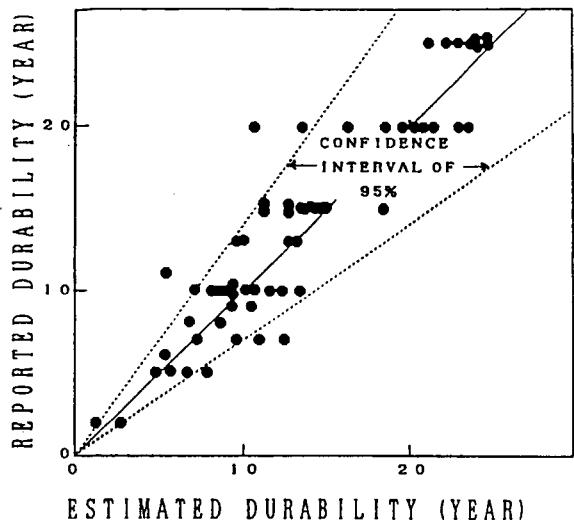


図4.5-2 実耐用年数と推定値との比較
(海洋構造物用塗装材料のみ)

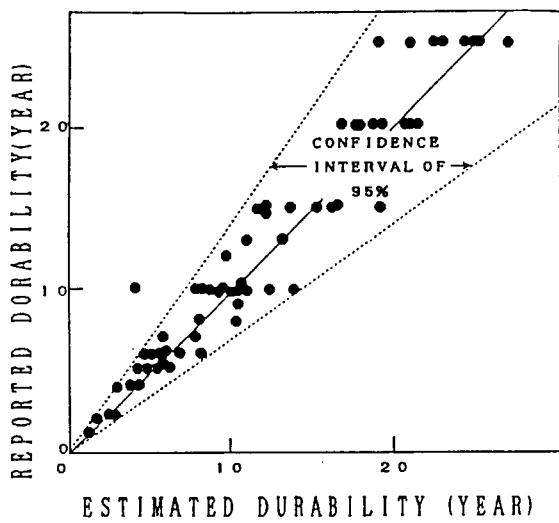


図4.5-3 実耐用年数と推定値との比較
 (海洋構造物用及び一般プラント用の塗装材料)

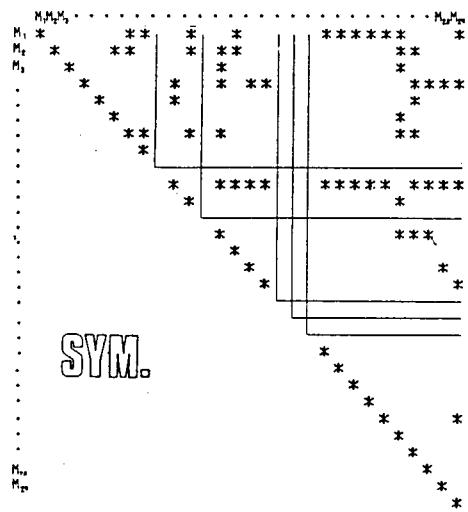


図4.5-4 塗装材料間の適合性
(図4.5.1-2に対応)

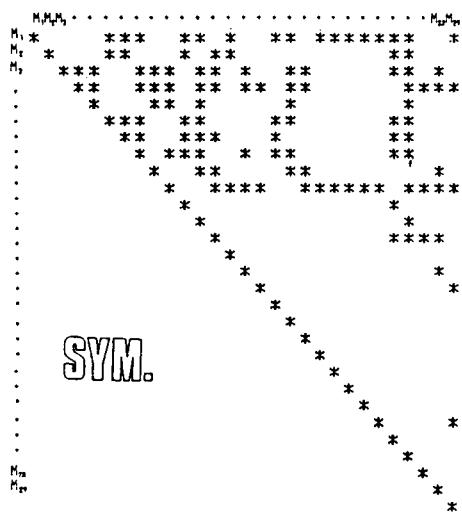


図4.5-5 塗装材料間の適合性
(図4.5.1-3に対応)

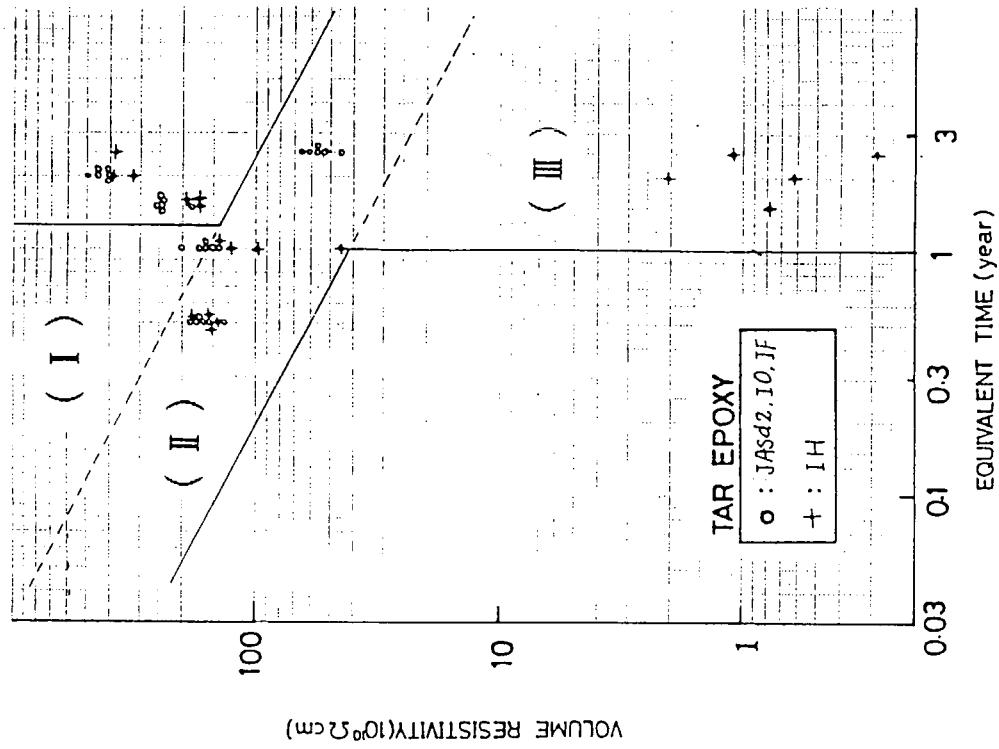


図4.5-7 体積抵抗率と暴露期間の関係
(エポキシ)

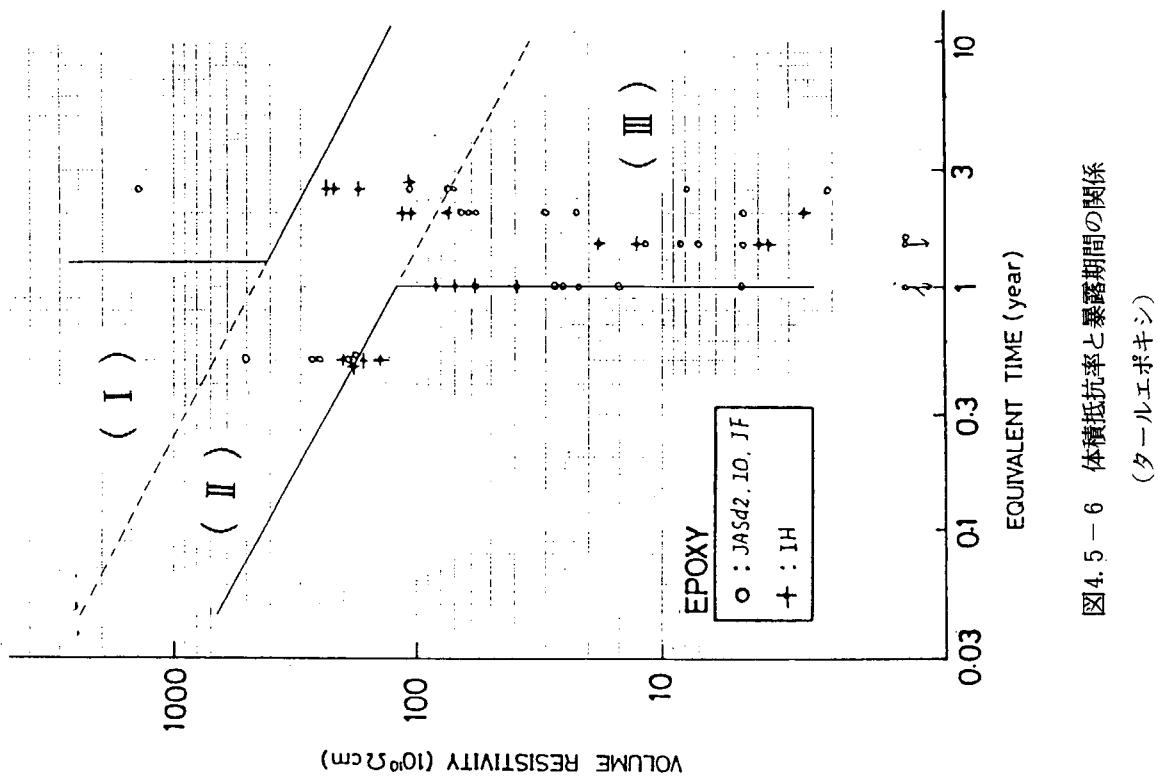


図4.5-6 体積抵抗率と暴露期間の関係
(タルエポキシ)

5. 防汚塗料の耐久性評価

本研究では、おもに自己研磨形防汚塗料を対象にし、回流水槽装置による防汚性能の定量的把握および短期評価試験法について検討し、さらに次世代の塗料として開発がすすめられているところの低公害性消耗形防汚塗料に対する同様な試験法の適用性について若干の検討を行った。

また、防汚塗膜表面に付着するスライムの定量化法に関し、アントロン法を中心とした検討を行い、併せてスライム・海洋付着生物・防汚塗料等に関する文献調査を行った。

5.1 防汚剤の溶出速度の測定

船体外板における海水の流動と同様な平行流中における塗膜消耗劣化因子および長期防汚性能の短期評価法の検討を目的とし、自己研磨形防汚塗料を対象とし、回流水槽装置により流速、水温、稼働率、塗料組成等と塗膜消耗劣化度の関係について試験研究を行った。

5.1.1 防汚剤溶出速度の測定法

A／Fの防汚性能を評価する方法としては、静的試験法や動的試験法などの実験室的方法と実船試験法が従来から行われていた。

静的試験法としては、海中静置浸漬法、グリシン溶液や酸・アルカリ溶液などによる促進溶出法がある。

動的試験法としては、円板または円筒による水中回転法、ウォータートンネル法、ジェット噴射水などが考案されている。

実船試験法は、ビルジキール法やパッチ法などが行われている。

いずれも試験過程または試験後の塗膜や溶出液中の防汚剤成分を化学分析（実船試験では膜厚減少量計測や汚損度の観察）し、溶出速度を算出して評価する方法が行われていた。

5.1.2 各種測定法とそれらの比較

上記の各種測定法を自己研磨形A／Fに適用するときの得失について比較するとつきのとおりである。

(1) 海中静置浸漬法

多数の試料を一度に試験できるが長期間を要する。実船の動的条件下における防汚性能と一致しない。

(2) 促進溶出試験法

促進倍率は大きいが、促進溶液が銅系防汚剤を対象としているので有機錫系A／Fには適していない。

(3) 動的試験法

本法は、船舶の運航条件に近似した条件で、回転（または流動）一停止を繰り返しながら海水中で塗膜の劣化度を試験できる。しかし、渦流やキャビテーション作用による不整流・機械的衝撃などによる余計な塗膜の損耗が懸念されていた。

これに対し、回流水槽法は船体外板の流れに類似した平行流の海水中で試験でき、上記のような塗膜の損耗減少が生じないといわれている。

5.1.3 回流水槽法による防汚性能の測定法

(1) 試験片

試験片の寸法・形状および塗装区分を図5.1.3.1、塗装系を表5.1.3.1に示す。また、試験片に塗装した供試A／F 6種類の組成を表5.1.3.2に示す。

(2) 試験装置

図5.1.3.2に回流水槽装置の系統概略図を示す。

本体は、内面にエポキシ樹脂ライニングを施した鋼管(300mmφ)のループおよびその中間に設けたテストセクションと、ループ内に海水を所定の流速にて流動させるための主ポンプから成っている。テストセクション部の流速は主ポンプ用電動機の回転数により試験流速に調整する。(予め流速と回転数の関係を計測しておく。)海水は、汲上げポンプにより海水タンクに一旦揚水したものをループ内に連続的に流下させ、ループ内を通過した海水は海面に放出する。

試験片はテストセクション内壁の両側に固定する。テストセクション内の流速は3~13m/sの範囲で任意に調節できる。

テストループ内部は外部電源方式防食装置を併用しライニング劣化によるさびの発生を防止している。

なお、本装置はタイマー設定により無人運転方式となっている。

(3) 試験条件

本研究における試験条件は下記のとおりとした。

- (a) 流速 : 5, 7.5, 10m/s
- (b) 水温 : 常温について試験後、一定期間ごとの平均水温を基準とした。
- (c) 稼働率 : 装置実働日数/試験期間日数の関係から算定した。
- (d) 試験期間 : 約7か月
- (e) 塗料組成 : 前期の表5.1.3-1に示した6種のA/F

なお、水流の形が異なる大型ロータリー装置による塗膜消耗劣化度について、上記と同一条件によって比較試験をおこなった。

大型ロータリー装置(ローター直系1m)はSR172研究において製作したものを使用した。

(4) 塗膜劣化状態の試験方法

所定時間上記条件にて試験した塗膜について、膜厚減少量、XMAによる防汚剤分布、表面あらさなどの測定を行った。

5.1.4 防汚性能と耐久性

(1) 回流水槽法による試験結果

図5.1.4.1に流速・水温・塗膜の種類と塗膜消耗度の関係、図5.1.4.2に稼働率と塗膜消耗度の関係を示す。

試験期間中の平均水温(62年度15°C, 63年度19°C, 元年度22°C)で補正した平均塗膜消耗度と流速の関係を表5.1.4.1に示す。

(a) 流速の影響

塗料の種類によって消耗度は異なるが、供試の各A/Fについて5~10m/sの範囲では図5.1.4.3に示す通り、消耗度は流速の増加により増大する傾向にある。

(b) 水温の影響

海水温度の上昇または低下により消耗度は増減する。しかし、水温15°C以下では消耗度が著しく減少傾向がある。

(c) 稼働率の影響

稼働率の増減に比例して消耗度は変化する。

(d) 塗料組成の影響

樹脂、防汚顔料、体质顔料などの種類・配合割合によって異なり、同一材料配合の場合PVC（顔料体積濃度）が大きくなるにつれて消耗度は増加する傾向がある。

(e) 塗膜の防汚剤分布

回流水槽により試験した塗膜のXMA分析法による防汚剤主成分（銅・錫・亜鉛イオン）の線分析結果と二次電子像写真を図5.1.4.4に示す。

この結果から、塗膜中の防汚剤分布の経時的变化が観察でき塗膜が存在する限り銅・錫イオンは残留しており、塗膜の海中静置浸漬による防汚性能試験でもその効果が認められた。

亜鉛イオンによって追跡したスライム防止剤は、スライム付着量（乾燥重量法で測定）の経時変化において、付着量が中途で逆転していることからみて、塗膜からの溶出が比較的早く終結し効果がなくなる傾向のものがあることが分かった。図5.1.4.5にこの試験結果を示す。

(f) 塗膜の表面あらさ

回流水槽試験後の塗膜について、触針式あらさ計により表面あらさの測定および表面状態の顕微鏡写真撮影を行った。

その結果、塗膜消耗度と表面あらさ増加量、表面状態との関連性は明瞭ではなかった。図5.1.4.6に塗膜消耗度と表面あらさの測定結果を例示した。このことは、試験流速範囲においては、表面あらさを増加させる機械的な塗膜損耗現象が生じていないこと、塗料組成の違いにより水流による塗膜の自己研磨性が異なることなどに原因があるものと考えられる。

(2) 大型ロータリーによる試験結果との比較

図5.1.4.7に流速・水温・塗膜の種類と塗膜消耗度の関係を示す。表5.1.4.2に試験期間中の平均水温で補正した平均塗膜消耗度と流速の関係を示す。

(a) 流速の影響

回流水槽の場合と同様に5~10m/sにおいては各供試A/Fとも塗膜消耗度は図5.1.4.8に示す通り、流速の増加により増大する傾向にある。

(b) 水温の影響

回流水槽の場合と同様の傾向があるが、同一流速にて比較すると、各A/Fいずれもやや高い消耗度を示し、5~10m/sにおいて標準消耗形で約1.0~1.2倍、低消耗形で約1.2~1.6倍であった。いうまでもなく、この倍率関係は塗料組成の違いによるものと考えられる。

(c) その他

塗料組成の影響、塗膜中の防汚剤・スライム防止剤の分布経時変化、塗膜表面あらさなどと消耗度の関係も回流水槽の場合と同様な傾向であった。

大型ロータリーは、回流水槽と“流れの形態”が異なるため、とくに渦流やエロージョン作用により塗膜が機械的に損耗すると推測されるが、塗膜表面あらさの試験結果から、5~10m/sの流速範囲では明瞭な差異が認められなかった。

(3) 消耗度と各溶解度要因との関係

本研究で行った水温、流速、稼働率等の溶解度因子と塗膜の消耗度との関係は、およそつきのとおりであった。

(a) 回流水槽

図5.1.4.9に各溶解度因子の温度1°C当たり、流速1m/s当たり、稼働率10%当たりの消耗度に与える関係を示したが、単位当たりの消耗度に与える影響は下のような傾向にある。

$$\text{流速} > \text{温度} \geq \text{稼働率}$$

(b) 大型オータリー

図5.1.4.10に各溶解度因子の単位当たりの消耗度に与える関係を示した。消耗度に与える影響としては、回流水槽と同様につきのような傾向にある。

$$\text{流速} > \text{温度}$$

(4) 実船への適用性

回流水槽装置による塗膜消耗劣化試験法と実船における塗膜消耗劣化との関係ならびに今後開発が見込まれる低公害性消耗形A/Fへの適用性について検討した。

(a) 流速・水温および稼働率と塗膜消耗度

回流水槽装置により、任意の試験流速において得られた塗膜消耗膜厚(μm)から塗膜消耗度(μm/月)は下記の(1)式によって求めることができる。

$$E_f = \frac{E_r \times 30}{W} \quad \dots \dots \quad (1)$$

E_f : 回流水槽試験の任意流速による塗膜消耗度(μm/月)

E_r : 回流水槽試験による塗膜消耗膜厚(μm)

W : 回流水槽試験実働日数(日)

さらに、基準条件(流速、水温、稼働率)における塗膜消耗度は次式(2)によって近似的に求めることができる。

$$E_R = E_f \times C_s \times C_t \times C_w \dots \dots \quad (2)$$

E_R : 基準塗膜消耗度(μm/月)

C_s : 流速係数(S₀/S₁)

S₀ : 基準流速(7.5m/s)

S₁ : 回流水槽試験流速(m/s)

C_t : 温度係数(T₀/T₁)

T₀ : 基準温度(°C)

T₁ : 回流水槽試験温度(°C)

C_w : 稼働係数(W₀/W₁)

W₀ : 基準稼働率(75%)

W₁ : 回流水槽試験稼働率(W₀/W₁, %)

W₀ : 実働試験日数(日)

W₁ : 総試験日数(日)

(b) 実船試験

回流水槽と実船における塗膜消耗度を比較検討するため、対象船2隻（第27東洋丸・・・自動車運搬船、阿蘇・・・フェリー）の船底に供試A/F（A, B, C）をパッチ塗装して約1年間就航して試験を行った。

対象船の要目および塗膜消耗度の測定結果を表5.1.4.3に示す。

さらに、回流水槽および大型ロータリーと実船における消耗度の比較結果を図5.1.4.11に示す。

実船の塗膜消耗度についてみると、平底部は立上り部に比して30～40%小さい傾向を示した。また、回流水槽におけるものより大きい傾向が得られたが、平底部の消耗度が近似する。立上り部の消耗度は、回流水槽における実験値よりも約2～3倍近く大きい結果が得られているが、これらは実船の場合は表5.1.4-4に示すとおり、レイノルズ数からみて回流水槽の流体学的境界層は層流域に近いのに比し、実船では完全に乱流域であること、波浪衝撃をうけることなどの影響ではないかと考えられるが詳細は明確でない。

以上の結果から、回流水槽と実船との塗膜消耗度の関係は次式のようになる。

$$E_s = C \cdot E_R \cdots \cdots \cdots \cdots \quad (3)$$

E_s : 実船の平底における塗膜消耗度 ($\mu\text{m}/\text{月}$) ※

E_R : 回流水槽における塗膜消耗度 ($\mu\text{m}/\text{月}$) ※

C : 実船と回流水槽との塗膜消耗度相関係数

※ : 基準条件におけるもの

(3)式の E_R については、回流水槽にて少なくとも3ヶ月試験して得られた消耗量を基礎として前記の(1)および(2)式により算出することができる。また、(3)式により、回流水槽によって得られた消耗度の実験値から実船におけるおおよその消耗度を判定することができるので、防汚寿命の短期評価法として有望である。

しかし、本研究では塗料の種類、実船試験の対象船の種類・隻数が少なかったため精度的には十分ではないという点は問題として残る。

(c) 低公害性消耗形A/Fに対する検討

前記の表5.1.3.2に示した有機錫系OMP-A/F以外のいわゆる消耗形A/F（記号：②, ⑥）について、従来のOMP-A/Fとの消耗度比較試験を回流水槽と大型ロータリー装置によって行った。

流速は10, 7, 5 m/sとし他の試験条件は前記のOMP-A/Fの場合と同要領とした。図5.1.4.12に消耗度の試験結果、図5.1.4.13に消耗劣化塗膜のXMA分析結果を示す。

消耗A/F ②は、温度、流速に依存する傾向を示しているが、消耗形A/F ⑥は、温度、流速に関係なく試験開始後まもなく高い消耗度を示し、その後消耗度が低下する傾向にある。定常状態への移行は試験期間が短いため判断出来なかった。

5.1.5 まとめ

以上の研究結果をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) 塗膜消耗度は、塗料組成、水温、流速、稼働率に影響される。
- (2) 回流水槽の任意条件における塗膜消耗度測定値 ($\mu\text{m}/\text{月}$) に、流速係数 (C_v)、温度係数 (C_t)、稼働係数 (C_w) を乗することにより基準条件における同装置での塗膜消耗度 ($\mu\text{m}/\text{月}$) を算定できる。
- (3) 回流水槽の場合に比し、大型ロータリーによる塗膜消耗度はやや大きく、標準消耗形で約 1.0~1.2 倍、低消耗形で約 1.2~1.6 倍である。
- (4) 5~10m/s の流速範囲では“流れの形態”的違いによる塗膜表面あらさの差異や、表面あらさと消耗度の連続性は認められなかった。
- (5) 防汚塗膜のスライム防止性、防汚性などの経時変化は、回流水槽による消耗劣化塗膜中のスライム防止剤、防汚剤の特定イオンを XMA 分析法により追跡することによって判定でき、塗膜寿命を早期に推測する手段として有効である。
- (6) 実船における塗膜消耗度 (E_s) と回流水槽試験における塗膜消耗度 (E_R) との間には次式の関係が近似的に成り立つ。

$$E_s = C_s E_R \quad (\mu\text{m}/\text{月})$$

- (7) 低公害性消耗形 A/F に対する回流水槽の適用性については、塗料の種類によって塗膜消耗劣化が温度、流速に依存しない傾向にあるため、さらに試験条件の検討が必要である。

- (8) 回流水槽による塗膜消耗度の標準試験条件としては、

流速： 7.5m/s 以上

海水温度： 常温

稼働率： 50%

期間： 3か月以上

が好ましい。

- (9) 回流水槽による防汚塗料の耐久性試験において問題点となる事項は、次のとおりとなる。

- (a) 回流水槽装置系統内の発さび

装置内面の電気防食により防食対策が必要である。

- (b) レイノルズ数の相違

実船との相関性を検討するためにはできるだけレイノルズ数を実船のそれに近い値が得られるように、テストセクションの延長や流速の増大が必要である。

- (c) 研究の精度向上

塗料の種類、実船試験の対象船の種類・数の検討が必要である。

表5.1.3.1 供試塗料の塗装系

防汚塗料 の種類	素地 調整	ショット プライマー	塗料系 () : 塗膜厚さ μm			
			1 st	2 nd	3 rd	4 th
Ⓐ	Sd 3	OZ (20)	TE (100)	TE (100)	VT (50)	A (100) B (100) B' (100) a (100) b (100)
Ⓑ						
Ⓒ						
Ⓓ						
Ⓔ						

注) Sd 3 ……サンドプラス
TE ……タルエボキシ樹脂系塗料
OZ ……エボキシ樹脂系シンクライマー
VT ……ビニルタール樹脂系塗料

表5.1.3.2 供試防汚塗料の組成 (W%)

塗 料 成 分	自己研磨形防汚塗料			消耗形防汚塗料		
	OMP-AF (A)	OMP-AF (B)	OMP-AF (C)	OMP-AF (a)	OMP-AF (b)	消耗形 AF
OMPワニス(1)	44.0	44.0	44.0			
OMPワニス(2)				44.0		
スライム防止剤				5.0	5.0	
シリカ粉	5.5	5.5	0.5	5.5	3.0	
べんがら	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0
亜酸化銅	36.0	36.0	36.0	50.0	48.0	
中共ロジン				10.0	7.5	
特殊合成樹脂(1)				4.0		
特殊合成樹脂(2)					1.5	
亜鉛華					4.0	15.0
可塑剤					3.5	6.0
増粘剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
キシレン	12.3	7.3	12.3	21.3	19.8	
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
PVC (%)	35.1	41.3	37.6	35.1	38.6	43.1

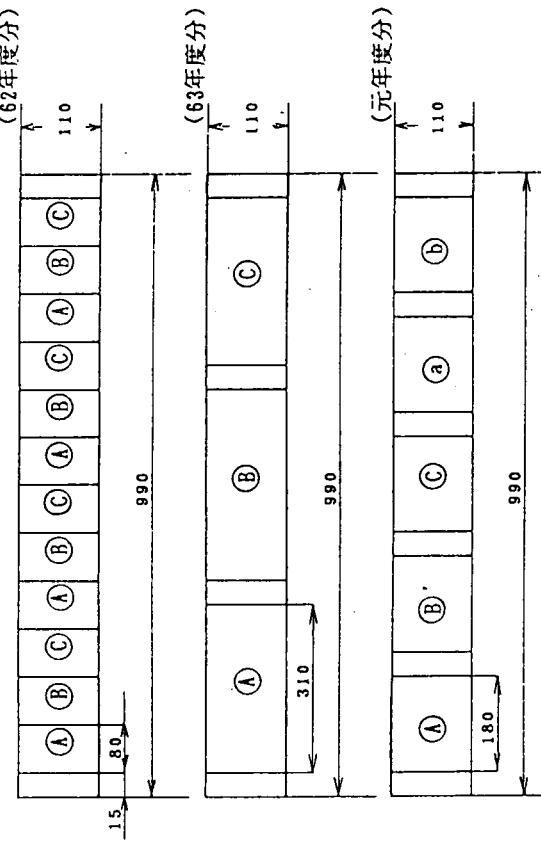


図5.1.3.1 回流水槽用試験片形状および塗り分け状態

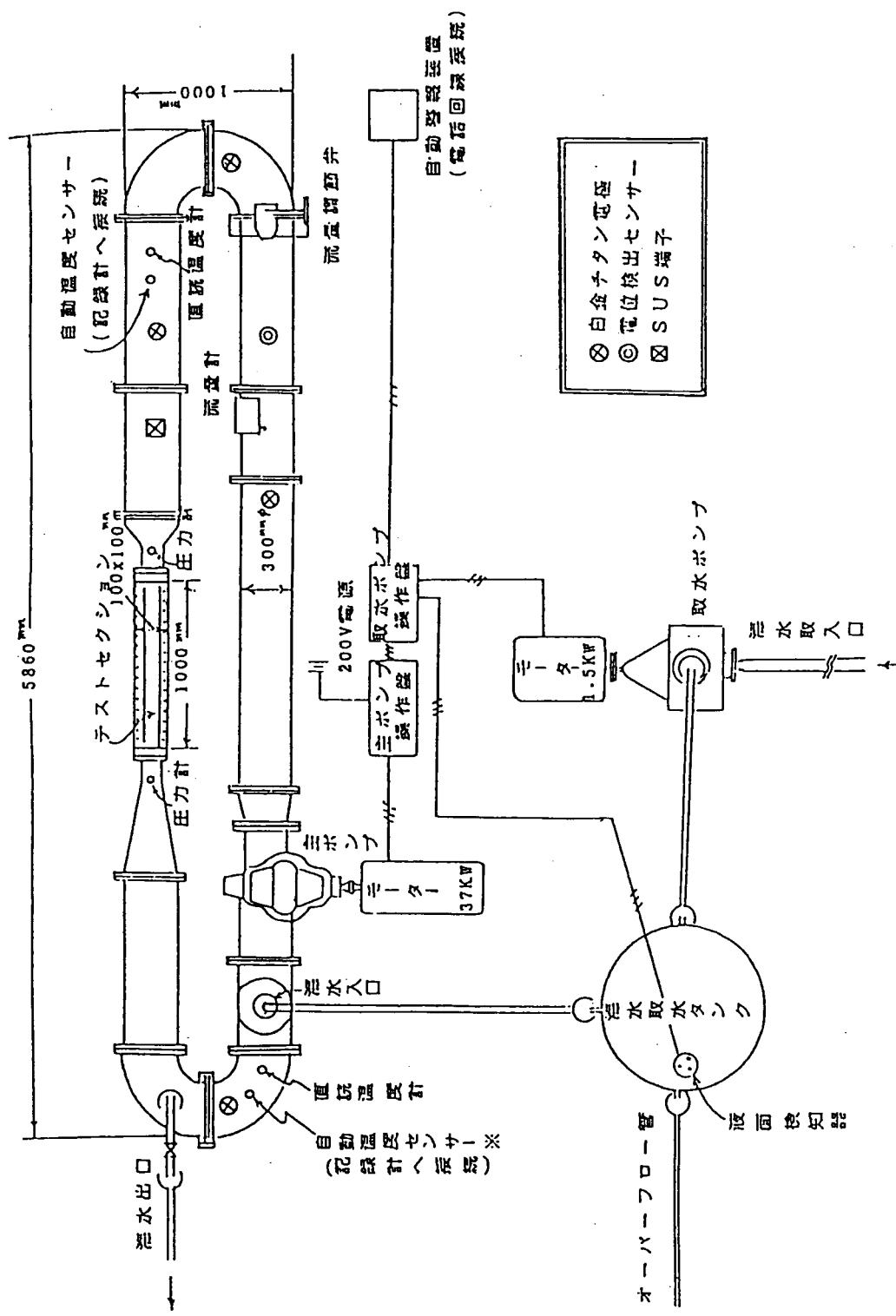


図5.1.3.2 回流水槽試験装置系統概略図

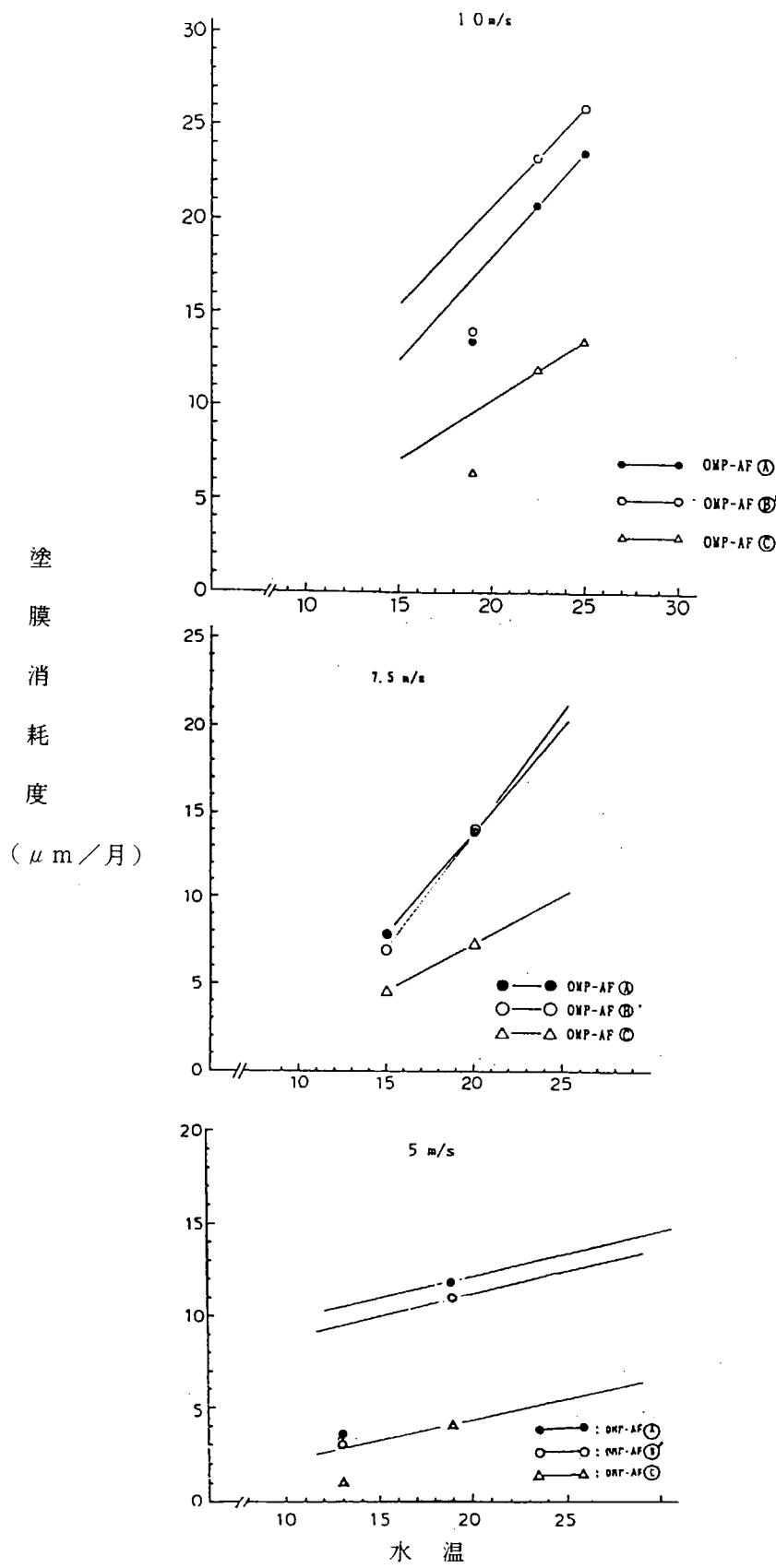


図5.1.4.1 塗膜消耗度と流速、海水温度の関係（回流水槽の場合）

表5.1.4.1 流速と平均塗膜消耗度(回流水槽, $\mu\text{m}/\text{月}$)

塗膜 流速 (m/s)	OMP-AF A	OMP-AF B	OMP-AF B', C	OMP-AF C
10.0	20	11	23	12
7.5	9	10	10	6
5.0	12	11	11	4

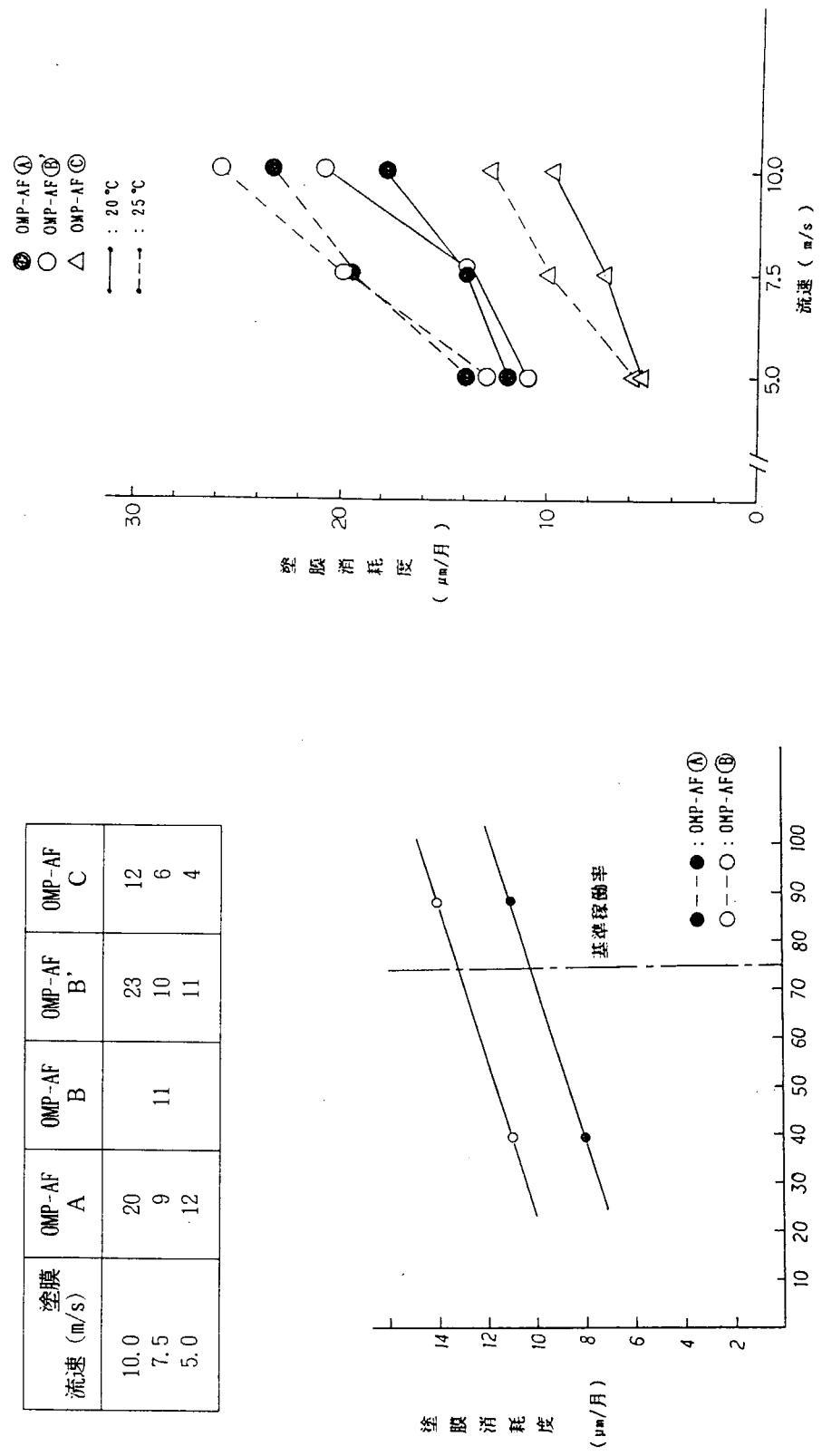


図5.1.4.2 稼働率と塗膜消耗度

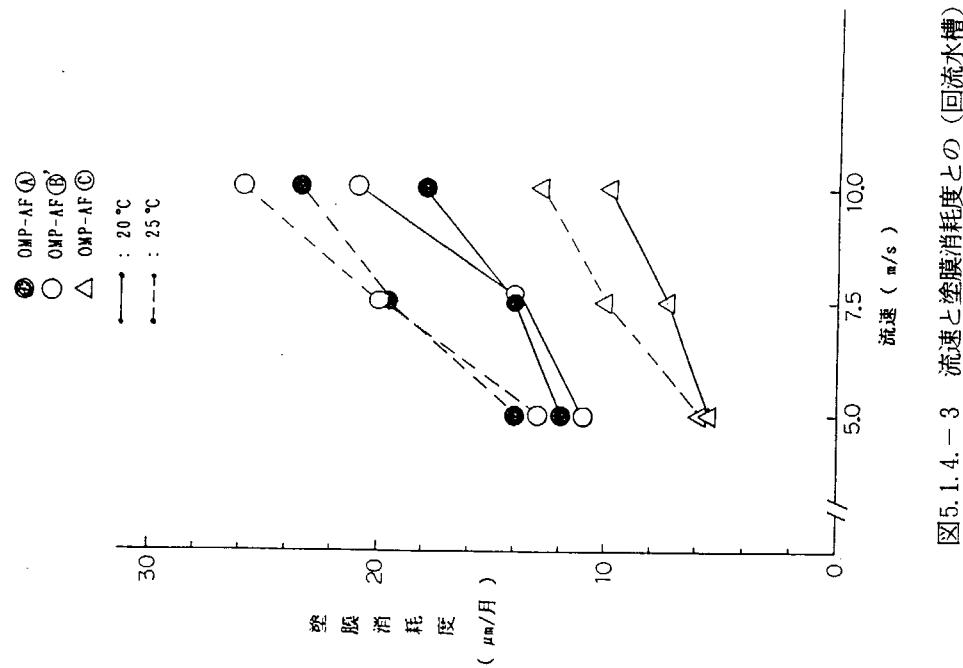
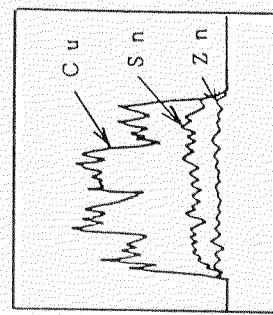
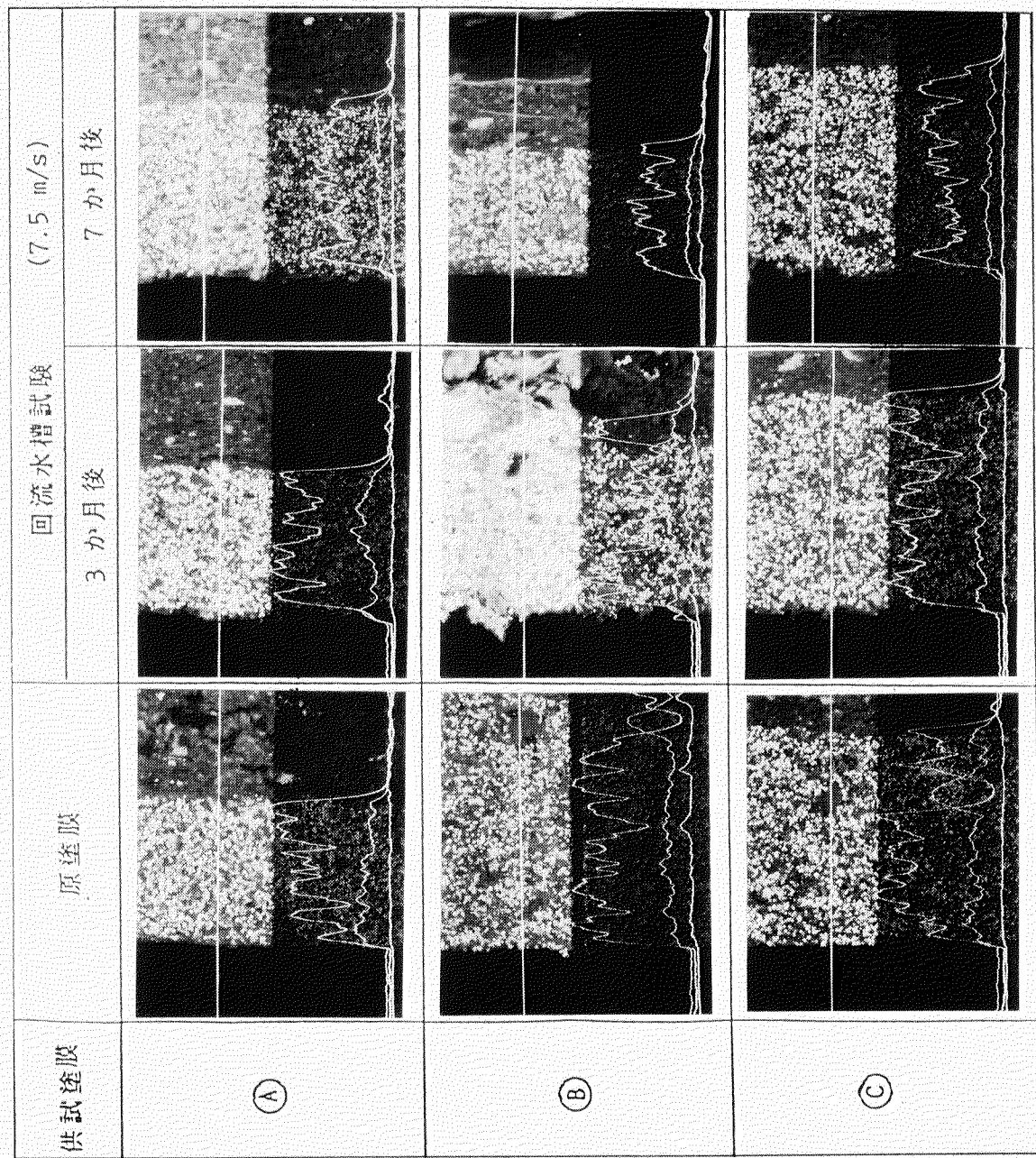


図5.1.4.3 流速と塗膜消耗度(回流水槽)



表面 ⇌ 内面

図5.1.4-4 塗膜のXMA分析結果(例)

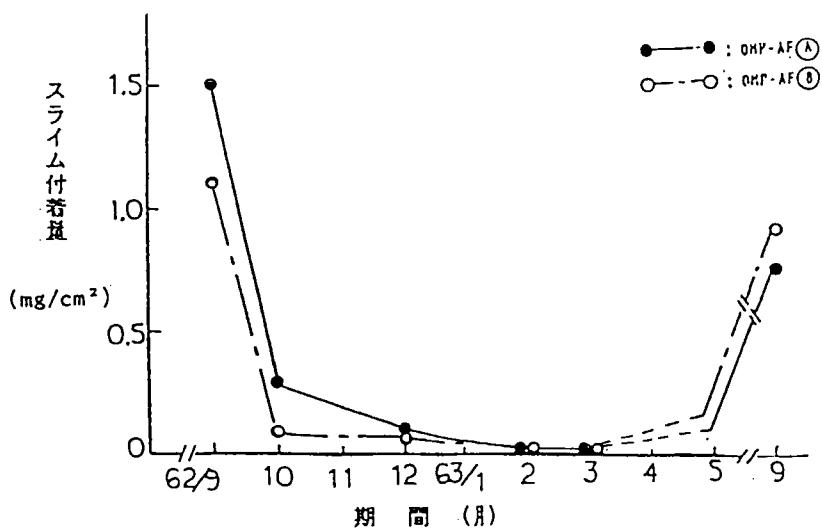


図5.1.4-5 スライム付着量の経時変化（サイクル試験時）

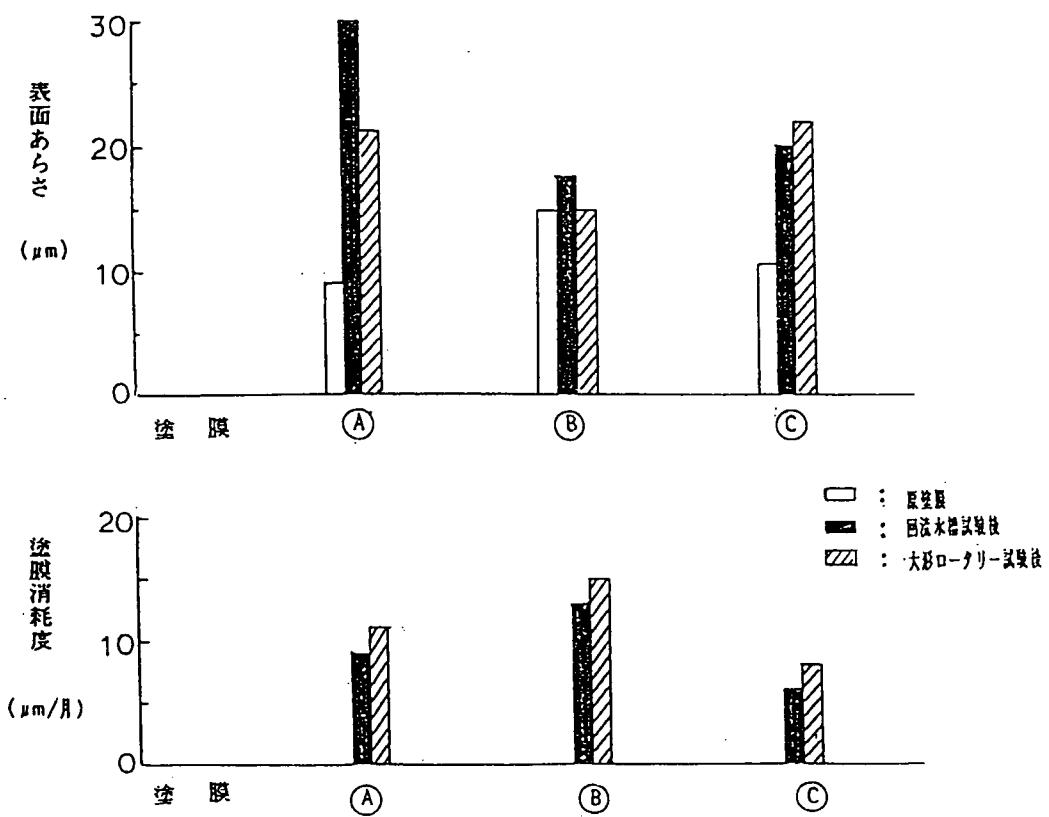


図5.1.4-6 塗膜の表面あらさと消耗度 (7.5m/s)

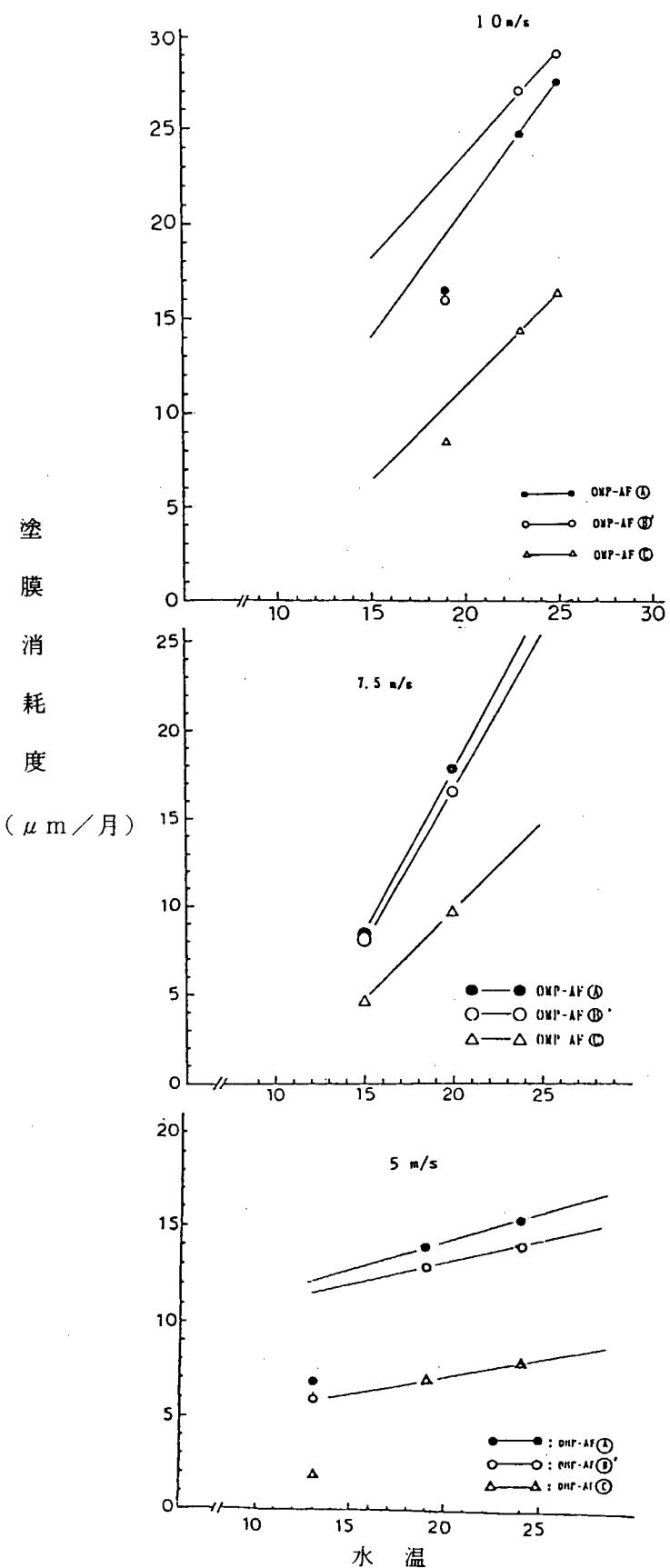


図5.1.4-7 塗膜消耗度と流速、海水温度の関係（大型ロータリー）

表5.1.4.2 流速と平均塗膜消耗度（大型ロータリー、 $\mu\text{m}/\text{月}$ ）

流速 塗膜 (m/s)	OMP-AF Ⓐ	OMP-AF Ⓑ	OMP-AF Ⓒ
10.0	24	25	13
7.5	11	11	7
5.0	14	13	7

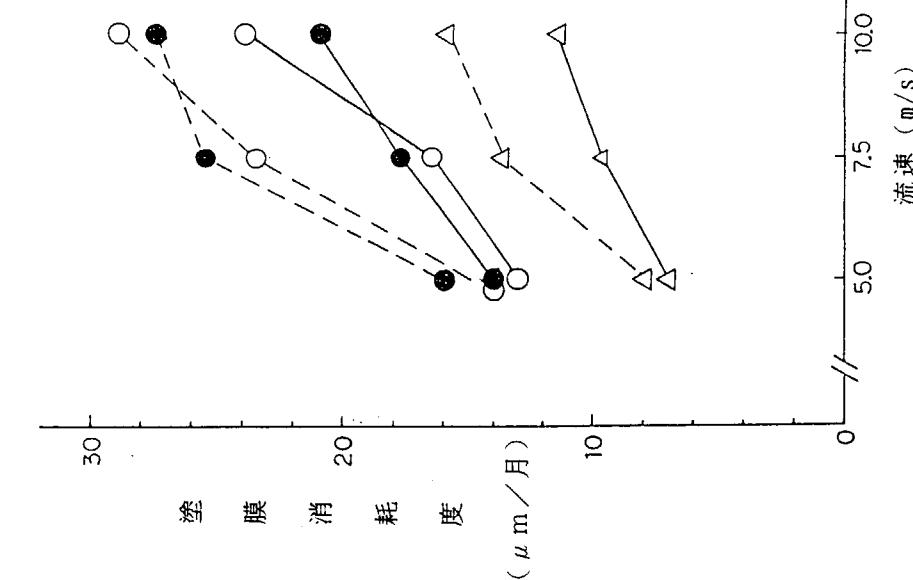


図5.1.4.9 溶解度因子の影響度比較（回流水槽の場合）

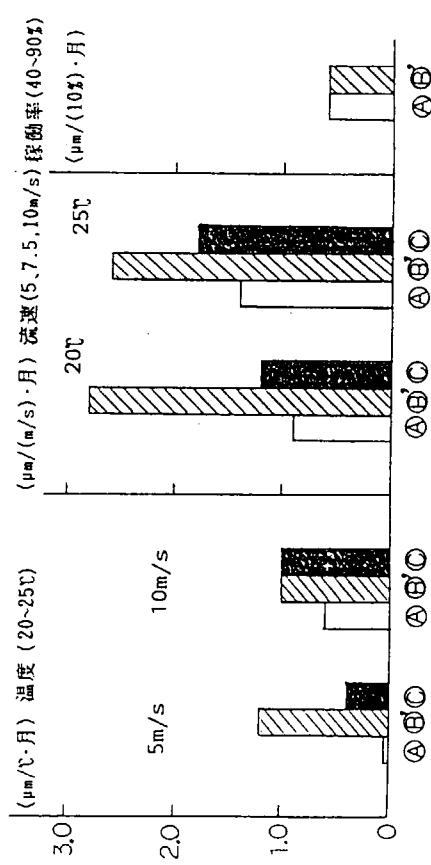


図5.1.4.10 溶解度因子の影響度比較（大型ロータリーの場合）

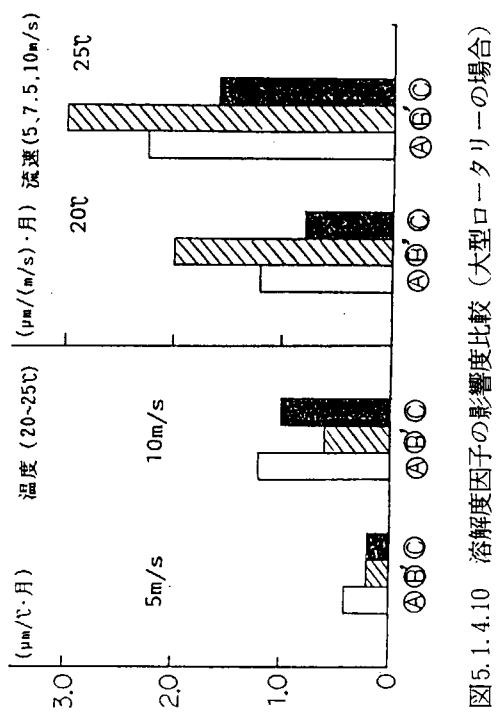


図5.1.4.8 流速と平均塗膜消耗度との関係（大型ロータリー）

表5.1.4.3 実船塗装試験結果

船名、船種、DWT : 第27東洋丸 PCC, 999DWT				
稼動率、船速 : 40%, 12~13ノット				
航路 : 広島を中心として九州、関西、千葉 運航期間 : 1988年5月4日~1989年5月6日				
塗装場所	A Fの種類	入渠時の成績	消耗度 ^{*1} (μm)	消耗速度 ^{*1} (μm/月)
船底立上り部	OMP-AF(A)	付着物全く無し	103	21.0
	(B)	同 上	102	20.8
	(C)	50mm長さのアオサ付着 その他スライムも付着	68	13.9
船底平底部	OMP-AF(A)	付着物無し	67	13.7
	(B)		61	12.4
	(C)	同 上	49	10.0
船名、船種、DWT : 阿蘇、フェリー				
稼動率、船速 : 58%広島→呉→別府間 11ノット、別府→広島16ノット				
航路 : 広島→呉→別府→広島(定期航路) 運航期間 : S. 63.6.30 ~ H. 1.4.10 ※2				
塗装場所	A Fの種類	入渠時の成績	消耗度 ^{*1} (μm)	消耗速度 ^{*1} (μm/月)
船底立上り部	OMP-AF(A)	薄いスライムが付着	158	27.9
	(B)	同 上	155	27.3
	(C)	同 上	131	23.1
船底平底部	OMP-AF(A)	付着物無し	101	17.8
	(B)		100	17.6
	(C)	同 上	85	15.0

注)※1. 100%稼動率換算値

※2. H. 1.4.10~1.5.26迄 改造工事のため超過停船

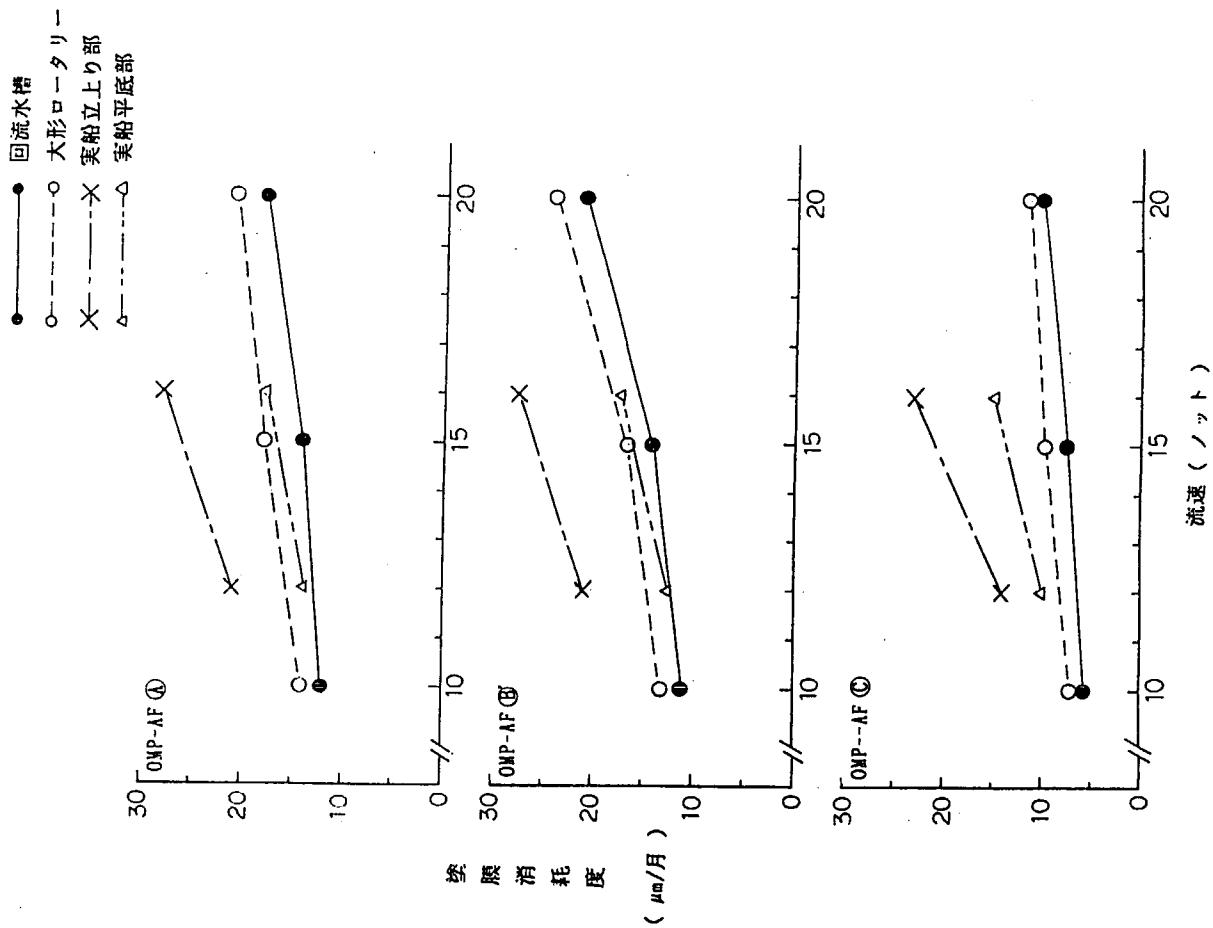


表5.1.4.4 レイノルズ数

試験法 流速	実 船			
	回流水槽	大型ロータリー	第27東洋丸	阿蘇
5 m/s	4.2 × 10 ⁶	2.1 × 10 ⁶	—	—
6.5 m/s	—	—	2.9 × 10 ⁸	—
7.5 m/s	6.3 × 10 ⁶	3.2 × 10 ⁶	—	—
8 m/s	—	—	—	5 × 10 ⁸
10 m/s	8.4 × 10 ⁶	4.2 × 10 ⁶	—	—

(備考)

レイノルズ数の算出：

$$\text{回流水槽} \quad R_n = 4mV/\nu$$

$$\text{大型ロータリー} \quad R_n = \omega \cdot r^2 / \nu$$

$$\text{実 船} \quad R_n = L \cdot V / \nu$$

$$R_n \dots \text{レイノルズ数}$$

$$V \dots \text{流速 (船速)}$$

$$\nu \dots \text{海水の動粘性係数 } (1.19 \times 10^{-6})$$

$$m \dots \text{水力半径=断面積 } m^2 / \text{周辺の長さ } m$$

$$\omega \dots \text{角速度} \quad r \dots \text{半径} \quad L \dots \text{船の長さ}$$

図5.1.4.11 実験値と実船試験データの比較

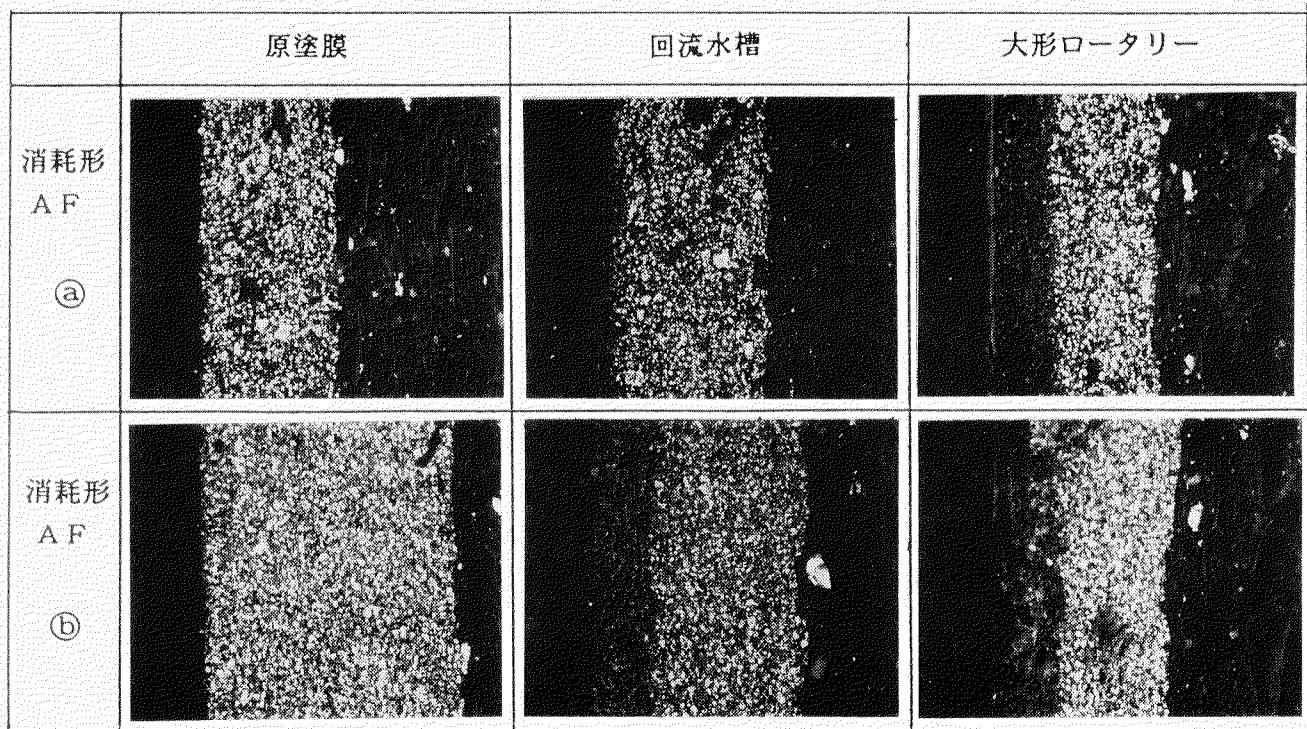
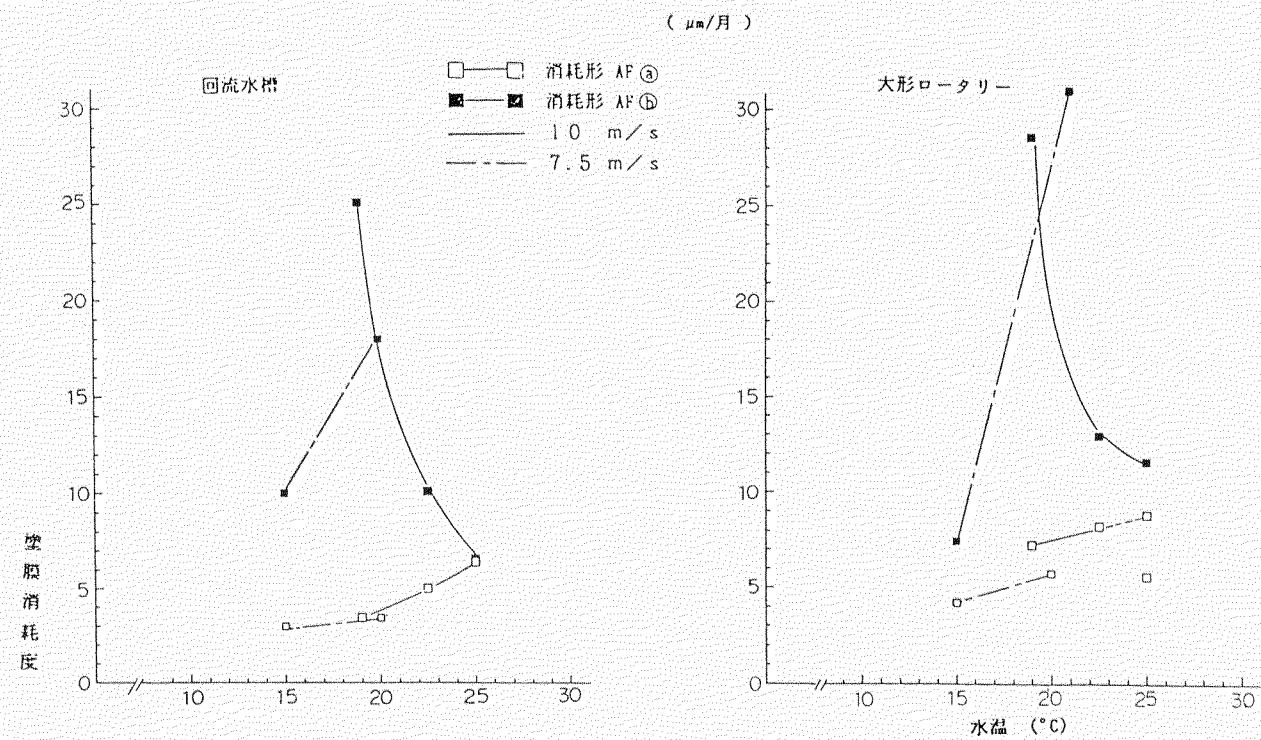


図5.1.4.4 塗膜のXMA分析結果

5.2 防汚塗膜表面に付着したスライムの定量法と測定結果

昭和58年度第189研究部会「船舶の防食防汚の性能と経済性向上に関する調査研究」において、「長期防汚塗料の評価法の確立」のテーマで「スライムの研究」が実施された。

この研究の目的は、報告書のまえがきにも記されているように、近年特に強い関心が持たれている「スライム」について未だ系統だった研究は行われていないため、189研究部会において、研究の基礎段階として、日本各地の海域で付着する「スライム」－主に珪藻類－を同定し、その構成に海域差が存在するかどうかを確認することになった。研究の結果、海域、時期および防汚塗料の種類による差は有ることが確認された。

上述の研究では、スライムの「質」、特に珪藻類について海域差、時期や防汚塗料の種類による変動などについて調査、研究が実施されたが、本研究ではスライムの「量」について同様の塗料を用いて試験を実施した。スライムとは浸海基盤上で、海中微生物、とくに付着バクテリアや付着珪藻の作用により形成される粘質膜をいう。スライムの本体はそれらの原因生物により細胞外に生産される粘質多糖あるいはタンパク質を含む複合糖質からなる粘質物と、それらに付着した海中の懸濁物、微生物の死骸、細胞成分あるいは生きている細胞そのものからなる。

そこで、絶対量として多いと思われる糖質の比色定量法であるアントロン法を中心に定量法の検討をおこなった。

5.2.1 付着性スライムの定量法

生物量を定量するための方法として、生物の生産するATP（アデノシン3リン酸）量測定、DNA（デオキシリボ核酸）、RNA（リボ核酸）量測定、植物等の場合はクロロフィルやカロチノイド等の植物色素量の測定等がある。ATPは細胞からブタノール等での抽出、凍結融解、超音波破碎等により取り出し、ホタル試薬キットによりルシフェリン＝ルシフェラーゼ反応により生ずる閃光の強度ピークを測定し、一定の変換因子により生物総量を求める方法である。DNA、RNAの全核酸量はシュナイダー法により抽出した全核酸を260nmの紫外吸収吸光度から求める方法である。ほかにオルシノール法によるRNAの定量、バートン法によるDNAの測定などがある。これらはいずれも操作が煩雑であり、生物量そのものを測定するものである。スライム定量の目的は、スライム生成生物量の測定ではなく、スライムそのものの測定にあるため、それを代表する値としては生物量よりはむしろ生物の生産する粘質物質の主成分である糖質の測定を行う必要があると考えられたため、糖質測定法を検討することとした。糖質測定法には、アントロン法、フェノール硫酸法等が代表的なものであるが、フェノールに比べ、アントロンの取扱いがより容易であるため、これを中心に検討した。

防汚塗膜表面に形成されたスライムの定量に先立ちアントロン法の有効性を検討するためガラス板浸漬による予備試験を実施した。併せてスライム乾重量およびスライム中の藻類に由来するクロロフィルa、b、cおよびカロチン量を測定した。

(1) スライムの生成

十分に洗浄した15リットルの水槽に濾過していない海水を入れ、その中に滅菌、洗浄したガラス板（片面98.8cm²、表裏両面で197.6cm²）2枚を浸漬し、14日間、25°Cで保存し、表面にスライムを形成させた。スライムの性状は、茶褐色粘質状のものであった。用いた海水は淡路島由良港内の表層から採取した。

それぞれのガラス板表面に生成したスライムは各々20mlの人工海水中に滅菌したテフロンコーティングスパートで共洗いをしながら完全に搔き落とし、スライム懸濁液を作成した。

(2) 重量法によるスライムの定量

作成したスライム懸濁液から5mLを各2回採取し、0.2μミリポアフィルターで濾過、フィルターの重量増加分をスライム量とした。ミリポアフィルターは、懸濁物を濾過後、水洗いにより脱塩、デシケーター中で減圧乾燥後、秤量した。なお、ミリポアフィルターは一般に若干含水しているため同様の操作を行うことによる重量減少も求め補正した。

結果は表5.2.1および図5.2.1に示す。

(3) アントロン法によるスライムの定量

アントロン法を用いることにより、ヘキソース、アルドペントース類およびヘキソロン酸類を簡便に定量できる。0.2%アントロン（10-ケト-9,10-ジヒドロアントラセン）-濃硫酸溶液を糖質を含む被検溶液に加えることにより、フルフラールが生成し、これがアントロンと反応して青緑色の錯体を生成させる。この錯体の濃度は620nmの吸光度により定量的に測定することができる。アントロン法はこの方法を利用したものである。

作成したスライム懸濁液20mLのうち1mLずつを3回、アントロン法により、その糖質量を測定した。また、検量線はグルコースを用いて作成した。用いたアントロンは東京化成工業(株)製試薬特級を、グルコースは同社製造β-D-グルコースを用いた。結果は表5.2.1および図5.2.1に示す。

(4) クロロフィル及びカロチノイドの定量

ガラス板、2週間の浸漬後、その表面は茶褐色となっており、明らかにその表面に珪藻等の藻類が付着していたため、常法に従って定量した。

具体的には、作成したスライム懸濁液7mLをGC50ガラスファイバーフィルターで濾過、脱塩後、90%アセトン（含水アセトン）でスライム中のクロロフィル、カロチノイドを定量的に抽出した。抽出液は直ちに750nm、663nm、645nm、630nmおよび480nmの吸光度を測定し、サンプル中のクロロフィルa、クロロフィルb、クロロフィルcおよび植物カロチノイド量を計算により求めた。結果は表5.2.1および図5.2.1に示す。

表5.2.1 ガラス板表面に形成されたスライムの組成 (mg/m²)

ガラス板 番号	スライム 乾重量	糖 質 量 (ヘキサン)	クロロフィル a	クロロフィル a	クロロフィル a	カロチノイド
a (%)	152 (100%)	66.3 43.6%	0.16 0.11%	0.01 0.007%	0.06 0.04%	0.13 0.086%
b (%)	111 (100%)	45.5 41.0%	0.12 0.11%	0.01 0.009%	0.09 0.08%	0.09 0.08%

(5) 結論

以上の結果から、このような方法で生成させたスライム中には、その成分の4割以上が、糖質であることが明かとなった。また、ガラス板表面に生成されたスライムの色調は茶褐色であって、珪藻が多いように思われたが、クロロフィル量からはそれほど多くはないことが判った。さらに、糖質の乾燥重量はスライム総量の4割以上にもなり、スライム形成にたいする付着細菌の役割がきわめて大きいことが推測された。

このように、スライム中には糖質がきわめて多いことから、スライム量の代表値として用いることができるようと思われ、アントロン法の有効性が期待された。

5.2.2 アントロン法によるスライムの定量法と測定結果

以上のガラス板による予備試験の結果、スライムの主要構成成分である糖質量の測定が有効である可能性が明らかとなった。そこで、実際の防汚塗膜表面に形成されたスライムの定量への応用を検討するため、標準防汚塗料である塩化ゴムA/F (CR.A/F) およびセルフポリッシング型有機錫ポリマー防汚塗料 (OMP A/F) の2種について、静置浸海試験を実施し、実際の海中で防汚塗膜表面に形成されたスライムの定量を試みた。定量法はアントロン法だけでなく、スライムの乾燥重量を測定する重量法、スライム中の藻類に由来する植物色素であるクロロフィルa, b, c およびカロチノイドの定量も同時に行った。

(1) 測定方法

一定期間、海中に浸漬した試験板を引き上げ、20mlの人工海水の入ったシャーレ中にスパーテルでスライムを搔き落とした。用いた人工海水の組成は以下の通りである。

表5.2.2 人工海水の組成

N a C l	3.0 グラム
K C l	0.07 "
M g S O ₄ · 7 H ₂ O	0.53 "
M g C l ₂ · 6 H ₂ O	1.07 "
C a S O ₄ · 2 H ₂ O	0.13 "
蒸留水	100ml

次にシャーレ中のスライム懸濁液を試験管に移し、最後に人工海中でシャーレやスパーテルを洗浄しこの液も加えて計30mlとなるよう人工海水を加えて調整した。そのスライム懸濁液をよく攪拌しながら、1サンプルにつき3mlずつ6本と1mlずつ3本に移した。これらのサンプルについてアントロン法、重量法および色素量測定によるスライムの定量をおこなった。

(a) アントロン法によるスライム中の糖質の定量

検量線作成のため、ぶどう糖水溶液 500, 100, 50, 10, 5, 1, 0 × 10⁻⁸ g/mlを調製した。それぞれ1mlずつを別の試験管に移し、それに0.2%アントロン濃硫酸溶液4mlを管壁に沿わせながらゆっくり加え、これをゆっくり攪拌してから沸騰水中で10分間加熱した。冷却後 620 nmで吸光度を測定し、これにより検量線を作成した。各懸濁液サンプルについて吸光度を測定し、サンプルの量を求め、単位面積あたりの糖質

量を計算した。

(b) 重量法によるスライムの定量

0.2 μメンブレンフィルターを薬包紙と共に微量天秤で秤量した。秤量したメンブレンフィルターで各サンプルを吸引濾過した。この後脱塩のため蒸留水で濾過残渣を洗净した。脱水のため、メンブレンフィルターをシャーレ中の秤量済み薬包紙にのせてデシケータに入れ、アスピレーターで10分間乾燥した。その後、メンブレンフィルターを薬包紙と共に秤量し、単位面積あたりのスライム量を求めた。

(c) 吸光度法によるクロロフィルa, b, cおよび植物カロチノイドの定量

クロロフィルは光によって分解されるため、作業はすべて暗所で行なった。各スライム懸濁液サンプルをGC50グラスファイバーフィルターを用いて濾過し、濾過残渣をフィルターと共に乳鉢にいれ、90%アセトンを加えて細かくすりつぶす。90%アセトンは10mLずつ用いた。これを3000rpm, 5分の遠心分離をおこなって抽出液を得た。乳鉢や遠沈管を洗净するため5mLを用いた。使用する90%アセトンは計15mLである。抽出液の750, 664, 647, 630および480nmにおける吸光度を分光光度計で測定した。各構成色素の濃度は次式で計算した。

表5.2.3 吸光度からの植物色素濃度計算式

$$\text{クロロフィル a } (\mu\text{g/mL}) = 11.85 E_{663} - 1.54 E_{647} - 0.08 E_{630}$$

$$\text{クロロフィル b } (\mu\text{g/mL}) = -5.43 E_{663} + 21.03 E_{647} - 2.66 E_{630}$$

$$\text{クロロフィル c } (\mu\text{g/mL}) = -1.67 E_{663} - 7.60 E_{647} + 24.52 E_{630}$$

但し、 E_{663} , E_{647} , E_{630} はそれぞれ 664, 647, 630nmにおける吸光度から 750nmにおける吸光度を差し引いた値である。

$$\text{植物カロチノイド } (\mu\text{g/mL}) = 4.0 E_{480} \quad (\text{緑藻, 藍藻が多い場合})$$

$$\text{植物カロチノイド } (\mu\text{g/mL}) = 10.0 E_{480} \quad (\text{渦鞭毛藻などが多い場合})$$

但し、 E_{480} における吸光度から 750nmにおけるそれを差し引いた値である。

(出典) Unesco Monogr. Oceanogr. Methodol., 1, 9-18 (1966)

(2) 測定例

以上述べた方法により浸海防汚塗膜および実船防汚塗膜表面に生成したスライムの定量を試みた。用いた防汚塗料は塩化ゴム防汚塗料（以下CR A/Fと表わす）およびセルフポリッシング有機錫ポリマー型防汚料（以下OMP A/Fと表わす）である。

(a) 防汚塗膜表面に付着したスライムの定量

浸海防汚塗膜表面に生成したスライムについて、乾燥重量、糖質量、藻類に由来する植物色素量の定量を行なった。

(i) 供試塗料配合

用いた防汚塗料の配合は以下の通りである。

表5.2.4 試験に用いた防汚塗料の配合

	CR A/F	OMP A/F
塩化ゴム	8.4	-
OMPワニス	-	44.0
ワジンWW	8.4	-
塩化パラフィン	2.0	-
亜酸化銅	30.0	36.0
T P T H (水産化トリフェニル錫)	10.0	-
酸化マグネシウム	2.2	-
チャイナクレー	5.4	-
弁柄	4.2	6.5
搖変剤	0.6	1.2
ソルベントナフサ	28.8	-
キシロール	-	12.3
	100.0	100.0

(ii) 塗装仕様

CRA/F, OMPA/F共、以下の仕様で塗装した。

表5.2.5 塗装仕様書

A/C	タールエポキシ系A/C	約 150 μm × 1回
バインダーコート	タールビニル系塗料	約 60 μm × 2回
A/F	<上記A/F>	約 60 μm × 2回

(iii) 試験板

試験板は下図のサイズのサンドブラスト軟鋼板を用いた。このような試験板を作成後、浸海し一定時間後に引き上げ、スライム採取面からテフロンコーティングミクロスペーテルでスライムを一定量の人工海水中に採取する。

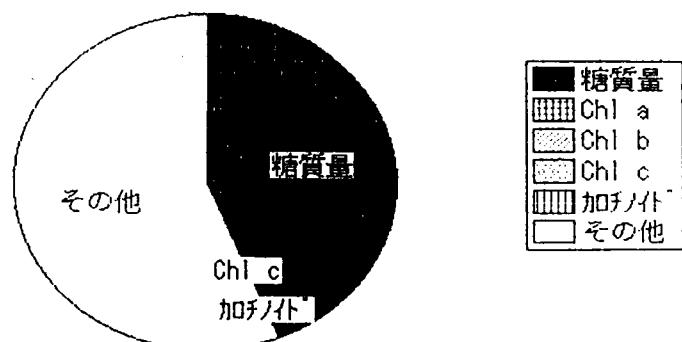


図5.2.1 ガラス板表面に形成されたスライムの組成 (%)

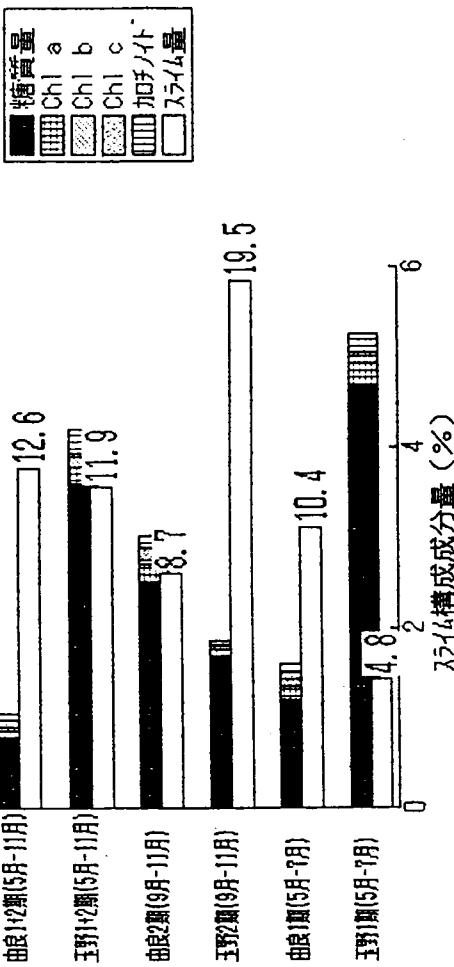
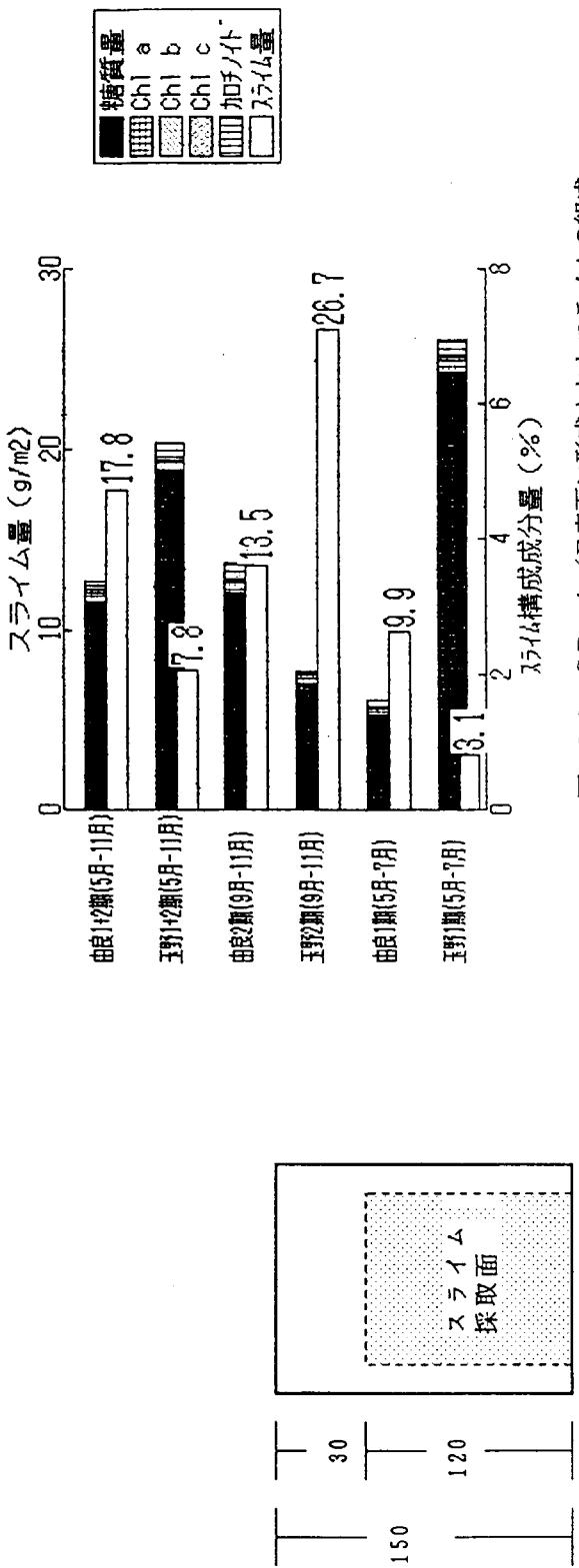


図5.2.3 CR A／F表面に形成されたスライムの組成

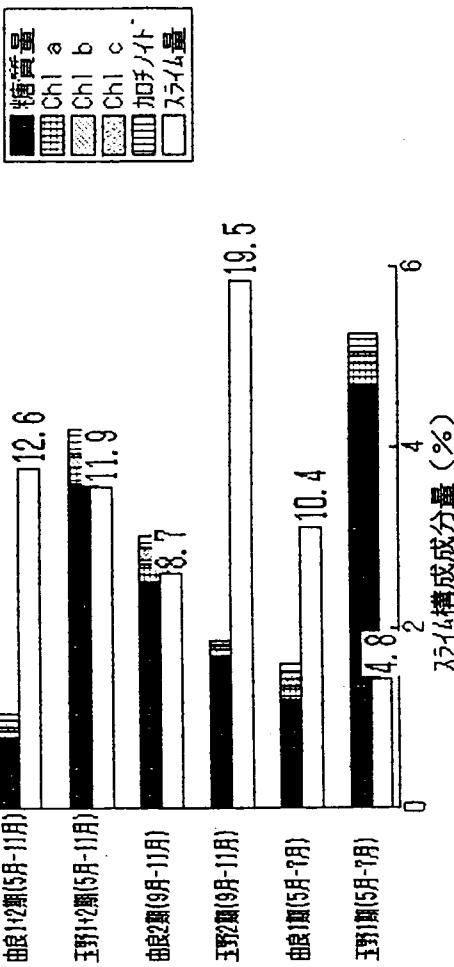


図5.2.4 OMP A／F表面に形成されたスライムの組成

(iv) 浸海場所、浸海期間および表層水温

浸海試験は、防汚塗料を塗装した試験板を、以下の要領で実施した。

表5.2.6 浸海試験実施要領

淡路由良（兵庫県洲本市村町日本油脂株式会社試験場）

	浸海期間と日数	表層水温
1期	1986. 5.27 ~ 7.4 38日間	5月27日 17.4°C 7月4日 22.5°C
2期	1986. 9.26 ~ 11.5 40日間	9月26日 23.8°C 11月5日 18.8°C
1+2期	1986. 5.27 ~ 11.5 163日間	

玉野（岡山県玉野市後閑日本ペイント株式会社臨海研究所）

	浸海期間と日数	表層水温
1期	1986. 5.26 ~ 7.3 38日間	5月26日 18.6°C 7月3日 20.5°C
2期	1986. 9.26 ~ 11.5 40日間	9月26日 25.5°C 11月5日 19.6°C
1+2期	1986. 5.27 ~ 11.5 163日間	

(iv) 結果

以上の要領で試験を実施した結果、以下のデータが得られた。

表5.2.7 CR A/Fの表面に形成されたスライムの組成

場所	浸海期	スラム重量 g/m ²	糖質量 g/m ²	糖質 %	クロフィルa %	クロフィルb %	クロフィルc %	カロノイド %
由良	1期	9.9	0.15	1.4	0.11	0.00	0.04	0.10
	2期	13.5	0.43	3.2	0.18	0.04	0.11	0.13
	1+2期	17.8	0.55	3.1	0.12	0.04	0.06	0.07
玉野	1期	3.1	0.18	6.5	0.17	0.05	0.03	0.22
	2期	26.7	0.51	1.9	0.07	0.03	0.01	0.05
	1+2期	7.8	0.39	5.0	0.04	0.12	0.03	0.26

表5.2.8 OMP A/Fの表面に形成されたスライムの組成

場所	浸海期	スラム重量 g/m ²	糖質量 g/m ²	糖質 %	クロロフィルa %	クロロフィルb %	クロロフィルc %	カロチノイド %
由良	1期	10.4	0.12	1.2	0.17	0.07	0.07	0.19
	2期	8.7	0.24	2.5	0.22	0.05	0.13	0.18
	1+2期	12.6	0.09	0.8	0.08	0.04	0.06	0.04
玉野	1期	4.8	0.22	4.7	0.24	0.08	0.03	0.22
	2期	19.5	0.33	1.7	0.08	0.03	0.01	0.05
	1+2期	11.9	0.42	3.6	0.20	0.12	0.03	0.26

(vi) 結論

以上のことから、スライムの形成量とその構成要素には、かなりの海域、時期による変動がみられる。しかし、スライムの構成を代表する値として、その重量と糖質量の両者を用いれば、その質ならびに量のいずれも推定することができること、また、スライムは一定以上の量になるとその一部は自重あるいは外力により脱落すること、脱落後もバクテリア粘質由来とおもわれる糖質が検出されることも明らかとなった。

したがって、スラムの定量にあたって、それらを代表する値として、その糖質量（アントロン法）、乾燥重量（重量法）を併せて用いることが適当であると考えられる。

(b) 実船に付着したスラムの定量

OMP A/Fを採用している2隻についてスライムを採取し定量をおこなった。スライムは、調査対象船の入渠、ドライアップ後、直ちに船体外板1m²からゴムべらなどを用いて採取した。また、塗膜の混入は最小限にとどめるようにした。採取したスライムは実験室に持ち帰り、次の糖質量および藻類に由来するクロロフィルなどの植物色素の定量をおこなった。なお、スライムの乾燥重量は、実船でスライムを採取する場合、塗膜成分が相当量同時に脱落するため、測定しなかった。

(i) スライム定量法

スライムは5.2.2 (i) および5.2.2 (iii) の方法に従って糖質量およびクロロフィルなどの植物色素について定量をおこなった。なお糖質量の測定については、塗膜成分が混入している場合に濁度の影響を考慮し遠沈した後に測定した。

(ii) 調査対象船の概要

スライムは次の2隻について調査を実施した。

(イ) A丸

船令：12.5年

船種：フェリー (689G/T)

航路：内航瀬戸内海

船速：12ノット

就航期間：昭和61年6月～昭和62年6月（12ヶ月）

A/F種：OMPタイプ

採取部位：右舷、船尾部

採取面積：1 m²

(口) B 丸

船令：4年

船種：鉱石運搬船（201,227G/T）

航路：日本－オーストラリア－南米－ヨーロッパ

船速：12.2ノット

就航期間：昭和60年8月～昭和62年7月（23ヶ月）

A/F種：OMPタイプ（2社塗り分け）

採取部位：左舷、BWT No.3（中央部 A社製品）およびNo.5（船尾部 B社製品）付近

吃水3～4m

採取面積：各1 m²

(iii) 定量結果

(イ) A 丸

糖質量 : 2.15mg/m²

クロロフィル a : 0 mg/m²

クロロフィル b : 0 mg/m²

クロロフィル c : 0 mg/m²

カロチノイド : 0.14mg/m²

(ロ) B 丸

	中央部	船尾部
--	-----	-----

糖質量	: 5.82mg/m ²	7.88mg/m ²
-----	-------------------------	-----------------------

クロロフィル a	: 0.23mg/m ²	0.42mg/m ²
----------	-------------------------	-----------------------

クロロフィル b	: 0.19mg/m ²	0.26mg/m ²
----------	-------------------------	-----------------------

クロロフィル c	: 0.06mg/m ²	0.11mg/m ²
----------	-------------------------	-----------------------

カロチノイド	: 0.17mg/m ²	0.33mg/m ²
--------	-------------------------	-----------------------

(iv) 結論

船体に付着したスライムの糖質量は浸漬試験板のデータ（5.2.2(2)(v)）に比較して非常に少ない（浸漬試験板：90～240 mg/m²）。これは、静置浸漬ではスライムの脱落が少ないが、実船ではその運動にともない付着力の弱いスライムが脱落するためと考えられる。

また、今回の実験にあたって入渠後ドライアップまでにスライムが乾燥する事からスライム中の微細藻（珪藻、緑藻、藍藻など）は死滅し、同時にクロロフィルやカロチノイドなどの植物色素が分解するためと考えられる。したがって乾燥から採取までの時間により誤差が生じる可能性があり実船におけるスライム定量法としては不適当である。

浸漬試験板からのスライムの採取は比較的容易であるが、実船でのスライムの採取についてはスライ

ムが乾燥することから非常に困難であり、人工海水で湿润させながら採取したが、その結果からA/F塗膜成分が混入することから重量法による定量は行なわなかった。

以上の結果から、実船におけるスライムの定量法としてアントロン法による糖質量の定量が最も有効であった。

(3) 測定結果と問題点

実船においてスライムを採取する際にA/F塗膜の表層がスライムに混入するため、アントロン法による糖質量の定量におよぼす影響を調査した。

(i) 予備検討

(イ) 方 法

それぞれ異なる3種類のOMP A/F及び1種類のCR A/Fの塗膜を糖質を含まない人工海水および $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ のグルコース溶液にそれぞれ $10\text{mg}/\text{ml}$ なるように添加し、5.2.2(i)に準じてアントロン法により糖質量の定量をおこなった。

なお、A/F塗膜は海水浸漬1年以上経過した試験板を充分に水洗いし、スライムを除去したもののが表層部分を採取した。用いた人工海水は表5.2.2に示す通りである。

(ロ) 結 果

以上の予備検討の結果は表5.2.9に示す。

表5.2.9 アントロン法におよぼす塗膜の影響

	A : $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ グルコース溶液	B : 人工海水	A - B
塗膜添加量	$10\text{mg}/\text{ml}$	$10\text{mg}/\text{ml}$	$10\text{mg}/\text{ml}$
OMP - 1	$60.5 \mu\text{g}/\text{ml}$	$46.5 \mu\text{g}/\text{ml}$	$14.0 \mu\text{g}/\text{ml}$
OMP - 2	$63.3 \mu\text{g}/\text{ml}$	$44.4 \mu\text{g}/\text{ml}$	$18.9 \mu\text{g}/\text{ml}$
OMP - 3	$42.8 \mu\text{g}/\text{ml}$	$25.7 \mu\text{g}/\text{ml}$	$17.1 \mu\text{g}/\text{ml}$
C R	$149.5 \mu\text{g}/\text{ml}$	$97.6 \mu\text{g}/\text{ml}$	$51.9 \mu\text{g}/\text{ml}$

表5.2.9に示すように人工海水に塗膜を添加した場合、比較的高い糖質量としての数値を示した。特にCRA/Fで高い数値を示している。また、 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ グルコース溶液に添加した場合にはOMPA/Fでは比較的 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ に近い値を示しているが、CRA/Fでは約3倍の数値を示している。ところが人工海水における数値をブランクとして考え、グルコース溶液における数値から差し引くとCRA/Fではほぼグルコース溶液の濃度となるがOMPA/Fでは実際の値よりかなり低い数値となった。このことからCRA/Fの場合はスライム中に混入した塗膜量が測定できれば、塗膜の影響を考慮しなくても良いが、OMPA/Fの場合は混入塗膜量が例え測定できても糖質量の値が得られないと言える。

(ii) 塗膜成分のアントロン法による糖質量定量におよぼす影響

糖質を含まない人工海水および濃度既知のグルコース溶液に塗膜成分を添加し、アントロン法による糖質量の定量に及ぼす影響の調査をおこなった。

(イ) 人工海水およびグルコース溶液の調製

グルコース溶液は人工海水にグルコースを溶解し、それぞれ $25 \mu\text{g}/\text{ml}$, $50 \mu\text{g}/\text{ml}$, になるように調製した。

(ロ) 塗膜成分の添加

調製した人工海水およびグルコース溶液にOMP樹脂、TPTH、亜酸化銅、弁柄、有機赤顔料を各溶液 1ml に対しそれぞれ 5mg , 10mg 添加した。

(ハ) アントロン法による糖質量の定量

検量線作成用のグルコース標準液および塗膜成分を添加した各溶液について5.2.2(1)により糖質量の定量を行った。

人工海水および濃度既知のグルコース溶液に塗膜成分を添加し、アントロン法で測定した結果を表5.2.10に示す。また、グルコース溶液の装置からブランクとして人工海水の数値を差し引いた結果を表5.2.11に示す。

表5.2.10 グルコース濃度既知溶液への塗膜成分添加の影響

	A		B		C	
濃度既知溶液	人工海水		$25 \mu\text{g}/\text{ml}$ グルコース溶液		$50 \mu\text{g}/\text{ml}$ グルコース溶液	
※添加量	5 mg	10mg	5 mg	10mg	5 mg	10mg
OMPワニス	25.6	34.8	39.0	37.6	62.3	68.4
TPTH	1.0	1.0	21.9	22.7	44.0	42.2
亜酸化銅	40.9	49.1	61.2	69.9	87.4	105.1
弁柄	5.9	6.8	33.6	36.8	57.2	62.7
有機赤顔料	108.4	342.0	136.1	364.3	168.0	400.5

※ 溶液 1ml あたりの塗膜成分の添加量

数値の単位： $\mu\text{g}/\text{ml}$

表5.2.11 人工海水での影響を差し引いた塗膜成分の影響

	B - A		C - A	
濃度既知溶液	25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ グルコース溶液		50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ グルコース溶液	
※添加量	5 mg	10mg	5 mg	10mg
OMPワニス	13.4	2.8	36.7	33.6
TPTH	20.9	21.7	43.0	41.2
亜酸化銅	20.3	20.8	46.5	56.0
弁柄	27.7	30.0	51.3	55.9
有機赤顔料	27.7	22.3	59.6	58.5

※ 溶液 1 mlあたりの塗膜成分の添加量

数値の単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$

以上の結果から全ての塗膜がアントロン法に対して影響があるのは明らかであるが、どの物質によるものか調査した結果、人工海水に添加した場合の装置からみて今回調査した5種類の物質はアントロン法による糖質量の定量に影響があることがわかった。このうち、OMPワニス、亜酸化銅および有機赤顔料についてはその影響が特に大きい。しかし、人工海水の数値をそれぞれのグルコース溶液における数値から差し引くと、添加前の溶液濃度と大きく異なるのはOMP樹脂のみであった。このことからOMP-A/F塗膜のアントロン法への影響はOMP樹脂によることが明らかとなった。

5.3 文献調査

5.3.1 調査目的

スライムの定義、スライムの付着機構、およびそれが及ぼす種々の影響について国内外の文献を収集する。同時に、大型海洋付着生物や船底塗料に関する文献も収集する。

5.3.2 調査方法

文献の調査方法は、コンピューターによるオンライン検索とアブストラクトによる検索の両方で行なった。

(1) コンピューターによるオンライン検索

毎年10月に、日本のJOIS-JISCT と米国のORBIT -RAPRA を利用して文献の検索を行なった。

(a) JICSTによる検索

(b) RAPRA による検索

Antifouling Paints をキーワードとして検索した。

(c) 特許の検索

特許の検索も、オンラインのパトリスにより行なった。

(船底塗料に関する文献の検索様式)

```
=====
F 1 :SS01 ヒテイドリヨウ
F 2 :SS02 ヒタイオノ * (トリヨウ + トソウ + トマウ)
F 3 :SS03 ホウホドリヨウ * (ヒンコリ + ス化化セイバツ)
F 4 :SS04 ヒルガトリヨウ * (ホウジヨ + ス化化セイバツ)
F 5 :SS05 SS01 + SS02 + SS03 + SS04
F 6 :
F 7 :
```

(海洋付着生物に関する文献の検索様式)

```
=====
F 1 :SS01 ス化化セイバツ
F 2 :SS02 フシトリ + オソリ + ヒヨウメジレボラ - + カイメンヨカリヨウ + カイメンカツボ + ヒヨウメンセイバツ +
セツナリ + セツナトリヨウ
F 3 :SS03 SS01 * SS02
F 4 :
F 5 :
F 6 :
F 7 :
```

(2) アブストラクトによる検索

- ・船底塗料は、World Surface Abstractを利用して検索を行なった。
- ・生物関連文献は、Aquatic Science and Fishery Abstractを利用して行なった。

5.3.3 類別収集文献集

SR201 で収集した文献を内容別・年度別に分類すると下記のようになる。

内 容 分 類	昭和60年度	昭和61年度	昭和62年度	昭和63年度	平成1年度
1) 防汚剤の溶出機構	7編	10編	8編	9編	8編
2) 船底塗料の試験方法	4編	9編	8編	7編	6編
3) 表面粗度と摩擦抵抗 燃費節減	10編	6編	7編	4編	4編
4) 船底塗料関連					
ア) 報文	18編	27編	21編	19編	14編
イ) 日本特許	32編	45編	60編	39編	76編
ウ) 外国特許	15編	5編	3編	8編	10編
5) 安全衛生	6編	17編	14編	29編	16編
6) 生物関連	23編+ 3冊	24編+ 5冊	37編+ 3冊	18編+ 1冊	13編+ 4冊
7) その他	12編	10編	7編	7編	7編
合 計	127編+ 3冊	53編+ 5冊	65編+ 3冊	40編+ 1冊	54編+ 4冊

5.3.4 まとめ

- (1) 5年間で収集した文献は、739編と16冊あり、内容要約をつけ別冊の文献集にまとめた。尚、文献の保管は、社団法人日本造船研究協会と関西ペイント㈱の両方で行なっている。
- (2) 5年間の収集内容としては、表面粗度と摩擦抵抗・燃費節減に関する文献が少なくなり、有機錫の海洋汚染の問題もあり安全衛生に関する文献が増えてきている。
- (3) 大型汚損生物の付着に関しては、海生生物汚損懇談会によりまとめられた“フジツボ類の付着関連文献集”と“ムラサキイガイの付着メカニズム関連文献集”を参考にするのが便利であり、その目次の一覧表を収集文献集のなかに載せた。
- (4) アオノリ・ケイ藻・海洋最近の付着に関しては、International Congress on Marine Corrosion and Fouling (ICMCF) でよく論じられており、重要と思われる文献に関しては収集を行なった。第1回から第6回までの講演集に関しては、社団法人日本造船研究協会の図書室に所蔵されている。
- (5) 有機錫に関する文献は、The Ocean's '87 International Organotin Symposiumを中心として収集した。

5.4 まとめ

- (1) 回流水槽装置による防汚塗膜の性能試験法は、自己研磨形防汚塗料の短期評価法として有効であり、実船における長期性能を近似的に評価できる方法であることが明らかになった。
その結果に基づき、本装置による防汚性能の標準試験方法を設定した。

低公害性消耗形防汚塗料に対する本法の適用性は塗料のタイプにより選択性があり、さらに検討を要する。

その他装置内面のメインテナンス法、テストセクションのレイノルズ数増加法、試験精度の向上法など今後の問題として検討の余地がある。

- (2) スライムの定量法については、アントロン法、重量法、クロロフィルおよび植物カロチノイドの定量法等に関する基礎実験を行った結果、実船におけるスライムの定量法としてはアントロン法による糖質量の定量がもっとも有効であった。しかし、実船から採取するスライム中に混入したOMP樹脂、亜酸化銅、有機赤色顔料などの塗膜成分が糖質量の定量結果に大きな誤差を生ずることが明らかとなった。
- (3) 文献調査は、コンピューターによるオンライン検索とアブストラクトによる検索の両方で行い、5年間において739編と16冊を収集し、内容要約を付し別冊の文献集にまとめた。なお、収集した文献は社団法人日本造船研究協会および関西ペイント(株)の2ヶ所で保管している。

6. 総 括

第1章“まえがき”においては、船舶、海洋構造物の防錆および生物汚損対策に当っての塗膜の防錆、防汚塗膜の耐久性、耐久性に影響をおよぼす、下地処理、外部応力の影響および生物汚損度合いの定量的評価方法に関する研究開発の必要性を概説し、本研究成果の概要を紹介した。

第2章“調査研究の目的”においては塗膜による防食、防汚システムにおける塗膜の耐久性評価の位置づけ、本研究で実施した調査研究項目、各研究項目と塗膜の耐久性評価システムとの関係を述べた。

第3章“防錆塗膜の耐久性評価法について”においては、第3.2章、第3.3章において外観観察法、電気化学評価法、付着強評価法および交流インピーダンス法などによる塗膜劣化に関する各種評価法を比較検討し、IZP処理によりブリスター発生の抑制効果および交流インピーダンス法の有用性と劣化評価のための計測周波数を決定した。さらに市販インピーダンスマータを使用して計測する場合の問題点などを明らかにした。また、3.7章において塗装金属の耐久性におよぼす塗膜厚分布の影響を検討した。

これらの結果を基に現場計測用の実用交流インピーダンスマータを試作、実用性を検討し、さらに塗装鋼の経時に伴う劣化モードの等価回路を推定し、劣化現象のシミュレーション計算による評価、塗装金属の劣化モードにおよぼす塗膜厚の影響等の理論的検討によって塗装鋼の劣化モードを推定検討した。すなわち

- ① 外観観察、付着強さ、カレントインターラプタ法による抵抗・容量及びLCRメータ(1kHz)によるインピーダンス法等の評価方法では塗膜の劣化度の経時変化は把握しにくい。
- ② 塗装下地処理として使用するIZPのブリスター抑制効果が劣化促進液中で約100日にもおよぶことを明らかにし実環境下での有用性を示した。
- ③ 塗膜劣化度は従来から使用された1kHzの周波数における $\tan\delta$ よりも低周波数1～10Hzにおけるインピーダンス測定から得られる $\tan\delta$ 法による評価が有効である。
- ④ 従来のインピーダンス計測法は被計測物からアース線をとる必要があったが、3個の電極を組合わせることによって塗装された構造物からアース線を引くことなく、塗装鋼板面のインピーダンスを計測できる新しい計測方法を開発した
- ⑤ 試料の計測セルの大きさと $\tan\delta$ の塗膜劣化指標の関係を明らかにし、広面積塗装面へのインピーダンス評価法の実用上の問題点を明らかにした。
- ⑥ 援用マイクロコンピュータによる交流インピーダンス連続測定プログラムの開発により、塗膜劣化のモニタリングへの可能性が得られた。
- ⑦ 塗装金属の耐久性と膜厚および膜厚分布との関係を考察し、耐久性におよぼす膜厚分布の重要性を明らかにし、また下地処理の重要性を示唆した。
- ⑧ 塗装鋼の劣化モードの等価回路を水分や塩分が徐々に浸透する段階と発錆する段階の2つにわけてシミュレーション計算した結果、天然海水中や塗膜劣化促進試験液中から得られる塗装材の劣化傾向と一致する結果を得、劣化モードに対する概念を明らかにした。

などである。

本研究によって得た塗膜劣化モードに関する知見は塗膜性能におよぼす物性因子として、塗膜の種類すなわち塗膜の固有抵抗、誘電率、含水率および塩分、水分の浸透速度などと塗装施工因子すなわち塗膜厚さ、塗膜厚さの分布を結合した基本的なものであり、充分とは言えないまでも今後各種塗膜の物性因子、施工因子に着目した耐久性評価に関する研究を進めることによって本研究を行なった塗膜に限らず各種の塗装系評価への展開が可能になるものと思

われる。

第3.4章“劣化促進試験法”においては、促進評価法の確立は長期防食塗装系の耐久性（塗装寿命）を短時間に評価出来ることから、塗装系の選定や開発を行なう上に重要であり、また塗膜耐久性の評価方法の研究開発が短時間に効率よく遂行出来る点で重要である。そこで塩分濃度の異なる温海水、温度勾配下環境、特殊な劣化促進液及び温海水浸漬+紫外線照射による乾湿交番試験などにより塗膜の劣化促進度合を比較評価した。すなわち、

- ① 塩分濃度(0.3%, 3%, 5%)の異なる温海水浸漬による試験ではT E及びC R・A/C・H B塗膜劣化の促進性は小さい。
- ② 温度勾配下浸漬試験では促進倍率がC R・A/C・H Bで30倍、T Eで580倍となり、実環境でのそれぞれの塗膜の耐久性とは相反する促進倍率となった。

本温度勾配試験は本研究の1~2年度に実施した関係上、その当時、本研究成果の低周波数での $\tan \delta$ による検討はできなかった。今後低周波数における $\tan \delta$ の周波数特性と劣化指標の関係を検討することにより、塗膜劣化との相関性は得られるものと考えられる。

- ③ 劣化促進液浸漬試験においてM H I促進液を使用し自然海水浸漬でのT Eの塗膜抵抗R_fとM H I促進液におけるT Eの塗膜抵抗R_fの比から、目算により加速倍率を求めると、約200倍となり、実用的な促進倍率となった。
すなわち、10年の長期耐久性塗膜が $360 \times 10 / 200 = 18$ 日程で評価できることになる。C R・A/C・H Bに対しては余りにも加速促進が大きいため、他の試験液の検討が必要と考えられる。
- ④ 紫外線照射+温海水浸漬による繰返し試験においてはタールエポキシ、塩化ゴム及びA/F系塗料についての促進性は約1.5倍と小さい。

などである。

3.5章“塗装部下地処理グレードの影響について”において被覆材の種類、暴露部位毎の下地処理グレードの影響を外観観察、直流抵抗、0.2~1kHzの交流インピーダンス、付着強さの観点から検討し、長期間にわたる実用的なデータを得るとともに定性的な下地処理グレードの評価を行った。すなわち

- ① 飛沫部、没水部ともタールエポキシ、エポキシ、塩化ゴム塗料ではパワーツール処理で早期の塗膜欠陥が発生する。
- ② 飛沫部ではエポキシ、塩化ゴム塗料においてP t 1処理材において塗膜劣化に伴って付着強さの低下する傾向が認められ、没水部ではP t 1処理材の付着強さの低くなる傾向がみられる。
- ③ 電気持性については、飛沫部、没水部とも経時とともに直、交流抵抗は低下し交流容量、 $\tan \delta$ は増加する傾向が認められ、また発振周波数の差は塗膜欠陥が発生すると抵抗は周波数による差がなくなり、容量は高周波数ほど低下する傾向がみられる。

などである。

下地処理は3.2章でも取り上げなかった劣化モードの中で塗膜-金属界面の挙動に関する重要な事項であるので、下地処理グレードの定量化、劣化モードの解明を行うことが今後の課題である。

3.6章“繰り返し荷重の影響について”においては各被覆材の種類や塗膜条件、並びに環境条件などの観点から検討し、変動荷重下における防食塗膜の耐久性についての究明・評価を試みた。なお、実施した繰り返し荷重試験としては、一定速度での定荷重試験と衝撃重畠試験を行った。また、塗膜の評価試験としては、外観観察と携帯型交流インピーダンス測定について検討した。すなわち、

- ① 防食塗膜の種類によって、 $\pm 20\text{kgf/mm}^2$ の繰返し荷重の影響度合が異なり特に、塩化ゴム系塗膜は、繰返し荷重の影響を受け、比較的早期に塗膜抵抗が低下する傾向がある。
- ② タールエポキシ系塗膜及びエポキシ系塗膜は、低温海水環境下では塗膜傷の有無にかかわらず繰返し荷重下においても異常は見られなかった。しかし、常温海水では有傷塗膜の傷周辺部にふくれ発生が見られた。
- ③ 厚膜無機ジンクとタールエポキシ系塗膜及びエポキシガラスフレーク系塗膜は、海水温度や塗膜傷の有無にかかわらず繰返し荷重の影響を受けず、かなり長期にわたる耐久性が期待できる。
- ④ タールエポキシ系塗膜（防食仕様No.1；T E系）の人工海水中における腐食疲労寿命分布形状はワイブル分布に従う傾向を示し、その形状防食母数は裸材の場合と比較して小さく、塗膜の疲労寿命の変動が大きいことを示した。
- ⑤ 繰返し荷重を受けることによって塗膜の付着強さは減少し、その傾向は繰返し応力の大きくなるほど増大する。
- ⑥ 繰返し荷重を受ける塗膜のインピーダンスの抵抗成分は時間とともに低下するが、途中で荷重が中断すると抵抗成分が増加する傾向を示す。
- ⑦ 塗装材の疲労寿命については、塗膜のインピーダンス測定法（1kHz）による塗膜劣化評価から予測することはできなかった。

などである。

4章“塗膜の耐久性に関するデータベース”においては、実際の構造物の「塗装による防食設計」に有用な3つのデータベースの構築について検討した。すなわち

① 耐用期間データベース

塗装の仕様、使用環境等に対し、当該塗膜の耐用年数を推定するためのものである。ただし、この場合の塗装は比較的大きい構造物の平面部分のように、塗装が理想的に行なわれた場合（角や隅の部分との対比で）で想定している。これまでに得られている塗膜の耐用期間に関するデータを数量化解析することにより、与えられた塗膜の防食仕様、使用環境に対する耐用期間を決定することが出来るデータベースを構築した。

② 劣化度データベース

本研究部会で、複数の参加委員から提出された塗膜劣化に関するデータをまとめ、相互比較を行い、劣化に関する法則性を見出すためのものである。比較的共通項の多いデータを、既存データ処理用プログラム（WINGS）を用いてデータベース化し、各種データの比較検討を行った。

③ 施工要因に関するデータベース

本来は、極めて多様な内容を持ったものであるが、ここでは、塗膜の劣化と極めて強い関係のある塗膜厚さについてのみ取り上げた。即ち、塗装面の曲率半径と塗膜厚さとの関係、隅肉継手の処理方法と塗膜厚さの関係、塗膜厚さの分布と腐食疲労寿命との関係を調べた。

これらの3つのデータベースについて、データ数の増加によって、データベースを用いて得られる結果の信頼性が向上することを示す試みを行い良好な結果を得た。

第5章“防汚塗料の性能評価”においては防汚性能の定量的評価のための防汚剤の溶出速度の測定による試験および短期評価試験法ならびに表面に付着したスライム量の測定方法を検討しさらにスライムに関する文献調査を行った。すなわち、

① 防汚剤の溶出速度の測定

主に自己研磨形防汚塗料を対象にし、回流水槽装置による防汚性能を定量的把握と短期評価試験法について検討した。更に次世代の塗料として現在開発が進められている低公害性消耗形防汚塗料に対しても、同様な試験法の適

用性について若干の検討を行った。

その結果、回流水槽装置による防汚塗膜の性能試験法は、自己研磨形防汚塗料の短期評価法として有効であり、実船における長期性能を近似的に評価できる方法であることが明らかになった。この結果に基づき、本装置による防汚性能の標準試験方法を設定した。

なお、低公害性消耗形防汚塗料に対する本法の適用性は塗料のタイプにより選択性があり、更に検討の余地があることが確認された。

② 防汚塗膜表面に付着したスライムの定量法と測定結果

防汚塗膜表面に付着したスライムの定量法に関し、アントロン法を中心とした重量法、クロロフィルおよび植物カロチノイドの定量法等について検討を行った。

検討の結果、実船におけるスライムの定量法としてはアントロン法による糖質量の定量が最も有効であった。

しかし、実船から採取するスライム中に混入したOMP樹脂、亜酸化銅、有機赤色顔料などの塗膜成分が糖質量の定量結果に大きな誤差を生ずることが明らかとなった。

③ 文献調査

スライムの定義、スライムの付着機構及びそれが及ぼす種々の影響について国内外の文献を収集した。また同時に、大型海洋付着生物や船底塗料に関する文献も収集した。文献の調査方法は、コンピュータによるオンライン検索とアブストラクトにより検索の両方で行い、5年間において739編と16冊を収集し、内容要約を付して別冊の文献集にまとめた。

などである。

あとがき

現在の船舶・海洋構造物の腐食防止対策、海洋生物付着防止対策の主流は塗装によっている。この防食、防汚対策は船舶における推進性能、海洋構造物における浮体挙動などの機能保持のほか腐食、外力などによる損傷と深く係わっており安全性確保にとっても重要な事項である。

例えば就航後の船体損傷例の大部分は構造材の腐食衰耗によることが明らかにされており、これは防錆塗膜性能の定量的評価に基づく塗装設計が現状では充分ではなく、また防錆機能中の塗膜の劣化度合の定量的評価技術がないため、塗膜欠陥発生の予知、事前の腐食損傷対策が不充分なためである。

そのため、昭和60年に防錆・防汚のための“塗膜の耐久性評価法に関する調査研究”SR201 研究部会が設けられ、5年間にわたって造船、海運、塗料各社、大学、国研からなる委員により熱心な調査研究が行なわれてきた。

本研究では、防錆塗膜については適正な塗装設計を行なうに当って最重要項目である塗膜の劣化度の評価方法を中心に、塗膜劣化因子として下地処理グレード、外部応力の影響を検討し、さらに塗膜劣化に関するデータベース作成を行なった。

その結果、塗膜の劣化指標として低周波域の電気的インピーダンス（特に $\tan \delta$ ）が有効な指標となることが明らかとなり、マイクロコンピューター利用による連続測定技術、3電極法による実用的な測定技術等を確立できた。また、塗装系の劣化モードの理論的検討とデータベースの確立により、塗膜の厚さ、種類、構成及び使用環境に応じた耐用期間等の事前評価の可能性を見出すことができた。

防汚塗膜について防汚性能の定量的評価のために防汚剤の溶出速度の測定法の検討、および表面に付着したスライム量の定量法としてアントロン法を中心とした全く新しい評価方法を検討した。

塗装系の劣化は塗膜と金属界面が係わりあうため、単なる金属腐食よりも複雑な腐食系である。また、塗膜厚さ、塗膜の種類によって劣化の度合や模様が異なるため、より普遍的に劣化の状態を表現できることが望まれる。今回は塗膜の種類も限られており、劣化期間も必ずしも充分とは言えなかつたため、本研究で得た塗膜劣化モードに関する知見やデータベースをもとに、さらに多数の塗膜の物性因子と塗膜厚さ、およびその分布、金属界面の状態因子を考慮した耐久性評価法の研究の展開が望まれる。