

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289318

研究課題名(和文) パラスタック最上部の塗膜下腐食進展メカニズムの解明

研究課題名(英文) Study on the Mechanisms of Under-film Corrosion in the Upper Part of Water Ballast Tanks

研究代表者

大沢 直樹 (OSAWA, NAOKI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90252585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：Fe(II)感受性蛍光物質RhoNox-1の塗膜下腐食検知能力を評価した。その結果、RhoNox-1がエポキシ塗料アミン系硬化剤との事前発光を生じないこと、アノード部の増大蛍光を塗膜上からの測定できることが確認でき、続いて2次元セルオートマトン塗膜損傷解析手法を開発しパラスタック上部腐食環境下の塗装鋼板の塗膜損傷・腐食減耗一貫解析を初めて実現した。開発手法の有効性は、従来鋼およびパラスタック用耐食鋼で作成したスクレイブ塗装鋼板の実船暴露・複合サイクル腐食試験結果と解析結果を比較して検証した。さらに、解析結果に基づいて耐食鋼の塗装劣化抑制効果の発現メカニズムについて論じた。

研究成果の概要(英文)：Effectiveness of fluorescent ferric ion indicator “RhoNox-1” for under film corrosion detection of coated steel panels in water ballast tank is examined. Under film corrosion sensing semi-transparent modified epoxy films which contains RhoNox-1 are prepared. It is found that RhoNox-1 is not responsive to amine-based hardener, and steel's anode reactions in under-film corrosion had been detected clearly by using the developed Fe²⁺ sensing paint. An under-film corrosion simulation method for epoxy coated steel panels in water ballast tanks (WBT) based on 2-dimensional cellular automaton has been developed. The change in corroded surface shape of epoxy coated and scribed steel panels made of conventional steel and corrosion resistant steel (CRS) exposed in WBT is simulated, and the effectiveness of the developed simulation method is demonstrated by comparing simulated and measured corroded surface profiles.

研究分野：船舶海洋工学

キーワード：塗膜下腐食 イブ試験板 パラスタック エポキシ塗料 鉄2価イオン 蛍光プローブ セルオートマトン スクレイブ エッジ腐食

1. 研究開始当初の背景

船体構造部材の腐食衰耗は船体強度を低下させる。船体構造が曝される腐食環境として最も厳しく、衰耗損傷の報告例が特に多い部位の一つにバラスタング(WBT)最上部がある。本研究はWBT最上部塗装鋼板の腐食を研究対象とする。

WBT最上部では、上甲板裏ロンジのエッジ部および溶接線の塗膜下で腐食が発生し、塗膜下腐食が進行・合体して剥離部面積が増大した後に溶接線の衰耗や鋼板の全面腐食が生じる場合が多い。塗膜下腐食のメカニズムと影響因子を解明するには、WBT内環境で塗膜下腐食進行度の時間・空間変化を計測することが必要である。

その手法の一つに金属イオンの濃度変化で蛍光強度が変化する化学物質(FCI)の利用があるが、先行研究ではAugustyniak et al. (2009)が開発したFD1のみがWBT等のエポキシ塗装鋼板で有効なFCIとされていた。しかしFD1は腐食初期に発生するFe(II)イオンは検知できない。最近、Hirayama et al. (2013)がFe(II)感受性FCI“RhoNox-1”を開発したが、FCI添加塗料作成に必要なマス合成手法は未確立で、RhoNox-1のエポキシ塗装鋼板での有効性も不明である。

近年、WBT用耐食鋼や革新的防食塗装システム等の新技術が開発されている。これらの有効性を検証するには鋼材切替え寿命に相当する長期間にわたりWBTパネル単位で塗膜下腐食・全面腐食一貫シミュレーションを実施し、鋼種・塗装システムの違いが塗膜残存面積・腐食深さの統計値に与える影響を定量的に評価する必要がある。その手段として、任意形状の塗膜欠陥から塗膜劣化が拡大・合体する現象を解析し、計算される塗膜損傷領域に腐食ピットを逐次生成させて腐食量を計算する塗膜損傷・腐食減耗一貫解析が考えられるが、そのような先行研究はない。

2. 研究の目的

2.1 Fe(II)感受性エポキシFCI塗料の開発

本研究ではRhoNox-1をマス合成しWBT用変性エポキシ塗料に添加する手法を開発する。そして、合成したRhoNox-1を用いて蛍光物質の添加量、塗膜透明度、塗装仕様(膜厚、コート数)を変えた複数の条件で塗装鋼板を作成して腐食試験を実施し、腐食試験中の試験板塗膜表面の蛍光発光を計測してRhoNox-1添加塗料のFe(II)イオンの検知能力を実証する。さらに、塗膜下腐食の観察に適したRhoNox-1添加量、分散・溶解方法、塗装仕様について検討する。

2.2 WBT塗膜損傷・腐食減耗解析手法の開発

本研究では、局所的塗膜欠陥を起点として塗膜損傷が周囲に拡散する現象の解析法として2次元セルオートマトン塗膜損傷解析手法を選択し、山本ら(2006)の孔食シミュレーション手法と統合してWBT上部腐食環境下にある塗装鋼板の塗膜損傷・腐食減耗一貫解析を実現する。開発手法の有

効性は、Shiotani et al. (2012)が実施したスクライブ塗装鋼板の実船暴露・複合サイクル腐食試験結果と解析結果を比較して検証する。さらに、解析結果に基づいて耐食鋼の塗装劣化抑制効果の発現メカニズムについて論じる。

3. 研究の方法

3.1 Fe(II)感受性エポキシFCI塗料の開発

試薬の蛍光スペクトルは分光蛍光光度計で計測した。スペクトロイメージング画像及び蛍光写真は共焦点レーザー顕微鏡(CLMS)と蛍光顕微鏡で撮影した。蛍光スペクトルは550-610nm間を2nmステップで取得した。本研究では使用機材の制約から主として $\lambda_{ex}=473nm$ でCLMS計測を行ったが、発光特性はHirayama et al. (2013)が使用した $\lambda_{ex}=540nm$ での特性とほぼ同一であった。

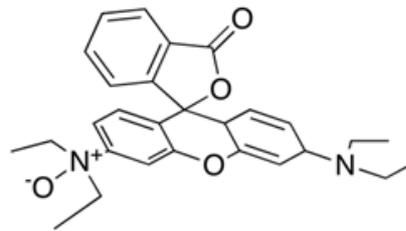


Fig. 3-1 RhoNox-1の構造式。

RhoNox-1の構造式をFig. 3-1に示す。ローダミンBベースと炭酸水素ナトリウムを酢酸エチルに混合し、メタクロロ過安息香酸を加えた。混合液を攪拌後、反応溶液をシーライトで濾過し濾液を濃縮させた後にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。その結果得られた粗結晶を酢酸エチル-ヘキサン溶液で再結晶することで試験板に塗装するのに必要な量のRhoNox-1を合成した。¹H及び¹³C-NMRで合成物質がFig. 3-1の構造を有することを確認した。

FCI添加塗料にはPSPC認証済塗料から着色顔料や添加剤を最大限除去した塗料を使用し、軟鋼SS400試験板に良質塗膜が得られる下限の塗膜厚で塗装した。RhoNox-1はトルエン・キシレンで分散させて添加した。添加率は1wt%および3wt%とし、C1:RhoNox-1添加塗料1層塗り;C2:RhoNox-1添加ミストコート層+Rho-Nox-1なし半透明塗料の2層塗りの2通りで塗装した。乾燥膜厚はC1,C2ともに120 μm である。試験板の一部に塗装前の鋼板面にNaCl溶液を滴下して初期腐食を導入し、一部にスクライブを入れた後、WBT上部環境を模擬した複合サイクル腐食試験(CCT)を実施し塗膜面の蛍光発光を観察した。

3.2 WBT塗膜損傷・腐食減耗の解析手法

塗装鋼板上の各点で山本ら(2006)の3Phase(I=塗膜あり,II=腐食ピット活性前,III=腐食ピット成長)を考える。解析領域を2次元矩形セルに分割する。セルPhase情報をセル状態変数statに、腐食生成物の腐食抑制効果の有無を論理型セル状態変数shieldで表す。セル状態はPhase I, IIa(抑制効果あ

り), IIb(抑制効果なし), IIIa(抑制効果あり), IIIb(抑制効果なし)に分類される。腐食ピット形状は円錐で近似する。

Phase I セルで塗膜環境遮断能 F_0 と塗膜寿命 T_0 を考える。周囲に Phase II・III セルが存在しなければ F_0 が零になるのに時間 T_0 を要するが、影響半径 R_0 以下の距離に Phase II・III セルが存在した場合は F_0 の減退が加速すると考える。外縁セルの劣化加速率は、 $r \leq R_0$ なる Phase II/III セルによる加速率の和として評価する。Phase III セルの加速率は Phase II セルの f_{bare} 倍 ($f_{bare} > 1.0$) であるとする。例として Fig. 3-2 の外縁セルでの、塗膜環境遮蔽力 F の時間増分 $\Delta\tau_0$ 中の減少量は式(1)で計算できる。

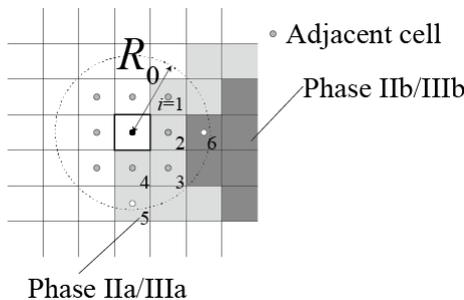


Fig. 3-2 外縁セルと影響半径

$$\Delta F = \left[m\tau_0^{m-1} + A_0 \left\{ 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{P_0} + 2(1)^{P_0} + \left(\frac{1}{2} \right)^{P_0} + f_{bare} \left(\frac{1}{2} \right)^{P_0} \right\} \right] \Delta\tau_0 \quad (1)$$

Phase II のセルで、毎時間ステップで一様乱数によるルーレット選択を行い確率 P_{pit} でセルを Phase III に遷移させる。

shield=TRUE である Phase IIa/IIIa セルで抑制効果持続時間 T_S と抑制能 F_S を考える。 f_s は F_S の減退につれて増大させ shield=FALSE で $f_s=1.0$ にする。 F_0 と同様に周囲に Phase IIb/IIIb セルが存在しなければ F_S が零になるのに時間 T_S を要するが、影響半径 R_S 以下の距離に Phase IIb/IIIb セルが存在した場合は F_S の減退が加速すると考える。 $F_S > 0$ のとき P_{pit} とピット成長速度を f_s ($0 < f_s < 1.0$) 倍に修正する。

上記の状態判定と状態量更新を行い、各時間ステップでピット底の xy 座標と深さのリストを得る。リストの各要素に乱数でピット底ベベル角 θ_i を与えピット形状を円錐で近似してそれらの包絡面として腐食面を形成する。

WBT 内構材フリーエッジには、就航後短期間で長い発錆が確認される。この現象は、薄膜部に点状欠陥が群発してそれが連結して生じるとモデル化できる。以下で、点状塗膜欠陥の群生を“スパッタリング”と、個々の欠陥をスパッタとよぶ。

スパッタを 1×1 セルの塗膜点欠陥とし、通常塗膜より大幅に短寿命な T_0 確率分布を与える。スパッタリング領域 Φ は、パネル内2次元群生では円形、エッジ等では線状とする。2次元スパッタリングの例を Fig. 3-3 に示す。

各セルがスパッタ領域の中心になる確率 P_{err} を考える。 Φ の領域長 L (円の半径, または線状領域の半長さ) は確率変数で与える。 P_{err} は一定値とする。計算領域の全セルで確率 P_{err} のルーレット選択によりスパッタ領域中心が否かを決定する。スパッタ領域長 L は指数分布に従うとする。

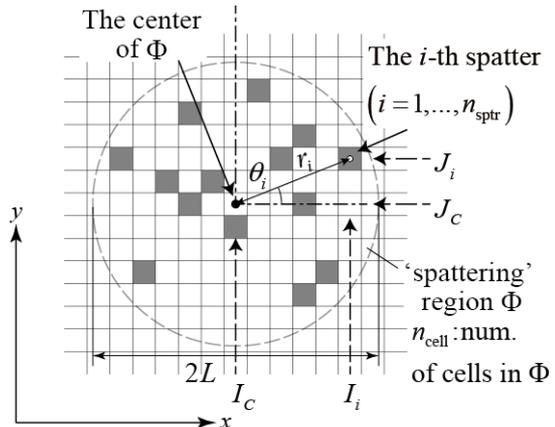


Fig. 3-3 2次元スパッタリングモデル

上記理論を実装したセルオートマトンにより、塩谷ら(2014)のスクライブ試験板実船暴露試験および複合サイクル腐食試験(CCT)の塗膜ふくれ面積・腐食部断面形状、およびこの実船暴露試験と同一タンクの上甲板裏ロンジ材エッジ腐食長さのシミュレーションを行った。

4. 研究成果

4.1 Fe(II)感受性 FCI 塗膜による塗膜下腐食モニタリング

RhoNox-1 溶液に Fe(II)を含む試薬を滴下した場合の蛍光スペクトルの変化を、塗料硬化剤(アミン)を添加した場合、しない場合の双方について Fig. 4-1 に示す。図ではアミン系硬化剤の有無によらず RhoNox-1 が Fe(II)と反応すると蛍光極大が 575nm に移行すると共に蛍光強度が著しく増大することが示されている。

Fig. 4-2 に、CCT 試験開始後 168 時間後の 2 層塗り 1wt%試験板の蛍光画像と図中の各マーカの蛍光スペクトル($\lambda_{ex}=473nm$)を示す。発光領域は全て約 580nm で蛍光極大を示しており、塗膜下腐食のアノード部が明瞭に観察できることが示されている。

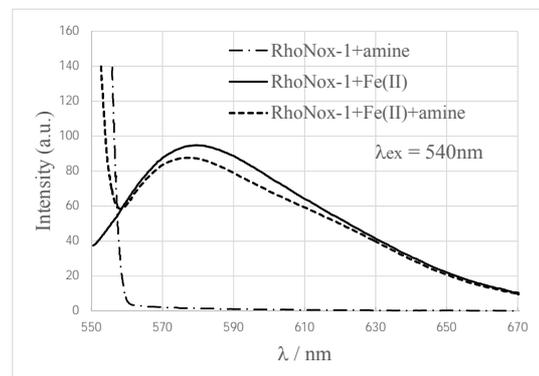


Fig. 4-1 RhoNox-1 の蛍光反応

スクライブ試験板の浸漬試験では、金属露出部でアノード反応により Fe(II)が発生し周囲に拡散するので、蛍光強度はスクライブ側壁、塗膜面、スクライブ底の順になると予想される。本研究の実験では予想に合致した結果が得られた。FCI 添加塗料に関する研究成果は以下のように要約できる：

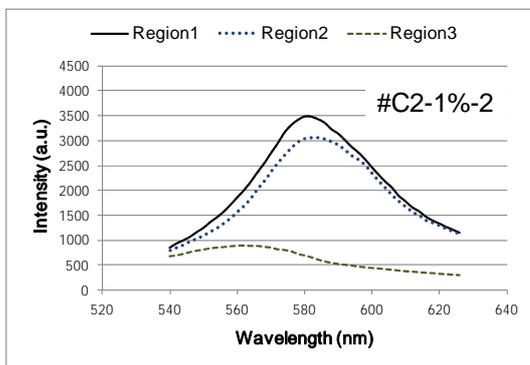
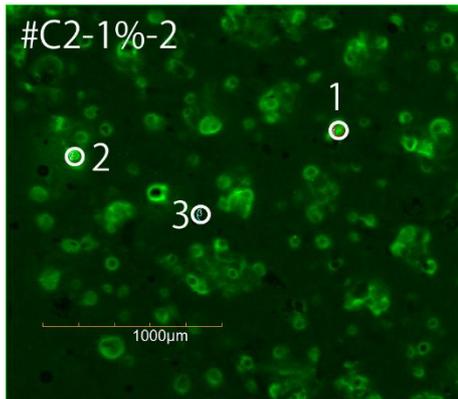


Fig. 4-2 CCT 試験開始後 168 時間目の 2 層塗り 1wt%試験板初期腐食部の蛍光発光

- (1) 塗料に添加するに十分な量の RhoNox-1 を合成する手法と、エポキシ塗料に RhoNox-1 を均一に添加する手法を確立できた。
- (2) RhoNox-1 はエポキシ塗料アミン系硬化剤との事前発光を生じない。RhoNox-1 添加塗料の蛍光スペクトルは試薬単体とほぼ同一である。励起波長を 510nm から 473nm に変えると蛍光極大波長が 575nm から 580nm にシフトする。
- (3) 塗装前の NaCl 溶液滴下で導入した初期腐食部における RhoNox-1 と Fe(II)イオンの反応で生じたキレート化増大蛍光を塗膜上からの測定することで、アノード部の形状を明瞭に観察できた。
- (4) 透明エポキシ塗料塗装鋼板の塗膜下腐食進行の非破壊観察の目的には、1wt%の RhoNox-1 をミストコートで塗布すれば十分である。
- (5) スクライブ試験板で Fe(II)の濃度が高いスクライブ塗膜側壁で強い蛍光発光が計測できた。この結果は RhoNox-1 添加塗膜が、エポキシ塗装鋼板塗膜下腐食を早期に検知する手段として有効であることを示している。

4.2 スクライブ塗装試験鋼板実船暴露試験のセルオートマトンシミュレーション

スクライブ塗装鋼板の塗膜下腐食シミュレシ

ョンを 従来鋼 耐食鋼について 10 回ずつ実施し、セル状態の時間空間変化、スクライブ周り塗膜フクレ平均全幅 W_B 、腐食部断面形状を塩谷ら(2014)の実験結果と比較した。Fig. 4-3 に従来鋼スクライブ試験板の $t=0.6, 4.8$ 年でのセル状態図の例を示す。図の白は健全塗膜、灰色は塗膜フクレ、黒は塗膜消失部(裸材相当)、紫・赤は腐食ピット底を表す。灰色・紫部分では塗膜フクレの腐食抑制効果が残存しており、黒・赤部分は裸材同等の表面状態にある。図では、試験板の表面状態が、スクライブからのフクレ拡大、フクレ下での腐食ピット発生、スクライブ周辺での腐食抑制効果の喪失、裸材同等の腐食ピットの増大・拡散と推移した様子が計算されている。

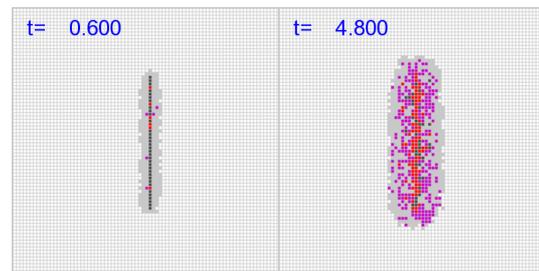


Fig. 4-3 スクライブ塗装鋼板実船暴露試験シミュレーション結果の例

Fig. 4-4 に、塗膜フクレ平均全幅 W_B の計算結果と CCT・実船暴露試験の計測結果を示す。図では、 W_B が拡大減速を生じる前後の dW_B/dt の変化も含めて、計算結果が計測結果と良好に一致している。

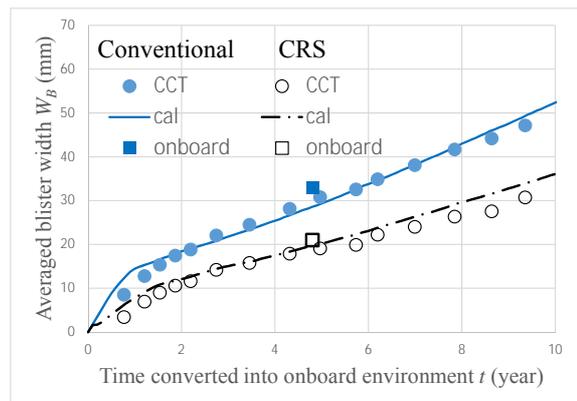


Fig. 4-4 塗膜ふくれ平均面積のシミュレーション・実験結果の比較

従来鋼計算例 Fig. 4-3 の $t=4.8$ 年における腐食部断面形状を Fig. 4-5 に示す。図では、腐食面全域で多数の円錐状腐食ピットが発生し、その包絡面として腐食面が形成されていること、腐食部全体はスクライブを底とする V 字谷形状を呈していることが示されている。この傾向は、大沢ら(2014)の試験板腐食部キャラクタライゼーション結果と一致する。

Fig. 4-6 に従来鋼と耐食鋼の 10 回の計算結果の各々の均一化断面形状と、実船暴露試験板計測結果(平均均一化断面形状)の比較を示す。図では、従来鋼、耐食鋼とも平均計測形状が計算形状のば

らつき範囲に入っており、腐食部幅、最大腐食深さ、腐食部傾斜面形状が計算と実験で良好に一致していることが示されている。

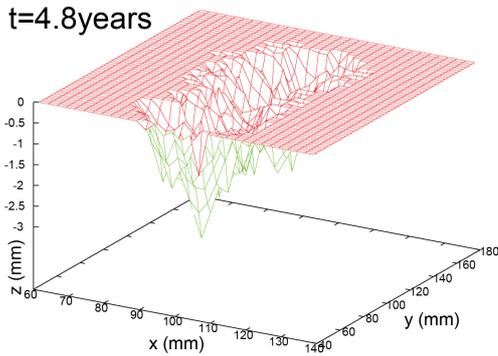
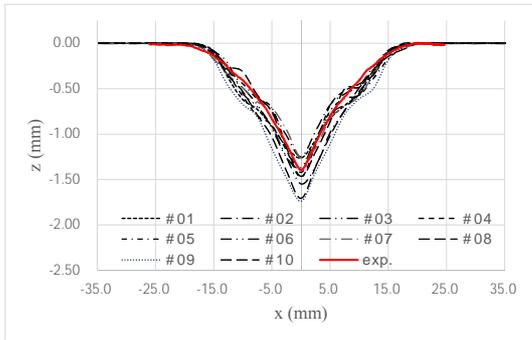
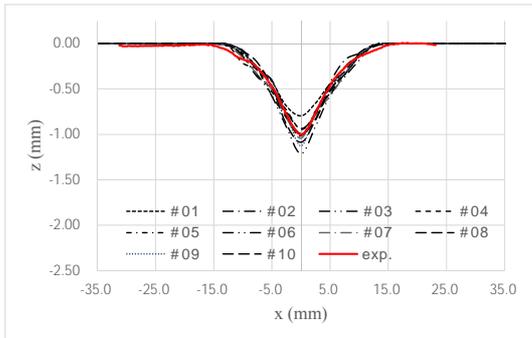


Fig. 4-5 腐食部断面形状の計算例



(a) 従来鋼



(b) 耐食鋼

Fig. 4-6 腐食部平均断面形状の実験・計算結果の比較

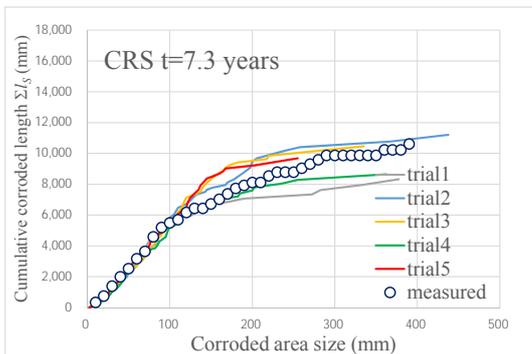


Fig. 4-7 WBT 上甲板裏ロンジのエッジ腐食長さ (t=7.2年, 耐食鋼)

従来鋼エッジ腐食シミュレーションの結果、 $t < 3$ 年でスパッタ領域長・スパッタ密度の双方が大きいスパッタ領域を発生させ、 $t=4.8$ 年以降は主とし

て既存の欠陥の成長としてモデル化しないと計測結果を再現できないことが分かった。また、同一のスパッタ分布で耐食鋼の計測結果を再現するには、スパッタ（点状塗膜欠陥）の塗膜寿命を従来鋼より約 1.5 年延伸させる必要があることが分かった。従来鋼スパッタ塗膜寿命を 1.5 年延伸した場合の、 $t=7.3$ 年での耐食鋼エッジ腐食長さ累積分布の実験と計算の比較を Fig. 4.7 に示す。計測結果は計算結果のばらつきの間にある。

以上の結果は以下に要約できる。

- (1) 開発した塗膜損傷・腐食減耗一貫解析法により、バラスタタンク上部腐食環境に暴露されたスクライプ塗装鋼板で、スクライプから塗膜フレが拡大してスクライプ部を底とする V 字谷形状の腐食部が形成される過程が計算可能になった。
- (2) 実船調査結果とスクライプ塗装鋼板腐食試験結果から、鋼種の別を考慮してセルオートマトン解析パラメタを決定する手法を開発した。
- (3) 開発手法により計算したスクライプ試験板の塗膜劣化部面積、平均化腐食部断面の幅・最大深さ・断面形状は計測結果と良好に一致した。これらの結果は本研究で開発した解析手法および解析パラメタ決定法の有効性を示している。
- (4) 従来鋼と耐食鋼の解析パラメタの相違は、耐食鋼において塗膜劣化・フレ下腐食に加速効果を有する塗膜消失部の影響範囲が狭くなり、塗膜消失部による急激な塗膜劣化が緩和される現象に対応していると解釈できる。
- (5) 塗膜欠陥・薄膜部のない塗膜にスクライプを入れた試験板では塗装寿命に便宜的な値を用いても実験結果と一致する計算結果を得ることができる。しかし、実船バラスタタンクの解析では、薄膜部・塗膜欠陥部の塗装寿命と塗装寿命劣化加速率の確率分布を合理的に決定する必要がある。
- (6) 従来鋼の 4.8 年、7.3 年エッジ部塗膜損傷を概ね再現できるスパッタリングモデル計算パラメタを見出した。
- (7) 腐食パラメタを耐食鋼の値に変更し、従来鋼エッジ部のスパッタ塗装寿命を一律に 1.5 年延伸すると、耐食鋼の 7.3 年エッジ部塗膜損傷を概ね再現できた。

[引用文献]

Augustyniak A. et al. (2009) Applied Materials & Interfaces, 1, 11, pp. 2618-2623.
 Shiotani, K. et al., Proc. Int. Conf. on Developments in Ship Design & Construction (ICSOT) (2012) pp. 27-33.
 山本規雄ほか日本船舶海洋工学会論文集, 4 (2006) pp.287-294.
 塩谷和彦ほか, JFE 技報, 33 (2014) pp. 37-42.
 大沢直樹ほか, 日本船舶海洋工学会講演論文集, 19 (2014) pp.445-448.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

大沢直樹, 高田篤志, 小島隆志, 高野翔,

エポキシ塗装鋼板塗膜下腐食モニタリングのための鉄2価イオン感受性蛍光プローブの開発, 日本船舶海洋工学会論文集(査読あり), 22(2015) pp. 93-99.

Osawa, N., Kojima, R., Takada, A., Takano, S., Katayama, S., Development of Fe(II) Fluorescent Indicator for Underfilm Corrosion Monitoring of Water Ballast Tank, Proc. 25th Int. Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE2015) (査読あり)(2015) pp. 482-487.

大沢直樹, 狩野泰秀, 川村恭己, 高田篤志, 塩谷和彦, 竹野成流, 片山志乃, セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する研究(第1報: スクライブ塗装鋼板の解析), 日本船舶海洋工学会論文集(査読あり), 23(2016), 印刷中.

Osawa, N., Kanou, Y., Kawamura, Y., Takada, A., Shiotani, K., Takeno, S., Katayama, S., Kristov, I.W., Development of Under-film Corrosion Simulation Method based on Cellular Automaton, Proc. The 35th Int. Conf. on Ocean, Offshore and Arctic Engineering (OMAEE2016) (査読あり)(2016), Paper OMAEE2016-54508.

大沢直樹, 塩谷和彦, 高田篤志, 竹野成流, 片山志乃, 小田拓哉, セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する研究(第2報: バラストタンク内エッジ腐食の解析), 日本船舶海洋工学会講演論文集(査読なし), 23(2016), 印刷中.

〔学会発表〕(計3件)

高野翔, エポキシ塗装鋼板塗膜下腐食モニタリングのための鉄2価イオン感受性蛍光プローブの開発, 日本船舶海洋工学会平成26年度秋季講演会, 2014年11月21日, 長崎市.

片山志乃, セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する基礎的研究, 日本船舶海洋工学会平成27年度春季講演会, 2015年5月26日, 神戸市.

Seiru Takeno, Development of Fe(II) Fluorescent Indicator for Underfilm Corrosion Monitoring of Water Ballast Tank, The 25th Int. Ocean and Polar Engineering Conference, 2015年6月22日, Kona, Hawaii, USA.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大沢直樹 (OSAWA, Naoki)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90252585

(2) 研究分担者

高田篤志 (TAKADA, Atsushi)
海上技術安全研究所, 研究員
研究者番号: 90470054

小島隆志 (KOJIMA, Ryuji)
海上技術安全研究所, 研究員
研究者番号: 70392694