

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成25年6月21日現在

機関番号：82627
 研究種目：基盤研究(A)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22246111
 研究課題名(和文) 海洋環境下における鋼構造物の新しい長期防食・防汚法の開発
 研究課題名(英文) Development of thermal spray coatings with long-term corrosion protection and anti-biofouling properties for steel structures in the sea
 研究代表者
 村上健児 (MURAKAMI KENJI)
 独立行政法人 海上技術安全研究所・構造系・研究員
 研究者番号：60112067

研究成果の概要(和文)：

船底の腐食や海洋生物付着を長期にわたって抑制するための金属溶射による表面処理法を開発することを目的に研究を行った。溶射材料は防食と防汚効果を併せ持つことが明らかになっている亜鉛であり、これを鋼基材上にアーク溶射して気孔率や表面粗さの異なる皮膜、あるいは封孔処理した皮膜を作製した。これらの皮膜を海中に浸漬して、皮膜の防食・防汚効果を調べた結果、表面を平滑に磨いた皮膜の防汚効果が最も優れていること、及び、封孔処理は皮膜の防汚効果に好ましくない影響を与えることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：

The present work is carried out for the development of thermal sprayed metal coatings applicable to the bottom of ships, which have long-term corrosion protection and anti-biofouling properties. Metallic zinc is arc-sprayed onto steel substrates and coatings are produced of high porosity or low porosity, of rough surface or smooth surface and with or without sealing treatment. After immersing the coatings in the sea for one year and a half, it is revealed that the coating with a smooth surface has an anti-biofouling properties superior to other coatings in the present work and that the sealing treatment has an undesirable effect on the anti-biofouling properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	14,000,000	4,200,000	18,200,000
2011年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	20,400,000	6,120,000	26,520,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：アーク溶射、防食、防汚、海洋環境、鋼構造物、亜鉛、海洋生物

1. 研究開始当初の背景

(1) 船底へフジツボやムラサキガイなどの海洋生物が付着して水流抵抗が増加することを防ぐために、防汚塗料が船底に塗られる。この防汚塗料は、現状では船舶の定期検査やそれまでの中間検査の時にかかり塗り替える必要があり、長期にわたって防汚性能を持つコーティングの開発が望まれる。

(2) 海岸の干満帯にある港湾鋼構造物や飛沫帯にある橋梁などの厳しい腐食環境に曝される箇所には、防食のために表面処理が施される。これには塗装が一般的であるが、北欧では鋼よりも電気化学的に卑なアルミニウムや亜鉛などを溶射プロセスによって鉄鋼材料表面にコーティングし、犠牲陽極作用で鋼を腐食から守る手法が数十年前から広く採用され、実績を上げている。日本では塗装業界に

比べて溶射業界が弱小であるために、最近になって海岸近くの高速道路の一部に防食溶射が適用され始めたばかりである。船底などのように長期間にわたって海中にある箇所には従来から塗装が施されているため、本来高い防食性を持つ溶射皮膜をこのような箇所に適用することを目的として皮膜の組成や構造を改良する研究はほとんどなされていない。

(3) 防食効果のある金属と防汚効果のある金属を含む溶射コーティングは、海中において長期にわたり防食と防汚の効果を持つと期待され、しかも溶射は大面積の構造物表面に施工可能である。報告者らは、防食効果を持つ金属や防汚効果を持つ金属を鋼基材上にフレーム溶射し、海中に浸漬して、溶射皮膜の防食・防汚特性及び皮膜の微細組織（構造）変化について基礎的な研究を行った。その結果、亜鉛含有量の高いアルミニウム+亜鉛混合皮膜及び亜鉛皮膜が優れた防食・防汚特性を持つことを明らかにした。ただし、アルミニウム+亜鉛混合皮膜では、亜鉛が優先的に海水と反応して亜鉛含有量が減少するので、長期にわたる防汚には適さないことが予想される。

(4) 溶射で船底に防汚コーティングを施す場合、適当な溶射法を選定する必要がある。船底のような大面積へ密着力の高い皮膜を形成するには、経済性をも考慮すると、アーク溶射法が適している。(2)で述べたように鋼部材の防食を目的とした金属溶射の研究は多いが、常時海中にある鋼部材の防食・防汚に対して金属溶射皮膜の構造がどのように影響するのかについては知られていない。防食・防汚効果を持つ溶射皮膜を開発するには、この影響を明らかにして、皮膜に適切な構造を持たせる必要がある。

2. 研究の目的

報告者らが以前行った研究から、亜鉛含有量の高い亜鉛-アルミニウム皮膜及び亜鉛皮膜が高い防食・防汚効果を示すことが明らかとなっている。これらの金属皮膜を船底にアーク溶射で適用するに当たって、次のような課題がある。

(1) 溶射皮膜から金属が海中に溶出することによって生物付着が抑制あるいは軽減される。溶出速度を速めるには海水と接触する金属の表面積を増やすために皮膜の気孔率を高めればよいが、これを達成する溶射条件では通常、皮膜と基材との密着力が低くなる。気孔率と密着力を共に高くする手法を開発する必要がある。

(2) 溶射皮膜表面には微細な凹凸があり、海水と接する実質的な表面積が増大するので、海水中への防汚金属の溶出速度が増加すると

考えられる。一方、凹凸があることでフジツボが皮膜に付着しやすくなる可能性がある。従って、どのような表面状態が防汚性能に優れるのかを明らかにする必要がある。

(3) 海岸の干満帯や飛沫帯で鋼構造物に防食溶射を施すときには、皮膜の気孔を封孔処理剤で塞ぐのが一般的である。封孔処理が防汚効果におよぼす影響を明らかにする必要がある。

本研究では、これらの課題を通して、船底の腐食や海洋生物付着を長期にわたり軽減するための金属溶射による表面処理方を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 溶射装置及び材料

溶射皮膜作製には産業用ロボットに搭載したアーク溶射装置を用いた。アーク溶射ガン内部で1.6φの直径を持つ2本の99.99%亜鉛ワイヤーを鋭角に対向させ、ワイヤー先端間に電圧をかけてアークを発生させる。高温で溶融したワイヤー先端部をアーク溶射ガンから吹き出す圧縮空気で吹き飛ばして微小液滴の噴流とし、ガン前方に設置した鋼板基材あるいは鋼管基材上に微小液滴を次々と衝突・堆積させることによって皮膜を形成させた。

鋼板基材の場合は、溶射ガンを水平方向に200mm/sの速度で移動させてから下方へ10mm下げる操作を繰り返すことで、基材上に均一な厚さの皮膜を形成させた。円筒鋼基材の場合には、基材を円筒軸の周りに低速で回転させながら、円筒軸に対して垂直に保った溶射ガンを円筒基材の長手方向に低速で移動させることによって均一厚さの皮膜を作製した。

鋼板基材の寸法は80mm×120mm×2mmあるいは200mm×300mm×3mmであり、円筒鋼基材の寸法は外径76mm×長さ250mm×肉厚3mmである。溶射に先立ち、皮膜と基材との密着力を高めるために#30の溶融アルミナ粒子を圧縮空気で吹き付けるサンドブラストで基材表面を粗面化した。

報告者の以前の研究では、鋼板基材に溶射した皮膜をプラスチック板に固定して海中浸漬したが、プラスチック板に大量に付着したフジツボが皮膜へのフジツボ付着に影響した可能性が指摘された。そこで本研究では、鋼板基材の四隅に予め設けた孔に結束バンドを通して海中に吊り下げる方法を採用ことにした。さらに、フジツボ付着におよぼす鋼板基材端部の影響を除くために、円筒鋼基材も使用する。

(2) 溶射条件の選定

アーク溶射条件にはアーク電圧、アーク電流、

アトマイズエア－圧力、溶射距離、溶射時間（溶射回数）などがある。本研究では、溶射現象が不安定になるのを防ぐためにアーク電圧（27V）とアトマイズエア－圧力（0.45MPa）を一定にして、アーク電流と溶射距離を変えることによって皮膜の気孔率と表面粗度を変化させた。

①皮膜厚さの測定方法：

溶射皮膜の厚さは皮膜の特性を規定する重要なパラメータの一つであるので、必要とする厚さの皮膜を作製するために厚さを正確に測定しなければならない。

皮膜厚さを測定する方法には、電磁膜厚計による測定法、マイクロメータによる測定法、皮膜断面の顕微鏡観察による測定法などがある。前二者は簡便ではあるが、サンドブラストした基材表面の凹凸や皮膜表面の凹凸が厚さの測定値にどのように反映されるのかが不明瞭である。断面の顕微鏡観察による測定法では、基材表面の凹凸や皮膜表面の凹凸を平均化して皮膜厚さを求めることができるが、試料調製に時間がかかることが難点である。

いろいろな厚さの皮膜を作製して、それらの厚さを上記3種類の方法で測定した結果、以下のことがわかった。

・いずれの2種類の方法による厚さ測定値の間にも直線関係がある。

・「マイクロメータによる測定値」 > 「断面観察による測定値」 > 「電磁膜厚計による測定値」 の関係があり、それぞれの差は約 20 μm である。断面観察による測定値が正確であると見なし、簡便な電磁膜厚計による測定値に 20 μm を足して皮膜の膜厚とした。

(2)溶射条件と皮膜厚さ、気孔率、表面粗度：アーク電流と溶射距離を種々変化させて予備的に作製した皮膜を調べた結果、溶射距離を 100mm から 500mm まで増加させるにつれて、皮膜の厚さが減少し、気孔率と表面粗度が増加することがわかった。アーク電流の増加はワイヤー供給速度と連動するので、溶射距離を固定して電流を 100A から 200A に増やすと皮膜厚さは増加するが、気孔率と表面粗度に大きな変化は見られなかった。

これらのことから、緻密な皮膜を作るにはアーク電流を 200A、溶射距離を 150mm とし、気孔率と表面粗度の高い皮膜を作るにはアーク電流を 200A、溶射距離を 500mm とすることにした。

(3)気孔率の測定：

溶射皮膜の気孔率測定にはいくつかの方法があるが、最も一般的である断面組織を画像解析する方法には断面の研磨時に組織が一部破壊されるという問題がある。本研究では、気孔率測定用に 800 μm ～2000 μm の厚さを持

つ皮膜を作製し、その体積と重量及び固体部分の平均密度から気孔率を算出した。なお、X線回折の結果、亜鉛溶射皮膜には主構成相である亜鉛のほかに酸化亜鉛が含まれることがわかった。酸化亜鉛の量は溶射距離が 150mm の時に 0.08%であり、500mm の時には 2.0%であった。固体部分の平均密度算出ではこれらの酸化亜鉛量を考慮した。

(4)皮膜表面の凹凸に起因する実効表面積の測定：

皮膜表面には微細な凹凸があるために、実際の表面積は見かけの表面積よりも広い。皮膜断面において、皮膜表面上に単位長さの直線を設定し、この直線の始点と終点の間にある実際の曲がりくねった表面長さを測定した。後者の長さを前者の長さで割った値を二乗して得られた値を「実効比表面積」とした。

(5)海中浸漬用溶射皮膜の作製：

上記「(1)溶射装置及び材料」で述べた2種類の大きさの鋼板基材と円筒鋼基材に亜鉛をアーク溶射し、下記の種類の皮膜を作製した。「緻密皮膜」とはアーク電流 200A、溶射距離 150mm の標準条件で作った皮膜であり、「多孔質皮膜」はアーク電流 200A、溶射距離 500mm で作った皮膜であり、「下地皮膜」はアーク電流 100A、溶射距離 150mm で作った厚さ約 100 μm の緻密な皮膜である。

なお、鋼板基材には表裏の両面に溶射を施し、円筒鋼基材には外表面だけに溶射を施した。

① 厚さ約 200 μm の緻密皮膜。

② 上記①の緻密皮膜の表面を研磨紙で #800 まで平滑研磨した皮膜。

③ 上記①の緻密皮膜の気孔にシリコン系封孔材を含浸・硬化させた後、表面を研磨して皮膜の亜鉛部分を十分に露出させた皮膜。

④ 厚さ約 100 μm の下地皮膜の上に厚さ約 160 μm の多孔質皮膜を溶射した二層構造皮膜。下地皮膜を施す目的は、基材との密着力の弱い多孔質皮膜の密着性を向上させることである。

⑤ 上記④の二層構造皮膜の気孔にシリコン系封孔材を含浸・硬化させた後、表面を研磨して皮膜の亜鉛部分を十分に露出させた皮膜。

⑥ 上記④の二層構造皮膜の表面を研磨紙で #800 まで平滑研磨した皮膜。

⑦ 上記①～⑥は 99.99%亜鉛皮膜であるが、そのほかに、防食皮膜として広く使われている亜鉛-6%アルミニウム合金を 80mm×120mm×2mm の鋼板基材に溶射した緻密皮膜を亜鉛皮膜と比較するために作製した。

(6)溶射皮膜の海中浸漬：

①皮膜の海中浸漬方法：鋼板基材の四隅に予めあけてある孔を使って皮膜を海中に吊り下げた。円筒鋼基材の場合には、円筒両端をゴム板とステンレス鋼板で封じて海中に吊り下げた。円筒内部に海水が浸入した場合には、内部と皮膜との間で電位差が生じて防食・防汚に影響が出る可能性がある。これを防ぐため、円筒内部にはシリコン系塗料を塗布した。

②皮膜の海中浸漬場所：皮膜の海中浸漬場所は静岡市の清水港に近い湾の奥であり、界面は穏やかである。皮膜を筏から海中に浸漬した。界面から海底までの深さは干満によって変化し、約 1m~2.5m であり、界面から皮膜までの深さは約 0.3m~1m である。筏付近の海底、棧橋の脚及び筏にはフジツボなどの海洋生物が群生している。6月に鋼板基材皮膜を海中浸漬し、次いで9月に円筒鋼基材皮膜を海中浸漬した。一ヶ月毎に皮膜への海洋生物付着状況や腐食の進行などの表面状態を記録し、約1年半後の12月に全ての皮膜を海中から引き上げて回収した。

(7)皮膜の観察と解析：

- ・一ヶ月毎に写真撮影した皮膜の表面に占めるフジツボなどの海洋生物の面積率を測定した。この際、写真から直接画像解析で面積率を求めることは画像解析システムの性能上できなかったため、フジツボ部分を透明フィルムに手作業で写しとり、これから面積率を求めた。
- ・皮膜を切断して、断面の組織観察及びSEM/EDSによる観察と分析を行った。
- ・皮膜表面の腐食生成物を採取して、X線回折による解析を行った。

4. 研究成果

(1)皮膜の気孔率と実効比表面積：

皮膜の気孔率は、緻密皮膜で約14%であり、多孔質皮膜で約21%であった。アーク溶射では、多くの気孔は表面とつながった開気孔と考えられる。実効比表面積は緻密皮膜で約0.85であり、多孔質皮膜で約1.49であった。これらの結果から、緻密皮膜に比べて多孔質皮膜の方が亜鉛と海水とが接触する面積は広く、亜鉛の溶出量は多いと予想される。

(2)皮膜への海洋生物付着：

①今回の海中浸漬実験でも以前の研究の場合と同様に、皮膜への海洋生物付着量は年によって大きく異なった。付着生物の種類も年により異なり、付着生物の大部分はフジツボであるが、2012年夏季にはミドリイガイ、テングサのような海藻、太さが約1mmの石灰化した線虫が初めて多量に付着した。ミドリイガイが単独で皮膜に付着することはほとんどなく、フジツボ同士の間隙や皮膜吊り下げ

用の結束バンドと皮膜との隙間などに群生する。

②皮膜への海洋生物付着量(面積率)の測定結果：

皮膜への生物付着は、年により異なるが、7月あるいは8月から増え始め、8月から11月にピークに達する。その後付着量は減少して、12月あるいは1月には付着はほとんどなくなる。

皮膜の種類が生物付着量に及ぼす影響について、以下の結果が得られた。

- ・表面を研磨紙で#800まで平滑研磨した皮膜への付着量は最も少なく、表面研磨していない同種の皮膜に比べて付着量は半分以下であった。夏季の付着率が8%以下に抑制されることがある。
- ・シリコン系樹脂で封孔処理した皮膜への付着量はもっと多く、ほぼ全面が生物で覆われることがある。
- ・緻密皮膜と多孔質皮膜とでは、付着量に大きな差は見られない。
- ・亜鉛-6%アルミニウム皮膜への生物付着量は、亜鉛皮膜のそれと同程度あるいはそれ以上であった。

多孔質皮膜では海水と接する面積が広く、亜鉛の溶出量が多いので、防汚効果が高いと予想していたが、平滑皮膜の方が優れた防汚効果を持つ結果となった。#800まで研磨紙で磨いたステンレス鋼板や、更に平滑な塩化ビニールパイプには多量の海洋生物が付着したことから、上述の実験結果は単に皮膜表面の凹凸が物理的に減少したことだけでは説明できない。

封孔処理した皮膜の防汚効果が低いことには2つの可能性が考えられる。一つは、封孔剤自体にフジツボ(キブリス幼生)が固着しやすい可能性であり、二つ目は封孔剤が皮膜内の気孔を埋めているために皮膜内部から海中へ亜鉛が溶出しにくくなっている可能性である。生物付着を防ぐためには、本研究で用いた封孔処理は適当でないと言える。

(3)皮膜及び鋼基材の腐食：

亜鉛皮膜には、その種類にかかわらず微細な斑点状の白錆が見られた。X線回折の結果、この白錆は硫酸基、水酸基、塩素などを含む複雑な亜鉛化合物である可能性がいくつか出てきたが、同定することはできなかった。皮膜断面をSEM/EDSで観察・分析したところ、皮膜表面に形成された白錆はある程度内部まで進行し、その領域では白錆と金属亜鉛とが混合していることがわかった。このSEM/EDS観察・分析結果は封孔処理した亜鉛皮膜でも同様であった。従って、本研究での封孔処理には亜鉛皮膜自体の白錆生成を抑

制する効果はあまりないと言える。
いずれの溶射皮膜でも、鋼基材の腐食は見られなかった。

以上の結果から、本研究では表面を平滑にした亜鉛溶射皮膜が最も高い防汚効果を持つこと、及び、本研究で用いたシリコン系樹脂による封孔処理は防汚効果に好ましくない影響を与えることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

①村上 健児、金属溶射皮膜の防食・防汚特性、日本マリンエンジニアリング学会誌、査読なし、46 巻、2011、698-703

〔学会発表〕(計 2 件)

①村上 健児、海中における金属溶射皮膜の防汚特性と皮膜の変化、日本マリンエンジニアリング学会、2011 年 9 月、千葉工業大学

②村上 健児、溶射中における皮膜温度と組織と特性、日本溶射学会関東支部講演会、2013 年 2 月、首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 健児 (MURAKAMI KENJI)

独立行政法人 海上技術安全研究所・構造系・研究員

研究者番号：60112067

(2) 研究分担者

植松 進 (UEMATSU SUSUMU)

独立行政法人 海上技術安全研究所・構造系・研究員

研究者番号：10344235

丹羽 敏男 (NIWA TOSHIO)

独立行政法人 海上技術安全研究所・構造系・研究員

研究者番号：10208267

田中 義久 (YANAKA YOSHIHISA)

独立行政法人 海上技術安全研究所・構造系・研究員

研究者番号：70399517