導電塗膜を利用した電解法による 海洋生物付着防止技術に関する研究

平成11年2月

宇佐美正博

目 次

		頁
第1章 月	序 論	1
1.1	本論文の背景と目的	2
1.2	本論文の概要	6
	参考文献	10
	図表	12
第2章 其	尊電塗膜による電解防汚技術について	13
2.1	はじめに	15
2.2	本技術の原理と特徴 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	15
2.3	海洋環境に与える影響について	19
2.4	導電塗膜の必要性能	28
2.5	船舶で実用化するための開発課題	29
2.6	まとめ	31
	参考文献 ·····	33
	図表	34
第3章 其	尊電塗膜に関する基礎検討	40
3.1	はじめに	41
3.2	高導電性化に関する検討	41
3.3	電極としての耐久性に関する検討	51
3.4	塗膜受傷時の防食上の健全性	54
3.5	導電塗膜の仕様	55
3.6	まとめ	56
	参考文献	59
	図表	60
第4章 其	尊電塗膜による電解防汚性能の検証	69
4.1	はじめに	70
4.2	長崎湾における海洋生物出現状況	70

4.3	フジツボの幼生を用いた必要電流量の検討 ·····71
4.4	小形試験片による実環境防汚試験
4.5	小型客船による実環境防汚試験
4.6	まとめ
	参考文献 ····· 82
	図表

第5章 導電塗膜システム設計に関する

		数值	解析法	の検討	ţ.		•••					93
	5.1	はじめに			• • • •		•••					94
	5.2	電流・電	位数值解	¥析法	の検討	討	•••	• • • •			• • •	95
	5.3	大型水槽	実験によ	る検	証						• • •	106
	5.4	設計因子	の検討				•••					108
	5.5	まとめ					•••	• • • •				109
		参考文献										110
		図表 ·					•••			• • • •		111
第6	章	実用化のた	めの実材	幾での	検証	実験						119
	6.1	はじめに					•••	••••				121
	6.2	小型客船	「つばめ	LIG	実証	実験		••••				121
	6.3	Y発電所	および	「発電	「新鋼	製海	水耳	又水	管で	の		
		実証	E実験									123
	6.4	A 発電所	海水取力	、口で	の実	証実馬	贪					127

6.5	まとめ ・	 131
	参考文献	 133
	図表	 134

第7章	研究の総括		• •	• •	• •		 • •	•	• •	• •	•	• •	• •	• •	• •		• •	• •	•	. 14	16
7.1	成果の概要	• •	•••	• •			 	•	•••		•	• •				•			•	. 14	17
7.2	今後の展開				•••	•	 	•	• •		•		• •	• •	• •		• •			• 15	51

謝 ..152 辞

第1章 序 論

目 次

						頁
1.1 本言	論文の背景と	目的				 2
1.2 本詞	論文の概要					 6
1.2.1	海洋環境へ	の影響				 6
1.2.2	導電塗膜仕	様 ·				 7
1.2.3	防汚性能の	確認と	通電	ンスティ	ムの確立	 7
1.2.4	システム設	計・				 8
1.2.5	実機実証試	験·				 8
参考	考文献 ···					 10
	表					 12

1.1 本論文の背景と目的

船舶の推進性能維持や燃料節減のために,海洋生物付着防止対策は重要課題 である。文献^{1,1)}によれば,海洋生物付着防止対策は,紀元前5,6世紀頃から 問題になっていたようであり,古代フェニキア人やカルタゴ人は,ピッチや銅 を船底防汚に用いていたと言われている。

その後,殺生物活性のあるヒ素と硫黄の混合物や鉛などが防汚剤として検討 されたが,銅板被覆の防汚効果の優位性が確認され,広く世界に銅の使用が広 がることとなった。

1800年代,英国海軍の軍艦は木造船であった。防汚,防虫のため外板に銅を 張っていた由であるが,銅の腐食対策として鋳鉄陽極が取付けられていたため に,銅イオンの発生が抑えられ,防汚は達成されなかったとの報告もある^{1.2})。

1950年頃になると沿岸海域の汚染が進み,硫酸塩還元細菌の繁殖による硫黄 イオンの発生で,亜酸化銅系防汚塗料のいわゆる黒変現象が問題となるように なった。同時に亜酸化銅による軽金属製船舶の金属腐食が大きな問題となり, 有機系防汚剤の探索が,1953年に開始された。

1960年代は, 亜酸化銅を防汚剤として配合した塩化ゴム系防汚塗料が典型的なものとして使用された。

1960年代後半に入り,船舶が大型化するにつれ,運行効率を上げるため,1.5 年から2年間防汚効果が持続する長期耐久型防汚塗料のニーズが高まり,開発 が促進された。その結果,有機錫系防汚塗料が開発され,1978年以降は,トリ ブチル錫メタクリレート共重合体(有機錫)系防汚塗料が主力となった。この 塗料は,1990年頃まで広く使用された。

しかし、この塗料は養殖用生け簀の防汚剤としても活用されたため、養殖ハマチの奇形発生などに端を発し、その毒性が問題となり、トリブチル錫(TBT) 化合物などが、1992年9月に第2種特定化学物質に指定され、有機錫系の防 汚塗料は使用できなくなった。

そこで,新しい防汚剤として,海洋生物や陸上の植物などからの抽出物に関 する検討が継続されているが^{1.3,1.4)},塗料化や防汚性能の持続性など,実用化 には多くの課題が残っている。一方,従来の亜酸化銅系の防汚塗料の性能が改善され,使用されるようになったが,防汚性能が十分でなく,有機錫系防汚塗 料と同等以上の防汚性能を有する対策が望まれている現状である。

一方,火力発電所や原子力発電所は,

① 復水器の冷却用に大量の海水を利用する. また,

② 海外からの燃料の受入れを容易にする.

ために、臨海地域に建設されるのが通例である。しかも、発電コストを低く抑 えるためにスケールメリットを生かして、1 ユニット 1000 MW 級の大型化が 図られている。

冷却用海水ラインに多量の海洋生物が付着すると,実効管径が縮小し,また 成長した海洋生物が剥落して,後流側の機器類を傷つけたりする。また,スク リーンや細管の目づまりにより海水取水量が低下し,発電効率が低下する原因 となる。したがって,防汚対策は必要かつ重要である。

発電所での従来の防汚技術^{1.5} としては,表1.1 に示すように,生物のライフ スタイルの各過程に対する対策が考えられている。大容量の海水取水系に有効 な対策として,着生期幼生に対する化学的手法と物理的手法がある。効果のあ る化学的手法は,塩素ガスや次亜塩素酸イオンの殺菌力を利用する手法(電解 法)と,防汚剤を利用する防汚塗料に代表され,また,物理的手法は,紫外線 照射法^{1.6}・海水温度を高くする方法^{1.7)}・表面の振動(超音波や音波)を利用す る方法^{1.8}などが以前から検討されている。しかし実用的には化学的手法が推奨 されている。

実際に実機に適用されている防汚手段は、塩素ガス注入法(含海水電解法) と防汚塗料であり、防汚塗料としては船舶と同様、有機錫系のものが威力を発 揮していた。また、塩素ガス(Cl2)注入法・海水電解(ClO-イオン)法は、 海洋環境への影響に配慮し、放水口から排出される海水中に残留塩素が検出さ れないことが義務付けられている。従って、注入できる有効成分量が制限され、 +分な防汚効果を発揮できない状況にある。

- 3 -

また,1990年頃からは,海洋環境の問題から防汚塗料が有機錫系から亜酸化 銅系やシリコン系に代わったため,海洋生物の付着量が大幅に増え,その処理 対策に苦慮している状況にある。

著者は,前述の化学的・物理的防汚技術が,有機錫系防汚塗料の代替技術として応用できるか否かの検討を,昭和 61 年度に行った。その時検討した技術は,

 ① 発熱体を利用して表面温度を 40 ℃程度に高くし、構造物の表面を生物 が生存できない環境にする.

② 音波により表面を振動させる.

③ 電極を利用した電解防汚法.

などである。

その中で,表面温度を高くすることや表面を振動させる方法の効果は確認されたが,経済的に実用化は難しいと判断された。一方,電解法では市販のカーボン電極に微少電流を流せば防汚効果があることが判り,カーボン粉を導電顔料とする導電塗料に,新技術開発の光明を見い出した。

電解法による防汚技術は,昭和40年頃発電所の取水路や船舶の海水取水系の 防汚装置^{1.9}として,商品化されている。その防汚原理は,取水海水に別に設置 した電解装置で製造した次亜塩素酸イオンを含む海水を混入し,海水の残留塩 素(次亜塩素酸イオン)濃度を0.1 ppm 程度にして防汚するものであり,その 効果は防汚塗料を凌駕するものであった。

その当時,海水電解防汚技術の応用として,共同研究者である植田ら^{1.10}は, 船体外板表層のみを,0.1 ppm 程度の次亜塩素酸イオンで覆えば外板の防汚が できると考え,大型船舶の船底部に次亜塩素酸イオン発生用の鉛-銀電極を取り 付け,船体外板の防汚技術を検討した。しかし,取り付けた電極から1.5 m か ら2m離れると防汚効果が十分でなくなるために,取り付けるべき電極が多く なり,それが航走時の抵抗増加につながるため,開発を断念した経験があった。

しかしながら、本手法の可能性を再度検討するために、海水電解用電極として て実績のある白金系電極とカーボン電極を陽極として、図 1.1 に示すような試 験装置を製作し、防汚性能を確認した。その結果、表 1.2 に示すように、カー ボン電極に微少電流を流しても,良好な防汚性能を示し,カーボン材でも防汚 できることが判明した。

近年,電子産業の発達に伴い,帯電防止などを目的とした各種の導電性塗料 が開発されており,カーボン粉を導電顔料とする塗料が開発できれば,新しい 防汚技術が確立できると判断し,昭和 62 年度に本電解防汚技術の開発に着手 した^{1.11}。

本システムを成功させるためには、塗料の良否に帰する所が大きいため、シ ステムの検討と同時に塗料メーカーと共同で塗料の開発をスタートさせた。

導電塗料には、電流を均一に流すための高導電性と、電極としての耐久性が 必要である。導電顔料と市販の塗料用樹脂の組み合わせにより塗料を試作し評 価したが、導電顔料としてはカーボン粉しか利用できず、塗料用樹脂は高導電 性化にはアクリル樹脂系、耐久性面では塩化ビニル樹脂系のものが良好であっ た。しかし、既存の塗料用樹脂では、耐久性が十分でなく、新たに樹脂メーカ ーにも参画してもらい、新樹脂系の導電塗料を開発した。

また,適用する船舶や発電所海水系の大きさを考えると,カーボン系の導電 塗料だけでは導電性が十分でなく,金属箔を部分的に利用する導電塗膜の仕様 を開発した。

試作した導電塗料の適用性評価は,防汚に必要な電流量を把握するため防汚 耐久性試験で行った。

一方導電塗膜は,有機系塗料樹脂とカーボン粉で構成されているため,塗膜 表面で発生する成分により劣化し,その耐久性は電流密度が大きくなると低下 する。したがって,本システムの耐久性を確保するためには,電流密度分布を できるだけ均一にする必要があり,導電塗膜の導電性に見合った膜厚管理やチ タン箔配置をする必要がある。そこで,コストを考慮した導電塗膜の最適仕様 設計を行うための数値解析法を開発し,その精度を大型水槽の内面に施工した 導電塗膜試験面の電位分布計測実験で確認した。

その手法を適用して設計した導電塗膜を実機に施工して、その防汚耐久性能 を確認し、船舶^{1.12)}と発電所取水路^{1.13)}の防汚技術として実用化した。

1.2 本論文の概要

本技術は,被防汚体にカーボン系導電塗料を塗装して,それに微少電流を流 して海洋生物の付着を防止するシステムであり,導電塗膜と通電システムで構 成されている。しかも,適用する対象物の形状に合わせてシステムを最適設計 するための設計技術が必要である。

本システムの主要技術は、高導電性と長期耐久性を有する導電塗料の開発 と、その材料の特性を最大限に活かすシステム設計である。

本システムを開発するにあたり,まず初めに海洋環境への影響度を評価し, 本システムの安全性を確認した後,高導電性でかつ耐電解性の導電塗料を開発 した。その後,その材料で海洋生物の付着を防止するために必要な通電条件や 電流密度と耐久性の関係などを把握した。

それらの特性を評価し,目標の耐久性を確保できるような全体システムを設 計するために,机上で短時間で計算できるような数値解析法を開発した。

その手法を用いて設計した導電塗膜の仕様を,実際に実機に施工して,その 性能が計画どおりであることを確認し,船舶および発電所取水路の防汚・防食 システムとして確立させた。

本技術を開発するため、次のような検討を行った。

1.2.1 海洋環境への影響

防汚有効成分(ClO⁻イオン)の理論発生量を計算し,それの海水中への残留・ 蓄積性を評価すると共に,実際に電解反応をしている導電塗膜表層の海水を採 取して,その中にClO⁻イオンが検出されないことをオルソトリジン比色法で確 認した。

また4種類の海洋生物を選定し、導電塗膜の表面に発生するCIO-イオン濃度 程度では、それらの海洋生物に急性毒性的な影響がないことを検証し、本シス テムは安全性が高く環境に優しい防汚技術であることを示した。

1.2.2 導電塗膜仕様

塗料の開発にあたり、当初は既存の塗料樹脂と導電顔料で試作・評価したが、 高導電性と耐電解性の両方の特性を同時に満たす塗料の開発はできず、下層に 高導電性、上層に耐電解性の2層構造として、それぞれを開発した^{1.14),1.15)}。塗 料で高導電性を得るためには、銅粉などの金属粉を用いた方が良いが、それを 陽極として直接海水に接する条件下で通電すると金属粉が溶出してしまい、電 解用電極として使えない。そこで、その上に不溶解性で海水電解用の電極とし て適用できるカーボン系の導電塗料を被覆することを考えて、二層構造とし た。

しかし、二層構造としても、下層に金属系のものがあると上層の導電塗膜の 劣化や浮遊物による受傷などにより1年程度で金属粉が溶出するようになり、 目標としていた4年以上の耐久性を得ることができなかった。そこで、下層も カーボン系として導電性の極限を追求したが、大型の構造物を対象とした場合 には導電性が不足であり、その対策としてチタン箔との併用^{1.16)}を考え最終的に は、4年耐用の導電塗膜仕様を開発した。

1.2.3 防汚性能の確認と通電システムの確立

開発した導電塗膜の防汚性能の検証と実機を想定した通電システムの検討は, 海洋生物であるフジツボの付着期幼生を利用した付着性試験と,小型試験片や 小型客船を利用した実環境下での防汚試験で行った。

実海域下での防汚試験は、まず長崎湾内の三菱重工業(株)工場内の長浜桟橋で行った。その海域で年間を通して、防汚に必要な電流密度は0.1 A/m²であったが、他の海域では夏期に十分な効果が得られず、0.2 A/m²の電流が必要であった。これは、フジツボ幼生の付着性試験の結果と良い相関を示した。

また、本システムを適用する時の通電システムとして、別途対極を取り付け る必要があるか、また、電流を絶えず流す必要があるかなどにより、従来の船 形と異なる特殊な型に変える必要が出てくる。そこで、通電システムの検討も 行い,従来の船形にそのまま適用できるシステムとして,極性切換通電システム^{1.17)}を確立した。

1.2.4 システム設計

導電塗膜の仕様を最適化するため,導電塗膜施工面各部の電流電位分布を推 定する数値解析法を開発し,設計技術を確立した。

導電塗膜は、カーボン粉と有機系の塗料樹脂で構成されているために、電解 反応時に発生する成分により化学劣化し、その劣化速度は電流密度が大きいほ ど速く、電流密度の均一化が耐久性を決めると言っても過言でない。

そこで、本システムを施工する構造物の形状や大きさにより、低価格で性能 を満たす最適な導電塗膜の仕様を設計する必要がある。導電塗膜の仕様と電流 密度分布の関係を評価できるような数値解析技術を開発し、その有効性を大型 水槽内面に施工した導電塗膜各部の電位計測結果で確認し、設計手段とした。

1.2.5 実機実証実験

船舶の外板や発電所の取水口壁面を利用して,実際に導電塗膜を施工して施 工技術を確立すると共に,それに通電して防汚耐久性能を確認した。また,電 流密度分布とその防汚効果の相関性を評価し,数値解と実測値の相関性が良い ことから,開発した設計手段が有効であることを検証した。

なお,本論文の概要は次の通りである。

本論文の第1章では、本電解防汚技術開発に至る経緯を紹介し、第2章にお いては、本技術の原理と特徴について説明する。その特徴の一つとして、海洋 環境に悪影響がないことを、理論と実験により確認したことを述べる。その後、 船舶と発電所取水口に適用した場合の本システムを説明し、さらに船舶での実 用化課題を整理している。 第3章では、本技術に適用する導電塗膜の必要性能として、高導電性化と電 解耐久性についての検討結果を示している。さらに、開発した導電塗料を実際 に適用する場合には、船体航走時の受傷などを想定した防食上の確認試験が必 要であり、その検討結果を考慮した導電塗膜の仕様を示している。

また,第4章では,開発した導電塗膜への通電条件を決めるため,年間を通 して短期間で防汚性能を評価できるフジツボの付着期幼生を利用した付着性試 験と,実海域に生存するすべての海洋生物への効果を確認するため,実環境下 での小型試験片と小型客船を利用した防汚試験の結果を示している。それらの 試験結果より,どこの海域にも有効な通電システムを確立した。

第5章においては、本システムを実機に適用する場合の最適な導電塗膜の仕様設計を数値解析法で行うため、その計算式の導出法について示す。その手法は、机上でしかも短時間に行える解析法である。また、その精度を大型水槽実験で確認し、開発した手法が有効な設計手段であることを示している。

さらに,第6章では,第5章の手法で導電塗膜の仕様を設計し,実際に小型 船舶や発電所の取水管や取水口壁面に適用して,防汚性能が良好であったこと, 電位分布の実測値と数値解は良く一致していることを示し,数値解析法による 設計手法が有効であることを示している。

第7章では、本研究で得られた成果の概要を示すと共に、本研究の今後の展開について述べている。

参考文献

- 1.1) 電気化学協会:海生生物汚損対策マニュアル,技報堂(1991.3),
 pp.112~118.
- 1.2) 植田健二:船舶の防食・防汚の問題と研究動向,造船研究, Vol.22, No.3 (1990), pp.26~31.
- 1.3) 伊奈和夫:海洋付着生物の付着忌避に関する最近の話題, 無公害生物付着防止対策の動向予稿集, 電気化学協会(1990.9), pp.162~170.
- 1.4) 紺屋一美:貝類付着防止塗料への応用, BIO INDUSTRY, Vol.15 No.1 (1998), pp.21~27.
- 1.5) 川辺允志: 無公害生物付着防止対策の進歩, 無公害生物付着防止対策1997 (1997.10), pp.68.
- 1.6) 山下桂司, 堀正幸, 永山正吾, 川辺允志, 脇坂保夫:海水中の幼生に対 する紫外線照射効果, 無公害生物付着防止対策の動向予稿集(1990.9), pp.133~156.
- 1.7) 中島章博, 杉本正昭, 坂口勇, 梶原武:ムラサキイガイの脱落条件について, 無公害生物付着防止対策の動向予稿集(1990.9), pp.181~193.
- 1.8) 栄幸雄,西川彰夫,山口冨夫,森栄司:超音波による船底防汚の研究, 三菱重工技報, Vol.6 No.6 (1969), pp.681~689
- 1.9) 植田健二,吉井徹,堀口勉:海洋生物付着防止装置の研究,三菱重工技報, Vol.4 No.3 (1967), pp.231~236
- 1.10) 植田健二,木村光彦,清家彌十郎:海水電解による外板防汚装置の開発, 三菱重工技報, Vol.8 No.4 (1971), pp.578~585
- 1.11) 宇佐美正博,太田昭三,植田健二,堀口勉,友重清美:海水と接する構造物の導電塗膜および防汚装置,特許第1889738,平成6年12月7日.
- 1.12) 植田健二,太田昭三:海水に接する構造物の防汚装置,特許2601807号, 平成9年1月29日.
- 1.13) 宇佐美正博,森田秀敏,井上潔,平泰行:海水取水路の防食・防汚装置,
 特開平09-125341,平成9年5月13日.

- 1.14) 宇佐美正博, 植田健二, 太田昭三, 堀口勉, 友重清美: 海水に接する構造物の防汚装置, 特許第2102722, 平成8年10月22日.
- 1.15) 宇佐美正博, 植田健二, 友重清美, 太田昭三, 堀口勉: 海水電解用導電 塗料膜, 特許第2580308, 平成8年11月21日.
- 1.16) 宇佐美正博,植田健二,友重清美,太田昭三,堀口勉,山崎弘:海水に 接する構造物の防汚装置,特許第2647498,平成9年5月9日.
- 1.17) 宇佐美正博, 植田健二, 太田昭三, 友重清美, 堀口勉, 山崎弘:海洋構造物の防汚装置, 特許第2505555, 平成8年4月2日.

対象となる			抑制、除去技術
付着生物	何者生物除去目的	技術の分類	抑制・除去の処理方法
		酸碱的処理	逆洗装置による細管内の被膜除去
竹精和的	スライム・生物教授の行着除去	化学的処理	細管内スライム等の化学洗浄
	付着幼生の侵入抑制・軽減	機械的処理	SCREEN, MICRO-STORENER による認過
		化学的処理	塩素在入による幼生の付着抑制(含電解法) 有機編系数料による付着抑制 シリコン系数料による付着抑制 0, 在入による幼生の付着抑制 H ₂ O ₂ 在入による幼生の付着抑制
付着幼生	付着幼生の死滅、着生能力の抑制	物理的処理	高温処理による幼生の死滅・付着抑制 限気処理による付着抑制 超音波処理による付着抑制 気外線による付着抑制 流速加速処理による付着抑制 低塩分処理による付着抑制 高純度亜鉛処理による付着抑制
		機械的処理	高圧ジェットによる付着成体の除去 洗浄ロボットによる付着成体の除去
付 着 成 体 既に付着した成体の除去	物理的规理	ボール洗浄による幼生・成体の除去 ナイロンブラジ+ウォーターガンによる洗浄 人力によるスタレーバー、デッキブラジ等の清料	

表 1.1 付着生物障害と防除対策



図 1.1 防汚性能確認試験

表 1.2 電解防汚試験

電流密度 陽 極	カーボン電極	Ti-Pt電極
ブランクテスト (BT)	×	×
1 mA/m ²	×	×
10mA/m ²	×	0
100mA/m ²	0	0

○ : 生物付着なし× : 生物付着

第2章 導電塗膜による電解防汚技術について

目 次

	—————————————————————————————————————
2.1 は	じめに ・・・・・ 15
2.2 本排	支術の原理と特徴 ・・・・・15
2.2.1	船舶に適用時の本システム17
(1) 従来の防汚・防食システム 17
(2)本システム ・・・・・ 18
2.2.2	発電所海水取水口に適用時の本システム ·····18
(1)従来のシステム
	(機器類の配置と防汚・防食対策)18
(2)本システム19
2.3 海;	羊環境に与える影響について
2.3.1	海水の次亜塩素酸イオン(CIO ⁻)
	消費能について 20
2.3.2	トリハロメタン生成の可能性について ・・・・・ 21
2.3.3	船舶に適用時のCIO ⁻ イオン理論
	発生量について
2.3.4	発電所取水路に適用時のCIO ⁻ イオン理論
	発生量とその残留性について23
2.3.5	試験水槽でのCIO ⁻ イオン,トリハロメタン
	濃度計測結果

2.3.6 海洋生物への影響について
(1)マダイへの影響 ・・・・・ 27
(2)アメリカフジツボへの影響 ・・・・・・・・・ 28
(3)ムラサキイガイへの影響 ・・・・・・・・・・ 28
(4)サンショウウニへの影響 ・・・・・・・・・・ 28
2.3.7 海洋環境に与える影響についてのまとめ ・・・・・ 28
2.4 導電塗膜の必要性能 ······28
2.5 船舶で実用化するための開発課題 ············29
2.5.1 導電塗料の製造
2.5.2 導電塗膜の特性把握
2.5.3 システム設計
2.5.4 施工法
2.5.5 補修・メンテナンス法
2.6 まとめ
参考文献 ······33
図表 ·····34

2.1 はじめに

昭和 50 年代に入って開発された,トリブチル錫(TBT)化合物共重合体を 利用した"加水分解型自己研摩(SPC: <u>Self-Polishing-Copolymer</u>)型防汚塗 料"が、その優秀な防汚性能により昭和 60 年頃まで使用されていた。

しかし平成2年9月に, TBT 化合物が第2種特定化学物質に指定されるに至 り, 有機錫を用いた SPC 型防汚塗料に代わり, それと同等以上の性能を有する 無公害な防汚システムの開発が強く望まれることになった。

著者は,それまで検討されてきた当該技術の調査と予備検討を行い,カーボン系導電塗膜を利用した海水の電解防汚技術の有効性を見い出した^{2.1)}。

そこで第2章では、本導電塗膜による電解防汚システムを船舶や発電所の取 水路に適用することを想定し、その特徴とシステムについて検討した。さらに 本システムの特徴の1つである安全性について海洋環境への影響度を評価し、 船舶で実用化するための検討課題を整理した。

2.2 本技術の原理と特徴

船体外板の接水面を絶縁塗膜を介して導電性のあるカーボン系の塗膜で覆い,この塗膜を陽極として微少電流を流し,海水を電気分解すると,図 2.1 に示すように,導電塗膜の極く表層が次亜塩素酸(ClO⁻)イオン^{*}で覆われ,微 生物・藻・貝などの海洋生物の付着を防止することができる。

※海水中には、Cl⁻, Br⁻, I⁻などハロゲン化合物が含まれており、本電解反応 により、ClO⁻, BrO⁻, IO⁻が生成する可能性がある。したがって、次亜ハロ ゲン酸イオンと表現した方が良いかも知れないが、その代表として次亜塩素 酸イオンとした。 (海水の電気分解反応)

陽極反応

$Cl^- + 2OH^- \rightarrow ClO^- + H_2O + 2e$	(2.1)
$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$	(2.2)
陰極反応	
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	(2.3)
$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$	(2.4)

陽極では次亜塩素酸イオンと酸素ガスが発生し、陰極からは水酸基イオンと 水素ガスが発生する。海洋生物の付着抑制に効果があるのは、次亜塩素酸イオ ンであり、(2.1)式の進行が望ましい。

この次亜塩素酸イオンは,水道水の殺菌に使用されるカルキの殺菌成分であ り,このイオンの存在する陽極(導電塗膜)表面上は,海水中のバクテリアや 微生物が近寄りにくい環境となる。なお,導電塗膜表面に生成した次亜塩素酸 イオンは極く微量であり,かつ,船体表面から拡散する過程で海水中の成分と の反応や光分解反応により消滅してしまうため,後述するように海水中に残留 せず,海洋を汚染する心配がない。

本技術は次のような特徴を持っている。

- 海水の電気分解作用を利用して、生物の付着しにくい環境を防汚対象物 表面に直接つくるもので、塗膜中に有機錫や重金属(含亜酸化銅)など の防汚剤を含んでいないため、有害物質を海水中に溶出せず、海洋を汚 染しない。
- ②本技術に用いる導電塗料は、カーボン粉と塗料樹脂で構成されており、 長期間安定した防汚性能を維持することができる。また、塗膜表面は塗 装直後の平滑な状態を維持でき、運航燃費の節減にも寄与する。
- ③ 船舶の航走速度に影響されず,安定した防汚性能を発揮できる。特に海 洋生物が最も付着し易い停泊中にも,航走中と同等の防汚効果を有す る。

 ④本技術は外部電源陰極防食機能を兼ね備えるため、もし塗膜が損傷し船 体外板が露出しても、その部分は電気防食され保護される。換言すれば、 現在実用中の、船舶における外部電源陰極防食装置の陽極面積が大きく

なり,船体没水部全面を覆ってしまったものと考えることができる。 本システムの欠点を強いて言えば,下記の点があげられる。

- ① 作業員が現場で塗装するため、人が出入りできない細管内部への適用が 難しい。
- ②施工部以外には防汚効果がないため、従来の電解法のような細管内部の 防汚効果は期待できない。
- ③ 基板が金属の場合は、絶縁膜塗装時にピンホールレスとする必要があり、したがって、塗装作業に細心の注意が必要である。

一般的に,海水中で金属は腐食するため,海水に接する金属製の構造物は,防食対策と共に防汚対策が必要である。

本電解防汚システムでは,海水中に電気を流して海水を電解して防汚するため,その電気が迷走電流となって,適用した構造物に異常腐食を誘起するようなことがないように,防食上の対策を図ると共に,それを加味したシステム設計を行う必要がある。

そこで,船舶に適用する場合と発電所取水口に適用する場合について,現状 のシステムと本技術を適用した場合のシステムとを比較・検討した結果につい て,以下に述べる。

2.2.1 船舶に適用時の本システム

(1) 従来の防汚・防食システム

従来の船舶の防汚・防食技術は,船舶の腐食防止対策指針^{2.2)}にあるように, 船体外板に防食用塗料が,その上に防汚塗料が塗装されて,防食・防汚対策が なされている。

しかし、それだけでは防食性が十分でないため、電気防食対策が施工されて いる。特に船尾部には、外板(鋼板)とは異種金属である銅合金製等のプロペ ラが装備されていることや、塗装面の施工不良部あるいは受傷部対策として、 犠牲陽極が取り付けられたり、図 2.2 に示すような外部電源方式の防食用アノ ードが取り付けられている。

防食は,船体やプロペラの電位が防食電位となるように防食電流量を制御し て行われている。

(2)本システム

本システムを船舶に適用する場合は,図 2.3 に示すように,船体外板表面に 絶縁塗膜を介して導電塗膜を塗装し,それに微少電流を流して防汚することに なる。したがって,導電塗膜を防食用のアノードと考えれば,図 2.2 に示した 外部電源方式のアノードを外板全面に拡げた場合に相当する。そこで,導電塗 膜に流す防汚電流の一部を,船体電位を観測しながら,必要に応じて防食用に 排流するシステムにすれば,受傷して船体外板が露出した場合も防食可能とな る。

このシステムで実用上問題ないことを、極端な場合を想定した塗膜受傷時の 健全性モデル試験(後述の3.3節参照)や、船体にプロペラが取り付けられて いる船尾部付近のモデル試験を大型水槽内で行い、防食上の不具合がないこと を確認した後、小型客船試験(4.5節参照)で検証した。

2.2.2 発電所海水取水口に適用時の本システム

(1)従来のシステム(機器類の配置と防汚・防食対策)

発電所の海水取水ラインには,海水中の浮遊物を除去するために,図 2.4^{2.3)} に示すように,各種スクリーンが設置されている。浮遊物を除去された海水が, 循環水ポンプで冷却ラインに送入され,冷却水として利用されている。また, 海水取水ラインに設置されている機器類の防食対策として,直接防食用の犠性 陽極を取り付けたり,外部電源方式の防食装置が設けられている。

一方,防汚対策として,塩素ガスや次亜塩素酸イオンを注入している発電所 や壁面に防汚塗料を塗装している発電所がある。 (2)本システム

取水路内に,設置されている機器類を見ると,バースクリーンのような静止 型と,ロータリースクリーンや循環水ポンプのインペラー部のような稼働型に 分類される。

発電所海水取水口の場合も,船舶の場合と同じような図 2.5 のシステムを考 案し,実用化した。すなわち静止している物への排流は,船舶の外板と同様に 行えばよく,動いている物への排流は,船舶のプロペラと同様に導電性のブラ シを介して行えば良い。循環水ポンプは,ケーシングとインペラー部で構成さ れており,回転時は摺動面が潤滑油でみたされているため,両者は絶縁状態と なっている。一方,停止時は両者が摺動面で短絡し一体となるので,運転の有 無により状況が異なる。そこで,インペラーの軸部に導電性ブラシを取り付け てインペラーとケーシングの短絡回路を設けて,両者一体で防食するシステム とした。

なお,機器類の防食は,従来通り別途設けた防食装置で行うことを基本として,必要に応じて導電塗膜の防汚電流の一部を排流させ,機器類の防食を考慮 した最適な防汚・防食システムとした。

上述のシステムの有効性を実機実証実験で確認し,実機のシステム設計に反 映させている。

2.3 海洋環境に与える影響について

本技術は、海水を電気分解して海洋生物の付着を防止するものであり、電気 分解反応で生成する成分の海洋環境への影響度を評価することは重要である。

その評価を行うために,海水の一般性状と電気分解反応で発生する成分(CIO-イオン)との関係を調べ,その残留蓄積性について検討した。

自然海水は,それ自身がClO⁻イオンを消費する能力を有している。そこで, 塩素ガス注入法や電解法による防汚技術を適用する場合は,その海域の海水性 状を事前に調査し,その注入量を決定している。 ここでは、導電塗膜表面から発生するCIO⁻イオンの理論発生量と、CIO⁻イオ ンの存在下で生成すると言われている発ガン性のトリハロメタン生成の可能性 について検討した。

2.3.1 海水の次亜塩素酸イオン(CIO-) 消費能について

海水の主成分および溶存栄養イオンは,表 2.1^{2.4}),表 2.2^{2.4})の通りであり, 図 2.6^{2.5})のようなサイクルで,陰イオンや溶存栄養イオンは製造・供給される。

一方, 導電塗膜表面上で発生するClO⁻イオンは, 表 2.1 や表 2.2 の海水中成 分等と, 次の①から⑤の反応で消費されると言われている。

① 海水中に存在する窒素や硫黄酸化物と反応する.

② アンモニアと反応してNH2Cl (モノクロルアミン)を生じる.

③ バクテリア,藻類,菌類に作用して分解する.

④ 金属表面で接触分解する.

⑤光化学反応で分解する.

これらの反応の中で①,②,④ は比較的短時間で完結する。また,海水汚 濁指標として塩素(Cl2)要求量の分析法が JIS K-0101 に規定されており,①, ②,③の評価に用いられている。長崎湾内でのその分析結果の一例を,図2.7 ^{2.1)}に示す。長崎湾の湾内奥深い場所(松ヶ枝)と出口付近(長浜)の海水を, 昭和63年度に採取し,塩素要求量*(消費量)を測定した結果である。それか ら海水の塩素消費量を求めると,長浜1ppm(1×10⁻⁶g/g),市街地に近くア ンモニアの影響が出ている松ヶ枝 2.5 ppm であり,その量だけ塩素ガスや次亜 塩素酸イオンが消費されることを示している。

*海水中では、下記のように塩素(Cl2)はすばやくClO-イオンに変化するため、塩素要求量から次亜塩素酸イオン要求量を計算するには、塩素要求量に 51.5 / 71倍すれば良い。

 $Cl_2 + H_2O \rightarrow ClO^- + 2H^+ + Cl^-$

また,長崎以外に名古屋地区(武豊,四日市),東京地区(五井,東扇島) の沿岸でも同様な分析を,平成3年度に実施した。その結果を表2.3に示すが, 多くの沿岸海域の塩素消費量は,1ppm以上であることがわかる。

2.3.2 トリハロメタン生成の可能性について

水道水中に微量なトリハロメタンが検出されるように,塩素殺菌するとその 副産物として発ガン性のトリハロメタンが生成することは知られている。

そこで、本システム適用時のトリハロメタン生成の可能性について、調査・ 検討した。

CIO-イオンが,海水中の含有物(有機物(フミン質など),Br-など)と反応 してトリハロメタン(THM)が生成すると言われている。その生成機構につい て熊井ら^{2.6)}は,発電所復水器冷却水を,海水電解法により塩素処理した場合に ついて検討しており,その生成機構を次のように示している。

CIO-イオン 前 駆 体 トリハロメタン

(遊離塩素) + (フミン質と臭素) → (THM) + (他の副生成物) (2.5)

THM: HCCl3, HCBr3, HCBrCl2, HCBr2Cl

また、トリハロメタン生成量は、注入した塩素量と関係があり、その量の 0.5%程度としている。

熊井ら^{2.6)}は、この反応に影響を及ぼすいくつかの因子とトリハロメタン生成量の関係を、表 2.4 に整理している。

すなわち,塩素注入量が多く,塩素との接触時間が長いほど,トリハロメタンの生成量が多くなることを示している。また取水口入口の残留塩素濃度が 0.2 ppm 以下であると,出口のトリハロメタン濃度は,入口と差がなかったと も報告している。したがって,CIO⁻イオン発生量が微量(0.2 ppm以下)であ れば、トリハロメタンの生成はない可能性が高い。

2.3.3 船舶に適用時のCIO-イオン理論発生量について

本システムを適用した船舶が、港湾内に停泊している場合を想定して、発生 するCIO⁻イオンの影響について評価した。

陽極反応が前述の(2.1)式だけと仮定し、ファラディーの法則により、CIO-イ オン発生量を理論的に推算する。すなわち、193,000 クーロン(A·sec)で、 CIO-イオンを 51.5 g 発生することとなり、1 m²あたり1 秒に発生するCIO-イオン量は、本システムの電流密度を 0.1 A/m² とすると、次のようになる。

 $(C10^{-} イオン発生量) = 0.1 \text{ A/m}^2 \times 1 \text{ m}^2 \times \frac{51.5\text{g}}{193000\text{A} \cdot \text{sec}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ g/sec}$

一方,停泊時の波に伴う海水の移動速さ(水粒子の輸送速度:u)^{2.7)}は,
 (2.6)式で表わされるので,図 2.8 のモデルで u を算出する。

$$u = \frac{\pi^2 h_w^2}{2\lambda T} \frac{\cosh k(h+Z)}{\sinh kh}$$
(2.6)

Z:平均水位 1	n _w :波高	T:周期	g:重力加速度
λ:波長	h :水深	$k = \frac{2\pi}{\lambda}$	

$$\frac{1}{T} = \sqrt{\frac{g}{2\pi\lambda} \tanh \frac{2\pi h}{\lambda}}$$
(2.7)

Z=0m, λ = 10m, h_w = 0.5m, h = 10mを代入すると u = 0.1m/secとなり, 単位面積あたりの海水供給量は, 0.1 × 1m³/sec となる。従って,海水中の平均 ClO⁻イオン濃度は,下記のようになる。

 $\frac{(\text{ClO}^{-} 発生量)}{(海水供給量)} = \frac{2.7 \times 10^{-5} \text{g/sec}}{0.1 \times 1 \text{ m}^{3}/\text{sec}} = 2.7 \times 10^{-4} \text{g/m}^{3} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ppm}$

前述したように,海水は少なくとも1ppm程度のClO-イオン消費能を所有す るので,導電塗膜の表面上で発生したClO-イオンは,海水中を拡散する過程で 容易に消失すると考えられる。

2.3.4 発電所取水路に適用時のCIO⁻イオン理論発生量とその残留性について

発電所取水路の長さは、その発電所の事情により、数十mから数 kmにおよぶ ものもある。取水路の全面に本システムを適用した場合の、ClO⁻イオンの残留 性について評価した。

海水自体のClO⁻イオン消費能は、上流から下流に流れる過程で、導電塗膜施 工面から供給されるClO⁻イオンにより減少していく。すなわち、施工区画が長 くなり、海水のClO⁻イオン消費能より導電塗膜から発生するClO⁻イオン量が大 きくなれば、ClO⁻イオンが検出されるようになる可能性がある。

すなわち、ClO-イオンが残留・検出される条件は、下記の場合である。



まず,図 2.9 に示すようなパイプ内面に,導電塗膜を全面施工した場合についてのClO-発生量を,次の仮定を設けて試算した。

(仮定)

- 連続通電方式とし、(2.1)式によりClO⁻イオンのみが発生する。(電流 効率 100 %)
- ②ファラディーの法則により、CIO⁻イオン1モル(51.5g)発生するのに 必要な電気量は、193,000クーロン(A·sec)

(ClO-イオン発生量(X))

上記パイプ内面の導電塗膜から 1 秒間に発生するClO⁻イオン発生量(X)は, (2.8)式のようになる。

$$X = \pi DL \times K \times 1 \times \frac{51.5}{193,000}$$
 (g)

(ClO-イオン消費量(Y))

一方,1秒間に流入する全海水の塩素消費量Y(g)は、次のようになる。

Y = (断面積) × (流速) × (海水単位重量あたりの塩素消費量)

$$= \frac{\pi}{4} D^2 V \times \rho \times A$$

V:海水の流速(m/s)

ρ:海水の比重 (TON/m³)

A:海水単位重量あたりの塩素消費量 (g/TON)

(ClO-イオンの残留性について)

$$\frac{X}{Y} = \frac{4KL \times \frac{51.5}{193,000}}{D\rho AV} = 1.07 \times 10^{-3} \frac{KL}{D\rho AV}$$
(2.9)

CIO-イオン消費速度*との関係はあるが, X/Y < 1 の場合は, 出口から排出 される海水中に CIO-イオンは含まれないこととなる。

(試算結果)

導電塗膜の電流密度(K)を、0.1、1 A/m²、施工長さ(L)を、10、100、1000 mとして、下記条件で評価した。

 $\rho = 1.03$ (TON/m³) A= 1 (g/TON) D= 2 (m) V= 1 (m/sec) の場合

※消費速度は含まれる成分により異なるが、一般的に速い。

(2.8)

$K = 0.1 A/m^2$	L= 10 m	$X/Y=5 \times 10^{-4} < 1$
$K = 0.1 A/m^2$	L= 100 m	$X/Y=5 \times 10^{-3} < 1$
$K = 0.1 A/m^2$	L= 1000 m	$X/Y=5 \times 10^{-2} < 1$
$K=1 A/m^2$	L= 10 m	X/Y= 5 $\times 10^{-3} < 1$
$K=1 A/m^2$	L= 100 m	$X/Y=5 \times 10^{-2} < 1$
$K=1 A/m^2$	L= 1000 m	$X/Y=5 \times 10^{-1} < 1$

(実際は極性切換通電方式により通電量は 1/2, かつ ClO⁻発生効率は 50 %以下のため上記試算の 1/4 以下となる。)

実際の通電条件は, 0.1 ~ 0.2 A/m² の極性切換方式であり, 10 km以上施工 しても, ClO⁻イオンが検出される可能性は小さいと言える。

2.3.5 試験水槽での CIO⁻イオン,トリハロメタン濃度計測結果

図 2.10 のように、コンクリート製水槽内面に水槽底面の中央部を境界として、第3章で詳述するカーボン系の導電塗膜を2区画に分割して施工した。その後海水を、流速 0.3 m/sec(約0.5 ノット)で流し、導電塗膜の片面を陽極、他面を陰極として電流密度 0.2 A/m²で通電し、水槽出口および陽極面表層付近から海水を注射器で採取した。その海水中の残留塩素濃度(ClO⁻イオン)とトリハロメタン濃度を分析したが、いずれも検出されなかった。

そこで、CIO-イオンとトリハロメタンの理論発生量を計算し、その発生量と 分析器の計測下限値との関係について評価した。

(ClO-イオン理論発生量)

図 2.10 の導電塗膜陽極面積は、 5.8 m×(0.6 + 0.7) m= 7.5 m² 1 秒間に発生するClO⁻イオン発生量は、次のようになる。

 $7.5 \text{ m}^2 \times 0.2 \text{ A/m}^2 \times \frac{51.5 \text{g}}{193,000 \text{A} \cdot \text{sec}} = 4 \times 10^{-4} \text{ g/sec}$

海水流量は,水深 0.7 m×幅 1.2 m×流速 0.3 m/sec= 0.252 m³/sec 海水中の平均ClO⁻イオン濃度は, $\frac{4 \times 10^4 \text{ g}}{0.252 \text{ m}^3}$ = 1.58×10⁻³ ppm (導電塗膜表層付近のClO-イオン濃度の推定)

注射針径1mm ゆの注射器を用いて,海水をゆっくりと塗膜表面付近から採取 した。その海水は,塗膜表面から2mm以内のものが採取されたと仮定し,ClO -イオン濃度を理論的に推算した。

表層 2 mm 内の海水流速を平均流速とすれば,その部分への海水流入量は, 陽極断面施工長さ,表層厚さ,流速から以下のようになる。

(0.6 + 0.7) m × 0.002 m × 0.3 m/sec= 7.8 × 10⁻⁴ m³/sec

一方, 導電塗膜表面から発生する ClO⁻イオン量は、4 ×10⁻⁴ g/sec であるの
 で、理論的な表層の ClO⁻イオン濃度は、下記のように 0.51 ppm となる。

理論 ClO⁻イオン濃度= $\frac{4 \times 10^{-4}}{7.8 \times 10^{-4}}$ = 0.51 ppm

また、トリハロメタン生成量を、CIO⁻イオン発生量の0.5%^{2.6}とすると、ト リハロメタン濃度は、次のようになる。

理論トリハロメタン濃度=0.51×0.005= 0.0026 ppm

理論発生濃度は、分析器の検出下限値 ClO⁻イオン 0.01 ppm、トリハロメタン0.001 ppm より大きい。しかし、実際にはClO⁻イオン、トリハロメタン共に 検出されていない。すなわち、実際の発生量は理論値より充分小さい、または 発生してもすぐに消費されて残留しないことを示している。

2.3.6 海洋生物への影響について

海洋には,魚類の他に後述(表 4.1 参照)するような付着生物が数多く生棲 している。代表的な海洋生物の中から,魚類ではマダイの稚魚を用いて,本シ ステムの影響度を評価した結果の概要を示す。またその他の海洋生物への次亜 塩素酸イオンの影響度について,付着生物の中で,節足動物としてフジツボ, 軟体動物として二枚貝のムラサキイガイ,棘皮動物であるサンショウウニへの 評価結果を,社内報告書より引用した。

前述のように,導電塗膜表面付近の ClO-イオン濃度は,0.01 ppm 以下で検 出されなかったが,魚類への影響度の評価は,マダイの稚魚を実際に導電塗膜 を施工し,第4章で述べる標準の通電条件(電流密度 0.2 A/m²)で通電した水 槽内で飼育し,導電塗膜非施工区画で飼育した稚魚と成長性を比較した。

一方,アメリカフジツボ,ムラサキイガイ,サンショウウニに対する影響度の評価は,実際より高濃度の0.05 ppmのClO⁻イオンを含む海水で処理した時の結果である。その試験の処理時間が6分間となっているが,その処理時間の 妥当性について考察した。

発電所の取水海水の流速は,図2.4 に示すように入口付近0.2 m/秒,出口付近3.0 m/秒 と,場所により異なるが,全体を平均すると1.5 ~ 2 m 程度である。従って平均的には,6分間では約600 m 移動することとなる。また全取水量に対する導電塗膜に接する海水量の比率は,取水口断面積に対する導電塗膜施工面表層(1 mm 以内)面積の割合となり,それは1/10³ 以下と極く小さい。従って,ClO⁻イオンを発生している壁面に同一の生物が接する時間は非常に小さいものと予想される。

本来は、海水の移動距離と導電塗膜の施工長さとの関係で6分間を論ずるべきであるが、前述の理由から6分間の処理時間での評価も、十分に本システムの安全性評価に適用できると判断した。

(1)マダイへの影響

図 2.11 のような長尺のコンクリート製水槽の中に,1 辺が50cmの塩化ビニ ル樹脂枠に目合1.5cmのモジ網をはった小型生け簀を,6ヶ所(3 対象区,3 処 理区)に設置した。各々の生け簀に,1.5gから2.1gに成長したマダイの稚魚 を各20尾入れて3週間飼育し,1週間ごとの成長記録をとってその成長度への 影響を調べた。その結果,試験水槽の上流側の非施工区画(対照区1~3)と 下流側の導電塗膜施工区画(処理区1~3)で飼育したマダイ稚魚の成長性に 差はなく,成長過程への影響はないと判断した。 (2)アメリカフジツボへの影響

アメリカフジツボのノープリウス期の幼生に対して,0.05 ppm の ClO⁻イオ ンを含む海水に6分間浸漬処理した後,自然海水に戻し,24 時間後の挙動(走 光性,死亡率など)を,無処理の場合と比較したが,挙動に差は見られず,影響はないと判断した。

(3) ムラサキイガイへの影響

生後1年未満の1 cm 程度の幼貝を用いて, ClO⁻イオン 0.05 ppm を 含む供 試海水中とClO⁻イオンを含まない海水中での挙動(24 時間後の死亡率, 未付 着率, 接触10分後の足糸数)を比較したが差はなく, 影響はないと判断した。 (4)サンショウウニへの影響

人工受精を行い、4 分割期に達した幼生を供試体として、ClO⁻イオン 0.05 ppm 含む海水に 6 分間浸漬処理した後、自然海水に戻し、24 時間経過し た後に処理しなかったものと、死亡率、奇形率、個体数の鉛直分布などの挙動 を比較した。その結果、両者に差はなく、影響はないと判断した。

2.3.7 海洋環境に与える影響についてのまとめ

以上の検討結果より、本システムで発生するCIO-イオンの理論発生量は極く 微量であり、発生したCIO-イオンはすぐに海水に消費されて残留しないこと、 また評価した4種類の海洋生物への影響はないと判定した。

したがって、本システムは海洋環境に優しい防汚システムであると言える。

2.4 導電塗膜の必要性能

本防汚技術は,船体外板や海水に接する構造物の表面に,防食機能を有する 絶縁塗料と導電塗料を塗装し,それに微少電流を流して海水を電気分解し,海 ^{洋生物}の付着を防止するものである。

また,有効な防汚状態を保持するためには,施工面全体にわたって防汚に必要な電流密度を確保する必要がある。一方,導電塗料は,カーボンと有機系の

塗料樹脂で構成されているため、塗膜表面で発生する成分等により化学劣化し、その速度は電流密度が高くなるほど早まるので、電流密度の上限値を設定する必要がある。そこで、電流密度の上下限の範囲内で電流密度分布を可能な限り均一化し、かつ経済的な導電塗膜の仕様を設計する必要がある。

したがって,導電塗膜の必要性能は,電流分布を均一化するための高導電性 と電極としての防汚耐久性である。

導電塗膜の導電性については,可能な限り抵抗率を下げ,それに見合ったシ ステム設計(通電端の位置,個数)をすることとした。また,船舶を対象とし た当面の防汚耐久性の目標値を2年とした。ただし,発電所取水口に適用する 場合の防汚耐久性は,4年以上を要求され,最終的には4年を目標とした。

以上のように本システムに用いる導電塗膜の必要性能は,次のとおりである。

(導電塗膜の必要性能)

①高導電性.

②防汚耐久性(目標耐用年数4年).

2.5 船舶で実用化するための開発課題

導電塗膜の施工は,従来の防汚塗料と同じような手段で行えるようにすることを目標に,開発を進めることとした。

そこで,船舶で実用化するための検討課題を,図2.12 に示す。まず適用する 塗料の製造技術を確立し,その塗膜の特性を把握し,それを最大限に活かすシ ステム設計が必要である。また,システム設計した導電塗膜の仕様を,計画通 り施工できる簡易な施工技術を確立し,施工後は実船が遭遇する事故などを想 定して,そのような時でも安全な防食・防汚システムとする必要がある。

一方,施工後のメンテナンスは,従来の防汚塗料システムと同様に水洗と増 し塗り型の補修法の開発が重要である。

以下,各検討項目ごとに整理した。

2.5.1 導電塗料の製造

本システムの目標性能を満足する市販の導電塗料がないことが判明したた め,塗料メーカーと樹脂メーカーと共同で新規に導電塗料を開発し,その製造 法を確立した。

開発した導電塗料は、高導電性の高導電膜と長期防汚耐久性の電極膜の2種 類である。導電塗料の導電顔料は、どちらもカーボン粉であり、塗料樹脂は、 高導電膜用がアクリル樹脂系、電極膜用は塩化ビニル樹脂系である。

2.5.2 導電塗膜の特性把握

導電塗料を試作し、その長期防汚耐久性能を評価した。塗料の耐久性は4年 を目標としたため、短期間で耐久性を評価するため、電流密度を高くした促進 試験法を確立し適用した。

詳細は第3章に示すが,導電塗膜は下層に高導電膜,上層に電極膜の二層構造とし,高導電膜の導電性不足分をチタン箔テープで補うこととし,それを一定間隔ごとに短柵状に絶縁膜上に貼り付けた後,その上に高導電膜と電極膜を塗装する仕様とした。

導電塗膜の防汚に必要な電流密度は,第4章に詳述するフジツボの幼生を利用した付着性試験,小型試験片や小型客船を利用した実海域での防汚試験で決定した。

2.5.3 システム設計

開発した導電塗膜の特性を把握し、それを最大限に活かす仕様を設計するために数値解析手法(詳細は第5章を参照)を開発した。それをチタン箔の張り 付け間隔や導電塗膜の厚さなどの導電塗膜仕様設計に適用した。

また,船体とは異種金属のプロペラの防食との相互干渉についても, 航走時 と停止時での評価を行い,防汚・防食システムとして確立させた。 2.5.4 施工法

導電塗膜の施工は,絶縁塗料を塗装後チタン箔を貼り付け,その上に高導電 膜と電極膜の塗装となる。絶縁塗料の塗装は,従来の防食塗料より注意深く塗 装した後,ピンホール検査でピンホールがないことを確認する必要がある。そ の上にチタン箔を貼り付け,高導電膜,電極膜をエアレス塗装機で塗装する施 工技術を確立した。

電気関係の作業には、電気配線とチタン箔の施工があるが、特殊な作業とな らないように工夫し、電気技術者でなくとも作業できるようにした。

2.5.5 補修・メンテナンス法

小型船の場合は、1年ごとに定期検査(定検)するものが多く、大型船舶の 場合は、2年ごとにドック入りし補修工事するものが多い。そこで、定検時の 補修法やメンテナンス法の確立が必要であり、小型船・大型船両船に適用可能 な次のようなメンテナンス法を確立した。

定検時の補修塗装は,高圧清水で水洗後,受傷部はその受傷度合により絶縁 塗料や高導電膜用塗料で適当な処理を施した後,導電塗膜施工面全体に減耗し た電極膜を増し塗り塗装するようにした。これは従来の防汚塗料の場合と同様 な手法である。

2.6 まとめ

導電塗膜による電解防汚システムの原理と特徴を示し、その中で特に海洋環 境への影響度について評価し、船舶で実用化するための検討課題を整理した。 (1)本システムの原理と特徴

本システムの防汚原理は,被防汚体の外表面にカーボン系の導電塗料を塗装 し,それを陽極として微少電流を流し,海水を電気分解して海洋生物の付着を 防止するものであり,船舶と発電所取水口壁面に適用する場合のシステムを考 案した。従来の電気防食装置と同様な,陰極防食機能を付加する防汚・防食シ ステムとすることが可能である。

また本技術の特徴は、従来の防汚塗料のように、塗膜中に有機錫や亜酸化銅 のような防汚剤を含まないため、それらの溶出はない。

(2) 海洋環境への影響について

導電塗膜上で発生する次亜塩素酸イオンの量は極く微量であり,海水に消費 され残留しないことを理論と実験で示した。また数種類の海洋生物を用いて, それらの成長性や生活挙動への影響がないことを確認し,本システムが海洋環 境に優しい防汚技術であることを示した。

(3) 導電塗膜の必要性能

本技術に適用する導電塗膜の必要性能は,電流分布を均一化させるための高 導電性と海水電解用電極としての防汚耐久性である。

(4) 船舶で実用化のための検討課題

船舶に本システムを適用する上での主な検討課題は,以下の①から⑤があることを示した。

① 塗料の開発と製造法の確立.

②開発した材料の特性把握と最適塗膜仕様の設計.

③安全性を考慮したシステム設計.

④施工技術の確立.

⑤ 補修・メンテナンス法の確立.

参考文献

- 2.1) 字佐美正博, 植田健二, 西昭雄, 友重清美: 導電塗膜による海洋生物付着防止技術の開発, 三菱重工技報, Vol.28 No.3 (1991), pp.1~5.
- 2.2) 日本海事協会:船舶の腐食防止対策指針,昭和61年, pp.110~147.
- 2.3) 電気化学協会:海生生物汚損対策マニュアル,技報堂, (1991.3.8), pp.12.
- 2.4) 能沢源右衛門:新しい海洋科学,成山堂書店(平成2年6月25日), pp.88.
- 2.5) 黒木敏郎:海洋環境測定,恒星社厚生閣(昭和57年9月25日), pp.107.
- 2.6) 熊井一馬,小泉道夫:トリハロメタン発生機構と分析法,セミナー「クロリネーションの過去と現在」予稿集,(昭和61年2月), pp.84~93.
- 2.7) 佐藤昭仁:海岸・港湾,わかりやすい土木講座17, 彰国社刊 (昭和51年9月20日).


図 2.1 導電塗膜電解防汚システム原理図







図 2.3 船舶へ適用時の本防食・防汚システム







図 2.5 発電所取水口壁面に適用時の導電塗膜電解防汚・防食システム

5	イオン	記号	自由イオン としての 100分比	総主成分 に対する 100分比	海水 1 kg中 のg数
陽イオン	ナトリウム マク [*] ネシウム カルシウム カリウム ストロンチウム	Na ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ K ⁺ Sr ²⁺	99 87 91 99 90	30.62 3.68 1.18 1.10 0.02	10.76 1.294 0.413 0.387 0.008
陰イオン	塩 塩 硫 酸 歳 酸 酸 酸 酸 酸 酸 酸 酸 塩 に 物 素 水 れ い 物 い ち い や れ い や い や い や い や い 	Cl - SO4 ²⁻ HCO3 ⁻ Br - H2BO3 ⁻ F -	100 50 67 100* 10* 100*	55.07 7.72 0.40 0.19 0.01 0.01	19.353 2.712 0.142 0.067 0.004 0.001

表 2.1 海水の主成分(*印は推定値)

表 2.2 溶存栄養イオンの平均濃度

溶存元素	濃度 (ppb)
窒 素	500
リン	70
ケイ素	3000
炭 素	1000~10000 極端に変わりやすい



図 2.6 海洋の有機物の循環と微生物



図 2.7 塩素要求量測定結果

衣2.3 合油或での温茶泪賀車計測結	果
--------------------	---

	塩素消費量 (ppm)
長崎 長浜 (H3.3/28) *1	0.8(半干潮)*2
長崎 松ヶ枝 (H3.3/28)	1.0(半干潮)
名古屋地区 武豊 (H3.4/1~4/2)	1.7(半干潮), 2.0(満潮), 2.4(干潮)
東京地区 五井 (H3.6/18~6/19)	4.4 (干潮), 5.8 (満潮), 6.0 (半干潮)
東京地区 東扇島 (H3.6/20)	10.2(満潮), 10.3(干潮)

*1 計測日

*2 潮位をパラメーターとして計測

表 2.4	トリハロメタン生成条件因子
-------	---------------

因子		生成量
塩素注入量 塩素との接触時間	多い 長い	多 い 多 い
水 温 pH	高い高い	多 い pH=10で最高
水質 (COD, TOC等)	悪い	多い

*:化学的酸素要求量COD(Chemical Oxygen Demand)

水中に含まれる有機物および無機性亜酸化物など被酸化性物質の 量を示す指標で,汚濁水を酸化剤で化学的に酸化したときに必要 とされる酸素量をいい,単位はppmまたはmg/Iで表わされる。 **: 有機性炭素量TOC (Total Organic Carbon)

TOCは水中の有機性汚濁物質の指標として測定されているもので、水中の有機物を燃焼または酸化して、そのとき発生する炭酸ガス (CO2)の濃度を測定することによって求められる。



図 2.8 船舶に適用時の海水移動速度モデル



図 2.9 発電所取水管適用時のCIO⁻イオン残留性推算モデル



図 2.10 CIO-イオン、トリハロメタンの濃度を計測した試験水槽



図 2.11 小鯛の成長性への影響度評価試験設備の概要



図 2.12 船舶に本システムを適用時の検討課題

第3章 導電塗膜に関する基礎検討

目 次

	良
3.1 はじめに	 41
3.2 高導電性化に関する検討	 41
3.2.1 目標値の設定	 41
(1) 導雷塗膜の片側より通雷したときの	
電流,電位分布式	 41
(2) 片側より通電した場合の導電塗膜の	
防汚有効長について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	 42
(3) 電極表面の分極抵抗(Y) について・・・・・	 43
(4)目標値	 43
3.2.2 導電塗料の検討	 44
(1) 一層(単膜)方式の検討	 44
(2) 二層方式の検討	 48
3.3 電極としての耐久性に関する検討	 51
3.3.1 塗料樹脂	 52
3.3.2 導電顔料(カーボン粉)	 52
3.3.3 導雷塗膜の耐久性	 53
3.4 塗膜受傷時の防食上の健全性 ・・・・・・・・・	 54
3.5 導雷途膜の什様	 55
3.6 まとめ	 56
参考文献	 59
図表	 60

3.1 はじめに

本防汚技術は,第2章に示したように一次的に極く微量の次亜塩素酸イオン を発生させて海洋生物の付着を防止するものであり,導電塗膜に必要な性能 は、電流分布均一化のための高導電性と,電極としての長期防汚耐久性である。

そこで本章では、本システムに必要な導電塗膜を開発するために、導電塗料 の高導電性化と長期耐久性を確保するために実施した塗料樹脂と導電顔料の検 討結果を示す。

また,導電塗膜を施工した鋼構造物が受傷し,外板が海水中に露出した場合 を想定したモデル試験を行い,防食上の課題を把握した。さらにそれらを反映 させた導電塗膜の仕様について,検討した。

3.2 高導電性化に関する検討

3.2.1 目標値の設定

本システムの導電塗膜を検討するにあたり,図 3.1 のように,導電塗膜に対 して平行に設置されている対極への電流流出モデルをたて,導電性に関する当 面の目標値を設定した。

(1) 導電塗膜の片側より通電したときの電流,電位分布式

図3.1のような厚さtcm,単位巾(1cm)の導電塗膜の片側から通電した場合,導電塗膜に供給した電流は通電点側から海水に流出し減衰するものとする。通電点からX軸方向に電流(i_o)を流し,導電塗膜X点での電流量を i_x , 電圧を V_x とし,微小区画 Δx 間での電圧変化を ΔV_x ,電流量の変化を Δi_x とすると、(3.1)式と(3.2)式が導ける。

$$\frac{di_x}{dx} = -\frac{1}{(\gamma + R_s)} V_x$$
(3.1)
$$\frac{dV_x}{dx} = -\frac{\rho}{t} i_x$$
(3.2)

ここに,

γ	:電極表面の分極抵抗(Ω-cm ²)	i _x	:通電点からX点の電流(A)
t	:導電塗膜の厚さ(cm)	V_x	:通電点からX点の電圧(V)
ρ	:導電塗膜の抵抗率(Ω-cm)	R _s	:海水の抵抗率(Ω-cm)

(3.1)式, (3.2)式から(3.3)式が導ける。

$$\frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{i}_x}{\mathrm{dx}^2} - \frac{\rho}{\mathbf{t} \cdot (\gamma + \mathbf{R}_s)} \mathbf{i}_x = 0 \tag{3.3}$$

X=0の点の電流を $i_x = i_0$, $X \rightarrow \infty$ の点の電流を $i_x = 0$ とすると

$$i_x = i_o \exp(-\alpha x) \tag{3.4}$$

ただし
$$\alpha = \left(\frac{\rho}{t \cdot (\gamma + R_s)}\right)^{1/2}$$

導電塗膜表面から流出する電流を ip とすると、 ipは(3.5)式のように表せる。

$$i_{p} = -\frac{di_{x}}{dx} = i_{o} \cdot \alpha \exp(-\alpha x)$$
(3.5)

(2) 片側より通電した場合の導電塗膜の防汚有効長について

図 3.2 のように防汚に必要な最低電流密度を i_m, 導電塗膜の許容出来る最高 電流密度を i_e と定義する。そのときの防汚有効長を L とおけば, (3.5)式より,

$$i_{m} = i_{o} \cdot \alpha \exp(-\alpha \cdot L)$$
(3.6)

X=0の時の電流密度が i。であるので, i。は(3.7)式のように示せる。

$$i_e = i_o \cdot \alpha \tag{3.7}$$

(3.6)式, (3.7)式から, (3.8)式, (3.9)式, (3.10)式が導ける。

$$i_{m} = i_{e} \cdot \exp(-\alpha \cdot L) \qquad (3.8)$$

$$\frac{i_{m}}{i_{e}} = \exp(-\alpha \cdot L) \qquad \ln(\frac{i_{m}}{i_{e}}) = -\alpha L$$

$$L = -\frac{1}{\alpha} \ln(\frac{i_{m}}{i_{e}}) = -\frac{2.3}{\alpha} \log(\frac{i_{m}}{i_{e}}) \qquad (3.9)$$

$$\therefore L = 2.3 \left(\frac{t \cdot (\gamma + R_{s})}{\rho}\right)^{1/2} \cdot \log(\frac{i_{e}}{i_{m}}) \qquad (3.10)$$

ここに,

im :防汚に必要な最低電流密度 (A/cm²)

i。:導電塗膜が許容出来る最高電流密度(A/cm²)

→ 耐久性より決定

したがって導電塗膜の片側から通電したときの有効防汚長さ(L)は, (3.10)式 から求めることができる。

(3.10)式から防汚有効長さを大きくするためには,導電塗膜の厚さ t を大き く,それの抵抗率 ρ を小さくすることが有効であることが判る。

(3) 電極表面の分極抵抗(Y) について

導電塗膜表面から海水中に電流が流出するときの電気化学的反応抵抗が γ で ある。図 3.3 に導電塗膜の陽分極特性を示すが,電流-電位(電圧)の関係は 直線関係になく, γ は非線形抵抗である。

しかし,図 3.3 の点線に示すように,γを直線近似で一定として,(3.3)式の 解を求めることとした。

(4)目標値

(3.10)式を用いて有効防汚長さを試算することができ、 $\gamma = 1 \sim 5 \times 10^4$ Ω -cm²と仮定した。また、実用上は片側通電で防汚有効長さ10m以上は必要で あるので、当面の開発のターゲットを次のように設定した。

① 導電塗膜抵抗率 1 × 10⁻³ Ω - cm 以下

② 導電塗膜厚さ
 200 μm以上

③防汚に必要な最低電流密度(im)/導電塗膜の許容出来る最高電流密度 (i,)比= 1/10 以上(i_/i,比が防汚有効長さに大きな影響を与える)

3.2.2 導電塗料の検討

(1) 一層(単膜)方式の検討

本システムを船体外板に適用時の塗膜構成は、図 3.4 のとおり船体外板上に 絶縁膜を介しその上に導電塗膜の構成となる。ただし、導電塗膜は高導電性で かつ耐電解性の塗膜である必要がある。そこで同一の導電塗膜に高導電性かつ 耐電解性の特性をもたせ、その表面で電解反応を行わせる一層方式の検討を行 った。

そこで、電極として使える電極材の調査と塗料化の検討を行うこととした。 海水電解用の電極として、貴金属系、カーボン系、マグネタイト、鉛-銀などが 実用化されている。しかし、極性切り換え通電方式*で使うこと、コスト面を考 慮してカーボン系を選択した。

また、カーボン材はその炭化度によりいろいろなグレードがあり、カーボン ブラック、グラファイト、ダイヤモンドが代表的なものである。

1)市販導電途料の調査

まずはじめに、市販のカーボン系導電塗料について調査した。

市販導電塗料^{3.1)}は、その抵抗率(Ω-cm)によって次のように分類されてい 3.

10⁷~10¹⁰ Ω-cm 抵抗体用塗料

10⁴~10⁷ Ω-cm 帯電防止用塗料 → カーボン系顔料

10°~10⁴ Ω-cm 電磁波シールド用塗料 → 金属系顔料が主, カーボン系

10⁻³~10⁰ Ω-cm 印刷回路用塗料 → 金属系顔料が主, カーボン系

※導電塗膜を数区画に塗り分けて、それ自身を陽極と陰極として活用し、その 導電塗膜間で一定時間ごとに極性を変えて通電させる通電方式

代表的な市販導電塗料^{3.2),3.3)} 2 種類を入手し,分析した結果を表 3.1 に示す。 エレクトロダグ114 およびミカサMKX 727 EMC は,いずれも電磁波シールド 用塗料で,前者は抵抗率が $1.3 \times 10^{-2} \Omega$ -cm,後者は $5 \times 10^3 \Omega$ -cm であり,目 標値を達成していない。そこでグラファイト粉末を追加混合して,導電性と塗 膵の外観を調べた。

その結果, 顔料体積濃度を 60 %以上にしても, 気孔が多くなるため塗膜強度 が低下し, 導電性も向上しなかった。また塗装後の塗膜外観も悪くなり, 60 % 付近に導電性の最適値があると推定された。なお, 市販の導電塗料の塗料樹脂 の大部分はアクリル樹脂系で, アクリル樹脂系が導電塗膜の塗料樹脂には適し ているようである。

試作塗料の海水中での陽分極特性の一例を,図 3.5 に示す。本塗料では,電 流密度を 1 A/m² 程度で通電すると残留塩素(ClO⁻イオン)が検出され,防汚 効果は期待できる。しかし市販のカーボン系導電塗料をベースに改良しても, 目標の抵抗率 1×10⁻³ Ω-cm 以下を達成できないと判断し,塗料樹脂とカーボ ン粉を探索して,高導電性導電塗料を試作することとした。

2) 高導電性導電塗料の試作

カーボン系顔料のみで目標値 1×10⁻³ Ω-cm 以下の導電塗膜を製造するため には,高導電性のカーボン粉を数種類混合して最密充填化する必要があると考 え,塗料の基本組成を検討することとした。

(a) カーボン系顔料

カーボンの導電性は、それ自身の炭化度(結晶化度)に依存し、結晶化度が 進み抵抗率の小さいのがグラファイトである。一般的に、プラスチックへの導 電性付与剤としてよく使われているのは、カーボンブラックであり、それの結 晶化度はそれほど進んでいない。

またグラファイトには天然黒鉛と人造黒鉛があり,産地や製造法の違いにより黒鉛メーカーごとに特長のある黒鉛が市販されている。その抵抗率は,結晶の方向性により差がみられ^{3.4)}, 10⁻⁴Ω-cm クラスのものも製造されている。そこで各メーカーのグラファイト粉末およびカーボンブラックについて調査し,

塗料用バインダー樹脂との適合性,それらの配合比や濃度について検討して, 導電性が良好な次の組成を選定した。

		純度(%)	平均粒径(μm)	混合比(重量比)
ſS社	グラファイト	>99.9	4.6 (0.5~25) *	45 %
N社	グラファイト	灰分 0.3 %	45 (20~100)	45 %
D社	カーボンブラッ	ック	0.023	10 %

※()内は粒径の分布範囲

(b)塗料樹脂

高導電性で耐電解性の塗料樹脂を探索するため、一般的な塗料樹脂としてア クリル樹脂系 8 種、ウレタン樹脂系 21 種、エポキシ樹脂系 12 種、ビニル樹脂 系 9 種、その他(アクリルシリコン、ポリエステル、フェノール)5 種につい て検討した。電解耐久性、導電性、塗装作業性を考慮し、有望なバインダーと して次の 3 種を選定し、塗料を試作した。

① アクリル樹脂系(アクリル-1)→高導電性

② ウレタン樹脂系(ウレタン-5)→冬期でも硬化時間が速い

③塩化ビニル樹脂系(ビニル-1)→耐電解性良好

(c) 試作塗料の導電性評価

塗料の調製は、溶剤に溶かした塗料用樹脂中にカーボン粉をディスパーやシ エーカーなどを用いて均一分散させた。また、導電性を評価するための試験片 は、長150 (mm) ×幅 70 (mm) ×厚 5 (mm)のアクリル板に、導電塗料を 刷毛塗りやエアスプレーで塗装して製作し、塗装後充分に乾燥させてから導電 塗膜の抵抗を計測した。具体的には、幅約 1 cm の銀網または銅板を試験片の 両端に取り付けた後、試験片全面に導電塗料を塗装して、約 1 週間後に塗膜の 抵抗を測定し、塗膜寸法と抵抗測定結果から抵抗率を推定した。

試作したカーボン系導電塗膜の顔料濃度と抵抗率の関係を,図3.6に示す。

塗膜の抵抗率は、アクリル、ウレタン、塩化ビニルのいずれの塗料樹脂でも、 顔料体積濃度(PVC) 60%(重量では70%以上のカーボン濃度)付近が最も 小さく、これ以上になると塗布後の塗膜に気孔が多くなるため、抵抗が逆に増 加した。 塗料用樹脂について抵抗率が小さくなる順位は,アクリル樹脂>ウレタン樹脂>塩化ビニル樹脂の順で, PVC 30 から 60 %の範囲内であれば,片対数目盛で直線関係を示した。

(d) 試作塗料の導電性評価

試作塗料の導電性評価は,長尺の試験片を数枚製作し,それを無抵抗電流計 を介して繋いで,各試験片の電位分布や各試験片ごとに消費される電流量を計 測して良否を判定した。なお,対極は長尺試験片と同じ長さで,外径 20 mm, 肉厚1 mm程度の鋼製パイプを約 20 cm 離して平行に設置した。

検討を開始したころの試作品の導電性と耐久性評価は,長尺の試験片を2枚 製作し,片面端から通電させて,試験面各部の電位分布と電流量(平均電流密 度)分布の経時変化で評価した。

試験片は,長 1000 (mm) ×幅 100 (mm) ×厚 6 (mm) 軟鋼板にエポキシ 系の絶縁塗料(中国塗料(株)製 エピコンT-500)を塗装後,その上に下記試作 塗料を,乾燥膜厚約500μmとなるよう塗布し製作した。

(試作導電塗料)

カーボン粉/アクリル-1, 顔料体積濃度 70 %, 抵抗率 5×10-2 Ω-cm

その2枚の試験片(A)と(B)を接続して2mの試験片とし, (A)の一端を通 電端として, 平均電流密度 0.1 A/m² で 337 時間通電した。

電流・電位分布についての初期と337時間後の関係を、図3.7に示す。

通電開始時の各試験片の電流配分は、(A): 72.5%、(B): 27.5%のもの が、337時間後にはさらに偏りが激しくなり、(A): 85%、(B): 15%とな っており、電位分布も時間経過とともに偏りが大きくなっている。この結果は、 5×10⁻²Ω-cm の抵抗率では導電性が不十分であることを示しており、事実337 時間通電後の導電塗膜に劣化の兆候がみられ、その劣化状況は(A)の通電部 に近いほど、激しいものであった。これは通電時間の経過と共に通電端付近に 電流が集中するようになり、その部分の劣化が促進されることを示している。 (c)評価

一層方式の導電塗膜の抵抗率は、カーボン系顔料体積濃度 60 % 付近が最良
 (1×10⁻² Ω-cm程度) となるが、目標値 1×10⁻³ Ω-cm 以下は達成できない。

また,通電端から電流を流すと通電端付近に電流が集中し,その付近の塗膜 が劣化減耗するため,さらにその部分に電流が集中し劣化が促進される。

したがって、一層方式では、目標の導電性が得られず、耐久性も不十分であ ると結論した。

(2) 二層方式の検討

-層方式の改善策として,下層にカーボンより導電性の良い金属系導電顔料 の高導電性塗膜(抵抗率:10⁻⁴Ω-cmクラス),上層に耐電解性の良いカーボ ン系導電塗膜で構成される二層方式の検討を行うこととした。

ニ層方式では、下層に高導電性を、上層は電極(電極膜)としての耐久性の 役割分担をしているため、仮に上層の電極膜が減耗しても下層の導電塗膜の導 電性に影響はない。したがって、電極膜が減耗しても電流分布への影響はなく 劣化に伴う通電端付近への電流密度の偏りをおさえることができると考えた。 1)市販金属系導電塗料の調査

電磁波シールド用として, 市販されている次の金属系の導電性塗料がある。 しかしその抵抗率は, 10⁻³ Ω-cm クラスであり, 目標値(1×10⁻³ Ω-cm 以下) に対し, 若干導電性不足である。

(日本アチソン社)

エレクトロダグ 437 (銅粉/アクリル樹脂系) 1.8 ×10⁻³ Ω-cm エレクトロダグ 550 (ニッケル粉/アクリル樹脂系) 2.6 ×10⁻³ Ω-cm (中国塗料)

レルトロン 1000 (ニッケル粉/アクリル樹脂系) 3.2 ×10⁻³ Ω-cm
 2)下層用導電塗料(高導電膜)の試作

導電性顔料としては,銀粉,銅粉,ニッケル粉,チタン粉およびステンレス 鋼粉などが市販されている。金属材料の導電性を表 3.2^{3.5)}に示すが,導電性と コストで評価すると銅粉が最適であり,塗料用樹脂としてウレタン樹脂(ウレ タン-5)とアクリル樹脂(アクリル-1)を選定した。

試作した導電塗膜の抵抗率と顔料の体積濃度との関係を,図 3.8 に示す。顔 料体積濃度 30 ~ 35 %の塗膜の抵抗率が最も小さく,塗布後の塗膜状態もよ ^い。顔料濃度を大きくしていくと,カーボン系の場合と同様に残留気孔が見ら れるようになり、塗膜の表面状態も悪くなる。また、塗料樹脂としてアクリル 樹脂を用いることで、塗膜の抵抗率 1×10⁻³ Ω-cm 以下のものが調製できた。

前述のカーボン系の導電塗料は,体積濃度が60%付近の抵抗率が最も小さかったが,銅粉の場合は顔料の体積濃度30%付近が最も小さい。これは,銅粉の粒径が1μm程度と細かいためである。

3) 試作塗料の導電性評価

施工した導電塗膜各部の電流密度分布幅が,耐久性・実用性に大きく影響を およぼすので,試作導電塗料で長尺の試験片を製作し,通電端から長手方向の 電流密度分布と塗膜の導電性との関係を評価した。

試験片の製作は、下層に銅系の高導電性塗料を塗装し、その上に耐電解性の カーボン系導電塗料を塗装することとし、適用した導電塗膜の仕様を次に示 す。

(塗膜仕様)

下層用導電塗料:銅/アクリル-1 (顔料体積濃度 30 %)

抵抗率 9.3 × 10⁻⁴ Ω-cm, 膜厚 350 μm

上層用導電塗料:カーボン/ビニル-1 (顔料体積濃度 40 %)

抵抗率 3.5 Ω-cm, 膜厚 350 μm

長さ1m,幅0.1mの8枚の導電塗膜試験片を連結して,通電端から電気を 流し,各試験片を通過する電流量を計測した。その計測値より各試験片ごとの 流出電流密度を計算した。

図 3.9 は,電位・電流密度分布の測定結果である。通電端に 0.08 A (平均電 流密度 0.1 A/m²)の電流を流した時の電流密度分布をみると,通電端付近は 0.22 A/m²で,通電端から 4 m ~ 8 m の試験片は, 0.05 A/m² となっており, 大きな電流分布の偏りはない。

さらに有効防汚長さ拡大の可能性を評価するため,平均電流密度 0.5 A/m², 0.2 A/m²となるように電流を流した。その結果平均電流密度 0.5 A/m²で通電時 の電流密度分布は,試験片 8 枚 (8m) 中通電端側 3 枚 (3m) までに電流は集 中しており,8 枚目の試験片の電流密度は 0.1 A/m² であった。 一方,平均電流密度 0.2A/m²では,8 枚目の電流密度は 0.08 A/m²であり,電 流量を増やしても通電端付近に電流が集中してしまう傾向にある。

以上の導電性に関する検討結果から評価すると、本試作品程度では小型船に は適用可能であるが、大型船に適用するためには、さらなる導電性の向上が必 要であると判断し、さらに下記の検討を行った。

銅粉を導電顔料とする導電塗料より,さらに導電性を向上させるためには, 抵抗率が10⁻⁶Ω-cmオーダーの金属材料を,板や箔としてそのまま適用するこ とが考えられ,金属製の箔テープや金属溶射の適用性を評価した。

まずはじめに,導電塗膜の導電性をどこまで向上させれば良いかを評価する ため,市販の15 μmのアルミ箔(抵抗率 2.7 × 10⁻⁶ Ω-cm)を高導電膜に適用 し,その上に電極膜を塗装して,前述の銅粉系導電塗料の場合と同様な手法で 電流密度分布を計測した。

その結果を図 3.10 に示すが、金属粉系の導電塗料に比べ、格段に電流密度分 布の均一化がはかれている。膜厚を考慮しても金属系の導電塗料に比べ 1 桁近 く導電性が向上しており、金属材料をそのまま適用する手法が有効であること が判る。

そこで,アルミ箔を曲面もある船体全面に施工することを考えると部分的に しわが発生したり,箔同志の接合箇所も出てくるため,曲面への施工や接合部 対策として,アルミ溶射法の検討を行い,エポキシ系の絶縁塗膜の上にアルミ の薄膜を溶射する技術を開発した。またその上に電極膜を塗装して電解耐久性 試験を行った。

アルミ溶射表面の粗度(100 µm~200 µm)の影響もあったと思われるが時間の経過と共に,白色のアルミ溶出物が観察されるようになり,1 年以上の耐久性が得られなかった。

さらに,表面が平滑なアルミ箔テープ上に電極膜を塗装して耐久性を評価し たが,上層の電極膜で海水の浸透を完璧に抑えることができず,目標の耐久性 が得られなかった。そこで,導電塗膜に使える金属材料は,海水電解時に不溶 解なチタン箔のみであると考えた。 しかしチタン箔の抵抗率は、表 3.2^{3.5)} にあるように銅箔やアルミ箔に比べ 1 桁以上大きいため、その厚みを厚くしないと十分な導電性が得られない。そこ で、チタン箔の導電性向上対策として、チタン/アルミクラッド箔をN社の協 カを得て試作・評価した。

クラッド箔を適用する場合は、チタン面が導電塗料側になるようにアルミ面 側を絶縁塗膜上に貼り付け、その周囲をアクリル樹脂系の接着剤で覆い、裏面 のアルミ箔側に海水が侵入しないように対策した。しかし、その対策では十分 でなく、まして現場施工では施工不良部も考えられるため、クラッド箔の適用 も困難と判断した。その結果、本システムの導電塗膜に適用できる金属材は、 単膜のチタン箔だけとなった。

以上のような高導電性化の検討を行い,下層に金属系の高導電性導電塗料や 金属箔を適用することにより,電流分布の均一化がはかれることは確認でき た。しかし,下層の高導電膜にアルミや銅のように海水中で陽極として通電し た時に溶解するものがあると,その上に電極膜を塗装しても,目標の耐久性が 得られなかった。

また、カーボン粉を導電顔料とするものでは、塗料樹脂としてアクリル樹脂 を用い、3 種類のカーボン粉を最適配合した顔料体積濃度 60 %付近のもので 最も良い導電性が得られた。しかし、その抵抗率は1×10⁻²Ω-cm 程度であり、 目標の1×10⁻³Ω-cm 以下を達成することができなかった。そこで、その導電 性不足分をチタン箔で補うこととし、チタン箔とカーボン系導電塗料の組み合 わせを、高導電膜として適用した。

3.3 電極としての耐久性に関する検討

本システムの耐久性は上層の導電塗膜(電極膜)で決まるため,それに用いる材料の選択は重要であり,樹脂メーカーと塗料メーカーと共同で開発した。

塗料樹脂の劣化は、CIO-イオンによる酸化劣化が主と考え、塗料樹脂の探索 は、まずCIO-イオンを1000 ppm 含む海水中でスクリーニング試験を行い、絞 りこんだ樹脂について塗料化して、電解耐久性試験を実施した。 3.3.1 塗料樹脂

電極膜には、電解耐久性が要求され、それは塗料樹脂とカーボン粉との組み 合わせで決まる。塗料樹脂としては、前述の塗料樹脂の中からスクリーニング 試験で NaOCl 耐久性のよい塩化ビニル樹脂(ビニル-1)を選定し、顔料はグラ ファイトのみの配合とした。

一般的に塗料樹脂の化学的安定性は、フッ素樹脂が最も優れている。しかし フッ素樹脂は、それだけでは塗料化できず、塗料化するために他の樹脂と反応 させて官能基を付加させるなどの対策がなされている。その変性度合によりフ ッ素樹脂系塗料の耐久性が決まる。そこでA社よりフッ素樹脂系塗料用クリヤ ーを入手して、導電塗料を試作して耐久性を評価した。しかし塩化ビニル樹脂 系と大差なかったため、コストを考慮し塩化ビニル樹脂系のビニル-1を電極膜 用に選定した。

なお、市販の塩化ビニル樹脂系のビニル-1で2年耐用のものが開発できた が、最終目標の4年耐久性を達成できず、シリコン変性の塩化ビニル樹脂を新 たに開発し適用した。

3.3.2 導電顔料(カーボン粉)

カーボン材の種類により,防汚耐久性に大きな違いがあると考えられるの で,電解耐久性試験や実環境下での防汚試験により最適のグラファイト粉を選 定した。

カーボン粉の探索は、まずCIO⁻発生効率で評価することとした。そこで、カ -ボン粉単体で評価するため、それを圧縮成型し通電試験を行ったが、成型体 の空げき部の影響が大きく、うまく評価できなかった。そこで塗料用樹脂をビ ニル-1に固定して塗料化し、電流密度2~3 A/m²で通電し、電極特性や実際に CIO⁻イオン発生量を計測して、その良否の判定をした。

その結果,電解時のClO⁻イオン発生効率は,カーボンの黒鉛化度の影響を受け,さらに導電塗膜の耐久性には,カーボンの黒鉛化度だけではなくその形状

の影響があった。 S 社のグラファイト粉単体で,その顔料体積濃度 40 %の場合が,最も耐久性が良く,それを電極膜用カーボン粉の標準仕様とした。

3.3.3 導電塗膜の耐久性

幅 15 cm,長さ 30 cmのアクリル板に下記仕様の導電塗膜を施工し,通電方 式は2時間ごとの極性切換方式として,電流密度を変化させて耐久性を評価した。その評価は,外観観察と電極膜の減耗量で行った。

(導電塗膜の仕様)

高導電膜(カーボン/アクリル-1) 膜厚 350 µm

電極膜(カーボン/ビニル-1) 膜厚 350 µm

導電塗膜の膜厚計測は、マイクロメーターや顕微鏡による断面観察で行い、 減耗量と耐久性に比例関係があると仮定して、耐久性を評価した。

図3.11に、塩化ビニル樹脂系(ビニル-1)の電極膜の減耗量と電流密度との 関係を示す。電流密度 0.2 A/m²での年間減耗量は、約85 μ m/年であり、0.5 A/m²約180 μ m/年、1 A/m²約410 μ m/年である。同じ膜厚で施工すると、 電流密度が高い部分は短期間で寿命に達することは明らかである。したがって 電流密度分布をできるだけ均一化し、電流密度が高くなる部分の膜厚は、厚く するなどの対策が必要となる。

以上のように、本導電塗膜システムでは、電流密度分布の均一化度合(上下 限値)と、各部の膜厚の計画値で耐久性が決まると言える。

一方導電塗膜の補修法は、減耗した電極膜だけを増し塗り塗装する工法としているため、高導電膜の劣化を防止することが前提となる。そこで、絶えず健 全な電極膜を 100 μm 以上残留させ、海水が高導電膜まで浸透するのを防ぎ、 内部で電解反応を進行させないことを設計思想としている。すなわち電極膜に 許容減耗量を設け、その分が消失するまでの時間を耐用年数と定義した。

例えば, 電極膜 350 μm で施工すると, 許容減耗量は 250 μm となる。図 3.11 で電流密度 0.2 A/m² では, 年間減耗量は 85 μm であるので, 3 年程度の耐久 性が得られる。しかし施工面に電流密度 0.5 A/m² の区画があれば, 1.4 年程度 の寿命となるので、2年以上の耐久性を確保するには膜厚を厚くするなどの対 策が必要となる。

なお前述したシリコン変性塩化ビニル樹脂系電極膜の開発は,平成6年度までに終了し,平成7年度から本格的な採用に踏み切った。なおその電極膜の減 耗量は,図3.11塩化ビニル樹脂系のものの約半分であり,電極膜350μmの 仕様で4年の耐久性が得られる見込みである。

3.4 塗膜受傷時の防食上の健全性

海上には浮遊物があり、それらが航走中の船体外板にあたり、塗膜が損傷す ることがある。受傷により船体外板が直接海水に露出した場合を想定し、導電 塗膜に流す電流の挙動を評価し、防食対策上の留意点について検討した。

受傷部を模擬した基盤鋼板に対する防食性試験の概要を,図3.12に示す。受 傷面積の異なる試験片に通電させ,電流の基盤鋼板への流れ込み特性を把握した。

試験では,受傷部から基板に流れる電流量や塗膜の電位を自動記録し,その 経時変化を調べた。なお,通電方式は,船舶の標準的な通電方式である2時間 ごとの極性切換方式とした。

基板は,鋼材と両性金属であるアルミ材の場合について,また導電塗膜の高 導電膜として,銅粉を導電顔料とする導電塗料,アルミ溶射・箔,チタン箔, カーボン系導電塗料の場合について,各々検討した。

基板を鋼材とし, 高導電膜が銅粉系塗料とアルミ溶射膜の場合の検討結果 を, 図 3.13, 図 3.14 に示す。

図 3.13 は,高導電膜に銅粉系導電塗料を適用した場合である。欠陥部の径が φ3 mm の場合は,40 日経過後から,欠陥部がφ10 mm の場合は,100 日後か ら基板に流れ込む電流量が急激に増加している。

これは, 陽極時に溶解した銅イオンが, 陰極時に再析出し, 導電塗膜と基板 に短絡回路ができたことを示している。したがってそこから電流が集中して基 板に流れ込むため,防汚性能の低下と防食上の問題となる可能性が大きいこと を示しており,銅粉系の高導電膜は防食上好ましくない^{3.6}。

一方図 3.14 は,高導電膜としてアルミ溶射膜を適用した場合である。基板に 流れ込む電流量はほぼ一定で推移しており,防食上の問題はなかった。

また,高導電膜としてカーボン系導電塗料やカーボン系導電塗料とチタン箔 との組み合わせ系でも、アルミ溶射膜の場合と同様な傾向を示し、防食上の問 題はなかった。

陰極部の電解反応は,電子による還元反応で,水素ガスの発生反応と海水中 の溶存酸素の還元反応であり,溶存酸素の還元反応の方が起こりやすい。

また、海水中に銅イオンやアルミイオンなどの金属イオンが共存すると、金属イオンの還元反応と前述の陰極反応との競争反応となり、酸化還元電位によりそれらの反応性を評価できる。表 3.3 に酸化還元電位を示す。銅イオンが2個の電子と反応し、金属銅を析出する反応は、水素ガス発生反応(Eh⁰ = 0 V) より優先して進行することを示している。したがって海水中の溶存酸素の陰極 面への供給量が十分でない場合は、水素ガス発生反応ではなく、銅の析出反応 が起こることを示しており、前述の現象を説明できる。

また、アルミ艇への適用を考え、基板がアルミ板の場合についても同様な検 討を行い、実験室的には本システムのアルミ艇への適用は可能と判断した。し かし、アルミ材は酸性でもアルカリ性でも溶解する両性金属であるため、その 電位を図 3.15 の防食電位^{3.7)}の範囲にコントロールする必要がある。

したがって本システムをアルミ船に適用する場合は,船体各部の電位を正確 に計測するための照合電極の取り付け位置や数などの検討が必要である。

3.5 導電塗膜の仕様

高導電性と長期耐久性を同時に満たす単膜方式の導電塗膜を開発することが できなかったため、導電塗膜を二層構造^{3.8)}として、下層に高導電性、上層に耐 ^電解性の役割分担し、各々の導電塗料を開発した。 しかし、大型構造物に対しては導電性が不十分であり、それを補うために図 3.15の小型船適用例のように、高導電膜の導電性不足分をチタン箔^{3.9}との組み 合わせで補うこととした。

すなわち、最終的な導電塗膜の仕様は、次のようにした。

① 導電塗膜は二層構造とし、下層に高導電性の高導電膜、上層に電極とし て長期防汚耐久性を有する電極膜の構成とした。

② 高導電膜に適用できる導電性顔料は、カーボン材料だけであり、その高 導電膜の抵抗率は 1×10^{-2} Ω-cm 程度が限界であり、本システムに必要な導 電性(1×10^{-3} Ω-cm 以下)を満足していない。そこで、その導電性不足 分はチタン箔で補うこととし、それを一定間隔で絶縁膜の上に貼り付ける こととした。なお、その貼り付け間隔は、後述の数値解析手法で設計した。

3.6 まとめ

本導電塗膜による電解防汚技術に適用する導電塗料の検討を行い、次の成果を得た。

(1)高導電性化に関する検討

カーボン系導電塗料では,導電性不足であるため,銅粉を導電顔料とする金 属系の導電塗料を開発した。しかし大型船に適用するためには,さらなる導電 性の向上が必要で,銅粉系導電塗料より抵抗率の小さい金属を,板または箔で そのまま適用することを検討した。検討したのは,アルミ溶射,金属箔(アル ミ,チタン)テープ,試作したチタン/アルミクラッド箔テープであり,それ らを高導電膜としてその上にカーボン系の電極膜を塗装した試験片を製作し て,電流分布の計測と防汚耐久性試験を行った。

さらに基板を鋼材とする導電塗膜塗装試験片を製作し,船舶が受傷し外板が 露出した時を想定した防食性試験を行い,導電塗膜の高導電性化に適用できる 金属材の検討を行った。その結果,防食性・耐久性両面から適用できる金属材 料は,不溶解性のチタン以外にないことが明らかとなった。 そこで、帯状のチタン箔とカーボン系導電塗料の組み合わせを高導電膜の仕 様とした。

(2) 電極としての耐久性に関する検討

電極用導電塗料の必要性能は,長期防汚耐久性であり,電極膜膜厚 350 µmの 仕様で,4年耐用のものを開発した。

塗料用の樹脂は,耐薬品性の良い塩化ビニル樹脂をベースにシリコン変性したものを新たに開発し,塗膜表面に劣化層が残らない自己研磨型の塗料の開発 につながった。

また,カーボンの種類により電解耐久性が異なり,炭化度が進み次亜塩素酸 イオン発生能を有するグラファイトでも,その形状により塗膜の耐久性が異な るため,電解耐久性試験により最適なカーボン粉を選定した。

(3) 受傷時の防食上の健全性

船舶の場合は, 航走時に受傷し船体外板が海水中に露出することがあり, そ のような時の防食上の健全性を確認する必要がある。そこで, 受傷時を模擬し た試験片を製作し, 防食上の留意点について検討した。

まず下層の高導電膜については、銅粉を導電顔料とする導電塗料とアルミ溶 射膜、チタン箔、カーボン系導電塗料を適用し、その上にカーボン系の電極膜 を塗装して評価試験を行った。

その結果, 銅系の導電塗料を適用すると, 受傷して鋼鈑が直接海水に露出し た場合に, 銅メッキ現象により高導電膜と基板に短絡回路ができることが判明 した。その結果, 防汚性能の低下と防食上の問題に発展する可能性があり, 銅 粉系の塗料は本システムに適用できないことを明らかにした。またその他の材 料については, 防食上の問題はないことを確認し, 導電塗膜の仕様設計に反映 させた。

(4) 導電塗膜の仕様について

以上の(1)~(3)の成果により、本システムに適用する導電塗膜は、下層に 高導電膜、上層に電極膜の2層構造とした。 ①高導電膜

高導電膜は,導電顔料として3種類のカーボン粉を適用し,その体積濃 度は約60%である。また塗料樹脂は,アクリル樹脂(アクリル-1)を探索 した。しかし,それだけでは導電性が不足しており,それをチタン箔との 組み合わせで補っている。

すなわち, チタン箔を長手方向に等間隔で貼り付け, その上に高導電膜 を塗装するわけであるが, 長手方向はチタン箔の導電性で補い, チタン箔 間の部分は高導電膜の導電性でまかなわせるという思想である。

2 電極膜

導電顔料として最適なグラファイト粉を探索し、その体積濃度 40 % の 電解耐久性が、良好であった。一方塗料樹脂は、シリコン変性の塩化ビニ ル樹脂を開発した。 参考文献

- 3.1) 浅田泰司:カーボンブラックによる導電化,プラスチック, Vol.33 No.2, pp.44~54.
- 3.2) 藤ヶ谷義雄:導電性,絶縁性塗料(材料)と塗膜成果について,工業塗装, No.63 (1983), pp.34~42.
- 3.3) 庄司泰造:高分子への新しい導電性付与技術,導電性塗料の開発と応用, (昭和58年1月25日), pp.212~222.
- 3.4) 持田勲:炭素材の化学と工学(1990), pp.28~33.
- 3.5) 日本化学会編:化学便覧基礎編(昭和59年6月25日), pp.494~495.
- 3.6) 宇佐美正博, 植田健二, 友重清美, 堀口勉, 山崎弘:海水に接する構造 物の防汚装置, 特許2575866号, 平成8年11月7日.
- 3.7) 腐食防食協会:防食技術便覧(昭和61年11月28日), pp.13~16.
- 3.8) 宇佐美正博, 植田健二, 友重清美, 堀口勉, 太田昭三:海水に接する構 造物の防汚装置, 特許2102722号, 平成8年10月22日.
- 3.9) 宇佐美正博, 植田健二, 友重清美, 堀口勉, 太田昭三, 山崎弘: 海水に 接する構造物の防汚装置, 特許2647498号, 平成9年5月9日.



	銘 柄	エレクトロダグ 114	ミカサMKX727EMCコート
項目		(日本アチソン)	(ミカサ塗料)
バインダー		アクリル樹脂	アクリル樹脂
フィラー		グラファイト	グラファイト
加熱残分	(%)	25	30
残分中の灰	分(%)	-	0.07
溶剤不溶物	(%)	17	-
涂膜中の	フィラー(%)	68	43
EllK 1 19	バインダー(%)	32	57
塗膜中のフィラー Vol %		53	28
塗膜の抵抗率 (Ω·cm)		1.3×10 ⁻²	5×10^{3}

表 3.1 市販のカーボン系導電塗料の評価



図 3.5 エレクトロダグ114の海水中での陽分極特性



図 3.6 カーボン系導電塗料の組成と抵抗率の関係



図 3.7 一層方式カーボン系試作塗料の電流・電位計測結果

金属	元素	<u>温</u> 度 ℃	抵抗率 ρ 10 ⁻⁶ Ω·cm
銀	Ag	20	1.59
アルミニウム	Al	20	2.6548
	(99.996%)		
金	Au	20	2.35
コバルト	Со	20	6.24
鉄	Fe	20	9.71
銅	Cu	20	1.673
水銀	Hg	50	98.4
マンガン	$Mn(\alpha)$	23~100	185.0
ニッケル	Ni	20	6.84
金合	Pb	20	20.648
白金	Pt	20	10.6
	(99.85%)		
錫	Sn	0	11.0
チタニウム	Ti	20	42.0
(チタン)			

表 3.2 金属の抵抗率

(参考) 共立出版:化学大辞典(1989年8月15日第32刷)
 炭素(グラファイト) C 0.2~4×10⁻³Ω・cm
 *構造上異方性が著しい



図 3.8 銅系導電塗膜の銅粉濃度と抵抗率の関係



図 3.9 銅粉系高導電膜の電位・電流分布計測結果



図 3.10 AI箔を高導電膜とする試験片での電流分布計測結果

電極膜:カーボン/塩化ビニル樹脂系 (ビニル-1)

図 3.12 塗膜損傷部特性把握試験概要

電流密度	0.5 A/m^2
浸漬面	幅 6.7 cm×長さ 23 cm
欠陥部	ϕ 3 mm, ϕ 10 mm, ϕ 30 mm

表 3.3 標準単極電位 (酸化還元電位)

電 極 反 応	E_{i}° (V)	極限容量 (g/Ah)
$Li \longrightarrow Li^+ + e^-$	- 3.045	0.259
$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$	-1.66	0.335
$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	-2.38	0.454
$1/2H_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + e^-$	-0.820	0.0376 (H ₂)
$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	-0.762	1.22
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	-0.4265	1.04
$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^{-}$	-0.34	3.87 (Pb)
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	+0.807	7.484
$Cu^{2+}+2e^{-} \longrightarrow Cu$	+0.3448	1.185
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.236	1.62 (MnO ₂)
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.7995	4.025
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1.66	4.46 (PbO ₂)
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.3976	0.298 (O ₂)
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.65	0.708 (F ₂)

図 3.15 Fe, AIの腐食図 (CM=10-6mol/I)

第4章 導電塗膜による電解防汚性能の検証

目 次

了。""你们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们们
4.1 はじめに
4.2 長崎湾における海洋生物出現状況
4.3 フジツボの幼生を用いた必要電流量の検討 ・・・・・ 71
4.3.1 実験方法
4.3.2 結果と考察
4.4 小型試験片による実環境防汚試験
4.4.1 長崎湾内長浜桟橋での防汚試験
(1)実験 ······75
(2)通電法の検討
4.4.2 長崎湾以外の海域での防汚試験
4.4.3 防汚に必要な電流量
4.5 小型客船による実環境防汚試験
4.5.1 「つばめ」への部分施工
4.5.2 「つばめ」全面施工
4.6 まとめ
参考文献 82
図表
4.1 はじめに

海洋には,表 4.1^{4.1}に示すように多くの汚損付着生物が生棲しており,それ 6の出現時期はまちまちである。これらの生物のうち船舶の場合の有害生物の 代表は,カンザシゴカイやフジツボである。一方発電所の取水路の場合は,カ ンザシゴカイやフジツボの他に,ムラサキイガイ,ヒドロチュウ,ホヤなどが 毎年多量に付着・剥落し,後流側に流されトラブルの原因となっている。

第3章で開発した導電塗膜が,これらのすべての生物に対し効果のある通電 条件を,把握する必要がある。

そこで本章では,第3章で開発した導電塗料で試験片を製作し,防汚に必要 な通電条件の検討を行った。まずはじめに,長崎湾における付着生物の出現状 況を調査し,海水温度との関係を評価した。その後生物付着量の多い夏期の海 水温度下で,フジツボの付着期幼生を利用した付着性試験を行い,防汚に必要 な電流量を検討した。さらに小型試験片や小型客船を利用して実海域で防汚試 験を行い,フジツボの付着性試験との関係について評価した。

4.2 長崎湾における海洋生物出現状況

長崎湾内の湾奥部(松ヶ枝)と湾口部(長浜)において,月ごとに出現する 生物の種類と量を調査^{4.2)}した。調査には,比較的容易に実施できる試験板調査 法^{4.3)}を適用した。

調査期間は、1992 年 4 月 10 日から 1993 年 2 月 10 日の間である。調査に 用いた試験板は、25 cm × 25 cm、厚さ 4 mm の灰色塩化ビニル板で、海面下 約1 m にクレモナロープで垂下し、1 ヶ月ごとに新品と交換し、引き上げた試 験片の生物付着状況(湿重量と生物種)とフジツボの付着数を計測した。ただ し天候などの都合により、実際の浸漬期間は、16 日から 43 日間となった。

また試験板調査の際には、海水温度を計測しており、海水温度と生物付着量の関係について評価し、その結果を図 4.1 に示す。松ヶ枝と長浜の生物付着量 を比べると、長崎市街地に近く海水透明度の劣る松ヶ枝の方が多い。しかしど ちらの場合も、主な付着生物種は、フジツボ、カンザシゴカイ、ムラサキイガ イであり、夏期に相当する6月から9月の付着量が多い傾向も同じであった。

表 4.2 は、試験板に付着したフジツボの数を示している。生物付着量と同様 に、松ヶ枝と長浜の差は大きいが、どちらも7月から9月の付着数が多く、そ の時期の海水温度は 27 ℃程度であった。

以上のように,付着量は海水温度が高くなる夏期が最も多く,その時期にお ける評価が重要であることは明らかである。

4.3 フジツボの幼生を用いた必要電流量の検討

海象は年度により差があり、それに伴い生物の付着特性も異なってくるため、実海域での防汚試験は数年間を通して評価する必要がある。したがって、 その試験期間は長期にわたるため、短期間で評価できる手法が望まれた。

そこで、海洋生物を利用する評価法について検討した。

船舶を想定すると、船体外板の主な汚損付着生物は、フジツボ、カンザシゴカイである。

② 生物が付着した導電塗膜試験面の初期付着生物はフジツボである.

③長崎湾では、夏期にフジツボが多量に付着する.

④ フジツボの飼育技術が確立されており、年間を通して入手できる。 ことに注目して、フジツボの付着期幼生を利用して、防汚に必要な電流密度の 検討を、長崎大学水産学部の協力を得て行った。

図 4.2 にタテジマフジツボの生活史^{4.4})を示す。その付着期幼生は、すぐに付 ^着するのではなく、付着しやすい場所を探索し、一次(仮の)付着しても、そ ^{こが適当な場所でなければ他の場所に移動する特性を有している。}

そこで,絶えず有効成分を発生していなくとも,その一次付着後の探索時間 内に陽極として通電すれば,防汚できる可能性があると考え,通電方式の検討 も行うこととした。海洋生物のそのような特性を利用すると,絶えず有効成分 を発生させておかなくとも防汚できるので,いろいろな通電システムが考えら れる。

4.3.1 実験方法4.5)

フジツボとしては、本邦で代表的な種類であるタテジマフジツボ(Balanus amphitrite)を用いた。本種の付着期キプリス幼生を用いた付着実験法としては、マルチウエル法^{4.6}や循環流水式の付着実験法^{4.7),4.8)}があるが、ここでは後者の方法を使用した。ただし、通電により発生する次亜塩素酸イオンを系外に 排出する必要があるため、循環式ではなくかけ流しの流水式とした。

付着実験装置を図 4.3 に示す。容量約 30 リットルの水槽に,付着実験の容 器としてプランクトンネット(目合い 96 µm,ナイロン製)を用いて作成した 網生け簀(約5リットル)を設置した。これに9枚の試験基盤を垂下し,海水 を循環させつつ海水を交換した。

なお、この海水は隣接する長崎湾より揚水し、ネット濾過および砂濾過層を 通過させたものを約 200 リットルの予備水槽に収容し、ヒータにてキプリス幼 生が活性に活動する温度(27℃±1℃)に調節した。

付着実験水槽への濾過海水の供給量は,およそ 500 m Q / 分とした。この量は,次亜塩素酸イオンが水槽内に残留しないように設定したものであり,随時, 次亜塩素酸イオンを分析(オルソトリジン比色法)して残留していないことを 確認した。

試験片は,幅3cm,長さ15cm,厚0.5cmのアクリル板に,第3章で開発 した下記の導電塗膜を,試験片の周囲端面だけをマスキングして両面に塗装し た。塗装後周囲のマスキングテープを剥し,両面を独立した試験面として,試 験に供した。

(導電塗膜仕様)

高導電膜(カーボン/アクリル-1) 350 µm

電極膜(カーボン/ビニル-1) 350 µm

試験片の形状を,図4.4 に示す。図4.5 のように,9 枚の試験片は表裏の両 面が試験面となっており、これを放射状に吊り下げた。隣同士の試験片の相対 する面同士を対として通電した。

通電方式は、2枚の試験片のうち片方を陽極、他方を陰極として通電する連

続通電方式と、2枚の試験片を対として2時間ごとに陽極と陰極の極性を切り換える極性切り換え方式各々について評価した。通電試験時は、無通電の対照 図画を設け、それを基準に性能評価を行った。

長崎湾内長浜桟橋での防汚予備試験により、電流密度 0.1 A/m² の効果を確認 していたため、通電量は 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 A/m² とした。

試験片を網生け簀にセットした後通電し,その後キプリス幼生を800 尾投入 し,3日後に各試験面への幼生付着数を計測した。

なお、本種幼生は、浮游珪藻Chaetoceros gracilisを与えて長崎大学で飼育し、 5日目にキプリス幼生となったものを1日間冷蔵した後、実験に供した。また、 供試幼生数については、400,800および1200尾について実験した。

4.3.2 結果と考察

実験では,

① 通電法(連続通電法と極性切り換え法)の評価.

② 電流密度と防汚性能との関係把握(最適電流密度の把握).

③ 電極面の効果比較(陰極面で防汚できないか).

の検討を行い、通電方法の最適条件を把握することを目的とした。

実験時の性能評価は,通電試験の時も無通電面を数面設け,その面への付着 量を基準とし,それに対する通電試験面の付着量比率で行った。

キプリス幼生投入数の影響度試験では,800尾と1200尾とでは付着数がほぼ 同程度であったが,400尾ではそれらより若干減少し,また変動も大きかった。

タテジマフジツボ幼生に対する通電試験の結果を,表4.3 に示す。全ての実 験を通して,無通電区の稚フジツボの付着数は,1 面当たり平均9.0 個体から47 個体の間で変動した。これに対し,通電区では,平均0.2 個体から12 個体と なった。そして電流密度が大きくなるほど付着数が減少する傾向にあった。す なわち,電流密度が上昇するにしたがい,付着比率(通電区の付着数/無通電 区の付着数)が低下していることが明らかとなり,本システムがフジツボ幼生 の付着防止に有効なことを確認できた。 また,表 4.3 より陽極面と陰極面とにおける防汚効果を無通電面と比較する と,陽極は有効成分である次亜塩素酸イオンを発生しており付着防止効果は認 められた。一方陰極側でも,付着数が無通電区と比べて低くなっていることが 判明した。これは,陰極表面では溶存酸素の還元反応により水酸基イオンを生 成して,アルカリ性になっているためと考えられる。したがって,陽極面より 防汚効果は小さい傾向にあるものの陰極面でも,防汚効果が期待できることを 示している。

電流密度に伴う付着比率の変化を,図4.6に示す。電流密度が0.1 A/m²では, 付着比率はおよそ0.1 から0.5 で推移しており,無通電の場合に比べて付着数 が半分から1割に低下したことを示している。また,2時間ごとに陽極と陰極 とを切り換えた試験では,極性を固定した場合とほぼ同様の付着比率となった。

電流密度 0.2 A/m² では,付着比率はおよそ 0.1 から 0.2 で推移した。また, 1.0 A/m² では無通電と比較して 20 分の 1 程度に減少していた。

以上の実験より,実験室的には 0.1 A/m² の連続通電では半分以下の付着数に 制御することができ,0.2 A/m² では1割程度に減少させることが可能と判断さ れた。なお,0.5 および 1.0 A/m² では,効果は大きいものの塗膜の劣化が予想 される。

また連続通電法と極性切り換え法を比較すると,通電量が適当であればどち らも同様な防汚性能を発揮することを示しており,電流密度を0.2 A/m²以上に すれば,良いと考えた。

一方, 陰極時の電極表面は, 溶存酸素の還元反応による水酸基イオンにより アルカリ性になっているが, 陽極面より防汚効果は小さい。また, 電流密度を 大きくすると十分な防汚効果が期待できることを示している。しかし陰極面の 電流密度が大きくなると, その表面上に CaCO3 や Mg(OH)2 を生成するため, 白色の生成物でおおわれることとなる。

4.4 小型試験片による実環境防汚試験

フジツボの幼生を利用した付着性試験は、海水温度が27℃と夏期の水温に近 く、その温度条件のもとでフジツボに対する防汚電流量を把握した。しかし、 実用性を評価するためには、実海域のすべての海洋生物に対する効果の検証が 必要であり、実海域での防汚試験を行った。

4.4.1 長崎湾内長浜桟橋での防汚試験

長崎湾内長浜桟橋(三菱重工業(株)工場内)の海上筏で,防汚に必要な通電 条件を把握するため,電流密度や通電方式をパラメーターとした防汚試験を実 施した。

(1) 実験

防汚試験片は、下記のとおり製作した。

幅 20 cm,長さ 100 cmのアクリル板に通電用の電線を取り付けた後,第3章 で開発した高導電膜(カーボン/アクリル-1)を 350 μ m 塗装後,さらにその 上に電極膜(カーボン/ビニル-1)を 350 μ m 塗装した。

試験片を,水深約1m付近に吊り下げて通電し,一定期間ごとに試験片を引き上げて防汚性能を調査した。

なお,通電は市販の定電流制御型の直流電源で行った。比較用として, 亜酸 化銅系の防汚塗料と導電塗膜の無通電の試験片も吊り下げた。

(2)通電法の検討

海洋生物の付着特性を考慮すると,絶えず通電しなくとも防汚できる可能性 があり,絶えず陽極として通電する連続通電方式と,一定時間陽極,その後通 電を停止する間欠通電方式で防汚試験を行い,その後,間欠通電方式の停止期 間を陰極として利用する,極性切り換え方式の検討を行った。

フジツボの付着性試験や表 1.1 に示したカーボン電極で防汚効果のあった電 流密度(0.1 A/m²)を考慮して,防汚試験を行うこととした。

通電条件は、電流密度 0.03, 0.05, 0.1, 0.2 A/m²の連続通電方式と, 0.05,

0.1, 0.2 A/m² で 6 時間陽極 18 時間停止, 2 時間陽極 6 時間停止の間欠通電 方式とした。

その評価結果を,表4.3 に示す。連続通電方式では,0.05 A/m²以上で年間を 通して防汚できた。また間欠通電方式では,0.05 A/m²では防汚効果が十分でな く,0.1 A/m² の2時間陽極6時間停止の条件は,年間を通して防汚性良好であ った。しかし6時間陽極18時間停止の試験片には,生物が付着した。

したがって,間欠通電方式では,2時間陽極6時間停止,電流密度0.1 A/m²以上で通電すれば,年間を通して防汚できることが判明した。

そこで、間欠通電方式の応用として、停止している期間の電極を、陰極とし て使う通電システム(極性切り換え法)の検討を行った。すなわち、2時間陽 極6時間停止の場合は、長1m,幅1mの試験面を4分割して導電塗膜を施工 し、1面を陽極として残り3面を陰極とし、陽極の区画を2時間ごとにずらし ていく通電方式であり、電流密度0.1 A/m²の防汚試験を行った。その結果を図 4.7 に示すが、年間を通して良好な防汚効果を確認し、極性切り換え方式の有 効性を検証した。

なお船舶では、左舷と右舷に導電塗膜を塗り分けて、その間で通電させる極 性切り換え方式を採用することとしたため、実海域の防汚試験で、極性切り換 え方式を評価する場合は、2時間ごとに陽極と陰極を切り換える通電方式を標 準とした。

4.4.2 長崎湾以外の海域での防汚試験

長浜で得られた通電条件が,他の海域に通用するかを確認するため,中京地区の武豊(平成3年3月~平成4年9月),東京湾内の東扇島(平成3年4月~平成5年3月)と五井(平成3年6月~平成4年9月)で防汚試験を行った。

導電塗膜の仕様は,長崎湾長浜の場合と同じにして,試験片の大きさを幅30 cm,長50 cmとした。また通電条件は,電流密度0.1 A/m²付近で,連続通電方式と2 時間ごとの極性切り換え方式として,評価した。

電流密度 0.1 A/m² では,3 実験海域とも水温が高くなる夏期に生物が付着した。その結果の一例として図 4.8 と図 4.9 に東扇島と五井の結果を示す。東扇島の試験は、4 月後半からの通電試験であり、最初の 2 ヶ月は良好な防汚効果を示したが、7 月後半の調査でフジツボの付着が見られた。一方五井の試験は、5 月末からの通電であり、約 1 ヶ月後の調査でフジツボの付着が認められた。

そこで,調査時に生物が付着している場合は,その付着生物をかきおとして 清掃し,前の設定値より電流密度を高くして,そのあとの防汚効果を調べ,防 汚に必要な電流密度を推定した。

その結果,東扇島では夏期に約 0.12 A/m²,五井では 0.2 A/m² 付近に最適値 があると判断された。

その後も各地の海域で,無通電の試験片や防汚塗料を比較材として,防汚耐 久性試験を行い,良好な結果が得られた。防汚試験を行ったのは,港内として 桜木町,呉,清水,発電所の取水口付近は,四日市,敦賀,相生,姫路,阿南, 新仙台,美浜である。

その結果の一例として,清水港での2年経過後の結果^{4.9}を,図4.10に示す。 通電条件は夏期の電流密度を 0.2 A/m²,その他の季節は 0.1 A/m² とした極性 切り換え方式であった。比較の無通電面(試験片基板)や防汚塗料面には生物 がびっしり付着しているのに対し,導電塗膜試験面には,生物の付着がなく, 標準の通電条件で完璧な防汚が図れたことを示している。

しかし一部の海域では、7月または8月に数個のフジツボの付着が見られ、 それをゼロにするためには、大幅に電流量を増やし0.5 A/m²程度の電流が必要 であった。

また, 0.2 A/m² の条件下で付着したフジツボを, そのままの状態で通電して おくと, ある程度の大きさまで成長するが, 自然に剥落し防汚性能が回復する ことを確認した。これは, 導電塗膜の表面が酸化劣化し, 1 年に 40 μm (シリ コン変性塩化ビニル樹脂系電極膜の場合) 程度減耗する特性によるものと思わ れる。

4.4.3 防汚に必要な電流量

海洋生物の出現種とその数は季節により差があり,夏期とその他の季節の付 着特性が極端に異なり,それに応じて防汚に必要な電流量が異なることが判明 した。すなわち,海水温度が高く海洋生物の出現数の多い夏期の電流量は,他 の季節の2倍程度必要である。導電塗膜の耐久性を考えると,年間を通して夏 期の条件で通電するより,季節により電流量を変更した方が得策である。

フジツボの幼生による付着性試験では,海水温度 27 ℃(長崎湾では夏期の水 温に相当)の防汚に必要な電流量として,0.1 A/m² で 50 %以上の低減効果, 0.2 A/m² で 90 %の低減効果であった。

実海域での防汚試験では、0.1 A/m²の場合は、海域により効果にバラツキが みられ、0.2 A/m²の場合は、どこの海域でも有効であった。またその電流量は、 実海域に生棲するすべての生物に対しても有効であった。

そこで,標準の通電条件として,夏期 0.2 A/m²,その他の季節 0.1 A/m²の極 性切り換え方式を採用することとした。

4.5 小型客船による実環境防汚試験

小型客船実船試験は,

① 鋼船への施工法の確立.

② 試作導電塗膜の防汚耐久性の評価.

③ 通電システムの検証.

を目的に実施した。

三菱重工業(株)長崎造船所は,長崎と香焼に工場があり,その工場間を40 トンの小型客船「つばめ」を交通船としてつないでおり,その交通船は1日に9 往復している。

その小型客船を利用して,昭和63年8月に実環境防汚試験(実船試験)^{4.10}) を開始した。

4.5.1 「つばめ」への部分施工

初期の実船試験は,船体の一部に導電塗膜を施工することとし,図4.11のように左舷の船腹に各2m²の試験面を2区画設けた。適用した導電塗膜の仕様は,第3章で述べた導電塗膜の開発の過程で,最も有望と思われた下記仕様のものであり,昭和63年8月に施工した。

(塗装仕様)

高導電膜	銅/アクリル-1	膜厚	350μ m
電極膜	カーボン/ビニノ	ル-1 膜厚	350μ m
(通電条件)			
夏期	平均電流密度 0	1.2 A/m^2	

その他の季節 平均電流密度 0.1 A/m²

通電方式として,連続通電と極性切り換え通電の試験ができるように,各々の試験面に対し,陰極用の鋼管を底部に相対して取り付けた。はじめは,連続通電方式で防汚性能を確認し,その後,極性切り換え方式に変更して,図4.12のような防汚性能が得られた。

この試験では、比較として有機錫系防汚塗料面(ピンク色), 亜酸化銅系防 汚塗料面(赤色), 絶縁塗料面(生物付着)を設けており, どちらの通電方式 とも比較面に対し良好な防汚効果を示した。しかし銅イオンの溶出による緑青 が導電塗膜の一部に見られ, 耐久性面に課題があることを示していた。

4.5.2 「つばめ」全面施工

その後平成2年8月に,改良された導電塗料を全面(左舷4区画,右舷4区 画に分割施工)施工して,標準的な極性切り換え方式で防汚耐久性試験を開始 した。

(導電塗膜塗装仕様)

高導電膜	カーボン/アクリル-1	膜厚	350μ m
電極膜	カーボン/ビニル-1	膜厚	350 μ m

この全面を利用した実船試験では,前述の目的の他に,次の①②を試験の 狙いとした。

① 船尾プロペラ部の防食特性の確認.

②補修技術の検証.

塗装後と通電約1年後の「つばめ」の外観を、図4.13に示す。良好な防汚 性能を示しており、プロペラおよびその周辺部に腐食の兆候はなく、本システ ムの健全性を確認した。

また,浮遊物などによる受傷で,一部外板部に導電塗膜の剥離箇所などもみ られたが,その部分の剥離が拡大することはなかった。不具合があればその都 度補修法を確立し,平成7年4月まで実船試験を継続した。

それらの成果を基に、大型船のパッチ試験に展開していった4.11)。

4.6 まとめ

第3章で開発した導電塗料への通電条件を把握するため、フジツボ幼生を利用した付着性試験と実海域下での実証試験を行い、次の成果を得た。

(1) 長崎湾における海洋生物出現状況

海洋生物の出現状況は、水温が高くなる6月ころから多くなり、8月から9月 がピークとなる。付着生物種は、フジツボ、カンザシゴカイ、ムラサキイガイ が主で、特に水温が27℃付近でフジツボの付着数が多くなっていた。

(2) フジツボの幼生を用いた必要電流量の検討

フジツボの付着期の幼生を用いて、その幼生が活発に活動する水温下(27℃) で、防汚に必要な電流密度と通電システムの評価を行った。

生物付着抑制効果は、無通電部に対し、0.1 A/m² で50 ~ 90 %、0.2 A/m² で は 80 ~ 90 % であった。極性切り換え方式と連続通電方式を比べると、適当な 電流密度を選定すれば性能差はみられず、極性切り換え方式の有効性を確認した。

(3)小型試験片による実環境防汚試験

実環境下での防汚試験では,年間を通じて季節ごとの最適電流量を把握する

ため, 電流量をパラメータとした防汚試験を行った。

長崎湾内長浜桟橋で,防汚に必要な電流密度は,年間を通じて 0.1 A/m² であったが,他の 13 海域では,夏期の電流量を 0.2 A/m² に増加させる必要があった。これはフジツボの幼生を利用した付着性試験の結果を反映しており,良い 相関が得られたと言える。

そこで、どこの海域でも防汚性を発揮できる電流密度として、夏期 0.2 A/m²、 その他の季節 0.1 A/m² を選定した。

(4)小型客船による実環境防汚試験

交通船「つばめ」を実験船として,鋼鉄船への施工法の検討,通電システム の検証,試作導電塗料の防汚耐久性評価を行い,次の成果が得られた。

絶縁膜の塗装, チタン箔の施工, 導電塗膜の塗装法の検討を行い, 施工技術 を確立すると共に補修法を検証した。

また,船舶の通電方式は次のようにした。

①2時間ごとの極性切り換え方式

船舶に本システムを適用する場合,別途対極を取り付けるとなると,そ れが航走時の抵抗となり燃費ダウンの原因となる可能性が高いため,左舷 と右舷に導電塗膜を塗り分けて,その間で通電するシステムとした。そう すれば,従来の船形にそのまま適用することができる。

防汚に必要な電流密度

季節により海洋生物の付着特性が異なり,水温が 20 ℃を越え 30 ℃程度 に高くなる夏期と,その他の季節で防汚に必要な電流量が異なる。そこで, 導電塗膜の耐久性を考慮し,下記の平均電流密度を,標準条件とした。

夏期0.2 A/m²その他の季節0.1 A/m²

参考文献

- 4.1) 梶原武:付着動物の生物指標としての生態特性,海洋環境保全の基礎的 研究(最終報告書) (1978), pp.272~284.
- 4.2) 北村等,宇佐美正博:長崎湾内の松ヶ枝と長浜における付着生物,長崎 大学水産学部研究報告,第74・75号合併号(1993), pp.25~29.
- 4.3) 梶原武:付着動物の調査法,付着生物研究, vol.1 (1979), pp.21~27.
- 4.4) 電気化学協会:海生生物汚損対策マニュアル,技報堂, (1991.3.8), pp.65.
- 4.5) 北村等,宇佐美正博:導電塗膜電解システムによるフジツボ幼生の付着
 阻止, SESSILE ORGANISM, vol. 15 No.1 (1998), pp.1~4.
- 4.6) D.Rittschof, E. S. Branscomb, and J. D. Costlow : Settlement and behavior in relation to flow and surface in larval barnacles, Balanus amphitrite Darwin, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., vol. 82 (1984) , pp.131~146.
- 4.7) I. Katsuyama, R. Kado, H. Kominami, and H. Kitamura : A screening method for test substances on attachment using larval barnacle, Balanus amphitrite, in the laboratory, Marine Fouling, vol. 9 (1992), pp.13~14.
- 4.8) H. Kitamura and Y. Nakashima : Crude extracts of settlement factors from the barnacle Balanus amphitrite, OEBALIA, vol. 16 (1993) ,pp.609~613.
- 4.9) 漁船協会,漁船機関技術協会,平成8年度漁業新技術開発事業
 「微弱電流による海洋生物付着防止技術の開発」研究報告書, (平成9年3月), pp.20.
- 4.10) M. Usami, K. Tomosige, H. Morita : Marine Organism Prevention System by Electrolysis Technology, Proceedings of the Fourth International Offshore and Polar Engineering Conference, (1994.4), pp.644~646.
 4.11) 宇佐美正博,友重清美:導電塗膜による無公害海洋生物付着防止システ

ム,日本造船学会誌, No.795 (1995), pp.692~696.

分 類 群	総種類数	固着性種類
バクテリア, 菌類 (Bacteria, Fungi) 珪藻 (Diatoms) 海藻 (Algae)	51 111 452	51 111 452
計	614	614
原生動物(Protozoa) 海綿動物(Porifera) 腔腸動物(Coelenterata) 環形動物(Annelida) 触手動物(Tentaculata) 軟体動物(Mollusca) 節足動物(Arthropoda) 棘皮動物(Echinodermata) 原素動物(Protochordata) その他無脊椎動物(other invertebrates)	99 33 286 108 139 218 292 19 116 29	21 33 286 35 139 95 120 0 116 0
言十	1,339	845
승 카	1,953	1,459

表 4.1 汚損付着生物の種類数



図 4.1 海水温度と海洋生物付着量との関係(長崎湾内での調査)

調査日	4/10 - 5/	/21 - 6	/16 - 7	/20 - 8	/10 - 9/	14 - 10)/14 - 11	/26 - 12,	/14 - 1/	21 - 2/10
浸漬期間(日)	41	25	34	21	33	30	43	16	38	20
松ヶ枝(個)	8	800	1068	2900	3704	23	273	13	0	0
長 浜 (個)	4	0	7	264	189	0	2	0	0	0

表 4.2 フジツボの付着数計測結果(長崎湾内での調査)



図 4.2 タテジマフジツボの生活史



図 4.3 実験水槽(試験区画はナイロンネット(96 µm)で仕切り)



図 4.4 試験片の形状;幅3cm,長15cm,厚0.5cmのアクリル板の両面を 導電塗膜で塗装





電流密度	基板の	稚フジ	ツボ数/面	付着比率
(A/m^2)	極性	通電	無通電	(通電/無通電)
0.1	陽極	0.5	9.2	0.16
	陰 極	4.2	9.2	0.46
0.1	陽極	5.8	20	0.29
	陰 極	7	20	0.35
0.1	陽極/陰極	3.8	20	0.19
	極性切換	3.9	9.0	0.43
		12	39	0.32
0.2	陽極	1.1	9.0	0.13
	陰 極	3.3	9.0	0.36
0.2	陽極	1.3	39	0.03
	陰 極	5.3	39	0.13
0.2	陽極/陰極	1.0	9.0	0.11
	極性切換	6.2	39	0.16
		0.8	47	0.02
0.3	陽極	0.2	22	0.01
	陰 極	1.8	22	0.08
0.5	陽極	1.7	14	0.12
	陰 極	2.3	14	0.16
1.0	陽極	0.7	14	0.05
	陰 極	0.7	14	0.05

表 4.3 フジツボ幼生を利用した付着性試験結果



通電	时行动用*	
電流密度(A/m ²)	通電方式	防伤幼术
0.03	連続通電	×
0.05	連続通電	0
0.1	連続通電	0
0.05	間欠通電	×
0.1	(6H通電, 18H停止)	×
0.05	間欠通電	×
0.1	(2H通電, 6H停止)	0

表 4.4 長崎湾内長浜桟橋での防汚耐久性試験

* 〇:付着なし

×:付着



図 4.7 長浜桟橋海上筏試験:約1年後の状況 (4面極性切換通電方式の効果確認)



H3.4.24 (初期)



0.1A/m²

H3.8.27 (3ヶ月後)





図 4.8 東扇島における導電塗膜防汚耐久性試験(H3.4.24通電開始)



H3. 6. 19





図 4.9 五井における導電塗膜防汚耐久性試験(H3.5.25通電開始)



導電塗膜



FRP基板

Cu2O系防汚塗料

図 4.10 清水港における導電塗膜防汚耐久性試験(2年後の状況)



図 4.11 導電塗膜施工図 (導電塗膜と陰極の配置関係)



図 4.12 小型船「つばめ」部分施工実船試験 (3ヵ月後の防汚性能)



船側部1年後の状況



船尾部1年後の状況

図 4.13 「つばめ」実船試験の状況

第5章 導電塗膜システム設計に関する 数値解析法の検討

目 次

	貝
5.1 はじめに	94
5.2 電流・電位分布数値解析法の検討	95
5.2.1 電流・電位分布推算式の導出	95
(1)計算モデルの考え方	96
(2)基本式の誘導	97
5.2.2 チタン箔施工部を含めた数値解 ・・・・・・・・	101
(1)計算モデル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	102
5.2.3 数値解析法の適用拡大について	105
5.3 大型水槽実験による検証	106
5.3.1 実験	106
5.3.2 結果および評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・	106
5.4 設計因子の検討	108
5.5 まとめ	109
参考文献	110
図書	111

5.1 はじめに

導電塗膜による海洋生物付着防止技術の実用化にあたって,導電塗膜の電 流・電位分布を均一に保つことは,次の理由から重要である。

① 海洋生物付着防止に必要な電流密度を保持し,確実に海洋生物の付着を 防止する.

② 過大な電流密度は導電塗膜の劣化を早め、長期耐久性を望めない.

③ 消費電力の適正化を図る.

導電塗膜は、その開発経緯を第3章で示したように、カーボン粉と有機系の 塗料樹脂で構成されている。それは、電解反応によって塗膜の表面で発生する 成分により酸化劣化する傾向があり、カーボン粉と塗料樹脂の構成が耐久性を 決めると言ってよい。また、その劣化は通電量が大きいほど早いので、流す電 流量は必要最低限にしないと長期耐久性が得られない。

一方,本システムでは,導電塗膜施工面を均一な電流密度にするのが理想で ある。しかし導電塗膜自身に抵抗があり,それによるオーム損や導電塗膜間の 距離やその配置により,電気の流れ方が変わるため,その挙動を評価・推定す る必要がある。

さらに導電塗膜は、チタン箔 / 高導電膜 / 電極膜と抵抗率の異なる材料の組 合わせで構成されており、短柵状のチタン箔を一定間隔ごとに貼り付けて使う ため、その施工間隔により物量が変わる。また高導電塗膜の厚さにより塗膜の 抵抗が変わり、電流分布が変化するため、その仕様は施工物の大きさや形状に 合わせてコスト的に最適化する必要がある。

そこで本章では,導電塗膜の最適仕様の設計を,簡単な机上検討で行えるようにすることを目標に,数値解析法による電流・電位分布推定法の検討を行い, 実験によりその有効性を確認した。

5.2 電流・電位分布数値解析法の検討

第3章では,導電性の目標値を設定するため,導電塗膜から流出する電流の 流れのみに注目して,電流電位分布を推算する手法を検討した。ここでは,対 極の配置を考慮して,電流・電位分布の解析法について検討した。

5.2.1 電流・電位分布推算式の導出^{5.1)}

導電塗膜施工面の電流分布を模式的に示すと図 5.1 のようになり,電流密度 は通電端付近が高く,先端にいくほど低くなる傾向が推定される。

ー般に,一様な抵抗率を有する媒体中の電流密度分布の問題^{5.2)}は,(5.1)式のように表わせる。

$$\nabla^2 \mathbf{V} = 0, \quad \mathbf{i}_{\mathbf{b}} = -\frac{1}{\rho} \nabla \mathbf{V} \tag{5.1}$$

ここに、Vは電位、ibは電流密度、ρは海水の抵抗率である。

導電塗膜の陽極面および陰極面に注目すると,各電極面の電位と電流密度 は,(5.2)式,(5.3)式のように表わすことができる。

 $V_{a} = (V_{a})_{eq} + \gamma_{a} \cdot i_{a}$ $V_{c} = (V_{c})_{eq} + \gamma_{c} \cdot i_{c}$ (5.2)

$$i_{a,c} = \pm \frac{1}{\rho} \left[\frac{dV}{dn} \right]_{s}$$
(5.3)

ここに、 $(V_a)_{eq}$, $(V_c)_{eq}$ は陽極面,陰極面の導電塗膜の平衡電位, γ_a , γ_c は陽極面,陰極面の分極抵抗である。 i_a , i_c は陽極および陰極面の電流密度, $\frac{dV}{dn}$ は陽極および陰極面に垂直方向(法線方向)の電位勾配である。(5.2)式,(5.3)式の境界条件を満足するように、(5.1)式を解けばよい。

しかし, 陽極, 陰極面における分極抵抗 γ, γ, は, 例えば (5.4)式から (5.9)

式に示すような反応速度およびその比率などにより決まるため、単純ではない。

(陽極面)

 $Cl^- + OH^- \rightarrow ClO^- + H^+ + 2e \tag{5.4}$

 $H_2O \rightarrow 1/2 \ O_2 + 2H^+ + 2e$ (5.5)

(陰極面)

 $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (5.6)

 $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (5.7)

 $Ca^{++} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ (5.8)

 $Mg^{++} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2$ (5.9)

それ故に γ_a, γ_cを理論的に求めることは困難で, 例えば 図 5.13 に示す分 極特性から決定する必要がある。

一方適用する構造物形状が複雑である場合の,有効な計算手法である有限要素法(FEM)による電流・電位分布の推算^{5.3) 5.4)}は,計算の入力データと計算量が膨大となるため,できるだけ容易に計算できる手法の開発が望ましい。

そこで、① γ_a, γ_cは電流と一次の関係にある と仮定し, さらに、② 電流 流線について制限を加える ことにより、簡易型数値解析式を導く検討をした。 (1)計算モデルの考え方

船体外板の船底キール部に絶縁層(目地)を設け,その両側に導電塗膜(c, c')を塗装し,通電端子から通電する場合を考えた。図 5.2 に示すように,通 電端子を a-a' または b-b' に設けて通電する 2 ケースが考えられる。

すなわち, a から c 面, 海水を経由して c' 面 a' に通電する場合と, b から導 電塗膜(c, c')を通して b' に通電する場合である。

a-a'から通電する場合は,船体中央部分の左舷と右舷に導電塗膜を塗り分けて,通電端子を船の喫水線方向に設けて通電する場合に相当する。b-b'からの通電は,船首や船尾付近の左舷と右舷に導電塗膜を塗り分けて通電する場合に相当する。

(2) 基本式の誘導

① a-a' 通電の場合

図 5.3 に示すように、長さ L, 巾 W の電極板 (c, c') が絶縁膜(目地) lをはさんで角度 θ で対向しており、通電端子部分の a, a' には、図 5.3 に示 すように電気抵抗ゼロの理想金属箔があるとする。電極板の任意の位置に、長 さ方向に単位巾の細帯を考え、この中の電流の流れを次のように仮定する。

通電端子(L_0)から流入する電流 I は,厚さtの導電塗膜をX軸に沿って 流れるものとし、X軸方向における電位降下分に相当する電流が、逐次導電塗 膜表面から海水(Z軸方向)に流出し、対極に流れるものとする。すなわち、 Δx 間で減衰した電流分は、Z方向へ流出した電流に等しい。

単位巾の導電塗膜について考えると次式が導かれる。

$$\Delta V_{x} = -\frac{\rho_{p}}{t} i_{x} \cdot \Delta x \tag{5.10}$$

$$\Delta i_x = -\frac{V_x}{f(\gamma, R_s)} \cdot \Delta x \tag{5.11}$$

ここに,

t	: 導電塗膜(高導電膜)厚さ
ρ_p	: 導電塗膜(高導電膜)抵抗率
ΔV_x	: Δx 間の電位差
Δi_x	: Δx 間で減衰する電流
f (γ,	R_s) :抵抗成分 (γ や R_s の関数を意味する。 γ :陰・
	陽極の導電塗膜(電極膜)と海水界面間での反応

に伴う分極抵抗, R。:海水抵抗率)

実用に供している導電塗膜の構成は,図 5.4 に示すように下層に高導電膜, 表層に電極膜よりなる二層構造である。しかし電極膜の導電性は,高導電膜の ¹⁰⁰分の1程度であり,計算にあたって電流の流れは通電端から高導電膜,電 極膜を通って海水中に流出していくものとした。 各式の両辺を Δx で割り, Δx を 0 に近づけて極限をとると次式が得られる。

$$\frac{\mathrm{d}V_x}{\mathrm{d}x} = -\frac{\rho_p}{t}\mathrm{i}x\tag{5.12}$$

$$\frac{\mathrm{di}x}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{V}x}{\mathrm{f}(\gamma,\mathrm{R}_{\mathrm{s}})}$$
(5.13)

ここで次の仮定を設ける。すなわち,

仮定 1

 $f(\gamma, R_s)$ において、 γ は導電塗膜の分極抵抗で、電流に対し非線形であるが、ここでは一定値とする。さらに海水を通って、x点で対極へ流れる電流流線に沿う海水抵抗を $\pi x R_s$ と仮定する。したがって、導電塗膜 c-c'の角度を θ とすれば、海水抵抗成分は(360 – θ) $\pi x R_s$ /180 となる。

(5.12)式, (5.13)式を, 仮定にしたがって次のように記述する。

$$\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{x}}}{\mathrm{d}\mathrm{x}} = -\frac{\rho_{\mathrm{p}}}{\mathrm{t}}\mathrm{i}_{\mathrm{x}} \tag{5.14}$$

$$\frac{\mathrm{di}x}{\mathrm{dx}} = -\frac{\mathrm{V}x}{(\gamma_{\mathrm{o}} + \gamma_{\mathrm{s}} \mathrm{x})}$$
(5.15)

ただし, $\gamma_o = \gamma + \varrho R_s = \gamma_a + \varrho R_s$ (アノードの場合) = $\gamma_c + \varrho R_s$ (カソードの場合)

QR。は目地部の海水抵抗

 $\gamma_s =$ (360 - θ) $\pi R_s / 180$

$$\begin{aligned} \frac{d^{2}i_{x}}{dx^{2}} &= -\left\{\frac{-\gamma_{s}}{\left(\gamma_{o} + \gamma_{s}x\right)^{2}}V_{x} + \frac{1}{\gamma_{o} + \gamma_{s}x} \cdot \frac{dV_{x}}{dx}\right\} \\ &= -\left\{\frac{-\gamma_{s}}{\left(\gamma_{o} + \gamma_{s}x\right)^{2}}\left(-(\gamma_{o} + \gamma_{s}x)\right)\frac{di_{x}}{dx} + \frac{1}{\gamma_{o} + \gamma_{s}x}\left(-\frac{\rho_{p}}{t}i_{x}\right)\right\} \end{aligned}$$

$$= -\left\{\frac{\gamma_{s}}{\gamma_{o} + \gamma_{s}x} \cdot \frac{di_{x}}{dx} - \frac{1}{(\gamma_{o} + \gamma_{s}x)}\frac{\rho_{p}}{t}i_{x}\right\}$$

$$= \frac{1}{\gamma_{o} + \gamma_{s}x} \left(-\gamma_{s} \frac{di_{x}}{dx} + \frac{\rho_{p}}{t} i_{x} \right)$$
(5.16)

F (I) = y =
$$\frac{di_x}{dx}$$
 (5.17)

$$F (II) = \frac{dy}{dx} = \frac{d^2ix}{dx^2}$$
(5.18)

とすれば、(5.16)式、(5.17)式、(5.18)式から次式が導かれる。

$$F (I) = -\frac{V_x}{(\gamma_o + \gamma_s x)}$$
(5.19)

$$F (II) = \frac{1}{\gamma_o + \gamma_s x} (-F(I)\gamma_s + \frac{\rho_p}{t}ix)$$
(5.20)

初期値をx = 0, $i_x = 0$ として, F(I) に任意の数値を与え, ルンゲ・クッ タの公式により, 目標とする通電電気量^{i_{11}} I₀ と計算による流出電流量($\frac{di_x}{dx}$) の総計が一致するまで, F(I)をパラメータとして計算した。

計算にあたっては、導電塗膜の長さ(L)を全て100 cmに変換し、t, ρ_p , R_s, ix などを等価変換して計算した。したがって、計算キザミ巾を 0.1 とした場合 は、導電塗膜の長さに関係なく 1000 回の計算で完成することができる。

② b-b' 通電の場合

図 5.5 に示すように,導電塗膜(c, c')上の通電部 m の位置に, 巾 W 方向に沿って微小範囲の帯を考え, a-a'の通電において仮定したと同じような電流経路を想定した。

注1)電極寸法L(m)×W(m),電流密度が0.1 A/m²であれば, I_oはL×W× 0.1 (A)である。 $x=0 \sim L$ の範囲で独立に計算した電流量を積算し,理想金属箔上($x=0 \sim L$, y=0)に加わる電圧(通電端部電圧)は一定であることを利用して,通電目標電流量と計算電流量が,一致するまで計算を繰り返した。

X軸上のm (x=m)における微小帯の中での電流・電位の関係については, 5.2.1(2)①で述べたと同じく,一組の微分方程式が得られる。

$$\frac{dV_{y}}{dy} = -\frac{\rho_{p}}{t}i_{y} \qquad (5.21)$$

$$\frac{di_{y}}{dy} = -\frac{V_{y}}{(\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot m)} \qquad (5.22)$$

$$\frac{d^{2}i_{y}}{dy^{2}} = -\frac{1}{\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot m} \cdot \frac{dV_{y}}{dy} = -\frac{1}{\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot m} \left(-\frac{\rho_{p}}{t}i_{y}\right)$$

$$= \frac{\rho_{p}}{(\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot m)t}i_{y}$$

$$\therefore \quad \frac{d^{2}i_{y}}{dy^{2}} - \frac{\rho_{p}i_{y}}{(\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot m)t} = 0$$

この場合は、 i_v , V_v について (5.23)式の一般解を得ることができる。

$$i_{y} = C_{1} \exp(K_{y}) + C_{2} \exp(-K_{y})$$

$$V_{y} = C_{1}' \exp(K_{y}) + C_{2}' \exp(-K_{y})$$
(5.23)

$$\mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I}, \quad \mathbf{K}_{y} = \left[\frac{\rho_{p}}{(\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot \mathbf{m})t}\right]^{1/2}$$
 (5.24)

$$y = 0, i_y = i_{y_0}$$

 $y = W, i_y = 0$ の条件から

$$i_y = i_{y_0} \cdot \frac{\sinh(K_y(W - y))}{\sinh(K_yW)}$$
 (5.25)

(5.25)式は, 導電塗膜(x = m)における Y 方向の電流変化であり, そこから の海水中への流出電流密度(i_{p_x})は, (5.26)式で示される。

$$i_{p_x} = \frac{di_y}{dy} = -i_{y_0} \cdot \frac{\cosh(K_y(W-y))}{\sinh(K_yW)} \cdot K_y$$
(5.26)

上式でy = 0とおくと、その点の $i_{p_{x0}}$ は、(5.27)式で示される。

$$i_{p_{x0}} = -i_{y_0} \cdot \frac{\cosh(K_y W)}{\sinh(K_y W)} \cdot K_y$$
(5.27)

ー般に x における通電端子電圧 E_x は, (5.26)式において y = 0 とおいた電流 $i_{p_{x0}}$ と電極間抵抗成分 ($\gamma_o + \gamma_s \cdot x$)から (5.28)式で示される。

$$E_{x} = i_{Px0}(\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot x)$$
(5.28)

(5.28)式から次式が得られる。

$$\gamma_{x} = \frac{E_{x}}{i_{P_{x}0}} = (\gamma_{o} + \gamma_{s} \cdot x)$$
(5.29)

(5.29)式の γ_x は, X 軸の各点から導電塗膜を見たときその界面に存在する抵抗を意味するが, 各点(x) でその値は異なることが判る。

X 軸上の各点の電圧 E_x が,一定になる条件を満足するよう (5.26)式中の i_{y_0} を変化させ、全通電電気量 I_0 と計算による流出電流量の i_{p_x} の総計が等しくなるまで、X 軸に沿って $x = 0 \rightarrow x = L$ まで計算を進める。

5.2.2 チタン箔施工部を含めた数値解

5.2.1 においては, 電極の通電部分が同一電位に保持されるような理想的な通 ^{電用金属箔の場合の数値解であったが,本節では,通電金属箔内で電圧降下の} 生じる場合について,検討した。

(1)計算モデル

電極は,図 5.6 に示すように巾 M cm,厚さ t cmの帯状金属箔とその金属箔 と同じ厚さの導電塗膜から構成されているとする。通電は金属箔の一端から行 われ,金属箔へ流入する電流の流れを次のように考える。

 金属箔の一端から流入した金属箔内の電流は、金属箔側面と接する導電 塗膜へ一部流出しつつ減衰していく.

② 導電塗膜に流入した電流は,前述の流出モデルと同様に,塗膜表面から 海水中へ流出し減衰していく.

計算に当っては、①において金属箔側面に仮想の界面抵抗率 γ、を想定する。

②において、5.2.1 で述べた通電方式で a-a'(図 5.3)または、b-b'(図 5.5)
 の電流流出モデルの電流と電位の関係から導電塗膜の実効抵抗 γ_p (γ_o+

γ_s'x)を検討し、①の計算の中の γ_yと関連づけ、全体の電流分布を求めた。
 1) a-a'通電の場合

この場合には,図 5.7 に示すように金属箔側面に存在する仮想の抵抗率に相 当する γ_yは,5.2.1(2)①項で述べたように γ が常数の場合には,通電端子か らの距離に関係なく一定である。したがって,図 5.7 に示すように導電塗膜と 接する金属箔中に流れる電流の微小断面 y における電流電位の関係は,5.2.1 項 で述べたのと同じように,(5.30)式,(5.31)式で示される。

$$\frac{\mathrm{d}V_{y}}{\mathrm{d}y} = -\left(\frac{\rho_{\mathrm{M}}}{\mathrm{t}\cdot\mathrm{M}}\right)\cdot\mathrm{i}_{y} \tag{5.30}$$

$$\frac{\mathrm{di}_{y}}{\mathrm{dy}} = -\frac{\mathrm{t}}{\gamma_{y}} \cdot \mathrm{V}_{y} \tag{5.31}$$

ここに,

t : 金属箔の厚さ (cm)

- M : 金属箔の幅 (cm)
- ρ_M :金属箔抵抗率 (Ω-cm)
- γ_y:金属箔と導電塗膜界面に存在する仮想の抵抗率
 (Ω-cm²)

- 102 -

a-a' 通電においては, γ, が常数であるから一般解は (5.32)式, (5.33)式で示 される。

$$i_y = C_1 \exp(K_1 y) + C_2 \exp(-K_1 y)$$
 (5.32)

$$V_{y} = C_{3} \exp(K_{1}y) + C_{4} \exp(-K_{1}y)$$
(5.33)

$$K_{1} = \left(\frac{\rho_{M}}{\gamma_{y} \cdot t}\right)^{1/2}$$
(5.34)

境界条件を次のようにすれば、V_y, i_y について (5.35)式, (5.36)式の一組の 解が得られる。

$$\begin{pmatrix} y = 0 & i_{y} = i_{y_{0}} & V_{y} = V_{o} \\ y = w & i_{y} = 0 & V_{y} = V_{w} \end{pmatrix}$$
$$V_{y} = \frac{\sinh(K_{1}y)}{\sinh(K_{1}w)}V_{w} - \frac{\sinh(K_{1}(y - w))}{\sinh(K_{1}w)}V_{0}$$
(5.35)

$$i_{y} = \frac{\sinh(K_{1}(w - y))}{\sinh(K_{1}w)}i_{y_{0}}$$
(5.36)

金属箔側面から流出する電流 i' は, (5.36)式を微分して次式で示される。

$$i'_{y} = \left(\frac{di_{y}}{dy}\right) = -\frac{K_{1}\cosh(K_{1}(w-y))}{\sinh(K_{1}w)}i_{yo}$$
(5.37)

このように γ_y が常数の場合は, (5.37)式から得られる i'_y を金属箔側面から ^{導電塗膜へ}の流入電気量 I_oとして, 5.2.1 (2) ① で述べた方法で塗膜各部の電 ^{流分布を求めることができる。}

ただし、ここで述べた i'_y を求めるためには γ_y が必要である。これは5.2.1(2) ①項で述べた計算手法において、ある点での金属箔から導電塗膜への仮の通電 電気量を i_a として, x = L (通電端) における $i_a = i_{aL}$ とし, その点の電極間に かかる電圧を V_{max} とする。

また金属箔の側面と接する導電塗膜表面の仮想の抵抗(分極抵抗,導電塗膜の抵抗率,海水の抵抗率に影響される)を γ_x とし, x = Lの値を γ_{xL} と表わすと, V_{max} は (5.38)式で表わせる。

$$V_{\max} \stackrel{\text{(E2)}}{=} = i_{aL} \cdot \gamma_{xL}$$

$$\gamma_{xL} = \left(\frac{V_{max}}{i_{aL}}\right)$$
(5.38)

ここで、 γ_{xL} を単位面積あたりの抵抗率となるように補正すれば、これは γ_{yL} と一致する。これを各点に適用可能な一般式で表わすと、(5.39)式となる。

$$\gamma_{y} = \gamma_{x} \cdot t \quad (\Omega - cm^{2})$$
(5.39)

計算の手順をまとめると,以下のとおりとなる。

① 5.2.1 (2) ① 項で述べた手法で (5.38)式, (5.39)式から γ, を求める.

② (5.29) 式から $Y \rightarrow 0 \sim W$ のときの金属側面の i_v を求める.

③ 5.2.1 (2) ① 項で得られた通電電気量 i_a のときの $F(I) = (\frac{di_x}{dx})_{0-L}$ の各点の値を (i'_y/i_a) で補正して導電塗膜上の電流分布を求める.

2) b-b' 通電の場合

この場合の導電塗膜と接する金属箔の微小断面 x における電流電位の関係 は, 5.2.2 (2) 項で示したと同じように

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{V}_{x}}{\mathrm{d}x} = -\left(\begin{array}{c} \rho_{\mathrm{M}} \\ t \cdot \mathbf{M} \end{array}\right) \mathbf{i}_{x}$$
(5.40)

注2)図 5.3 中の s-s'間の電圧降下(負荷電圧)を意味する。(5.15)式参照

$$\frac{\mathrm{di}_{x}}{\mathrm{dx}} = -\frac{\mathrm{t}}{\gamma_{x}} \cdot \mathrm{V}_{x}$$

で示される。

金属箔側面と接する導電塗膜の仮想の抵抗 γ_x は, 5.2.1 (2) ② 項で述べた (5.29)式に明らかなように, 金属箔の場所(x位置)で異なるので a-a'通電の ような一般解は得られない。

(5.41)

しかし、この場合は前述の (5.29)式に示した γ_x ($\gamma_x = (\gamma_o + \gamma_s \cdot x)$)による補 Eを、5.2.1 (2) ① で述べた F(I) (5.19)式で行いながら、目標通電電気量と i'_y の 総計が一致するまで計算を繰り返して、金属箔各点から流出する電流 i'_y を求め ることができる。また (5.26)式に示した i_n は、

$$\mathbf{i}_{p_x} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{i}_y}{\mathrm{d}y} = -\mathbf{i}_{y_0} \frac{\cosh(\mathbf{K}_y(\mathbf{W} - \mathbf{y}))}{\sinh(\mathbf{K}_y\mathbf{W})} \cdot \mathbf{K}_y$$

 $i_{y_0} = i'_x$ とおいて i_{p_x} を求めることによって導電塗膜中の電流分布が求められる。

5.2.3 数値解析法の適用拡大について

図 5.8 は,通電用金属箔が逆 L 型 (a-a', b-b'通電の組み合わせ)の場合 や,複数の a-a', b-b'通電の例であるが, 5.2.1 ~ 5.2.2 項で述べた計算の分 割と等価抵抗の概念によって容易に解くことができる。

なお,計算式の誘導において電極表面の分極抵抗を常数とした。すでに 5.2.2(3)項の計算では,一部非線形の仮想の界面抵抗 γ_x を考慮しており,より ^{精密な解も若干計算時間は増えるが,可能である。}

なお本論文で検討した数値解析法は,構造物の形状を単純なモデルに変換し て,解析している。一方船舶など複雑形状のものについては,有限要素法^{5.5)や} 有限要素法と境界要素法を組み合わせた解析法^{5.6)}の適用が考えられ,別途検討 されている。
5.3 大型水槽実験による検証

前節で導出した数値解析法により推定した電流・電位分布の精度を,実験で 確認した。

5.3.1 実験

図 5.9 に示す長さ 10.8 m, 幅 5 m, 深さ 3 m のコンクリート製の大型水槽内 面に, 導電塗膜を施工し, 各部の電位を計測し, 数値解と比較した。

大型水槽の長手方向の両側内壁面に,中央に幅 5 cm の目地部を残し,その両 側に幅 5 m,深さ 2.7 m の合計 4 面の導電塗膜試験面を設けた。まず,大型水 槽内面に平均膜厚 250 μm の絶縁塗料を塗装した。その後,幅 5 cm,厚さ 50 μm の銅箔を,図 5.9 のように導電塗膜への通電用に貼り付けた。さらに試験 面には,各々の平均膜厚が 350 μm となるよう,第3章で開発したカーボン系 の高導電膜と電極膜用の導電塗料を塗装した。

防汚性能を評価するには、アノード電極表面の電流密度分布を知る必要があ るが、この値が小さいため直接測定することができない。そこで、電位を計測 し、導電塗膜の分極特性から電流密度に換算した。図 5.10 に示す電位計測点に は、外径 1 mm のビニル被覆銅線の先端に 5 mm φ の銅箔をハンダ付けし、そ れを電位計測端子として絶縁塗膜上に貼り付けた後、導電塗膜を施工してい る。

この大型水槽内に自然海水を連続して通水すると共に導電塗膜に通電し,導 電塗膜各部の電位を計測した。なお,各電位計測端子付近に,海水塩化銀電極 を照合電極として設置し,それを基準として電位を計測した。

5.3.2 結果および評価

導電塗膜への通電は,各施工面の上部に貼り付けた帯状の銅箔から行い,4面 施工した導電塗膜間のうちの2面を対として通電し,各部の電位を計測した。 まず,対面どうし(a-a'通電)で平均電流密度が 0.1 A/m² となるように通 電した場合の結果を,図 5.11 に示し,隣どうし(b-b'通電)で通電した場合 を,図 5.12 に示す。

高導電膜の抵抗率(0.01~0.02 Ω-cm)と銅箔の抵抗率(1.7×10⁻⁶ Ω-cm) を比較すると、銅箔の方が約 10⁴ 分の 1 である。また各々の膜厚は、高導電膜 350 μm、銅箔 50 μmであるが、それを考慮しても、銅箔の抵抗は非常に小さ く、銅箔の長手方向のオーム損による電位差は無視できると考えた。

この考えの妥当性は, a-a' 通電の場合の通電端付近および深さ方向の電位分 布が, 長手方向でほぼ一定となっていることからもうかがえる。

一方, b-b' 通電では, 通電端部の銅箔施工部の負荷電圧はどこの部位も一定 になるが, 各部位により海水中の電流流線の長さが異なるため, そのオーム損 による電圧差が生じ, 導電塗膜の近接部付近の塗膜電位(電流密度)が高くな っている。

一方,数値解を,各々図 5.11,図 5.12 に併せて記載したが,実験値と計算 値に良い相関が得られている。

数値解では、図 5.13 の分極特性から導電塗膜の電流密度 0.1 ~ 0.2 A/m²付近の導電塗膜の分極抵抗 10,000 Ω -cm² を適用し、導電塗膜の抵抗率 (ρ) を 0.015 Ω -cm としているため、その電流密度の範囲からはずれる部分について は、真値とずれを生じるので、それを考慮しておく必要がある。

すなわち,電流密度が 0.1 A/m² より小さい範囲では,分極抵抗が 10,000 Ω -cm² より大きくなるため,電位の変動に対する電流密度の変化量が小さくな るため実際は計算値より小さくなる。一方 0.2 A/m² より大きい範囲では,分極 抵抗が 10,000 Ω -cm² より小さいため,電位の変動幅に対し電流の変化量が大 きくなるので,実際の電流密度は計算値より大きくなることを考慮しておけ ば,本計算法で支障はない。

さらに計算精度を向上させるためには,電流/電位の関係式を細分化し,そ の分極抵抗を変えて計算すれば可能であるが,計算時間が長くなる。

5.4 設計因子の検討

数値解と実験結果に良い相関性が得られたので,本解析手法を利用して,2 cm の目地部の両側に,各々幅 5 m,長さ 5 m 施工した導電塗膜間で通電させる場 合の,電流密度分布を評価した。導電塗膜の抵抗率と通電方式を変えて,電流 密度分布を推定し,チタン箔の配置について検討した。

導電塗膜への通電の仕方と電流密度分布の数値解を,図 5.14 から図 5.16 に 示す。計算条件は、 $\theta = 180^{\circ}$,分極抵抗 10,000 Ω -cm²,海水の抵抗率 25 Ω -cm,目地部 2 cm,高導電膜膜厚 350 μ m,平均電流密度 0.1 A/m² とした。

図 5.14 は, a-a'(直列)通電方式で抵抗率の影響を検討した結果である。抵 抗率が小さいほど導電塗膜中の電流が流れやすくなり,先端の方が電流密度が 高くなる傾向を示している。図 5.15 は, b-b'(並列)通電方式の場合である。 抵抗率が 0.01 Ω-cm の場合は,電流密度分布幅が 0.05 から 0.4 A/m² であり, 抵抗率が 0.02 Ω-cm となると, 0.02 から 0.55 A/m² と電流密度分布幅が広が る傾向を示している。

図 5.16 は, 導電塗膜の抵抗率を 0.01 Ω-cm として, 通電方式による電流密 度分布の違いを比較したものである。a-a' 通電方式の方が, b-b' 通電方式より 電流密度分布幅が狭いことを示している。

以上の試算結果を整理すると,次のことが言える。

(1) 電流電位分布におよぼす通電方式の影響

① a-a' 方式(直列方式)に比べ b-b' 方式(並列方式)の場合は,幅方向の 電位分布の変化が加わるため,電位分布の幅が広い。

② 並列方式の場合には、隣接する通電端部に、電流が集中する。
 (2) 電位分布におよぼす導電塗膜抵抗率の影響

① a-a' 通電方式の場合

導電塗膜の抵抗率が小さい場合は, 電極の先端部分に電流が集中しやす

く, 導電塗膜抵抗率が大きい場合は, 通電端に電流が集中しやすい。

② b-b' 通電方式の場合

導電塗膜の抵抗率が、0.01 Ω-cm から 0.02 Ω-cm に増加した場合、通電

端近傍に電流が集中するようになる。一方,先端部の電流(電位)は小さ くなり,バラツキも小さい。

以上の結果は, a-a' 通電方式となるよう通電用の金属箔を配置することが重 要であることを示している。

5.5 まとめ

導電塗膜の仕様設計を,簡単な机上検討で行えるようにすることを目標に, 数値解析法による電流・電位分布推算式の導出法を検討し,その有効性を大型 水槽実験で確認した。

また本数値解析手法の適用により, チタン箔の配置設計に関する知見を得た。

(1) 電流・電位分布数値解析法の検討

陽極の導電塗膜から海水を通って対極の導電塗膜に電気が流れる電流流出モ デルを仮定して,導電塗膜各部の電流電位分布を机上で短時間に推算できる数 値解析手法を開発した。

(2) 大型水槽実験による検証

幅5m,長10.8m,深3mの大型水槽内に施工した導電塗膜各部の電位計測 結果と数値解に良い相関が得られ,本章で開発した数値解析法が,導電塗膜仕 様設計の有効な手段であることを確認した。

(3) 設計因子の検討

電流電位分布におよぼす通電方式と導電塗膜抵抗率の影響を評価し,導電塗 膜施工区画の形状や配置にあわせて,金属箔の配置を最適化する必要があるこ とが判明した。 参考文献

- 5.1) 宇佐美正博, 植田健二, 真崎哲朗: 導電塗膜による海洋生物付着防止技術, 西部造船会会報, 第92号(1996.8), pp.309~319.
- 5.2) 酒井彦四郎:一点を陽極とし球面を陰極とする電流問題,三菱重工社内報告(1945.5)
- 5.3) 永井欣一,岩田光正:電気防食下における電位分布の数値解析(その1 2次元有限要素法の適用),日本造船学会論文集,第158号,(1985.12), pp.670~678.
- 5.4) 永井欣一,岩田光正,小川量也:電気防食下における電位分布の数値解
 析(その2 3次元有限要素法の適用),西部造船会会報,第73号,(1987.3),
 pp.114~121.
- 5.5) 黄一,岩田光正,宇佐美正博,植田健二:海水電解による海洋生物付着
 防止システムのCADに関する研究,日本造船学会論文集,第178号
 (1995.11), pp.601~608.
- 5.6) 黄一,岩田光正,宇佐美正博,植田健二:海水電解による海洋生物付着
 防止システムの計算手法に関する研究,日本造船学会論文集,第183号 (1998.5), pp.375~383.







図 5.2 数値解計算モデル



図 5.3 数値解計算モデル (a-a' 通電)



図 5.4 導電塗膜層の電流の流れのモデル







図 5.6 金属箔の一端から流入した電流の流れ



図 5.7 金属箔から導電塗膜への電流の流れ





a-a' 並列通電例



b-b' 並列通電例



図 5.8 電流分布均一化のための金属箔使用例







電位計測点 ○ Ch0~Ch23

図 5.10 大型水槽の電位計測点



図 5.11 大型水槽試験の電位計測値と数値解の比較(a-a'通電)



図 5.12 大型水槽試験の電位計測値と数値解の比較(b-b'通電)







図 5.14 電流密度分布と導電塗膜抵抗率の関係



図 5.15 電流密度分布と導電塗膜抵抗率(ρ)の関係



図 5.16 通電方式と電流密度分布の関係

第6章 実用化のための実機での検証実験

目 次

	頁
6.1 はじめに	121
6.2 小型客船「つばめⅡ」実証実験	121
6.2.1 実験	122
6.2.2 電位計測結果と数値解との比較	123
6.3 Y 発電所および T 発電所	
鋼製海水取水管での実証実験 ・・・・・・・・・	123
6.3.1 Y 発電所実証実験 ······	123
(1)実験 ·····	123
(2)結果	124
(3)評価	125
6.3.2 T 発電所実証実験 ······	125
(1)実験	125
(2)結果	126
(3)評価	126
6.4 A 発電所海水取水口での実証実験 ······	127
6.4.1 実験	127
(1) 導電塗膜施工区画と施工要領 ・・・・・・・・	127
(2)防汚電流通電方式	128
6.4.2 実験結果	129
(1)防汚性能調査結果	129
(2) 電位計測結果と解析	129

(6.4.3		評价	Щ		• •	• •		• • •	• • •				• •					 •	•••		• •			130)
		(1)	電	流	分礼	市の	Dt	匀-	-1	Ł		• •	• •	• •		• •	• •	 • •						130)
		(2)	防	汚	性的	能	• •		• • •				• •					 •			• •			130)
		(3)	電	位	計	則約	吉見	見 と	三角	屏木	沂					• •	• •	 	•••	• •				13	1
6.5	5 ま	2	め					• • •		• • •						•••	• •	• •			•••	•••		• •	13	1
	参	考	文南	畎						• • •				• •			• •		 •	• •	• •	•••	• •		133	3
	义	表													•••		• •					•••	• •	• •	134	1

6.1 はじめに

本章では,第5章で開発した数値解析法の有効性を確認するため,数値解析 法で設計した導電塗膜を,実際に実機(小型船と発電所海水取水系)に適用し て,その有効性を確認した実機実証実験について示す。

実機実証実験では、まず施工法を確立し、防汚耐久性能を確認した。次に防 汚性能と導電塗膜各部の電位計測結果、数値解との相関性を評価し、数値解析 法が導電塗膜の仕様設計に有効な手段であるかを検討した。

小型船実証実験は、三菱重工業(株)の社内交通船「つばめⅡ」での検証結 果である。第4章の小型客船「つばめ」は、鋼鉄船であり、平成7年4月末を もって廃船となった。その船に代わり、平成7年5月より導電塗膜を施工した FRP船「つばめⅡ」が、運航開始された。

次に、Y・T・A 3 発電所での実証実験結果について述べる。Y・T 発電所は 鋼製の導水管内面への適用例であり、Y 発電所は導電塗膜仕様のチタン板が薄 い(50μm)場合で、T 発電所はチタン板が厚い(2mm)場合である。各々に ついて、チタン板の取り付け方法や導電塗料の塗装法などの施工法を検証し、 防汚耐久性能を比較した。

また, A 発電所での実証実験は, 海水取水口のコンクリート壁面への適用例 であり, その壁面への施工法として, 下地処理, 絶縁膜塗装, Ti 板の取り付け, 導電塗膜塗装法を確立し, 従来のシリコン系防汚塗料と防汚性能を比較した。

なお,取水口内には,図 2.4 に示したように金属製の各種のスクリーンや循 環水ポンプ等が設置されており,それらの防食を考慮したシステムの検討も行 った。

以下各実証実験の状況について報告する。

6.2 小型客船「つばめⅡ」実証実験

三菱重工業(株)の長崎造船所では,長崎市の長崎工場と香焼町の香焼工場 間を,図 6.1 のような小型客船「つばめⅡ」を交通船として運航させている。 それの防汚対策として,外板に導電塗膜を施工し,それの状況をフォローした。

6.2.1 実験

「つばめII」への導電塗膜の施工は、平成7年4月後半約1週間で行い、ゴ ールデンウィーク明けに通電を開始した。

実験船と導電塗膜の仕様は、次のとおりである。

〈実験船「つばめⅡ」の仕様〉

材質 FRP 船

寸法 長 約 13 m×幅 約 4 m×深 約 1 m
⟨ 導電塗膜仕様 ⟩

高導電膜(カーボン/アクリル-1) 350 µm

電極膜(カーボン/シリコン変性塩ビ系) 250 μm

(電極膜は耐久性2年仕様である)

幅 5 cm,厚さ 50 μmのチタン箔を,図 6.2 のように,両弦の水線付近に長 手方向に各一条貼り付けた。その上に,エポキシ系プライマーをはけ塗り塗装 後,高導電膜用導電塗料と電極膜用導電塗料を,仕様通りエアレス塗装機で塗 装した。

導電塗膜は左舷と右舷に塗り分けており,通電条件は次のとおりとした。

〈通電条件〉

2時間ごとの極性切換方式

平均電流密度;夏期 0.2 A/m²

その他の季節 0.1 A/m²

通電させて 13 ヶ月後の平成 8 年 6 月に,防汚性能と船体各部の電位(電流 密度)の関係を評価するため,図 6.3 に示すような特殊なセンサー^{6.1)}を製作し, 船体各部の電位を計測した。電位の計測は,潜水夫が船体の計測点にセンサー を押し付け,船上の計測員が電位計でその数値を読み取る手法で行った。

図 6.4 は、その 1 ヶ月後に上架し、防汚性能を調査した結果である。浮遊物

による傷跡のような部分的な導電塗膜の剥離部は見られるが,外板に生物の付 着はなく防汚性能は良好であった。

6.2.2 電位計測結果と数値解との比較

実験船の船央付近を,図 6.5 のような計算モデルで数値解析を行い,陽極電 位計測値との相関性を評価した。

電位計測位置と計測結果を表 6.1 に, 0.2 A/m² で通電した場合の数値解と計 測結果の関係を,図 6.6 に示す。

電位分布の傾向を全体的にみると,計測値と数値解に良い相関が得られており,特に船底部付近が良く一致している。

その電位計測値から電流密度分布を推定すると、 0.2 A/m² で通電したとき外 板各部の電流密度分布は、大部分が 0.1 ~ 0.5 A/m² の範囲に収まり、ほぼ設計 通りの結果となった。

なお,船首部や船尾部の複雑形状部についても,単純なモデルに置き換えて, 電流・電位分布の推定は可能である。

6.3 Y 発電所および T 発電所鋼製海水取水管での実証実験

発電所では、冷却水として海水を多量に使用しており、その海水取水系に海洋生物が付着するのを防ぐため、各種の対策が実施されている。その対策の1候補として、本導電塗膜システムの適用性を評価することとなり、Y発電所と T発電所の鋼製取水管で実証実験を行った。

6.3.1 Y 発電所実証実験

(1)実験

Y 発電所の鋼製取水管の一部(施工面積約 70 m²)に導電塗膜を施工し,平成3年12月から平成6年3月までの2年4ヶ月間,防汚耐久性実験を行った。

導電塗膜を試験塗装する区画には、タールエポキシ系防食塗料が約 500 μm, その上に亜酸化銅系防汚塗料が塗装されていた。そこでそれらをサンド ブラストですべて除去した後、エポキシ系絶縁塗料を 500 μm 塗装し、その上 に3章で述べた導電塗膜を施工した。

〈導電塗膜仕様〉

高導電膜(カーボン/アクリル-1) 350 µm

電極膜(カーボン/ビニル-1) 350 µm

導電塗膜の試験区画は2区画設け,第4章で得た電流密度をベースに連続通 電方式と極性切換方式で通電し,各々の試験区画について防汚性能を調査した。

〈通電方式と電流密度〉

A 区画:連続通電	電流密度	年間を通して	0.1 A/m^2
B 区画:極性切換	電流密度	夏期	0.2 A/m^2 ,
		その他の季節	0.1 A/m^2

〈導電塗膜施工区画〉

鋼製取水管:内径 2.3 m×長さ5 m×2 区画(A 区画・B 区画) 図 6.7 のように幅 5 cm,厚 50 μmのチタン箔を,各施工区画中央に水平に 貼り付けた後,上記仕様の導電塗料を塗装した。

A区画のチタン箔は、天井面に長手方向に貼り付けた。また B 区画では、導 電塗膜を天井部と底部を塗り分け部として縦割りに 2 分割し、相対する試験面 の中央部に平行に、各 1 条のチタン箔を貼り付けた。

また,連続通電方式の場合は,図 6.7 に示すように底部中央部に導電塗膜面 に平行に導電塗膜と同じ長さの鋼管製の対極を取り付けた。一方極性切り換え 通電方式では,相対する導電塗膜間で通電した。なお電位計測点は,各々4点 設けて各部の電位を計測した。

(2)結果

最初の10ヶ月間は片側の通電端から通電し、その後両端から通電させ、防汚 性能を比較した。

しかし, 連続通電方式で片側から通電した場合,約3ヶ月で通電端部に不具

合が発生し,通電できなくなったため,約 10 ヶ月後に海水を抜き,補修工事 を行った。

補修工事を行ったのは, 平成4年10月中旬であり, その時に各試験面の防 汚性能を調査した。A区画は, 通電を停止していたため全面に生物の付着が見 られた。一方B区画は, 通電端から約3m以上離れた部位に白色の海洋生物(ヒ ドロチュウ)の付着が観察された。

A区画の導電塗膜には,通電端部に青錆が見られ,電線が溶解切断していた。 また B 区画は,通電端付近の導電塗膜にふくれがみられ,電流がその付近に集 中している状況が見られた。

そこで,通電端部や導電塗膜不具合発生部の補修工事を行い,両端から通電 させた。それから約 17 ヶ月後に,最終調査を行った。連続通電方式は,通電 端付近に導電塗膜の劣化が見られ,その付近に一部生物の付着が見られた。

一方,極性切換方式の場合は,図 6.8 のとおり,比較の亜酸化銅系防汚塗料 にはムラサキイガイの付着が見られるが,導電塗膜には生物の付着はまったく 見られず,防汚性能は良好であった。しかし,通電端の導電塗膜に部分的な剥 離が見られており,さらなる電流分布の均一化が必要であることを示してい た。

(3)評価

上記の結果は内径 2.3 m の鋼管で,施工長さが 5 m 程度であれば,幅 5 cm 厚 さ 50 μ m のチタン箔の両端から,夏期 0.2 A/m²,その他の季節 0.1 A/m² で通 電すれば,年間を通じて十分な防汚効果が得られることを示している。

しかし、4年以上の長期耐久性を達成するためには、電極膜の耐久性向上と さらなる電流分布の均一化が必要であり、チタン箔を厚くする効果の確認を、T 発電所の実証実験で行うこととした。

6.3.2 T 発電所実証実験

(1) 実験

Y 発電所の不具合点の改善策を, T 発電所の鋼製取水管に施工して, 改善効

果を検証した。

実験期間は、平成9年7月から平成10年9月までの約14ヶ月間である。 Y発電所とT発電所の導電塗膜の仕様の違いは、電極膜を長期耐久型のシリコ ン変性塩化ビニル樹脂系に変えたこと、幅5cmのチタン箔の厚さを、50 μmか ら2mmに増やした点、施工長さを10mとした点である。

〈導電塗膜施工区画〉

鋼製導水管:内径 2.3 m,長さ 10 m

〈導電塗膜の仕様〉

チタン板:厚さ2mm,幅5cm

高導電膜(カーボン/アクリル-1) 350 µm

電極膜(カーボン/シリコン変性塩ビ系) 350 µm

導電塗膜は, 天井部と底部に塗り分け部を設け, 縦割で2分割しA面とB面 とした。通電端をチタン板の両端に取り付け, 両端から極性切換方式で通電し た。図 6.9 のように, A面 6 点, B面 3 点の電位計測点を設け, 電位の分布状 況と経時変化を調べた。

(2)結果

図 6.10 に,電位計測結果を示す。平均電流密度 0.2 A/m² で,通電した時の 電位分布幅は 100 mV 程度である。一方 Y 発電所の場合は,電流密度 0.1 A/m² で通電して,通電端と 5 m先の電位差は 200 mV 程度であったことと比較する と,電位分布が大幅に改善されていることがわかる。

通電約 14 ヶ月後の塗膜の状況を,図 6.11 に示す。これらの写真からは導電 塗膜の施工面には生物の付着や導電塗膜の劣化の兆候は見られず,性能が改善 されていることがわかる。一方,導電塗膜を施工していないタールエポキシ塗 装面には,赤フジツボが点在して付着しており,導電塗膜の防汚有効性は明ら かである。

(3)評価

導電塗膜の下層に貼り付けるチタン箔の厚膜化による電流密度分布の均一化 効果を、数値解析法で評価した。電流密度分布の計算は、第5章で導出した平 板モデルを円筒曲面に変換して行った。 図 6.12 は、T 発電所の場合で,通電端から 5 m までの電流密度分布の計算 結果である。チタン板の両端から、平均電流密度 0.2 A/m² で通電しているの で、左右対称と仮定し半面だけを示した。

電流密度は、0.17から0.28 A/m²の範囲に分布している。

また図 6.13 は, Y 発電所 B 面の片側通電と両側通電の場合の電流密度分布 の計算結果であり,防汚性能との関係を評価した。

片側から通電した場合は,通電端付近は 0.85 A/m², 3 m 付近で0.1 A/m² と なり, 5 m 先は 0.04 A/m² 程度であり,通電端付近の劣化が心配される。一方 両端から通電すれば,両方の通電端付近の電流密度は 0.45 A/m² で,中央の 2.5 m付近が 0.12 A/m² になることを示している。前述したように片側通電では 3 m より先に生物が付着し,両側通電の場合は全面の防汚が図られている。これら の結果から判断すると,電流密度 0.1 ~ 0.12 A/m²付近が,Y 発電所の防汚電 流の下限値であると言える。

図 6.12 と図 6.13 を比較すると、チタン箔を 50 µm から 2 mm に変更する ことにより、電流密度分布が大幅に改善され、通電端付近の導電塗膜の劣化を 抑制できることがわかる。

6.4 A 発電所海水取水口での実証実験^{6.2)6.3)}

A 発電所では、コンクリート製取水口の循環水ポンプ周りに、シリコン系防 汚塗料を塗装しているにも関わらず、海洋生物が多量に付着しその対策に苦慮 している。そこで、本電解防汚システムの適用性を評価することとなり、実際 に導電塗膜をコンクリート壁面に施工して、平成6年4月から平成9年12月 の間、実証実験を行った。

6.4.1 実験

(1) 導電塗膜施工

A 発電所取水口の試験面は、図 6.14 の通り A(約90m²)/B(約60m²)/C(約

30m²)3 区画に分割して施工した。試験面の深さの最大は約6m, 試験面長さは, 最大で17m である。

チタン板の施工法として,

- チタン板薄膜仕様:チタン箔(厚 50 µm,幅 10 cm)を深さ方向に貼り付ける.
- チタン板厚板仕様:チタン板(厚2mm,幅5cm)を長手方向に取り付ける.

を適用し、各々について防汚耐久性能を評価した。

導電塗膜の施工にあたり、旧シリコン系の防汚塗料を削除し、その上にエポ キシ系の絶縁塗料を塗装した。チタン板薄膜仕様の場合は、絶縁塗膜上に、幅10 cm,厚さ50μmのチタン箔を、図6.15のような間隔で貼り付けた後、導電塗 料を次の仕様で塗装した。

〈導電塗膜の仕様〉

高導電膜(カーボン/アクリル-1) 350 µm

電極膜(カーボン/ビニル-1) 350 µm

試験は、まずチタン板薄膜仕様で、A/B/C全面に施工し、約12ヶ月間で その性能を評価した。その後、A 区画のみの導電塗膜を削除し、チタン板厚板 仕様で再施工し、その性能を評価した。なおチタン板厚板仕様の時は、電極膜 として長期耐久型のカーボン/シリコン変性塩化ビニル樹脂系を採用した。

チタン板厚板仕様の場合は,図 6.16 のようなチタン板の配置とした。 (2)防汚電流通電方式

通電は、A(面積比3)区画に対し、B(面積比2)区画とC(面積比1) 区画を合わせて通電する計画であった。しかし、循環水ポンプの防食性に関す る詳細データがなかったため、当初の通電は図6.17のように、C区画を循環水 ポンプ用のアノードとして独立させることとし、A区画とB区画間で極性切り 替え方式で通電させた。

A区画の平均電流密度を,年間を通して 0.2 A/m² で通電させて,防汚性能を 確認した。

また、循環水ポンプなどの機器類の電位計測を行い、防食性に関するデータ

を取得した。その結果,既設の電気防食装置の作用効果により,循環水ポンプの防食用にC区画をアノードとして使う必要がないことが明らかとなり,1年3ヶ月後からは当初の計画通り,A区画とB・C区画間で通電させた。

6.4.2 実験結果

(1)防汚性能調查

防汚性能の調査は、定期的な潜水夫による調査と、4 月末から 5 月初旬のゴールデンウィーク時に、立ち入り調査を行った。

チタン板薄膜仕様の防汚性能調査結果の一例として, 平成7年4月末に実施 した通電約1年後の立ち入り調査結果を,図6.18に示す。全体的に評価する と、シリコン系防汚塗膜に比べ格段の性能差である。しかし施工したチタン箔 の間などに,生物の付着が見られた。また,通電端付近のチタン箔上に,白色 の付着物(炭酸カルシウム(CaCO3)・水酸化マグネシウム(Mg(OH)2))が見 られる。これは,通電端付近のチタン箔上に電流が集中し,その上の導電塗膜 が剥離し,そこに海水中のCaイオンやMgイオンが,炭酸カルシウムや水酸化マ グネシウムとして陰極時に生成したものである。

一方,通電約2年後のチタン板厚板仕様の防汚性能調査結果を,図 6.19 に 示す。図 6.18 に比べ,防汚性能,耐久性能共に大幅に向上しており,チタン板 厚板仕様の性能改善効果を確認できた。

(2) 電位計測結果

チタン板薄膜仕様の電位計測結果と防汚性能の関係について評価した。循環 水ポンプを停止させ,潜水夫が図 6.3 の電位センサーを持参して各部の電位を 計測した結果を図 6.20 に示す。これは図 6.15 のように 5 本施工したチタン箔 のうち,両端と真ん中の 3 本を利用して通電させた時の計測値である。

チタン箔に白色付着物(炭酸カルシウム・水酸化マグネシウム)が確認され た部位の電位は高く,電流が集中し塗膜が劣化したための剥離部であると推定 された。これらの結果は,チタン板薄膜仕様では,電流分布の均一化が十分で ないことを示している。 図 6.21 には, チタン板厚板仕様の電位計測結果と電位分布数値解との関係を 示している。チタン板薄膜仕様に比べ,電流分布が均一化されていることを示 している。

6.4.3 評価

(1) 電流分布の均一化

チタン板の厚みを変えた導電塗膜の仕様と、電流密度分布に関する数値解析 結果との関係を、表 6.2 に比較した。

チタン箔を 50 μm から 2 mm に厚くすることで, チタン箔自身のオーム損 を減らせば, 電気を遠くまで均一に流せることを示している。すなわち, チタン板薄膜仕様では, 施工幅 17 m に対しチタン箔を縦(6 m)方向に 5 本施工 していたものを, 厚板仕様では, 施工幅(深さ)6 m に対し, チタン板を長手 (17 m)方向に 2 本施工し, チタン板の施工間隔を,約4 m から3 mに狭く することができた。

その結果,平均電流密度 0.2A/m² で通電すると,電流密度分布幅が, 0.12~0.58 A/m² から 0.17~0.28 A/m² に改善されることがわかる。

(2)防汚性能

チタン板厚板仕様にすれば、ほぼ完璧に生物の付着を防止できることを確認 した。またシリコン系防汚塗料面との性能比較を、生物付着量で評価した結果 を、図 6.22 に示す。

これは、導電塗膜の調査時に導電塗膜およびシリコン系防汚塗料面の数ヶ所 で付着生物量を計測し、その値から単位面積あたりの付着量を推算した結果で ある。なお、シリコン系防汚塗料面は、ゴールデンウィークの調査時に付着生 物を除去する清掃作業を行っており、それからの付着量の経時変化を示してい る。ゴールデンウィークの抜水作業のそもそもの目的は、壁面に付着している 生物を除去することである。その作業をなくすことを目的に、導電塗膜システ ムの適用が検討された。

その結果、本システムのシリコン系防汚塗料面に対する顕著な防汚性能差が

確認され、本システムを適用すればゴールデンウィーク時の清掃作業を削除で きる見通しを得た。

比較のシリコン系防汚塗料面は,導電塗膜を施工している B 水路と隣りの A 水路にあるため,両者と性能比較した。導電塗膜の潜水調査時に B 水路のシリ コン系防汚塗料面の調査を実施し,ゴールデンウィーク前の作業休転時には, B 水路と A 水路のシリコン系防汚塗料面の調査も行った。B 水路のシリコン系 防汚塗料は,導電塗膜施工時に塗装し,A 水路のシリコン系防汚塗料は,導電 塗膜より1年前に塗装されていた。両者を比較すると防汚塗料の効果は,時間 の経過とともに低下する傾向がある。

(3) 電位計測結果の解析

電位計測結果と数値解との関係を,図 6.20 と図 6.21 に示す。図 6.20 はチ タン板薄膜仕様の場合であり,通電端付近のチタン箔上の導電塗膜が一部剥離 していたことを考慮して,図中に示すチタン箔 A3 と A5 間の電位計測値と数 値解を比較した。チタン箔付近の電位は,計測値の方が小さくなっているが, これは導電塗膜の剥離の影響であり,全体的に評価すると,実測値と数値解は 比較的良い相関性が得られていると言える。

図 6.21 はチタン板厚板仕様の場合で,電位計測値を電流密度分布に変換して,数値解と比較したものである。実測値と数値解を比較すると,16点のうち 14点は近い値になっており,良い相関性が得られていると言える。

以上のように,両者とも計測値と数値解に良い相関が得られており,数値解 析法による設計技術の有効性を確認できたと言える。

6.5 まとめ

数値解析法で設計した導電塗膜の仕様を,実際に実機(小型船と発電所海水 取水系)に適用して,防汚耐久性能を評価し,数値解析法の有効性を確認した。

実証実験では,従来の防汚塗料との性能比較を行い,導電塗膜各部の電位計 測結果と数値解との相関性を評価した。 (1)小型客船「つばめⅡ」実証実験

FRP製の小型客船「つばめⅡ」を利用して,防汚性能の検証と数値解析法の 有効性について検討した。

標準の通電条件で、良好な防汚性能を確認した。

また,潜水夫が計測した電位計測値と数値解に良い相関が得られたので,数 値解析法により電流密度分布を推算したところ,ほぼ計画どおりの電流密度分 布であった。

(2) Y 発電所および T 発電所鋼製取水管での実証実験

Y 発電所の鋼製取水管に導電塗膜を約 70 m² 施工し,防汚耐久性能の検証と 電位計測結果と数値解との関係を評価した。

防汚耐久性能は,連続通電方式より極性切換方式の方が良好であった。また 5 m 長さの施工面に,幅 5 cm,厚さ 50 µmのチタン箔を適用する場合は,両端から標準の電流密度で通電すれば完璧な防汚性能が得られることを確認した。しかし,通電端付近に電流が集中する傾向があり,4 年以上の耐久性を確保するためには,さらなる電流分布の改善が必要であることが判明した。

そこで, T 発電所では, チタン箔の厚さを 50 μm から 2 mm の板に変えて導 電塗膜を施工し,防汚耐久性能の大幅な改善効果を確認した。

(3) A 発電所取水口での実証実験

海水取水口のコンクリート製壁面に, チタン板薄膜仕様とチタン板厚板仕様 の導電塗膜を施工し,防汚耐久性能を比較した。また導電塗膜各部の電位を計 測し,数値解との相関性を評価すると共に,防汚性能との関係を調べた。

比較のシリコン系の防汚塗料に比べ格段の性能差であった。しかし, チタン 板薄膜仕様の導電塗膜の場合は, 通電端付近のチタン箔に電流が集中する傾向 があり, チタン箔上の導電塗膜の剥離や局部的な生物の付着が見られた。

一方, チタン板厚板仕様の導電塗膜の場合は, 電流分布の均一化により防汚 性能がさらに向上し, 生物の付着はほとんどなかった。またチタン板上の導電 塗膜に異常は見られず,長期耐久型電極膜の適用効果もあり,電極膜 350 µ m の 仕様で目標の4年耐久性を達成できる見通しを得た。 以上のように,小型船・発電所取水系における実証実験で,従来の防汚塗料 を凌駕する防汚性能を確認した。また,実測値と数値解に良い相関性が得られ ており,本研究で開発した数値解析法が有効な手段であることは明らかであ り,設計手段としての活用が今後期待できる。

一方,導電塗膜施工区画に設置されている機器類の防食に関するデータも併 せて取得し,船舶や発電所取水口用の防汚・防食システムとして確立させた。

参考文献

- 6.1) 宇佐美正博,松木茂行,山崎弘:導電塗膜電位計測センサー,特許第2534564 (H6.12.8).
- 6.2) 井上潔:火力発電所取水口壁面への導電性防汚塗料の適用研究, R&D News Kansai (1995.11), pp.20~25.
- 6.3) 千代谷丞二:火力発電所取水口壁面への導電性防汚塗料の適用研究,平成10年火力 原子力発電大会要旨集, pp.22~23.



図 6.1 小型客船「つばめⅡ」外観



図 6.2 小型客船「つばめ II」へのチタン(Ti)箔の施工



図 6.3 電位計測センサー



図 6.4 小型客船「つばめ II」13ヶ月後の状況(平成 8 年 7 月21日撮影)



図 6.5 「つばめ I」船央部計算モデル

表 6.1 電位計測結果

														単位	(\mathbf{V})
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	(15)
側面	1.248	1.251	1.357	1.264	1.255	1.205	1.224	1.222	-	-	-	-	_	1.215	1.213
底面	1.206	1.172	1.195	1.185	1.171	1.173	1.177	1.184	1.207	1.226	1.225	1.235	1.230	-	_

14, 15は図 6.2参照







図 6.6 「つばめ I」電位計測値と数値解の比較



図 6.7 Y発電所における鋼管への導電塗膜施工概要



図 6.8 Y発電所における鋼管内面の導電塗膜B区画の状況 (平成6年3月18日撮影)



図 6.9 T発電所実証実験電位計測点 (管径2.3m, 導電塗膜施工長さ10m)



図 6.10 T 発電所導電塗膜 A 面各部の電位計測結果



導電塗膜施工部



タールエポキシ 塗装面(比較)

図 6.11 T発電所実証実験導電塗膜約14ヶ月後の状況



図 6.13 Y 発電所導電塗膜各部の電流密度分布数値解



図 6.14 A 発電所取水口導電塗膜施工区画



図 6.15 導電塗膜面Ti板薄膜仕様のTi箔施工図






図 6.17 A 発電所取水口導電塗膜への初期通電システム





 導電塗膜(A区画)
シリコン系防汚塗料面
図 6.18 A 発電所の導電塗膜試験(Ti板薄膜仕様の性能評価) (約1年後の状況)



導電塗膜 (A区画)

シリコン系防汚塗料面

図 6.19 A 発電所導電塗膜試験(Ti板厚板仕様の性能評価) (通電約2年後の状況)



導電塗膜仕様比較

表 6.2

*数値解析法による推定値



- 144 -



図 6.21 A 発電所導電塗膜 A 面の電流密度分布;計測値と数値解の比較 (Ti板厚板仕様の場合)



*シリコン面は、ゴールデンウィークの作業休転時に付着生物を除去 シリコン系防汚塗料(シリコン面)の塗装:A水路は平成6年度5月 B水路は平成7年度8月

図 6.22 導電塗膜の防汚性能評価(付着量の経時変化)

第7章 研究の総括

目 次

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
7.1	成果の概要	14
7.2	今後の展開	

7.1 成果の概要

船舶など海水に接する構造物の表面には、微生物・藻・貝などの海洋生物が 付着するので、鋼製構造物では異常局部腐食の発生、船舶では航走時の抵抗増 大が、大きな問題となるため、昔からいろいろな対策がなされてきた。

その効果ある対策として,防汚塗料が使用されている。その防汚塗料には有機系または重金属系の防汚剤が含まれており,それを溶出させて生物の付着を防止するものであり,1990年頃までは有機錫系の防汚塗料が,威力を発揮していた。

しかしそれが養殖生け簀用の防汚剤として多量に使用されていたため,養殖 ハマチの奇形発生などに端を発し,その防汚剤が1992年9月に第2種特定化 学物質に指定され,有機錫系の防汚塗料が使用できなくなった。

その代替の防汚塗料として, 亜酸化銅系のものが改良され使われるようになったが, 従来の有機錫系のものに比べ防汚性能が劣るため, それと同等以上の 防汚性能を有する防汚対策が望まれた。

そこで,従来の防汚塗料のように防汚剤を溶出せず,海水中に存在する塩素 イオンを,一時的に次亜塩素酸イオンに変化させて,海洋生物の付着を防止す る導電塗膜による電解防汚技術の検討を行った。

本論文は次の構成となっている。

第1章では、本研究にいたる経緯として、1990年代の初期まで用いられていた有機錫系の防汚塗料が、その毒性のため使用できなくなり、その代替の防汚技術として本電解防汚技術の開発に至った経緯と、本論文の概要について述べた。

第2章においては、本システムの防汚原理は、被防汚構造物にカーボン系の 導電塗料を塗装して、それを陽極として微少電流を流して海水を電気分解し、 微量の次亜塩素酸イオンを発生させて、海洋生物の付着を防止することである ことを示し、船舶と発電所の取水路に適用する場合のシステムを紹介した。 また海洋環境に悪影響がないことを,次亜塩素酸イオンの理論発生量が極く 微量であること,実際に導電塗膜表面付近から採取した海水中に次亜塩素酸イ オンが検出されなかったこと,海洋生物に対し急性毒性的な影響がなかったこ とで示した。

次に,船舶で実用化するための検討課題として,下記 ① ~ ⑤ をあげ,その 検討結果の概要を述べた。

① 高導電性で,長期防汚耐久性を有する導電塗膜の開発.

② 導電塗膜の特性を最大限に生かす導電塗膜仕様設計.

③ 実船への施工法の確立.

④ 航走時の受傷部や船尾部に取り付けるプロペラ(異種金属)の防食対策
を考慮したシステム設計.

⑤ 簡易な補修法の確立.

第3章では、本技術に適用する材料(導電塗膜)の検討結果を示した。導電 塗膜には、電流分布を均一化するための高導電性(高導電膜)と、防汚耐久性 が要求される。

まず高導電膜については、銅粉を導電顔料とする金属系の導電塗料を開発し たが、大型船に適用するためには更なる導電性の向上が必要であった。そこで、 アルミ溶射、市販の金属箔(アルミ、チタン)テープ、新たにアルミ/チタン クラッド箔テープを試作し、適用性を評価した。

その適用性評価法として,下層にそれらを適用し,その上にカーボン系の電 極膜を塗装した試験片を製作し,まず電流分布の均一化度を評価した。また, 電解耐久性試験と受傷時に基板(鋼材など)が海水に露出したときの防食性確 認試験を行い,基板の防食性と塗膜の耐久性の両面から,高導電膜として,カ ーボン系導電塗膜と不溶解性のチタン材の組み合わせに至った経緯を示した。

また電極として使用する海水に接する導電塗料(電極膜)は,長期防汚耐久 性が必要であり、カーボン粉の最適化と新規塗料樹脂の開発を塗料メーカー、 樹脂メーカーと共同で行った。 目標の性能を有する導電塗膜の仕様として,絶縁塗膜上にチタン箔を貼り付け,その上にカーボン系の導電塗料である高導電膜と電極膜を塗り重ねる二層 方式を開発した。

第4章では,第3章で開発した導電塗膜の適用性を評価するため,まずはじ めにフジツボの付着期幼生を用いて,防汚に必要な電流量の検討を行った。そ の後,実環境下での防汚試験により,どこの海域にも適用できる電流量を把握 した。フジツボの幼生による付着性試験では,0.1 A/m²の電流密度では防汚効 果にバラツキが見られ,0.2 A/m² 以上の電流密度で安定した防汚効果が得られ た。

一方,小型試験片による14ヶ所の実海域での防汚試験では,季節により生物 の付着量が異なり,特に夏期の付着量が多く,それを防止するには電流量を増 やす必要があることを示した。

また, どこの海域にも有効な通電量として, 夏期 0.2 A/m², その他の季節 0.1 A/m²を標準の電流密度とした。

また社内の交通船を利用した小型客船実船試験では,船舶への施工法を確立 すると共に,極性切り換え通電システムの良否の評価を,小型試験片の場合の 標準電流密度で行い,良好な防汚性能を確認した。これにより,従来の船型に 適用できる通電システムを確立し,小型船舶での実用化の見通しを得て,中大 型船に適用拡大を図るため大型船パッチ試験に展開していったことを示した。

第5章では、本電解防汚システムに適用する最適な導電塗膜の仕様を設計す るため、数値解析法の検討を行った。

導電塗膜は、カーボン粉と有機系の塗料樹脂の混合物であり、電解反応で発 生する成分で酸化劣化し、その量は電流密度の増加と共に激しくなる。したが って目標の耐久性を確保するためには、開発した塗料の耐久性に見合った電流 密度分布となるよう導電塗膜の仕様を設計する必要がある。その設計手法とし て、数値解析法の利用を考え、その導出法についての検討結果を示した。 その数値解析法とは、小型のパソコンでも容易に計算できるように、船首や 船尾など3次元の複雑形状(曲面)を2次元(平面)の単純モデルに置き換え て計算する手法である。その精度を大型水槽内に施工した導電塗膜各部の電位 計測結果と数値解との関係で評価し、本手法の有効性を確認した。

第6章においては,前章で開発した数値解析法により設計した導電塗膜の仕様を,実際に実機(1隻の小型船,3ヶ所の発電所取水路)に適用して,その検証結果を示した。また実証実験では,導電塗膜各部の電位計測を行い,それと数値解との相関性を評価し,数値解析法の有効性を検討した。

適用した小型船は,三菱重工業(株)長崎造船所の社内交通船で,長崎工場 と香焼工場を1日9往復する小型客船「つばめⅡ」である。施工約1.5年後の 上架調査時に,防汚性能が良好であったこと,その上架調査前に導電塗膜施工 部各部の電位を計測し,数値解と良い相関が得られたことを示した。さらに, その電位分布から電流密度分布を推定し,ほぼ設計通りであったことも示し た。

一方発電所取水路への適用は,まずY発電所とT発電所の鋼製導水管に施工 した。Y発電所の導電塗膜に適用したチタン箔の厚さは,50 µm としたが, 電流密度分布の均一化が十分でなく,T発電所ではチタン板の厚みを2 mm と して,電流密度分布の均一化を図った。その結果,電流密度分布が大幅に改善 され,防汚耐久性能が向上した。

さらに A 発電所のコンクリート製取水口壁面への適用でも,導電塗膜のチタン板の厚みを 50 µm と 2 mm の 2 種類施工して,性能比較した。その結果, 導水管の場合と同様に,チタンの厚みを厚くすることにより,長手方向の電流 分布の均一化が図れ,防汚性能と耐久性能が大幅に向上した。

以上の成果により,船舶と発電所取水路の防汚システムとして,導電塗膜に よる電解防汚システムは,実用化した。

7.2 今後の展開

本論文の成果により,海水に接する構造物の導電塗膜電解防汚システムは, 船舶と取水路用に商品化し,着実に実績があがりつつある。

一方海洋環境の保全を考えると、従来の防汚剤の放出による防汚技術では、 漁業への影響や環境汚染の心配があり、防汚剤を放出しない本システムを広く 普及させていくべきと考えられる。そこで本システムの普及拡大のため、さら なるコスト低減と耐久性の向上を図る必要があり、検討を継続していきたい。

さらに,近年話題となっている海上空港などの超大型浮体構造物でも,海洋 生物が付着・成長・剥落し,海底に堆積・腐敗し,海洋環境への悪影響が危惧 されている。しかし,これらの構造物の耐用年数は,50年から100年以上が目 標とされており,既存の防汚塗料はもとより,本防汚技術でも耐久性が不十分 であり,新技術の開発が必要である。

本技術を超大型浮体構造物の防汚システムとして適用するためには,

① 超長期耐久型の導電塗膜の仕様を開発する.

② 水中下で容易にメンテナンスできるようなシステムを開発する. などの対策が考えられる。例えば 10 年から 20 年おきに,水中下で容易に導電 塗膜を交換できるようなシステム(パネル交換方式)を開発できれば,有力な 防汚システムとなり得るので,今後検討していきたい。 謝 辞

本論文の作成にあたり,終始懇切な御指導と御校閲の労を賜った広島大学工 学部・矢島浩教授,松村昌信教授,矢尾哲也教授,信川壽教授,藤本由紀夫教 授の諸先生方に,心から御礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたって,三菱重工業(株)長崎研究所化学研究室元主務 植田 健二工学博士には,本研究の立案と遂行に際して,種々の有益な御教示を頂く と共に本論文の取りまとめにあたっても多大な御援助を頂きました。ここに拝 謝致します。

また,長崎研究所所長竹田頼正工学博士,歴代の化学研究室室長,化学関係 の方々,協力会社の方々からも数々の御支援,御厚情を頂きましたことに対し, 厚く御礼申し上げます。

さらに本研究を開始した時の共同研究者である堀口勉,太田昭三両先輩およ び研究を引き続き遂行して頂いた松木茂行,末永和也,山崎弘,谷川充宏等の 諸兄には種々お世話になり,また設計部門から多くの御支援を頂いた長崎造船 所森田秀敏主務,友重清美元主務,真崎哲郎,川口輝昭,塚中健三,山崎純氏 および本社船舶技術部の日比輝美元主管,鈴木明彦主査に厚く御礼を申し上げ ます。

一方本研究の実施にあたっては、下記のように社外の多くの方々の御協力と 御教示を頂いたことに対し、ここに拝謝致します。

まず第3章の導電塗料の開発にあたっては、中国塗料(株)研究センターの坪 井誠所長・山下和春主務、電気化学工業(株)渋川工場の西島昭夫元部長、鈴木 元裕氏をはじめとする多くの方々の協力を得ました。

また第4章のフジツボ幼生付着性試験は,長崎大学水産学部北村等教授の御 指導・御援助により遂行したものです。

さらに第4章小型船実船試験と第5章のシステム設計のための数値解析法の 開発の大型水槽実験に関しては、シップ・アンド・オーシャン財団からの援助 により、遂行が可能となりました。 さらにまた,第6章の発電所での実証実験は,電力会社数社の発電所で実施 しており,各電力会社の研究員,設計者,発電所所員等多くの方々から叱咤激 励を受けました。

最後になりますが,第4章と第6章の小型船を利用した実船試験は,長崎ポートサービス(株)白浜船長をはじめとする多くの乗組員の御協力により遂行されたことを報告致します。