

# 海洋構造物の劣化とその防除に関する研究(第3報)

各種塗料による金属材料の腐食および生物付着の防除について

布施五郎<sup>\*</sup>・田中裕美<sup>\*</sup>・竹内孝常<sup>\*\*</sup>

## Studies on the Deterioration and its Prevention of Marine Structure (Ⅲ)

On the Effects of Various Paints in order to Prevent Corrosions and Fouling Organisms on Metal Materials in the sea

Goro FUSE, Hiromi TANAKA and Takatsune TAKEUCHI

### Synopsis

In the present paper, the authors have published the results of investigation about the effects of various paints in order to prevent corrosions and fouling organisms on metal materials in the sea.

The metal panels treated with various paints were set up at three marine zones, which were beneath the sea water surface at 1.5 meters depth, the intertidal zone, and above the sea water surface.

The composition, the preparation and the painting condition of anti-corrosive paints and anti-fouling paints were shown in Tables 1-7.

The results of tests were given in Tables 8-10, Figs. 1-6, and Photos. 6,7.

The most effective anti-fouling paints were firstly AF 5, AF 4 and secondly AF 10, AF 9.

Anti-corrosive paints which had much anti-corrosion effects were an epoxy resin anti-corrosive paint.

The anti-fouling effect did not coincide with the anti-corrosion effect in these paints.

The paint which had both effects was E 4 or E 5 and this was an epoxy resin anti-corrosive paint coated with a vinyl chloride resin paint which contains tributyl tin fumarate, copper oleate or pentachlorophenol cupric salt, and organoarsenic compound.

### I 緒 言

海洋開発が70年代の合言葉の一つとなっているが、海洋開発を推進するために必要な構造物、機器材料の研究も重要な問題であり、ことに海洋、海水という特殊な自然環境下における材料の劣化に関する究明は必要欠くことのできない課題である。これらの

材料はこの特殊な海洋、海水という自然環境、ならびにこれら環境での使用状況および劣化状態が明確になってはじめてその最適材料の開発、選択が可能になる。またこの場合、海洋における構造材料、機械材料における材料の特性としてはその機械的強度、接合方法、腐食に対する抵抗などが問題になるが、

<sup>\*</sup>農芸化学科・林産化学研究室(Lab. of Forest Products Chemistry, Dept. of Agricultural Chemistry, Kinki Univ., Higashiosaka, Osaka, 577, Japan)

<sup>\*\*</sup>東洋木材防腐研究所開発部(Dept. of Research & Development, Toyo Wood Preservation Co., Ltd. 10-60, Hirabayashi-Minami, 2-Chome, Suminoe-ku, Osaka, 559, Japan)

現在ならびに今後とも最も大きな問題となるのは海中という厳しい腐食環境における材料の腐食である。

海水という腐食環境における材料の腐食は海水の温度、pH、溶存酸素量、波浪、フジツボ、微生物などの要因と材料の使用状況によって支配される<sup>1~3)</sup>

#### a) 季節的要因の影響

海水中における鋼の腐食状況は夏に最大であり、この季節に孔食の発生が著しい。この季節的変化は海水の温度、フジツボ数、腐食生成物中の硫化物S(%)の変化と一致し、また硫酸塩還元バクテリアは春夏に多く、その生体作用がこの鋼の腐食に影響を与える。

#### b) 海水汚染度の影響

汚染海域ではS S41鋼で3.0mm/g程度の腐食速度で進行し、清浄海域での最大1.0mm/gと比較して腐食が著しく進んでいる。汚染海域で鋼の腐食が著しい原因はpHが6.5で清浄海域のpH8.0~8.5と比較してやや酸性であること、ならびに溶存酸素量が清浄海域の6.5ppmに比較して0.05ppmと低いために硫酸塩還元バクテリアが1000倍も多く繁殖し、その生体作用が鋼の腐食に大きな影響を与えることは前記と同様である。したがって清浄海域と汚染海域とで腐食生成物も異なる。

#### c) 材料の使用状況の影響

海水環境ではその使用状況によって腐食作用を異にする。鋼の使用状況は干満の影響下において海水飛沫帯、干満帯、海中帯にそれぞれ存在するもの、常時一定海面上に存在するもの、常時一定海面下に存在するもの、海底に存在するものなどに分けることができ、それぞれ腐食状況を異にしている。干満の影響のあるゾーンにあっては海面上のスプラッシュのかかる部分では海中部分より腐食速度が著しく大きい。反対に平均満潮面と平均干潮面の間の干満帯では腐食が著しく小さく、かつCa塩が多く析出している。海中帯では一般に腐食は顕著でことに干満帯直下の腐食が比較的大きく、海面付近から海面下1~2mまではフジツボが多く附着している。常時一定海面上に存在する時は常にスプラッシュが飛沫して、スプラッシュの影響が大きい。しかし海面のスプラッシュのかかる場所は特定の部分に集中しているので、比較的小範囲の部分が著しく腐食する。すなわち海面付近では腐食速度が小さいが、海面から若干離れたスプラッシュ影響部分が腐食速度大となる。常時一定海面下の海中での鋼の腐食は比較的少なく、海中生物とくにフジツボ等は海面下1~3mでよく繁殖し、この範囲では貝類の影響が大きい。

海底では光や波の影響は少なく、泥砂、プランクトン、微生物などによる影響を考慮しなければならない。

つぎにこれらの海水における金属材料の防食法としては、耐食金属材料の開発、金属材料の表面処理、電気防食、腐食抑制剤による防食などの方法が考えられる。耐食金属材料の開発は勿論重要な問題で多くの marine steel が市販されている。例えばフランス潮流発電所での実施テストの結果ではランナー材料として17-4pH鋼がすぐれていると指摘されている<sup>4)</sup>。とくに海中での点食抵抗を増すためにCu, Moなどを添加した17-4-2.5Cu-1.5Moのような鋼種が適材であるとしている。海水淡水化装置にはCu-Ni合金がすでに広く使用されている。また発電所の復水器管用にCu-Sn-Al合金が使用されるなど種々の耐食合金が開発されている。チタン合金は耐海水性が他の金属材料に比べて抜群にすぐれているがフジツボなど貝類の付着が大で、鉄などの10~100倍に達し、かつ異常に成長するといわれる。しかしこれらの問題は金属工学の分野であり、著者の専門外であるので本研究では市販の海水耐食材料数種についてその耐食性の比較にとどまり、防食法に関しては表面処理即ち塗料による防食、防汚について究明することとした。また海洋開発用材料としてのFRP使用に当たっての問題点、貝類などの生物付着および生物劣化についても同時に実験<sup>5, 6)</sup>をすすめた。

防食、防汚を目的とする表面処理には金属皮膜、無機非金属皮膜、有機物皮膜、拡散浸透層の形成など考えられるがその中で有機物皮膜は金属体を有機材料で被覆し、材料を防食保護する方法であるが、有機材料としては合成高分子材料から成り立つ塗料や被覆材が一般に多く用いられる。ことに塗料はその施工上最も簡易な方法であり、しかも効果的な処理である。また海水防食、防汚に関して船底塗料として長い歴史と実績があり、これらの点を参考に研究を進めることとした。

防食塗料には金属の腐食の原因となる水、酸素の透過を妨げるビヒクルの機能とこれらの水、酸素が透過した場合にはいわゆる防錆顔料の機能によって金属面を化学的に防錆しようとする2つのねらいがある。この2つの目的のために各種のビヒクルと各種の防錆顔料の組合せによって調製される。ビヒクルとして用いられる有機樹脂は一般に常温乾燥型のものでポイル油、アルキッド樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ゴム、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが使用され、防錆顔料として鉛系顔料やクロム酸塩系のも

のが添加される。

海洋構造物の保護塗膜として、とくに重要な性質は耐水性と防食性にすぐれていること、海中生物の付着しないその付着による損傷を可能な限り減少させることである。耐水性と防食性は塗料ビヒクル、顔料を適当に組合せすることによりかなり改善されるが、海中生物に対する塗料の防除作用が重要な影響を与える<sup>7)</sup>、防除作用には従来より船底塗料としてHg, Cu, Sn系化合物の入った塗料を使用<sup>8)</sup>して生物の付着を減少させる努力がはらわれており、さらに新しい低毒性の防除薬剤が合成され、種々の溶出能をもったビヒクルが開発されている。本研究は上記の海水環境における腐食特性を考慮し、漁網防汚薬剤の研究によって得られた基礎資料<sup>9)</sup>を基にして新しい防汚薬剤、種々の溶出能をもった有機樹脂を用いて生

物付着および腐食との関係を明らかにし、効果的な塗装処理法を究明せんとするものである。しかしこの方法では塗料の経年変化や防汚薬剤の流失などにより永久防食、防汚の効果を期待することは困難で、電気防食を併用したり、再塗装したりなどによってその対策を考えることも必要である。

## II 実験方法

耐海水鋼および塗料処理鋼の腐食試験および有機スズ化合物を中心とした防汚塗料の防汚試験は近畿大学水産研究所浦沖実験所の海域で行なった。とくに今回の試験は海洋における海水鋼の使用状況による腐食作用および防食、防汚効果を対象とする基礎テストであり、つぎの三つの異なった海洋環境下に設置し、試験を行なった。

**Table 1.** Name of paints used in this experiment  
(Test for immersed under sea water and intertidal zone)

	Name of paint	Marks	Remarks
Shop primer	Weather proof wash primer	S <sub>1</sub>	
	Tar-urethane type anti-corrosive paint	AC <sub>1</sub>	
	Epoxy resin type anti-corrosive paint A	AC <sub>2</sub>	
	High build tar-epoxy resin type anti-corrosive paint A	AC <sub>3</sub>	
	Chlorinated rubber type anti-corrosive paint	AC <sub>4</sub>	
	High build chlorinated vinyl resin type anti-corrosive paint	AC <sub>5</sub>	
	Epoxy resin type anti-corrosive paint B	AC <sub>6</sub>	
	Highbuild tar type anti-corrosive paint	AC <sub>7</sub>	
Anti-corrosive paint	Tar-epoxy resin type anti-corrosive paint B	AC <sub>8</sub>	
	Poly vinyl resin type anti-fouling paint No. 1	AF	
	" " No. 2	AF	
	" " No. 3	AF	
	" " No. 4	AF	
	" " No. 5	AF	
	" " No. 6	AF	
	" " No. 7	AF	
	" " No. 8	AF	
	" " No. 9	AF	
" " No. 10	AF		

(1)常時海水につかる部分

(2)干満帯の部分

(3)常時海面上にある部分

(1)(2)については防汚塗料を中心に(3)については防食塗料を中心に実施した。基材鋼としては関西電力火力発電所取水口に用いられる耐海水鋼を用い、塗料製造、塗装技術については東亜ペイント株式会社研究部の指導をいただき、一部製品の提供をいただいで調製、塗装を行なった。Table 1は海中および干満帯試験用の塗料名と記号を示し、Table 2はその塗装仕様、Table 3は防汚塗料の防汚剤の成分表を示すもので、防汚薬剤として有機スズ化合物、T B T-F、有機

ヒ素化合物1 T-67、銅化合物P C P銅塩、オレイン酸銅、亜ヒ酸銅、亜酸化銅を使用した。Table 4は塗装条件を示すもので供試板の大きさは10×20cmである。大気暴露試験用すなわち常時海面上の試験板の塗料名、塗装仕様、塗装条件はそれぞれTable 5, 6, 7に示される。

試験開始は昭和46年10月5日で、以下写真によって実験場所、試験板設置方法を示す。すなわち試験板は異なった海洋環境下の三つのゾーンに設置されたのであるが、海中浸漬試験は海中に常時全面浸漬されるよう、海面下1.5mに浸漬した(Photos. 1, 2)。干満帯浸漬試験は干満現象に伴って1日4回海面が

Table 2. Application (Test for under sea water and intertidal zone)

Application No.	Shop primer	No. of coat	Anti-corrosive paint	No. of coat	Anti-fouling paint	No. of coat
D-1	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>1</sub>	2
D-2	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>2</sub>	2
D-3	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>3</sub>	2
D-4	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>4</sub>	2
D-5	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>5</sub>	2
D-6	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>6</sub>	2
D-7	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>7</sub>	2
D-8	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>8</sub>	2
D-9	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>9</sub>	2
D-10	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1	AF <sub>10</sub>	2
E-1	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>1</sub>	2
E-2	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>2</sub>	2
E-3	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>3</sub>	2
E-4	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>4</sub>	2
E-5	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>5</sub>	2
E-6	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>6</sub>	2
E-7	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>7</sub>	2
E-8	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>8</sub>	2
E-9	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>9</sub>	2
E-10	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1	AF <sub>10</sub>	2
D-0	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>1</sub>	1		
E-0	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>2</sub>	1		
P-0	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>3</sub>	1		
S-0	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>4</sub>	2		
V-0	S <sub>1</sub>	1	AC <sub>5</sub>	2		
K <sub>1</sub>			AC <sub>7</sub>	1		
K <sub>2</sub>			AC <sub>6</sub>	1		
			AC <sub>8</sub>	1		

(Remarks) 2; 2 coats of chlorinated rubber type anti-fouling paint.

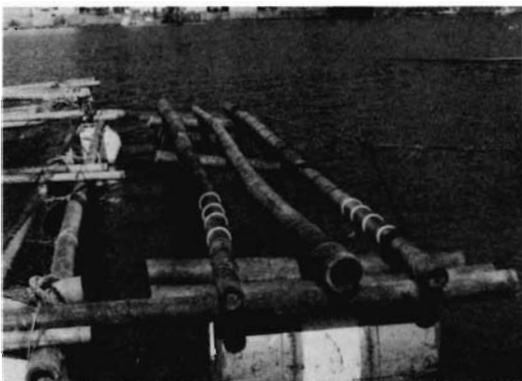
上下することにより、満潮時に海中、干潮時に海面上に置かれる干満帯に設置した(Photos. 3, 4). 常時海面上にある大気暴露試験は海岸のスラッシュが飛沫している場所に、南向き45度の傾斜で設置した(Photo. 5). 観察は2~3ヶ月ごとに肉眼的に行ない、塗膜劣化に関しては日本塗料検査協会の「塗膜の評価基準」に準じて評価し、付着物は下記の基準に基

づいて表示した. また12ヶ月と24ヶ月では付着物重量と腐食面積による腐食度も測定した.

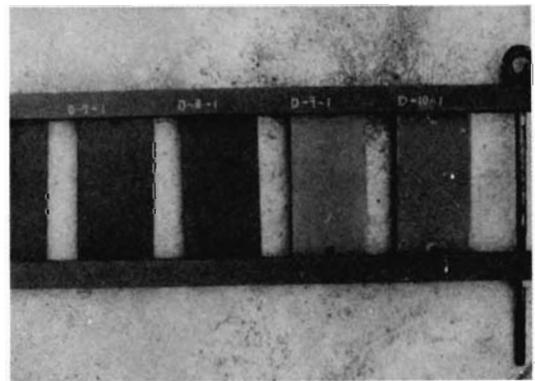
- ほとんど付いていない ○
- わずかに付いている ⊕
- かなり付いている △
- 密に付いている ×
- かなり生長したものが密に付いている ××

**Table 3.** Composition of anti-fouling paint No.1~No.10  
(Test for under sea water and intertidal zone)

Chemicals	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tri butyl tin fumarate		10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
IT-67				10.0	10.0	10.0					
Copper oleate					20.0			20.0			
Penta-Cl phenol cupric salt						10.0					
Cuprous arsenite							10.0				
Cuprous oxide										50.0	50.0
Sulphur type organic position									10.0		10.0
Red iron oxide		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
Baryte		25.0	30.0	20.0		10.0	20.0	10.0	20.0		
Vinyl chloride resin		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	5.2	5.2
Plasticizer		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.3	2.3
Rosin		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	7.5	6.6
Stabilizer		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Solvent		39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	24.0	24.9
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0



**Photo. 1.** Immersing test of under sea water



**Photo. 2.** Test panels immersed under sea water

**Table 4.** Applied condition  
(Test for immersed in sea water and intertidal zone)

No.	Name of paint	Method of painting	Dilution ratio	Coverage g/cm <sup>2</sup>	Overcoating interval
1	Weather proof wash primer	Air spray	20		1 day
2	Tar-urethane type anti-corrosive paint	Air spray	4		7 day
3	Epoxy resin type anti-corrosive paint A	Air spray	4		7 day
4	High build tar-epoxy resin type anti-corrosive paint A	Paint applicator	5		
5	Chlorinated rubber type anti-corrosive paint	Brush	10	1.3	
6	High build chlorinated vinyl resin type anti-corrosive paint	Brush	20	3.0	
7	Epoxy resin type anti-corrosive paint B	Air spray	15		3 days
8	Tar-epoxy resin type anti-corrosive paint B	Paint applicator	0		
9	High build tar type anti-corrosive paint	Paint applicator	0		5 days
10	Poly vinyl chloride resin type anti-fouling paint	No.1 Brush	10	2.0	1 day
11	"	No.2 "	10	"	"
12	"	No.3 "	10	"	"
13	"	No.4 "	5	"	"
14	"	No.5 "	5	"	"
15	"	No.6 "	5	"	"
16	"	No.7 "	10	"	"
17	"	No.8 "	10	"	"
18	"	No.9 "	10	"	"
19	"	No.10 "	20	"	"

**Table 5. Test paint (for weathering test)**

	Name of paint	Marks	Remarks
Shop primer	Weather proof wash primer	S <sub>1</sub>	TOA weather proof wash primer
	Wash primer	S <sub>2</sub>	TOA wash primer yellow
	Zinc rich epoxy primer, epoxy type	S <sub>3</sub>	Galvar # 400
	Inorganic zinc silicate primer	S <sub>4</sub>	Galvar # 800
Primer	Red lead and zinc chromate system primer	P <sub>1</sub>	TOA primer LZ
	Calcium plumbate system primer	P <sub>2</sub>	TOA primer white
	Chlorinated rubber type primer (high-build type) A	P <sub>3</sub>	TOA SR hi-coat primer C.P.
	" B	P <sub>4</sub>	TOA SR A/C
	Vinyl chloride type primer (high-build type) A	P <sub>5</sub>	Vinal # 20 HB
	" B	P <sub>6</sub>	Vinal anti-corrosive HB
	Epoxy type primer A	P <sub>7</sub>	Dalt uni primer
	" B	P <sub>8</sub>	Epilite A/C
	(two component type) C	P <sub>9</sub>	
	(two component type)		
	Tar-epoxy type primer (high-build type)	P <sub>10</sub>	Epilite # 4800
	Tar-urethane type primer	P <sub>11</sub>	Dalt # 6000 M
	Tar-epoxy urethane type primer (non-bleed type)	P <sub>12</sub>	Dalt # 8000
	Tar type primer (high-build type)	P <sub>13</sub>	Foreign made
Tar-epoxy type primer	P <sub>14</sub>	"	
Top coat	Long oil alkyd resin type top coat	T <sub>1</sub>	Synsei # 100 white
	Middle oil alkyd resin type top coat	T <sub>2</sub>	Glipton white
	Vinyl chloride type top coat A	T <sub>3</sub>	Vinal # 20 white
	Vinyl chloride type top coat B	T <sub>4</sub>	Vinal topside white
	Chlorinated rubber type top coat A	T <sub>5</sub>	TOA SR marine C white
	Chlorinated rubber type top coat B	T <sub>6</sub>	TOA SR topside paint white
	Chlorinated rubber type top coat C	T <sub>7</sub>	Dalt top coat C white
	Epoxy type top coat	T <sub>8</sub>	Dalt uni top coat white
	Miceous iron oxide type top coat	T <sub>9</sub>	Ferio

Table 6. Application (for weathering test)

Application No.	Shop primer	No. of coat	Primer	No. of coat	Top coat	No. of coat	Film thickness ( $\mu$ )
1	S <sub>1</sub>	1	P <sub>12</sub>	2	T <sub>7</sub>	2	275
2	S <sub>1</sub>	1	P <sub>12</sub>	2	T <sub>9</sub>	2	301
3	S <sub>3</sub>	1	P <sub>12</sub>	2	T <sub>7</sub>	2	365
4	S <sub>1</sub>	1	P <sub>7</sub>	2	T <sub>8</sub>	2	152
5	S <sub>3</sub>	1	P <sub>3</sub>	2	T <sub>5</sub>	2	226
6	S <sub>4</sub>	1	P <sub>3</sub>	2	T <sub>5</sub>	2	282
7	S <sub>4</sub>	1	P <sub>3</sub>	2	T <sub>9</sub>	2	268
8	S <sub>1</sub>	1	P <sub>1</sub>	2	T <sub>1</sub>	2	223
9	S <sub>1</sub>	1	P <sub>1</sub>	2	T <sub>2</sub>	2	190
10	S <sub>1</sub>	1	P <sub>2</sub>	2	T <sub>1</sub>	2	206
11	S <sub>1</sub>	1	P <sub>2</sub>	2	T <sub>9</sub>	2	198
12	S <sub>1</sub>	1	P <sub>5</sub>	2	T <sub>3</sub>	2	184
13	S <sub>4</sub> - S <sub>3</sub>	1	P <sub>5</sub>	2	T <sub>3</sub>	2	272
14	S <sub>4</sub>	1	P <sub>7</sub>	2	T <sub>8</sub>	2	205
15	S <sub>4</sub>	1	P <sub>12</sub>	2	T <sub>9</sub>	2	390
16	S <sub>3</sub>	2	P <sub>3</sub>	1	T <sub>8</sub>	2	348
17	S <sub>4</sub> - S <sub>2</sub>	2, 1	P <sub>5</sub>	1	T <sub>3</sub>	2	279
18			P <sub>13</sub>	1			370
19			P <sub>9</sub> - P <sub>14</sub>	1			480
20	S <sub>1</sub>	1	P <sub>11</sub>	1			207
21	S <sub>1</sub>	1	P <sub>8</sub>	1			210
22	S <sub>1</sub>	1	P <sub>4</sub>	1			217
23	S <sub>1</sub>	1	P <sub>6</sub>	2			180
24	S <sub>1</sub>	1	P <sub>10</sub>	1			470
25	S <sub>1</sub>	1	P <sub>4</sub>	2	T <sub>6</sub>	2	290
26	S <sub>1</sub>	1	P <sub>6</sub>	2	T <sub>4</sub>	2	240

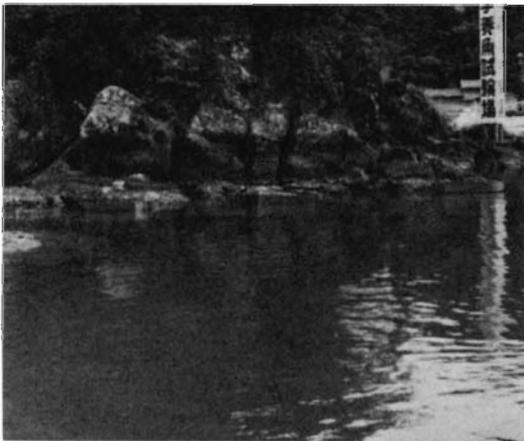


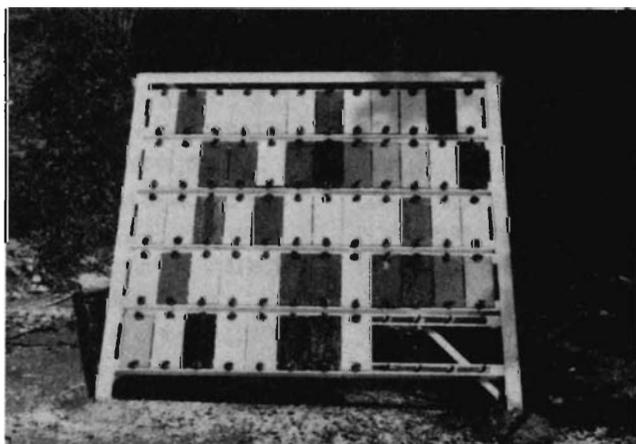
Photo. 3. Test of intertidal zone



Photo. 4. Test panels in the intertidal zone

**Table 7.** Applied condition (for weathering test)

No.	Name of paint	Method of painting	Dilution ratio	Coverage g/cm <sup>2</sup>	Overcoating interval
1	Zinc rich epoxy primer, epoxy type	Air spray	15		1 day
2	Inorganic zinc silicate primer	Thinner spray	15		"
3	Wash primer	Thinner spray	20		
4	Tar-epoxy urethane type primer	Brush	10	3.5	"
5	Epoxy type primer A (one component type)	"	10	1.7	"
6	Chlorinated rubber type primer (high-build type)	"	10	2.5	"
7	Red lead and zinc chromate system primer	"	5	1.3	"
8	Calcium plumbate system primer	"	5	1.3	"
9	Vinyl chloride type primer A (high-build type)	"	10	3.0	"
10	Vinyl chloride type top coat top coat C	"	10	1.2	"
11	Epoxy type top coat	"	15	1.2	"
12	Miceous iron oxide type top coat	"	5	1.6	"
13	Long oil alkyd resin type top coat	"	5	1.5	"
14	Middle oil alkyd resin type top coat	"	15	1.1	"
15	Chlorinated rubber type top coat A	"	10	0.8	"
16	Chlorinated rubber type top coat B	"	10	1.2	"
17	Vinyl chloride type top coat A	"	30	1.3	"
18	Vinyl chloride type top coat B	"	30	1.2	"


**Photo. 5.** Weathering test

### Ⅲ 実験結果と考察

Table 8-1~4は3, 6, 12, 24ヶ月後における海中浸漬試験の結果であり、塗膜の劣化状況、付着生物状況を示すものである。Table 9-1~4は干満帯浸漬試験の結果を、Table 10-1~2は大気暴露試験の結果を示す。また海中浸漬と干満帯浸漬については劣化の変遷状況をPhotos. 6, 7で示した。なお干満帯浸漬試験板の表面とは海に向かった面をさし、裏面は岸に近い面をさしている。

浸漬試験は観察時に付着物を取り除くことなく浸漬を続けたが、付着生物の著しく多い試験板は調査が困難であった。このため、海中浸漬試験において12ヶ月経過した試験板の一部を取りはずし、試験板の防汚効果を調べる目的で、付着フジツボ数と直径および植物の付着割合を詳しく調べ、さらにすべての塗膜を除き、塗膜の劣化と防錆塗料の効果によって左右されると思われる試験板の腐食度(錆面積)について調べた。結果はFigs. 1~3に示される。また浸漬試験を終了(24ヶ月)した海中帯および干満帯のすべての試験板についても同様に付着物重量と腐食度を調べた。結果はFigs. 4~6で示される。

浸漬試験における付着生物相は経時的に変化するが、その変遷を概略的にみると、海中浸漬試験における防汚剤を含まない試験区で明らかなように、最初の付着物は有機、無機の懸濁物質を主体としたヌタであった。その後、種々付着生物の幼生、藻類などの微細な付着物が密生し、さらに時間の経過に伴い、コケムシ類Bryozoa spp., ホヤ類Ascidacea spp., フジツボ類Balanomorpha spp.などがみられた。これらの汚損動植物は季節的な消長を示し、Photo. 6でみられるように、春季には藻類が大部分を占め、春季から夏季にはフジツボ、コケムシ、セルプラ *Serpula* sp., イガイ Mytilidae spp., ホヤ類およびアオサ *Ulva lactuca*, アオノリ *Enteromorpha intestinalis*, シオミドロ *Ectocarpus siliculosus* など付着生物の種類および付着量が多くみられた。夏季から秋季にはこれらの多くは離脱し、秋季の後半には再びフジツボ、セルプラ、イガイ類などが付着のほとんどを占めた。このことは2年間を通じて観察され、汚損生物相および付着期は毎年ほぼ一定し、年周期で変化した。が、丈夫な殻をもつフジツボなどは秋季に水温が低下し始めても群塊をつくって生存した。とくにフジツボは年間を通じて多数付着すると同時に、一部は塗膜内に侵入して付着するため、著しい塗膜劣化を起こした。また1年間以上浸漬した場合は石灰質の殻をもつ個体または群体の死骸を支柱と

する立体的な構造、つまり被覆現象がみられた。

干満帯の付着生物相の変遷もまた海中帯と同様な傾向を示したが、Fig. 4, Photo. 7に示したように、海中浸漬試験板に比べて付着生物相の種類および量は少なく、付着生物のほとんどがフジツボであった。試験板の表裏を比較した場合、付着生物は裏面に多少多くみられた。また防汚剤の試験区ではこのゾーンの試験板は端から付着が始まり、海中帯では全面的に付着が進行し、その付着状態を異にした。

試験に供した防汚薬剤は優秀なものはその効果を2年間持続することができた。また海洋環境においては防錆塗料のみでは腐食を防ぐことが困難であり、防汚薬剤の必要性を示唆した。つまり防汚薬剤を含まない塗膜は海洋汚損生物により劣化され、防錆塗料の効果は著しく低下される。一般に高い防汚損性をもつ試験板は初期に付着するヌタが少ないか、または非常に薄い層を作るのみであった。このことは汚損の因子としてのヌタの影響を示唆している。このヌタが有毒物質を含む塗料の上に形成された場合、この厚さが適当に薄い場合には毒物の貯蔵層として役立つために防汚効果の増大に功があり、反対に厚い場合には毒物の溶出を抑制し、その効果をそこない、しかも幼生の付着の要因となるとも考えられる。干満帯の場合、ヌタの形成はほとんどみられなく、汚損生物の付着は遅れ、防汚薬剤の効力は長期間持続したが、海水、スブラッシュ、波浪、光、酸素などの作用により塗膜が劣化され、その効力は塗膜としての性質、つまり耐候性に影響されることが大であった。また干満帯におけるフジツボは径が小さいが、年間を通じて生息しているのに対し、海中帯の場合は付着後死骸となつたものが多くみられ、2年目からの付着は被覆現象による例が多く観察された。このように干満帯と海中帯はフジツボの付着状態も異にし、海中帯ではヌタの影響や薬剤の流出速度が重要であるが、干満帯ではさらに塗膜の安定性が重要な因子となってくる。

防汚薬剤の効果は付着状況のみならずフジツボ類、植物性付着物および全付着物を数量的に図示して(Figs. 1, 2, 4), これより判定した。防汚効果の大なる薬剤はフジツボに対しては亜酸化銅50%配合のAF10, AF9も効果があったが、このものは植物性付着物に対しては効果は少なく、両者に効果的薬剤は有機スズ、有機ヒ素およびPCP銅塩の配合(AF5)であり、ついで銅化合物としてオレイン酸銅を配合した薬剤(AF4)であった。全付着物の乾燥重量はその主体がフジツボ量であるのでFig. 4よりみ

た効果的薬剤はA F 5, A F 4 およびA F 10, A F 9である。しかも海中浸漬では有機スズ配合型より亜酸化銅配合型が24ヶ月後では効果的な結果を示した。一般に防汚塗料に要求される条件は、(1)対象生物に最も有効な毒物を使用すること、(2)塗膜の中に毒物を保持し必要量だけ海水中に放出さすことにより、できるだけ有効期間を長くさせること、(3)海水から被塗装物を保護する性能（塗膜の性能）をもつことなどである<sup>10-12</sup>が、流失の多い海中浸漬で24ヶ月後に有機スズ型が50%配合の亜酸化銅型より劣ったのは(2)の条件にやや欠けたものとする。有機スズ化合物（トリブチルチンフマレート）は単独使用でも防汚効果を示すが、オレイン酸銅、P C P銅塩などの銅化合物との併用により効力は増大する。トリブチルスズ化合物の防藻効果は比較的少ないが、有機銅化合物、有機ヒ素化合物によってこの点の改良が可能であり、とくに有機ヒ素化合物は効果的であった。この化合物は比較的魚毒性の小さな化合物であるが、しかし塗装などのさいの人間に対する安全性に問題がある。またトリブチルスズ化合物の毒性にも問題が残されているが、比較的低毒性のトリフェニルスズ化合物を使用することにより解決できると考える。しかもトリフェニル系は殺菌力はトリブチル系より劣るが、比較防藻効果もあり、有機銅化合物との併用によって高い防汚効果が望めるものとする。

つぎに防食効果について検討すると、12ヶ月間海中浸漬後における試験板の腐食度はFig. 3に示されるように効果的塗料はD 3, D 6, D 7, D 8, D 10, E 3, E 4, E 9であり、24ヶ月浸漬後ではFig. 5のようにD 3, D 6, D 7, D 8, E 4である。また24ヶ月後の干満帯浸漬試験の試験板の腐食度はE 4, E 7, E 8, E 9が小さな値を示し、効果的であった。一般的に海中浸漬ではややD塗料が効果が大きいのにに対し、干満帯ではE塗料が明らかに防錆効果が大きかった結果を示した。これらの結果は先に述べた防汚損効果と一致せず相関性を示さなかった。ただしE 4塗料のみ海中浸漬においても干満帯浸漬においても、また防汚効果、防食効果のいずれにも優秀な結果を示した。防食効果は塗膜の劣化状態と密接な関係にあり、防汚効果が大きくても塗膜の変化（膨れ、剥れ、その他の変化）が進んでいる塗料は腐食度が大きく示されている。防汚薬剤の混入のため塗膜の状態が悪くなり、劣化が進み錆面積が多くなることもあり、反対にフジツボ類や藻類の被覆現象が腐食を保護することもあり、上記の結果が示

されたものと思われ、塗料の調製にはこの点の考慮が必要である。今回の実験では防食効果を錆面積のみで判定したが、その腐食の深さや、腐食による重量減少率なども加えて判定する必要がある。D-O, E-O, P-O, V-O, S-O, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>は防汚塗料を塗装せず、防錆塗料のみの試験板で各種防錆塗料の防食効果が示される。これらの試験板は防汚剤が含まれないため3ヶ月後には既に付着生物が全面に被覆していた。そのため防食性も防汚剤混入塗料より劣るが、被覆現象が腐食を保護することもあり想像していたよりその差が小さく、かなりの防食効果を示すものがあつた。防食効果の大きな防錆塗料はE-OとK<sub>2</sub>であり、前者はエポキシ樹脂防錆塗料で、後者はエポキシ樹脂防錆塗料にさらにタールエポキシ樹脂防錆塗料を塗装したものである。

結果には示さなかったが、耐海水鋼の海中浸漬による腐食についても試験した。その結果、供試耐海水鋼のマリナーKN, マリンG, CR-4 いずれも12ヶ月浸漬では腐食は全くみられなかった。とくに後の二者は表面上のわずかな変化もなく効果的であった。したがって耐海水鋼と塗料との併用によって腐食の問題は解決できるものと考えられる。

大気暴露試験では、供試板が海岸より数mしか離れていない位置にセットされ、荒天時には海水の飛沫がかかる悪条件にさらされたにもかかわらず、2年の暴露期間を経過してもほとんどのものは異状をきたさず、耐候性、防食性がすぐれ、実用性があるとみられる。

防食性に関する結果はTable 10-1～2にみられるように、供試板のすべてに発錆は認められない。塗膜の膨れや剥れの点で若干異常をきたしたものが2～3片あるのみで、大部分はすぐれた防食性を示している。本試験のために選択した各塗料ないし、塗装仕様によって海上構造物の防食は十分達成できるであろう。ただ一部にパネル固定用のネジ穴からの錆の流れが認められたが、それはアルキッド系錆止塗料とアルキッド系上塗塗料を組合せた場合に限られている。この系は一般陸上部では好成績を納め多用されているが、海岸域ではやはり他のいわゆる重防食を主眼とした仕様の方が好適といえよう。

耐候性は上塗塗料と塗装系としての各塗料の組合せの適否により左右されるが、ここでは塗膜の光沢の変化ないしチョーキングと膨れ、剥れ、クラックなどの異常の発生面からチェックした。本試験に用いた塗装系においては、2, 3を除きほぼ満足すべき結果が得られた。すなわち、光沢やチョーキング

については上塗塗料の性質がそのまま反映され、最良は塩化ゴム系、塩化ビニル系で、光沢はほとんど低下していない。ついでM10、中油型フタル酸樹脂塗料が良いが、長油型フタル酸樹脂塗料とエポキシ樹脂塗料は暴露6ヶ月頃より光沢低下が始まっている。

エポキシ樹脂塗料はさらにチョーキングを起こすが、この塗料は他の点ですぐれた性質を発揮している。つまり、このチョーキング性により塗膜表面が少しずつ消耗し、常に新しい塗膜が表に出ること、チョーキングにより塗膜に付着した汚染物が流され

ることを利用してself cleaning塗料としてタンク外面の塗装に用いるなどの使い方が行なわれている。

他方組合せとしての塗装系の面では塩化ゴム系、塩化ビニル系同志の組合せに不適当なものがあったが、上塗塗装を施さない系の耐候性が劣る以外、他の系はすべて好成績であった。塩化ゴム、塩化ビニル樹脂は耐候性、耐食性がすぐれているため、上塗塗料のほか防錆塗料ビヒクルとしても利用され、多くの実績をもっている。ここでは錆止塗料として、両者とも2種類、上塗塗料として、塩化ゴム系3種、塩化ビニル系2種を供試したが、それぞれ、配合面

Table 8. Fouling results of test panel immersed under sea water

1. After 3 months

Panel No.	Change of paint film		Fouling organisms				
	Corrosion	Blister, Peeling, other defect	Barnacles	Serpula	Other animal* attachment	Green algae	Other algae and Nuta**
D-1	10	10	○	○	○	○	⊙
D-2	／	／	○	○	○	○	△～X
D-3	10	10	○	○	○	○	⊙～△
D-4	／	／	○	○	○	△	⊙～△
D-5	10	10	○	○	○	○	⊙～△
D-6	10	10	○	○	○	○	⊙
D-7	／	／	○	○	○	○	△～X
D-8	10	10	○	○	○	○	⊙～△
D-9	10	8	○	○	○	○	⊙
D-10	／	／	○	○	○	○	X
E-1	10	10	○	○	○	○	⊙～△
E-2	／	／	○	○	○	○	△
E-3	／	／	○	○	○	○	△
E-4	／	／	○	○	○	○	△～X
E-5	10	10	○	○	○	○	⊙
E-6	10	10	○	○	○	○	⊙
E-7	10	10	○	○	○	○	⊙～△
E-8	10	10	○	○	○	○	⊙
E-9	10	8	○	○	○	○	⊙
E-10	／	／	○	○	○	XX	⊙
D-0	／	／	X	△	○	XX	⊙～△
E-0	／	／	⊙～△	△	○	XX	⊙～△
P-0	／	／	⊙～△	⊙～△	○	XX	⊙～△
S-0	／	／	△	△	⊙	XX	⊙～△
V-0	／	／	△	⊙～△	⊙	X～XX	⊙～△
K <sub>1</sub>	／	／	⊙～△	△	○	XX	⊙
K <sub>2</sub>	／	／	⊙～△	△	○	XX	⊙
Non paint	／	／	△～X	△～X	○	XX	△

2. After 6 months

D-1	10	10	○	○	○	○	⊗~△	
D-2	／	／	○	○	○	○	△~X	
D-3	10	10~8	○	○	○	○	⊗	
D-4	10	10	○	○	○	○	⊗~△	
D-5	10	10	○	○	○	○	⊗	
D-6	10	10	○	○	○	○	⊗~△	
D-7	10	8	○	○	○	○	⊗~△	
D-8	10	10	○	○	○	○	⊗~△	
D-9	10	8	○	○	○	○	⊗	
D-10	10	10	○	○	○	○	⊗	
E-1	10	10	○	○	○	○	⊗~△	
E-2	／	／	○	○	○	○	XX	
E-3	10	10	○	○	○	○	○~⊗	
E-4	10	10	○	○	○	○	⊗	
E-5	10	10	○	○	○	○	⊗	
E-6	10	10	○	○	○	○	⊗	
E-7	19	8	○	○	○	○	⊗	
E-8	10	10	⊗	○	○	○	⊗~△	
E-9	／	6	○	○	○	○	⊗	
E-10	10	2	○	○	○	○	⊗	
D-0	／	／	Fouling all over					
E-0	／	／	"					
P-0	／	／	"					
S-0	／	／	"					
V-0	／	／	"					
K <sub>1</sub>	／	／	"					
K <sub>2</sub>	／	／	"					
Non paint	／	／	"					

3. After 12 months

D-1	／	／	⊗~△	○	○	⊗~△	△	
D-2	／	／	△~X	⊗	○	△~X	⊗	
D-3	10	6	⊗~△	⊗	○	⊗	⊗~△	
D-4	／	／	⊗	○~⊗	○	○~⊗	⊗	
D-5	10	8	⊗	○	○	○~⊗	⊗	
D-6	／	／	⊗	○~⊗	○	⊗	⊗	
D-7	／	／	△	⊗	○	⊗	⊗	
D-8	／	／	⊗~△	⊗	○	⊗~△	⊗	
D-9	10	10	⊗	○~⊗	○	○~⊗	⊗	
D-10	10	6	○	○	○	○~⊗	⊗	
E-1	／	／	Almost covered with fouling organisms					
E-2	／	／	"					
E-3	10	6	⊗~△	⊗	⊗	⊗	⊗	
E-4	10	8	⊗	⊗~△	○~⊗	○~⊗	⊗	
E-5	10	8	○~⊗	○~⊗	○~⊗	○	⊗	

E-6	///	///	△~X	⊙~△	○~⊙	○	⊙	
E-7	///	///	△~X	⊙~△	⊙	○	⊙	
E-8	///	///	⊙~△	⊙	○	○	⊙	
E-9	///	8	⊙~△	⊙	○~⊙	○	⊙	
E-10	10	2~0	△	⊙	○~⊙	○	⊙	
D-0	///	///	Almost covered with fouling organisms					
E-0	///	///			"	"		
P-0	///	///			"	"		
S-0	///	///			"	"		
V-0	///	///			"	"		
K <sub>1</sub>	8	6	⊙	⊙	○	○~⊙	⊙	
K <sub>2</sub>	10	6	⊙	⊙	○	○~⊙	⊙	
Non paint	///	///	Fouling all over					

4. After 24 months

D-1	///	///	XX	⊙	○	⊙	⊙
D-2	///	///	XX	○	○	⊙	⊙
D-3	///	///	X	○~⊙	○~⊙	⊙	⊙
D-4	8	8	△	○	○	○	⊙
D-5	8	8	△	○	○	⊙~△	⊙
D-6	10	10	△	○~⊙	○	⊙	⊙
D-7	///	///	△~X	⊙	○	⊙	⊙
D-8	///	///	⊙~△	⊙	○	⊙	⊙
D-9	8	3	⊙	○	○	⊙	⊙
D-10	///	3	⊙	○~⊙	○	⊙	⊙
E-1	///	///	XX	⊙~△	⊙	XX	XX
E-2	///	///	X~XX	⊙~△	⊙	///	///
E-3	///	///	△~X	○~⊙	⊙	///	///
E-4	///	///	X~XX	⊙	⊙	△	△
E-5	///	///	△	○~⊙	○	⊙	⊙
E-6	///	///	△~X	⊙	○	△	△
E-7	///	///	△~X	⊙	○	△	△
E-8	///	///	△	⊙	⊕	△	△
E-9	10	8	⊙~△	○~⊙	○	⊙	⊙
E-10	8	8	⊙~△	○~⊙	○	⊙	⊙
D-0	///	///	XX	⊙	○	△	△
E-0	///	///	X	○~⊙	○	△	△
P-0	///	///	△~X	○	○	△	△
S-0	///	///	△~X	⊙	○	△~X	△~X
V-0	///	///	⊙~△	○~⊙	○	⊙	⊙~△
K <sub>1</sub>	Lost in test period, impossible to check						
K <sub>2</sub>	"						
Non paint	8	///	△~X	○	○	△	⊙

\* Moss animals, Ascidiens, Sea mussets etc.

\*\* Fine attaching mud.

(Remarks) Oblique line parts : Impossible to observe.

**Table 9.** Fouling results of test panel immersed in the intertidal zone

## 1. After 3 months

Panel No.	Surface	Change of paint film			Fouling organisms		
	Back	Corrosion	Chalking	Blister, Peeling	Barnacles	Marine algae	Other
D-1	Surface	10	10	10	○	○	○
	Back	10	10	10	○	○	○
D-2	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-3	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-4	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-5	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-6	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-7	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-8	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-9	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
D-10	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-1	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-2	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-3	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-4	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-5	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-6	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-7	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-8	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-9	"	10	10	10	○	○	○
	"	10	10	10	○	○	○
E-10	"	10	10	6~0	○	○	○
	"	10	10	6~0	○	○	○
D-0	"	10	10	10	●	○	○
	"	10	10	10	△	○	○

E-0	"	10	10	10	⊙	○	○
		10	10	10	⊙~△	○	○
P-0	"	10	10	10	○~⊙	○	○
		10	10	10	⊙	○	○
S-0	"	10	10	10	⊙	○	○
		10	10	10	⊙	○	○
V-0	"	10	10	10	○~⊙	○	○
		10	10	10	⊙	○	○
K <sub>1</sub>	"	10	10	0	○~⊙	○	○
		10	10	0	⊙	○	○
K <sub>2</sub>	"	10	10	10	○~⊙	○	○
		10	10	10	○~⊙	○	○
Non paint	"	0	/	/	○	○	○
		0	/	/	○	○	○

## 2. After 6 months

D-1	Surface	10	10	8	○	○	○
	Back	10	10	8	○	○	○
D-2	"	10	10	6	○	○	○
		10	10	4	○~⊙	○	○
D-3	"	10	10	8	○	○	○
		10	10	4	○	○	○
D-4	"	10	8~6	8	○	○	○
		10	8~6	8	○	○	○
D-5	"	10	8	8	○	○	○
		10	10	8	○	○	○
D-6	"	10	10	4	○	○	○
		10	10	6	○	○	○
D-7	"	10	6	8	⊙	○	○
		10	6	8	⊙~△	○	○
D-8	"	10	8	8	○	○	○
		10	8	8	○	○	○
D-9	"	10	10	10	○	○	○
		10	10	10	○	○	○
D-10	"	10	10	8~0	⊙	○	○
		10	10	8~0	○	○	○
E-1	"	10	10	8	○	○	○
		10	10	8	○	○	○
E-2	"	10	10	8	○	○	○
		10	10	8	○	○	○
E-3	"	10	10	8	○	○	○
		10	10	8	○	○	○
E-4	"	10	2	10	○	○	○
		10	2	8	○	○	○
E-5	"	10	10	10	○	○	○
		10	10	10	○	○	○
E-6	"	10	10	10	○	○	○
		10	10	10	○	○	○

E-7	"	10	8	8	○~◎	○	○
		10	10	6	○	○	○
E-8	"	10	8	8	○	○	○
		10	10	6	○	○	○
E-9	"	10	8	8	○	○	○
		10	10	10	○	○	○
E-10	"	10	10	8~0	○	○	○
		10	10	8~0	○	○	○
D-0	"	10	10	8	◎~△	○~◎	○
		/	/	/	X~XX	○	○
E-0	"	10	10	10	△~X	○	○
		10	10	10	X	◎~△	○
P-0	"	10	10	10	○~◎	○	○
		10	10	10	△	○	○
S-0	"	10	10	8	◎	○	○
		/	/	/	△~X	X	○
V-0	"	10	10	10	○	○~◎	○
		/	/	/	△	XX	○
K <sub>1</sub>	"	8	10	8	○~◎	○	○
		10	10	6	△	○	○
K <sub>2</sub>	"	10	10	8	◎	○	○
		10	10	8	◎	○	○
Non paint	"	/	/	/	○	◎~△	○
		/	/	/	△	○	○

3. After 12 months

D-1	Surface	10	8	4	△	○	◎~△
	Back	10	8	6	△~X	◎	◎~△
D-2	"	10	10	6	◎	◎~△	△
		/	/	/	X	◎	△
D-3	"	10	10	8	△	◎~△	△
		10	10	6	△~X	◎	◎
D-4	"	10	8	6	◎	○	○
		10	8	8~4	◎~△	○	○
D-5	"	10	8	6	○	○	○
		10	8	8	◎	○	○
D-6	"	/	/	/	XX	○	◎
		/	/	/	XX	○	△~X
D-7	"	/	/	/	X	○	△
		/	/	/	XX	○	◎~△
D-8	"	10	8	8	△~X	○~◎	◎~△
		10	10	6	X	○	△
D-9	"	10	10	6	◎~△	○	◎~△
		10	10	6	△~X	○	◎
D-10	"	10	10	0	◎~△	○	○
		10	10	0	◎~△	○	○
E-1	"	/	/	/	XX	○	◎~△
		/	/	/	XX	○	◎~△

E-2	..	///	///	///	XX	○	⊙~△
		///	///	///	XX	○	⊙~△
E-3	..	///	///	///	XX	○	⊙~△
		///	///	///	XX	○	⊙~△
E-4	..	10	8	6	⊙~△	○	⊙
		10	8	6	△	○	⊙
E-5	..	10	10	6	⊙	○	⊙
		10	10	6	⊙	○	⊙
E-6	..	///	///	///	XX	⊙	⊙
		///	///	///	XX	⊙	⊙~△
E-7	..	///	///	///	XX	○	△
		///	///	///	XX	○	△
E-8	..	///	///	///	XX	○	⊙~△
		///	///	///	XX	○	⊙~△
E-9	..	10	10	6	X	○	⊙~△
		10	10	6	X	○	⊙
E-10	..	10	10	0	X	○	⊙~△
		10	10	0	X	○	⊙~△
D-0	..	///	///	///	XX	⊙	△
		///	///	///	XX	⊙	△
E-0	..	///	///	///	XX	△	⊙~△
		///	///	///	XX	⊙	⊙~△
P-0	..	10	10	10	X	⊙	△
		10	10	10	X	○	⊙~△
S-0	..	///	///	///	X	X	⊙~△
		///	///	///	XX	○	⊙~△
V-0	..	10	10	10	X	X	⊙~△
		///	///	///	XX	△	⊙~△
K <sub>1</sub>	..	8	10	0	X	○	⊙
		8	10	0	X	○	⊙~△
K <sub>2</sub>	..	10	10	4	△	○	⊙
		10	10	2	X	○	⊙
Non paint	..	0	///	///	X	XX	⊙
		0	///	///	X	XX	⊙

4. After 24 months

D-1	Surface	10	8	4	⊙~△	⊙	○
	Back	10	8	6	⊙~△	○	○
D-2	..	///	///	///	XX	⊙	○
		///	///	///	XX	⊙	○
D-3	..	10	8	8	⊙~△	⊙	○
		10	8	6	△	○	○
D-4	..	10	6	8	⊙	⊙	○
		10	8	8	⊙~△	⊙	○
D-5	..	10	8	6	⊙	○~⊙	○
		10	8	8	⊙	○~⊙	○
D-6	..	///	///	///	XX	○~△	⊙
		///	///	///	XX	○	⊙

D-7	..	///	///	///	XX	⊙	○
		///	///	///	XX	⊙	⊙
D-8	..	10	6	8	⊙~△	⊙	○
		10	8	6	⊙	⊙	○
D-9	..	10	10	6	⊙	△~⊙	○
		10	8	6	⊙~△	⊙	○
D-10	..	8	8	0	⊙~△	○	○
		10	8	0	⊙	○	○
E-1	..	10	8	8	△~X	○~⊙	○
		///	///	///	XX	○~⊙	○
E-2	..	///	///	///	X	○	○
		///	///	///	XX	⊙~△	○
E-3	..	///	///	///	X	⊙	○
		///	///	///	X	⊙	○
E-4	..	10	8	6	⊙	⊙	○
		10	8	6	⊙~△	⊙	○
E-5	..	10	8	6	⊙~△	⊙	○
		10	8	6	⊙~△	⊙	○
E-6	..	///	///	///	XX	⊙	○
		///	///	///	XX	⊙	○
E-7	..	///	///	///	XX	○	○
		///	///	///	XX	⊙	○
E-8	..	///	///	///	X~XX	○	○
		///	///	///	XX	⊙	○
E-9	..	10	8	6	△	⊙	○
		10	8	6	⊙	○~⊙	○
E-10	..	10	8	0	⊙~△	○~⊙	○
		10	8	0	⊙~△	⊙	○
D-0	..	///	///	///	XX	○	⊙
		///	///	///	XX	○	⊙
E-0	..	///	///	///	XX	○	⊙
		///	///	///	XX	○	⊙
P-0	..	///	///	///	X~XX	○	⊙
		///	///	///	XX	⊙	⊙
S-0	..	///	///	///	XX	○~⊙	⊙
		///	///	///	XX	○	⊙
V-0	..	///	///	///	X	⊙	⊙
		///	///	///	XX	○	⊙
K <sub>1</sub>	..	8	///	///	△~X	○~⊙	⊙
		8	///	///	XX	○	⊙
K <sub>2</sub>	..	8	8	2	⊙~△	○~⊙	⊙
		8	8	0	△	○	⊙
Non paint	..	0	///	///	XX	○	○
		0	///	///	XX	○	○

(Remarks) Oblique line parts : Impossible to observe.

Table 10. Fouling results of panel by weathering test

1. After 3 months				After 6 months			
Panel No.	Gloss	Corrosion	Blister, Peeling	Panel No.	Gloss	Corrosion	Blister, Peeling
1	Good	10	10	1	Slightly down	10	10
2		10	10	2		10	10
3	Good	10~8	10	3	Slightly down	10	10
4	"	10	10	4	"	10	10
5	"	10~8	10	5	"	10	10
6	"	10	10	6	Good	10	10
7		10	10	7		10	10
8	Fairly down	8	10	8	Faily down	8	10
9	Slightly down	10	10	9	Slightly down	8	10
10		10	10	10	"	10	10
11		10	10	11		10	10
12	Faily down	10	10	12	Faily down	10	10
13	Slightly down	10	10	13	Slightly down	10	10
14	Good	10	10	14	"	10	10
15		10	10	15		10	10
16		10	10	16		10	10
17	Good	10	10	17	Fairly down	8	10~8
18		10	10~8	18		10	6
19		10	10	19		10	8
20		10	10	20		10	10
21		10	10	21		10	10
22		10	10	22		10	10
23		10	10	23		10	10
24		10	10	24		10	10
25	Good	10	10	25	Slightly down	10	2
26	"	10	10	26	"	10	10
Non paint		6		Non paint		0	

2. After 12 months				After 24 months			
1	Slightly down	10	10	1	Slightly down	10	10
2		10	10	2		10	10
3	Slightly down	10	10	3	Slightly down	10	10
4	Fairly down	10	10	4	Exceedingly down	10	10
5	Slightly down	10	10	5	Slightly down	10	10
6	"	10	8	6	Fairly down	10	8
7		10	10	7		10	10
8	Fairly down	8	6	8	Exceedingly down	8	6
9	"	10	8	9	Fairly down	8	8
10	"	8	8	10	Exceedingly down	8	8
11		10	10	11		10	10
12	Fairly down	10	10	12	Fairly down	10	10

13	Slightly down	10	10	13	Slightly down	10	10
14	"	10	10	14	Exceedingly down	10	10
15	/	10	10	15	/	10	10
16	/	10	4	16	/	10	4
17	Fairly down	8	6	17	Fairly down	8	6
18	/	8	6	18	/	8	4
19	/	10	6	19	/	10	6
20	/	10	10	20	/	10	10
21	/	10	10	21	/	10	10
22	/	10	10	22	/	10	10
23	/	10	10	23	/	10	10
24	/	10	6	24	/	10	6
25	Slightly down	10	0	25	Exceedingly down	10	0
26	/	10	10	26	Slightly down	8	10
Non paint	/	0	/	Non paint	/	0	/

(Remarks) Oblique line part: Impossible to observe.

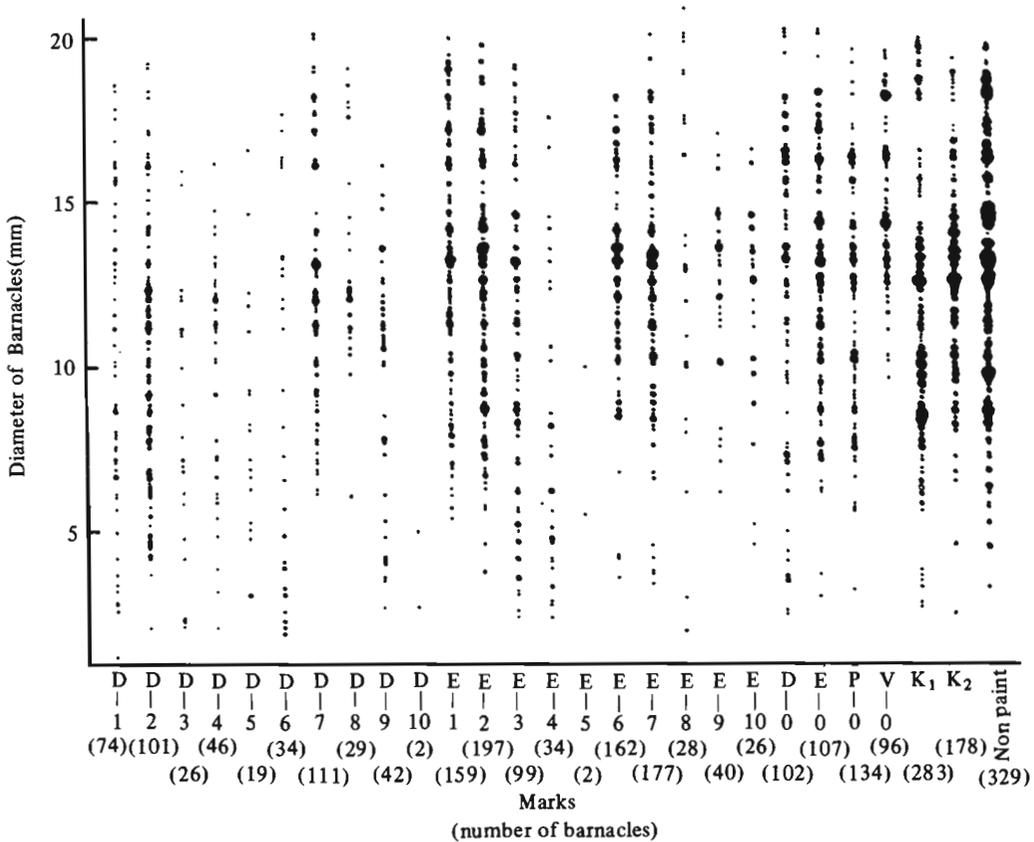


Fig. 1. Relation between diameter and number of barnacles (after 12 months immersing under sea water)

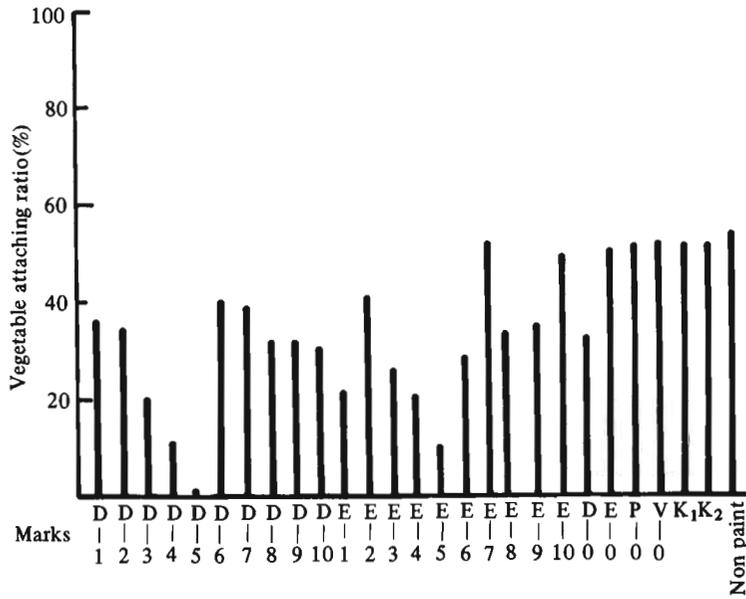


Fig. 2. Vegetable attaching ratio of each test panel (after 12 months immersing under sea water)

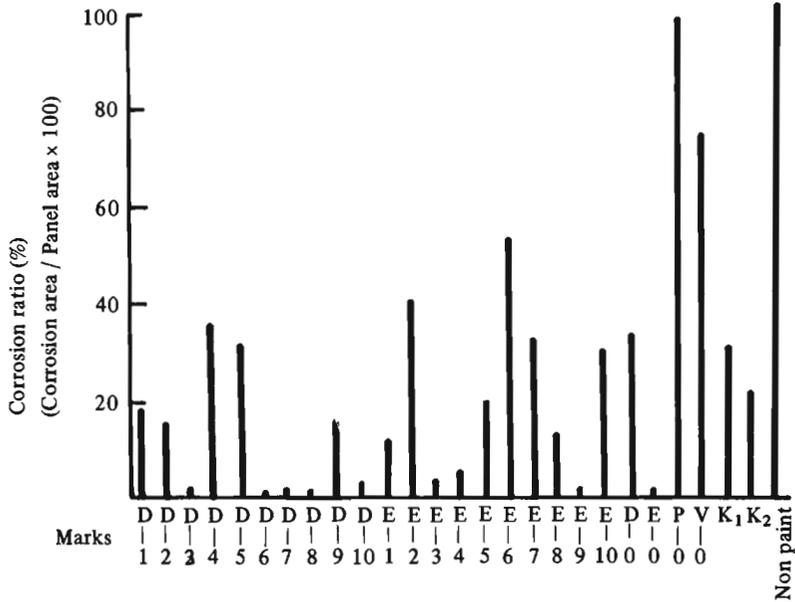


Fig. 3. Corrosion ratio of each test panel (after 12 months immersing under sea water)

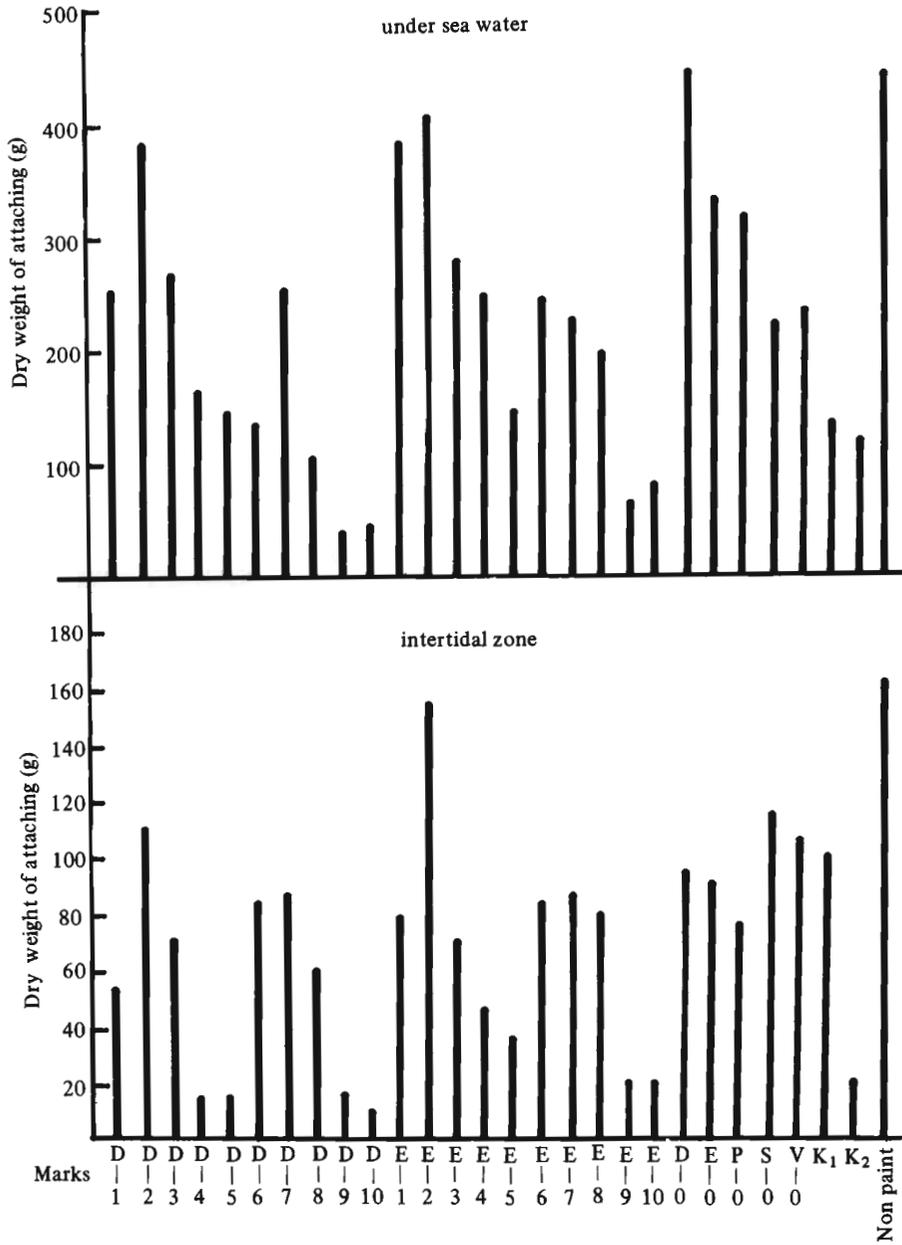


Fig. 4. Dry weight of attaching (after 24 months sea immersing)

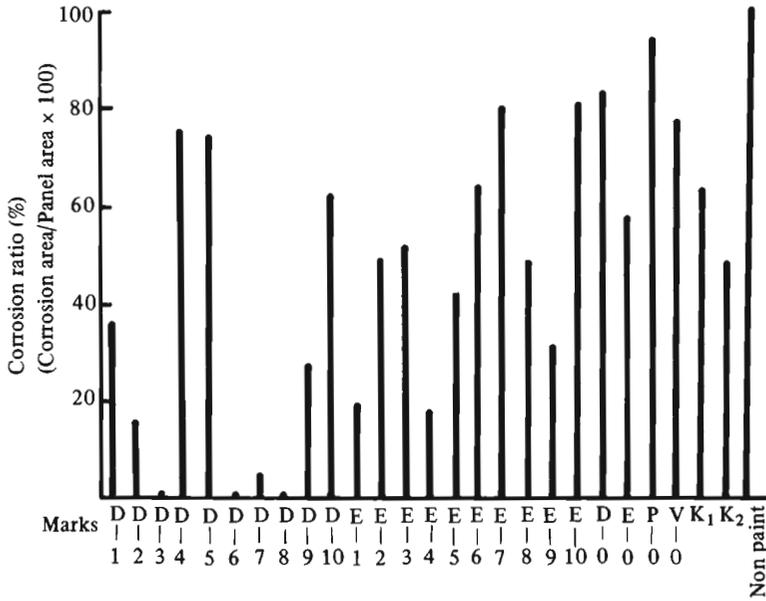


Fig. 5. Corrosion ratio of each panel (after 24 months immersing under sea water)

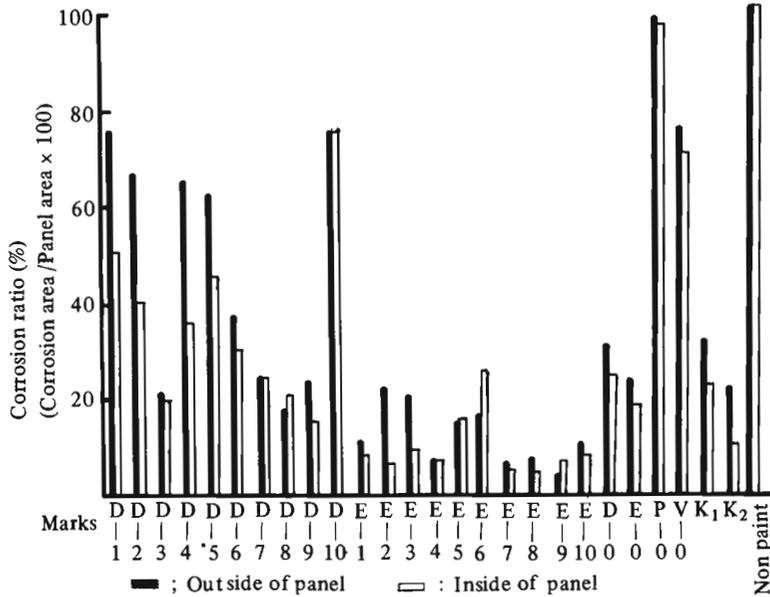


Fig. 6. Corrosion ratio of each panel (after 24 months immersing in intertidal zone)

で若干の特異性をもった。大部分の組合せは好結果であるが、塩化ゴム系、塩化ビニル系の組合せに各々1つずつ不適當なものがあつた。この特殊な組合せを除外すれば、塩化ゴム、塩化ビニル系塗料は最も安心して使用できる塗料といえる。

M10塗料は独特の色と表面状態をもち、他の塗料と同じ評価はなし難いが、チョーキングもなく耐候性が非常にすぐれている。暴露期間が長くなると金属光沢がは出始める。これは橋梁塗料に用いられ、日本でも近年長大橋などによく用いられている。

#### IV 要 約

本試験は厳しい条件下での暴露にもかかわらず、すぐれた結果が得られた。とくに防汚効力では有機スズと有機ヒ素および有機銅化合物を配合した薬剤が効果的であり、ついで50%亜酸化銅配合のものであつた。防食効果はこれらの防汚効果と一致せず、塗膜の劣化状態と密接な関係にあつた。波浪、光、酸素などの影響が強く、それらの耐候性を必要とする干満帯での防錆塗料はエポキシ樹脂防錆塗料が効果的であり、海中浸漬ではタールウレタン系がやや効果的であつた。防汚効果、防食効果いずれにも効果的の配合はE4であり、トリブチルチンフマレートに有機ヒ素1 T-67、オレイン酸銅配合のもので、エポキシ樹脂防錆塗料である。大気暴露試験では2年間の経過では、ほとんどのものは異常をきたさず、耐候性、防食性がすぐれており、ひき続き試験中である。本試験ですぐれた結果が得られたのは、基材の調整（みがき軟鋼板）、塗装回数（5回）、膜厚（150～500 $\mu$ ）、ほぼ均一な塗装（ピンホールが少ない）、腐食促進因子（亜硫酸ガス、窒素酸化物など）の欠除などの寄与も無視できない。このことは逆に基材調整と塗装が適正であれば、塗膜の防食耐久性は存分に発揮されることを意味し、長期防食性を期するには塗料やその仕様の選択と同時に基材の十分な調整と入念な塗装が必要である。とくに本実験の主目的で

ある冷却水用海洋構造物の防食防汚対策としての塗装には、構造表面のある程度の乾燥が必要であり、水分の除去とその塗装技術が重要な問題となってくる。この問題の解決のためには一例として構造物の内面に陸上で完全に塗装された金鋼（ある一定の大きさの網目で一定量の薬剤が流出するように工夫される）を内張して取替えるなどがあり、今後その点の施工上の研究が必要であると考えらる。

最後に本実験を進めるにあたり種々ご助言とご協力をいただきました近畿大学水産研究所助教授熊井英水氏、東亜ペイント株式会社研究部村田寛氏、吉田守男氏、安里郁夫氏、村瀬潔氏および関西電力株式会社総合技術研究所松枝功喜氏、飯島訓司氏に厚く謝意を表します。

#### 引 用 文 献

- 1) 磯舜也・桑原連：火力発電，16，38（1965）
- 2) Woods Hole Oceanographic Institution：Marine fouling and its prevention，1～388（1952）
- 3) 青木敬雄・和田邦久：電研技術—研報告，No.71110（1972），No.70566（1971），No.70549（1971）
- 4) J. SANHES：La Houille Blanche，17，196（1962）
- 5) 布施五郎・竹内孝常：近大海洋科学研究所報告，1，87（1972）
- 6) 竹内孝常 布施五郎：防菌防黴誌，2，3（1974）
- 7) J.R. SAROYAN：Jr. Paint Tech.，41，285（1969）
- 8) C.J. EVONS：Organo tin based antifouling paints corrosion prevention and controll，8～11（1971）
- 9) 布施五郎・竹内孝常：防菌防黴誌，1，44（1973）
- 10) A. PARTINGTON：Jr. Paint Tech.，28，24（1964）
- 11) R. J. DICK：Paint & Var. Prad.，4，35（1970）
- 12) 久保田秀夫：色材，36，106（1963）

（昭和50年11月1日受理）

No sea immersing	3 months	6 months	9 months	12 months	15 months	18 months	21 months	Sea immersing time	Marks
								D   1	D
								D   2	D   2
								D   3	D   3
								D   4	D   4
								D   5	D   5
								D   6	D   6
								D   7	D   7
								D   8	D   8
								D   9	D   9
								D   10	D   10
								E   1	E   1
								E   2	E   2
								E   3	E   3
								E   4	E   4
								E   5	E   5
								E   6	E   6
								E   7	E   7
								E   8	E   8
								E   9	E   9
								E   10	E   10
								P   0	P   0
								E   0	E   0
								D   0	D   0
								S   0	S   0
								V   0	V   0
								K <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>
								N	N

Photo. 6. Variation of fouling on each test panel immersed under sea water

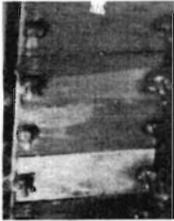
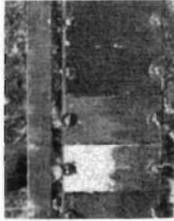
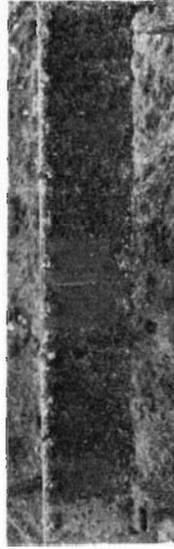
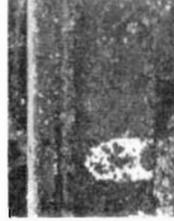
3 months			
6 months			
9 months			
12 months			
24 months			
Sea immersing time	D 10	P 0	S 0
Marks	D 10 D 9 D 8 D 7 D 6 D 5 D 4 D 3 D 2 D 1 D 0 S 10 S 9 S 8 S 7 S 6 S 5 S 4 S 3 S 2 S 1 S 0 E 10 E 9 E 8 E 7 E 6 E 5 E 4 E 3 E 2 E 1 E 0 D 10 D 9 D 8 D 7 D 6 D 5 D 4 D 3 D 2 D 1 D 0 K 10 K 9 K 8 K 7 K 6 K 5 K 4 K 3 K 2 K 1 K 0	P 10 P 9 P 8 P 7 P 6 P 5 P 4 P 3 P 2 P 1 P 0 E 10 E 9 E 8 E 7 E 6 E 5 E 4 E 3 E 2 E 1 E 0 D 10 D 9 D 8 D 7 D 6 D 5 D 4 D 3 D 2 D 1 D 0 K 10 K 9 K 8 K 7 K 6 K 5 K 4 K 3 K 2 K 1 K 0	S 10 S 9 S 8 S 7 S 6 S 5 S 4 S 3 S 2 S 1 S 0 V 10 V 9 V 8 V 7 V 6 V 5 V 4 V 3 V 2 V 1 V 0 E 10 E 9 E 8 E 7 E 6 E 5 E 4 E 3 E 2 E 1 E 0 D 10 D 9 D 8 D 7 D 6 D 5 D 4 D 3 D 2 D 1 D 0 K 10 K 9 K 8 K 7 K 6 K 5 K 4 K 3 K 2 K 1 K 0

Photo. 7. Variation of fouling on each panel immersed in the intertidal zone (surface side)