タワシウニの防錆塗料塗膜への損傷に対する 塗膜硬さの影響

勝山一朗*, 小林聖治*, 菅原孔誌**, 長友友安**, 保坂治幸**

* 日本エヌ・ユー・エス株式会社

** 上五島石油備蓄株式会社

Influence of Coating Hardness on Damages of Anti-Corrosive Coating by Sea Urchins

Ichiro Katsuyama*, Seiji Kobayashi*, Kousi Sugahara**, Tomoyasu Nagatomo**
and Haruyuki Hosaka**

* Japan NUS Co., Ltd.

** Kamigoto Oil Storage Co., Ltd.

In order to prevent the damage of coating layer on marine structures by sea urchins, we studied the influence of coating hardness on the damage of anti-rust paint coating by a kind of sea urchins called 'tawashiuni' (*Echinostrephus molaris*). That is, we prepared steel test plates which have different coating hardness respectively, fed sea urchins on the test plates for three months and observed damage conditions of anti-rust coating layers. As a result, it was observed that coating damage reached base steel plate with regard to tar-epoxy-coating and epoxy-coating (Micro Vickers Hardness (MVH) after the tests were about 10 MVH and 18 MVH respectively.) and the rate of coating damage occurrence (ratio of the number of sea urchins which produced coating layer damage to the number of sea urchins observed.) was over 50%. On the other hand, in the case of epoxy-glass-flake paint which is the hardest coating among commercialized anti-corrosion paintings (MVH after the test was approximately 30) the occurrence rate of coating damage was 10% or so, and the damages were almost like scratches and did not reach base steel plate. Therefore it was considered that the coating layer damage, which reach base steel plate by 'tawashiuni', could be protected with epoxy-glass-flake paint although it is expensive. Further it was suggested that the coating layer damage by sea urchins hardly occur if MVH is not less than 40.

Key words : marine organism, sea urchins, anti-corrosive coating, coating damage, coating hardness

1. 緒 言

1988年に完成した海洋構造物に生息しているウニ類の生息箇所下で、タールエポキシ系とエポキシ系防錆塗料の塗膜の損傷が、海洋構造物の保守管理に従事する潜水士により数年前観察された。海洋生物による海洋構造物の防錆塗料塗膜の損傷は、フジツボ類による塗膜への殻の食い込み現象が知られている。塗膜が柔らかい場合、アカフジツボのような大型の種類では殻が下地金属にまで達するが、塗膜を硬くすることにより防止出来ることを、勝山・平山¹⁾は報告している。しかし、ウニ類が関連するこのような塗膜損傷は検討例がないことから、前報²⁾では、対象海洋構造物に生息するウニ類の生息状況、ウニ類の生息箇所下での防錆塗料塗膜の損傷発生状況、ウニ類の消化管内容物の観察、防錆塗料塗膜とウニ類の歯の硬さの比較などを調査し、タワシウニは防錆塗料表面に付着した海藻やフジツボ類などの付着生物を摂餌する過程で、塗膜より硬い歯で塗膜に損傷を与えることを報告した。

本報では、塗膜損傷を発生させる主要な生物であるタワシウニによる防錆塗料塗膜の損傷に及ぼす塗膜硬さの影響

を検討するため、塗膜硬さの異なる試験板を作製し、実験的に3カ月タワシウニを試験板上で飼育し、塗膜の損傷状況を観察した。

タワシウニによる防錆塗料塗膜の損傷に及ぼす塗膜硬さの影響に関する知見は、防汚塗料が使用出来ない海洋構造物などにおける、防錆塗料を塗装するあるいは管理する際に有用と考える。

2. 方 法

2.1 塗膜硬さの異なる試験板の作製

サンドブラスト鋼板(サイズ 30×30×0.3 cm)に、タールエポキシ塗料(日本ペイントマリン株式会社製のエポタル MA/C マル B)とエポキシ塗料(中国塗料製のバンノー 500)、および市販のものではもっとも塗膜が硬いエポキシガラスフレーク塗料の2仕様(中国塗料製のパーマックス 3000 SW)、合わせて4種類の塗料を塗装し、春季の室内で1カ月自然乾燥し試験板とした。各試験塗料の組成をTable 1に示す。エポキシガラスフレーク塗料の2種類の仕様は、変性ポリアミドアミンの硬化剤の含有量の違いである。なお、合計の設計膜厚は実際の海洋構造物で塗装されている値と同様に、ともに400 μm から 440 μm とした。

2.2 試験板上でのタワシウニ飼育実験

長崎県新上五島町の洋上備蓄基地の貯蔵船(石油貯蔵

* 〒108-0022 東京都港区海岸 3-9-15 (3-9-15, kaigann, Minatoku, Tokyo, 108-0022 Japan)

** 〒231-0062 横浜市中区桜木町 1-1-8 (1-1-8, Sakuragicho, Nakaku, Yokohama, 231-0062 Japan)

Table 1 Composition and micro vickers hardness of test coating materials.

			Tar epoxy	Epoxy	Epoxy glass flake (Ⅰ)	Epoxy glass flake (Ⅱ)
Composition (weight %)	Base	Tar	28	0	0	0
		Epoxy resin	13	24	24	22
		Pigment	34	42	21	21
		Glass flake	0	0	21	21
		Solvent・Additive	10	12	12	8
	Hardner	Modified polyamide amine	15	20	20	27
		Width of coating layer (μm)		400	430	430
Micro vichers hardness (MVH)		m±S.D. (n) minimum ~ maximum	10.1±0.68 (20) 9.1 ~ 11.6	18.1±0.68 (20) 16.8.1 ~ 19.1	29.6±5.97 (20) 17.5 ~ 39.0	32.6±6.49 (20) 20.8 ~ 46.7

能力 88 万 kJ, サイズ 長さ 390 m × 幅 97 m × 深さ 27.6 m) 5 隻の周囲を取り囲む浮防油堤の水深 1 m 程度の部分に, 1 種類の塗料につき 3 枚ずつの試験板を垂下し, 3 カ月から 6 カ月間放置した. 塗装の種類にかかわらず, ウニ類の餌である海藻やフジツボ類といった海洋付着生物は, 塗膜表面に同程度に付着していた. その後, 目合い 1.5 cm のプラスチック製の網でウニ類が逃げられないようなゲージ (サイズ 30 × 30 × 30 cm) として試験板を被い, このゲージの中に浮防油堤に生息していた殻径 25 mm 程度のタワシウニ, *Echinostrephus molaris* を 5 個体投入し 3 カ月間飼育した. 飼育実験開始時期は, Table 2 に示したようにタールエポキシ塗料については 2003 年 11 月 7 日, その他 3 種類の塗料については 2004 年 11 月 9 日である. その後, 3 日, 1 カ月, 3 カ月後に, 潜水によりゲージを外し試験板上に付着生息しているタワシウニを取り除き, 付着箇所下の塗膜の状態を目視観察し, 損傷箇所を水中写真撮影した. 後述するように, 塗膜損傷の発生状況は, 観察したウニの個体数に占める塗膜損傷を発生させた個体数の割合 (%) で整理した. 本文中ではこの割合を塗膜損傷発生率と表記する. また, 3 カ月後の観察における塗膜損傷発生率は, 1 カ月後の時点で確認された損傷はカウントしていない.

2.3 防錆塗料塗膜の硬さ測定

飼育実験終了後, 防錆塗料塗膜のマイクロビッカース

硬さ (MVH) を測定した. 試験板を切断し樹脂に埋め込み, 砥石により硬さ計測予定面を面出し, 次に精密研磨 (15 μm ダイヤモンドスラリー使用の精密研磨の後, さらに 3 μm ダイヤモンドスラリー使用の精密研磨を行った) して, 塗膜断面の硬さを JIS Z2251 (1980) の微小硬さ試験方法により計測した. 荷重は 50 g で, 硬さ測定面は圧痕が読み取りやすいように金蒸着した. 使用機種は明石製作所製の微小硬さ計である.

3. 結 果

3.1 塗膜硬さの異なる試験板での塗膜損傷発生状況

実験開始 3 日後の観察では, 4 種類の試験板に塗膜損傷は観察されなかった (Table 2).

しかし, タールエポキシ塗料の試験板 3 枚の 1 カ月後の観察では, 塗膜の損傷が発生した. 塗膜損傷発生率は, それぞれ 100% と 50% と 25% であった. なお, ウニはゲージに 5 個体収容したが, ゲージに生息している個体もあるため, 試験板上での観察箇所数は 5 より少ない場合もあった. また, 3 カ月後の観察では, 塗膜損傷発生率は 100%, 50%, 25% であった (Table 2). 次に, 塗膜の損傷状況は Fig. 1 に示したように, 鋼索地が見られる程度のものであった.

エポキシ塗料の試験板 3 枚の 1 カ月後の観察では, 塗膜損傷発生率は 75% と 60% と 40% であった. 3 カ月後

Table 2 Occurrence of damage of coating at the test plate of sea urchin (*E. molaris*) existence.

	Numbers of test plate	Starting date of test	Occurrence percentage ¹⁾		
			after 3 days	after 1 month	after 3 month
Tar epoxy**	No.1	2003. Nov. 7	0/2 = 0	3/3 = 100 ²⁾	1/2 = 50 ²⁾
	No.2		0/5 = 0	1/4 = 25 ²⁾	2/5 = 40 ²⁾
	No.3		0/2 = 0	1/2 = 50 ²⁾	2/2 = 100 ²⁾
Epoxy**	No.1	2004. Nov. 9	0/2 = 0	3/5 = 60 ²⁾	4/5 = 80 ²⁾
	No.2		0/4 = 0	2/5 = 40 ²⁾	0/5 = 0
	No.3		0/4 = 0	3/4 = 75 ²⁾	3/5 = 60 ²⁾
Epoxy glass flake (I)***	No.1	2004. Nov. 9	0/3 = 0	2/5 = 40 ³⁾	2/5 = 40 ³⁾
	No.2		0/5 = 0	0/4 = 0	0/5 = 0
	No.3		0/3 = 0	0/3 = 0	0/5 = 0
Epoxy glass flake (II)***	No.1	2004. Nov. 9	0/5 = 0	1/4 = 25 ³⁾	0/5 = 0
	No.2		0/4 = 0	1/5 = 20 ³⁾	2/5 = 40 ³⁾
	No.3		0/3 = 0	0/2 = 0	0/3 = 0

1) : numbers of sea urchins which produced damage / numbers of sea urchins observed = occurrence percentage

2) : In tar epoxy and epoxy, damages were serious and they went down to the base metal

3) : In epoxy glass flake, damages were not significant and they did not go down to the the base metal

Fig. 1 Damage of coating observed at the part of sea urchin (*E. molaris*) existence on test plate.

A : Tar epoxy coating, B: Epoxy coating, C : Epoxy glass flake coating (I), D : Epoxy glass flake coating (II)

の観察では、80%、60%、0%であった (Table 2)。塗膜の損傷状況は Fig. 1 に示したように、タールエポキシ塗料の場合と同様な、鋼素地が見られる程度のものであった。

エポキシガラスフレーク塗料(I)の試験板3枚の1カ月後の観察では、塗膜損傷発生率は40%と0%と0%であった。また、3カ月後の観察では、40%、0%、0%であった (Table 2)。塗膜の損傷状況は Fig. 1 に示したように、引っ掻いたような傷が掘り鉢状に見られたが鋼素地に達するものではなかった。

エポキシガラスフレーク塗料(II)の試験板3枚の1カ月後の観察では、塗膜損傷発生率は25%と20%と0%であった。また、3カ月後の観察では40%、0%、0%であった (Table 2)。塗膜の損傷状況は Fig. 1 に示したように、塗膜を引っ掻いたような傷状のもので鋼素地に達するものではなかった。

3.2 各種防錆塗料塗膜の硬さ

Table 1 に海域垂下3カ月後の各種塗料塗膜のマイクロビッカース硬さ(MVH)を示す。タールエポキシ塗料の塗膜硬さは20箇所を測定し、9.1 MVH から 11.6 MVH の範囲内で平均値 10.1 MVH であった。エポキシ塗料の塗膜硬さも20箇所を測定し、16.8 MVH から 19.1 MVH の範囲内で平均値 18.0 MVH であった。エポキシガラスフレーク塗料(I)の塗膜硬さも20箇所を測定し、17.5 MVH から 39.0 MVH の範囲内で平均値 29.6 MVH であった。エポキシガラスフレーク塗料(II)の塗膜硬さも20箇所を測定し、20.8 MVH から 46.7 MVH の範囲内で平均値 32.2 MVH であった。

エポキシガラスフレーク塗料の場合は、タールエポキシ塗料とエポキシ塗料に比較して、測定値の変位が大きかった。

4. 考 察

タワシウニの生息する温暖な海域の海洋構造物では、防錆塗料のウニによる塗膜損傷が観察される²⁾。一般に海洋構造物では電気防食により防錆措置がなされている

ので、直ちに防錆上重大な問題となることはないが、犠牲電極の寿命などで電気防食性能が低下することもある。そこで本報告では、塗膜を硬くすることでこの損傷の発生を根本的に防止出来ないかという観点から、塗膜損傷を発生させる主要な生物であるタワシウニによる防錆塗膜の損傷に及ぼす塗膜硬さの影響を、塗膜硬さの異なる試験板を作製し、実験的に3カ月タワシウニを試験板上で飼育し、防錆塗膜の損傷状況を観察することで検討した。

その結果、実際にタワシウニによる塗膜損傷が観察されているタールエポキシ塗料とエポキシ塗料では、今回の実験でも鋼素地に達する塗膜損傷が確認された。また、塗膜損傷発生率(観察したウニの個体数に占める塗膜損傷を発生させた個体数の割合(%))も、平均で50%以上と高かった。しかし、市販されている防錆塗料で塗膜がもっとも硬いエポキシガラスフレーク塗料では、塗膜損傷発生率は平均で10%程度と低く、損傷の程度も引っ掻き傷程度のもので鋼素地に達する状態ではなかった。

そこで、タワシウニによる鋼素地に至る塗膜損傷は、高価ではあるが砕氷船にも使用されている、市販の防錆塗料ではもっとも塗膜が硬いエポキシガラスフレーク塗料を用いることで、防止可能と考えられた。

また、タワシウニによる塗膜損傷が発生しない塗膜硬

Fig. 2 Relationship between damage of coating at the test plate of sea urchin (*E. molaris*) existence and micro vickers hardness of coating materials.

The above shows the values after one month from the test start, and the below shows the values after three months from the test start. Occurrence percentage : numbers of sea urchins which produced damage/numbers of sea urchins observed. x : Tar epoxy coating, o : Epoxy coating, Δ : Epoxy glass flake coating (I), $\bullet$: Epoxy glass flake coating (II) .

さを考察する。実験開始 1 カ月と 3 カ月後の観察結果から、塗膜硬さと塗膜損傷発生率の関係を Fig. 2 に示した。すなわち、塗膜硬さと 1 カ月後の塗膜損傷発生率の平均値の関係式は $y = -2.33x + 88.58$ ($r = 0.94$) で示され、塗膜損傷発生率 0% の時の塗膜硬さは 38.0 MVH と計算された。また 3 カ月後の値では $y = -2.41x + 88.29$ ($r = 0.99$) となり、塗膜損傷発生率 0% の塗膜硬さは 36.6 MVH と計算された。さらに、安全サイドに立って塗膜損傷発生率の平均値に標準偏差を考慮した高い塗膜損傷発生率を見た場合は、1 カ月後の値では、塗膜硬さと塗膜損傷発生率の関係式は $y = -3.14x + 129.76$ ($r = 0.99$) となり、塗膜損傷発生率 0% の時の塗膜硬さは 41.4 MVH、3 カ月後の値では $y = -3.02x + 132.05$ ($r = 0.97$) から、43.7 MVH と計算された。これらから、タワシウニによる損傷を受けない塗膜性能としては、40 MVH 程度以上の硬さが要求されると考えられた。

なお、この際、3 カ月より長い期間後例えば 1 年後の観察結果ではどうか、この損傷は進行性なのかといった疑問が残る。この損傷は、摂餌行動の結果発生するもの²⁾であり、塗膜のように餌料生物が生息しない部分を齧り続けても摂餌出来ないことから、塗膜を齧り続けることは考え難く、今回の実験結果からの考察で差し支えないと考える。

このような塗膜硬さを有する塗料を採用することで、タワシウニによる塗膜損傷を防げる可能性が考えられたが、塗料の価格や水中での施工の可否が課題であろう。今後の検討が望まれる。

ウニは珍味な海産物として馴染み深い、ウニ類の有害性も最近報告されるようになってきている。海中の海藻が生育しない「磯焼け」もその一つで、ウニ類の食圧が海藻の生育に勝るため海藻が育たず、岩と砂だらけの海底が目立ち、魚介類の育成が阻まれるものである³⁾。本報で取り上げたタワシウニによる防錆塗料の塗膜損傷も、新たなウニによる有害事象の一つと認識された。

5. 結 論

塗膜損傷を発生させる主要な生物であるタワシウニによる防錆塗膜の損傷に及ぼす塗膜硬さの影響を検討する

ため、塗膜硬さの異なる試験板を作製し、実験的に 3 カ月タワシウニを試験板上で飼育し、防錆塗膜の損傷状況を観察した。

1) タールエポキシ塗料とエポキシ塗料では、鋼素地に達する塗膜損傷が、1 カ月後の観察で確認された。また、観察したウニの個体数に対する塗膜損傷発生率（観察したウニの個体数に占める塗膜損傷を発生させた個体数の割合 (%)）も、実験開始 1 カ月後の値で 50% 以上と高かった。

2) 市販されている防錆塗料で塗膜がもっとも硬いエポキシガラスフレーク塗料では、塗膜損傷発生率も 10% 程度と低く、損傷の程度も引っ掻き傷状態のもので、鋼素地に達する状態ではなかった。

3) 海域垂下 3 カ月後の各塗膜のマイクロピッカース硬さ (MVH) は、タールエポキシ塗料で 10 MVH 程度、エポキシ系塗料で 18 MVH 程度、エポキシガラスフレーク系塗料は 30 MVH 程度であった。

4) そこで、タワシウニによる鋼素地に至る塗膜損傷は、高価ではあるがエポキシガラスフレーク塗料で、防止可能と考えられた。

5) 塗膜硬さと塗膜損傷発生率の関係から、タワシウニによる損傷を受けない塗膜性能としては、40 MVH 程度以上の硬さが要求されると考えられる。

謝 辞

本研究の実験は上五島石油備蓄株式会社が管理運営している上五島国家石油備蓄基地内で実施された。調査に際し便宜を図って頂いた関係者各位、潜水作業などにご協力頂いた関係者にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) I. Katuyama and K. Hirayama, *Zairyo-to-Kankyo*, 42, 428 (1993).
- 2) I. Katuyama, S. Kobayashi, M. Sakota, T. Nagatomo, H. Hosaka and H. Kitamura, *Zairyo-to-Kankyo*, 54, 576 (2005).
- 3) H. Kuwabara, *Fisheries Engineering*, 39, 56 (2002).

(Manuscript received November 15, 2005;
in final form February 10, 2006)

要 旨

ウニ類による海洋構造物の塗膜損傷を防止するため、タワシウニの防錆塗料塗膜への損傷に対する塗膜硬さの影響を検討した。すなわち、塗膜硬さの異なる試験板を作製し、実験的に 3 カ月タワシウニを試験板上で飼育し、防錆塗膜の損傷状況を観察した。その結果、タールエポキシ塗料とエポキシ塗料（実験終了後のマイクロピッカース硬さ (MVH) は、10 MVH 程度と 18 MVH 程度）では、鋼素地に達する塗膜損傷が観察され、塗膜損傷発生率（観察したウニの個体数に占める塗膜損傷を発生させた個体数の割合 (%)）も、50% 以上と高かった。一方、市販されている防錆塗料で塗膜がもっとも硬いエポキシガラスフレーク塗料（実験終了後のマイクロピッカース硬さ (MVH) は 30 MVH 程度）では、塗膜損傷発生率も 10% 程度と低く、損傷の程度も引っ掻き傷程度のもので、鋼素地に達する状態ではなかった。そこで、タワシウニによる鋼素地に至る塗膜損傷は、高価ではあるがエポキシガラスフレーク塗料で、防止可能と考えられた。また、塗膜硬さと塗膜損傷発生率の関係から、タワシウニによる損傷を受けない塗膜性能としては、40 MVH 程度以上の硬度が要求されると考えられた。

キーワード 海洋生物、ウニ類、防錆塗料、塗膜損傷、塗膜硬さ