エポキシ塗装鋼板塗膜下腐食モニタリングのための 鉄 2 価イオン感応性蛍光プローブの開発

正会員 大 沢 直 樹* 正会員 高 田 篤 志**
正会員 小 島 隆 志** 学生会員 高 野 翔*

Development of Fe(II) Fluorescent Indicator for Under-Film Corrosion Monitoring of Epoxy-coated Steel Panels.

by Naoki Osawai, Member Atsushi Takada, Member
Ryuji Kojima, Member Sho Takano, Student Member

Summary

Effectiveness of fluorescent ferric ion indicator for under film corrosion detection of coated steel panels in water ballast tank is examined. (1S)-3'-(diethylamino)-N,N-diethyl-3-oxo-3',9a'-dihydro-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-6'-amine oxide "RhoNox-1" synthesized by Hirayama et al. (2013) is chosen as Fe²⁺ indicator.

Under film corrosion sensing semi-transparent modified epoxy films which contains RhoNox-1 are prepared. SS400 steel test panels are blasted and the prepared semi-transparent Fe²⁺ sensing paints are applied. Some panels are scribed after coating, and NaCl solution is dropped onto the steel surface before coating in other panels. These panels are subject to immersion tests in NaCl solution and cyclic corrosion tests by using artificial seawater. Changes in fluorescence are observed during these tests. As results, followings are found:

1) RhoNox-1 is not responsive to amine-based hardener, and "prematurely fluorescent" can be prevented; 2) RhoNox-1 is functioning as an early detection indicator for steel corrosion; 3) Steel's anode reactions in underfilm corrosion that progressed during the cyclic corrosion tests had been detected clearly by using the developed Fe²⁺ sensing paint. 4) It is enough to apply 1wt% RhoNox-1 containing paint as a mist coat for nondestructive monitoring of anode reaction when semi-transparent paint used in this study is applied as a top coat.

1. 緒 言

船舶のバラストタンク上部は過酷な腐食環境にあり, 十分な防食処置を施さないと鋼材の板厚減耗により船体の構造安全性が損なわれる。経年船の構造安全性を向上させるためには, バラストタンクの防食技術の高度化が必要である。そのためには重防食塗装下の塗膜下腐食を非破壊的にモニタリングして腐食メカニズムを解明する必要がある。

本研究では, 最終的に実機の腐食環境・塗装仕様での塗膜下腐食のメカニズム解明を目指す。しかし, 著者らの知る限り, 実機はもとより小型塗装試験板でもエポキシ塗装鋼板の塗膜下腐食過程を定量的に調査した研究例はない。よって本報告では, 研究の第一段階として, 実験室で塗装試験板の腐食試験を実施する際のモニタリング手法を確立することを目指す。

塗膜下腐食のモニタリング手法として, 腐食に伴う pH の変化や金属イオンの発生に感応して発光特性が変化する蛍

光物質を塗膜に添加する方法がある。先行研究では pH 感応性蛍光物質を添加したアクリルまたはポリウレタン塗料でアルミニウム合金試験板を塗装した例が多い (例えば Zhang and Frankel¹⁾)。バラストタンクは鋼材にエポキシ系塗料が塗装されるので, これらの手法を直接には適用できない。

バラストタンク塗膜下腐食のモニタリングには, エポキシ塗装鋼板で有効な蛍光物質を使用する必要がある。Johnson and Agrwala²⁾³⁾はアルミニウム合金試験板を pH 感応性蛍光物質を添加したエポキシ塗料で塗装したが, 蛍光物質が塗料に添加した時に発光する事前発光 (prematurely fluorescent) が生じて腐食試験中の発光計測に失敗した。

pH 感応性蛍光物質に代わるモニタリング手法として腐食反応で発生する金属イオンと反応して発光特性を変える物質の利用が考えられる。Sibi and Zong⁴⁾, Bryant and Greeneld⁵⁾, Liu and Wheat⁶⁾は Al イオン感応性蛍光物質を塗料に添加すると, 塗装アルミニウム合金板の塗膜下腐食を検知できることを示した。しかし, イオン感応性蛍光物質をエポキシ塗装鋼板に適用した報告は少ない。

イオン感応性蛍光物質は, 多くの場合常時発光していて金属イオンと反応すると消光(quenching)する。塗膜下腐食を監視する際は, quenching より発光強度が増大(turn-on)する方が腐食の検知が容易である。この turn-on はキレート化増大蛍光(chelation-enhanced fluorescence, CHEF)と呼ばれる。鉄以外の金属イオンと反応して CHEF を示す物質は多数知られてい

* 大阪大学大学院工学研究科

** 海上技術安全研究所

るが例えば⁷⁾多くはエポキシ塗料硬化剤の主成分であるアミンで CHEF を生じて prematurely fluorescent が発生する。これらの物質は Johnson and Agrwala²⁾³⁾の報告と同様にエポキシ塗装板の金属イオン検出に使用できない。

Augustyniak et. al.⁸⁾はアミンとの prematurely fluorescent を示さず、Fe(III)と CHEF を示す指示薬 spiro [1H-isoindole-1,9'-[9H]xanthen]-3(2H)-one,3',6'-bis(diethylamino)-2-[(1-methyl ethylidene)amino] ("FD1")を合成し、エポキシ塗装鋼板の塗膜下腐食で生じる Fe(III)を蛍光発光により検知できることを示した。腐食の初期段階では Fe(III)でなく Fe(II)が発生する。FD1 と同様にアミンとの prematurely fluorescent を示さず、Fe(III)でなく Fe(II)と CHEF を示す指示薬を開発できれば、FD1 より感度の良い塗膜下腐食モニタリングが可能になるとと思われる。Fe(II)と強い CHEF を示す試薬として、最近 Hirayama et al.⁹⁾が (1S)-3'-(diethylamino)-N,N-diethyl-3-oxo-3',9a'-dihydro-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-6'-amine oxide ("RhoNox-1")を合成した。しかし、RhoNox-1 のアミンとの反応性は確認されておらず、ヒト細胞中の Fe イオン動態観察等の生物化学研究に使用する目的で開発されたので mg オーダーの合成例しかない。RhoNox-1 をエポキシ塗装鋼板の塗膜下腐食モニタリングに使用するためには、アミンによる prematurely fluorescent が生じないことを確認し、塗料への添加に必要な g オーダーのマス合成手法を確立するとともに、塗料に添加する際の質量比、添加量、分散・溶解方法を最適化する必要がある。

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

2. 実験仕様

2.1 試薬

本研究で使う化学物質は必要に応じて純化させたものを使用した。試薬及び溶剤は市販品を使用した。有機溶媒は使用前に精製・脱水等の前処理を工事調製した。本試験に用いた指示薬の合成では、随時 TLC (Merck 製 Silica gel 60 PF254) を用いて、TLC 上の染色スポットを 254nmUV ライト又は UV-Vis で可視化し、目視観察により反応を追跡した。反応後の粗生成物は、Chromatorex (富士シリシア化学) を用いて精製した。

2.2 計測器

試薬の蛍光スペクトルは分光蛍光光度計 Hitachi FL-2500 で計測した。スペクトロイメージング画像及び蛍光写真は共焦点レーザー顕微鏡 (CLMS) Olympus FV1000 と蛍光顕微鏡 Olympus BX81 で撮影した。FV1000 の励起光には FV10-MCPSU473nm レーザーを、対物レンズには Olympus MPlanFLN 5×/0.15 を使用した。蛍光スペクトルは FV10-ASW の λ モードで 550-610nm 間を 2nm ステップで取得した。塗

膜厚は電磁膜厚計 Elcometer 456 で測定した。

Hirayama et al.⁹⁾は励起波長 $\lambda_{ex}=540nm$ で RhoNox-1 の蛍光スペクトルを計測した。本研究では使用機材の制約から主として $\lambda_{ex}=473nm$ で CLMS 計測を行った。この場合、発光特性が $\lambda_{ex}=540nm$ での特性から大きく変化して RhoNox-1 の Fe(II)との CHEF を検知できなくなる可能性がある。そこで、同一試薬を同一光度計で $\lambda_{ex}=540nm$, 510nm の双方で計測するとともに、同一の蛍光物質添加塗膜を同一 CLMS で $\lambda_{ex}=515nm$, 473nm の双方で計測し、これらを比較して $\lambda_{ex}=473nm$ で CLMS により蛍光スペクトルを計測することの有効性を確認した。

Fig. 1 Structure of RhoNox-1⁹⁾.

2.3 RhoNox-1 の合成

RhoNox-1 の構造式を Fig. 1 に示す。合成は以下の手順で行った。ローダミン B ベース (6.99 g, Aldrich) と炭酸水素ナトリウム (1.39 g, 和光純薬) を酢酸エチル (500 ml, 東京化成) に混合し、窒素雰囲気下 0°C でメタクロロ過安息香酸 (4.38 g, 東京化成) を少量ずつ加えた。混合液を室温に戻し 3 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液をシーライト (Aldrich) で濾過し沈殿物を取り除き、濾液を濃縮させた。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CHCl₃: MeOH = 10:1; v/v)で精製した。その結果得られた粗結晶を酢酸エチル-ヘキサン溶液で再結晶し、薄紫色の固体 RhoNox-1 を得た (2.80g, 42%)。合成した RhoNox-1 の構造を ¹H 及び ¹³C-NMR で決定し、Fig. 1 の構造を有することを確認した。NMR 分析の結果を付録に示す。以上により、試験板に塗装するのに必要な量の RhoNox-1 を合成し、その構造を確認できた。

2.4 RhoNox-1 添加塗装

本研究の最終目的からは、塗装仕様は PSPC 規定(着色顔料を含む乾燥膜厚 320 μ m 以上の塗膜)に準拠することが望ましい。一方、塗膜中の RhoNox-1 が生じる CHEF 発光強度と、塗膜通過時の励起光・誘起光の減衰量は不明である。これらを確認することなく PSPC 規定により塗装仕様を決めると、塗膜下で CHEF が生じているにも拘らず発光が計測できなくなる可能性がある。

そこで本報告では、研究の第一段階として、蛍光の塗膜内減衰の軽減を優先し、PSPC 認証済塗料から着色顔料や添加剤を最大限除去した塗料を使用し、良質塗膜が得られる下限の塗膜厚を採用する。

軟鋼 SS400 矩形板(寸法 150mm×70mm×3.2mm)の片面を RhoNox-1 添加半透明変性エポキシ塗料で塗装した。半透明塗料は PSPC 認証済バラストタンク用変性エポキシ防食塗料(中国塗料製 NOVA2000 常乾タイプ, グレー色)から着色顔料を除去して作成した。RhoNox-1 は溶剤(トルエン:キシレン=10:15)に分散させた後に塗料に添加した。

本研究では 1 層塗, 2 層塗の 2 種類の試験板を作成した。以下で RhoNox-1 の添加率を乾燥塗膜に対する重量比で表す。1 層塗りは RhoNox-1 を 1wt% または 3wt% 添加した半透明塗料で塗装した。2 層塗りは第 1 層に RhoNox-1 を 1wt% または 3wt% 添加した塗料をミストコートした薄膜層（以下でミストコート層と呼ぶ）を, 第 2 層に RhoNox-1 を添加しない半透明塗料を塗装した。試験板は Sa2.5 ブラスト処理を施した後, シリンジを用いてブラスト面に 3% NaCl 溶液を 1 滴滴下・乾燥させて初期腐食を導入した後に塗装した。RhoNox-1 添加塗料は, ミストコートは低粘度スプレーガン（アネスト岩田 W-61）を, 1 層塗および 2 層塗の上塗りは高粘度スプレーガン（アネスト岩田 W-77）を使用して空気圧 0.48MPa で塗装した。裏面と端面は通常塗料（NOVA2000 常乾タイプ, グレー色）を塗装し, 塗装後 1 週間室温で養生した。塗膜の乾燥膜厚は 1 層塗, 2 層塗りとともに約 120 μ m であった。全ての塗料は粘度が NOVA2000 のメーカ推奨値に概ね一致するよう希釈した。

試験板に以下の識別名を付ける。塗装仕様を C1: RhoNox-1 添加塗料 1 層塗; C2: RhoNox-1 添加ミストコート層 + RhoNox-1 なし半透明塗料の 2 層塗りで識別する。RhoNox-1 添加率は 1%: 1wt% 添加; 3%: 3wt% 添加で表し, これに各仕様の試験板連番を付ける。例えば, C2-3wt%-4 は RhoNox-1 を 3wt% 添加したミストコート層・透明塗料の 2 層塗りを施した試験板の 4 枚目を意味する。

塗装試験板は複合サイクル試験(CCT)に供された。CCT はスガ試験機 CYP-90 により実施した。環境サイクルはバラストタンク上部の環境を模擬する目的で Shiotani et al.¹⁰⁾が選択した ISO11197-1 サイクル A: i) 35 $^{\circ}$ C, 人工海水噴霧, 2 時間; ii) 60 $^{\circ}$ C, 20-30%RH, 4 時間; iii) 50 $^{\circ}$ C, >95%RH, 2 時間を採用した。試験開始前および試験中の塗膜面の蛍光発光を CLMS により計測した。

2.5 塗膜損傷を起点とする腐食の検知能力評価

軟鋼 SS400 矩形板 (寸法 150mm $\times$ 35mm $\times$ 3.2mm) の片面を 2.4 節の塗装板作成で使用したのと同じ RhoNox-1 を 1wt% 添加した半透明塗料で塗装した。下地処理, 塗装条件は 2.4 節の 1 層塗試験板と同一である。塗装前の NaCl 溶液滴下は行わず全てブラストまで塗装した。

養生後, 塗膜の機械的損傷を起点とした腐食を発生させるために, カッターナイフで金属面に達する長さ 20mm のスクライブを入れ, 40 $^{\circ}$ C 5wt% NaCl 溶液に 2 時間浸漬した。浸漬後, 塗膜面の蛍光発光を CLMS により計測した。

3. 実験結果および考察

3.1 RhoNox-1 の蛍光発光

Fig. 2 に, 合成した RhoNox-1 のジメチルホルムアミド溶液(DMF, 和光純薬)に 230 μ M 硫酸アンモニウム鉄(II)(FSA(II), 東京化成)を滴下した時の蛍光スペクトル変化を示す。2.2 節で述べた理由により $\lambda_{ex}=540$ nm, 510nm の双方で計測した。

Fig. 2(a)に Hirayama et al.⁹⁾と同じ $\lambda_{ex}=540$ nm における, アミン系硬化剤（中国塗料製 NOVA2000 用硬化剤, 混合比 RhoNox-1: 硬化剤 = 0.75:26, 重量比）および FSA(II)を添加する前後の蛍光スペクトルの変化を示す。

(a) $\lambda_{ex}=540$ nm, with / without amine.

(b) $\lambda_{ex}=540$ nm vs. $\lambda_{ex}=510$ nm

Fig. 2 Fluorescence response of RhoNox-1.

FSA(II)を滴下しない場合は, アミン系硬化剤を添加する前後の変化が微小であったので硬化剤添加後のスペクトルのみ示している。このスペクトルでは励起光の反射が 560nm 付近まで生じていて明瞭なピークが確認できないが, FSA(II)滴下前に 565nm 付近で蛍光が僅かに増大している。この結果は, RhoNox-1 で硬化剤による prematurely fluorescent が生じず, 塗膜下腐食のモニタリングが可能なことを示している。

一方, FSA(II)を滴下した場合はアミン系硬化剤の有無によらず蛍光極大が 575nm に移行すると共に蛍光強度が著しく増大している。この発光特性は Hirayama et al.⁹⁾の報告と一致している。

Fig. 2(b)に, $\lambda_{ex}=510$ nm, $\lambda_{ex}=540$ nm での FSA(II)滴下後の蛍光スペクトルの比較を示す。図の縦軸は各々の蛍光極大波長における強度で正規化している。図では, 本研究で合成した RhoNox-1 は $\lambda_{ex}=540$ nm, 510nm の何れでも 575nm 付近の蛍光極大により Fe(II)との CHFE を検出できることが示されている。

3.2 RhoNox-1 塗膜発光の励起波長依存性

本節では 2.4 節に述べた RhoNox-1 添加塗装試験板 CCT 試験の結果を述べる。Fig. 3 に CCT 試験開始前の C1-1%-2, C2-1%-2, C2-3%-4 試験板の通常写真を示す。RhoNox-1 添加塗料は赤紫色で 1wt% より 3wt% の方が濃い色相を示した。2 層塗試験板は第 1 層のミストコートにのみ RhoNox-1 を添加したので 1 層塗の方が色が濃い。NaCl 滴下部（試験板中央部）の染み状の変色は塗装直後から確認できた。CCT 試

験中に Fig. 3 で確認できる変色を除き目視できる塗膜損傷（ブリスト、塗膜剥離、クラッキング等）は生じなかった。

Fig. 3 Optical images of underfilm corrosion-sensing panels before the cyclic corrosion test.

Fig. 4 Fluorescent image taken on the CLMS of test panel #C2-1%-2 after 70 days of exposure to corrosive environment of the cyclic corrosion test measured at $\lambda_{ex}=515\text{nm}$.

Fig. 3 に示す試験板 C2-1%-2 の初期腐食導入部（塗膜変色部）の蛍光写真と蛍光スペクトルを計測した。スペクトルは、2.2 節に述べた理由により同一箇所でも 2 つの λ_{ex} で測定した。

Fig. 4 に初期腐食導入部の蛍光写真を示す。Fig. 4 の発光部（白色）にマーカ 1~3 を、非発光部（緑色）にマーカ 4 を

配置した。Fig. 5 に各マーカ位置で $\lambda_{ex}=515\text{nm}$ (Fig. 5(a)), 473nm (Fig. 5(b))の条件で計測したスペクトルを示す。3.1 節によれば $\lambda_{ex}\approx 510\text{nm}$ （本節の計測では $\lambda_{ex}=515\text{nm}$ ）で生じる $\lambda=575\text{nm}$ 付近の蛍光極大は RhoNox-1 の Fe(II) による CHEF を意味する。Fig. 4 と Fig. 5(a) では蛍光写真発光部で $\lambda=575\text{nm}$ 付近の蛍光極大が生じている。Fig. 5(a) と Fig. 5(b) では、 λ_{ex} を 515nm から 473nm に変更すると、蛍光極大波長が非発光部（マーカ 4）で約 5nm 、発光部（マーカ 1~3）で約 10nm 長波長側にシフトしている。

以上より、C2-1%-2 試験板と同じ仕様の RhoNox-1 添加塗膜を $\lambda_{ex}=473\text{nm}$ で蛍光スペクトルを計測すると、Fe(II) が存在しない場合は $\lambda\approx 565\text{nm}$ で微弱な極大を示し、Fe(II) に反応すると蛍光強度が増大しつつ極大波長が 580nm 程度にシフトすることが示されたといえる。Fig. 4 の発光部では $\lambda_{ex}=473\text{nm}$ に対して $\lambda\geq 575\text{nm}$ での強い蛍光極大が観察されたので、この発光部が塗膜下の Fe(II) 発生箇所すなわちアノードであったと考えることができる。

Fig. 5 The λ mode of test panel #C2-1%-2 after 70 days of exposure to corrosive environment of the cyclic corrosion test measured at (a) $\lambda_{ex}=515\text{nm}$ and (b) $\lambda_{ex}=473\text{nm}$.

3.3 発光計測能と RhoNox-1 塗装仕様の関係

Fig. 6 は CCT 試験開始後 168 時間後の C1-1%-2, C2-1%-2, C2-3%-4 試験板の蛍光画像である。Fig. 6 で付番した各マーカの蛍光スペクトル($\lambda_{ex}=473\text{nm}$)を Fig. 7 に示す。Fig. 7 では Fig. 6 の発光領域は全て約 580nm で蛍光極大を示している。3.2 節の議論より Fig. 6 の発光部は塗膜下で進行する腐

食のアノード部を塗膜上から観察したものであると解釈できる。

Fig. 6 と Fig. 7 では、塗膜下腐食のアノード部である蛍光反応部が2層塗り仕様であれば1wt%, 3wt%の両方で明瞭に観察できること、および2層塗り試験板のアノード部を外れた領域 (Fig. 6, #C2-3%-4 の Region 3 など)での発光は微弱であるが、1層塗り試験板のアノード部を外れた領域 (Fig. 6, #C1-1%-2 の Region 4 など)では2層塗りの場合より有意に強い蛍光が観察されていることが示されている。

薄いミストコート層内で鋼板付近にのみ RhoNox-1 が存在する2層塗りに比べ、1層塗りでは厚い膜厚内に RhoNox-1 が分散して存在する。1層塗りのアノード部以外での蛍光反応が2層塗りの場合より増大し、蛍光画像でアノード部の輪郭がぼやけているのは、1層塗りでは Fe(II)イオンが厚み方向も含め塗膜全体に分散していて、RhoNox-1 がこれと反応したためと考えられる。

Fig. 6 Fluorescent image taken on the CLMS of underfilm corrosion-sensing panels after 168 hours of exposure to corrosive environment of the cyclic corrosion test.

以上の結果は、本研究の実験条件では、塗膜下腐食の非破壊検知に使用する RhoNox-1 は乾燥塗膜に対して 1wt%の割合でミストコート層として塗布する量で十分であり、アノード部の鮮明な画像を得たい場合は RhoNox-1 を薄いミストコート層にのみ添加する方がよいことを示している。

Fig. 5(b)と Fig. 7 の C2-1%-2 試験板のスペクトルを比較すると試験開始後 168 時間 (7 日) 後と 70 日後で蛍光極大波長はほぼ一致する。この結果は、RhoNox-1 と Fe(II)の CHEF で生じた構造が 60℃の環境に長期に暴露されても安定して存在できることを示しているといえる。

3.4 RhoNox-1 添加塗装スクライブ試験板の蛍光発光

3.3 節では塗装前の NaCl 溶液滴下により初期腐食を導入した塗装板の発光を計測した。RhoNox-1 の初期腐食検知能力を確認するためには、腐食発生的前後で発光特性を計測して比較する必要がある。この目的で 2.5 節に述べた RhoNox-1 添加塗装スクライブ試験板 (初期腐食なし) の塩水浸漬開始前後の蛍光画像を CLMS($\lambda_{ex}=515nm$)で取得した。

Fig. 7 The λ mode ($\lambda_{ex}=473nm$) underfilm corrosion-sensing panels after 168 hours of exposure to corrosive environment of the cyclic corrosion test.

浸漬前の計測では Fig. 1(a)の FSA(II)滴下前と同じ 565nm 付近の微弱ピークしか観察されなかった。Fig. 8 に浸漬後に CLMS($\lambda_{ex}=515nm$)で取得したスクライブ付近の蛍光画像を、Fig. 9 に Fig. 8 中の領域(1: スクライブ塗膜側壁; 2, 3: 塗膜面; 4: スクライブ内金属面)での蛍光スペクトルを示す。

領域 1 (スクライブ側壁) では蛍光画像で強い発光が生じ、Fig. 1(b)で $\lambda_{ex}=510nm$ における RhoNox-1 と Fe(II)の反応であることが確認されている 575nm 付近での蛍光極大が示されている。領域 2, 3 (塗膜上) でも領域 1 と同じ蛍光極大が生じているが、その強度は小さく蛍光写真では明瞭な発光を確認できない。領域 4 (金属面) では全く蛍光極大が生じていない。

浸漬試験では金属露出部でアノード反応により Fe(II)が発生し周囲に拡散する。Fe(II)濃度は領域 4, 1, 2 or 3 の順に小さくなると推察される。しかし領域 4 には RhoNox-1 を添加した塗膜がないため発光は生じず、蛍光強度は領域 1 が最強、領域 2, 3 がそれに準じ領域 4 は微弱になると予想される。Fig. 8 と Fig. 9 の計測結果はこの予想に合致している。この結果は、本研究で作成した RhoNox-1 添加塗膜が、エポキシ塗装鋼板塗膜下腐食を早期に検知する手段として有効であることを示している。

Fig. 8 Fluorescent image taken on the CLMS ($\lambda_{ex}=515nm$) of the scribed area on the coated steel coupon immersed in 40°C 5wt% NaCl solution for 2 hours.

Fig. 9 The λ mode ($\lambda_{ex}=515nm$) of the scribed area on the coated steel coupon immersed in 40°C 5wt% NaCl solution for 2 hours.

3.4 今後の課題

2.4 節で述べたように、本報告で使用した塗装試験板では、塗膜内での蛍光の減衰を低減させることを優先し、通常塗料から着色顔料や消泡剤等の添加剤を大幅に除去した塗料を PSPC 規定より薄い塗膜厚で塗装した。この結果、塗装中の塗膜への気泡巻き込み多くなってピンホール状欠陥の発生

頻度が大きくなり、膜厚も薄いため、防食性能が実機より大幅に低下していたと思われる。この場合、試験板と実機の塗膜下腐食のメカニズムに質的な相違が生じる可能性が生じる。

本報告に引続く研究では、RhoNox-1 の発光観測能を保持しつつ、試験板で実機と質的に同等な腐食過程が再現されるのに十分な程度に塗膜の防食性能を改善する必要がある。その手段としては、PSPC 規定を満足する防食性能を有し、かつ透明度の調整が可能な機能性塗料(Self-Indicating / Self-Inspecting Paint¹¹⁾)技術等を利用すること等が考えられる。

上記の要求を満たす塗膜が生成できれば、実機と同等な塗膜下腐食の各過程で腐食に伴う金属イオン発生時間空間変化が計測可能になり、腐食メカニズムの特定や影響因子の調査などに役立つ知見が得られることが期待できる。

本報告では金属ブラスト面にトップコート(変性エポキシ塗料)を直接塗装することを仮定して塗装仕様を決定した。日本国内の造船所では、インタクトショッププライマに直接トップコート塗装する場合が多い。この塗装システムで RhoNox-1 を使用する場合は、塗装仕様を別途に検討する必要がある。例えば初層: RhoNox-1 添加ミストコート、第 2 層: ショッププライマ、最上層: 半透明変性エポキシ塗料とする場合、第 2 層内の蛍光の減衰を考慮して RhoNox-1 添加量を再調整する必要が生じることが予想される。この問題は今後の検討課題とさせていただく。

4. 結言

バラスタタンク塗装鋼板の非破壊腐食モニタリング手法を開発する目的で、Fe(II)感受性蛍光物質 RhoNox-1 の塗膜下腐食検知能力を評価した。塗料は PSPC 認証済変性エポキシ塗料から着色顔料を除去した透明塗料を使用した。SS400 プラスタ鋼板に RhoNox-1 を添加した透明塗料を塗装した。試験板には NaCl 溶液滴下による初期腐食を導入するか、スクライブを入れて腐食起点を作った。試験板を腐食環境に暴露し塗膜下腐食に伴う蛍光発光を観察した。その結果以下の知見を得た。

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

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(2013-2015, 25289318)の助成を受けて実施した。岐阜薬科大学の平山祐博士には、RhoNox-1 合成に関して貴重なご教示を賜った。透明塗料の準備と試験板塗装は中国塗料大竹技術センターで実施した。中国塗料の馬場勉殿、西澤政武殿、加藤修殿には塗料の作成と塗装作業で多大なご助力を賜った。化合物の構造分析では大阪大学工学研究科分析センターの井上匡子博士にご支援いただいた。大阪大学工学部学生の竹野成流君、片山志乃君にはデータ計測で協力いただいた。本論文の終わりにのぞみ、関係各位に厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) Zhang, J., Frankel, G.S. (1999) "Investigation of the corrosion-sensing behavior of an acrylic-based coating system," *Corrosion*, 55, pp. 957-967.
- 2) Johnson, R. E., Agarwala, V.S. (1994) "Using fluorescence compounds as early warning detectors for corrosion," *Coatings & Linings*, pp. 25-29.
- 3) Johnson, R. E., Agarwala, V.S. (1997) "Fluorescence based chemical sensors for corrosion detection," in *Corrosion*, Houston, TX, 1997. Paper No.304, NACE International.
- 4) Sibi, M.P., Zong, Z. (2003) "Determination of corrosion on aluminum alloy under protective coatings using fluorescent probes," *Prog. Org. Coatings*, 47, pp. 8-15.
- 5) Bryant, D.E., Greeneld, D. (2006) "The use of fluorescent probes for the detection of underfilm corrosion," *Prog. Org. Coatings*, 57, pp. 416-420.
- 6) Liu, G., Wheat, H.G. (2009) "Use of a Fluorescent Indicator in Monitoring Underlying Corrosion on Coated Aluminum 2024-T3," *J. Electrochem. Soc.*, 156, pp. C160-166.
- 7) Zhang, M., Li, M., Gao, Y., Yu, M., Li, F., Zhu, M., Zhang, J., Yi, T., Huang, C. (2007) "A Selective Two-photon Excited Fluorescent Sensor for Imaging FeIII in Living Cell," *Tetrahedron Lett.*, 48, pp. 3709-3712.
- 8) Augustyniak A., Tsavalas, J., Ming, W. (2009) "Early Detection of Steel Corrosion via 'Turn-On' Fluorescence in Smart Epoxy Coatings," *Applied Materials & Interfaces*, 1, 11, pp. 2618-2623.
- 9) Hirayama, T., Okuda, K., Nagasawa, H. (2013) "A Highly Selective Turn-on Fluorescent Probe for Iron(II) to Visualize Labile Iron in Living Cells," *Journal of Royal Society of Chemistry*, 4, pp. 1250-1256.
- 10) Shiotani, K., Samusawa, I., Tachibana, S., Komori, T. (2012)

"Development of Corrosion Resistant Steel for Ballast Tank," *Proc. ICSOT: Developments in Ship Design & Construction*, Ambon, Indonesia, pp. 27-33.

- 11) 菅原勝也, 松岡一祥ほか (2009) "機能性塗料によるPSPC 対応のための塗膜管理技術", 日本船舶海洋工学会講演会論文集, 8, pp. 189-192.

付 録

2.3 節で合成した RhoNox-1 の構造は ^1H 及び ^{13}C -NMR で決定した。測定した NMR スペクトルを Fig. A1(a) (^1H Estimation) および Fig. A1(b) (^{13}C Estimation) に示す。Fig. A1(a)でベンゼン環, メチレン ($-\text{CH}_2$), メチル ($-\text{CH}_3$) が, Fig. A1(b)でカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$), ベンゼン環, エチル基 (CH_2CH_3) のスペクトルが確認できる。この結果は合成した化合物が Fig. 1 の構造を有することを示している。

(a) ^1H Estimation (b) ^{13}C Estimation.Fig. A1 ^1H - and ^{13}C -NMR spectra of RhoNox-1.