船体外板没水部用防汚金属材料に関する考察 (第1報)

正員 座間 正人* 斉藤 正洋*
木下 秀次朗*

Anti-Fouling Metallic Materials for Underwater Ship Hulls (1st Report)

by Masato Zama *Member* Masahiro Saito,
Hidejiro Kinoshita

Summary

10 kinds of metallic materials including newly developed copper alloys were investigated at first by the immersion test in natural sea water. After that, 4 kinds of anti-fouling metallic materials were investigated by the actual ship test conducted in the underwater ship hull of a car bulk carrier running in the Pacific Ocean for 16 months in order to make clear the corrosion resistance, anti-fouling properties and surface roughness of the materials.

The following results were mainly obtained by these tests.

- (1) The general corrosion was found on the almost all specimens attached to the underwater ship hull of car bulk carrier. There was no erosion found on any specimen of tested materials, though the speed of the carrier (7.8 m/sec.) exceeded the critical flow velocities (1-3 m/sec.) for copper and copper alloys in the case of heat exchangers using sea water.
- (2) The anti-fouling properties of copper and copper alloys were able to be maintained with the dissolution of copper, that is the corrosion of copper and copper alloys.
- (3) There was the slime attached to only a specimen of 90/10 Cu-Ni alloy mounted on the underwater ship hull. It is considered in the case of 90/10 Cu-Ni alloy that there was a possibility that the necessary antifouling properties were not obtained for the underwater ship hull.
- (4) The surface roughness of all specimens attached to the underwater ship hull was in the range from $40\mu\text{m}$ to $70\mu\text{m}$, which was smaller than that of ordinary anti-fouling paints.

1. 緒 言

船舶の外板没水部に種々の海洋生物が付着するために生じる船速の低下や燃料消費量の増大などは昔から大きな問題となっており、この問題を解決するために数多くの研究が行われてきた¹⁾。

木造船の時代にあつては、海洋生物が付着することを防止するために、銅板を外板没水部に銅製の釘で固定する方法が行われていた。

しかしながら、鉄船の時代になると、この銅板を被覆する方法は、電食のために採用できなくなった。鉄船においては、この銅板被覆法に代って種々の防汚塗料が用いられ

るようになった。その開発の初期の段階では、塗料中に銅粉又は亜酸化銅の粉末を混入する方法が用いられたが、電食の発生が懸念された²⁾。このために、外板にはまず錆止め塗料が塗装され、その上に防汚塗料を塗装する方法が採用されるようになった。

防汚塗料の開発の歴史は、毒性を強くすれば防汚効果は増すが環境に対する悪影響が出るために、環境に無害で且つ海洋生物が付着しにくい物質の探求の継続であつた。

一方、防汚性および耐海水性が優れている防汚金属材料で、船体外板没水部を被覆する技術が確立できれば、環境汚染を防止する上でも船舶機関の燃料消費量を減少する上でも画期的な技術となる。この技術を確立するためには、まず被覆する防汚金属材料が船体外板没水部の環境において必要な諸性質を有していることが要求される。この中で

* 三菱重工業(株)長崎研究所

最も重要な性質は、耐食性、防汚性および表面粗度である。耐食性は防汚金属材料の必要厚さに直接関係し、防汚性および表面粗度は船体外板没水部の流体の摩擦抵抗に関係する。

本論文では、船体外板没水部を被覆するための防汚金属材料に要求される諸性質の中、とくに耐食性、防汚性および表面粗度について、新しく溶解鋳造した銅合金および市販されているいくつかの金属材料を、自然海水中での浸漬試験および太平洋を航行する大型船での外板没水部に取付けて実船試験を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 自然海水浸漬試験

(1) 供試材

Table 1 に示すように、Mn 添加による低融点、脱酸効果等を考慮に入れて、合計 5 種類の Cu-Mn 系合金を容量 50 kg の高周波炉を用いて溶解し砂型に鋳造した。鍛造が容易なものは鍛造して、同表に示した熱処理を施した。また、比較のために、市販されている脱酸銅、アルミニウム青銅、90/10 Cu-Ni 合金、チタンおよびステンレス鋼(SUS316L)を試験に供した。

試験片としては、Fig.1 に示す 70 mm×90 mm×3 mm

Table 1 Material Used in Immersion Test in Sea Water

	Name	Chemical Compositions	Remarks
New Materials Melted and Casted	Cu-10Mn Alloys	Mn:9.40%, Cu:Bal.	Forged and 650°C×1.5 ^{hr} AC
	Cu-20Mn Alloys	Mn:18.68%, Cu:Bal.	
	Cu-30Mn Alloys	Mn:30.24%, Cu:Bal.	650°C×1.5 ^{hr} AC
	Cu-20Mn-5Sn Alloys	Mn:18.28%, Sn:5.08%, Cu:Bal.	
	Cu-70Mn Alloys	Mn:70.05%, Cu:Bal.	Forged and 400°C×4 ^{hr} AC
Commercial Products	Copper	Deoxidized Copper	-
	Aluminum Bronze	Al:8.32%, Fe:2.91%, Mn:1.73%, Ni:1.26%, Cu:Bal.	-
	90/10 Cu-Ni Alloy	Ni:9.65%, Fe:1.64%, Mn:0.76%, Cu:Bal.	-
	Titan	Commercially Pure Titanium	-
	Stainless Steel	Type 316L	-

Fig. 1 Specimens for Immersion Test in Sea Water
(Unit : mm
(Finish of Surface : ▽▽▽))

の板状試験片を機械加工によって製作した。また、参考のために、同じ表面積の炭素鋼板と短絡した結合試験片も浸漬試験に用いた。

(2) 浸漬試験方法

長崎港内に浮かべた筏から、Fig.2 に示すように、試験片を固定した浸漬試験用ラックを吊り下げて浸漬試験を行った。試験片は海面から 1 m の深さに位置するようにした。

浸漬試験は、昭和 55 年 2 月 19 日から 100 日間行い、途中必要に応じて表面状況を観察した。

浸漬試験終了後海洋生物の付着状況を観察するとともに、付着物を除去した後の重量減から腐食速度を求めた。

2.2 大型船による実船試験

(1) 供試材

後述するように、自然海水浸漬試験を行った結果防汚性が優れていた 3 種類の材料すなわち Cu-10 % Mn 合金、脱酸銅および 90/10 Cu-Ni 合金に加えて、新たに溶解・鋳造・圧延して製作した Cu-10 % Mn-2.25 % Al 合金の合計 4 種類の材料を供試材とした。Table 2 に供試材を示すが、Cu-10 % Mn 合金および Cu-10 % Mn-2.25 % Al 合金は、容量 50 kg の高周波炉で溶解して金型に鋳造した後に熱間鍛造および熱間圧延によって約 3 mm 厚さの板に仕上げたものである。

用いた試験片は 200 mm×300 mm×3 mm の板状試験片であり、Fig.3 に示すように、絶縁して小型のマウントプレートに固定した。船体外板の没水部に取付けるためには、小型マウントプレートを大型マウントプレートにボルトで固定した後それを船体外板に溶接した。流れの乱れの影響

Fig. 2 Rack for Immersion Test in Sea Water

Table 2 Materials Tested in Underwater Ship Hull of Car Bulk Carrier "Santa Catalina Maru" (22, 698 DWT)

	Name	Chemical Compositions	Remarks
New Materials	Cu-10Mn Alloy	Mn: 9.59%, Cu: Bal.	
	Cu-10Mn-2.25Sn Alloy	Mn: 10.76%, Al: 2.33%, Fe: 0.53%, Cu: Bal.	Hot Forged and Hot Rolled after Melted and Casted
Commercial Products	Copper	Deoxidized Copper	-
	90/10 Cu-Ni Alloy	Ni: 10.53%, Fe: 1.71%, Mn: 0.87%, Cu: Bal.	-

を避けるために、Fig.3に示したように、有機系樹脂製のパテを用いて滑らかにした。

(2) 実船試験方法

三菱鉱石輸送(株)所有の自動車運搬船「さんたかたりな丸」(22,698 DWT, 日本一北米航路, 船速 15.1 knot)の船体外板没水部の4個所に上記試験片を取付けた。試験片の取付け位置をFig.4に示す。また、浮遊物との衝突などによって試験片と船体とが短絡した場合の船体の電食を防止するために、試験片の近くにアルミニウム製アノードを取付けた。Fig.5に船体外板没水部に試験片を取付けた状況を示す。

実船実験は昭和55年11月から昭和57年3月までの16ヶ月間行われた。

3. 実験結果

3.1 自然海水浸漬試験

100日間浸漬した後の試験片の表面状況の一例をFig.6に示す。海洋生物の付着状況をFig.7に示したように、10段階に分類して評価した。Fig.7の分類に従って海洋生物の付着状況を浸漬時間に対してプロットしたものがFig.8である。

Fig.8から明らかなように、海洋生物の付着は浸漬時間につれて激しくなるが、汚損の激しいグループ(SUS316L, チタンおよびCu-70% Mn合金)と汚損のおだやかなグループ(Cu-10~30% Mn系合金, 脱酸銅および90/10 Cu-Ni合金)の二つに分けられ、アルミニウム青銅はこれらの

Fig. 3 Mounting Method of Specimens

Positions	Height (mm)	Conditions
Front Side	4,000	Underwater
Stern Side	5,800	Underwater in Full Draft
		Overwater in Ballast Condition
Rudder Side	4,000	Underwater
	2,200	Underwater with Turbulent Flow

Fig. 4 Positions of Specimens

Fig. 5 Specimens Mounted on Stern Hull of Car Bulk Carrier

中間に位置している。

Table 3 に、100 日間浸漬した後の試験片の重量減から求めた腐食速度を示す。Cu-70 % Mn 合金を除けば、汚損の激しいグループに属する材料の腐食速度は小さく、汚損のおだやかなグループに属する材料の腐食速度は大きい傾向が認められた。

Table 4 に、浸漬してから 260 時間経過した後の自然電位（海水塩化銀電極基準）を示す。Cu-70 % Mn 合金の電位は -0.7 V を示したが、他の材料の電位は $-0.1 \sim -0.3$

Cu-10%Mn Alloy

Copper

90/10 Cu-Ni Alloy

Titan

Fig. 6 Marine Bio-Fouling Conditions of Specimens Immersed in Sea Water for 100 Days

Class	1	2	3	4	5
Surface Appearance
	Almost NO Change Found	Some Corrosion Product without Slime	Starting of Slime Attachment	Thick Slime	Thick Slime with Some Algae
Class	6	7	8	9	10
Surface Appearance
	Initiation of Algae	Growth of Algae	Algae with Barnacles	Growth of Algae and Barnacles	Perfectly Covered with Algae and Barnacles

Fig. 7 Clasification of Marine Bio-Fouling

V の範囲にあり炭素鋼（約 -0.6 V ）より貴の側にあった。

同じ表面積の炭素鋼板と短絡した結合試験片を 42 日間自然海水に浸漬した後の表面状況の一例を Fig.9 に示す。すでに 42 日間で銅や Cu-Mn 系合金に海洋生物の付着が認められるようになった。

3.2 大型船による実船試験

16 ヶ月間実船試験を行った後の試験片の生物付着状況を調査した結果、船尾の下側に取付けた 90/10 Cu-Ni 合金の試験片に、黄緑色のスライムが斑点状に付着したが、他の試験片に生物は付着していなかった。

Fig. 8 Relationship between Marine Bio-Fouling and Immersion Period

Table 3 Average Corrosion Rates of Specimens Immersed in Sea Water for 100 Days

	Name	Average Corrosion Rate for 100 Days ($\mu\text{m}/\text{year}$)
New Materials Melted and Casted	Cu-10%Mn Alloy	51
	Cu-20%Mn Alloy	68
	Cu-30%Mn Alloy	52
	Cu-20%Mn-5%Sn Alloy	35
	Cu-70%Mn Alloy	80
Commercial Products	Copper	41
	Aluminum Bronze	10
	90/10 Cu-Ni Alloy	15
	Titan	≤ 1
	Stainless Steel (Type 316L)	≤ 1

Table 4 Corrosion Potential of Materials after 260 Hours in Sea Water

Name of Materials	Corrosion Potential (Volt vs. Ag/AgCl)
Cu-10%Mn Alloy	-0.28
Cu-20%Mn Alloy	-0.29
Cu-30%Mn Alloy	-0.25
Cu-20%Mn-5%Sn Alloy	-0.26
Cu-70%Mn Alloy	-0.69
Copper	-0.27
Aluminum Bronze	-0.27
90/10 Cu-Ni Alloy	-0.23
Titan	-0.15
Stainless Steel (Type 316L)	-0.09

Upper : Cu-10%Mn Alloy
Lower : Carbon SteelUpper : Copper
Lower : Carbon Steel

Fig. 9 Marine Bio-Fouling Conditions of Specimens Coupled with Carbon Steel Immersed in Sea Water for 42 Days

エロージョンの発生は全ての試験片に認められず、大部分の試験片に全面腐食が生じていた。しかし、船尾部の上部および下部に取付けられた Cu-10 % Mn-2.25 % Al 合金および 90/10 Cu-Ni 合金に肌あれが生じていた。

重量減から求めた腐食速度を Table 5 に示す。いくらかばらつきがあるが、腐食速度の最も大きいのは舵部に取り付けられた試験片であった。耐海水性が最も優れている材料

Table 5 Average Corrosion Rates of Specimens Tested for 16 Months on Underwater Ship Hull of Car Bulk Carrier "Santa Catalina Maru"

Material	Positions	Front Side	Stern Side		Rudder
			Upper	Lower	
Cu-10%Mn		51	57	59	69
Cu-10%Mn-2.25%Al		40	38	46	61
Copper		45	43	58	47
90/10 Cu-Ni Alloy		28	28	37	71

Unit: $\mu\text{m}/\text{year}$

は、90/10 Cu-Ni 合金であり、Cu-10 % Mn-2.25 % Al 合金、脱酸銅、Cu-10 % Mn 合金の順に耐海水性が悪くなっていた。

表面粗さを英国船舶研究協会の方法(以下 BSRA 法と略す)によって経時的に調べた結果を Fig.10 に示す。時間の経過につれて、全ての試験片の表面粗さは次第に増加していたが、16 ヶ月経過した時点でも表面粗さは 40~70 μm の範囲にあった。

4. 考 察

船体外板没水部を被覆する金属材料に要求される諸性質は非常に多岐にわたっていて、それらの全てについて述べることは本論文の範囲を越えている。特に、この金属材料による被覆方法を大型船に適用する場合、如何なる施工方法によって巨大な船腹を被覆するか、工期や経済性は成立するか、あるいはまた浮遊物と衝突して被覆金属が破れた時の電食の防止対策³⁾はどうするか等については検討を必要とする。しかしながら、本論文においては、般体外板没水部を被覆する金属材料に要求される性質の中で最も重要と考えられる耐食性、防汚性および表面粗度に関して、自然海水浸漬試験および大型船による実船試験によって得られた実験結果を基礎にして検討を加えた。

Fig.10 Surface Roughness of Specimens Tested in Underwater Ship Hull of Car Bulk Carrier

(1) 耐食性

自然海水浸漬試験結果 (Table 3) と大型船の実験試験結果 (Table 5) を比較すると、これらの後者の腐食速度が大きい。試験期間が長くなるにつれて、腐食速度は小さくなることは、海水中における銅および銅合金の腐食試験でも認められている⁴⁾。すなわち、例えば銅の腐食速度は試験期間が6ヶ月の場合 40 $\mu\text{m}/\text{year}$ であったものが、18ヶ月になると 23 $\mu\text{m}/\text{year}$ になっている。したがって、試験期間を考慮に入れると、大型船の腐食環境は自然海水浸漬試験より厳しいと考えられる。しかしながら、注目すべき点は、大型船での試験における流速は 7.8 m/sec であり、熱交換器等で得られている銅および銅合金の制限流速 (1~3 m/sec) を大幅に越えているにもかかわらずエロージョンの発生が全く認められなかったことである。この点に関しては、第2報において検討を加えることにする。

(2) 防汚性

銅および銅合金の防汚性は、銅の溶出によって確保されていることが、炭素鋼と結合された場合に銅および銅合金の防汚性が消滅したことおよび Cu-70 % Mn 合金の防汚性が殆んどないことから明らかになった。90/10 Cu-Ni 合金製の船体である Copper Mariner 号での実験によれば、プロペラに 90/10 Cu-Ni 合金の電位よりも 120 mV 卑な Mn 青銅を用いたところ、プロペラ上の船尾に海洋生物の付着が認められるようになったとの記述もある⁵⁾。

銅および銅合金の防汚性を確保するために銅の溶出が必要であることは、船体外板没水部に使用した場合、ある速度以上で外板を腐食させることが必要であることを意味している。

さんたかたりな丸での16ヶ月間の実験によれば、スライムの付着が認められた試験片は、船尾の下側に取付けられた 90/10 Cu-Ni 合金のみであり、この場合の腐食速度は、37 $\mu\text{m}/\text{year}$ であった。

また、100日間の自然海水浸漬試験結果において、腐食速度 (Table 3) と防汚性 (Fig.8) との関係を求めてみると、Fig.11 に示したように、Cu-70 % Mn 合金のデータを除けば、腐食速度が大きくなると防汚性が良くなる傾向が認められた。

一方、船体外板没水部などにおいて防汚性を確保するためには、銅を 0.05 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$ 以上の速度で溶出させることが必要だと言われている。この場合の試験期間は示されていないが、単純に1年間の腐食量に換算すると、約 20 μm になる。腐食試験の場合全腐食量を試験期間で除して求める平均腐食速度は、今回の試験結果では、時間の経過につれて減少した。したがって、例えば、1年間経過した時点において 0.05 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{day}$ の溶出速度を確保するための平均腐食速度は 20 $\mu\text{m}/\text{year}$ よりも大きくなる。しかしながら、ここでは、一つの目安として、20 $\mu\text{m}/\text{year}$ の腐食速度をとり、この値を基にして、Table 3 および Table

Fig. 11 Relationship of Marine Bio-Fouling with Average Corrosion Rate in Immersion Test in Sea Water for 100 Days

5を評価すれば、銅、Cu-10% Mn合金、Cu-20% Mn合金およびCu-10% Mn-2.25% Al合金の防汚性は確保されるが、90/10 Cu-Ni合金の防汚性は不足する可能性があることがわかる。

繰返して述べているように、銅および銅合金の腐食速度は、試験期間が大きくなるにつれて減少する。また、必要な防汚性も船舶の稼働率、船速、航路などによって大きく変化することが予想される。これらについては、第2報において検討することにする。

(3) 表面粗さ

前述したように、大型船の実船試験で得られた表面粗さは40~70 μmであった。一方、現在使用されている防汚塗装の表面粗さとしては、新造時においても125 μm程度であり⁶⁾、一般に就航時間に比例して増加する。表面粗度が10 μm増加する毎に船速は0.03 knot低下し、燃料消費量は1%増加するという報告⁶⁾もあるので、この値を基にすれば、銅又は銅合金板で船体外板没水部を製作することは魅力のあるものになるが、実際には、外板没水部全面に亘って一様な銅又は銅合金板で被覆することは難しいと考えられる。

5. 結 論

船体外板没水部を被覆するための防汚金属材料に要求される諸性質の中、とくに耐食性、防汚性および表面粗度に

ついて、新しく溶解鑄造して製作した銅合金および市販されているいくつかの金属材料を、自然海水中での浸漬試験および太平洋を航行する大型船の船体外板没水部に取付けて16ヶ月間実船試験を行った結果、つぎのことが明らかになった。

- 1) 大型船の船体外板没水部に取付けた銅を含む大部分の試験片の腐食は全面腐食であり、熱交換器管における制限流速(1~3 m/sec)を大幅に越えている流速(7.8 m/sec)にもかかわらずエロージョンは発生しなかった。
- 2) 銅および銅合金の防汚性は銅の溶出すなわち腐食によって確保される。
- 3) 大型船の船体外板没水部に取付けた90/10 Cu-Ni合金以外の試験片にはスライムは付着しなかった。腐食速度から判断すると、90/10 Cu-Ni合金は必要な防汚性を有していない可能性がある。
- 4) 大型船の船体外板没水部に取付けた銅を含む全ての試験片の表面粗さは16ヶ月経過後も40~70 μmであり、通常の防汚塗装の表面粗さよりも小さく、船体外板没水部の流体の摩擦抵抗を減少する効果が期待できる。

以上の結果から、船体外板没水部を銅あるいは銅合金で被覆する技術は成立するようと思われるが、銅あるいは銅合金の腐食速度および防汚性は、試験期間、船舶の稼働率、船速あるいは航路などによって変化すると予想され、これらについて更に詳細な検討を行うことが必要と考えられた。

参 考 文 献

- 1) Wood Hole Oceanographic Institution: "Marine Fouling and Its Prevention", (1952).
- 2) U. R. Evans: "Metallic Corrosion Passivity and Protection", (1937), p. 613.
- 3) 例えば、M. Shibata et al.: "Studies of Galvanic Corrosion of 90/10 Cupronickel Clad Steel Plate in Sea Water", EVALMAT 89, A7-4.
- 4) F. M. Reinhart: "Corrosion of Copper Alloys in Hydrospace", ASTM STP558 (1981), p. 135.
- 5) J. L. Manzollillo et al.: "CA-706 Copper-Nickel Alloy Hulls: The Copper Mariner's Experience and Economics", Trans. SNAME Vol. 84 (1976), p. 408.
- 6) 「船舶の防食防汚の性能と経済性向上に関する調査研究」, 日本造船研究協会, 第189研究部会, 研究資料, No.371-1 (1984).