



Title	船舶バラストタンクの塗膜劣化・腐食減耗挙動とそのシミュレーション手法に関する研究
Author(s)	塩谷, 和彦
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77499
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

船舶バラストタンクの塗膜劣化・腐食減耗挙動
とそのシミュレーション手法に関する研究

塩 谷 和 彦

2020年7月

大阪大学大学院工学研究科

目 次

	頁
第1章 序論	1
1. 1 船舶の腐食問題と対策動向	1
1. 2 バラストタンクの腐食問題と対策動向	2
1. 3 本研究の背景	3
1. 3. 1 本研究の意義	3
1. 3. 2 低合金耐食鋼に関する従来知見と本研究の位置付け	4
1. 3. 3 腐食シミュレーションに関する従来知見と本研究の位置付け	7
1. 4 本論文の構成	10
第2章 実船バラストタンクの塗膜劣化、腐食減耗挙動	12
2. 1 緒言	12
2. 2 実船調査方法	12
2. 3 実船調査結果	14
2. 3. 1 塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位の影響	14
2. 3. 2 非没水部と没水部の塗膜劣化、腐食の外観	15
2. 3. 3 塗膜劣化、腐食減耗現象のキャラクタライズ	15
2. 3. 4 調査結果のまとめ	16
2. 4 考察	17
2. 4. 1 ブリスターと白色物質の生成機構	17
2. 4. 2 バラストタンク内塗装鋼材の塗膜劣化、腐食減耗機構	18
2. 5 結言	20
第3章 実船バラストタンクの腐食環境	21
3. 1 緒言	21
3. 2 実船バラストタンク上甲板裏の腐食環境測定方法	21
3. 3 結果および考察	22
3. 3. 1 実船バラストタンク上甲板裏の腐食環境測定結果	22
3. 3. 2 バラストタンク上甲板裏の腐食性	24
3. 4 結言	24
第4章 バラストタンク耐食鋼の実験室腐食試験および実船ダブリングプレート暴露試験結果	26
4. 1 緒言	26
4. 2 バラストタンク耐食鋼	26
4. 3 実験方法	27
4. 3. 1 実験室腐食試験	27

4. 3. 2 実船ダプリングプレート暴露試験	28	
4. 4 実験結果および考察	30	
4. 4. 1 実験室腐食試験	30	
4. 4. 2 実船ダプリングプレート暴露試験	32	
4. 4. 3 鑄層の解析	33	
4. 4. 4 実船と実験室腐食試験における塗膜劣化進展挙動の比較	34	
4. 5 結言	35	
付録	36	
第5章 バラストタンク耐食鋼適用船の塗膜劣化挙動		37
5. 1 緒言	37	
5. 2 実験方法	37	
5. 2. 1 調査船	37	
5. 2. 2 塗膜劣化の評価	37	
5. 3 実験結果	40	
5. 3. 1 上甲板の塗膜劣化	40	
5. 3. 2 上甲板ロンジエッジの塗膜劣化	43	
5. 4 考察	47	
5. 4. 1 塗膜劣化の発生と成長に関しての上甲板と上甲板ロンジエッジの比較	47	
5. 4. 2 耐食鋼の効果に関しての実船暴露試験、実験室腐食試験の比較	47	
5. 4. 3 耐食鋼の塗装寿命延長効果	48	
5. 5 結言	49	
第6章 セルオートマトンによるスクライブ塗装鋼板の塗膜下腐食シミュレーション手法 ..		51
6. 1 緒言	51	
6. 2 腐食試験	52	
6. 2. 1 無塗装鋼板実験室腐食試験	52	
6. 2. 2 スクライブ塗装鋼板実験室腐食試験	53	
6. 3 解析理論	54	
6. 3. 1 塗装鋼板腐食の3段階モデル	54	
6. 3. 2 塗膜劣化過程 (Phase I)	55	
6. 3. 3 孔食活性化までの遷移過程 (Phase II)	58	
6. 3. 4 孔食活性後の腐食進行 (Phase III)	59	
6. 3. 5 腐食生成物の腐食抑制効果 (Phase IIa/IIIa)	59	
6. 3. 6 腐食面形状	60	
6. 4 スクライブ塗装試験板の腐食シミュレーション	61	
6. 4. 1 解析対象	61	
6. 4. 2 塗装寿命パラメタの決定	62	

6. 4. 3	塗膜劣化・抑制・腐食パラメタの決定	63
6. 4. 4	腐食領域の面内形状・面積	64
6. 4. 5	腐食面形状	66
6. 5	考察	68
6. 5. 1	耐食鋼の塗膜劣化抑制効果	68
6. 5. 2	塗装寿命パラメタの推定精度が解析結果に及ぼす影響	69
6. 5. 3	腐食面局所形状の計算精度	69
6. 6	結言	70
付録：セル辺長		71

第7章 セルオートマトンによるバラストタンク内エッジの塗膜下腐食シミュレーション ... 74

7. 1	緒言	74
7. 2	解析対象	74
7. 3	スパッタリング塗膜欠陥モデル	75
7. 3. 1	スパッタリング領域	75
7. 3. 2	スパッタ配置	76
7. 3. 3	エッジ腐食の試計算	77
7. 4	エッジ欠陥・薄膜部パラメタの決定	79
7. 4. 1	エッジ腐食セルオートマトンモデル	79
7. 4. 2	従来鋼エッジ	79
7. 4. 3	耐食鋼エッジ	82
7. 5	実船 WBT エッジ腐食シミュレーション	83
7. 5. 1	計算結果	83
7. 5. 2	耐食鋼のエッジ腐食抑制メカニズム	85
7. 6	結言	86

第8章 セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーションパラメタ

に及ぼす無機ジンクプライマーの影響

8. 1	緒言	88
8. 2	実験方法	88
8. 2. 1	スクライブ塗装鋼板の腐食試験条件	88
8. 2. 2	亜鉛イオン添加 Fe_3O_4 の人工合成	90
8. 3	実験および解析結果	90
8. 3. 1	スクライブ塗装鋼板の腐食試験結果	90
8. 3. 2	セルオートマトン塗膜下腐食シミュレーション結果	91
8. 4	考察	94
8. 4. 1	セルオートマトンパラメタ T_s, A_0, f_{bare} の調整の合理性	94
8. 4. 2	無機ジンクプライマー無塗布試験板のスクライブから離れた位置	

での腐食増大.....	95
8. 5 結言	96
 第 9 章 空間共分散構造を考慮した塗膜下腐食のセルオートマトン解析	98
9. 1 緒言	98
9. 2 共分散構造付き対数正規確率場の生成	98
9. 3 実験方法	99
9. 4 セルオートマトン塗膜下腐食シミュレーション	100
9. 4. 1 解析対象.....	100
9. 4. 2 共分散構造を無視した Double-Scribed モデルの塗膜下腐食挙動	101
9. 4. 3 共分散構造を考慮した Double-Scribed モデルの塗膜下腐食挙動	104
9. 4. 4 課題.....	107
9. 5 結言	107
 第 10 章 総括	109
 参考文献	114
 本研究に関連した研究業績	120
 謝辞	122

第1章 序論

1. 1 船舶の腐食問題と対策動向

海上を航行する船舶にとって、腐食はその寿命を左右する重要な問題である。海水に直接触れる船体はもとより、船体安定の為、海水を出し入れするバラストタンク (Water Ballast Tank、WBT)、荷油タンク (Cargo Oil Tank、COT) およびカーゴホールド (船倉) などの貨物積載部、そして、ボイドスペースなど、それぞれの環境に適した防食対策が整備・適用されてきた。本節では、本研究で取り上げた WBT を含め、船舶全般の腐食問題と対策動向を概観する。

船体構造部材で生じる損傷原因の多くが腐食・耗耗であり¹⁾、全船種における損傷発生原因を船齢別にみると、船齢 10 年を超えるような高齢船にあっては、損傷の支配因子になっていた²⁾。特に、腐食事例・海難事故事例¹²⁾³⁾⁴⁾、後述する防食対策を鑑みれば、原油タンカーCOT、石炭運搬船カーゴホールド、WBT の腐食問題が大きい。Fig. 1-1 にこれらタンク、カーゴホールドにおける腐食環境と腐食の種類を示す。COT 底板では高濃度塩水下のオイルコート欠損部で孔食が生じ⁵⁾⁶⁾、上板では防爆用の排ガスと原油起因の硫化水素とが混合された雰囲気で全面腐食が生じる⁵⁾⁷⁾。石炭カーゴホールドでは石炭由来の希硫酸腐食によりピット形状の腐食が生じ⁸⁾⁹⁾、WBT では海水による塗膜下腐食が生じる¹⁰⁾¹¹⁾。

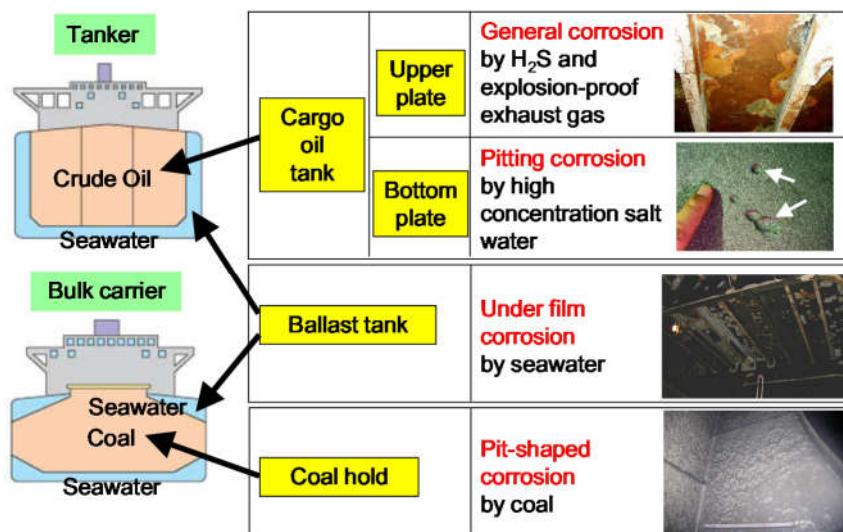


Fig. 1-1 Corrosion environment and corrosion phenomenon of vessels.

原油タンカーにおいては、1960 年代以降、海難事故により大規模な原油流出事故が起き、環境への影響が問題になっていた¹²⁾¹³⁾。そこで、国際海事機関 (International Maritime Organization、IMO) は、1989 年のエクソン・バルディス号の事故を契機に、船舶の事故などによる海洋汚染を防止することを目的としたマルポール (MARPOL) 条約を 1992 年に採択し、船殻二重化 (ダブルハル化) を義務付けた。また、国際船級協会連合 (International Association of Classification Societies、IACS) は、油タンカーの共通構造規則 CSR (Common Structural Rules) を策定し、腐食予備厚の設

定を行った¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。さらに、2010年にIMOは新たな防食基準として、COTへの塗装あるいは耐食鋼の使用を義務化した¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。なお、COT用耐食鋼は各鉄鋼会社で開発されており¹³⁾²⁰⁾、例えば、JFEスチール㈱では底板用：JFE-SIP[®]-OT1²¹⁾、上板用：JFE-SIP[®]-OT2²¹⁾を開発済みである。また、各鉄鋼会社では開発した耐食鋼に対して、各船級協会の認定を順次取得するとともに、実船への適用を進めている¹³⁾²⁰⁾。

石炭運搬船においては、1990年代初頭、海難事故が相次ぎ発生した⁴⁾。その原因の多くはカーゴホールドの腐食であり、特にホールド側壁部、肋骨部の腐食が問題視された⁴⁾。そして、腐食対策として、IACSは部分的な塗装²²⁾やCSR/腐食予備厚の付与を制定した¹⁴⁾¹⁵⁾²²⁾。一方、石炭運搬船カーゴホールド用の耐食鋼の開発も進められており、JFEスチール㈱では、JFE-SIP[®]-CC²³⁾²⁴⁾を開発済みであり、実船適用も進めている。

WBTにおいては、1987年にIACS Recommendation²⁵⁾として、塗膜劣化の状態評価指標とその指標に基づくメンテナンスのガイドラインが発行され、検査とメンテナンスが促された。その後、2006年にIMOによる塗装性能基準（Performance Standard for Protective Coatings、PSPC）²⁶⁾やIACSによるCSR/腐食予備厚の付与¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾²²⁾が制定された。一方で、耐食鋼の開発も進められ、JFEスチール㈱ではWBT耐食鋼：JFE-SIP[®]-BT²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾を開発し、実船適用も進めている。

1. 2 バラストタンクの腐食問題と対策動向

船舶が空荷状態で航行するときには、船体の安定のために、海水をWBTに搭載する。そのため、WBTには海水による腐食に耐えるように重防食塗装が施される。しかし、塗膜は膨れや剥がれなどの経年劣化を生じる。塗膜の経年劣化に関して、1995年、日本海事協会は、25隻・41WBTにおける塗膜状態と船齢・塗装仕様の関係をまとめた¹⁰⁾。すなわち、塗膜状態を発錆状態により5段階（cA, cB, cC, cD, cE）^{注1)}に分類し、また、塗装仕様をタールエポキシ塗装の総膜厚が200μm（1回塗り）と250μm（2回塗り）に分類し、塗膜状態と船齢・塗装仕様とがどのような関係にあるかを解析した。その結果、総膜厚200μm（1回塗り）では約10年で、総膜厚250μm（2回塗り）では約15年で、塗膜状態はcC～cDの状態にあり、IACS/Recommendation 87基準²⁵⁾で再塗装が推奨される塗膜状態：FAIR^{注2)}に移行することを明らかにした。この解析結果は、PSPC²⁶⁾制定以前の船舶の調査結果であることに留意する必要があるが、当時（2000年7月時点）の船舶でも平均廃船年齢が約25年¹⁴⁾であったことから、総膜厚250μm（2回塗り）においても約15年で再塗装が必要であったことを意味する。

再塗装や、更に鋼材切替えを行う場合は、費用面などで多くの問題を生じる。すなわち、補修費用、特に足場設置費用は多大であり、また、補修箇所によっては足場が組み難く、さらに、船種によっては足場さえ設置できない。また、ドック工期の延長も余儀なくされる。

このようなWBTの腐食問題に対して、1.1節に示したように、PSPC²⁶⁾や腐食予備厚の付与¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾²²⁾が制定された。PSPCは2006年12月にIMOで採択され、総トン数500トン以上の全船舶の専用海水WBT及び150m以上のばら積貨物船の二重船側部における塗装に関する技術要件が規定されている。性能基準は目標耐用年数（塗装システムが最初に塗布されて以降、優良の状態を維持するよう想定された期間）を15年とし、その目標を満足するために、エポキシベース（明るい色）による最低2回のストライプ塗装及び2回のスプレー塗装で乾燥膜厚320μmを確保する

こと、また、鋼板表面塩分濃度、ショッッププライマー、鋼材のエッジ処理など、多くの要件が設定されている。腐食予備厚に関しては、腐食環境に応じて腐食予備厚が設定されており、例えば、WBT の上甲板では 4.0mm が設定されている。

注 1) : WBT 塗膜状態判定の目安

cA	(極めて良好) : 発錆や塗装欠陥(ふくれ、はがれなど)は見当たらないか、またはわずかに散見される程度の状態。
cB	(良好) : 部材の縁部や溶接部にある程度の発錆、平面部でわずかの発錆がある状態。
cC	(概ね良好) : 部材の縁部や溶接部にある程度の発錆、平面部にも部分的な発錆がある状態。
cD	(軽度の腐食) : 発錆や塗装欠陥がかなり目につき、広い範囲で防食が有効でないとみなされる状態。部材には局部的に軽度の腐食が多少存在する。
cE	(腐食衰耗進行) : 防食効果がなくなり、腐食・衰耗が進行する状態。

注 2) : IACS clarification of “GOOD”, “FAIR” and “POOR” coating conditions

	GOOD(3)	FAIR	POOR
Breakdown of coating or area rusted (1)	<3%	3-20%	>20%
Area of hard rust scale (1)	-	<10%	≥10%
Local breakdown of coating or rust on edges or weld lines (2)	<20%	20-50%	>50%
Notes			
(1) % is the percentage of the area under consideration or of the “critical structural area”			
(2) % is the percentage of edges or weld lines in the area under consideration or of the “critical structural area”			
(3) spot rusting i.e. rusting in spot without visible failure of coating			

1. 3 本研究の背景

1. 3. 1 本研究の意義

著者が、WBT 耐食鋼の開発に着手した頃、PSPC²⁶⁾も制定されておらず、WBT の塗装仕様はタルエポキシ塗装 1 回塗り (200μm×1 回) が主流であった。そのため、1.2 節のとおり、再塗装が必要になる時期も就航 10 年程度であった。また、腐食予備厚¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾²²⁾も制定おらず、任意で 2mm 程度を付与する程度であった。従って、WBT の耐食化ニーズも非常に高かったため、WBT 耐食鋼の開発に着手した。

一方、WBT 耐食鋼の商品化は、PSPC や CSR/腐食予備厚の制定とほぼ同時期の 2008 年であった²⁷⁾。PSPC や CSR/腐食予備厚の制定により、WBT 耐食鋼の存在意義はやや縮小したものの、PSPC の目標耐用年数は 1.2 節のとおり 15 年であり、船舶設計寿命 25 年^{例えば 31)}と 10 年のギャップがある。さらに、LNG(Liquified Natural Gas)船や LPG(Liquified Petroleum Gas)船では、その供用期間が 25 年以上のものが多く、4 章、5 章で示す WBT 耐食鋼による塗膜劣化・腐食減耗抑制効果は、再塗装や鋼材切替え時期の延長に寄与できると考えられる。また、WBT 耐食鋼の塗膜劣化・腐食減耗抑制効果により、腐食予備厚を低減できる可能性がある。腐食予備厚を低減できれば鋼板の板厚を減少でき、船舶建造の施工性向上に加え、船体軽量化により、船舶運航の燃費向上や温室効果ガス削減にも寄与できる。従って、WBT 耐食鋼の存在意義は依然大きいと考える。

耐食鋼開発の流れは、一般に、1) 実フィールドにおける腐食現象、腐食環境の把握とそれらを踏まえた腐食機構の把握、2) 腐食試験法、耐食鋼の開発、3) 実フィールドでの検証、4) 長期の検証が必要な場合は腐食シミュレーション、である。従来、WBT の腐食現象、腐食環境は必

ずしも明確ではなく、また、WBT 耐食鋼もなく、WBT を含む塗装鋼板の腐食シミュレーション技術も十分とは言い難い。そこで、これらに対して、本研究で取り組んだ。

以下で、WBT 耐食鋼が範疇とされる低合金耐食鋼、腐食シミュレーションに関する従来知見と本研究の位置付けを述べる。

1. 3. 2 低合金耐食鋼に関する従来知見と本研究の位置付け

Fig. 1-2 に耐食材料の分類を示す。WBT 耐食鋼は金属材料－鉄鋼－低合金耐食鋼に分類される。以下で、WBT 耐食鋼が範疇とされる低合金耐食鋼を概説し、本研究の位置付けを述べる。

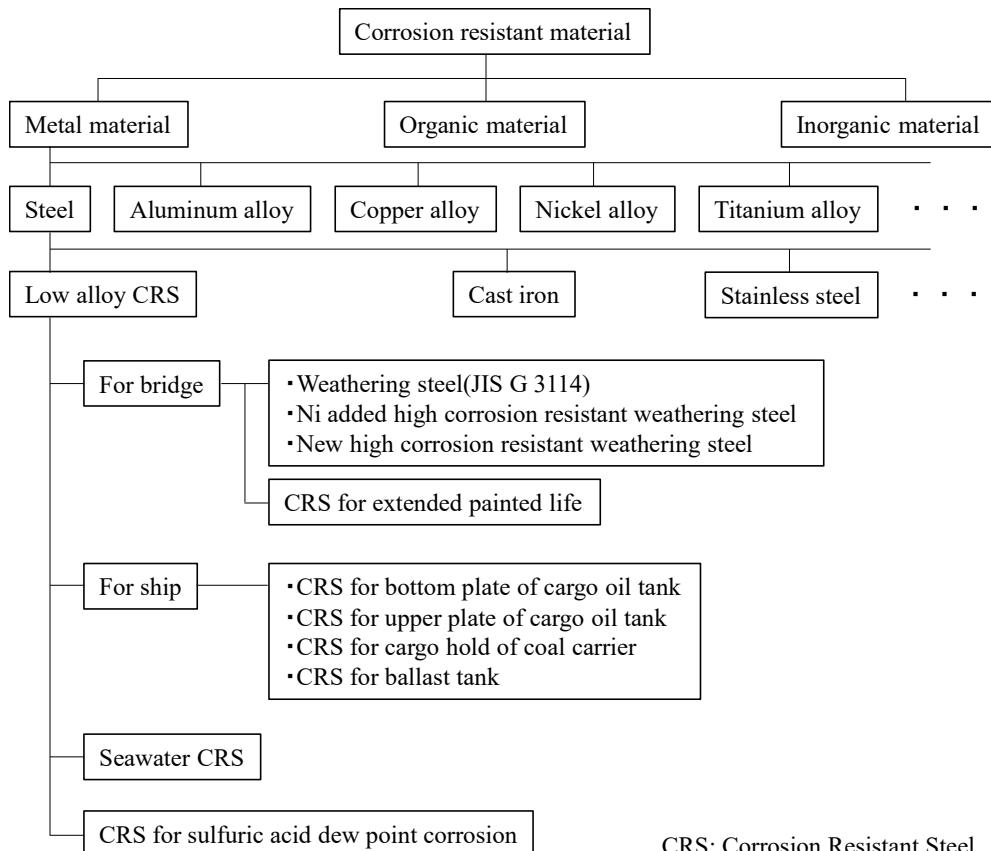


Fig. 1-2 Classification of corrosion resistant materials.

耐候性鋼 (Weathering steel) は主な用途が橋梁であり、1933 年、U. S. Steel 社が市販を開始し、日本鉄鋼各社は、U. S. Steel 社から技術導入あるいは自社開発により、1960 年頃から市販した³²⁾。また、1968 年に JIS G 3114 「溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材」として JIS 化された。耐候性鋼は鋼中に合金元素 Cu、Ni、Cr を含有しており、大気環境中で鋼材表面に緻密で保護性の高い鏽層を形成する³²⁾。そして、保護性鏽層が地鉄表面への腐食因子の透過を抑制することで、腐食を抑制する³²⁾。日本では、飛来塩分量が 0.05 mg NaCl/dm²/day(mdd)以下の環境で無塗装使用でき、50 年で片面平均板厚減が 0.3mm 以下となる³³⁾。耐候性鋼は、各種低合金耐食鋼のなかでも最も研究開発が進み、また、広く普及している。2017 年度、日本における橋梁用鋼材発注量に占める耐候性鋼材発注量は重量比率で 18% である³⁴⁾。

ニッケル系高耐候性鋼 (Ni added high corrosion resistant weathering steel) は、飛来塩分量が 0.05mdd 超えの環境でも無塗装使用可能な鋼材で、2000 年頃、鉄鋼各社で開発、市販された³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾。なお、耐塩限界が存在することに留意する必要がある。最近、高コストのニッケル系高耐候性鋼に代わり、Ni の添加量を抑制した新高耐候性鋼 (New high corrosion resistant weathering steel) も開発されている³⁹⁾。

耐候性鋼を無塗装で使用する場合、さび安定化補助処理と呼ばれる表面処理が適用される場合がある。さび安定化補助処理は、塗膜を適度に水や酸素が透過する構造とすることで、耐候性鋼表面に保護性の高い鏽が生成することを助長するとともに、腐食初期の景観性の向上や流れ鏽による外観汚染の防止を目的とした表面処理方法である⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾。

塗装仕様の低合金耐食鋼として、本研究対象の WBT 耐食鋼以外では、塗装仕様の耐候性鋼 (JIS G 3114 : SMA490CP 等)、海上・海岸など比較的腐食環境が厳しく主な用途を橋梁とする塗装寿命延長鋼 (CRS for extended paited life) がある。塗装寿命延長鋼は(株)神戸製鋼所で 2000 年代初頭⁴³⁾、日本製鉄(株)で 2014 年頃⁴⁴⁾、JFE スチール(株)で 2018 年頃⁴⁵⁾に公表されている。本鋼に対するニーズは最近、増加傾向にある。本鋼の機能は塗膜欠陥部からの塗膜劣化を抑制することであり、再塗装までの期間を延長させ、ライフサイクルコストの低減に寄与できる。無機ジンクリッヂペイント 75μm を防食下地とする塗装系において、塗膜欠陥起点の塗膜劣化速度から推定した再塗装までの期間は一般鋼に対して 1.5~2.3 倍である⁴³⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾。

船舶用の耐食鋼として、1.1 節のとおり、COT 底板用耐食鋼 (CRS for bottom plate of cargo oil tank)、COT 上板用耐食鋼 (CRS for upper plate of cargo oil tank)、石炭運搬船カーゴホールド用耐食鋼 (CRS for cargo hold of coal carrier)、WBT 耐食鋼 (CRS for ballast tank) が商品化されている。

COT 底板用耐食鋼、COT 上板用耐食鋼に関しては、1.1 節のとおり、各鉄鋼会社で開発されており¹³⁾²⁰⁾、実船への適用も進められている¹³⁾²⁰⁾。

COT 底板では、オイルコートと呼ばれる油分層で覆われ、さらに、原油から分離した高濃度の塩化物イオンを含む水分が数 cm の水層を形成している⁴⁶⁾。オイルコートに欠損が生じると、その欠損部と健全部の間にマクロセル腐食電池が形成され、欠損部において腐食が集中して起こり、孔食が生成する⁵⁾⁶⁾¹³⁾⁴⁶⁾。さらに、腐食反応によって孔食内部の酸性度が上昇するため、腐食が加速する¹³⁾。耐食機構に関して、JFE スチール(株)製 COT 底板用耐食鋼では、合金元素の働きにより、難溶性皮膜、微細鏽粒子を有する保護性の腐食生成物が形成し、これがマクロセルの形成を阻害するとともに、酸性環境での孔食成長を抑制すると報告されている²¹⁾。

COT 上板では、防爆を目的として導入された排ガスと原油から発生する硫化水素が混合された特殊なガス雰囲気のもと、昼夜の温度変化により湿潤と乾燥が繰り返される腐食環境であり、腐食形態は全面腐食となる⁵⁾⁷⁾¹³⁾⁴⁶⁾。耐食機構に関して、JFE スチール(株)COT 上板用耐食鋼では、合金元素の働きにより、鋼材表面に硫化物を主体とする難溶性化合物が形成し、この難溶性化合物を含む保護性の腐食生成物が腐食因子 (HS⁻、SO₄²⁻など) の地鉄表面への近接を抑制し、腐食を抑制すると報告されている²¹⁾。

石炭運搬船カーゴホールドでは、石炭由来の S (硫黄) と水により希硫酸が生成し、ピット形状の腐食が起こる⁸⁾⁹⁾。この腐食環境に対する耐食鋼を、JFE スチール(株)は 2014 年に公表している²³⁾。耐食機構に関して、JFE スチール(株)製石炭船カーゴホールド用耐食鋼では、Cu 等の合金元素

により鋳粒子を微細化し、微細な鋳粒子で構成される緻密な鋳層が SO_4^{2-} の地鉄表面への到達を抑制し、腐食を抑制すると報告している²⁴⁾。また、本耐食鋼の適用で鋼材切替え寿命が従来の 2 倍以上になることが期待出来るとしている²⁴⁾。

耐海水鋼 (Seawater CRS) は、海洋構造物、海中構造物、鋼矢板、鋼杭、ケーソン、ブイ、等で、耐海水性が要求される用途に開発された鋼材である。1960～1970 年頃に鉄鋼各社で開発され、海洋大気、飛沫帶、干満帶、海水中のそれぞれまたは複数に対応できるとした多数の耐海水鋼が開発された³²⁾。耐海水鋼は鋳層による地鉄保護効果で耐食性を向上させたものである。一般鋼に対して耐食性は優れるものの、海洋環境のため鋼材の腐食速度自体が高く、そのため、無塗装では必要とする耐久年数に及ばず、ポリエチレンやポリウレタンライニングなどが採用された経緯がある³²⁾。現在においても、一部用途の使用に限定されている。なお、実環境暴露を含む腐食試験データは無塗装のものが多い^{例えば 47)}。

耐硫酸露点腐食鋼 (CRS for sulfuric acid dew point corrosion) は、重油あるいは石炭を熱源とする各種ボイラの空気予熱器や煙道、各種プラントの熱交換器や煙突といった硫酸露点腐食環境を対象として開発された鋼材である。特に、40%～50%硫酸といった SUS304 鋼でも腐食量が大きくなる非常に厳しい硫酸露点腐食環境においても比較的腐食量を小さくすることができる^{例えば 48)}。但し、40%～50%硫酸環境（常時曝された場合）における腐食速度は～0.03mm/h(=260mm/y) であり^{例えば 48)}、使用にあたっては十分に注意を要する。

Fig. 1-3 に塩化物イオン濃度および硫酸濃度で整理した場合の各種低合金耐食鋼の使用環境を示す。なお、厳しい腐食環境で使用される耐食鋼が、最も耐食性に優れるわけではない。各耐食鋼は、塗装有無、塗装種類、腐食形態（全面腐食、孔食）、目標耐食性能や目標耐用年数、用途に応じた機械的特性、さらにコストを考えて、開発設計されている。WBT 耐食鋼 (CRS for ballast tank) は、海水腐食環境（硫酸濃度は低く、塩化物イオン濃度は非常に高い環境）で、塗装併用で使用される鋼種に位置付けられる。当然ながら、船舶用途の機械的特性を満足するように開発されている。

耐海水鋼、塗装寿命延長鋼は WBT 耐食鋼に近い鋼である。耐海水鋼は無塗装における耐食性に重きを置いた開発であったが、WBT 耐食鋼は塗装併用での耐食性を追求している。また、耐海水鋼は主に非船舶用途であったが、WBT 耐食鋼は船舶用途である。塗装寿命延長鋼は、使用環境が大気腐食環境であるが、WBT 耐食鋼は塩化物イオン濃度がより高く、濡れ時間も長くなる海水腐食環境である。塗膜下腐食反応において、ジンクは腐食反応を変化させる重要な物質であるが、塗装寿命延長鋼の厳しい腐食環境での塗装系 (C5 系) におけるジンクリッヂペイント膜厚は 75 μm である。一方、WBT 耐食鋼での塗装系におけるジンクプライマー膜厚は 0 あるいは～20 μm である。さらに、目標性能を考えるうえで重要な供用期間について、塗装寿命延長鋼の主な用途である橋梁では 100 年であるが、WBT 耐食鋼の用途である船舶の設計寿命は 25 年である。以上のことから、WBT 耐食鋼はそれ以外の低合金耐食鋼とはいくつかの点で異なり、新規の開発が必要であった。一方で、WBT 耐食鋼の耐食機構は、4 章で示すが、基本的には腐食因子に対する腐食生成物による地鉄保護であり、耐候性鋼など多くの低合金耐食鋼と似ている。

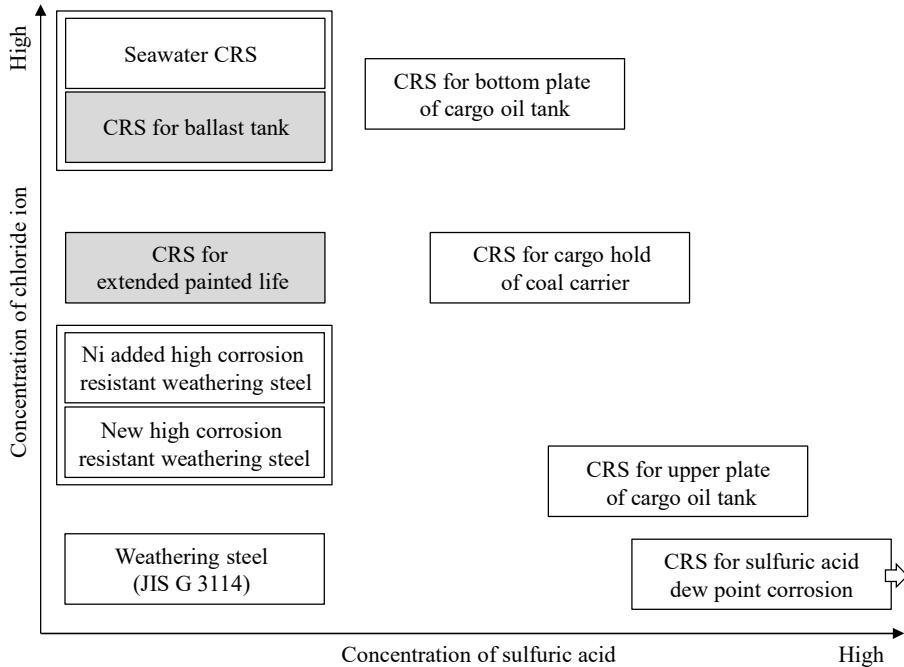


Fig. 1-3 Usage environment of each low alloy corrosion resistant steels. (CRS means corrosion resistant steel. Hatched boxes are the steels with coating).

1. 3. 3 腐食シミュレーションに関する従来知見と本研究の位置付け

以下で、船舶分野と橋梁/耐候性鋼分野における腐食シミュレーションに関する従来知見を述べ、本研究の位置付けを述べる。

(1) 船舶分野の腐食シミュレーション

Yamamoto et al.⁴⁹⁾は、腐食の発生と進行過程を 1) 塗膜の劣化過程、2) 孔食点発生への遷移過程、3) 孔食点の進展過程、の 3 つの連続する腐食過程でモデル化した（以下、3段階モデルとよぶ）。1) に関して、塗膜の有効寿命期間 T_0 は、式(1-1)の対数正規分布に従う確率変数とした。

$$f_{T_0}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0 t} \exp\left(-\frac{(\ln t - \mu_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (1-1)$$

ここで、 μ_0 は $\ln(T_0)$ の平均、 σ_0 は $\ln(T_0)$ の標準偏差である。

2) に関して、孔食が発生するまでの遷移時間 T_r は、式(1-2)の指数分布に従う確率変数とした。

$$g_{T_r}(t) = \alpha \exp(-\alpha t) \quad (1-2)$$

ここで、 α は平均遷移時間の逆数である。

3) に関して、孔食の進展は孔食発生以後の経過時間 τ を用いて、式(1-3)で表されるとし、係数 a が式(1-4)の対数正規分布に従う確率変数とした。

$$z(\tau) = a\tau^b \quad (1-3)$$

$$h_a(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_a x} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu_a)^2}{2\sigma_a^2}\right) \quad (1-4)$$

ここで、 z は孔食深さ、 a, b は腐食進行特性を決定する係数、 μ_a は $\ln(a)$ の平均、 σ_a は $\ln(a)$ の標準偏差である。

そして、Yamamoto et al.⁴⁹⁾はバラストタンク、バルクキャリア貨物倉それぞれの板厚計測データから、未知のパラメタ $\mu_0, \sigma_0, \alpha, \mu_a, \sigma_a, b$ を決定し、上記確率モデルの実用的有用性を証明した。ここで、CSR/腐食予備厚¹⁶⁾²²⁾は、就航後 25 年の腐食推定値に基づき定められている。この腐食推定値は、Yamamoto et al.⁴⁹⁾が提案した腐食進行モデルを用いて、検査時に収集した膨大な板厚計測データを解析して求められている³¹⁾。

また、多くの研究者より、腐食進行モデルが提案されており、Matsukura et al.⁵⁰⁾によって、整理されている。Table 1-1 に腐食進行モデル⁴⁹⁾⁵¹⁾⁵²⁾⁵³⁾の抜粋を示す。式(1-5)は塗膜による防食効果が消失後、腐食量が時間に対して線形に進行することを表し、式(1-6)、式(1-8)は腐食量がべき乗則に従い進行することを表している。式(1-7a)は腐食量が一定値 : d_∞ に飽和することを意味する。また、別途、Melchers⁵⁴⁾は、最初の数年間は酸化表面の理論に基づく 3 線形モデルを提案している。

Table 1-1 Corrosion wastage model

Proposers	Formulas
Paik et al. ⁵¹⁾	$d(t) = a(t - \tau_c), \quad t > \tau_c$ $d(t) = 0 \quad t \leq \tau_c$ (1-5)
Guo et al. ⁵²⁾	$d(t) = a(t - t_0)^b, \quad t > t_0$ $d(t) = 0 \quad t \leq t_0$ (1-6)
Garbatov et al. ⁵³⁾	$d(t) = d_\infty \left[1 - \exp \left(-\frac{t - \tau_c}{\tau_t} \right) \right], \quad t > \tau_c$ (1-7a)
	$d(t) = 0 \quad t \leq \tau_c$
Yamamoto et al. ⁴⁹⁾	$\tau_t = \frac{d_\infty}{\tan \alpha}, \quad d_\infty < d_0$ (1-7b)
	$d(t) = a(t - \tau_c - \tau_t)^b, \quad t > \tau_c + \tau_t$ $d(t) = 0 \quad t \leq \tau_c + \tau_t$ (1-8)
$d(t)$: amount of wastage, t : age of vessel, τ_c : coating life, t_0 : corrosion initiation time, τ_t : transition time between coating durability and corrosion initiation, d_∞ : maximum wastage, α : defined by d_∞ and τ_t , d_0 : initial plate thickness, a, b : coefficients determined by verification with measurement data	

次に、山本ら⁸⁾はバルクキャリア貨物倉塗装鋼板の腐食表面状態(形状)シミュレーション手法を提案した。このシミュレーションは、Yamamoto et al.⁴⁹⁾の 3 段階モデルにおいて、孔食形状をモデル化し、腐食表面状態をシミュレーションしたのが特徴である。孔食形状は円錐形を基本とするが、円錐底面周縁部において、深さ方向腐食進展の 2 倍の速度で腐食範囲が広がっていくこととしている。シミュレーション要領は、孔食点数が Poisson 分布に従うとして、材料表面上に孔食活性点の位置を対象面内に一様ランダムに設定し、孔食活性点に対して、Yamamoto et al.⁴⁹⁾の 3 段階モデルに従い、時間を進めて孔食を進行させる。その際、モデルに従い孔食形状を求め、所定面積における鋼板の腐食表面状態をシミュレートする。

その他、山本ら⁵⁵⁾は、3 段階モデルのパラメタ値を、船齢の増加などにより板厚計測データを得る毎に、ベイズモデルにより再構築しなおす方法を提案している。この手法により、実際の腐食状態に基づいて、以後の腐食量を推定することが可能となるので、個船の腐食量を的確に推定

する手段であると論じている。また、Matsukura et al.⁵⁰⁾は、船舶の腐食量が環境、防食手段およびその有効性、板厚計測の正確性などからばらつくことを前提に、腐食量の頻度分布を確率分布で表現することを実施した。船齢 11~33 年の COT 上甲板の腐食量の頻度分布を、ワイブル分布、対数正規分布、ガンマ分布でフィッティングした結果、船齢、タンク (Center tank/Wing tank) によって、ベストフィットの確率分布が異なるという結果を得た (Matsukura et al.⁵⁰⁾の論文で調査対象とした COT 上甲板では、ワイブル分布、ガンマ分布が比較的良好であった)。

(2) 橋梁/耐候性鋼分野の腐食シミュレーション

主に橋梁に用いられる無塗装耐候性鋼材 (ニッケル系高耐候性鋼含む) の腐食シミュレーション技術が開発されている⁵⁶⁾⁵⁷⁾⁵⁸⁾。本技術は式(1-9)⁵⁹⁾を用いて、Table 1-2 に示す橋梁架設予定地における飛来塩分量、年間濡れ時間などの環境因子と、別途設定される材料因子から長期の腐食量を求める技術である⁵⁶⁾⁵⁷⁾⁵⁸⁾。ここで言う腐食量は無塗装鋼材における全面腐食量である。

$$Y = A \cdot X^B \quad (1-9)$$

ここで、 Y : 片側平均板厚減少量(mm)、 X : 時間(年)、 A, B : 係数である。

(3) 本研究の位置付け

以上、船舶分野、橋梁/耐候性鋼分野の腐食シミュレーションに関する従来知見を述べた。

橋梁/耐候性鋼分野におけるシミュレーションは無塗装鋼材の全面腐食量を予測するもので、本研究で扱う塗装鋼板のシミュレーションに対しては、塗膜劣化過程や塗膜欠陥部からの局部的な腐食モデルが不足している。

船舶分野においては、前記のとおり、Yamamoto et al.⁴⁹⁾の腐食モデルが CSR/腐食予備厚¹⁶⁾²²⁾の設定に採用されている。Yamamoto et al.⁴⁹⁾の腐食モデルは、塗膜有効寿命 (μ_0, σ_0)、遷移時間 (α)、腐食進行 (μ_a, σ_a, b) がパラメタであり、実船従来鋼における長期かつ膨大な腐食減耗データより、パラメタ値を与えていている⁴⁹⁾。

一方、耐食鋼においては、現状、実船データに乏しく、従来鋼のように実船データからパラメタを決定することは出来ない。Yamamoto et al.⁴⁹⁾の腐食モデルにおいて、耐食鋼のパラメタを決定する手段として、便宜的には以下 1) 2) の方法が考えられる。1) 従来鋼と耐食鋼の実験室腐食試験における腐食深さ比から、耐食鋼の実船相当の μ_a, b を求める。2) 従来鋼と耐食鋼の実験室腐食試験における塗膜劣化速度から、耐食鋼の実船相当の μ_0 を求める。2) に関して、耐食鋼の塗膜劣化抑制効果は塗膜劣化開始後の塗膜劣化拡大の抑制であるので、塗膜劣化拡大が抑制されることにより、近傍箇所の塗膜有効寿命 (塗膜劣化開始時刻) が増大する意味と捉える必要がある。

このように便宜的に設定したパラメタで求めた耐食鋼の実船における推定腐食挙動は妥当性に乏しい。この推定腐食挙動の妥当性は、別の手段で検証する必要がある。検証手段として、塗膜劣化・腐食減耗現象をより詳細に表現した腐食モデル (メゾスケール腐食モデル) を構築し、そのモデルでシミュレートした従来鋼と耐食鋼の腐食挙動と、Yamamoto et al.⁴⁹⁾の腐食モデル (マクロスケール腐食モデル) でシミュレートした腐食挙動が、整合性していることを確認することが考えられる。そこで、本研究では、塗膜劣化・腐食減耗現象をより詳細に表現した腐食モデルを

構築する。そして、その腐食モデルを適用した塗膜損傷・腐食減耗一貫解析システムを開発する。

なお、船舶、橋梁いずれにおいても炭素鋼の腐食衰耗量の時間変化は、式(1-3)、式(1-6)、式(1-8)、式(1-9)のように、べき乗則で表現することが多く、本研究著者もべき乗則で表現することが適切と考えるので、本研究では腐食衰耗量の時間変化については、べき乗則を採用する。

Table 1-2 Model formulas of coefficient: A, B in $Y=A \cdot X^B$ (Y:Corrosion loss, X: Time)

Proposers	Formulas
Kihira et al. ⁵⁶⁾	<p>For horizontally exposed ; $A=0.10517 \cdot Z+0.0086720$</p> $Z = \alpha \cdot TOW \cdot \exp(-\kappa \cdot W) \cdot \frac{C + \delta \cdot S}{1 + \varepsilon \cdot C \cdot S} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1-10a)$
	<p>For upper curve ; $B = -0.45711 \cdot \log_{10}(A/0.004) + 1.0, \quad 0.004\text{mm} < A \leq 0.03\text{mm}$ $B = -0.76500 \cdot \log_{10}(A/0.1) + 1, \quad 0.03\text{mm} < A \leq 0.1\text{mm}$ $B = 1, \quad 0.1\text{mm} < A$</p> $Z: \text{Local environmental corrosivity index, } \alpha: \text{Coefficient} (=1 \times 10^6), TOW: \text{Annual time of wetness (h), } \kappa, \delta, \varepsilon: \text{Constants that indicate the degree of influence of each factor, } W: \text{Average annual wind speed (m/s), } C: \text{Amount of airborne salt (mdd), } S: \text{Amount of sulfur oxides(mdd), } E_a: \text{Activation energy for corrosion reaction, } R: \text{Gas constant, } T: \text{Temperature(K)}$
Kage et al. ⁵⁷⁾	$A = k(\alpha \cdot T + \beta) \cdot TOW \cdot C^\gamma \quad (1-11a)$ $B = -4611.3A^3 + 769.19A^2 - 32.421A + 1.0109, \quad A < 0.083 \quad (1-11b)$ $B = 1, \quad A \geq 0.083$ <p>k: Constant, α, β, γ: Constant depending on steel, T: Temperature (°C), TOW: Annual time of wetness (h), C: Amount of airborne salt (mdd)</p>
Sakashita et al. ⁵⁸⁾	$A = (CR_0 + CR_1)/2$ $CR_k = \alpha_k \left(C \frac{1}{1 + mS} \right)^{\beta_k} S^{\gamma_k} \left(H \frac{1}{1 + pW} \right)^{\delta_k} W^{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{anF}{RT} E^e - qT\right) \quad (k = 0,1) \quad (1-12a)$ $B = 2CR_1/(CR_0 + CR_1)$ $CR_k = \alpha_k \left(C \frac{1}{1 + mS} \right)^{\beta_k} S^{\gamma_k} \left(H \frac{1}{1 + pW} \right)^{\delta_k} W^{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{anF}{RT} E^e - qT\right) \quad (k = 0,1) \quad (1-12b)$ <p>CR_0: Initial corrosion rate, CR_1: Corrosion rate after 1 year, $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k, \delta_k, \varepsilon_k, m, p, q$: Constant, C: Amount of airborne salt (mdd), S: Amount of sulfur oxides (mdd), H: Average annual humidity (%RH), W: Average annual wind speed (m/s), $\exp\left(-\frac{anF}{RT} E^e - qT\right)$: Effect of temperature on corrosion rate $(a$: Target factor, n: Number of electrons involved in reaction, F: Faraday constant, R: Gas constant, T: Temperature(K), E^e: Equilibrium potential)</p>

1. 4 本論文の構成

本論文では、実船 WBT の塗膜劣化・腐食減耗挙動・腐食環境、それらを踏まえて開発した WBT 耐食鋼の耐食性、そして、長期耐食性の検証に必要な腐食シミュレーション手法に関する研究成果を述べる。本論文は本章序論も含めて 10 章からなる。

第 2 章では、実船 WBT の塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位の影響と、腐食現象の観察、各種分析等から塗膜劣化、腐食減耗現象をキャラクタライズした結果を述べる。

第3章では、塗膜劣化、腐食減耗が激しい非没水環境であるWBT上甲板裏における腐食環境(温度、相対湿度、濡れ状態)を計測した結果を述べる。

第4章では、WBT耐食鋼開発の狙いを述べるとともに、耐食鋼の実験室腐食試験結果、実船WBT上甲板裏での暴露試験結果から、耐食鋼の塗膜劣化・腐食減耗抑制効果を述べる。

第5章では、実船WBT上甲板と上甲板ロンジに耐食鋼を適用し、就航4.8年、7.3年経過後に大規模領域における塗膜劣化量を計測し、塗膜劣化挙動と耐食鋼の効果を明確化した結果を述べる。

第6章では、塗装鋼板の塗膜劣化・腐食減耗挙動を、モデル化するとともに、セルオートマトンによりシミュレートする手法を開発し、開発手法の有効性を、4章のスクライブ塗装鋼板の実験室腐食試験結果、実船暴露試験結果と比較することで、検証した結果を述べる。

第7章では、塗装鋼板の局所欠陥空間分布を模擬できる“スパッタリング塗膜欠陥モデル”を提案するとともに、エッジ等の線状薄膜部中の局所塗膜欠陥を起点とする塗膜下腐食をセルオートマトンにより解析する手法を開発し、開発手法の有効性を、5章の実船WBTロンジエッジ腐食長さ計測結果と比較することで、検証した結果を述べる。

第8章では、スクライブ塗装鋼板の塗膜下腐食形態に及ぼす無機ジンクプライマーの影響を実験室腐食試験により調査し、セルオートマトンシミュレーションパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響を検討した結果を述べる。

第9章では、塗膜性能、腐食環境の空間一様性が保証できない場合を考慮し、セルオートマトンシミュレーションのプログラムに、セルパラメタを空間共分散構造を持つ対数正規乱数で与える機能を追加し、そして、空間共分散構造を導入する必要性について、検討した結果を述べる。

第10章では、各章の結論を総括するとともに、今後の課題を述べる。

なお、本論文では、塗装鋼板において、外観上、塗膜膨れ、塗膜剥離のように初期状態から異なった様相を、塗膜劣化あるいは塗膜損傷とよぶ。塗膜の樹脂構造が変化することを意味しないことに留意して頂きたい。また、塗装寿命とは塗装鋼板の寿命を意味する。

第2章 実船バラストタンクの塗膜劣化、腐食減耗挙動

2. 1 緒言

船舶が空荷状態で航行するときには、船体の安定のために、海水をバラストタンク（WBT）に搭載する。そのため、WBTには海水による腐食に耐えるように重防食塗装が施される。しかし、塗膜は膨れや剥がれなどの経年劣化を生じる¹⁰⁾。経年劣化に影響を及ぼす因子として、1) 塗装仕様や塗装膜厚、また、塗装施工に及ぼす平坦部/エッジ部/溶接部などの部材差、2) 上甲板裏などの非没水環境と没水環境の差異、温度影響、3) 電気防食の有無、等がある。耐食鋼を含むWBT防食技術の開発のためには、これら影響因子を踏まえた実際のWBTにおける塗膜劣化、腐食減耗現象とその機構を理解する必要がある。

恵美ら¹¹⁾は、船種を問わず、船齢：4～20年、22隻のWBTにおけるタールエポキシ塗装の塗膜状態を調査した結果を報告している。詳細なデータは示されていないが、次の事が述べられている。すなわち、環境要因として、1) 非没水部は没水部よりも劣化が速い、特に、高温部ではその傾向が大きく、上甲板裏は常温である他の部位よりも3～5年程度劣化が速い、さらに塗膜劣化後の部材の腐食衰耗も早い。2) 塗膜劣化後の部材の腐食速度が1mm/y程度の事例も観察される。3) 電気防食は適切な陽極配置・補充とバラスト条件を満たす場合、極めて効果的である。4) 塗装施工要因として、ガス切断箇所の塗膜劣化が最も多く、次いで、すみ肉溶接部、フリーエッジ・型材、そして、平坦部の塗膜劣化が最も少ない。

原田¹⁴⁾¹⁵⁾は、油タンカー及びバルクキャリアの腐食量を、板厚計測点数約60万点のデータ（但し、外乱データは除去）と腐食推定プログラムにより推定した。そして、船齢20年を考えたときの腐食予備厚について論じ、WBTでは上甲板から3m下までの構造桁部材の面材で片面2.1mm¹⁵⁾、他の面材で片側1.5mm¹⁵⁾の予備厚が必要であることを示した。このことは、WBT下部よりも上部のほうが腐食環境は厳しい事を意味する。

本章では、以上の知見を踏まえつつ、2隻の実船WBTを調査し、塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位（非没水部/没水部、平坦部/溶接部/エッジ部）の影響と、腐食現象の観察、各種分析等から塗膜劣化、腐食減耗現象をキャラクタライズした結果を述べる。なお、本章はShiotani et al.⁶⁰⁾の知見に基づくものである。

2. 2 実船調査方法

Table 2-1に調査船の概要を示す。調査船は船齢12.5年のVLCC（Very Large Crude Oil Carrier、A船）と船齢29年のLNG船（Liquified Natural Gas、B船）である。調査目的は、1) WBT内塗装鋼材の塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位の影響把握と、2) 塗膜劣化、腐食減耗現象をキャラクタライズすることである。1)では、目視検査による腐食面積率（＝塗膜劣化面積率）の測定と鋼材板厚減少量の測定を行った。2)では、塗膜劣化、腐食形態の観察、pH測定、鉄種組成の分析、塗膜ブリスター内の溶液分析を行った。

Fig. 2-1にWBTの断面と本調査における領域名称の定義を示す。A船では、非没水部（上甲板

裏)、上部没水部 (No. 1 Stringer)、中部没水部 (No. 2 Stringer) と下部没水部を調査した。B 船では、非没水部 (2nd デッキ下)、上部没水部 (Foundation デッキ)、下部没水部を調査した。非没水部は WBT に海水が漲水されたときでさえ、海水に浸漬されない。A 船における非没水部の範囲は、WBT 内における喫水線の痕跡から決定し、B 船における非没水部の範囲は、WBT への海水導入量から決定した。

Table 2-1 Outline of survey ships.

Ship A	Type: VLCC Service period: 12.5 years Coating (Beginning) : Tar epoxy 125 $\mu\text{m} \times 2$ times Zinc anode: Installed Recoating: Not carried out
Ship B	Type: LNG Carrier Service period: 29 years Coating (Beginning) : Tar epoxy 230 $\mu\text{m} \times 1$ time Zinc anode: Installed Recoating: Carried out

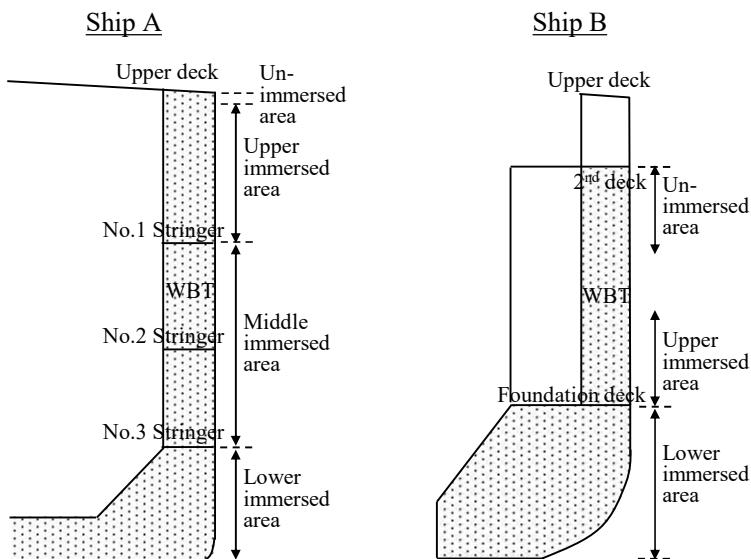


Fig. 2-1 Cross sections of ballast tanks and defined area names for survey.

調査方法の詳細を以下に示す。

a) 腐食面積率、腐食長さ率：鋼板平坦部における塗膜劣化、鏽発生の面積率（以後、簡単のため腐食面積率と呼ぶ）と、エッジ部および溶接線における塗膜劣化、鏽発生の長さ率（以後、簡単のため腐食長さ率と呼ぶ）を測定した。これらは IACS (International Association of Classification Societies) の評価スケール²⁵⁾を用いて、目視検査により測定した。また、エッジ部と溶接線の腐食長さ率のどちらが大きいかについても評価した。ここで、破損していないブリスターは塗膜劣化

とせず、腐食面積率、腐食長さ率にカウントしていない。しかし、後述する白色物質は、塗膜が破損しているので、腐食面積率、腐食長さ率にカウントした。

- b) 鋼材板厚減：超音波板厚計を用いて板厚を測定し、元板厚からの差厚を板厚減とした。
- c) pH 測定：鋸発生部およびブリスター生成部における pH を pH 紙により測定した。また、ブリスター内の溶液を採取し、ガラス電極を用いて、その溶液の pH 値を求めた。
- d) 鋸種組成：腐食部から鋸を採取し、鋸種組成を X 線回折法により測定した。
- e) ブリスター内の溶液組成分析：ブリスター内の溶液の化学組成を、ICP 発光分光分析法およびイオンクロマトグラフィーにより求めた。

2. 3 実船調査結果

2. 3. 1 塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位の影響

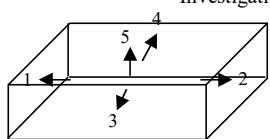
Table 2-2 に、Fig. 2-1 のそれぞれの領域における平坦部の腐食面積率とエッジ部および溶接線の腐食長さ率を示す。A 船、B 船ともに、非没水部における平坦部の腐食面積率（平均値）と、エッジ部および溶接線の腐食長さ率（平均値）は、没水部におけるそれよりも大きかった。このことから、非没水部の腐食が没水部よりも激しいことが分かる。次に、エッジ部および溶接線の腐食長さ率は、平坦部の腐食面積率より大きく、また、エッジ部の腐食長さ率が溶接線のそれよりも大きい部位数は、その逆のケースよりも多かった。これらのことから、平坦部、溶接部、エッジ部のなかでは、エッジ部の腐食が最も激しいことが分かる。

なお、A 船では、非没水部のロンジ材ウエブで最大 4.5mm の板厚減が観察され、B 船では、非没水部のロンジ材フェースで最大 16mm の板厚減が観察された。一方、B 船の没水部では、最大 1.5mm の板厚減であった。B 船非没水部の板厚減はフェース両面とエッジ側からの腐食進行によると考えらえるが、非没水部の腐食減耗が没水部よりも激しいことは明らかであった。

Table 2-2 Corrosion area ratio of flat part and corrosion length ratio of edge and weld lines.

Ship	area	Total number of investigation part	Corrosion area ratio on flat part (%)			Corrosion length ratio on edge and weld lines (%)			Comparison of edge and weld lines	
			Min.	Ave.	Max.	Min.	Ave.	Max.	Number of part in which corrosion length ratio of edge is longer than that of weld	Number of part in which corrosion length ratio of weld is longer than that of edge
A	Un-immersed area	50	0	0.84	3	0	7.5	33	44	6
	Upper immersed area	20	0	0.30	3	0	4.6	15	14	4
	Middle immersed area	40	0	0.48	5	0	4.0	15	26	10
	Lower immersed area	20	0	0.09	0.3	0	5.6	15	17	3
B	Un-immersed area	15	0	3.9	10	0	21.7	75	14	0
	Upper immersed area	12	1	2.3	5	0	3.0	10	9	0

- Investigation part per section -



- 1: Fore transverse bulkhead or Fore transverse web frame
- 2: Aft transverse bulkhead or Aft transverse web frame
- 3: Side shell
- 4: Longitudinal bulkhead
- 5: Upper deck or 2nd deck

2. 3. 2 非没水部と没水部の塗膜劣化、腐食の外観

Fig. 2-2 に A 船、B 船における非没水部と没水部の典型的な塗膜劣化、腐食の外観を示す。鋼材の腐食、腐食部での塗膜の剥離、錆による塗膜の膨れが非没水部と没水部の両方で観察された。腐食量の目安とされる錆層の厚さは没水部よりも非没水部のほうが厚かった。また、A 船、B 船とともに多数のブリスターと白色物質が観察された。

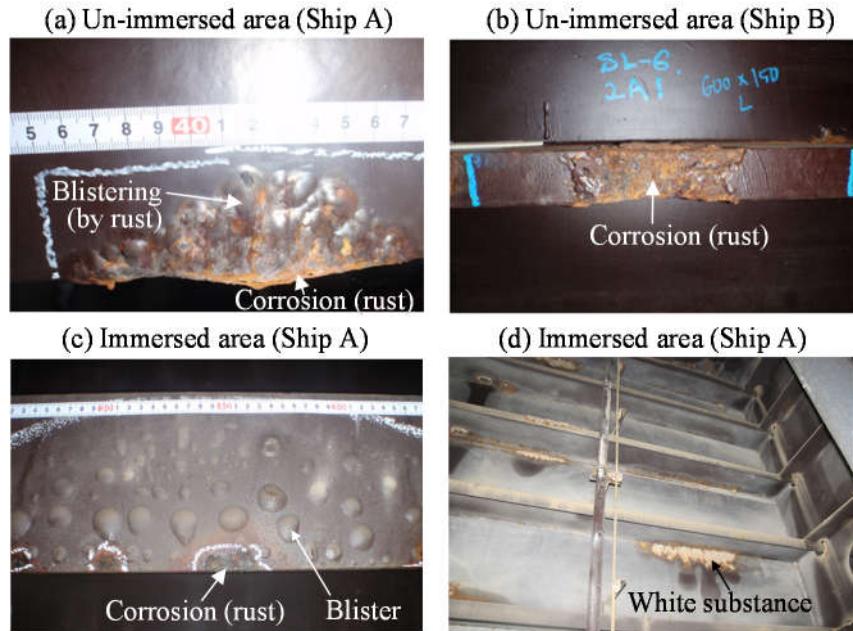


Fig. 2-2 Typical appearance of coating deterioration and corrosion observed in un-immersed and immersed areas of ballast tanks.

2. 3. 3 塗膜劣化、腐食減耗現象のキャラクタライズ

Table 2-3 に非没水部と没水部で採取した錆の錆種組成を示す。非没水部における鉄錆は主に Fe_3O_4 と α -FeOOH で構成されていた。一方、没水部では主に Fe_3O_4 と β -FeOOH、あるいは Fe_3O_4 で構成されていた。また、鉄錆に加えて、 $CaCO_3$ などが検出された。非没水部の地鉄近傍の錆層の pH 値は、A 船で 7、B 船で 6 であった。没水部においては、A 船で約 7 あるいは 10~12 であり、B 船では約 12 であった。

Fig. 2-2(c)に示すブリスターを調査した。ブリスター内には溶液が存在し、pH 紙によるとその溶液の pH 値は約 13 の強アルカリであった。ブリスター下の鋼材は金属光沢を呈し、腐食していないことが分かった。Table 2-4 に A 船、B 船のブリスターから採取した溶液の pH 値と成分を示す。pH 値は A 船、B 船ともに約 12.5 であり、現場測定と一致した。また、海水成分である Na と Cl が検出された。Na 量と Cl 量の比率 Na/Cl は 2.3~15 であり、海水の Na/Cl である 0.57 より大きかった。

次に、白色物質の pH を調査した。その値は A 船で 14、B 船で 10~14 であった。A 船から白色物質を採取し、分析を行った。Table 2-5 に白色物質の成分と検出された化合物を示す。 $CaCO_3$ が化合物として検出され、元素としては Ca、Mg、O が主に検出された。なお、Mg は 2.4.1 項に示

すように $Mg(OH)_2$ として存在すると考えられる。

Table 2-3 Composition of rust samples collected in un-immersed and immersed areas (mass%).

Ship	Area	Number of analysis sample	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4	Others	Substance except iron rust (Contained in others)
A	Un-immersed area	4	5~8	0~2	1~3	22~36	54~71	$CaCO_3$, etc.
	Immersed area	1	3	11	0	17	70	$CaCO_3$, etc.
B	Un-immersed area	4	11~15	0~7	1~11	17~42	39~53	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Immersed area	4	0~4	0	0~2	16~47	50~84	$CaCO_3$

Table 2-4 pH value and constituent of solutions collected from blisters.

Ship	Area	pH of solution in blister	Constituent of solution in blister (g/L)							Ratio of Na^+ to Cl^- (Na^+/Cl^-)	
			Na^+	Cl^-	K^+	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NO_3^-	Fe		
A	Immersed area	12.7	21	1.4	0.8	0.22	0.04	0.03	Unanalyzed	0.43	15.0
	Immersed area	12.6	33	9.6	1.2	0.98	0.10	0.04	Unanalyzed	0.28	3.4
	Immersed area	12.5	35	15	1.2	1.3	0.08	0.03	Unanalyzed	0.17	2.3
	Immersed area	12.2	36	12	1.3	1.2	Unanalyzed	0.08	<0.002	0.6	3.0
B	Immersed area	12.8	17	4.1	0.72	0.59	1.2	-	Unanalyzed	0.36	4.1
	Immersed area	12.4	27	3.8	1.2	1.5	2.4	0.05	Unanalyzed	0.15	7.1

Table 2-5 Element composition of white substance and detected compound.

Element composition analyzed by X-ray Fluorescence (mass%)								Compound detected by X-ray diffraction
C	O	Mg	Si	Ca	Fe	Ni	Zn	
9.9	46.6	15.3	-	27.4	-	-	0.8	$CaCO_3$

2. 3. 4 調査結果のまとめ

Table 2-6 に調査結果のまとめを示す。主要な結果は以下のとおりである。1) 非没水部における塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも激しい。そして、平坦部、溶接部、エッジ部のなかでは、エッジ部の塗膜劣化、腐食が最も激しい。2) 腐食および腐食部での塗膜膨れ、塗膜剥離が非没水部と没水部の両方で観察された。しかし、錆厚、錆種組成、錆層の pH 値は非没水部と没水部で異なった。没水部では多数のブリスターと白色物質が観察された。3) 塗膜劣化、腐食減耗現象とその特徴は船齢 12.5 年と 29 年でほぼ同じであった。

Table 2-6 Summary of investigation results.

		Ship A	Ship B	Phenomenon in both ships
Influence of position in tank on coating deterioration and corrosion	Corrosion area ratio	•Un-immersed area>Immersed area •Edge part is the largest	•Un-immersed area >Immersed area •Edge part is the largest	Same
	Decrease of steel thickness	•Un-immersed area: max. 4.5 mm (Longi. web, from one side)	•Un-immersed area: max. 16 mm (Longi. face, possibility of corrosion from three sides) •Immersed area: max. 1.5 mm (Longi. web, from one side)	—
Phenomenon of coating deterioration and corrosion	Un-immersed area	•Corrosion (thick rust), rising and breakdown of coating at the corrosion point	•Corrosion (thick rust), rising and breakdown of coating at the corrosion point	Same
	Immersed area	•Corrosion (thin rust), rising and breakdown of coating at the corrosion point •Blister, White substance	•Corrosion (thin rust), rising and breakdown of coating at the corrosion point •Blister, White substance	Same
Characteristic of coating deterioration and corrosion	Corrosion point (Un-immersed area)	•pH near steel in rust layer: about 7 •Rust compound: $Fe_3O_4 >> \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH}, \beta\text{-FeOOH}$ •Salt: detected	•pH near steel in rust layer: about 6 •Rust compound: $Fe_3O_4 >> \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH}, \beta\text{-FeOOH}$ •Salt: detected	Same
	Corrosion point (Immersed area)	•pH near steel in rust layer: about 7 and 10 ~ 12 •Rust compound: $Fe_3O_4 > \beta\text{-FeOOH} >> \alpha\text{-FeOOH}$	•pH near steel in rust layer: about 12 •Rust compound: $Fe_3O_4 >> \alpha\text{-FeOOH}, \gamma\text{-FeOOH}$	Almost the same
	Blister	•No corrosion of steel under blister •pH of solution in blister: 13 •Na/Cl ratio of solution in blister: 2.3~15. Larger than 0.57 of Na/Cl ratio in seawater	•No corrosion of steel under blister •pH of solution in blister: 12 ~ 14 •Na/Cl ratio of solution in blister: 4.1~7.1. Larger than 0.57 of Na/Cl ratio in seawater	Same
	White substance	•Compound: $CaCO_3$, Mg compound •pH: 14	•Compound: $CaCO_3$, Mg compound •pH: 10~14	Same However, there were many white substances in Ship B.

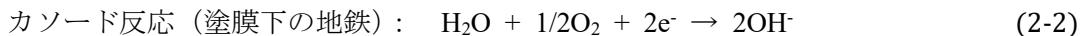
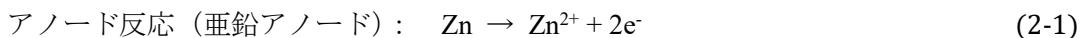
2. 4 考察

2. 4. 1 ブリスターと白色物質の生成機構

ブリスターと白色物質の生成機構を以下に示す。ブリスターと白色物質は没水部で観察され、没水部には電気防食のための Zn アノードが設置されている。ブリスターと白色物質の生成は、下記のとおり、Zn アノードが強く関与している。

(1) ブリスターの生成機構 :

Zn と Fe が電気的に短絡したときの電気化学反応は式(2-1)、式(2-2)で表される。すなわち、没水時に塗膜下の地鉄表面における水、酸素の還元反応がカソード反応、Zn の溶解反応がアノード反応となる。



カソードサイトとなる塗膜下の地鉄表面で OH^- が生成し、地鉄と塗膜の界面がアルカリ化する⁶¹⁾。そして、地鉄と塗膜の界面がアルカリ化することで、地鉄と塗膜の密着性が低下し、塗膜の剥離が生じる⁶¹⁾。さらに、海水中の Na^+ が OH^- のカウンターイオンとして塗膜下に泳動し、 NaOH が形成する⁶²⁾。さらに、 NaOH 溶液を希釈するために塗膜を通して水が浸透する⁶²⁾。その結果、塗膜の膨れを生じ、ブリスターとなる。

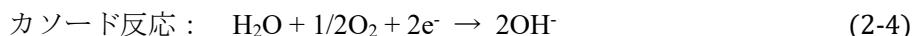
本調査結果では、ブリスター内の pH 値は約 13 のアルカリ性を示し、ブリスター内の Na 量は海水のそれよりも大きかった。ブリスター内の Na 量が多かった本調査結果は、海水中の Na^+ の泳動と理解できる。本調査結果は従来知見⁶¹⁾⁶²⁾と一致し、したがって、本調査のブリスターもまた、 Zn アノードが関係する上記の機構に従って生成したと考えられる。

(2) 白色物質の生成機構 :

2.3.3 項のとおり、白色物質から CaCO_3 と Mg が検出された。電気防食が施された際に、カソードサイトで生成した OH^- のカウンターイオンとして、 Ca^{2+} と Mg^{2+} が泳動してきて、金属表面に CaCO_3 と Mg(OH)_2 が析出することが良く知られており⁶³⁾、 CaCO_3 と Mg(OH)_2 を含む層はエレクトロコーティング層と呼ばれる⁶³⁾。従って、本船で生成した白色物質もまた、上記の機構で生成したエレクトロコーティング層と言える。エレクトロコーティング層は鋼の防食に寄与することが知られている⁶³⁾。なお、 CaCO_3 は pH : 8~9、 Mg(OH)_2 は pH : 9~10 以上で析出する⁶⁴⁾。これに関連して、2.3.3 項のとおり、没水部錆層の pH は中性~アルカリ性を示したので、一部、 CaCO_3 や Mg(OH)_2 が多く生成していた可能性が考えられる。

2. 4. 2 バラストタンク内塗装鋼材の塗膜劣化、腐食減耗機構

本調査結果から、Fig. 2-3 に非没水部と没水部における塗装鋼材の塗膜劣化、腐食減耗機構を示す。非没水部では厚い錆を伴う鋼材の腐食、腐食部での塗膜膨れ、塗膜剥離が観察された。従って、塗装鋼材の断面形態は Fig. 2-3(a)(b) のように表わすことが出来る。非没水部は、WBT 内に海水が積載されたときでさえ、海水に浸漬しないので、海水積載時と海水非積載時の塗膜劣化、腐食減耗機構は同じである。鋼の基本電気化学反応は式(2-3)、式(2-4)のとおりである。すなわち、非没水部では、海水積載時/海水非積載時ともに、地鉄表面における水、酸素の還元反応がカソード反応、 Fe の溶解反応がアノード反応となる。



没水部では薄い錆を伴う鋼材の腐食、腐食部での塗膜膨れ、塗膜剥離が観察された。さらに、ブリスターとエレクトロコーティング層が観察された。 Zn アノードの犠牲防食効果により、海水積載時には鋼材の腐食は抑制される。また、ブリスターが生成しても、そのブリスターが破損し

ないかぎり、膨れ内部の強アルカリ性溶液の存在により、鋼材は腐食しない。また、エレクトロコーティング層の形成により、鋼材の腐食が抑制される。鋼の基本電気化学反応は、海水積載時には式(2-1)、式(2-2)で表され、海水非積載時には式(2-3)、式(2-4)で表される。

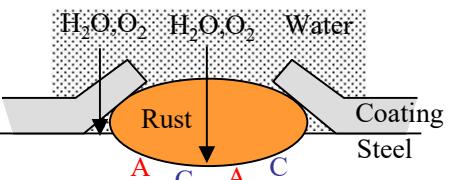
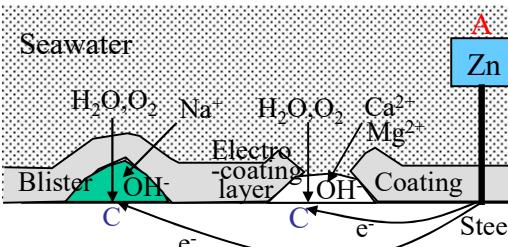
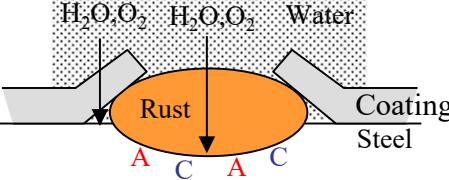
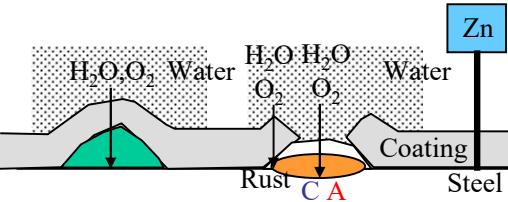
	Un-immersed area	Immersed area
At time of seawater loading	<p>(a) Un-immersed</p> <p>A: Anode, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$</p> <p>C: Cathode, $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$</p> 	<p>(c) Immersed</p> <p>A: Anode, $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$</p> <p>C: Cathode, $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$</p> 
At time of no seawater loading	<p>(b) Un-immersed</p> <p>A: Anode, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$</p> <p>C: Cathode, $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$</p>  <p>Same as (a)</p>	<p>(d) Un-immersed</p> <p>A: Anode, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$</p> <p>C: Cathode, $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$</p> 

Fig. 2-3 Mechanism on coating deterioration and corrosion of coated steels in ballast tanks.

Table 2-3 に示したように、非没水部、没水部とも鋳種は Fe_3O_4 が最も多かった。一般に、海水腐食環境など、濡れ時間が長くなる環境では、鋳層において Fe_3O_4 が主体になる⁶⁵⁾。従って、WBT における鋼材自身の腐食は特異なものでなく、比較的濡れ時間が長くなる海水腐食であると言える。2.3.1 項で述べたように、非没水部の塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも激しかった。この原因は、3 章で述べるが、非没水部は上甲板裏のため太陽からの熱で高温になること、乾湿繰り返し頻度が高いことが挙げられる。また、本章で述べたように、Zn アノードによる犠牲防食効果がないこと、エレクトロコーティング層が生成し難いことも挙げられる。

以上述べたように、塗膜劣化、腐食減耗現象とその機構は非没水部と没水部で異なる。但し、Table 2-6 に示すように、船齢 12.5 年と 29 年の船で塗膜劣化、腐食減耗現象の特徴は同じである。従って、塗膜劣化・腐食減耗の様式は 12.5 年と 29 年で違わない。

なお、非没水部の塗膜劣化、腐食減耗が激しかったことから、耐食鋼開発の対象部位は、非没水部（上甲板裏）を第 1 ターゲットとすべき事は言うまでもない。

2. 5 結言

実船 WBT の塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位の影響把握と、塗膜劣化・腐食減耗現象をキャラクタライズするために、供用期間の異なる 2 隻の船舶を調査した。本調査で得られた知見は以下に要約できる。

(1) 非没水部における塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも激しかった。また、平坦部、溶接部、エッジ部のなかでは、エッジ部の塗膜劣化、腐食が最も激しかった。

(2) 塗膜劣化、腐食減耗現象は非没水部と没水部で異なった。非没水部では厚い錆を伴う腐食、腐食部での塗膜膨れ、塗膜剥離が観察され、没水部では薄い錆を伴う腐食、腐食部での塗膜膨れ、塗膜剥離が観察された。さらに、没水部では多数のブリスターと白色物質が観察された。

(3) 非没水部における地鉄表面近傍の錆層の pH 値は中性であったが、没水部では中性～アルカリ性であった。鉄錆種の組成は、非没水部では主に Fe_3O_4 と α -FeOOH で構成され、没水部では Fe_3O_4 と β -FeOOH で構成されるか、あるいは Fe_3O_4 で構成されていた。

(4) ブリスターは Zn アノードの対極カソード反応による OH⁻の生成、そして、OH⁻の生成に伴う塗膜下のアルカリ化、塗膜剥離、塗膜下への Na⁺の泳動、さらに塗膜下への水の侵入により生成したと考えられる。但し、ブリスター内では強アルカリ性溶液の存在により、鋼材の腐食は観察されなかった。

(5) 本研究で観察された白色物質は、CaCO₃ と Mg 化合物で構成されていたことから、亜鉛アノードの対極カソード反応の影響により生成された、いわゆるエレクトロコーティング層と考えられる（従来知見に基づくと、エレクトロコーティング層は鋼の防食に寄与する）。

(6) 本調査結果および従来知見から、WBT 内塗装鋼材の塗膜劣化、腐食減耗機構を示した。非没水部では、海水積載時/海水非積載時ともに、地鉄表面における水、酸素の還元反応がカソード反応、Fe の溶解反応がアノード反応となる。没水部では、海水積載時には、地鉄表面における水、酸素の還元反応がカソード反応、Zn の溶解反応がアノード反応となる。海水非積載時は非没水部と同様、地鉄表面における水、酸素の還元反応がカソード反応、Fe の溶解反応がアノード反応となる。但し、WBT における鋼材自身の腐食は特異なものでなく、比較的濡れ時間が長くなる海水腐食である。

(7) 非没水部の塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも激しかったが、この理由として、非没水部が上甲板裏のため太陽からの熱で高温になること、乾湿繰り返し頻度が高いこと（3 章参照）が挙げられる。また、Zn アノードによる犠牲防食効果がないこと、エレクトロコーティング層が生成し難いことも挙げられる。

(8) 以上より、塗膜劣化、腐食減耗現象とその機構は非没水部と没水部で異なる。但し、船齢 12.5 年と 29 年の船で塗膜劣化、腐食減耗現象の特徴は同じであったことから、塗膜劣化・腐食減耗の様式は 12.5 年と 29 年で違わない。

第3章 実船バラストタンクの腐食環境

3. 1 緒言

2章でバラストタンク（WBT）の塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも非没水部のほうが激しいことを述べた。また、WBT 耐食鋼開発の対象部位は、非没水部（上甲板裏）を第1ターゲットとすべき事を述べた。一方、WBT 耐食鋼を開発するには、塗膜劣化・腐食減耗を再現する実験室腐食試験法の開発が必要であり、そのためには、腐食環境を把握する必要がある。

(社)日本造船研究協会/第140研究部会⁶⁶⁾は、航行中の船舶 WBT 上甲板裏の温度を昭和48年12月から1年間計測した。その結果、WBT 上甲板裏では50～60°Cにも達していることを明らかにした。温度は腐食の大小を左右する重要な因子であるが、もう一つの重要な因子である濡れ/乾きを示すデータは、著者の知る限り、これまで皆無である。

そこで、本章では、WBT 上甲板裏の塗膜劣化、腐食減耗が激しい理由の把握と、WBT 上甲板裏の腐食試験方法を開発するために、実船 WBT 上甲板裏に温度センサー、湿度センサー、ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) センサー⁶⁷⁾⁶⁸⁾を設置し、航海中のそれら履歴の調査結果をもとに、実船 WBT 上甲板裏の腐食環境の把握を図った。なお、本章は Shiotani et al.²⁸⁾の知見に基づくものである。

3. 2 実船バラストタンク上甲板裏の腐食環境測定方法

腐食環境測定を実施した船種はバルクキャリアである。Fig. 3-1 に環境測定装置の設置位置を示す。測定装置は Fig. 3-1(a) に示すように No.3 右舷 WBT に設置した。装置は温度センサー、湿度センサー、ACM センサー⁶⁷⁾⁶⁸⁾、データロガー、バッテリーで構成されている。

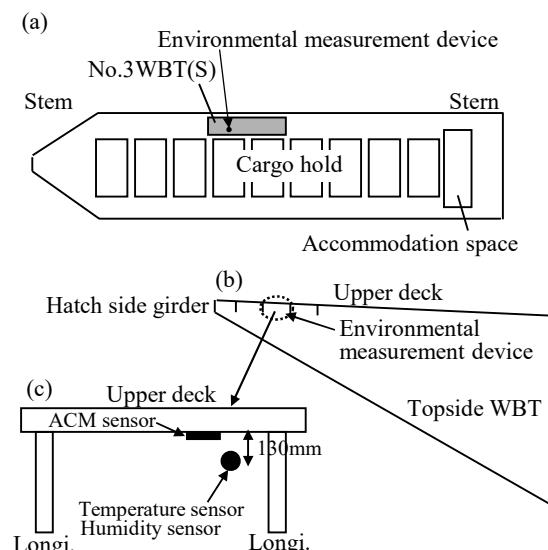


Fig. 3-1 Installation position of corrosion environment measurement system.
(a) Ballast tank in which device was installed, (b) Position of device in ballast tank, (c) Positions of temperature sensor, humidity sensor, and ACM sensor.

ACM センサーは、2 種類の金属 (Fe/Ag) で構成され、結露などによる水膜で 2 種類の金属が短絡することによる電流値を捕捉するセンサーであり、この電流値を解析することで、濡れの程度や環境腐食性をモニタリングできる⁶⁷⁾⁶⁸⁾。測定装置は Fig. 3-1(b) に示すように、倉口側桁から約 2m の上甲板近傍に設置した。そして、温度センサーと湿度センサーは、Fig. 3-1(c) に示すように、上甲板から下方 130mm の位置に設置し、ACM センサーは上甲板に貼りつけた。データロガーとバッテリーは防水性ボックスに収納した。Fig. 3-2 に設置した環境測定装置の外観を示す。

測定期間中の航海ルートは日本とオーストラリアの往復である。日本からオーストラリアの経路では、WBT 内に海水が積まれ、オーストラリアから日本の経路では、海水は積まれていない。日本からオーストラリアの経路における WBT 内での喫水高さは、その海水注入量から上甲板近くであったことが推定される。測定期間は 2008 年 2 月 5 日から 2008 年 3 月 28 日であり、温度、相対湿度、ACM センサー出力は 10 分毎に記録した。

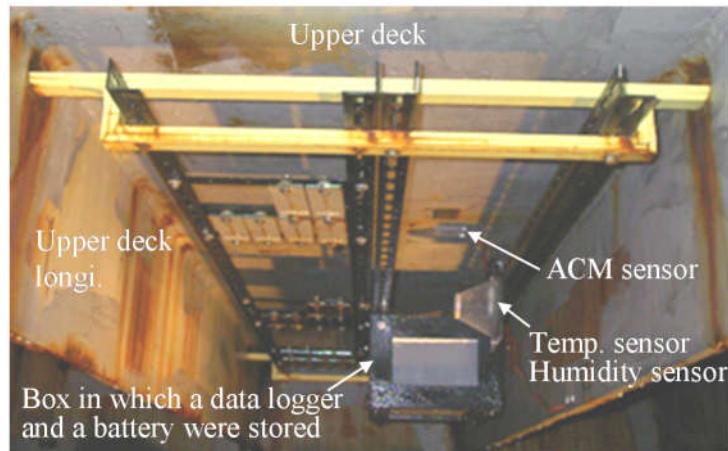


Fig. 3-2 Appearance of installed environmental measurement device.

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 実船バラストタンク上甲板裏の腐食環境測定結果

Fig. 3-3 に WBT 上甲板裏の環境測定結果を示す。センサーを設置した後の本船の日本滞在時、温度は平均で約 8°C であった。本船が日本を離れた後、温度は上昇し、日本からオーストラリアへの航海中、オーストラリアでの滞在中、オーストラリアから日本への航海中、温度は 25~50°C を示した。そして、本船が日本に近づくにつれて、徐々に低下した。なお、航海中の最高温度は 53°C であった。

Fig. 3-3 に示すように、温度、相対湿度、ACM センサー出力はサイクリックに変化した。Fig. 3-4 に 2 月 23 日から 2 月 28 日にかけての測定結果の詳細を示す。温度は深夜 0 時から午前 7 時にかけて約 25~30°C の値を示した。そして、午後 2 時頃に温度は約 40~50°C に達し、深夜に 25~30°C に下降した。温度と相対湿度は逆の傾向を示した。すなわち、相対湿度はそれぞれの日の最高温度を示す時（午後 2 時頃）に低くなり、40~70% を示した。そして、午前 7 時頃にほぼ 100% を示した。すなわち、相対湿度の昇降は温度の昇降に依存している。ACM センサー出力は、相対湿度が低下すると低下し、相対湿度が上昇すると上昇した。これは、相対湿度が低いときに水が蒸発していく、相対湿度が高いときに水が凝縮していくことを示している。

また、ACM センサーのサイクリックな出力（一定値を示さないこと）は、ACM センサーが海水に浸漬していないことを示している。一方、ACM センサーへの飛沫海塩の付着に関して、相対湿度が 50%で 100g/m^2 の海塩の付着があった場合、ACM センサー出力は $20\mu\text{A}$ であることが報告されている⁶⁸⁾。本研究においては、Fig. 3-4 に示すように、2月23日午後2時頃に相対湿度が約 50%で、ACM センサー出力は約 $20\mu\text{A}$ であった。このことから、この時点での ACM センサーへの付着海塩量は 100g/m^2 程度であったことが示唆される。

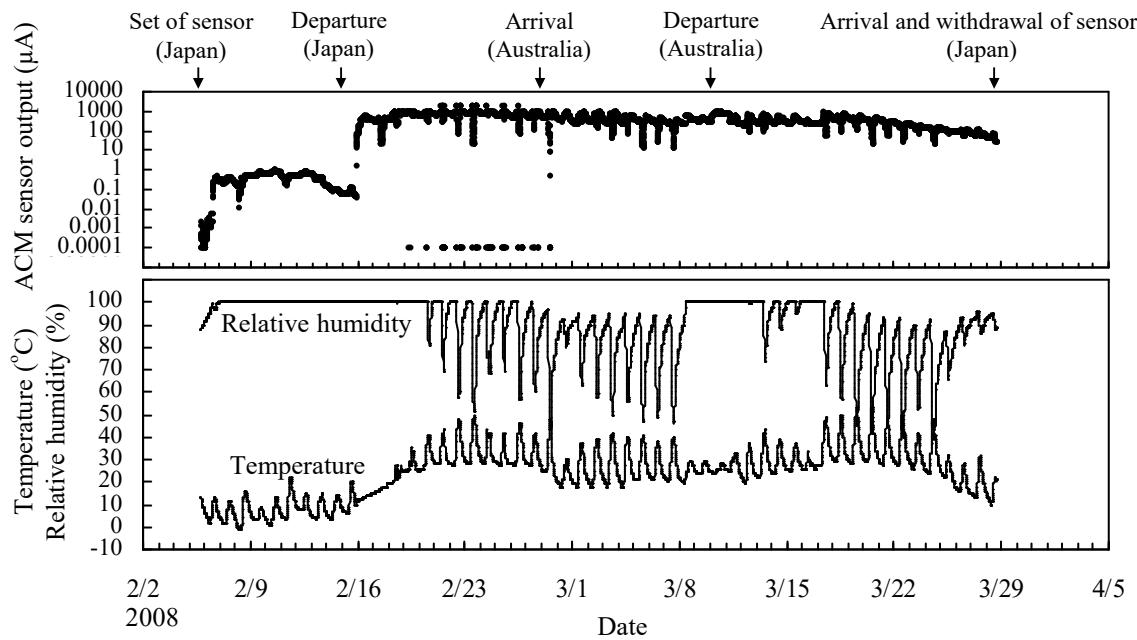


Fig. 3-3 Environmental measurement results at upper deck in actual ballast tank.

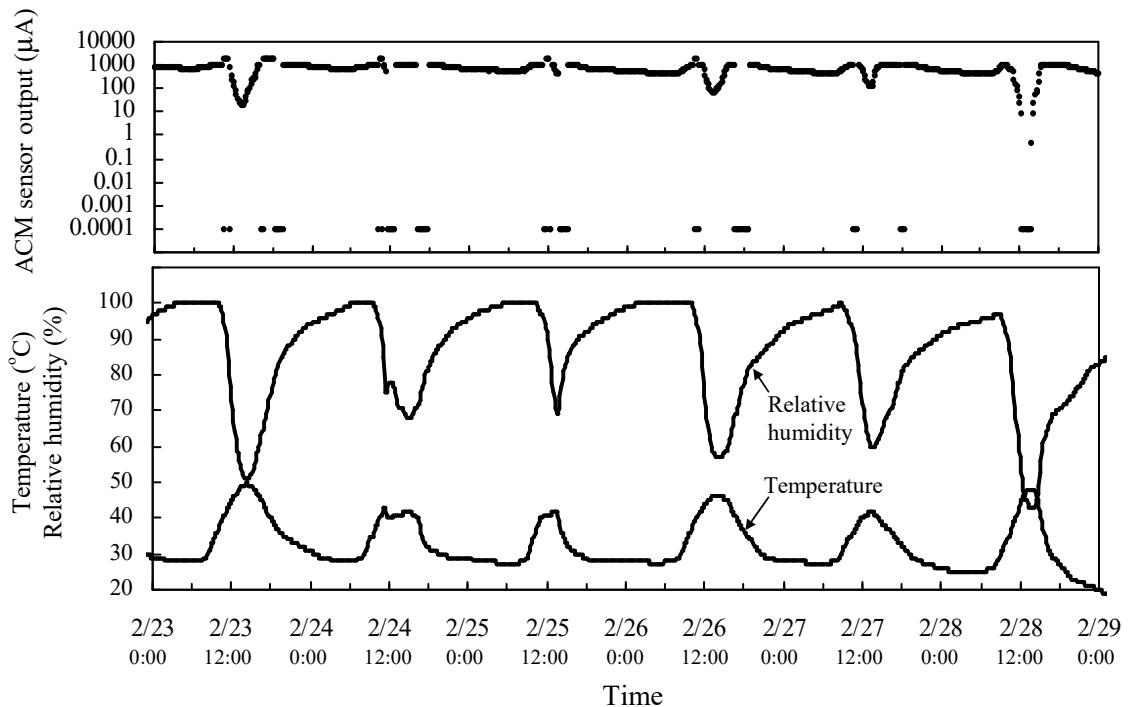


Fig. 3-4 Details of measurement results of temperature, relative humidity and ACM sensor output.

3. 3. 2 バラストタンク上甲板裏の腐食性

Fig. 3-5 に WBT 上甲板裏の腐食環境をまとめる。WBT の上甲板裏は、1) 約 50°C の高温に曝される、2) 海水導入時にも海水に浸漬しない、3) 海塩が付着する、4) 温度の昇降に起因した水の蒸発（乾燥）過程と凝縮（湿潤）過程の繰り返しを含んだ環境である。

一般に、乾湿繰り返し環境は没水環境よりも腐食速度が大きくなることが知られており³²⁾、例えば、海洋構造物の飛沫部の腐食速度は、海中のものに比較して大きくなる⁶⁹⁾。乾湿繰り返し環境で腐食速度が大きくなる理由として、以下の事が良く知られている。1つは、乾湿過程で水膜厚さが薄くなり（1μm⁷⁰⁾あるいは数 10μm⁷¹⁾⁷²⁾程度）、水膜を通して地鉄表面に酸素が十分供給されるためである。もう一つは、乾燥状態から湿潤状態に移行する際に、カソード反応として鏽（γ-FeOOH）の還元、アノード反応として地鉄の溶解が起きる⁷³⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾ためである。

以上より、WBT 上甲板裏の塗膜劣化、腐食減耗が激しい原因は、主に、高温、乾湿繰返し環境になるためと考えられ、さらに、2 章で述べたように、Zn アノードによる犠牲防食が働かないこと、エレクトロコーティング層が形成されないことも原因と考えられる。

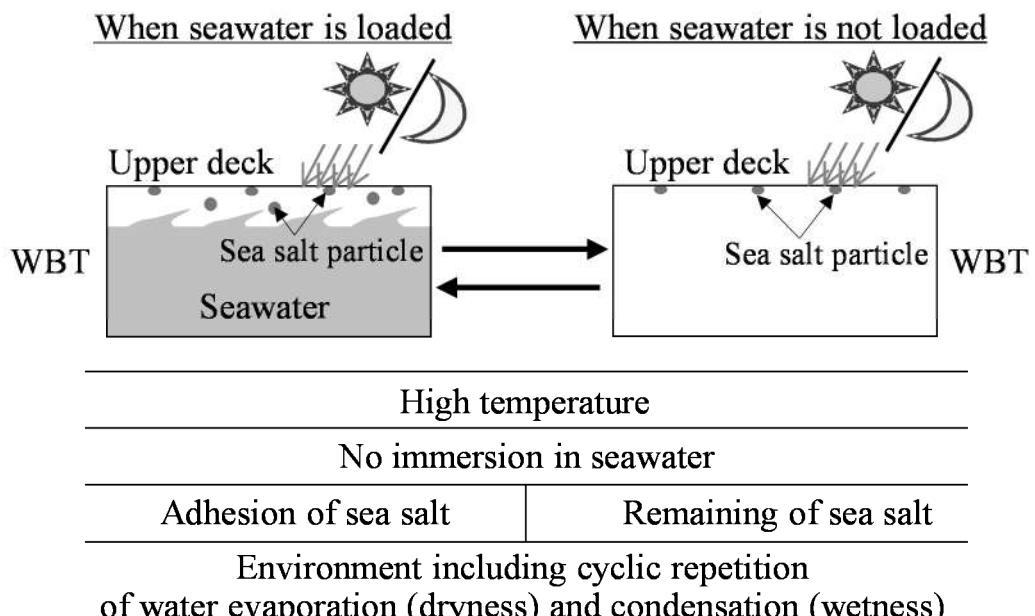


Fig. 3-5 Corrosion environment at upper deck in ballast tank.

3. 4 結言

WBT 上甲板裏の塗膜劣化、腐食減耗が激しい理由と、WBT 上甲板裏の腐食試験方法を開発するため、実船 WBT 上甲板裏の腐食環境測定を行った。本測定により得られた知見は以下に要約できる。

(1) 温度、相対湿度、ACM センサー出力が運動し、サイクリックに変化した。午前 7 時頃から午後 2 時頃にかけて温度は上昇し、それに伴い、相対湿度と ACM センサー出力が減少した。そして、午後 2 時頃から深夜にかけて温度は低下し、それに伴い、相対湿度と ACM センサー出力が増加した。測定期間中の最高温度は 53°C にも達した。

(2) ACM センサー出力のサイクリックな変化から、WBT 上甲板裏は WBT 内に海水を積載し

たときでさえ、海水に浸漬されない。しかし、相対湿度と ACM センサー出力値から、いくらかの海塩が付着していることが分かった。

(3) 温度、相対湿度、ACM センサー出力の連動したサイクリックな変化から、WBT 上甲板裏は、温度の昇降に起因した水の蒸発（乾燥）過程と凝縮（湿潤）過程の繰り返しを含んだ環境である。

(4) WBT 上甲板裏の塗膜劣化、腐食減耗が激しい原因は、主に、高温、乾湿繰返し環境になるためと考えられ、さらに、Zn アノードによる犠牲防食が働かないこと、エレクトロコーティング層が形成されないことも原因と考えられる。

第4章 バラストタンク耐食鋼の実験室腐食試験 および実船ダブリングプレート暴露試験結果

4. 1 緒言

2章でバラストタンク（WBT）の塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも非没水部のほうが激しいことを述べ、また、WBT耐食鋼開発の対象部位は、非没水部（上甲板裏）を第1ターゲットとすべき事を述べた。さらに、3章で非没水部である上甲板裏の腐食環境を明らかにした。本章では、4.2節に示すWBT耐食鋼（JFE-SIP[®]-BT）²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾の耐食性能について、実験室腐食試験結果、実船ダブリングプレート暴露試験結果を示す。なお、本章はShiotani et al.²⁸⁾、塩谷ら²⁹⁾の知見に基づくものである。

4. 2 バラストタンク耐食鋼

著者らは、3章で示したWBT上甲板裏の腐食環境測定結果をもとに、4.3節で示す実験室腐食試験条件を決定し、種々の成分を有する鋼材の塗膜劣化挙動を観察、評価し、WBT耐食鋼（JFE-SIP[®]-BT）²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾を開発した。Fig. 4-1にWBT耐食鋼による塗膜劣化と腐食減耗を抑制するメカニズムを示す。塗膜欠陥部から水、酸素、塩化物イオンなどの腐食因子が地鉄に到達することで、腐食は開始するが、本耐食鋼では腐食に伴い、鋼材中に含有させた耐食性を向上させる合金元素も溶出する。その合金元素の作用により鉄粒子を微細化し、保護性のある鉄層が形成する（4.3.3項参照）。そして、保護性鉄層が、腐食因子の地鉄への透過を抑制し、鋼材の腐食を抑制する。そして、鋼材の腐食が抑制されることにより、塗膜劣化の拡大が抑制される。

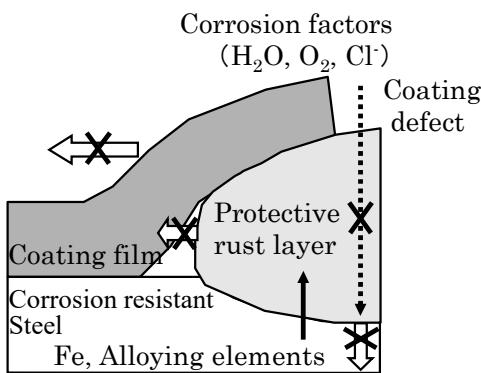


Fig. 4-1 Mechanism to prevent coating deterioration and corrosion by the corrosion resistant steel for ballast tank.

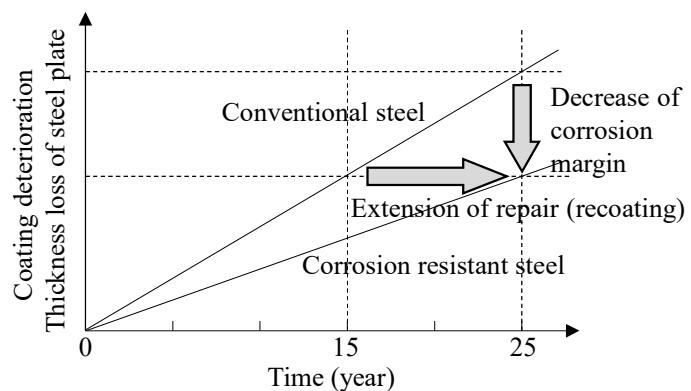


Fig. 4-2 Aim of the corrosion resistant steel for ballast tank.

WBT耐食鋼による塗膜劣化拡大・腐食減耗抑制効果により、補修（再塗装、鋼材切替え）寿命の延長や腐食予備厚¹⁶⁾²²⁾の低減が期待出来る。Fig. 4-2に耐食鋼の期待効果を模式的に示す。1.3節で述べたように、塗装性能基準：PSPC（Performance Standard for Protective Coatings）²⁶⁾の目標耐用年数は15年であり、船舶設計寿命25年^{例えば31)}と10年間のギャップがある。さらに、LNG(Liquified

Natural Gas)船や LPG(Liquified Petroleum Gas)船では、その供用期間が 25 年以上のものが多く、WBT 耐食鋼による塗膜劣化拡大・腐食減耗抑制効果は、再塗装や鋼材切替え時期の延長に寄与できると考えられる。また、WBT 耐食鋼の塗膜劣化拡大・腐食減耗抑制効果により、腐食予備厚を低減できる可能性がある。腐食予備厚を低減できれば鋼材の板厚を減少でき、船舶建造の施工性向上に加え、船体軽量化により、船舶運航の燃費向上や温室効果ガス削減に寄与できる。

WBT 耐食鋼の機械的特性例を Table 4-1 に示す。母材、溶接継手ともに、船体用圧延鋼材におけるグレード EH40 の引張特性、シャルピー衝撃特性を満足する。また、その他の機械的特性についても、一般鋼と同等の機械的特性を満足し、実船にも適用されている。

Table 4-1 Mechanical properties of the plate and the welded joint of the corrosion resistant steel.

(a) Plate

Grade	Tensile property			Charpy impact property vE-40 (J)
	YS (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	
EH40 (Thickness:33mm)	464	541	25	340
Spec.	≥390	510～650	≥19	≥39

(b) Welded joint

Grade	Weld method	Tensile property TS (MPa)	Charpy impact property		
			Notch position	vE-20 (J)	
EH40 (Thickness: 33mm)	FCB welding (Heat input: 21.4kJ/mm)	534	Face	WM	93
				BOND	116
				HAZ1mm	102
				HAZ3mm	143
				HAZ5mm	292
			Root	WM	131
Spec.		≥510			≥39

4. 3 実験方法

4. 3. 1 実験室腐食試験

一般造船用鋼（以下、従来鋼とよぶ）と WBT 耐食鋼（以下、耐食鋼とよぶ）から、Fig. 4-3 に示すように、長さ $L=150\text{mm}$ 、幅 $W=300\text{mm}$ 、板厚 $t=3\text{ mm}$ の試験板に加工し、 $Rz:60\mu\text{m}$ でプラスした。その後、無機ジンクプライマー $19\mu\text{m}$ +変性エポキシ塗料 $160\mu\text{m} \times 2$ コートで塗装した。なお、本研究で用いた変性エポキシ塗料は WBT 用 PSPC²⁶⁾認証塗料である。塗装後、試験板中央部に、エヌティー(株)製 BM-2P プラスチックカッターを用い、幅 0.7mm 、長さ 80mm のスクライプを 1 本付与した。スクライプは実際の環境における塗膜欠陥や外的な傷などの塗膜損傷を模擬している。

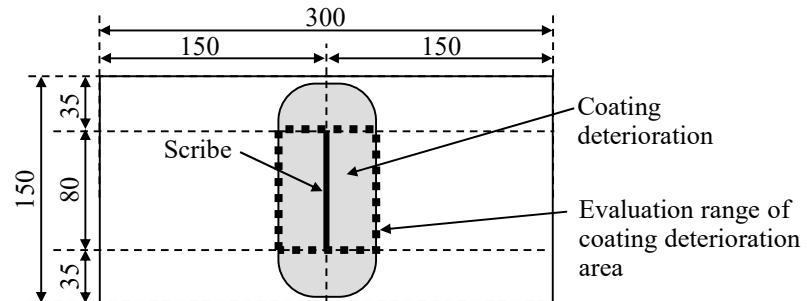


Fig. 4-3 Test panel size, position of scribe and evaluation range of coating deterioration area.

塗装およびスクリープを付与した従来鋼 3 枚、耐食鋼 3 枚について、実験室腐食試験に供した。実験室腐食試験として、複合サイクル腐食試験 (Cyclic Corrosion Test, CCT) を選択し、Fig. 4-4 に示す塩水噴霧乾湿繰返し条件とした。2 章で示したように、WBT で塗膜劣化、腐食減耗が最も激しい部位は非没水部である上甲板裏である。そして、上甲板裏の腐食環境は、3 章で示したように、1) 約 50°C の高温に曝される、2) 海水導入時にも海水に浸漬しない、3) 海塩が付着する、4) 温度の昇降に起因した水の蒸発 (乾燥) 過程と凝縮 (湿潤) 過程の繰り返しを含んだ環境である。Fig. 4-4 に示す条件は、上甲板裏の腐食環境である 1) ~ 4) の要件をほぼ満たす。この条件を選択した妥当性は、本章ならびに 5 章において、実船での塗膜劣化挙動との比較により検証する。

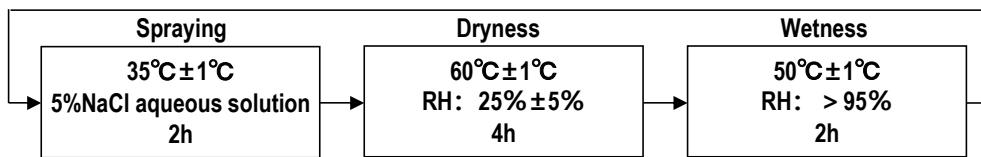


Fig. 4-4 Cyclic corrosion test condition.

試験板は、腐食試験機から定期的 (平均で 28 日毎) に取り出し、そして、写真撮影を行い、腐食試験機に戻すことを繰返した。撮影した試験板写真から、Fig. 4-3 に示すように、スクリープに平行な 80mm 長さの領域における塗膜劣化面積を求めた。具体的には、スクリープに平行な 80mm 長さの領域における塗膜膨れ先端部を目視で写真に書き、書きで囲まれた領域面積を画像解析により求めた。772 日経過の腐食試験後には、試験板の除膜、除錆を行い、その試験板の写真撮影を行った。なお、除膜液は三彩化工㈱製ネオリバー S911 を使用し、除錆液は 35% 塩酸: 500ml/ℓ、ヘキサメチレンテトラミン: 3.5g/ℓ、朝日化学工業㈱イビット 700BK: 0.5ml/ℓ を混合した水溶液を使用した。

4. 3. 2 実船ダブリングプレート暴露試験

(1) ダブリングプレート設置船

実船ダブリングプレート暴露試験は、耐食鋼を部分的に適用した超大型鉱石船 (Very Large Ore Carrier, VLOC) で実施した。本船は PSPC²⁶⁾非対応船であり、暴露箇所における塗装仕様は無機ジンクプライマー+タールエポキシ 150μm×2 回塗りである。本船の航路は主にフィリピンとブラ

ジルであり、空荷時には WBT に海水を積載し、積荷時は海水を積載しない。

(2) ダブルリングプレートの作製および設置

Fig. 4-5 に示すように、従来鋼で $12^{\text{t}}\text{mm} \times 200\text{mm} \times 286\text{mm}$ 、耐食鋼で $12^{\text{t}}\text{mm} \times 200\text{mm} \times 300\text{mm}$ の橢円状ダブルリングプレートを作製し、Fig. 4-6 に示す No. 3 WBT(P&S)および No. 5 WBT(P&S)の上甲板に設置した。作製、設置工程は次のとおりである。①プレートを $\text{Rz}:60\mu\text{m}$ でブラスト後、ショッププライマーを膜厚 $15\mu\text{m}$ 狹いで塗布し、隅肉溶接で上甲板用鋼板に取付けた。②タールエポキシ塗料を $150\mu\text{m}$ 狹い×2回塗り仕様で、船体と同時塗装した。③地鉄に至る 100mm 長さのスクライプをプレート毎に 3 本付与した。プレート両側 2 本はエヌティー(株)製 BM-2P プラスチックカッターを用い、比較的広幅（幅： 0.7mm ）のスクライプを付与し、中央 1 本はオルファ(株)製 HYPER H カッターを用い、比較的狭幅のスクライプを付与した。プレートは Fig. 4-6 に示す 4 タンクそれぞれに、従来鋼 2 枚、耐食鋼 2 枚、合計 16 枚を設置した。すなわち、従来鋼、耐食鋼それぞれで、プレート 8 枚、広幅スクライプ 16 本、狭幅スクライプ 8 本が存在する。

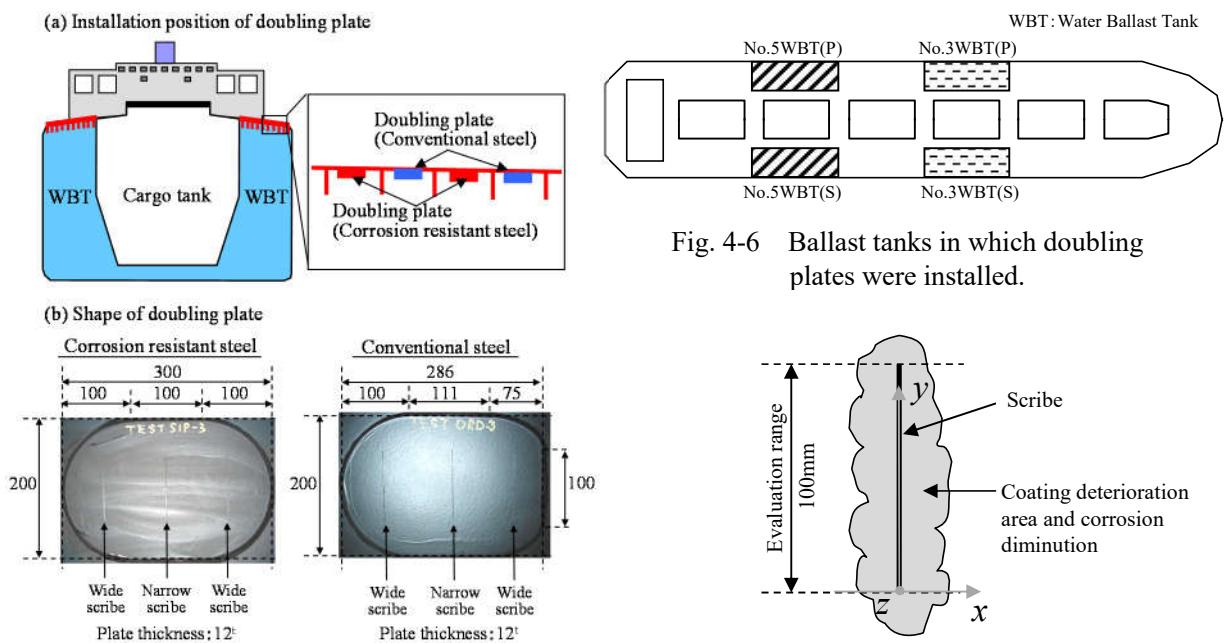


Fig. 4-5 Installation position and shape of doubling plate.

Fig. 4-7

Evaluation range of coating deterioration area and corrosion diminution.

(3) ダブルリングプレートの評価

竣工 4.8 年後、全ダブルリングプレートの写真撮影を行い、また、隅肉溶接部を切断して全プレートを回収し、プレートの除膜、除鏽を行った。評価項目は、a)スクライプ周囲の塗膜劣化面積、b)除膜・除鏽後プレートにおける腐食表面プロファイル、c)腐食体積であり、それぞれ、以下のとおり測定した。なお、除膜、除鏽は 4.3.1 項と同様の方法で行った。

a)塗膜劣化面積：Fig. 4-7 に示すスクライプ長さ 100mm の範囲において、塗膜劣化面積を測定した。具体的な手順は 4.3.1 項と同様である。

b)腐食表面プロファイル：除膜・除鏽後プレートについて、Fig. 4-7 に示すスクライプ長さ 100mm の範囲において、レーザ粗さ計 ((株)キーエンス製 LJ-V7200) により、スクライプに平行・直交

方向に 0.3mm ピッチで腐食深さを測定した。そして、以下の定義で腐食表面プロファイルを求めた。すなわち、Fig. 4-7 に示すように、スクライブ端を原点とし、スクライブに垂直にとった x 軸、スクライブに平行にとった y 軸、 xy 面に垂直で非腐食部の平均高さを原点とする上向き座標 z 軸をとる。 y 座標が同じ xz 断面を xz 評価面とよび、この xz 評価面におけるプレート断面の腐食面側プロファイルをスクライブに沿った評価領域の全長 100mm にわたって平均化したプロファイルを“均一化腐食表面プロファイル”とした。また、複数プレートの均一化腐食表面プロファイルをさらに平均化したプロファイルを“平均均一化腐食表面プロファイル”とした。

c)腐食体積：上記 0.3mm ピッチで測定した腐食深さと 0.3mm 四方の積を、Fig. 4-7 に示すスクライブ長さ 100mm の範囲で合算した。

塗膜劣化面積については、スクライブ全数を評価した。腐食表面プロファイル、腐食体積については、従来鋼、耐食鋼とともに No. 3 WBT(P)、No. 3 WBT(S)、No. 5 WBT(P)、No. 5 WBT(S)それぞれのタンクにおいて、広幅スクライブ 4 本のうち、塗膜劣化面積が 2 番目に大きかったスクライブについて、評価した。なお、塗膜劣化面積と腐食体積はスクライブ長さ 10mm 当たりの値に換算した。

(4) 鑄層の解析

一部のプレートについては、除膜・除鑄前に、塗膜下に形成された鑄をスクラーパやカッターナイフで削り落とし、採取した。そして、削り落とした鑄を乳鉢内ですり潰して鑄粉末サンプルとした。そして、鑄粉末サンプルの鑄粒子を透過電子顕微鏡で観察した。また、ZnO を内部標準物質とした X 線回折により、鑄種組成の定量分析を行った。X 線回折用では鑄層は上層と下層に分けて採取した。上層はスクラーパで簡単に取れる鑄であり、下層は地鉄に固着した鑄である。下層はカッターナイフで削って採取した。

4. 4 実験結果および考察

4. 4. 1 実験室腐食試験

Fig. 4-8 に腐食試験 772 日経過後の従来鋼と耐食鋼の外観例を示す。腐食試験後において、従来鋼と耐食鋼の両方でスクライブからの塗膜劣化（鑄、塗膜膨れ）が観察されるが、耐食鋼の塗膜劣化面積は従来鋼より明らかに小さい。除膜・除鑄後の試験板では、従来鋼、耐食鋼とともに、腐食により板厚 3mm^t の鋼板を貫通する孔が観察されるが、耐食鋼の孔面積は従来鋼より小さくなっている。なお、腐食試験後と除膜・除鑄後の試験板外観から、塗膜劣化領域と腐食領域が合致していることが分かる。Fig. 4-9 に両鋼の塗膜劣化面積の経時変化を示す。いずれの時点においても、耐食鋼の塗膜劣化面積は従来鋼よりも小さく、772 日経過後の耐食鋼の塗膜劣化面積は従来鋼の 70% であった。

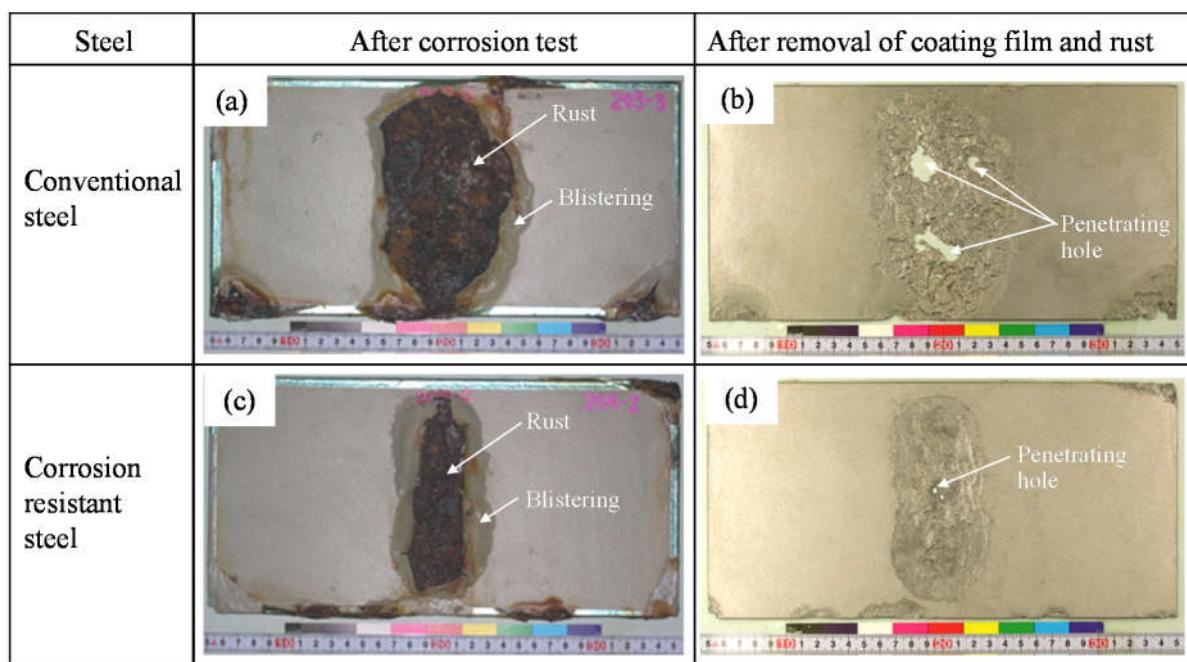


Fig. 4-8 Example of appearance of conventional and corrosion resistant steels after 772 days in cyclic corrosion test with salt spray.

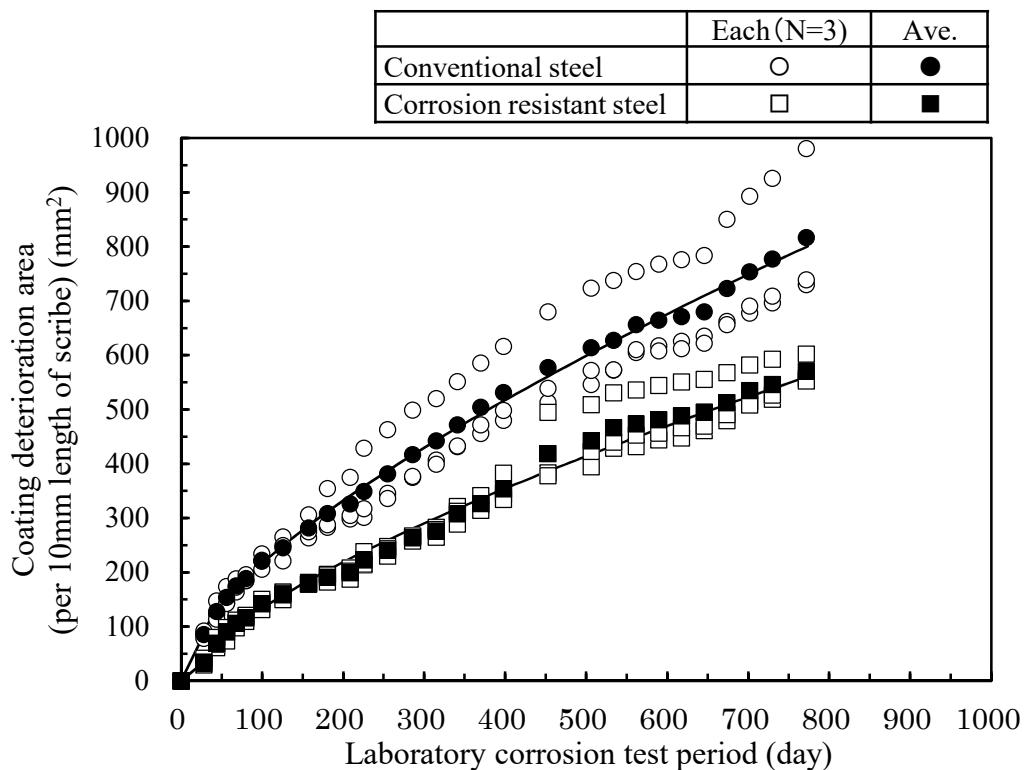


Fig. 4-9 Transition of coating deterioration area at scribe part on conventional and corrosion resistant steels in cyclic corrosion test with salt spray.

4. 4. 2 実船ダブルリングプレート暴露試験

Fig. 4-10 に広幅スクライブ付与ダブルリングプレートの塗膜劣化面積と塗膜劣化の典型的外観を示す。スクライブ周囲で塗膜劣化（鏽、塗膜膨れ）が生じているが、耐食鋼の塗膜劣化面積の平均値は従来鋼の 75% であった。なお、狭幅スクライブの塗膜劣化面積は広幅スクライブよりも 5% 程度小さい値であった。

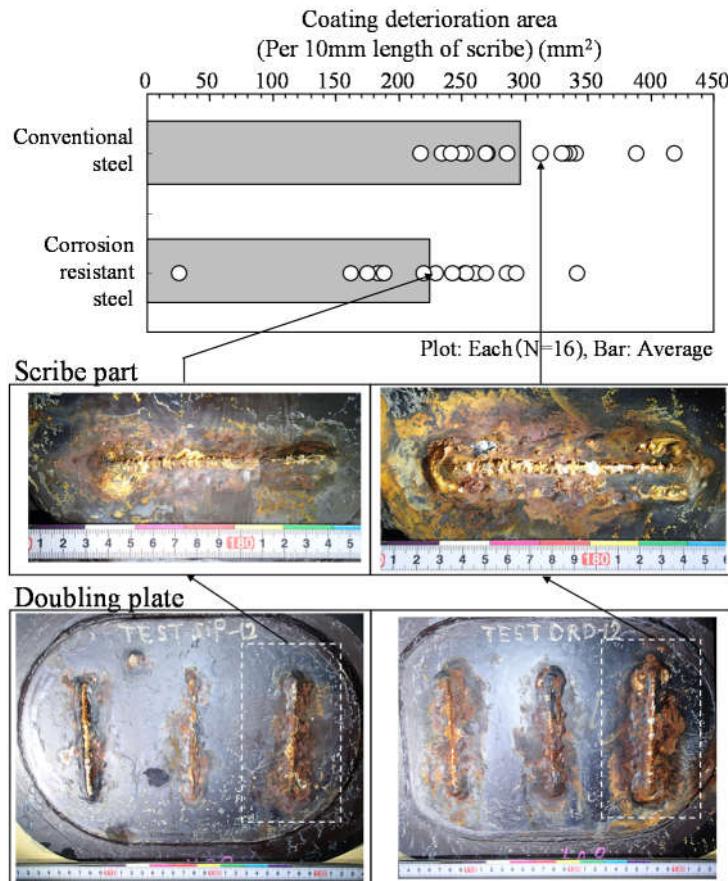


Fig. 4-10 Coating deterioration area at wide scribe part of doubling plate and typical appearance.

Fig. 4-11 に広幅スクライブ付与ダブルリングプレートの均一化腐食表面プロファイルとその平均（＝平均均一化腐食表面プロファイル）を示す。従来鋼、耐食鋼とともに、スクライブから概ね対称な V 字形の腐食表面プロファイルを示した。耐食鋼の腐食深さは従来鋼よりも小さく、平均均一化腐食表面プロファイルのスクライブ部 ($x=0$) において、従来鋼は 1.4mm、耐食鋼は 1.0mm であり、耐食鋼の腐食深さは従来鋼の 71% であった。

Fig. 4-12 に広幅スクライブ付与ダブルリングプレートの腐食体積を示す。3D 画像で示した図は最も腐食体積が大きかったものについて、耐食鋼と従来鋼を比較したものであり、耐食鋼の腐食体積は従来鋼の約 50% であった。また、耐食鋼の腐食体積の平均値は従来鋼の 58% であった。なお、従来鋼と耐食鋼の塗膜劣化面積比 (0.75) と腐食深さ比 (0.71) の積は 0.53 であり、腐食体積比 (0.58) と概ね一致する。

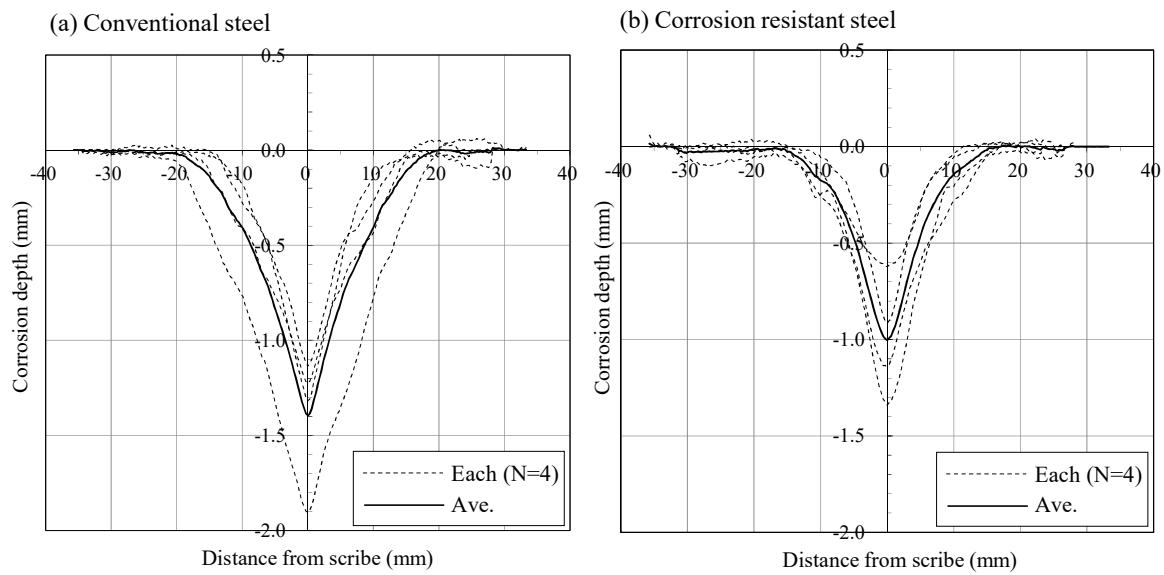


Fig. 4-11 Uniformed corrosion surface profiles which were measured at wide scribe parts of doubling plates made of conventional and corrosion resistant steels.

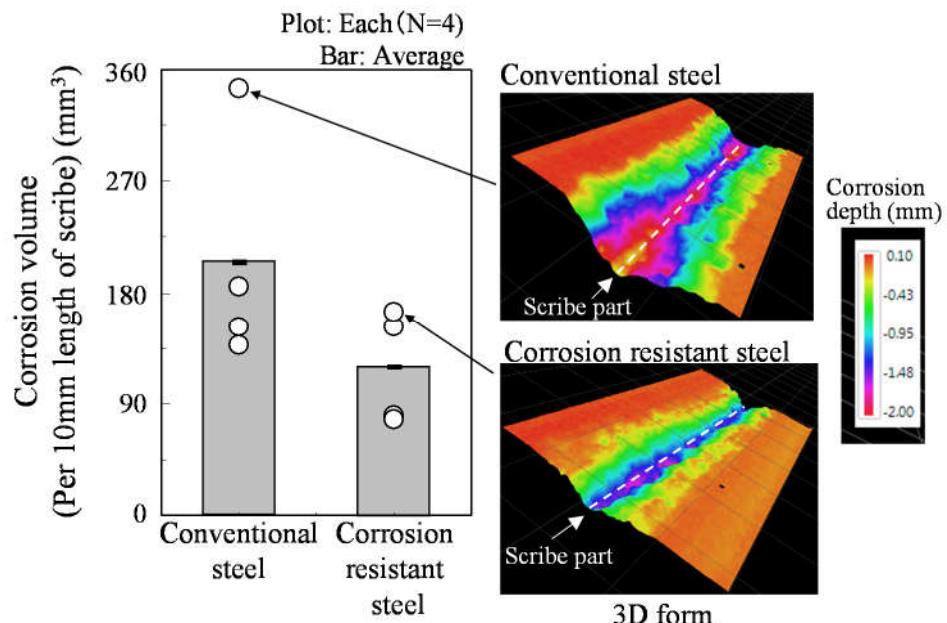


Fig. 4-12 Corrosion volume at wide scribe part of doubling plate.

4. 4. 3 錫層の解析

Fig. 4-13 に、従来鋼と耐食鋼のダブルリングプレート塗膜下に形成された錫粒子の透過電子顕微鏡観察結果を示す。図中の白い破線で囲んだ部分が 1 個の錫粒子であり、耐食鋼の錫粒子は従来鋼のそれよりも微細であった。この微細化した錫粒子で構成される錫層が腐食因子の地鉄への透過の抑制に寄与していると考えられる。

Table 4-2 に、従来鋼と耐食鋼のダブルリングプレート塗膜下に形成された錆層における錆種組成を示す。錆層上層では、従来鋼と耐食鋼いずれについても、 Fe_3O_4 量が最も多く、次で $\alpha\text{-FeOOH}$ が多かった。錆層下層では、従来鋼では $\beta\text{-FeOOH}$ が最も多く、耐食鋼では $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 が多かった。一般に、 $\beta\text{-FeOOH}$ は Cl^- の共存により、生成される⁶⁵⁾。Table 4-2 に示すように、錆層下層における $\beta\text{-FeOOH}$ 存在量は、従来鋼に比べて、耐食鋼は顕著に少なかった。したがって、耐食鋼は従来鋼に比べて、地鉄表面への Cl^- の到達量が極めて少なくなっていたことが推察される。

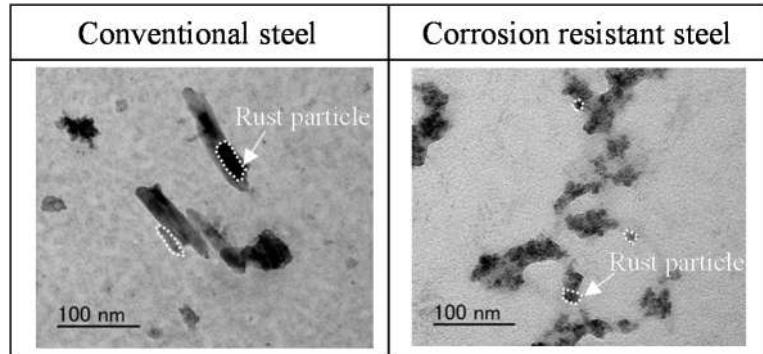


Fig. 4-13 Transmission electron microscope images of rust particles formed under coating film on conventional and corrosion resistant doubling plates (The part enclosed by the white dotted line shows one rust particles).

Table 4-2 Composition of rust formed under coating film on conventional and corrosion resistant doubling plates.

(mass%)

		$\alpha\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	Others
Upper rust layer	Conventional steel	9.6	1.9	2.0	21.8	64.6
	Corrosion resistant steel	13.0	0.8	0.8	26.4	59.0
Lower rust layer	Conventional steel	8.9	15.8	2.0	10.1	63.3
	Corrosion resistant steel	17.0	3.5	0.9	16.9	61.7

4. 4. 4 実船と実験室腐食試験における塗膜劣化進展挙動の比較

Fig. 4-14 に実験室腐食試験での塗膜劣化面積の経時変化と、以下に述べる実験室腐食試験の加速倍率を考慮した本実船での塗膜劣化面積を示す。本実船の広幅スクライプ付与ダブルリングプレートの塗膜劣化面積は、従来鋼で $297\text{mm}^2/4.8$ 年 (1748 日)、耐食鋼で $223\text{mm}^2/4.8$ 年 (1748 日) であった。一方、実験室腐食試験で、それらの面積に至る時間は、従来鋼で 167 日、耐食鋼で 206 日である。従って、実験室腐食試験は、本実船に対して、約 10 倍の加速倍率であり、本実船の 4.8 年 (1748 日) の結果は、実験室腐食試験の 175 日にプロット出来る。Fig. 4-14 に示すように、実験室腐食試験における塗膜劣化進展挙動と実船におけるそれはほぼ一致した。従って、本塗装条件においては、従来鋼に対する耐食鋼の塗膜劣化面積比を評価する試験条件として、塩水噴霧乾

湿繰返し条件が妥当であったことが示された。なお、実験室腐食試験方法の検討については、その後、著者も参加する日本鉄鋼連盟・日本海事協会の共同研究で実施された（付録参照）。

次に、耐食鋼による塗装寿命延長効果を考える。従来鋼の塗装寿命が仮に PSPC²⁶⁾における目標耐用年数の 15 年とすると、15 年経過時の従来鋼の塗膜劣化面積は、Fig. 4-14 において、635mm²である。耐食鋼においてその塗膜劣化面積に至る時間は、Fig. 4-14 から、25.3 年であり、耐食鋼による塗装寿命延長効果は約 1.7 倍と言える。

	Laboratory test	Actual operation condition (Doubling plate on upper deck in WBT)
Coating specification (Actual film thickness)	• Inorganic zinc primer • Modified epoxy 160μm × 2 coats(350μm)	• Inorganic zinc primer • Tar epoxy 150μm × 2 coats(460μm)
Conventional steel	○	●
Corrosion resistant steel	□	■

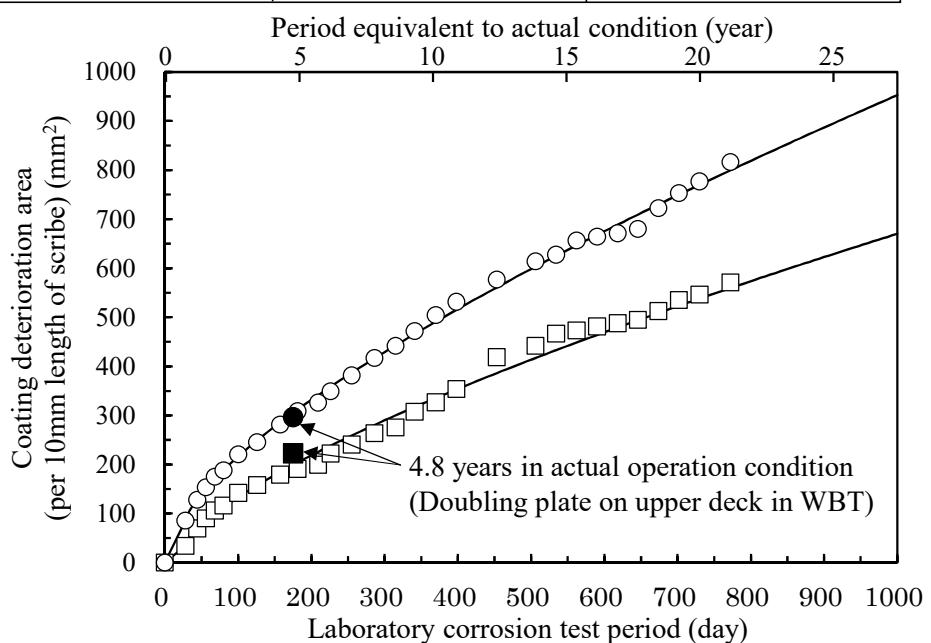


Fig. 4-14 Transition of coating deterioration area from scribe on conventional and corrosion resistant steels in cyclic corrosion test with salt spray and actual operation condition.

4. 5 結言

WBT 耐食鋼の耐食性を、実験室腐食試験および実船ダブリングプレート暴露試験により、評価した。本評価で得られた知見は以下に要約できる。

(1) WBT 上甲板裏の腐食環境の特徴から、WBT 耐食鋼の耐食性を評価する実験室腐食試験条件を、35°C, 5%NaCl 水溶液噴霧, 2h → 60°C, RH25%, 4h → 50°C, RH>95%, 2h を繰返す塩水噴霧乾湿繰返し条件とした。

(2) (1) に示す実験室腐食試験を行った結果、耐食鋼の塗膜劣化面積は 772 日経過後において従来鋼の 70% に抑制され、また、耐食鋼において、板厚 3mm^t の鋼板を貫通する孔面積は従来鋼より小さくなっていた。

(3) 実船 WBT 上甲板に暴露した広幅スクライブ付与ダブリングプレートについて、4.8 年経過

後の耐食鋼の塗膜劣化面積、スクライブ部腐食深さ、腐食体積は、従来鋼に対して、それぞれ、75%、71%、58%に抑制されていた。

(4) ダブリングプレートの塗膜下に形成された鏽を解析した結果、耐食鋼に形成された鏽粒子は従来鋼よりも小さくなっていた。鏽層下層における鏽種組成を定量した結果、Cl⁻存在下で生成される β -FeOOHの存在量が、耐食鋼は従来鋼に比べて顕著に少なく、耐食鋼では地鉄表面への腐食因子であるCl⁻到達量が少なくなっていたことが示唆された。

(5) 実験室腐食試験である塩水噴霧乾湿繰返し条件における塗膜劣化進展挙動と実船ダブルングプレートにおける塗膜劣化進展挙動がほぼ一致した。このことから、本塗装条件においては、従来鋼に対する耐食鋼の塗膜劣化面積比を評価する試験条件として、塩水噴霧乾湿繰返し条件が妥当であったことが示された。

(6) 従来鋼の塗装寿命を15年とした場合、耐食鋼の塗装寿命は、実験室腐食試験における従来鋼と耐食鋼の塗膜劣化面積の経時変化から、25.3年と推定でき、耐食鋼の塗装寿命延長効果は従来鋼に対して約1.7倍である。

付録

本章は Shiotani et al.²⁸⁾、塩谷ら²⁹⁾の知見に基づくものであるが、本知見後、著者も参加する日本鉄鋼連盟・日本海事協会の共同研究「バラストタンクの腐食評価試験に関する研究開発」⁷⁶⁾において、塗装鋼材の塗装劣化開始後の塗膜劣化面積および鋼材の腐食損耗が評価出来る腐食評価試験法の開発を行った。WBT 対象部位を非没水部（上甲板裏近傍）とし、腐食評価試験法の必要要件として、1) 実船の腐食機構と概ね合致していること、2) 実船における従来鋼に対する耐食鋼の効果を表現できること、3) 長期における塗膜劣化面積、腐食損耗を推定できる促進倍率であること、4) IMO 等国際規格化に際し、諸外国に於いて実施可能な試験条件であること、として開発を行った。その結果、最終的には、(35°C, 人工海水噴霧, 2h→60°C, RH50%, 4h→50°C, RH>95%, 2h の繰り返し)7日間 \leftrightarrow (35°C, RH>95%, 2h→60°C, RH50%, 4h→50°C, RH>95%, 2h の繰り返し)7日間の交番を繰返す条件を、WBT 上甲板裏の腐食試験法として提案した。なお、この試験条件においても、本章で示した耐食鋼の効果は確認されている⁷⁶⁾。

第5章 バラストタンク耐食鋼適用船の塗膜劣化挙動

5. 1 緒言

4章で示したように、著者らは、バラストタンク（WBT）の腐食環境において、塗膜欠陥部での鋼材の腐食を抑制することで、その後の塗膜劣化と腐食減耗を抑制するWBT耐食鋼²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾を開発した。そして、4章に示すようにWBT耐食鋼をPSPC²⁶⁾適用前の超大型鉱石船WBTに部分適用した。また、同船WBT上甲板にダブリングプレートを設置し、塗膜スクライプ試験を実施した。

4章では、耐食鋼ダブリングプレートの塗膜劣化面積、スクライプ部腐食深さ、腐食体積が、従来鋼に対して抑制されていることを示した。そこで、本章では、船体そのものである上甲板および上甲板ロンジエッジについて、その劣化程度の経時変化（4.8年および7.3年）を定量的に評価した。その結果、実船船体においても、耐食鋼の塗膜劣化は抑制され、その経時変化から、耐食鋼によって船齢25年以上への塗装寿命延長効果が期待されることを明確にした。また、本実船での耐食鋼の効果が、4章に示す実船ダブリングプレート暴露試験結果および実験室腐食試験結果と整合性のあることを明確にした。なお、本章は塩谷ら³⁰⁾の知見に基づくものである。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 調査船

調査船は、4章で示した超大型鉱石船であり、PSPC²⁶⁾非対応船である。WBT耐食鋼は4章Fig. 4-6に示すNo. 5 WBT(P&S)に適用されている。適用部材は上甲板と上甲板ロンジ材であり、塗装仕様は無機ジンクプライマー+タールエポキシ150μm×2回塗りである。本船の航路は主にフィリピンとブラジルであり、空荷時にはWBTに海水を積載し、積荷時は海水を積載しない。

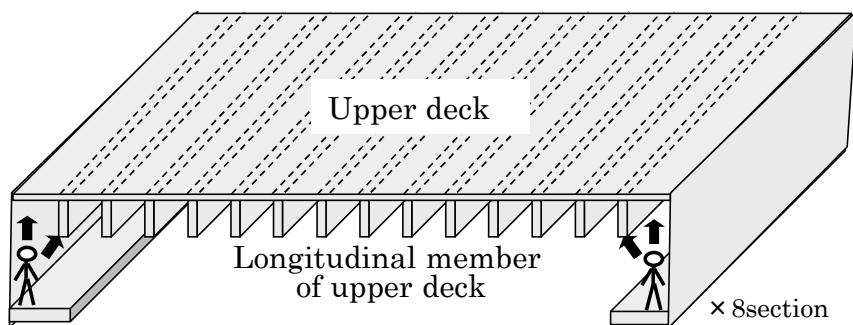


Fig. 5-1 Evaluation of upper deck and edge of upper deck longitudinal member (per tank).

5. 2. 2 塗膜劣化の評価

評価タンクは従来鋼を適用しているNo. 3 WBT(P&S)と耐食鋼を適用しているNo. 5 WBT(P&S)である（4章Fig. 4-6参照）。本船竣工4.8年後および7.3年後に、Fig. 5-1に示すように、検査路上の上甲板と上甲板ロンジエッジ（検査路に近い側のエッジ）を船側長手方向に300～650mmビ

ツチで、連続的かつ4.8年と7.3年で同じ箇所を写真撮影した。そして、後述の方法で塗膜劣化を評価した。なお、本報での塗膜劣化とは、錆発生箇所とその周囲の塗膜膨れを指し、錆を生じていない塗膜膨れは含まない。写真撮影範囲が評価範囲であり、上甲板では評価面積が従来鋼、耐食鋼とともに79m²である。上甲板ロンジエッジでは評価長さが従来鋼、耐食鋼とともに172mである。

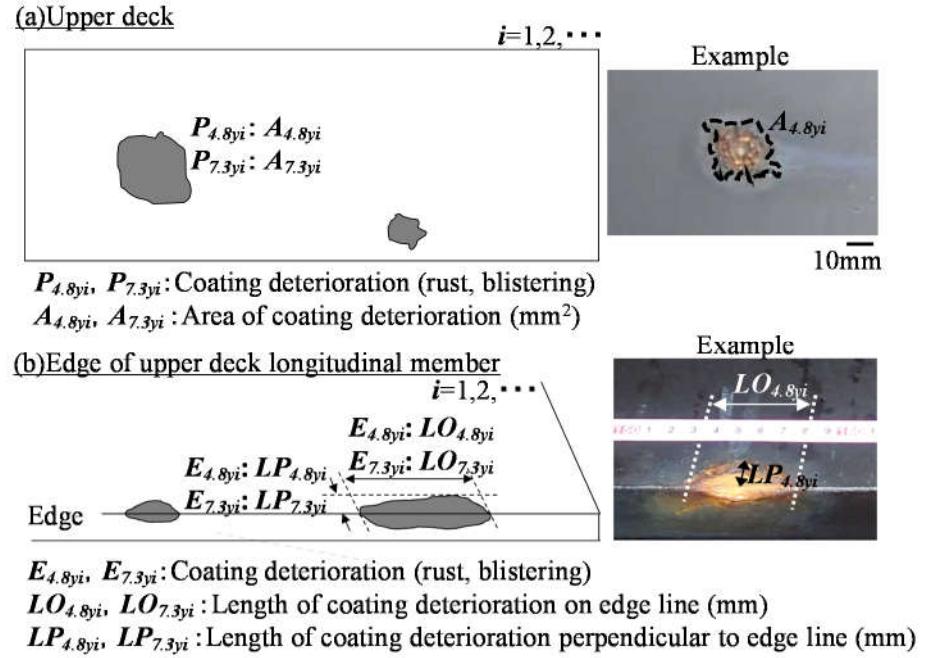


Fig. 5-2 Evaluation method of upper deck and edge of upper deck longitudinal member.

上甲板では、Fig. 5-2(a)に示すように、4.8年と7.3年における個々の塗膜劣化 $P_{4.8yi}, P_{7.3yi}$ ($i=1,2,\dots$) の塗膜劣化面積 $A_{4.8yi}, A_{7.3yi}$ と、総塗膜劣化個数 $NP_{4.8total}, NP_{7.3total}$ を測定した。そして、 $A_{4.8yi}, A_{7.3yi}$ の総塗膜劣化面積 $A_{4.8total}, A_{7.3total}$ を求めた。それぞれは式(5-1)、式(5-2)で表される。

$$A_{4.8total} = \sum_{i=1}^{NP_{4.8total}} A_{4.8yi} \quad (5-1)$$

$$A_{7.3total} = \sum_{i=1}^{NP_{7.3total}} A_{7.3yi} \quad (5-2)$$

また、 $P_{4.8yi}, P_{7.3yi}$ は、4.8年から7.3年にかけて単独で成長したもの、複数が合体したもの、4.8年以降、新たに発生したものに分類し、それぞれの面積、個数を測定した。塗膜劣化面積 $A_{4.8yi}, A_{7.3yi}$ の測定は、撮影した写真を用い、Fig. 5-2(a)の写真例のように、塗膜劣化先端を縁取り、既知の上甲板ロンジ間距離を基準長さとして、内縁の面積を画像解析ソフトにより求めた。ここで、対象とする塗膜劣化 $P_{4.8yi}, P_{7.3yi}$ は50mm²以上のものとした。これは、それ未満の劣化は、写真の解像度不足により判別が困難であったためである。また、溶接部からの塗膜劣化は除いた。次に、 $A_{4.8yi}, A_{7.3yi}$ の円相当半径 $R_{4.8yi}, R_{7.3yi}$ を求めた。 $R_{4.8yi}, R_{7.3yi}$ は式(5-3)、式(5-4)で表される。

$$R_{4.8yi} = \sqrt{\frac{A_{4.8yi}}{\pi}} \quad (5-3)$$

$$R_{7.3yi} = \sqrt{\frac{A_{7.3yi}}{\pi}} \quad (5-4)$$

そして、円相当半径 R ($x < R \leq x+2\text{mm}$ ($x=0,2,4 \cdots$)) の頻度分布 $F_{R4.8y}$ 、 $F_{R7.3y}$ と、 R を変数とした累積塗膜劣化面積 $\Sigma A_{4.8y}$ 、 $\Sigma A_{7.3y}$ を求めた。また、4.8年、7.3年で同一の塗膜劣化を選択し、その塗膜劣化速度 S_{Ri} を式(5-5)により求めた。そして、塗膜劣化速度 S_R ($x < S_R \leq x+1.2\text{mm}$ ($x=0,1.2,2.4 \cdots$)) の頻度分布 F_{SR} を求めた。

$$S_{Ri} = \frac{R_{7.3yi} - R_{4.8yi}}{2.5} \quad (5-5)$$

ここで、塗膜劣化速度 S_{Ri} は、4.8年から7.3年にかけて単独成長したもののみを選択した（合体していたものは除外）。求めた劣化速度は、Fig. 5-3 に示すように、経過年数の異なる劣化の4.8年から7.3年の間の劣化速度を意味する。なお、後述の上甲板ロンジエッジの場合も同様である。

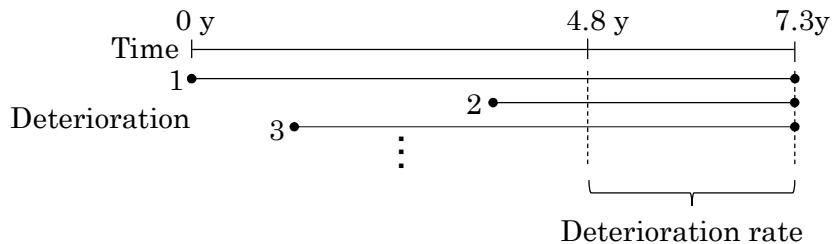


Fig. 5-3 Measured deterioration rate.

上甲板ロンジエッジでは、Fig. 5-2(b)に示すように、4.8年と7.3年における個々の塗膜劣化 $E_{4.8yi}$ 、 $E_{7.8yi}$ ($i=1,2 \cdots$)について、エッジライン方向の塗膜劣化長さ $LO_{4.8yi}$ 、 $LO_{7.3yi}$ と総塗膜劣化個数 $NE_{4.8total}$ 、 $NE_{7.3total}$ を測定した。そして、 $LO_{4.8yi}$ 、 $LO_{7.3yi}$ の総塗膜劣化長さ $LO_{4.8total}$ 、 $LO_{7.3total}$ を求めた。それらは式(5-6)、式(5-7)で表される。

$$LO_{4.8total} = \sum_{i=1}^{NE_{4.8total}} LO_{4.8yi} \quad (5-6)$$

$$LO_{7.3total} = \sum_{i=1}^{NE_{7.3total}} LO_{7.3yi} \quad (5-7)$$

また、 $E_{4.8yi}$ 、 $E_{7.8yi}$ は、4.8年から7.3年にかけて単独で成長したもの、複数が合体したもの、4.8年以降、新たに発生したものに分類し、それぞれの長さ、個数を測定した。塗膜劣化長さ $LO_{4.8yi}$ 、 $LO_{7.3yi}$ の測定は、Fig. 5-2(b)の写真例のように、メジャーを添えて撮影した写真から求めた。測定は5mm刻みである。次に、塗膜劣化長さ LO ($x < LO \leq x+10\text{mm}$ ($x=0,10,20 \cdots$)) の頻度分布 $F_{LO4.8y}$ 、 $F_{LO7.3y}$ と、 LO を変数とした累積塗膜劣化長さ $\Sigma LO_{4.8y}$ 、 $\Sigma LO_{7.3y}$ を求めた。また、4.8年、7.3年で同一かつ単独成長した塗膜劣化を選択し、その塗膜劣化速度 S_{Loi} を式(5-8)により求めた。そして、塗膜劣化速度 S_{LO} ($x < S_{LO} \leq x+2\text{mm}$ ($x=0,2,4 \cdots$)) の頻度分布 F_{SLO} を求めた。

$$S_{Loi} = \frac{(LO_{7.3yi} - LO_{4.8yi})}{2.5} \quad (5-8)$$

上甲板ロンジエッジでは、さらに、 $E_{4.8yi}$ 、 $E_{7.8yi}$ のエッジラインに対して垂直な塗膜劣化の最大

長さ $LP_{4.8yi}$ 、 $LP_{7.3yi}$ を測定した。 $LP_{4.8yi}$ 、 $LP_{7.3yi}$ の測定も、メジャーを添えて撮影した写真から求めた。測定は 1mm 刻みである。なお、劣化長さが特に大きいもの ($>33\text{mm}$) は、劣化箇所がメジャーで隠れてしまったため、計測していない。次に、4.8 年、7.3 年で同一かつ単独成長した塗膜劣化を選択し、その塗膜劣化速度 S_{LPi} を式(5-9)により求めた。

$$S_{LPi} = \frac{LP_{7.3yi} - LP_{4.8yi}}{2.5} \quad (5-9)$$

そして、 S_{LP} ($x < S_{LP} \leq x + 0.6 \text{ mm}$ ($x=0, 0.6, 1.2, \dots$)) の頻度分布 F_{SLP} を求めた。

5. 3 実験結果

5. 3. 1 上甲板の塗膜劣化

Fig. 5-4 に上甲板における塗膜劣化の外観例を示す。劣化は円形のものが多かった。劣化は 4.8 年から 7.3 年にかけて単独で成長したもの、複数が合体したもの、そして、4.8 年以降、新たに発生したものに分類できる。

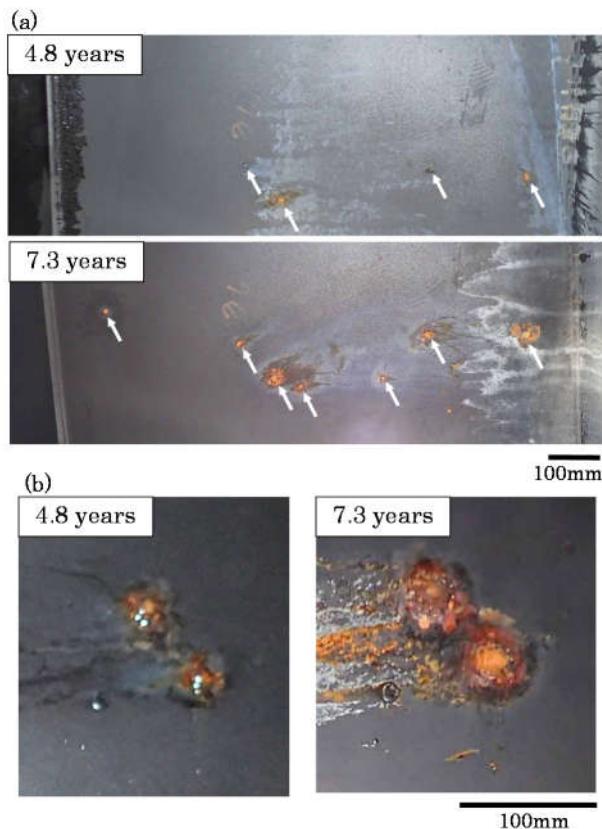


Fig. 5-4 Example of coating deterioration on upper deck. (a) Growth of single deterioration and generation of new deterioration between 4.8 and 7.3 years. (b) Combination of deteriorations.

Fig. 5-5 に上甲板における総塗膜劣化面積 $A_{4.8total}$ 、 $A_{7.3total}$ と塗膜劣化数 $NP_{4.8total}$ 、 $NP_{7.3total}$ を示す。グラフには、4.8 年から 7.3 年にかけて、単独で成長したもの、合体したもの、新規に発生したものとの内訳を示しており、図中の数字はそれぞれの経過年における比率を示す。耐食鋼の $A_{4.8total}$ 、 $A_{7.3total}$ は従来鋼の約 40% に抑制され、耐食鋼の $NP_{4.8total}$ 、 $NP_{7.3total}$ は従来鋼の約 70% に抑制されて

いる。 $NP_{7.3total}$ の内訳は従来鋼と耐食鋼で差異はない。

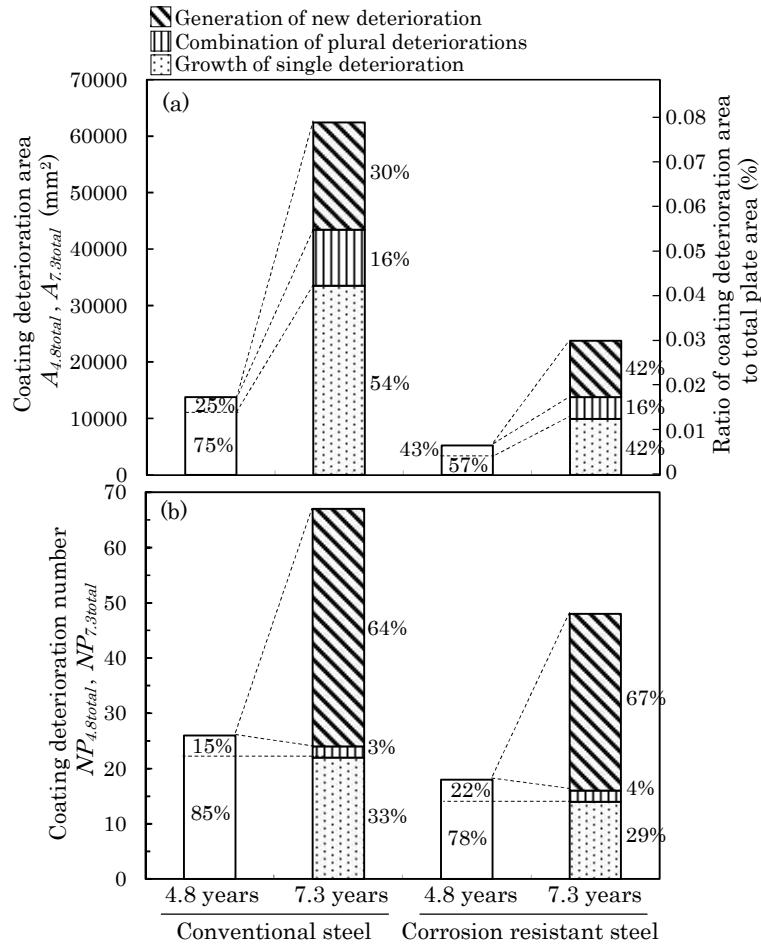


Fig. 5-5 Coating deterioration area and number on upper deck.

Fig. 5-6 に塗膜劣化円相当半径 R の頻度分布 $F_{R4.8y}, F_{R7.3y}$ を示す。従来鋼と耐食鋼の頻度分布を比較すると、4.8 年では 10mm 以下の劣化頻度は耐食鋼が大きく、10mm 超えの頻度は耐食鋼が概ね小さい(Fig. 5-6(a))。7.3 年では 16mm 以下の頻度は耐食鋼で概ね大きく、16mm 超えの頻度は耐食鋼で概ね小さい(Fig. 5-6(b))。劣化頻度の経時変化に関して、Fig. 5-6(c),(d)に示すように、従来鋼では、4.8 年から 7.3 年にかけて 26mm 超えの頻度が増加し、耐食鋼では 8mm 以下の頻度が減少し、10mm 超えの頻度が増加している。Fig. 5-7 に累積塗膜劣化面積 $\Sigma A_{4.8y}, \Sigma A_{7.3y}$ を示す。4.8 年では 10mm 超え、7.3 年では 18mm 超えで、耐食鋼の累積面積が従来鋼より小さくなり、劣化半径が大きくなるに従い、その差が大きくなっている。

Fig. 5-8 に、塗膜劣化速度 S_R の頻度分布 F_{SR} を示す。従来鋼に対し、耐食鋼は 2.4mm/y 以下の頻度が大きく、2.4mm/y 超えの頻度が小さい。従来鋼、耐食鋼の平均劣化速度は、それぞれ、3.7mm/y、2.5mm/y であり、耐食鋼は従来鋼の 68% に抑制されている。

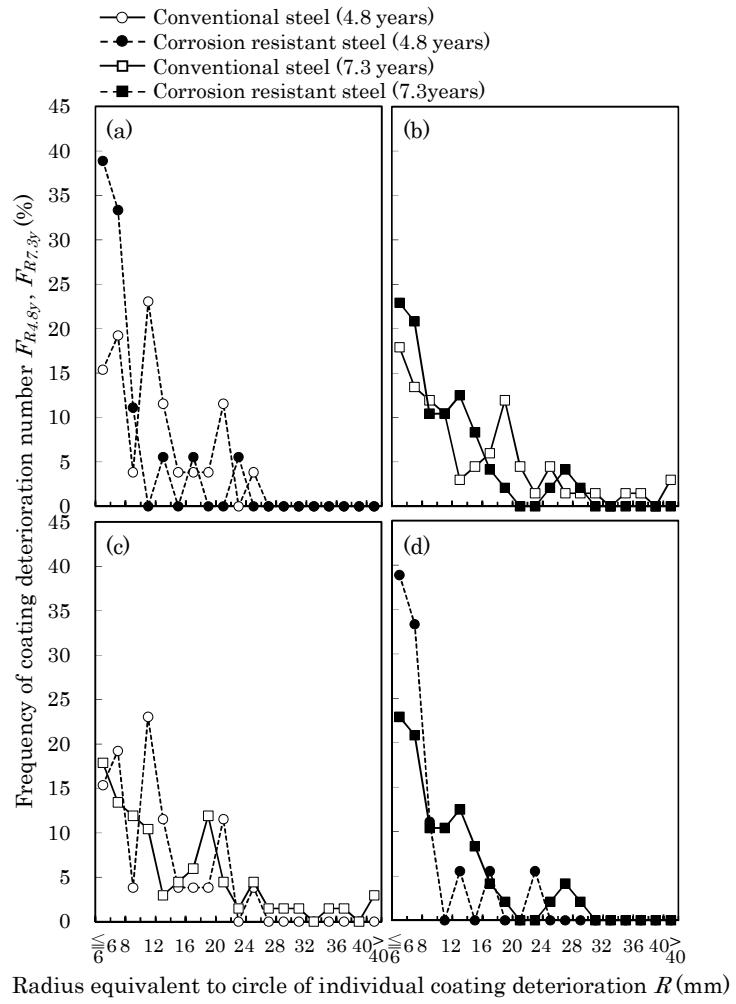


Fig. 5-6 Frequency of coating deterioration number on upper deck.

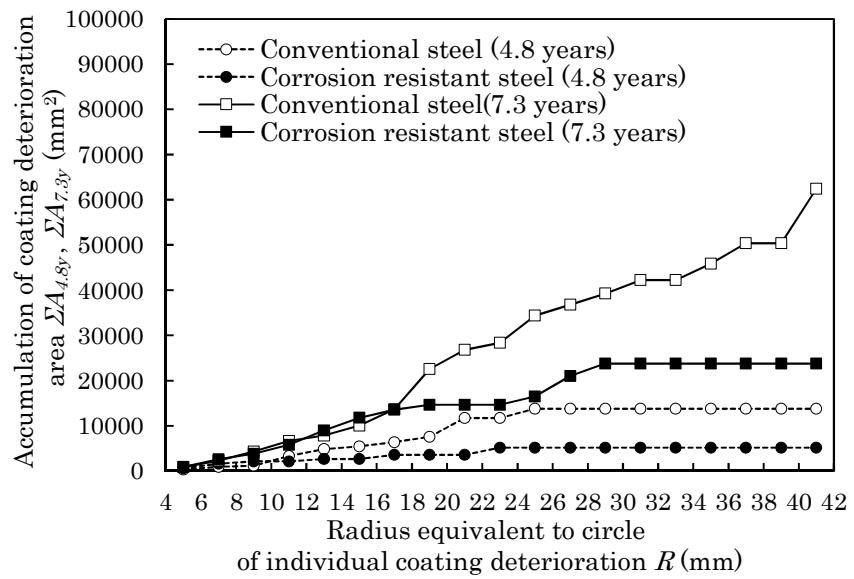


Fig. 5-7 Accumulation of coating deterioration area as variable which is radius equivalent to circle of individual coating deterioration on upper deck.

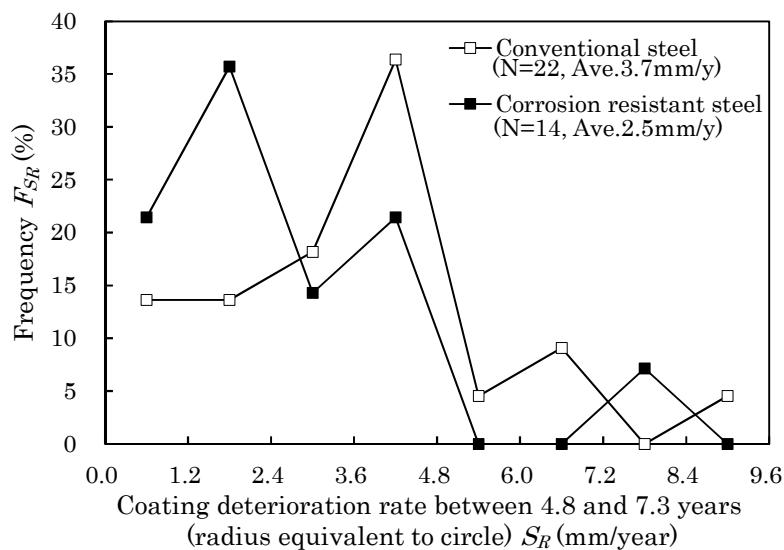


Fig. 5-8 Frequency of coating deterioration rate, which is the change of radius equivalent to circle, for deterioration which grew in single between 4.8 and 7.3 years on upper deck.

5. 3. 2 上甲板ロンジエッジの塗膜劣化

Fig. 5-9 に上甲板ロンジエッジにおける塗膜劣化の外観例を示す。劣化は 4.8 年から 7.3 年にかけて単独で成長したもの、複数が合体したもの、そして、4.8 年以降、新たに発生したものに分類できる。

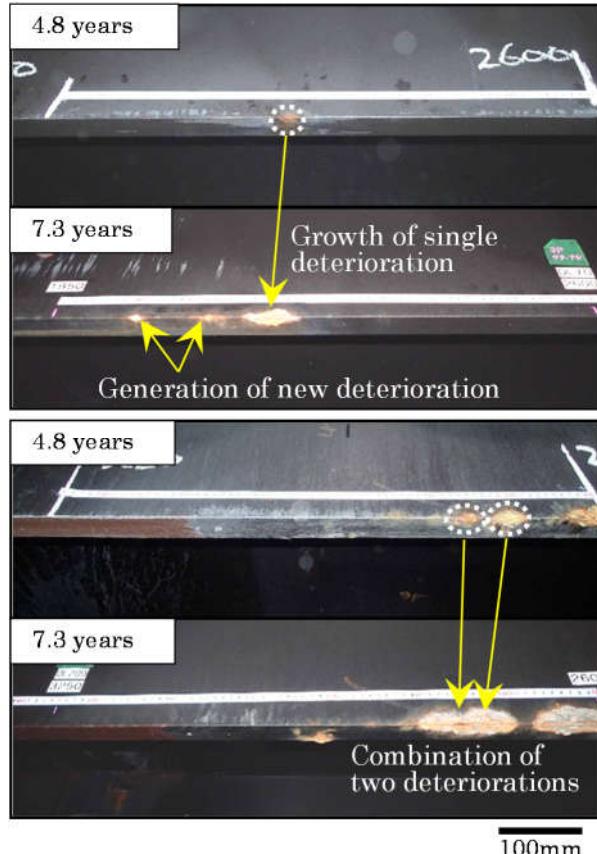


Fig. 5-9 Example of coating deterioration on edge of upper deck longitudinal member.

Fig. 5-10 に上甲板ロンジエッジにおける総塗膜劣化長さ $LO_{4.8total}$ 、 $LO_{7.3total}$ と塗膜劣化数 $NE_{4.8total}$ 、 $NE_{7.3total}$ を示す。耐食鋼の $NE_{4.8total}$ は従来鋼の約 90%、 $NE_{7.3total}$ は従来鋼と同じであるが、耐食鋼の $LO_{4.8total}$ 、 $LO_{7.3total}$ は、従来鋼の約 70%に抑制されている。 $LO_{7.3total}$ 、 $NE_{7.3total}$ の内訳を見ると、新規発生個数は従来鋼 23%に対し、耐食鋼 27%とやや多いが、長さはほぼ同じである。合体した個数、長さは、従来鋼より耐食鋼が小さい。

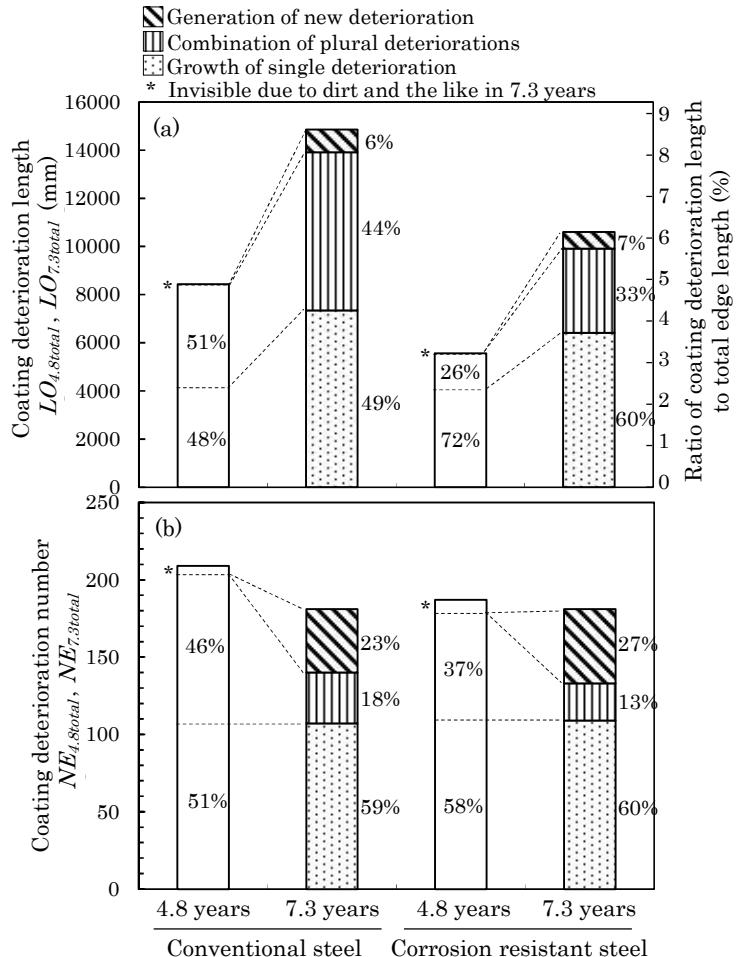


Fig. 5-10 Coating deterioration length and number on edge of upper deck longitudinal member.

Fig. 5-11 に塗膜劣化長さ LO の頻度分布 $F_{LO4.8y}$ 、 $F_{LO7.3y}$ を示す。従来鋼と耐食鋼の頻度分布を比較すると、4.8 年では、20mm 以下の頻度は耐食鋼が大きく、20mm 超え 80mm 以下の頻度は耐食鋼が小さい。7.3 年では、20mm 以下の頻度は耐食鋼が大きく、40mm 超えで概ね小さい。経時変化に関して、従来鋼、耐食鋼とともに 4.8 年から 7.3 年への経時により、小さい劣化の頻度は減少し、大きい劣化の頻度が増加している。Fig. 5-12 に累積塗膜劣化長さ $\Sigma LO_{4.8y}$ 、 $\Sigma LO_{7.3y}$ を示す。4.8 年では 30mm 超え、7.3 年では 90mm 超えで、耐食鋼の累積長さが従来鋼より小さくなり、個々の劣化長さが大きくなるに従い、その差が大きくなっている。

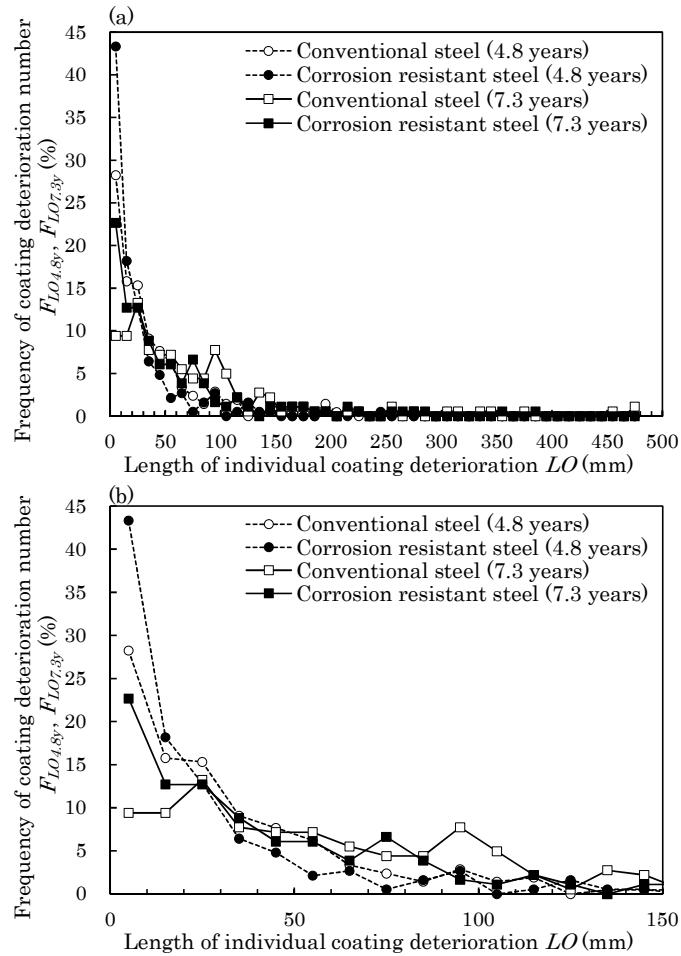


Fig. 5-11 Frequency of coating deterioration number on edge of upper deck longitudinal member. (b) is the enlargement of the range to 150mm in horizontal axis of (a)

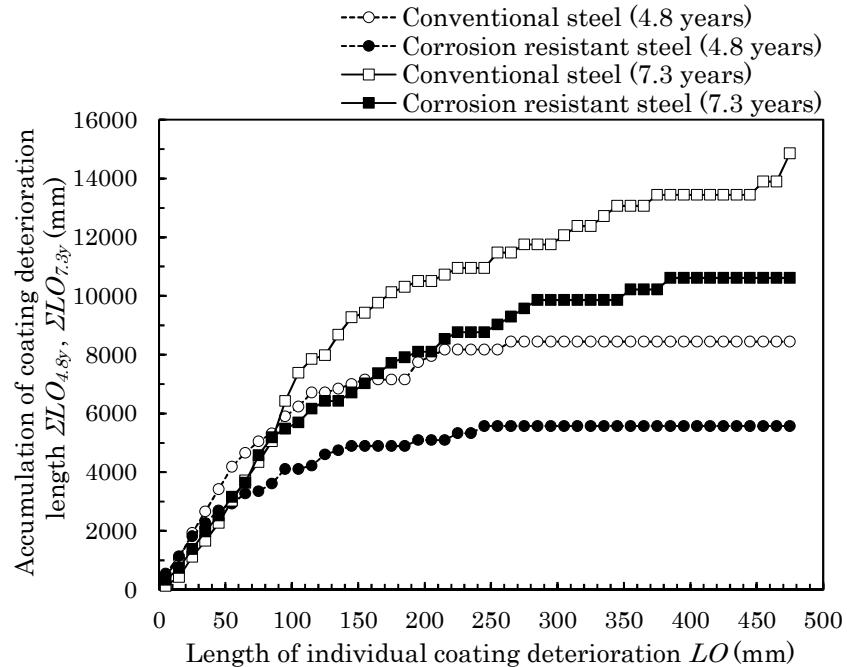


Fig. 5-12 Accumulation of coating deterioration length as variable which is length of individual deterioration on edge of upper deck longitudinal member.

Fig. 5-13 にエッジ方向での片側塗膜劣化速度 S_{LO} の頻度分布 F_{SLO} を示す。従来鋼に対して、耐食鋼は 4mm/y 以下の頻度が大きく、6mm/y 超えの頻度が小さい。従来鋼、耐食鋼の平均劣化速度は、それぞれ、6.2mm/y, 4.5mm/y であり、耐食鋼の劣化速度は従来鋼の 73% に抑制されている。

Fig. 5-14 にエッジラインに対して垂直方向の塗膜劣化速度 S_{LP} の頻度分布 F_{SLP} を示す。従来鋼に対して、耐食鋼は 1.8mm/y 以下の頻度が大きく、1.8mm/y 超えの頻度が概ね小さい。従来鋼、耐食鋼の平均劣化速度は、それぞれ、3.0mm/y, 2.2mm/y であり、耐食鋼の劣化速度は従来鋼の 73% に抑制されている。

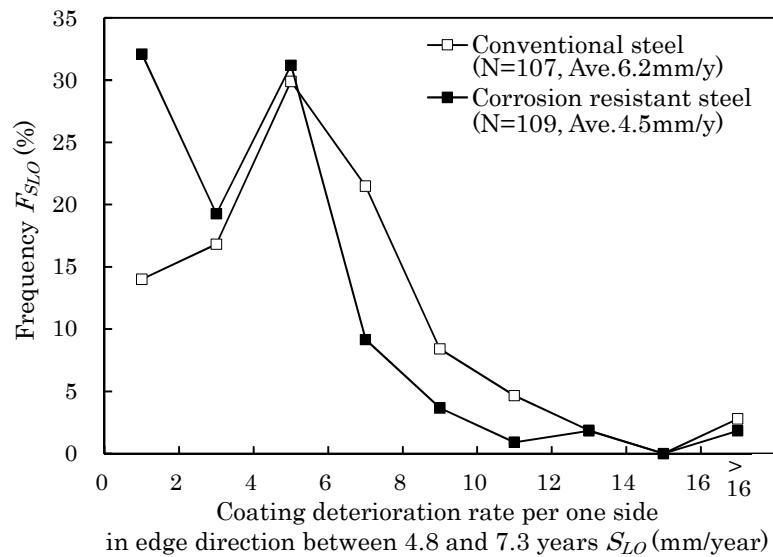


Fig. 5-13 Frequency of coating deterioration rate per one side in edge direction for deterioration which grew in single between 4.8 and 7.3 years on edge of upper deck longitudinal member.

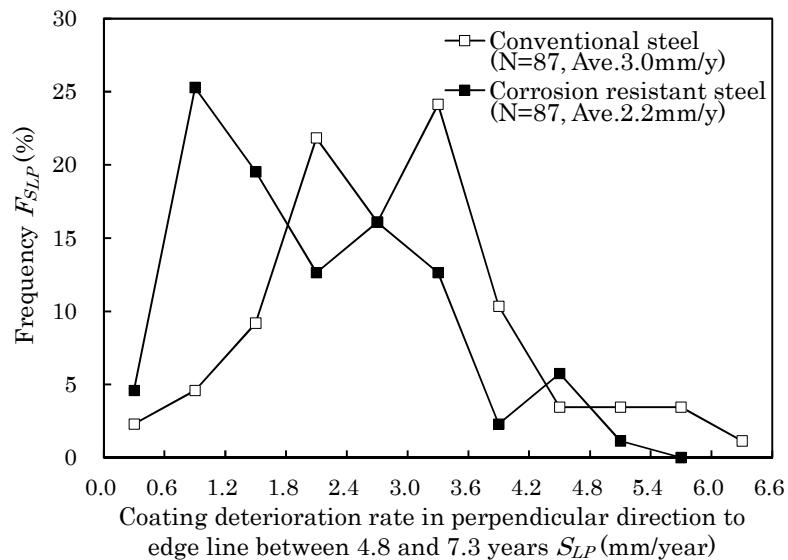


Fig. 5-14 Frequency of coating deterioration rate in perpendicular direction to edge line for deterioration which grew in single between 4.8 and 7.3 years on edge of upper deck longitudinal member.

5. 4 考察

5. 4. 1 塗膜劣化の発生と成長に関する上甲板と上甲板ロンジエッジの比較

塗膜の劣化過程は、劣化が発生するまでの期間と劣化が拡大する期間に分けられる。そこで、まず、劣化の発生時期について、上甲板と上甲板ロンジエッジを比較する。上甲板では、4.8年までに発生していた劣化の個数は、従来鋼で26個、耐食鋼で18個であるが、4.8~7.3年の間に新規発生した個数は従来鋼で43個、耐食鋼で32個と増加している。一方、ロンジエッジでは、4.8年までに発生していた個数は従来鋼で209個、耐食鋼で187個（合体したものも多いと推察され、実際はそれ以上）であるが、4.8~7.3年の間に新規に発生した個数は従来鋼で41個、耐食鋼で48個と激減している。すなわち、上甲板での劣化の新規発生は増加傾向、ロンジエッジでは減少傾向であり、ロンジエッジでの劣化の発生時期は、上甲板よりも早いと言える。劣化の発生起点は塗膜ピンホール、塗膜下の付着物、薄膜部などの塗装欠陥であるが、ロンジエッジでは薄膜となり、水、塩化物イオン等の腐食性物質が地鉄表面に到達しやすく、比較的早期に劣化が発生したと考えられる。

次に、劣化成長速度について、上甲板と上甲板ロンジエッジを比較する。Table 5-1 に Fig. 5-8、Fig. 5-13、Fig. 5-14 で示した 4.8 年から 7.3 年の間における塗膜劣化速度の平均値を示す。上甲板とロンジエッジ垂直方向の塗膜劣化速度は比較的近い値を示すが、ロンジエッジ方向の劣化速度は、上甲板およびロンジエッジ垂直方向の約 2 倍であった。ロンジエッジ方向の劣化速度が大きい理由は、エッジでのエポキシ塗装の薄膜化、エポキシ塗装下の下地塗装（上甲板やエッジ垂直方向の鋼板平坦部では無機ジンクプライマー塗装だが、エッジ部では有機ジンク塗装）の影響、航行中の応力方向の影響などが考えらえる。

Table 5-1 Coating deterioration rate between 4.8 and 7.3 years.

Component	Direction	Deterioration rate (mm/y)		Ratio (%)
		Conventional steel	Corrosion resistant steel	
Upper deck longitudinal member	Edge line (per one side)	6.2	4.5	73
	Perpendicular to edge line (per one side)	3.0	2.2	73
Upper deck plate	All (radius equivalent to circle)	3.7	2.5	68

5. 4. 2 耐食鋼の効果に関する実船暴露試験、実験室腐食試験の比較

耐食鋼の効果比率について、本章実船と 4 章で述べた実船暴露試験・実験室腐食試験を比較する。実船暴露試験結果および実験室腐食試験結果を Fig. 5-15 に示す。Fig. 5-15 は 4.4.4 項の Fig. 4-14 に対して、横軸、縦軸を以下のとおり、変換したものである。横軸は、4.4.4 項で述べたように、実船ダブリングプレートの塗膜劣化速度に対して、実験室試験の劣化速度が 10 倍であったことから、実験室試験の時間を 10 倍にした実船相当時間に変換してある。縦軸は塗膜劣化面積をスクラ

イブ長さで除し、さらに、2で除することで片側塗膜劣化幅に変換してある。4.4.4項でも述べたが、耐食鋼ダブルングプレートの塗膜劣化は従来鋼の75%に抑制され、実験室試験での耐食鋼の効果とほぼ一致している。

本船上甲板ロンジエッジ、上甲板での塗膜劣化速度はFig. 5-3に示すように、4.8年以前に発生した劣化の4.8年から7.3年の間の劣化速度である。従って、劣化発生からの経過時間は2.5年～7.3年のものがある。そこで、Fig. 5-15に示す実験室試験において、実船相当時間：0～2.5年、0～2.6年、…0～7.3年の間の至近2.5年の劣化速度を求め、その平均値を算出した。その結果、従来鋼では2.4mm/y、耐食鋼では1.8mm/yであり、耐食鋼の従来鋼に対する劣化速度比率は72%であった。この比率は、Table 5-1に示す実船における従来鋼に対する耐食鋼の劣化速度比率約70%と合致する。このことから、実船での耐食鋼の効果が、実船暴露試験結果および実験室試験結果と整合性のあることを確認した。

	Laboratory test	Doubling plate on upper deck in WBT
Coating specification (Actual film thickness)	<ul style="list-style-type: none"> Inorganic zinc primer Modified epoxy 160μm × 2 coats(350μm) 	<ul style="list-style-type: none"> Inorganic zinc primer Tar epoxy 150μm × 2 coats(460μm)
Conventional steel	○	●
Corrosion resistant steel	□	■

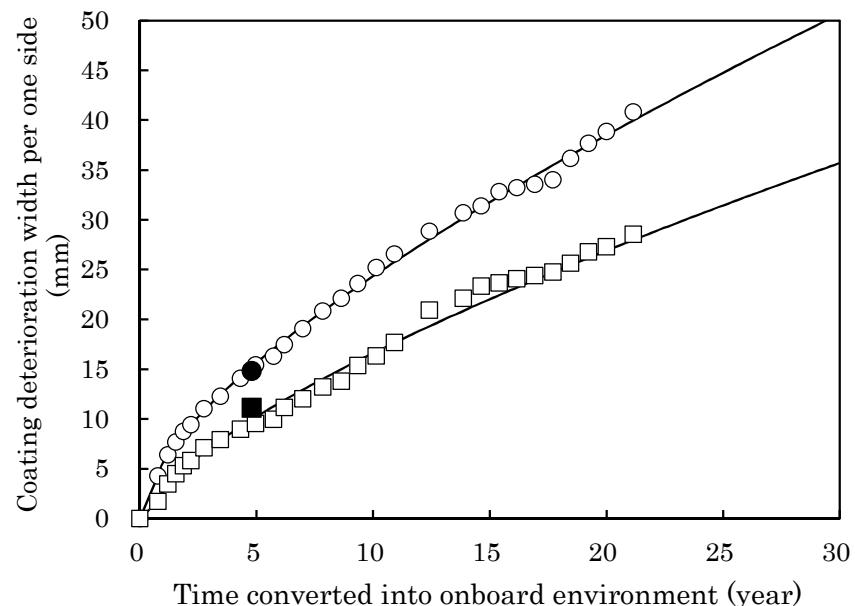


Fig. 5-15 Transition of coating deterioration width from scribe on conventional and corrosion resistant steels in laboratory cyclic corrosion test and onboard doubling plate test.

5. 4. 3 耐食鋼の塗装寿命延長効果

Fig. 5-16に上甲板ロンジエッジにおける総エッジ長さに対する塗膜劣化長さ率と時間の関係を示す。従来鋼、耐食鋼それぞれ4.8年、7.3年の塗膜劣化長さ率を線形近似した。ここで、塗膜劣化長さ率は、各タンク各区画における塗膜劣化長さの合計を各タンク各区画におけるロンジエッジ長さの合計で割ったものであるので、ここで言う塗膜劣化長さ率は各タンク各区画の平均情報である。IACS（国際船級協会連合）/Recommendation 87²⁵⁾では、塗膜状態がFAIR（エッジ部にお

いては劣化長さ比率が 20%以上) になった時、再塗装を推奨している。Fig. 5-16 から、従来鋼では 18 年、耐食鋼では 25 年で塗膜劣化長さ率が 20%に至る。

前記は 4.8 年、7.3 年の結果から線形近似により求めたものであるが、塗膜劣化長さの経時変化は、劣化の数、個々の劣化の進展速度、劣化の合体頻度の経時影響を受ける。本ロンジエッジでは、4.8 年から 7.3 年にかけて新規に発生する劣化が激減していることや、劣化の合体が見られることが、さらに、Fig. 5-15 の実験室試験が示すように、個々の劣化の進展速度が経時により鈍化すると考えられる（鈍化する理由は、経時により、塗膜欠陥あるいは塗膜欠陥近傍の塗膜剥離部から、塗膜劣化先端までの距離が長くなり、劣化先端まで水、塩化物イオン等の腐食性物質が到達しにくくなるためと考えられる）ことから、7.3 年以降の劣化長さの増加速度は低下することが考えられる。したがって、耐食鋼の再塗装までの平均寿命は 25 年あるいはそれ以上と考えられる。

なお、今後の課題として、本章記載の塗膜劣化測定手法により 7.3 年以降も劣化測定を継続すること、そして、それにより前記考察のロンジエッジ塗膜劣化速度低下の確認と耐食鋼の塗装寿命見積もり精度向上が挙げられる。また、上甲板でも塗膜劣化測定の継続と、それによる耐食鋼の塗装寿命見積もりが課題として挙げられる。

以上のとおり、耐食鋼の塗装寿命延長効果を実船で確認出来たが、塗装寿命が延長することにより、再塗装フリーあるいは再塗装頻度・工数の減少がもたらされ、船舶のライフサイクルコスト低減に寄与できると考えられる。

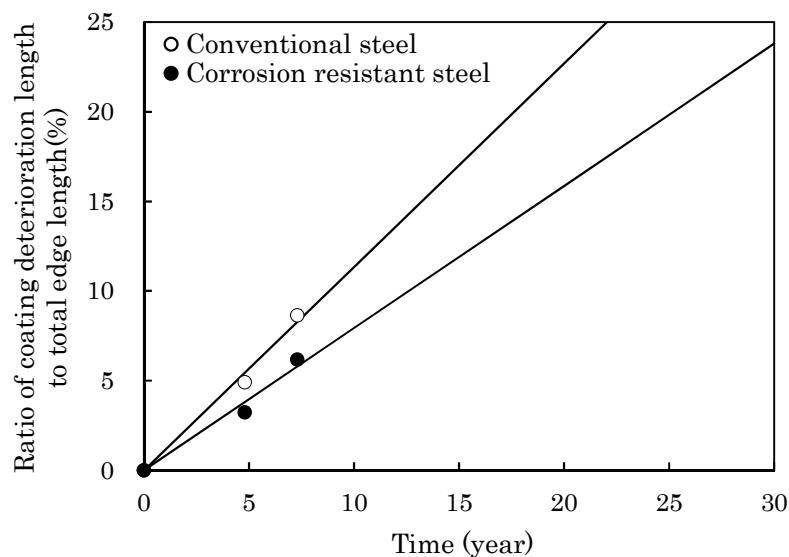


Fig. 5-16 Transition of ratio of coating deterioration length to total edge length on upper deck longitudinal member.

5. 5 結言

WBT 耐食鋼を適用した実船 WBT の塗膜劣化挙動を調査した結果、以下のことが分かった。

(1) WBT 上甲板における耐食鋼の塗膜劣化面積は、4.8 年、7.3 年いずれにおいても従来鋼の約 40%に抑制されていた。上甲板ロンジエッジにおける耐食鋼の塗膜劣化長さは 4.8 年、7.3 年いずれにおいても従来鋼の約 70%に抑制されていた。

（2）上甲板、ロンジエッジいずれについても、4.8 年から 7.3 年の間に、単独で成長する劣化、合体する劣化、そして、4.8 年以降、新規に発生する劣化が観察された。上甲板に比べて、ロンジエッジでは、新規に発生する劣化は非常に少なかった。

（3）上甲板、上甲板ロンジエッジいずれの塗膜劣化大きさ頻度においても、耐食鋼は小さい劣化の頻度が大きく、大きい劣化の頻度が小さかった。

（4）4.8 年から 7.3 年にかけて単独で成長する劣化の進展速度を調査した結果、ロンジエッジ方向の片側劣化速度は、ロンジエッジ垂直方向の約 2 倍であった。ロンジエッジ垂直方向と上甲板での劣化速度はほぼ同等であった。

（5）実船上甲板、ロンジエッジ方向、ロンジエッジ垂直方向のいずれにおいても、耐食鋼の塗膜劣化速度は従来鋼の約 70% に抑制されていた。

（6）実船暴露試験および実験室腐食試験での従来鋼に対する耐食鋼の塗膜劣化速度比率が、本実船での比率と合致した。このことから、実船での耐食鋼の効果が、実船暴露試験、実験室腐食試験と整合することを確認した。

（7）上甲板ロンジエッジでの塗膜劣化長さ率の経時変化および塗膜劣化挙動から、耐食鋼のロンジエッジでの平均再塗装寿命は 25 年あるいはそれ以上と考えられる。

（8）今後の課題として、上甲板および上甲板ロンジエッジにおける塗膜劣化測定の継続と、上甲板では耐食鋼の塗装寿命見積もり、ロンジエッジでは塗膜劣化速度低下の確認と耐食鋼の塗装寿命見積もり精度向上が挙げられる。

第6章 セルオートマトンによるスクライプ塗装鋼板 の塗膜下腐食シミュレーション手法

6. 1 緒言

バラストタンク（WBT）上部の腐食は塗膜欠陥を起点とする塗膜下腐食の拡大と塗膜剥離後の全面腐食により生じる。4章、5章で示したように、WBT 耐食鋼（以下で耐食鋼または CRS とよぶ）により、WBT 内環境下の塗膜下腐食進行速度を抑制できる。この耐食鋼を WBT 内構材に使用すれば、塗装・鋼材切替え寿命延伸によるライフサイクルコスト低減と、腐食予備厚引下げによる船体軽量化・温室効果ガス削減の効果を期待できる。耐食鋼を使用した WBT 防食技術の有効性を検証するには、塗装寿命・鋼材切替え寿命に相当する長時間にわたって、WBT パネル単位で塗膜下腐食・全面腐食一貫シミュレーションを実施し、鋼種の違いが塗膜残存面積・腐食深さの統計値に与える影響を定量的に評価する必要がある。

船体構造部材の腐食シミュレーション手法に関する従来研究は 1.3.3 項で述べたとおりである。Yamamoto et al.⁴⁹⁾の腐食モデル、すなわち、塗膜の劣化過程、孔食点発生への遷移過程、孔食点の進展過程からなる 3 段階モデルが代表的であり、そのモデルによる 25 年予測値は CSR/腐食予備厚¹⁶⁾²²⁾の設定にも採用されている。しかしながら、1.3.3 項で述べたとおり、本モデルにおけるパラメタ値は膨大な実船データから求められるものであり、実船データの少ない耐食鋼において、実験室腐食試験データをパラメタ値にどうように反映させるかの課題がある。

また、山本ら⁸⁾のバルクキャリア貨物倉塗装鋼板の腐食シミュレーション手法では、ピット座標が一様乱数で決められるので、フリーエッジや溶接ビードに生じる薄膜部やスクライプを起点とする塗膜下腐食を再現することができない。

大沢ら⁷⁷⁾は、4 章で示したスクライプ塗装鋼板実船暴露試験に供された試験板腐食部の表面キャラクタライゼーションを実施し、スクライプから離れた部分にも腐食ピットが多数存在することを示すとともに、ピット底ベベル角 θ と腐食ピット深さ d の相関関係を調べた。Kawamura et al.⁷⁸⁾は、山本ら⁸⁾のモデルを、 θ と d の相関を考慮でき、スクライプ上にのみピットが配置されるよう改良し、4 章実船暴露試験供試板のスクライプ位置平均腐食深さの再現に成功した。しかし、Kawamura et al.⁷⁸⁾の手法では、機械的塗膜欠陥の領域を先駆的に与える必要があるので、経年船の WBT で見られる、多数起点から塗膜劣化が拡大・合体してできる塗膜損傷領域で金属腐食が逐次活性化する現象を解析できない。また、大沢ら⁷⁷⁾が報告したスクライプ以外で腐食ピットが多数生じる現象も再現できない。

これらの問題は、任意形状の塗膜欠陥から塗膜劣化が拡大・合体する現象を解析できる手法を新たに開発し、それにより計算される塗膜損傷領域にピットを逐次生成させて腐食量を計算する塗膜損傷・腐食減耗一貫解析を実施すれば解決できるが、そのような研究例はない。

塗膜損傷は伝染病の感染と類似性を有する。伝染病感染の数値シミュレーション手法の一つにセルオートマトンがある（例えば⁷⁹⁾）。セルオートマトンは、計算アルゴリズムが単純で高速計算が可能、自発的な領域形成を実現でき境界探索が不要などの利点を有し、健全塗膜・塗膜劣化部・金

腐食部の複数領域が混在する塗膜下腐食の解析に適している。そこで、本章では、2次元セルオートマトン塗膜損傷解析手法を開発し、Kawamura et al.⁷⁸⁾の孔食シミュレーション手法と統合することにより、WBT 上部腐食環境下にある塗装鋼板の塗膜損傷・腐食減耗一貫解析を実現する。開発手法の有効性は、4章スクライプ塗装鋼板の実船暴露・実験室腐食試験結果と解析結果を比較して検証する。さらに、解析結果に基づいて耐食鋼の塗膜劣化抑制効果の発現メカニズムについて論じる。

なお、本章は大沢ら⁸⁰⁾の知見に基づくものであり、APPENDIX は塩谷ら⁸¹⁾の知見に基づくものである。

6. 2 腐食試験

本章では、4章の実船ダブリングプレート暴露試験で使用されたスクライプ塗装鋼板の腐食部形状、4章の実験室腐食試験で使用されたスクライプ塗装鋼板の塗膜劣化幅を解析対象とする。また、以下で示す無塗装鋼板の実験室腐食試験結果を使用する。

6. 2. 1 無塗装鋼板実験室腐食試験

以下で、スクライプ塗装鋼板のスクライプ部、および塗膜下腐食の進行により塗膜の環境遮断効果と塗膜下腐食生成物の腐食抑制効果が消失した裸材同等の領域を“塗膜消失部”とよぶ。全面腐食状態にある無塗装鋼板では、腐食減耗量 d と暴露試験 t の関係をべき乗則

$$d = at^b \quad (6-1)$$

で近似する場合が多い。 a 、 b は材料・環境に依存する比例係数およびべき乗指数である。スクライプ塗装鋼板でも、塗膜消失部では d を局所腐食深さに読み替えれば式(6-1)が近似的に成立すると考えられる。

本研究では、異なる環境・表面状態（無塗装鋼板と塗膜消失部）の a 、 b の関係に以下を仮定する。

(Da) 鋼種が同じなら環境・表面状態が異なっても b は概ね等しい。

(Db) ある環境・表面状態で測定した異なる鋼種に対する a の比は、環境・表面状態が変わっても概ね等しい。

この場合、無塗装鋼板腐食試験により耐食鋼、従来鋼の a 、 b を測定すれば、スクライプ塗装試験板の塗膜消失部における b と鋼種による a の比を推定できる。

耐食鋼、従来鋼の無塗装試験板を、実験室で i)35°C、人工海水噴霧、2 h、ii)60°C、20~30 RH、4 h、iii)50°C、>95% RH、2 h を繰返す人工海水噴霧乾湿繰返し環境に 0.3 年間暴露する複合サイクル腐食試験(Cyclic Corrosion Test、CCT)を実施して減耗挙動を調べた。

この CCT 条件は、4章 Fig. 4-4 に示した条件のうち、5%NaCl 溶液噴霧を人工海水噴霧に変更したものである。試験板は板厚 6.0mm×幅 100mm×長さ 120mm であり、端面、腐食評価面の裏面および腐食評価面の端部をマスキングし、腐食試験に供した。そして、腐食試験 28 日、56 日、84 日、112 日経過後に、耐食鋼、従来鋼それぞれ 3 枚ずつ回収した。そして、試験片の除鏽後に評価面のうち 50mm×70mm の範囲を、レーザ粗さ計により 0.3mm ピッチで腐食深さを測定した。

Fig. 6-1 に、試験板の腐食深さの平均値である平均減耗量 d (mm) と試験時間 t (年) の関係を示す。Fig. 6-1 の d ~ t 関係を最小自乗法で式(6-1)のべき乗則に回帰した結果を Table 6-1 に示す。

Fig. 6-1 および Table 6-1 では、べき乗指数 b は耐食鋼の値が従来鋼の 94% に減じ、比例係数 a は耐食鋼の値が従来鋼の 77% に減じていたことが示されている。

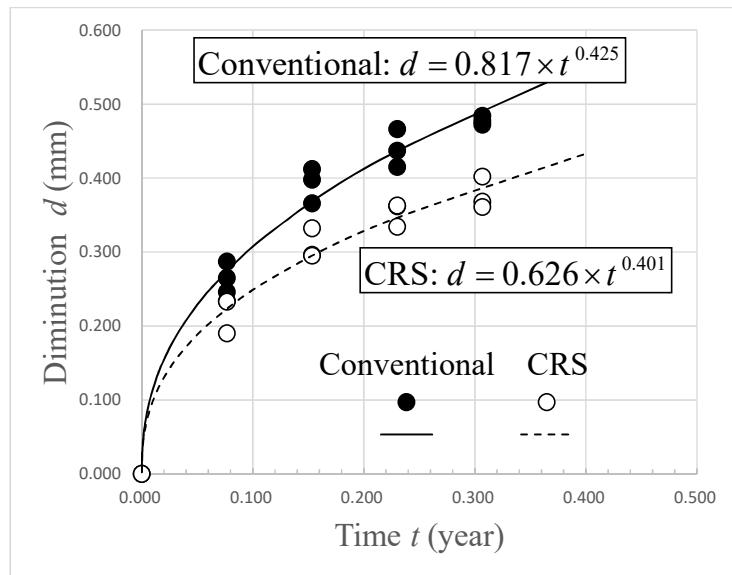


Fig. 6-1 Changes in the corrosion diminution of uncoated conventional steel and CRS panels measured in the cyclic corrosion test.

Table 6-1 Regressed coefficients and power exponents of diminution law for uncoated conventional steel and CRS panels tested in the cyclic corrosion test.

	Conventional	CRS
a (mm/year)	0.817	0.626
b	0.425	0.401

6. 2. 2 スクライプ塗装鋼板実験室腐食試験

Fig. 6-2 に 4 章 Fig. 4-14、5 章 Fig. 5-15 で示した実験室腐食試験 (CCT)、実船ダブリングプレート暴露試験におけるスクライプ塗装鋼板/塗膜劣化面積の経時変化を示す。Fig. 6-2 では、スクライプ周りの塗膜膨れ平均全幅 W_B と試験時間 (実船暴露環境換算値) t の関係で示している。塗膜膨れ平均全幅は、Fig. 5-15 における片側塗膜劣化幅を 2 倍にしたものであり、“膨れ”と“劣化”は同じ意味で使用している。

以下で W_B の時間増大率 dW_B/dt の経時変化を論じる。Fig. 6-2 においては、従来鋼、耐食鋼とも試験開始直後は dW_B/dt が概ね一定であるが、 W_B が従来鋼で 20mm、耐食鋼で 12mm に近づくと dW_B/dt が減少し、それ以後は dW_B/dt が概ね一定で推移している。以下でスクライプと塗膜膨れ外縁の距離を r_B と表す。塗膜膨れはスクライプに概ね平行な外縁形状を保ちつつ拡大したので、 r_B は W_B に対して約 1/2 になる。上記の実験結果は、 r_B が従来鋼で約 10mm、耐食鋼で約 6mm に近づくと塗膜損傷の拡大速度が低下することを示している。逆に塗膜消失部 (裸材同等) が塗膜損傷外縁から一定距離 \hat{r}_B (従来鋼で $\hat{r}_B \approx 10$ mm、耐食鋼で $\hat{r}_B \approx 6$ mm) 以内にあると塗膜損傷拡大速度が加速されると仮定できる。

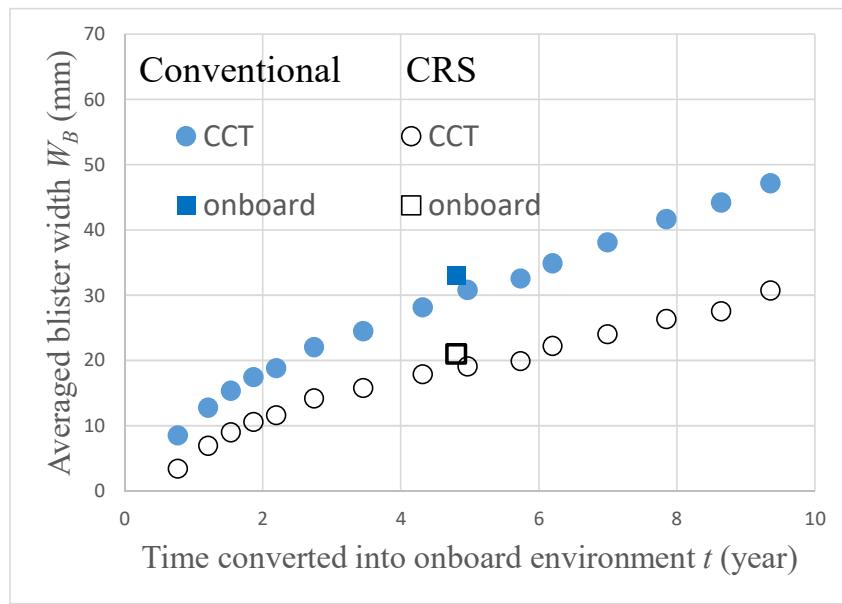


Fig. 6-2 Relationships between the averaged blister's width W_B and the elapsed time converted into onboard environment t of scribed coated conventional and corrosion resistant steel panels tested in CCT and onboard exposure tests.

6. 3 解析理論

6. 3. 1 塗装鋼板腐食の3段階モデル

山本ら⁸⁴⁹⁾は塗装鋼板の腐食過程を Fig. 6-3 の Phase I (塗膜劣化)、Phase II (孔食活性化までの遷移期間)、Phase III (孔食点成長) の 3段階でモデル化し、Phase III 中の腐食ピット深さ d の経過時間 t による変化を Phase I 持続時間 T_I 、Phase II 持続時間 T_{II} を用いてべき乗則

$$d(\tau) = a\tau^b; \tau = t - (T_I + T_{II}) \quad (6-2)$$

により近似した。これは式(6-1)の近似に相当する。

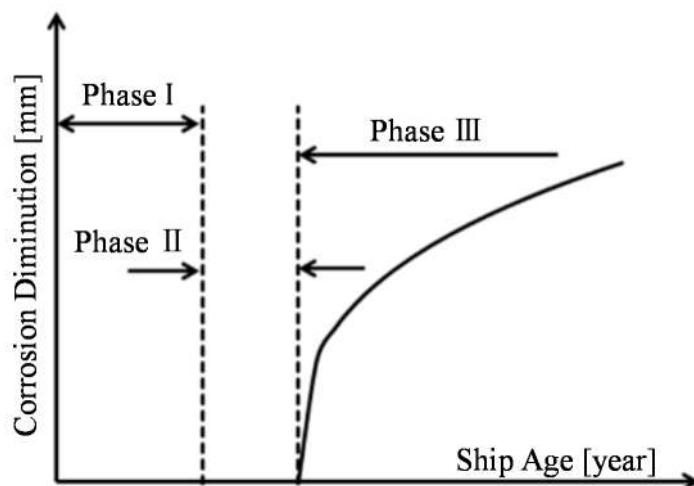


Fig. 6-3 Corrosion process model of coated steel panel.

このモデルでは、塗装寿命 T_0 と式(6-2)の a を確率密度分布 (p.d.f.) が式(6-3)の対数正規分布乱数で、塗膜損傷発生時から孔食活性化までの遷移時間 T_r を p.d.f. が式(6-4)の $g_{T_r}(t)$ である指数分布乱数で生成し、 b は材料定数として与える。対数正規分布の p.d.f. は式(6-3)の母数 σ, μ で定まる。 T_0 の確率分布の母数を σ_0, μ_0 と、 a の確率分布の母数を σ_a, μ_a とく。式(6-4)の α は T_r の確率分布母数である。

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma t} \exp\left(-\frac{(\ln t - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6-3)$$

$$g_{T_r}(t) = \alpha \exp(-at) \quad (6-4)$$

p.d.f. が式(6-3)で与えられる場合の平均 m と標準偏差 s は次式(6-5)で計算できる。

$$m = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right), s = \exp(2\mu + \sigma^2)\{\exp(\sigma^2) - 1\} \quad (6-5)$$

6. 3. 2 塗膜劣化過程(Phase I)

多数起点から塗膜劣化が拡大・合体し、その結果生じる塗膜損傷領域で金属腐食が逐次活性化する現象を解析するには、任意形状の塗膜欠陥から塗膜劣化が拡大・合体する現象を解析できる手法を開発する必要がある。

本章では、2次元セルオートマトン法^{例えれば⁷⁹⁾により塗膜損傷解析を実施する。山本ら^{8)⁴⁹⁾および Kawamura et al.⁷⁸⁾と同様に、塗装鋼板上の各点で Fig. 6-3 の Phase I~III を考える。時間を t 、 t の微小増分を Δt とする。解析領域を辺長 l_{cell} 、面積 $S_{cell}=(l_{cell})^2$ の 2次元矩形セルに分割する。セルの Phase 情報をセル状態変数 $stat$ に保持する。Phase I、II、III に対する $stat$ を COATED、STANDBY、ACTIVATED とする。}}

大沢ら⁷⁷⁾は、塗装試験板の塗膜膨れ外縁近傍に腐食進行度が塗膜消失部より小さな領域が存在する場合があることを示し、その原因が塗膜膨れ部腐食生成物の腐食抑制効果（以下で、“抑制効果”とよぶ）にあると論じた。抑制効果の有無を論理型セル状態変数 $shield$ で表す。効果があるとき $shield=TRUE$ 、消失したとき $shield=FALSE$ とする。 $shield=FALSE$ で $stat=STANDBY$ または $ACTIVATED$ のセルは 6.2.1 項の塗膜消失部に相当する。

状態変数 $stat$ 、 $shield$ の値により各セルの状態を以下のように分類する。

Phase I ($stat=COATED$)

Phase IIa ($stat=STANDBY, shield=TRUE$)

Phase IIb ($stat=STANDBY, shield=FALSE$)

Phase IIIa ($stat=ACTIVATED, shield=TRUE$)

Phase IIIb ($stat=ACTIVATED, shield=FALSE$)

Phase IIa は（膨れ下で）抑制効果が残り腐食ピットが活性化する前の状態、Phase IIb は抑制効果が消失した（裸材同等、6.2.1 項の塗膜消失部と同じ）状態で腐食ピットが活性化する前の状態、

Phase IIIa は（膨れ下で）抑制効果が残りピットの成長が始まっている状態、Phase IIIb は抑制効果が消失した（裸材同等の）状態でピットが成長している状態であると解釈できる。

提案モデルでは円錐形状腐食ピットをピット底セルで代表させる。このため腐食部に円錐で近似できる明瞭なピットが形成される以前、およびピット形成後もピット底以外では、腐食減耗が生じていても stat=STANDBY になる。Phase IIa では腐食ピット活性化前にセル位置に膨れ下の腐食生成物が存在することになるが、これは、Phase IIa セルでは腐食が生じていないのではなく、腐食は生じているがピット底として識別されないと解釈する。

以下で、塗膜劣化部(Phase II)・抑制効果消失部(Phase III)に接する健全塗膜を“塗膜外縁”とよぶ。塗膜外縁にある Phase I セル（以下で“外縁セル”とよぶ）とその近隣セルの中心間距離を r と表す。一般に塗膜外縁は塗膜内部点より短時間で劣化する。6.2.2 項のスクライブ塗装鋼板 CCT で一定時間後に dW_B/dt が概ね一定になったことより、影響半径 R_0 を考え、 $r \leq R_0$ なる Phase II/III セルが存在した場合に外縁セルの塗膜劣化が加速すると考える。外縁セルの劣化加速度率は、 $r \leq R_0$ なる個々の Phase II/III セル（以下で“近傍セル”とよぶ）による加速度率の和として評価する。各近傍セルによる加速度率は r が小さいほど大きいとする。

以上の議論より、Phase I の塗膜劣化を以下の手順で計算する。近傍セルの個数を n_0 、連番を i と、評価対象 Phase I セルと第 i 近傍セルのセル中心間距離を r_i とかく。

(Ia) $t=0$ で、各セルに Phase II/III セルに接しない場合の塗膜寿命 T_0 を乱数で与え、stat=COATED とする。 T_0 は p.d.f. が式(6-3)の対数正規分布乱数で与える。各セルで塗膜の環境遮断能 F_0 を考える。 F_0 の初期値を 1.0 として、 t について後述する式(6-9)により値を減少させ、 $F_0=0$ となつたとき stat=STANDBY としてセルを Phase II に遷移させる。

(Ib) Phase I セルで正規化残余塗装寿命 τ_0 を考える。 τ_0 の初期値は 1 で、時間 Δt について $\Delta\tau_0 = \Delta t/T_0$ 減少させる。

(Ic) 隣接セルの全てが Phase I であれば F_0 を $\Delta\tau_0$ 間に次式(6-6)の ΔF_{0n} だけ減少させる：

$$\Delta F_{0n} = m\tau_0^{m-1}\Delta\tau_0 \quad (6-6)$$

F_0 の変化が式(6-6)のみで与えられる場合の τ_0 と F_0 の関係を、 $m=0.01$ の場合について、Fig. 6-4 に示す。Fig. 6-4 に示されるように、 m が十分小さければ、 F_0 の初期状態 $t=0$ ($\tau_0=1.0$) から $t=T_0$ ($\tau_0=0$) になる直前まで 1 に近い値を保ち、 t が T_0 に (τ_0 が 0 に) 近づくと急減して零になる。

(Id) 隣接セルに Phase II/III セルが 1 つ以上ある場合は、第 i 近傍セルについて Δt 間の F_0 の減少量を次式(6-7)の ΔF_{0i} だけ増大させる。

$$\Delta F_{0i} = A_0 \Delta\tau_0 f_i (1/\bar{r}_i)^{p_0}; f_i = \begin{cases} 1.0 & (\text{Phase IIa/IIIa}) \\ f_{bare} & (\text{Phase IIb/IIIb}) \end{cases} \quad (6-7)$$

\bar{r}_i は次式(6-8)で計算する正規化セル間距離である。

$$\bar{r}_i = \begin{cases} r_i/l_0 & (r_i \geq l_0) \\ 1.0 & (r_i < l_0) \end{cases} \quad (6-8)$$

l_0 は基準セル辺長であり、 A_0 は対象セル面積が $S_{\text{cell}}=1$ 、近隣 PhaseII/III 領域までの正規化距離が $\bar{r}_i=1$ 、近隣 Phase II/III 領域面積が 1 の場合の劣化加速率である。 p_0 は劣化加速の距離依存性を決める指數、 f_{bare} は近傍セルの抑制効果が消失している場合 (Phase III、裸材同等) の加速係数である。

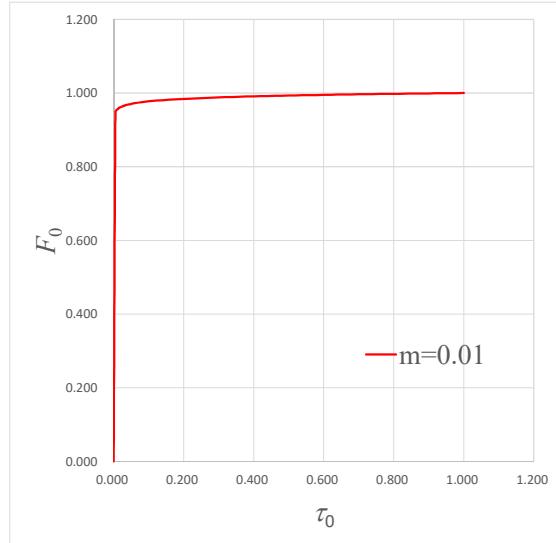


Fig. 6-4 Relationship between normalized coating life τ_0 and coating barrier capacity F_0 ($m=0.01$).

(Ie) 時間増分 Δt に対して前時刻の F_0 を次式(6-9)の ΔF_0 だけ減少させる :

$$\Delta F_0 = \Delta F_{0n} + \sum_{i=1}^{n_0} \Delta F_{0i} \quad (6-9)$$

同一状態・同一面積の近傍損傷領域による単位面積外縁セルの劣化加速は S_{cell} に依存しない。 $S_{\text{cell}} < 1 (> 1)$ のとき同一領域中のセル数が増える (減る)。劣化加速が不変である条件を満たすには F_0 減少加速率を単位面積損傷セルの場合の S_{cell} 倍に減じる (増す) 必要がある。

一方、塗膜劣化は対象セル内の塗膜損傷伝播で表現できる。 F_0 減少速度は損傷伝播の速度に相当する。環境条件が同じなら 1 セル内の損傷伝播に要する時間は S_{cell} に比例する。よって F_0 減少速度は $1/S_{\text{cell}}$ に比例する。

このように、近隣損傷セルによる劣化加速率は S_{cell} に比例し、外縁セルの劣化速度は $1/S_{\text{cell}}$ に比例するので、双方が打ち消しあって式(6-7)に S_{cell} が現れない。

式(6-8)により l_0 以下の距離にある損傷セルによる F_0 減少量は r に依存せず一定になる。本研究では $l_0 = l_{\text{cell}}$ とする。

手続き(Ia)~(Ie)により、山本ら⁸⁾のようにピット深さ増に伴う円錐底面の拡大として表現することなく、塗膜損傷の拡大を直接解析できる。

影響半径 R_0 を 6.2.2 項の \hat{r}_B に対応させ、式(6-6)および Fig. 6-4 のように F_0 を τ_0 に対して非線形に変化させることにより、Fig. 6-2 の実験事実、すなわち $r_B > \hat{r}_B$ で塗膜損傷拡大速度 dW_B/dt が初期値から減少して概ね一定になる現象を再現できる。

例として対象セルと周辺の Phase II/III セルが Fig. 6-5 の位置関係にある場合を考える。 $n_0=6$ で

$i=1 \sim 5$ は Phase IIa/IIIa、 $i=6$ は Phase IIb/IIIb である。図では $R_0=2l_{\text{cell}}=2l_0$ としたので、各セルの正規化セル距離は $\bar{r}_1 = \bar{r}_3 = \sqrt{2}$ 、 $\bar{r}_2 = \bar{r}_4 = 1.0$ 、 $\bar{r}_5 = \bar{r}_6 = 2.0$ になり、 Δt 間の対象セルの F_0 減少量 ΔF は次式(6-10)で計算できる。

$$\Delta F = \left[m\tau_0^{m-1} + A_0 \left\{ 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{p_0} + 2(1)^{p_0} + \left(\frac{1}{2} \right)^{p_0} + f_{\text{bare}} \left(\frac{1}{2} \right)^{p_0} \right\} \right] \Delta\tau_0 \quad (6-10)$$

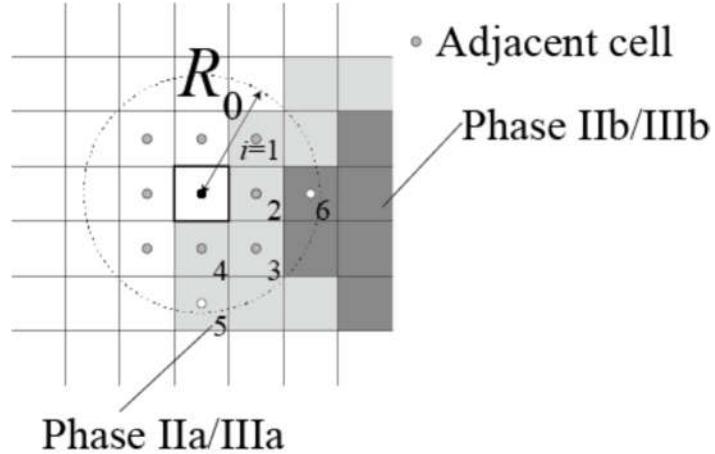


Fig. 6-5 Adjacent and neighbor cells in the influence radius R_0 .

6. 3. 3 孔食活性化までの遷移過程(Phase II)

6.3.1 項の Phase I 持続時間 T_I は Phase II への遷移時刻であり、Phase II 持続時間 T_{II} は T_r に等しい。

Phase II 開始時刻(T_I)からの経過時間を $\tau = t - T_I$ とおく。塗膜損傷発生から孔食活性化までの遷移時間 T_r の p.d.f. が式(6-4)で与えられる場合の、時刻 t 以前に活性化しない確率は次式(6-11)で計算できる。

$$\begin{aligned} \Pr[t < T_I + T_{II}] &= \Pr[\tau < T_r] = 1 - \Pr[T_r \leq \tau] \\ &= 1 - \int_{-\infty}^{\tau} g_r(\xi) d\xi = 1 - (1 - \exp(-\alpha\tau)) = \exp(-\alpha\tau) \end{aligned} \quad (6-11)$$

時刻 t から $t + \Delta t$ の間に活性化する確率 P_{pit} は式(6-4)(6-11)より次式(6-12)で計算できる。

$$P_{\text{pit}} = \frac{g_r(\tau)\Delta\tau}{\Pr[T_r > \tau]} = \frac{\alpha \exp(-\alpha\tau)}{\exp(-\alpha\tau)} \Delta\tau = \alpha\Delta\tau = \alpha\Delta t \quad (6-12)$$

よって、時間増分が Δt のとき、Phase II のセルで、毎時間ステップで一様乱数によるルーレット選択を行い、式(6-12)で計算される確率 P_{pit} でセルを Phase III に遷移させれば、Phase II の扱いが山本ら⁸⁾⁴⁹⁾の指數分布モデルと等価になる。Phase III 遷移時に `stat=ACTIVATED` にし、遷移時刻を T_p

とする。 T_{II} は $T_p - T_{\text{I}}$ になる。

6. 3. 4 孔食活性後の腐食進行(Phase III)

Phase III 遷移後の時間増分 Δt 中のピット深さ増分 Δd は式(6-2)から次式(6-13)で計算できる。

$$\Delta d = \int_{\eta=\tau}^{\tau+\Delta t} ab\eta^{b-1} d\eta ; \tau = t - T_p, T_p = T_{\text{I}} + T_{\text{II}} \quad (6-13)$$

通常は $b < 1.0$ であるので式(6-13)を前進オイラー積分で計算すると $\tau=0$ ($t=T_p=T_{\text{I}}+T_{\text{II}}$) のとき被積分関数が特異になる。よって、式(6-13)は後退オイラー積分により計算する。

6. 3. 5 腐食生成物の腐食抑制効果(Phase IIa/IIIa)

Shield=TRUE である Phase IIa/IIIa セル（以下で抑制セルとよぶ）において腐食生成物の腐食抑制能を考える。抑制セルでは、式(6-12)の P_{pit} と式(6-3)の p.d.f. で与えた a を f_s ($0 \leq f_s \leq 1.0$) 倍に修正する。 f_s は初期値を $f_{s,0}$ ($0 \leq f_{s,0} \leq 1.0$) とし、抑制能の減退につれて f_s を増大させ shield=False で $f_s=1.0$ にする。

抑制セルの近傍に shield=False である Phase IIb/IIIb セル（以下で近隣 IIb/IIIb セルとよぶ）があると抑制セルの抑制能減退が早まると考える。抑制セルと近隣 IIb/IIIb セルの中心間距離を r と表す。6.3.2 項と同様に影響半径 R_s を考え、 $r \leq R_s$ なる近隣 IIb/IIIb セルが存在した場合に抑制能の減退が加速すると考える。6.3.2 項と同様に、加速効果を $r \leq R_s$ なる全ての近隣 IIb/IIIb セルで考え、その寄与分の和が対象セルの抑制能減少量になるとする。近隣 IIb/IIIb セルの寄与は r が小さいほど大きいものとする。

以上の議論より、抑制能の減退を以下の手順で計算する。 $r < R_s$ なる近隣 IIb/IIIb セルの個数を n_s と、連番を i と表す。抑制能の“半減期” T_h ($0 < T_h < 1.0$) を設定する。

(Sa) $t=T_{\text{I}}$ (Phase I 終了時) に乱数によりセルの抑制効果持続時間 T_s を与え、shield=TRUE とする。 T_s は p.d.f. が式(6-3)の対数正規分布乱数で与える。各セルで抑制能 F_s を考える。 F_s は $t=T_{\text{I}}$ で 1.0 として $t-T_{\text{I}}$ が増すにつれて減少させ、 $F_s=0$ で shield=False にする。

(Sb) 抑制セルで正規化残余抑制寿命 τ_s を考える。 τ_s の初期値は 1 で、時間が Δt 経過すると $\Delta \tau_s = \Delta t / T_s$ 減少する。

(Sc) 隣接セルの全てが stat=COATED または shield=TRUE であれば F_s を Δt 間に次式(6-14)の ΔF_{sn} だけ減少させる。

$$\Delta F_{sn} = \Delta \tau_s \quad (6-14)$$

(Sd) $r < R_s$ なる近隣 Phase IIb/IIIb セルが 1 つ以上ある場合は、第 i 近傍セルについて Δt 間の F_s の減少量を次式(6-15)の ΔF_{si} だけ増大させる。

$$\Delta F_{si} = A_s \Delta \tau_s (1 / \bar{r}_i)^{Ps} \quad (6-15)$$

A_s は $S_{\text{cell}}=1$ である抑制セルの $\bar{r}_i=1$ の距離にある単位面積の近傍 IIb/IIIb セルによる F_s 減少加速

率、 \bar{r}_i は式(6-8)の正規化距離、 p_S は F_S 減少の距離依存性を決める指標である。式(6-15)に S_{cell} が現れないのは式(6-7)と同じ理由による。

(Se) 時間増分 Δt に対して前時刻の F_S を次式(6-16)の ΔF_S だけ減少させる：

$$\Delta F_S = \Delta F_{Sn} + \sum_{i=1}^{n_S} \Delta F_{Si} \quad (6-16)$$

(Sf) $F_S > 0$ のとき $f_S(F_S)$ を次式で計算する。

$$f_S(F_S) = f_{S,0} + (1 - f_{S,0})(1 - F_S)^{(-\ln(2)/\ln(T_h))} \quad (6-17)$$

f_S の F_S に対する変化を $f_{S,0}=0.1, T_h=0.1, 0.3, 0.5$ の場合について、Fig. 6-6 に示す。式(6-17)より f_S は $F_S=0$ で 1.0 に、 $F_S=1.0-T_h$ で 0.55 になり、 T_h が大きいほど長期にわたり抑制効果が持続する。

以上の定式化により、Phase II 遷移からしばらくはピットの発生・成長が抑制されるが、時間の経過につれて抑制効果が減退する現象を表現できる。

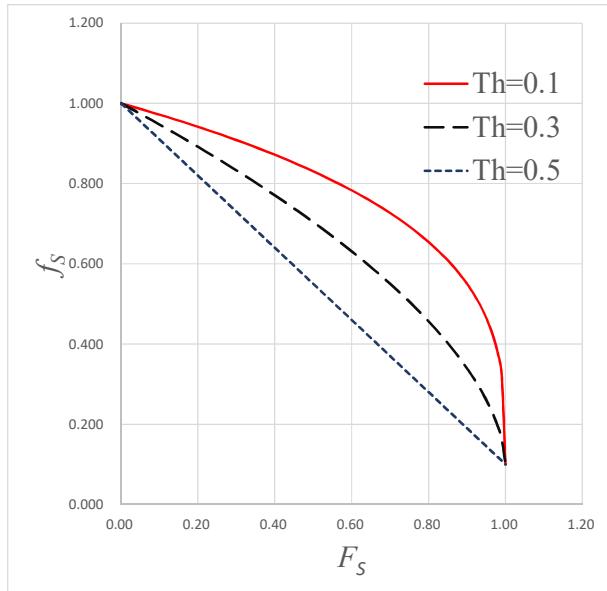


Fig. 6-6 Change of the shield factor f_S with the decrease of the rust shield capacity F_S (for cases with $f_{S,0}=0.1$ and $T_h=0.1 \sim 0.5$).

6. 3. 6 腐食面形状

6.3.2 項～6.3.5 項の状態判定と状態量更新を行い、各時間ステップでピット底の xy 座標と深さのリスト $\{(x_{p1}, y_{p1}, d_{p1}), \dots, (x_{pM}, y_{pM}, d_{pM})\}$ を得る。 M はピットの総数である。リストの各要素に乱数でピット底ベベル角 θ_i を与え、山本ら⁸⁾、Kawamura et al.⁷⁸⁾と同様にピット形状を円錐で近似してそれらの包絡面として腐食面を形成する。具体的には第 i セル (中心座標 (x_{ci}, y_{ci})) の腐食深さ d_i を次式(6-18)で計算する。

$$d_i = \max \left(\frac{R_j - r_{i,j}}{R_j} d_{pj} \right) \quad (j = 1, \dots, M) \quad (6-18)$$

$$; R_j = d_{pj} \tan \left(\frac{\pi \theta_j}{2} \right), \quad r_{i,j} = \sqrt{(x_{ci} - x_{pj})^2 + (y_{ci} - y_{pj})^2}$$

R_j は第 j ピット円錐と板面の交線（円）の半径、 $r_{i,j}$ は第 i セル中心と第 j ピット頂点の距離である（Fig. 6-7 参照）。第 i セルが Phase I である場合は式(6-18)によらず $d_i=0$ とする。

本節で提案する諸規則を各セルに適用することで確率的セルオートマトンを構築できる。このセルオートマトンでは時間とともに Fig. 6-3 の腐食モデルに従い状態が遷移し、セル間の相互作用により遷移速度が加速することはあるが遷移が停止することではなく、無限時間後には全セルが Phase IIIb（全面腐食状態）に達する。

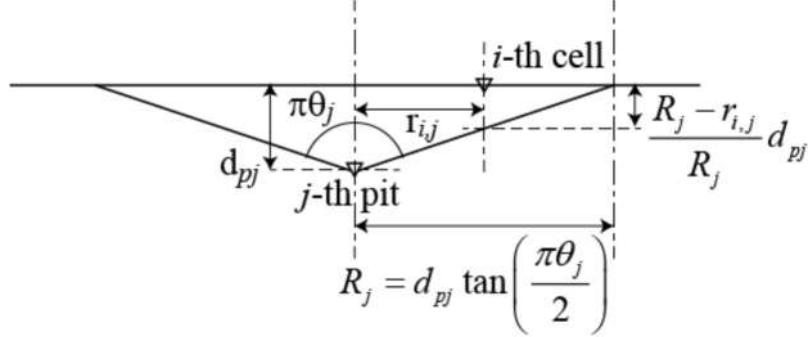


Fig. 6-7 Cross sectional shape of a corrosion pit.

6. 4 スクライプ塗装試験板の腐食シミュレーション

6. 4. 1 解析対象

6.3 節の解析手法により、4 章のスクライプ試験板腐食試験のシミュレーションを行った。計算終了時刻 $t_{\text{end}}=10$ 年とし、時間増分は $\Delta t=0.01$ 年とした。Fig. 6-8 に示すように、解析領域に辺長 $l_{\text{cell}}=2.5\text{mm}$ のセルを x, y 方向に 80×80 個（寸法 $200\text{mm} \times 200\text{mm}$ ）配置し、解析領域中央に幅 1 セル、長さ 40 セル ($2.5\text{mm} \times 100\text{mm}$) の線状塗膜欠陥を設ける。この欠陥領域で $T_0=T_r=0$ とすれば計算開始直後から金属面が直接暴露される状態、すなわちスクライプを表現できる。セル寸法は、続報で実施する大寸法パネルの解析でセル数が過大にならないように設定した。このため、計算モデルのスクライプ幅 ($l_{\text{cell}}=2.5\text{mm}$) は実寸 (0.7mm) よりも大きくなっている。

6.3.2 項で定義したセル状態（Phase I, IIa/IIb, IIIa/IIIb）に対し、各セルの色調を白色：Phase I、灰色：Phase IIa、黒色：Phase IIb、紫色：Phase IIIa、赤色：Phase IIIb と変えて表示して状態変数（stat, shield）の時間・空間変化を図示する。

T_0, T_S, A_0, A_S, a は p.d.f. が式(6-3)の対数正規分布で与える。各変数の母数を (μ_0, σ_0) 、 (μ_S, σ_S) 、 (μ_{A0}, σ_{A0}) 、 (μ_{AS}, σ_{AS}) 、 (μ_a, σ_a) と、これから式(6-5)で計算される各変数の平均と標準偏差を (m_0, s_0) 、 (m_S, s_S) 、 (m_{A0}, s_{A0}) 、 (m_{AS}, s_{AS}) 、 (m_a, s_a) とかく。

以下で、 (μ_0, σ_0) を“塗装寿命パラメタ”、 R_0 と 6.3.2 項式(6-6)(6-7)の $m, A_0, p_0, f_{\text{bare}}$ を“塗膜劣化パラメタ”と、 (μ_S, σ_S) 、 R_S および 6.3.5 項式(6-15)(6-17)の $A_S, p_S, f_{S,0}, T_h$ を“抑制パラメタ”と、 (μ_a, σ_a) および式(6-2)(6-12)(6-13)(6-18)の b, α, θ_i を“腐食パラメタ”とよぶ。

本章で使用したセル辺長 ($l_{\text{cell}}=2.5\text{mm}$) は、7 章で解析を予定している 5 章の実船エッジ腐食長さ計測の離散化間隔 (5mm) よりも小さくなるよう選択した。セルオートマトンのパラメタはセル辺長に依存するので、セル辺長を 2.5mm 以下に変更した場合は、以下で決定するパラメタを適用できないことに注意が必要である。セル辺長に関する考察を本章付録に示す。

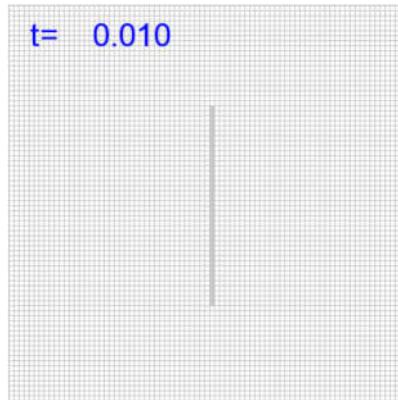


Fig. 6-8 Test panel model.

6. 4. 2 塗装寿命パラメタの決定

以下で、周囲の塗膜劣化部・塗膜消失部の影響を受けることなく、健全塗膜内の点から発生する塗膜損傷・腐食を、“原発性” 塗膜損傷・腐食とよぶ。的場⁸²⁾は船齢 t とタンク全体の平均的腐食状態の関係を、日本海事協会 Guidance for Corrosion Protection System of Hull¹⁰⁾の腐食状態指標（以下で NK 指標とよぶ）を用いて調べた。この調査では、4 章実船暴露の供試材と同等の塗装仕様（タールエポキシ 125μm×2 回塗り）の場合に、 $t>15$ 年で NK 指標 cD（塗装の広範囲な剥離）に達した場合が多かったと報告されている。

Sakashita et al.⁸³⁾は、船齢 29 年の LNG 船 WBT（タールエポキシ 230μm×1 回塗り）の腐食が進行したロンジ材を回収し、塗膜残存部の塗膜の FT-IR 分析を行った。そして、塗膜がエポキシ樹脂構造を維持しており、塗膜自体の劣化はなかったと報告している。この回収材の塗装仕様は 4 章の実船暴露および実験室腐食試験の供試材の仕様よりやや劣る。

$t=20$ 年 (>15 年) で広範囲な塗膜剥離が生じていたのに $t=29$ 年で健全塗膜と同等の塗膜が有限量残存していたことから、塗膜損傷は主として塗膜欠陥からの塗膜下腐食の拡大で生じたものであり、健全塗膜で 25 年未満に原発性の腐食が発生する可能性は小さいと考えることができる。

よって、4 章の実船暴露および実験室腐食試験の供試材と同等の塗装仕様の試験板が、薄膜部も塗膜欠陥もない状態で WBT 上甲板裏に暴露された場合に、塗装寿命 T_0 は 25 年以上になる蓋然性が高いと考えることができる。

一方、 T_0 の分散に関する定量的資料はない。的場⁸²⁾の調査では検査間隔（約 5 年）中に NK 指標が変化していた。この指標の変化は、主として塗膜下腐食の拡大により生じ、 T_0 の分散は副次的な影響しかなかったと推察される。そこで便宜的に、 T_0 の 68% 信頼区間が検査間隔（5 年）に相当すると仮定する。

以上の議論より、塗装寿命について以下を仮定する：

(P) 評価面に薄膜部・塗膜欠陥がない場合は、 $t=25$ 年まで塗膜損傷が発生せず、塗装寿命の標準偏差は約 2.5 年である。

本研究では、仮定(P)を満たす条件として $m_0=28$ (年)、 $s_0=2.5$ (年) を採用する。母数(μ_0 , σ_0)は式 (6-5)により逆算する。 μ_0 , σ_0 の真値は不明であり、上記は便宜的な設定であるが、6.6.2項で後述する理由により、6.4.3項の A_0 の調整により実験結果をほぼ正確に再現できる。

6. 4. 3 塗膜劣化・抑制・腐食パラメタの決定

本項では、塗装寿命パラメタ μ_0, σ_0 以外の塗膜劣化・抑制・腐食進行パラメタの決定方法を述べる。

以下で、“実験結果”とは 4 章のスクライブ塗装鋼板実船暴露試験または CCT の供試材の塗膜劣化部（塗膜膨れ）形状・面積および腐食部の試験板断面の形状・寸法をさす。Fig. 6-2 で従来鋼の dW_B/dt の減少が生じた（実船暴露環境換算）時刻の W_B の値を“拡大減速時膨れ幅” W_B^* とよぶ。

T_S, A_0, A_S, a は正値である。よって、 $(\mu_S, \sigma_S), (\mu_{A0}, \sigma_{A0}), (\mu_{AS}, \sigma_{AS}), (\mu_a, \sigma_a)$ は各変数の 99% 信頼区画下限を正にするため、変動係数が 0.3~0.4 になるように調整した。

式(6-2)の b は Table 6-1 の値（従来鋼 0.425、耐食鋼 0.401）を使用した。式(6-18)の θ_j ($\times \pi \text{ rad.}$) は Kawamura et al.⁷⁸⁾ を参考に平均 0.803、標準偏差 0.0595 の Weibull 分布で与えた。式(6-4)の α は山本ら⁴⁹⁾ と同じく $\alpha=0.36$ とした。腐食シミュレーションの時間増分は $\Delta t=0.01$ 年とした。式(6-12)より、 $P_{\text{pit}}=0.0036$ になる。式(6-8)の l_0 は $l_0=l_{\text{cell}}=2.5 \text{ mm}$ と、式(6-6)の m は 0.01 とした。

その他のパラメタは以下の(C-i)～(C-xii)の手順で反復計算により調整する。調整は、まず従来鋼について実施した。

(C-i) $(\mu_S, \sigma_S), (\mu_{A0}, \sigma_{A0}), (\mu_{AS}, \sigma_{AS}), (\mu_a, \sigma_a), R_0, R_S, f_{\text{bare}}$ の暫定値（初期値）を設定する。 R_0 の初期値は従来鋼の拡大減速時フクレ幅 W_B^* の約 1/2 とする。 p_0, p_S の初期値は 1.0 とする。

(C-ii) $(\mu_{A0}, \sigma_{A0}), R_0, f_{\text{bare}}, p_0$ を、スクライブ周り塗膜膨れ平均全幅 W_B の時間変化が Fig. 6-2 の従来鋼の実験結果と概ね一致するように調整する。

(C-iii) (μ_a, σ_a) を、 $t=4.8$ 年のスクライブ位置腐食深さが実験結果と概ね一致するよう調整する。

(C-iv) $(\mu_S, \sigma_S), (\mu_{AS}, \sigma_{AS}), f_{S,0}, T_h, R_S, p_S$ を、 $t_{\text{end}}=4.8$ 年の腐食部斜面形状が従来鋼の実験結果と概ね一致するよう調整する。

(C-v) (C-ii)～(C-iv)により更新した $(\mu_S, \sigma_S), (\mu_{A0}, \sigma_{A0}), (\mu_{AS}, \sigma_{AS}), (\mu_a, \sigma_a), R_0, f_{\text{bare}}, p_0, f_{S,0}, T_h, R_S, p_S$ を使用して、 W_B の時間変化、スクライブ位置腐食深さ、腐食部斜面形状を再計算する。

(C-vi) (C-v)の計算結果と実験結果の差が十分小さいときは最新の更新値を各パラメタの確定値とする。計算結果と実験結果の一致性が不良のときは(C-ii)～(C-iv)の調整を繰返す。

従来鋼のパラメタが確定した後に、以下の手順で耐食鋼のパラメタを決定する。

(C-vii) (μ_{A0}, σ_{A0}) の値は従来鋼と同一とする。

(C-viii) 耐食鋼と従来鋼の m_a の比が Table 6-1 の a の比と等しく、変動係数が耐食鋼と従来鋼で等しくなるように耐食鋼の (μ_a, σ_a) を決定する。

(C-ix) (μ_{A0}, σ_{A0}) に従来鋼と同じ値を使用し、 $R_0, f_{\text{bare}}, p_0$ を調整してスクライブ周りの塗膜膨れ平均全幅 W_B の時間変化が Fig. 6-2 の耐食鋼の実験結果と概ね一致するように調整する。 R_0 の初期値は耐食鋼の拡大減速時フクレ幅 W_B^* の約 1/2 とする。

(C-x) $(\mu_S, \sigma_S), (\mu_{AS}, \sigma_{AS}), f_{S,0}, T_h$ に従来鋼と同じ値を使用し、 R_S, p_S を $t_{\text{end}}=4.8$ 年の腐食部斜面形状が耐食鋼の実験結果と概ね一致するように調整する。

(C-xi) (C-viii)～(C-x)により更新した $(\mu_a, \sigma_a), R_0, f_{\text{bare}}, p_0, R_S, p_S$ を使用して、 W_B の時間変化、スクライブ位置腐食深さ、腐食部斜面形状を再計算する。

(C-xii) (C-xi)の計算結果と実験結果の差が十分小さいときは最新の更新値を各パラメタの確定値とする。計算結果と実験結果の一致性が不良のときは、 (μ_{A0}, σ_{A0}) 、 (μ_S, σ_S) 、 (μ_{AS}, σ_{AS}) 、 $f_{S,0}$ 、 T_h の微調整を許容しつつ(C-ix)～(C-x)の調整を繰返す。

手続き(C-ix)、(C-x)で R_0 、 f_{bare} 、 p_0 、 R_S 、 p_S を優先して調整対象にしたのは、これらの物理的意味が明確で、計算結果を実験結果に近づけるための調整が比較的容易なためである。手続き(C-i)～(C-xii)により決定した従来鋼および耐食鋼の塗装寿命・塗膜劣化・抑制・腐食パラメタの値をTable 6-2 に示す。Table 6-2 にはモデルの分類、確率分布の種類も明示した。

Table 6-2 で従来鋼、耐食鋼で列を分けていないパラメタは同一の値で先駆的に与えた。耐食鋼の矢印のパラメタは、従来鋼と異なる値をとることを許容しつつ調整したが、結果として従来鋼と等しい値により耐食鋼の実験結果と良好に一致する計算結果が得られた。

Table 6-2 Parameters of conventional steel and CRS used in cellular automaton analyses.

Parameter	Probability distribution	Value		Remarks
		Conventional	CRS	
Cell's coating life	T_0 (year)	Log-normal	mean stdev	28.646 2.872 Phase I, Coating degradation process
Coating's degradation acceleration factor	A_0	Log-normal	mean stdev	1.960 0.815 ← ← Phase I, Coating degradation process
Radius of influence range of corroded cells in the neighborhood	R_0 (mm)	Constant		12.5 10.0 Phase I, Coating degradation process, When there are Phase II/III cells within R_0 from the target cell, coating degradation of the cell accelerates.
Exponent of developing equation of F_0 (coating barrier capacity)	m	Constant		0.01 Phase I, Coating degradation process, $\Delta F_{0n} = m \tau_0^{m-1} \Delta \tau_0$
Magnification factor for bare metal substrate	f_{bare}	Constant		23.0 10.0 Phase I, Coating degradation process,
Exponent which controls the distance attenuation of corroded cell's acceleration effect	p_0	Constant		1.0 0.9 $\Delta F_{0i} = A_0 \Delta \tau_0 f_i (1/\bar{r}_i)^{p_0}$; $f_i = \begin{cases} 1.0 & (\text{IIa/IIIa}) \\ f_{bare} & (\text{IIb/IIIb}) \end{cases}$
Cell's probability of pit activation occurring in time increment	P_{pit}	Constant		0.0036 Phase II, Transition process to pitting activation, $P_{pit} = \alpha \Delta t$
Coefficient of pit growth's power law	a (mm/year)	Log-normal	mean stdev	0.929 0.376 0.787 0.302 Phase III, Corrosion pit growth, $d = \alpha \tau^b$; $\tau = t - T_p$, $T_p = T_1 + T_{II}$
Exponent of pit growth's power law	b	Constant		0.425 0.401
Cell's lifetime of rust shielding	T_S (year)	Log-normal	mean stdev	8.004 3.334 ← ← Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
Acceleration factor of rust shield effect's decline	A_S	Log-normal	mean stdev	0.312 0.096 ← ← Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
Radius of influence range of bare metal cells in the neighborhood	R_S (mm)	Constant		12.5 3.6 Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, When there are Phase IIb/IIIb cells within R_S from the target cell, rust shield effect's decline of the cell accelerates.
Exponent which controls the distance attenuation for rust shield effect's decline	p_S	Constant		1.0 0.9 Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, $\Delta F_{Sf} = A_S \Delta \tau_S (1/\bar{r}_i)^{p_S}$
Initial value of f_S	$f_{S,0}$	Constant		0.0 ← Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect,
Normalized half-life of rust shield effect	T_h	Constant		0.2 ← $f_S(T_S) = f_{S,0} + (1 - f_{S,0})(1 - F_S)^{(-\ln(2)/\ln(T_h))}$
Bevel angle of pit	θ (rad./p)	Weibull	mean stdev	0.8031 0.0595 Phase III, Corrosion pit, $R_j = d_{pj} \tan\left(\frac{\pi \theta_j}{2}\right)$
[Nomenclature]				
stdev	Standard deviation			t : Time
ΔF_{0n}	Decrease of coating barrier capacity(F_0) when all neighbor cells are Phase I.			T_p : Pit activated time
ΔF_{0i}	Decrease of coating barrier capacity(F_0) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase II/III in neighbor cells.			T_I : Duration of Phase I
f_i	Magnification factor of ΔF_{0i}			T_{II} : Duration of Phase II
\bar{r}_i	Normalized distance between the target cell and i -th cell			F_S : Phase IIa/IIIa cell's rust shield capacity
r_0	Normalized remaining coating life			$f_S(F_S)$: Decreasing rate for F_{pit} and a . Function of F_S
Δr_0	Decrease of normalized remaining coating life			ΔF_{Sf} : Decrease of rust shield capacity(F_S) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase IIb/IIIb in neighbor cells.
α	Inverse of mean phase I to II transition time			$\Delta \tau_S$: Decrease of normalized remaining shield life
d	Pit depth			R_j : Radius of intersection between j -th pit cone and non-corroded surface
				d_{pj} : Pit depth at j -th cell

6. 4. 4 腐食領域の面内形状・面積

Table 6-2 の塗装寿命・塗膜劣化・抑制・腐食パラメタを使用して、Fig. 6-8 の計算モデルによりスクライプ塗装鋼板の塗膜下腐食シミュレーションを実施した。解析は従来鋼、耐食鋼について10回ずつ実施し、セル状態の時間空間変化、スクライプ周り塗膜膨れ平均全幅 W_B 、腐食部断面形状を4章の実験結果と比較した。

各セルのパラメタを乱数で決定するので、計算結果は毎回異なる。 W_B 、断面形状とも 10 回の計算結果を平均化し、実験結果 (CCT: 従来鋼、耐食鋼各 3 スクライブ、実船暴露: 従来鋼、耐食鋼各 4 スクライブ) の平均値と比較した。

Fig. 6-9 に従来鋼スクライブ試験板の $t=0.6$ 、 2.4 、 4.8 、 10 年でのセル状態図の例を示す。図の白は健全塗膜、灰色は塗膜膨れ、黒は塗膜消失部 (裸材相当)、紫・赤は腐食ピット底を表す。腐食部表面はピット底を頂点とする円錐形で形成される (6.3.6 項参照) ので、灰色・黒でも紫・赤の周囲では腐食減耗が生じている。また、紫・赤セルで、腐食深さが他ピットの円錐面深さより小さく、包絡面でのピット底にならないものがある。灰色・紫部分では塗膜膨れ下で腐食抑制効果が残存しており、黒・赤部分は裸材同等の表面状態にある。

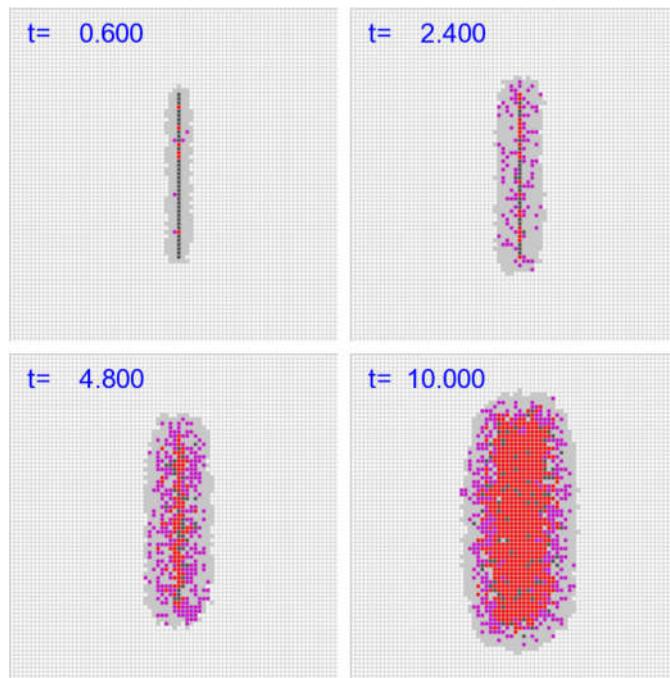


Fig. 6-9 Examples of calculated cell status of the scribe panel model (conventional steel, $t=0.6, 2.4, 4.8, 10.0$ years).

Fig. 6-9 では、試験板の表面状態が、スクライブからの膨れ拡大 ($t=0.6$ 年)、膨れ下での腐食ピット発生 ($t=2.4$ 年)、スクライブ周辺での腐食抑制効果の喪失 ($t=4.8$ 年)、裸材同等の腐食ピットの増大・拡散 ($t=10.0$ 年) と推移した様子が計算されている。

耐食鋼試験板でも Fig. 6-9 と同様なセル状態の変化が計算された。耐食鋼の膨れ拡大速度は従来鋼より小さく、同時刻でのセル状態を比較すると、耐食鋼の腐食領域 (膨れ部分+裸材同等部分) は従来鋼より有意に小さかった。Fig. 6-10 に $t=4.8, 10.0$ 年における耐食鋼のセル状態図の例を示す。Fig. 6-9 と Fig. 6-10 で $t=4.8, 10.0$ のセル状態図を比較すると、耐食鋼の腐食領域の幅が従来鋼の約 70% に減じていることが確認できる。

Fig. 6-11 に、スクライブ周りの塗膜膨れ平均全幅 W_B の計算結果と CCT 計測結果 (6.2.2 項) の比較を示す。図には 4 章の実船暴露試験の $t=4.8$ 年における計測結果も示す。図では、 W_B の拡大

減速を生じる前後の dW_B/dt の変化も含めて、計算結果が計測結果と良好に一致している。

以上の結果は、本研究で開発したシミュレーション手法により、WBT 上部の腐食環境に暴露された塗装鋼板の、機械的塗膜損傷周りの塗膜劣化拡大を精度よく再現できることを示している。

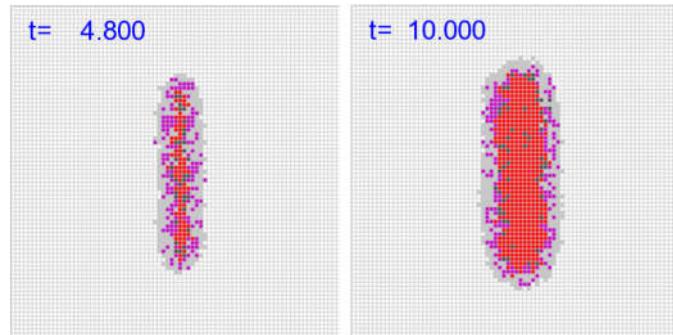


Fig. 6-10 Examples of calculated cell status of the scribe panel model (CRS, $t=4.8, 10.0$ years).

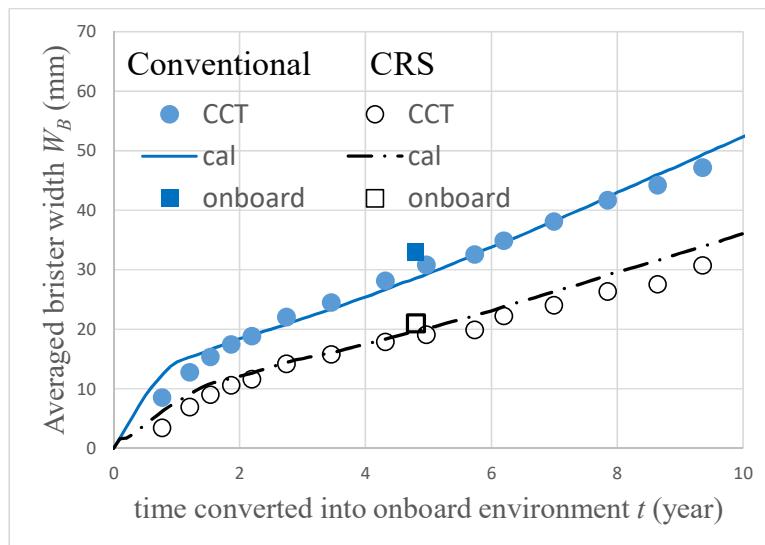


Fig. 6-11 Comparisons of calculated and measured (in CCT and onboard exposure tests) averaged blister's width W_B for conventional steel and CRS.

6. 4. 5 腐食面形状

Fig. 6-9 の従来鋼計算例の $t=4.8$ 年、 10.0 年における腐食部断面形状を Fig. 6-12 に示す。Fig. 6-12 の x はスクライブに垂直な座標で $x=100\text{mm}$ がスクライブ位置であり、 y はスクライブに平行な座標で $y=100\text{mm}$ がスクライブ中央である。

Fig. 6-12 では、腐食面全域で多数の円錐状腐食ピットが発生し、その包絡面として腐食面が形成されていること、腐食部全体はスクライブを底とする V 字谷形状を呈していることが示されている。この傾向は、大沢ら⁷⁷⁾の試験板腐食部キャラクタライゼーション結果と一致する。

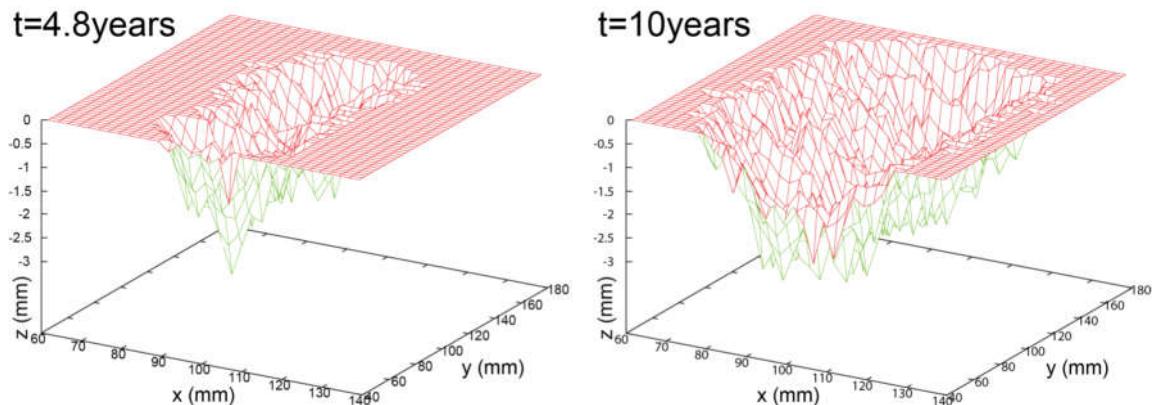


Fig. 6-12 Examples of calculated surface profile of the scribe panel model (conventional steel, $t=4.8, 10.0$ years).

Fig. 6-13 (a)に、Table 6-2 の従来鋼パラメタを使用した 10 回の計算結果の各々の均一化腐食表面プロファイル (4.3.2 項(3)参照) と、4 章の実船暴露試験板計測結果 (平均均一化腐食表面プロファイル、4.3.2 項(3)参照) の比較を示す。図では、計測した平均均一化腐食表面プロファイルが計算プロファイルのばらつき範囲に入っていることが示されている。Fig. 6-13 (b)に、計算結果と計測結果の平均均一化腐食表面プロファイルの比較を示す。図では、腐食部幅、最大腐食深さ、腐食部傾斜面形状の全てが計算と実験で良好に一致していることが示されている。

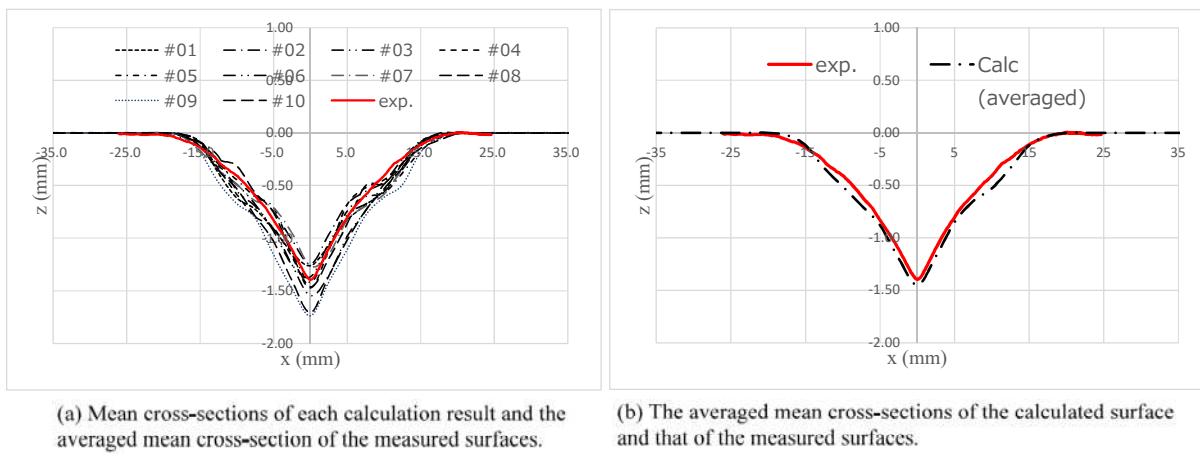


Fig. 6-13 Comparisons of mean cross sections on the xz-plane of the calculated and measured corroded surfaces of scribed panels (conventional steel, $t=4.8$ years).

Fig. 6-14 (a)に、Table 6-2 の耐食鋼パラメタを使用した 10 回の計算結果の各々の均一化腐食表面プロファイルと実船暴露試験板計測結果 (平均均一化腐食表面プロファイル) の比較を、Fig. 6-14 (b)に、計算結果と計測結果の平均均一化腐食表面プロファイルの比較を示す。従来鋼の場合と同様に、計測した平均均一化腐食表面プロファイルが計算プロファイルのばらつき範囲に入っていること、および平均均一化プロファイルの腐食部幅、最大腐食深さ、腐食部傾斜面形状の全てが計算と実験で良好に一致していることが示されている。

以上の結果は、本研究で開発したシミュレーション手法により、WBT 上部の腐食環境に暴露さ

れた塗装鋼板の、機械的塗膜損傷周りの鋼材腐食形状を精度よく再現できることを示している。

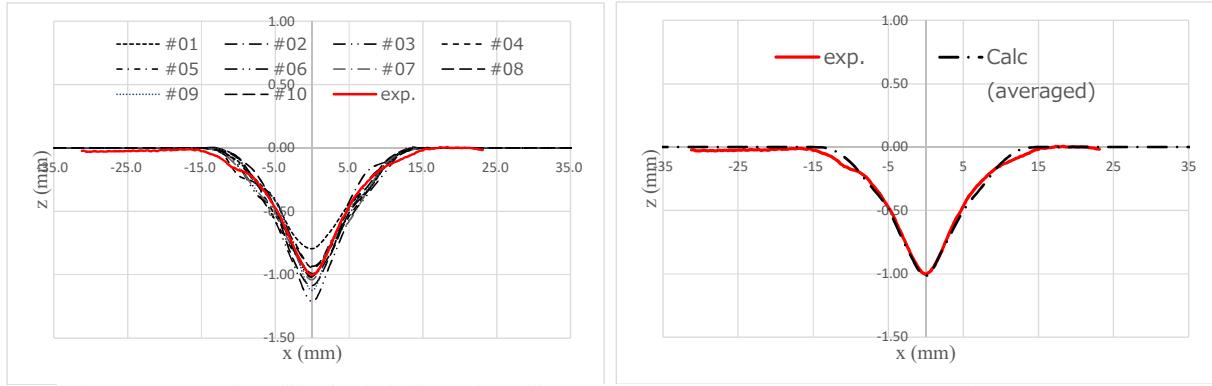


Fig. 6-14 Comparisons of mean cross sections on the xz-plane of the calculated and measured corroded surfaces of scribed panels (CRS, $t=4.8$ years).

6. 5 考察

6. 5. 1 耐食鋼の塗膜劣化抑制効果

6.4 節で述べたように、Table 6-2 のパラメタのうち T_0 、 θ 、 P_{pit} 、 m は鋼種によらず同じ確率分布・値を与えた。また、予備試験により a の鋼種による比率と b の値を与えた。その他のパラメタに鋼種による相違については、Table 6-2 で以下が示されている。

- (a) 塗膜劣化パラメタのうち A_0 、抑制パラメタのうち T_s 、 A_s 、 $f_{s,0}$ 、 T_h は鋼種によらず同一の値を使用できる。
- (b) 塗膜劣化パラメタのうち R_0 、 f_{bare} は耐食鋼の値が従来鋼よりも小さく、各々 80%、43.5% に減少させる必要があった。
- (c) 抑制パラメタのうち R_s は耐食鋼の値を従来鋼の値の 28.8% に減少させる必要があった。
- (d) 近隣影響のべき乗指数 p_0 、 p_s は従来鋼の 1.0 を耐食鋼で 0.9 に微調整する必要があった。
- (e) 本研究の塗膜劣化モデル (6.3.2 項) と腐食抑制効果モデル (6.3.5 項) は、塗膜の環境遮断効果が消失した ($>T_0$ となった) 領域に隣接する健全塗膜が膨れ部分およびその外側の塗膜消失部分からの影響で急速に劣化する現象と、膨れ部分の腐食抑制能が外側の塗膜消失部分の影響で急速に減退する現象を模擬している。このモデルでは、膨れ部分は塗膜の劣化を (健全塗膜内部点に比較して) 加速すると同時に、塗膜消失部分による急激な塗膜劣化を緩和する役割も果たしている。

4 章において、解析対象とした耐食鋼の塗膜下腐食で生じた鏽粒子は、従来鋼鏽粒子より微細であることを示した。微細な鏽粒子で構成される鏽層は水、酸素、塩化物イオン等の腐食因子の膨れ先端への供給を阻害し、膨れ先端および膨れ内部の腐食因子濃度を減少させる (4.4.3 項参照)。このため、耐食鋼では、膨れ先端および膨れ内部のピット活性化・腐食進行が阻害されると考えられる。

本項第 1 段落に示した Table 6-2 における鋼種によるパラメタの相違(b)(d)は、耐食鋼において、塗膜外縁の劣化に加速効果を有する膨れ・塗膜消失部の影響範囲が狭くなり、塗膜消失部による

急激な塗膜劣化が緩和されていることの現れであると解釈できる。同様に相違(c)(d)も、耐食鋼において、膨れ部腐食抑制能の減退を加速させる効果を有する塗膜消失部の影響範囲が狭くなっていることの現れであると解釈できる。これらの推定は、耐食鋼の錆層が緻密であることから予想される現象と合致している。よって、異なる鋼種・塗装仕様・腐食環境でスクライプ塗装鋼板の腐食試験を実施して、本研究で提案した計算モデルの解析パラメタを同定し、条件による R_0 、 f_{bare} 、 R_s 等の違いを調べれば、耐食鋼の塗膜下腐食抑制効果の影響因子を調査することが可能になると考えられる。

すなわち、本章で提案した計算モデルは、塗膜劣化面積の拡大と腐食面形状を高精度に再現できるのみならず、耐食鋼の塗膜下腐食メカニズムを定量的に調査する手段としても利用できる可能性があるといえる。

6. 5. 2 塗装寿命パラメタの推定精度が解析結果に及ぼす影響

6.4.2 項に述べたように、Table 6-2 の塗装寿命パラメタには便宜的な値を与えた。本研究の定式化では、塗装寿命 T_0 は 6.3.2 項手順(Ib)の $\Delta\tau_0$ の計算に用いられ、 $\Delta\tau_0$ は式(6-7)(6-9)で塗膜環境遮断能減少量 ΔF_0 に関連付けられる。 ΔF_0 は $1/T_0$ に比例するが、式(6-7)では調整係数 A_0 が $\Delta\tau_0$ に乗じられる。

本章の解析は、塗膜欠陥・薄膜部のない塗膜にスクライプを入れた試験板のみを対象とし、スクライプ以外の原発性の塗膜損傷が生じることは想定していない。この場合、 T_0 の変動係数が極端に大きくなれば、便宜的に求めた T_0 に合わせて A_0 を調整することにより、 T_0 が真値でなくても実験結果によく一致する計算結果を得ることができる。

実船 WBT の塗膜損傷は、多くの場合、スクライプのような機械的欠陥でなく、薄膜部やピンホール等の塗膜欠陥で早期に発生した塗膜損傷が起点となる。よって、実船 WBT の塗膜下腐食を解析するには、正常塗膜と別に薄膜部・塗膜欠陥部の T_0 と A_0 の確率分布を合理的に決定する必要があるが、この問題は 7 章で述べる。

6. 5. 3 腐食面局所形状の計算精度

腐食した構造部材の強度は残存板厚の統計量により評価される。例えば、国際船級連合(IACS)調和共通構造規則(CSR-H)では、腐食予備厚が累積確率 90% 相当腐食深さを基準に規定される⁸⁴⁾。本章では、円錐状ピットの包絡面として腐食面を形成して Fig. 6-12 のような腐食部形状を得た。Fig. 6-13、Fig. 6-14 に示すように、この局所表面形状を平均化した均一化腐食表面プロファイルは実験結果とよく一致したので、本研究の解析方法により、実機の腐食深さ分布の統計量は精度良く推定できるといえる。すなわち、本章の解析方法は、通常の残存強度評価に対して有効である。

しかし、本章の解析モデルは腐食深さ分布の空間依存性を考慮していないので、計算された局所深さ分布は実機腐食面の空間共分散構造^{注1)}を再現できない。腐食面の空間共分散構造を再現するには解析モデルの腐食面形成アルゴリズムを大幅に変更する必要があるが、これは 9 章で述べる。

注 1) 空間共分散構造に関して、次のとおり補足する。2 次元解析空間の点 \mathbf{q} における確率変数 Z

の値を $Z(\mathbf{q})$ と書く。 Z の確率分布が \mathbf{q} について定常的な場合、 \mathbf{q} とその近傍点 $\mathbf{q}+\mathbf{h}$ での Z の値どうしの共分散は、 \mathbf{q} によらず \mathbf{h} のみの関数 $C(\mathbf{h})$ (共分散関数) で表される。 $C(\mathbf{h})$ は $|\mathbf{h}|=0$ で最大値 1.0 をとり、 $|\mathbf{h}|$ について単調減少する正値関数である。 $C(\mathbf{h})$ が零に取れんする $|\mathbf{h}|$ をレンジ ρ とよぶ。 $\rho > 0$ のとき、 Z に 2 点間の距離が近いほど値の類似性が強くなる傾向 (空間共分散構造) が生じ、解析空間内に Z が大きな領域と小さな領域が現れる。

6. 6 結言

2 次元セルオートマトン塗膜損傷解析手法を開発し、Kawamura et al.⁷⁸⁾の孔食シミュレーション手法と統合して WBT 上部腐食環境下の塗装鋼板の塗膜損傷・腐食減耗一貫解析システムを開発した。解析手法の有効性は、4 章で実施したスクライブ塗装鋼板の実船暴露・実験室腐食試験結果と解析結果を比較して検証した。さらに、解析結果に基づいて耐食鋼の塗膜劣化抑制効果の発現メカニズムについて論じた。本研究で得られた知見は以下のように要約できる。

- (1) 開発した塗膜損傷・腐食減耗一貫解析法により、WBT 上部腐食環境に暴露されたスクライブ塗装鋼板で、スクライブから塗膜膨れが拡大してスクライブ部を底とする V 字谷形状の腐食部が形成される過程が計算可能になった。
- (2) 実船調査結果とスクライブ塗装鋼板腐食試験結果から、鋼種の別を考慮してセルオートマトン解析パラメタを決定する手法を開発した。
- (3) 開発手法により計算したスクライブ試験板の塗膜劣化部面積、平均化腐食部断面 (平均化腐食表面プロファイル) の幅・最大腐食深さ・断面形状は計測結果と良好に一致した。これらの結果は本章で開発した解析手法および解析パラメタ決定法の有効性を示している。
- (4) 従来鋼と耐食鋼の解析パラメタの相違は、耐食鋼において塗膜劣化・膨れ下腐食に加速効果を有する塗膜消失部の影響範囲が狭くなり、塗膜消失部による急激な塗膜劣化が緩和される現象に対応していると解釈できる。
- (5) 塗膜欠陥・薄膜部のない塗膜にスクライブを入れた試験板では塗装寿命に便宜的な値を用いても実験結果と一致する計算結果を得ることができる。しかし、実船 WBT の解析では、薄膜部・塗膜欠陥部の塗装寿命と塗装寿命加速率の確率分布を合理的に決定する必要がある。

付録：セル辺長

本章におけるセル辺長 l_{cell} は 2.5 mm に設定している。 l_{cell} を減少させると、計算負荷が増大するものの、精緻な腐食表面プロファイルを与える。一方、 l_{cell} を増大させると、計算負荷が軽減できるものの、粗い腐食表面プロファイルを与える。本付録では、計算結果の l_{cell} 依存性について述べる。

Fig. 6-15 に示すスクライプ塗装鋼板に対して、 l_{cell} を変化させて、シミュレーションを実施した。パラメタ値は Table 6-3 を用い、計算終了時刻は $T_{\text{end}}=4.6$ 年、時間増分は $\Delta T=0.01$ 年とした。なお、シミュレーションでは、パラメタ P_{pit} は一つのセル内でピットが発生する確率として定義される。このため、単位面積当たりのピット発生率は l_{cell} の自乗の逆数に比例する。従って、 l_{cell} を $l_{\text{cell,org}}$ から $l_{\text{cell,new}}$ に変更する場合は、次式(6-19)により、 P_{pit} を修正する必要がある。

$$\frac{P_{\text{pit,org}}}{\varphi^2} = P_{\text{pit,new}} ; \varphi = \frac{l_{\text{cell,org}}}{l_{\text{cell,new}}} \quad (6-19)$$

ここで、 φ は l_{cell} の増減倍率、 $P_{\text{pit,org}}$ と $P_{\text{pit,new}}$ は辺長変更の前後の l_{cell} である。

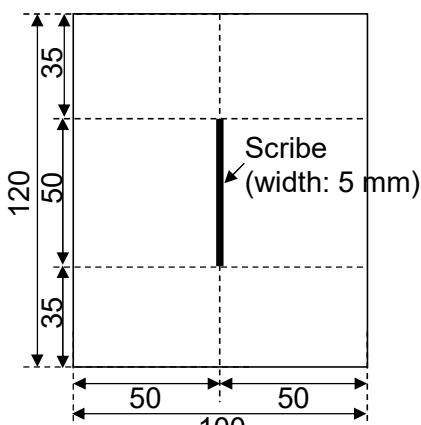


Fig. 6-15 Single scribed (SS) panel simulated.

Table 6-3 Cellular automaton parameters.

T_0 (year)	mean	28.646	P_{pit}	0.0036
	stdev	2.872	m	0.01
T_s (year)	mean	2.945	$f_{s,0}$	0.0
	stdev	1.227	T_h	0.2
A_0	mean	4.85	b	0.4240
	stdev	2.022	R_0 (mm)	12.5
A_s	mean	0.312	f_{bare}	35.0
	sydev	0.096	p_0	1.0
a (mm/year)	mean	0.501	R_s (mm)	4.5
	stdev	0.203	p_s	1.0
θ (rad./p)	mean	0.8031		
	stdev	0.0595		

Fig. 6-16 に l_{cell} を減少させた場合の例として、 $l_{\text{cell,org}}=2.5$ mm、 $l_{\text{cell,new}}=0.625$ mm とし、 P_{pit} を式(6-19)に従い変化させたときの 10 回計算平均均一化腐食表面プロファイルを示す。 $P_{\text{pit}}=0.0036$ と固定し、 l_{cell} を 2.5 mm から 0.625 mm に減少させたとき、腐食深さは大きく増加 ($x=0$ で 41% 増加) するが、式(6-19)に従い、 $P_{\text{pit}}=0.000225$ に減少することで、 $x=0$ で 15% 減までに近づく。なお、パラメタ a を、Table 1 の 0.501 から 0.544 にやや増加することで、 $l_{\text{cell,org}}=2.5$ mm の腐食表面プロファイルとほぼ同等のものを得ることが出来る。

Fig. 6-17 に l_{cell} を増加させた場合の例として、 $l_{\text{cell,org}}=2.5$ mm、 $l_{\text{cell,new}}=5$ mm とし、 P_{pit} を式(6-19)に従い変化させたときの 10 回計算平均均一化腐食表面プロファイルを示す。 $P_{\text{pit}}=0.0036$ と固定し、 l_{cell} を 2.5 mm から 5 mm に増加させたとき、腐食深さはやや減少 ($x=0$ で 11% 減少) する。一方、式(6-19)に従い、 $P_{\text{pit}}=0.0144$ に増加すると、 $l_{\text{cell,org}}=2.5$ mm に対して、 $x=0$ で 26% 増加する。すなわち、 P_{pit} を調整することで、逆に、 $l_{\text{cell,org}}=2.5$ mm の腐食表面プロファイルとの乖離が大きくなつた。

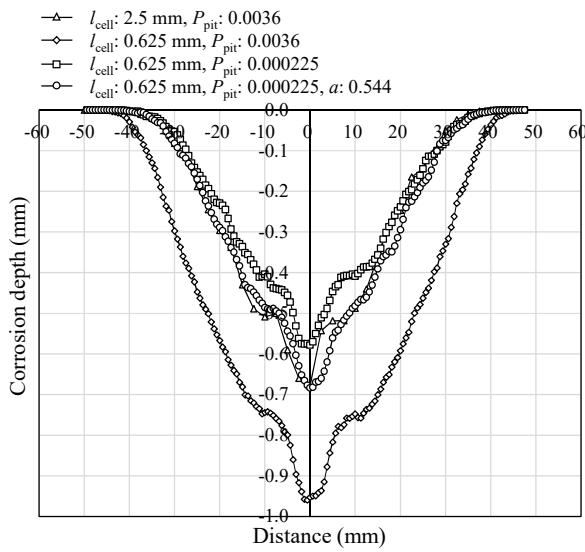


Fig. 6-16 Averaged uniformed corrosion surface profiles when P_{pit} and a in calculation parameters for $l_{\text{cell}}=0.625$ mm are changed.

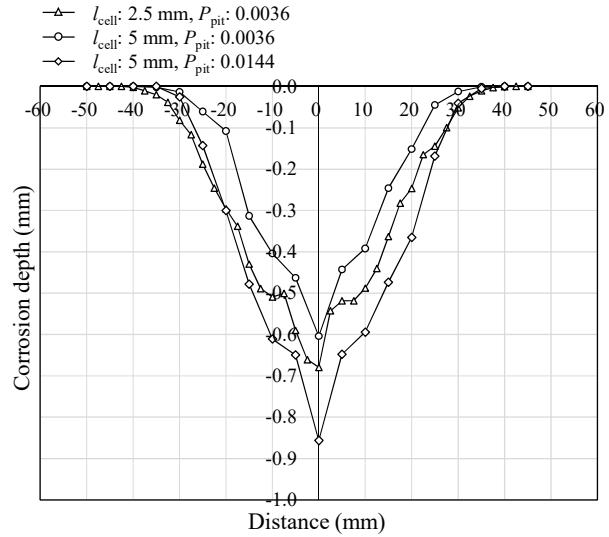


Fig. 6-17 Averaged uniformed corrosion surface profiles when P_{pit} in calculation parameters for $l_{\text{cell}}=5$ mm is changed.

この乖離の理由は、ピット発生セルと近傍セルの距離、ピット円錐と板面の交線（円）の半径、腐食セルの定義が関係している。以下にその詳細を示す。

ピット形状は Fig. 6-7 に示す円錐で近似しており、腐食深さ d_{pj} とベベル角 θ_j から、ピット円錐と板面の交線（円）の半径である R_j が決定される。Fig. 6-18 にピット発生セル、近傍セル、ピット円錐と板面の交線（円）、腐食セルの位置関係を示す。ピット発生位置はセルの中心であり、 R_j がピット発生セルの中心と i -th cell ($i=1,2,3 \dots$) の中心の距離よりも長ければ、 i -th cell は腐食セルとみなされる。従って、 l_{cell} が大きければ、腐食セルの領域を過大あるいは過少見積りすることになり、腐食深さの乖離も大きくなる。

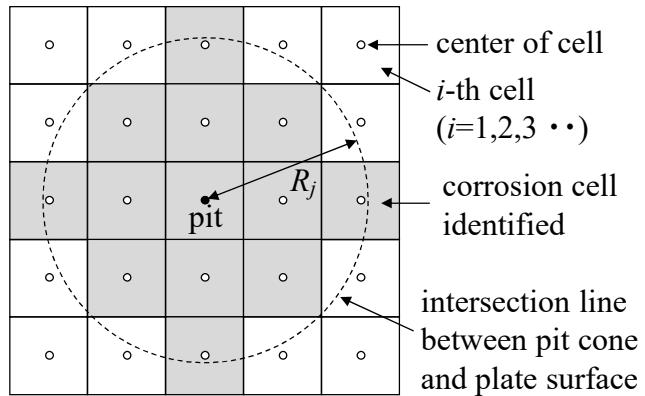


Fig. 6-18 Positional relationship of pit cell, neighbor cell, intersection line between pit cone and plate surface and corrosion cell.

例えば、 $l_{\text{cell}}=5, 2.5, 0.625 \text{ mm}$ をパネルにおいて、それぞれ 1 個のピットが発生し、 $d_{\text{pit}}=0.5 \text{ mm}$, $\theta_j=0.803$ (6.4.3 項参照) とした場合の腐食セル数と腐食セル面積は Table 6-4 のとおりである。 R_j は Fig. 6-7 より 1.56 mm、腐食領域の円面積は 7.6 mm^2 と計算される。 $l_{\text{cell}}=2.5, 0.625 \text{ mm}$ の場合は Table 6-4 のとおり、円面積に比較的近い値となるが、 $l_{\text{cell}}=5 \text{ mm}$ の場合、極めて大きな値となる。また、 $l_{\text{cell}}=5 \text{ mm}$ の場合の腐食セルは Table 6-4 のとおり 1 個であり、腐食深さはピット底深さが代表値となるので、広い領域で大きな腐食深さを与えることになる。

以上から、 l_{cell} を 2.5 mm から 5 mm に増加させる際に、式(6-19)に従って、 P_{pit} を調整したとしても、腐食深さが大きくなる理由は、腐食セルの定義から、腐食セルの領域を過大に見積もったためである。

上記の検討から、 l_{cell} を 2.5 mm よりも大きくすると、粗い腐食表面プロファイルを与えるとともに、パラメタの調整が難しくなるので、 l_{cell} は 2.5 mm 以下とすることが望ましい。

Table 6-4 Number and area of corrosion cells when l_{cell} is changed.

	l_{cell}		
	5 mm	2.5 mm	0.625 mm
Number of corrosion cell	1	1	21
Area of corrosion cells (mm^2)	25	6.25	8.20

第7章 セルオートマトンによるバラストタンク内エッジの塗膜下腐食シミュレーション

7. 1 緒言

大沢ら⁸⁰⁾(6章)は2次元セルオートマトン塗膜下腐食解析手法を開発し、バラストタンク(WBT)上部に暴露したスクリュープラグ塗装鋼板の塗膜劣化・腐食減耗解析を実施した。そして、解析結果と実船暴露試験結果を比較して、開発手法により機械的塗膜損傷を起点とする塗膜下腐食を精度よく再現できることを示した。

実際のWBT塗膜劣化は、薄膜部または健全塗膜の局所薄膜部等(以下で局所欠陥とよぶ)が腐食起点になる。実機WBTの腐食を6章のセルオートマトンにより解析するためには、局所欠陥の空間分布・腐食潜伏期間(塗膜寿命)および薄膜部の塗膜劣化・抑制・腐食進行パラメタ(以下でこれらを欠陥・薄膜部パラメタとよぶ)を合理的に決定する必要がある。以下で、WBT内構材のフリーエッジに沿って線状の発錆として始まり、エッジから周囲の塗膜に進展する塗膜下腐食を“エッジ腐食”とよぶ。PSPC²⁶⁾発効前は、WBTタンク内壁(平面部)の塗膜損傷が顕在化する(船種・塗装仕様により異なるがバルクキャリアで概ね船齢10年以降)より大幅に早い時期(個体差が大きいがバルクキャリアで概ね船齢3~7年)に、上甲板裏ロンジフリーエッジに長大エッジ腐食が多数観察されていた⁸⁵⁾。この現象を解析するには、エッジ部の欠陥・薄膜部パラメタを決定する必要があるが、そのような研究例はない。

本章では、局所欠陥空間分布を模擬できる“スパッタリング塗膜欠陥モデル”を提案するとともに、エッジ部の欠陥・薄膜部パラメタの決定手法を開発する。開発したモデル・手法の有効性は、5章の実船WBTエッジ塗膜損傷計測結果と解析結果を比較して検証する。さらに、耐食鋼と従来鋼の腐食潜伏期間確率分布を比較し、耐食鋼のエッジ腐食抑制効果について論じる。なお、本章は大沢ら⁸⁶⁾の知見に基づくものである。

7. 2 解析対象

以下で、局所塗膜欠陥の腐食潜伏期間(塗膜寿命)を $T_{0,err}$ 、 $T_{0,err}$ の確率分布密度(p.d.f)を $f_{T0,err}(T_{0,err})$ 、船齢を t 、エッジ腐食長さを l_s と書く。 l_s の相対頻度 $f_{l_s}(l_s)$ と、エッジ腐食長さが x 以下の l_s の累積長 $\Sigma l_s(x)$ をエッジ腐食統計特性とよぶ。

5章に示すように、実船WBT内で $t=4.8$ 年および $t=7.3$ 年に、従来鋼製および耐食鋼(JFE-SIP[®]-BT)製上甲板ロンジフリーエッジ(鋼種毎に総延長172m)で発錆部の個々の長さ l_s を計測し、エッジ腐食特性を求めた。 $t=4.8$ 、 7.3 年におけるエッジ腐食特性をFig. 7-1に再掲する。Fig. 7-1では以下が示されている。

A) l_s の最大値 $l_{s,max}$ は、鋼種によらず $t=4.8$ 年で250mm以上、 $t=7.3$ 年で390mm以上になる。 $t=4.8$ 年、 7.3 年とも耐食鋼の $l_{s,max}$ は従来鋼より短いが、その差は $t=4.8$ ~ 7.3 年の間の各鋼種での $l_{s,max}$ の増大量より小さい。

B) l_s の総和 Σl_s は、 $t=4.8$ ~ 7.3 年の間に従来鋼で75.9%、耐食鋼で90.5%増大する。

C) $t=4.8$ 年では鋼種によらず最短 ($l_s < 10$ mm) データの頻度が突出して大きいが、7.3 年では最短データの相対頻度が低下し、従来鋼では $l_s = 30$ mm で相対頻度が極大 13.3% を示す。

本章では、この実船 WBT エッジ腐食をセルオートマトン解析の対象とする。

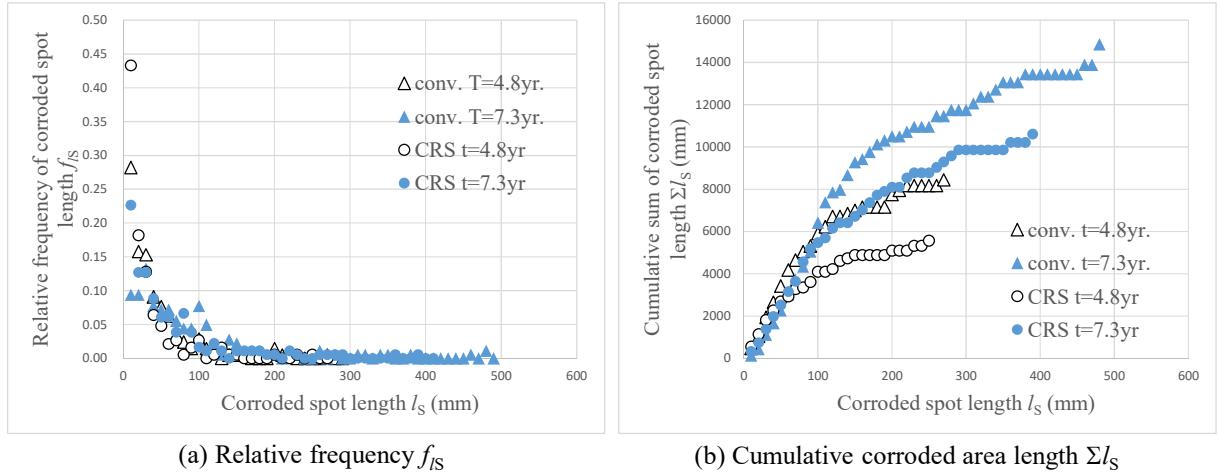


Fig. 7-1 Relative frequencies and cumulative sums of corroded spot length measured at $t=4.8$ and 7.3 years.

7. 3 スパッタリング塗膜欠陥モデル

7. 3. 1 スパッタリング領域

PSPC²⁶⁾発効前に建造された船舶の WBT 内構材フリーエッジには、就航後数年で長い発錆が確認されることが多かった⁸⁵⁾。Fig. 7-1 のエッジ腐食はその一例である。この現象は薄膜部に点状欠陥が群発してそれが連結して生じるとモデル化できる。以下で、点状塗膜欠陥の群生を“スパッタリング”と、個々の欠陥をスパッタとよぶ。本章の解析対象はエッジ腐食であるが、今後の WBT 内構材全体の長期衰耗予測への展開のため、エッジ等（線状薄膜部）、平板部（通常塗膜）の双方に適用可能なスパッタリングモデルを開発する。

6 章で開発した塗膜下腐食セルオートマトンにスパッタリング起点腐食の解析機能を実装する。6 章にならいセルオートマトンの計算パラメタとしてセル辺長 l_{cell} 、基準距離 $l_0 = l_{cell}$ 、セル塗膜寿命 T_0 、塗膜劣化影響半径 R_0 、塗膜の環境遮断能 F_0 、塗膜劣化加速率 A_0 、裸材加速係数 f_{bare} 、抑制効果持続時間 T_S 、腐食抑制減退影響半径 R_S 、腐食抑制能 F_S 、抑制能減退加速率 A_S を考える。

塗装面の直交座標 (x, y) をとる。スパッタを 1×1 セルの塗膜点欠陥とし、通常塗膜より大幅に短寿命側の T_0 確率分布を与える。スパッタリング領域 Φ は、壁面平板部では円形、エッジ等では線状とする。2 次元スパッタリングの例を Fig. 7-2 に示す。

各セルがスパッタ領域の中心になる確率 P_{err} を考える。 Φ の領域長 L （円の半径、または線状領域の半長さ）は確率変数で与える。

簡単のため P_{err} は一定値とする。計算領域の全セルで確率 P_{err} のルーレット選択によりスパッタ領域中心か否かを決定する。 (x_C, y_C) 、 (I_C, J_C) を Φ 中心の (x, y) 座標・セル番地とする。スパッタ領域長 L は、p.d.f と c.d.f（累積確率分布）が式(7-1)で与えられた指数分布（母数 $\lambda = 1/\Theta$ ）に従うとする。式(7-1)で $\Pr[L < 4\Theta] = F(4\Theta) = 98.17\%$ である。

$$\begin{aligned}
 \text{p. d. f. } f(L) &= \lambda \exp(-\lambda L) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{L}{\Theta}\right) \\
 \text{c. d. f. } F(L) &= 1 - \exp\left(-\frac{L}{\Theta}\right)
 \end{aligned} \tag{7-1}$$

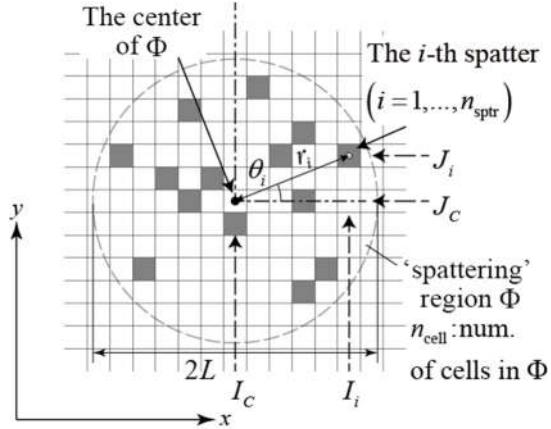


Fig. 7-2 Two-dimensional ‘spattering’ region and ‘spatters’.

7. 3. 2 スパッタ配置

寸法 L のスパッタリング領域 Φ を考える。 Φ 内のセル数を n_{cell} 、 Φ 内スパッタ発生確率 p_{spt}^* が式(7-2)の対数正規分布 (母数 μ_{psptr} , σ_{psptr}) に従うとする。 p_{spt}^* を対数正規分布で与えたのは、 p_{spt}^* が正値をとる必要があるためである。 Φ が 1 次元の場合、線状欠陥は y 軸方向に配置する。

$$\text{p. d. f. } f(p_{\text{spt}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{psptr}}p_{\text{spt}}^*} \exp\left(-\frac{(\ln p_{\text{spt}} - \mu_{\text{psptr}})^2}{2\sigma_{\text{psptr}}^2}\right) \tag{7-2}$$

Φ 中のスパッタ数 n_{spt} は式(7-3)で計算できる。

$$n_{\text{spt}} = \max\{1, \text{Int}(P_{\text{spt}} \times n_{\text{cell}})\} \tag{7-3}$$

r_i を Φ 中心と第 i スパッタ間の距離、 θ_i を Φ 中心と第 i スパッタを結ぶ線分が x 軸となす角、 (x_i, y_i) 、 (I_i, J_i) を Φ 中心の第 i スパッタの (x, y) 座標・セル番地とする。

$n_{\text{spt}}=1$ で (I_c, J_c) が欠陥セルとして登録されていない場合は (I_c, J_c) を欠陥セルに登録する。 $n_{\text{spt}}>1$ の場合は、 $i=1, 2, \dots, n_{\text{spt}}$ について $[0, L]$ の一様乱数 r_i と $[0, 2\pi]$ の一様乱数 θ_i を用いて、2 次元の場合は式(7-4)で、1 次元の場合は式(7-5)で (x_i, y_i) 、 (I_i, J_i) を計算し、 (I_i, J_i) が欠陥セルとして登録されていない場合は、 (I_i, J_i) を欠陥セルに登録する。本章では、簡単のため各スパッタの r_i, θ_i どおりは独立とする。すなわち、スパッタ配置の空間共分散構造は考慮しない。

$$\begin{aligned}
 x_i &= x_c + r_i \cos \theta_i, \quad y_i = y_c + r_i \sin \theta_i \\
 I_i &= I_c + \text{Int}[(x_i - x_c)/l_{\text{cell}}] \\
 J_i &= J_c + \text{Int}[(y_i - y_c)/l_{\text{cell}}]
 \end{aligned} \tag{7-4}$$

$$\begin{aligned} x_i &= x_c, \quad y_i = y_c + \text{sgn}(r_i)r_i \\ I_i &= I_c, \quad J_i = J_c + \text{Int}((y_i - y_c)/l_{cell}) \end{aligned} \quad (7-5)$$

以上の手順でスパッタを配置した後、健全塗膜セル、薄膜セル、スパッタセルの各々に T_0 (スパッタセルでは $T_{0,err}$)、 R_0 、 A_0 、 f_{bare} 、 T_S 、 R_S 、 A_S を与える。ここで健全塗膜セルはタンク平板部として、薄膜セルはフリーエッジ、溶接ビード等の線状薄膜部として配置されるセルである。

6 章で、腐食部分に隣接することで塗膜環境遮断能が急減して塗膜損傷が拡大する場合は、 T_0 に便宜的な値を与えても A_0 の調整によって計算精度を確保できることが示された。エッジの塗膜損傷拡大は平板部より急速で⁸⁵⁾、エッジ腐食部が裸材相当になる以前に、塗膜損傷の先端が遠方に移動する場合が多いと考えられる。この場合、6 章で考慮した腐食生成物の抑制効果は副次的影響しか与えない。スパッタ以外のエッジ薄膜セルは、セル自身は腐食起点にならない。以上より、薄膜セルには A_0 のみ健全塗膜セルと異なる値を、他は健全塗膜セルと同じ値を与える。スパッタセルはセル自身が腐食起点となる場合が多いので、隣接腐食部による劣化加速は副次的影響しか与えないと考え、 $T_{0,err}$ 以外は健全塗膜セルと同じ値を与える。

以上より、本報の解析では P_{err} 、 Θ 、 p_{sptr} 母数($\mu_{p_{sptr}}$ 、 $\sigma_{p_{sptr}}$)、 $T_{0,err}$ 母数($\mu_{0,err}$ 、 $\sigma_{0,err}$)およびエッジ薄膜セルの A_0 母数(μ_{A0} 、 σ_{A0})が欠陥・薄膜部パラメタになる。また、本章では、簡単のため各パラメタの空間共分散構造は考慮しなかった。

7. 3. 3 エッジ腐食の試計算

健全塗膜の中央に 1 次元スパッタ領域を有する y 方向線状薄膜部を考える。セルオートマトンモデルを $l_{cell}=2.5\text{mm}$ 、 x 方向 39 列(97.5mm) $\times y$ 方向 200 行セル(500mm)で構成し、 x 方向中央部(第 20 列)に 1 セル幅(2.5mm)の y 方向薄膜部を配置する。

健全塗膜セルには 6 章 Table 6-2 を参考に、Table 7-1 の従来鋼セルオートマトンパラメタを与えた。Table 7-1 にはモデルの分類、確率分布の種類も明示した。欠陥・薄膜部パラメタは Table 7-2 の値を使用した。Table 7-2 の値は、実船 WBT エッジ腐食統計特性の計算結果が Fig. 7-1 の計測結果と一致するよう、7.4 節で後述する手続きで決定した Table 7-3 の従来鋼の値と、 P_{err} が 15 倍大きいことを除き同一である。 P_{err} を大きくしたのは、実船ロンジより大幅に長さが短い試計算モデル内で、スパッタを高頻度に発生させるためである。

腐食シミュレーションの時間増分は $\Delta t=0.01$ 年、計算期間は就航から 12 年間とした。試計算結果の例を Fig. 7-3 に示す。Fig. 7-3(a)の青色セルは、計算開始時の初期設定でスパッタが配置されたセルである。Fig. 7-3 (b)～(d)は $t=4.0$ 、 8.0 、 12.0 年のエッジ周辺腐食状態である。これらの図では、6 章と同様にセル状態(State)により色を変えて表示している。白、灰、紫、赤は State I (健全塗膜)、IIa (塗膜膨れ・ピットなし)、IIb (塗膜膨れ・ピットあり)、IIIb (全面腐食・ピットあり) を表す。Fig. 7-3(b)～(d)では、初期に乱数で配置されたスパッタが時間とともに徐々に活性化し、塗膜損傷・発錆部が合体成長する様子が計算されている。

Table 7-1 Cellular automaton parameters for intact coated cells.

Parameter	Probability distribution	Value				Remarks	
		Conventional		CRS			
Cell's coating life	T_0 (year)	Log-normal	mean stdev	28.646 2.872	mean stdev	28.646 2.872	Phase I, Coating degradation process
Coating's degradation acceleration factor	A_0	Log-normal	mean stdev	1.956 0.815	mean stdev	1.956 0.815	Phase I, Coating degradation process
Radius of influence range of corroded cells in the neighborhood	R_0 (mm)	Constant		12.5		10.0	Phase I, Coating degradation process, When there are Phase II/III cells within R_0 from the target cell, coating degradation of the cell accelerates.
Exponent of developing equation of F_0 (coating barrier capacity)	m	Constant		0.01		0.01	Phase I, Coating degradation process, $\Delta F_{0n} = m \tau_0^{m-1} \Delta \tau_0$
Magnification factor for bare metal substrate	f_{bare}	Constant		23.0		10.0	Phase I, Coating degradation process,
Exponent which controls the distance attenuation of corroded cell's acceleration effect	p_0	Constant		1.0		0.9	$\Delta F_{0i} = A_0 \Delta \tau_0 f_i (1/\bar{r}_i)^{p_0}$; $f_i = \begin{cases} 1.0 & (\text{IIa/IIIa}) \\ f_{\text{bare}} & (\text{IIb/IIIb}) \end{cases}$
Cell's probability of pit activation occurring in time increment	P_{pit}	Constant		0.0036		0.0036	Phase II, Transition process to pitting activation, $P_{\text{pit}} = \alpha \Delta t$
Coefficient of pit growth's power law	a (mm/year)	Log-normal	mean stdev	0.929 0.376	mean stdev	0.726 0.302	Phase III, Corrosion pit growth, $d = a \tau^b$; $\tau = t - T_p$, $T_p = T_1 + T_{\text{II}}$
Exponent of pit growth's power law	b	Constant		0.4240		0.3986	
Cell's lifetime of rust shielding	T_s (year)	Log-normal	mean stdev	8.004 3.334	mean stdev	8.004 3.334	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
Acceleration factor of rust shield effect's decline	A_s	Log-normal	mean stdev	0.312 0.096	mean stdev	0.312 0.096	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
Radius of influence range of bare metal cells in the neighborhood	R_s (mm)	Constant		4.5		3.6	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, When there are Phase IIb/IIIb cells within R_s from the target cell, rust shield effect's decline of the cell accelerates.
Exponent which controls the distance attenuation for rust shield effect's decline	p_s	Constant		1.0		1.0	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, $\Delta F_{sI} = A_s \Delta \tau_s (1/\bar{r}_s)^{p_s}$
Initial value of f_s	$f_{s,0}$	Constant		0.0		0.0	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect,
Normalized half-life of rust shield effect	T_h	Constant		0.2		0.2	$f_s(F_s) = f_{s,0} + (1 - f_{s,0})(1 - F_s)^{(-\ln(2)/\ln(T_h))}$
Bevel angle of pit	θ (rad./p)	Weibull	mean stdev	0.8031 0.0595	mean stdev	0.8031 0.0595	Phase III, Corrosion pit, $R_j = d_{pj} \tan(\frac{\pi \theta}{2})$

[Nomenclature]

t : Time
 T_p : Pit activated time
 T_1 : Duration of Phase I
 T_{II} : Duration of Phase II
 F_s : Phase IIa/IIIa cell's rust shield capacity
 $f_s(F_s)$: Decreasing rate for P_{pit} and a . Function of F_s
 ΔF_{sI} : Decrease of rust shield capacity(F_s) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase IIb/IIIb in neighbor cells.
 $\Delta \tau_s$: Decrease of normalized remaining shield life
 R_j : Radius of intersection between j -th pit cone and non-corroded surface
 d_{pj} : Pit depth at j -th cell

Table 7-2 Spattering and edge corrosion parameters for the small conventional steel edge model.

		Conventional
$T_{0,\text{err}}$ (year)	$\mu_{0,\text{err}}, \sigma_{0,\text{err}}$	1.574, 0.258
	mean, stdev	4.989, 1.309
A_0	μ_{A0}, σ_{A0}	2.1, 0.38
	mean, stdev	8.778, 3.460
P_{err}		0.03
Θ (mm)		50
P_{sptr}	$\mu_{\text{Psptr}}, \sigma_{\text{Psptr}}$	-0.10, 0.38
	mean, stdev	0.973, 0.383

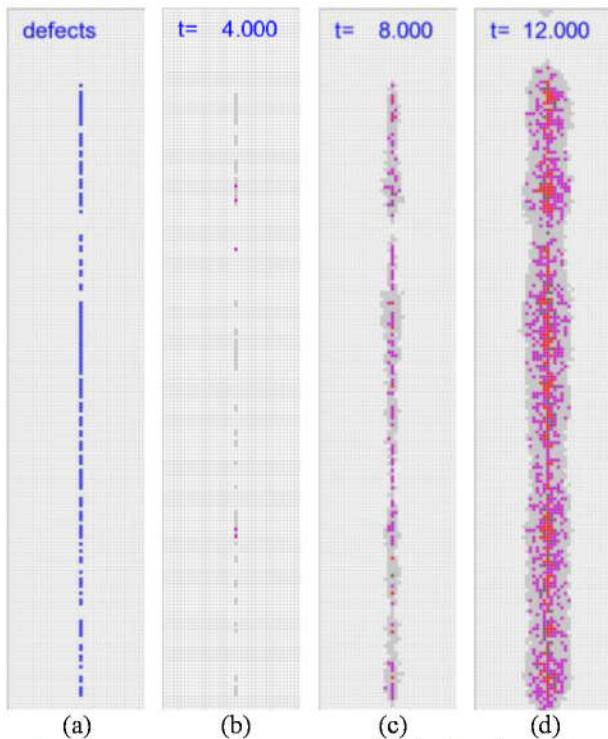


Fig. 7-3 A numerical example of spatter arrangement and calculated coating degradation and metallic corrosion in a short length edge model (conventional steel).

7. 4 エッジ欠陥・薄膜部パラメタの決定

7. 4. 1 エッジ腐食セルオートマトンモデル

7.3.3 項と同様に、Fig. 7-1 の実船 WBT のエッジ腐食をセルオートマトンにより解析する。本報で使用したセルオートマトンのモデル仕様を以下に示す。

スパッタ領域なし健全塗膜の中央に 1 次元スパッタ領域を有する y 方向線状薄膜部を考える。セルオートマトンモデルを $l_{cell}=2.5\text{mm}$ 、 x 方向 39 列セル(97.5mm)× y 方向 1600 行セル(4000mm)を構成し、 x 方向中央部（第 20 列）に 1 セル幅(2.5mm)の y 方向薄膜部を配置する。

本節では、7.3.3 項と同じく、Table 7-1 の従来鋼解析パラメタを与えた。エッジ（薄膜）部セルでは、7.3.2 項の考察に基づき、 T_0 、 R_0 、 f_{bare} 、 T_S 、 R_S 、 A_S は Table 7-1 のパラメタを与えるが、 A_0 は 7.4.2 項、7.4.3 項で後述する方法で決定した。以下で、従来鋼エッジに関する手続きに C (Conventional)、耐食鋼エッジに関する手続きに R (corrosion Resistant) のラベルを付ける。また、長大エッジ腐食部に 10mm 以下の微小な塗膜が残存していた場合は、残存塗膜を無視して採寸されるであろうことを考慮し、エッジ腐食統計特性を計算する際に、連続する腐食エッジセル(State 2a 以降)の間に 4 セル(=10mm)以下の長さの健全塗膜セル(State 1)が残っている場合は、両側の腐食が連続しているものとみなした。

7. 4. 2 従来鋼エッジ

7.2 節で述べた WBT 上甲板ロンジエッジ腐食統計特性の特徴 A)の表現方法として、

- i) スパッタ領域長 L とスパッタ密度 p_{sptr} が共に大きいスパッタ領域を発現させる。
 - ii) L と p_{sptr} は極端に大きくなないが薄膜部 A_0 が特に大きい場合があり、短期間に点状欠陥が連結して 1 つの長大腐食になる。
- が考えられる。特徴 B) の表現方法として、
- iii) $t=4.8$ 年～ 7.3 年の間に、点在する欠陥の間に新たな点欠陥が発生する。
 - iv) $t=4.8$ 年～ 7.3 年の間に、点在する欠陥の間を埋めるだけの長さの成長がある。

が考えられる。

予備解析として、欠陥・薄膜部パラメタの諸量を試行錯誤的に変化させた計算結果のエッジ腐食統計特性を評価した結果、上記の i)、iv) を採用した場合に、相対頻度 $f_{ls}(l_s)$ 、累積長 $\Sigma ls(x)$ の双方が Fig. 7-1 の計測結果に類似した傾向を示す場合が多いことがわかった。以下では、仮説 i)、iv) に基づいたパラメタを決定する。

解析対象船は PSPC²⁶⁾発効前に建造された。本船と類似のエッジ塗装仕様が採用された経年船の検査記録では、 $t=10$ 年以前にエッジ腐食が十分成長していたとの報告が多くなされている⁸⁵⁾。よって、従来鋼エッジでは $t=7.3$ 年で大部分のスパッタが発錆済であると仮定する。

この場合、 $t=7.3$ 年において長大スパッタ領域内の腐食が連結済になる可能性が高く、Fig. 7-1 (b) の $t=7.3$ 年における $l_{s,\text{max}}$ (約 500mm) は L の最大値に概ね対応する。 L は式(7-1)の指數分布に従うので母数 Θ を推定できる。

以下で船齢 t での $T_{0,\text{err}}$ の非超過確率を $F_{T0,\text{err}}(t)$ とおく。上記仮定より $F_{T0,\text{err}}(7.3\text{years})$ を十分大きく (例えば >0.8) 設定する。また、 $t=4.8\sim7.3$ 年の Σls の増加 $\Delta\Sigma ls$ の大部分が新たな発錆によると考え、 $F_{T0,\text{err}}(7.3\text{years}) - F_{T0,\text{err}}(4.8\text{years})$ が $\Delta\Sigma ls$ に近い値となるように $F_{T0,\text{err}}$ を定める。また、 p_{sptr} の平均が 1.0 に十分近くなるよう (μ_{Psptr} , σ_{Psptr}) を与える。ここで、 p_{sptr} は 1.0 を超えない。 $F_{T0,\text{err}}$ を与える $T_{0,\text{err}}$ の母数 ($\mu_{0,\text{err}}$, $\sigma_{0,\text{err}}$) は式(7-6)を解いて求める。式(7-6)左辺は対数正規分布の非超過確率で、erfc は相補誤差関数である。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \text{erfc} \left(-\frac{\ln(7.3) - \mu_{0,\text{err}}}{\sqrt{2}\sigma_{0,\text{err}}} \right) &= F_{T0,\text{err}}(7.3\text{years}) \\ \frac{1}{2} \text{erfc} \left(-\frac{\ln(4.8) - \mu_{0,\text{err}}}{\sqrt{2}\sigma_{0,\text{err}}} \right) &= F_{T0,\text{err}}(4.8\text{years}) \end{aligned} \quad (7-6)$$

6 章で実施した平板健全塗膜中の線状欠陥まわり解析では、塗膜外縁セルが 3 つの腐食セルに隣接するのが標準状態となる。一方、本報のエッジ腐食解析では、エッジ塗膜端セルは 1 つの腐食セルにしか隣接しない。しかし、エッジ腐食の拡大速度は平板健全塗膜中の線状欠陥まわり腐食拡大速度と同等以上の場合が多い。6 章の式(6-9)より、塗膜外縁セルの塗膜劣化加速率は隣接腐食セル数に概ね比例するので、エッジ薄膜部の μ_{A0} , σ_{A0} は、 A_0 が Table 7-1 の健全塗膜の値の約 3 倍になるように設定する。

以上に加え、スパッタ領域発現確率 P_{err} の暫定値を与えれば、エッジ腐食シミュレーションを実施できる。これらの暫定値により計算したエッジ腐食統計特性は Fig. 7-1 の結果と一致しないので、以下により各パラメタを調整する。 $f_{ls}(ls)$ が極大値をとる ls を \hat{ls} と表す。諸量の下添字 $t4.8$ 、 $t7.3$ は $t=4.8$ 年、 7.3 年での値を示す。

C-1) $\Sigma l_{S,t7.3}$ の計算値・計測値の比 $R_{\Sigma l_{S,t7.3}}$ を評価する。 P_{err} に $R_{\Sigma l_{S,t7.3}}$ の逆数を乗じて再計算する。この調整を Σl_S の計算値が計測値に概ね一致するまで反復する。

C-2) $\hat{l}_{S,t7.3}$ が Fig. 7-1(a) および Fig. 7-5(a) に示される $t=7.3$ 年での従来鋼 \hat{l}_S 計測値（相対頻度が極大値 13.3% を示す $l_S=30\text{mm}$ ）より小さい（大きい）場合は $t=4.8 \sim 7.3$ 年の新規発錆量が不足している（過剰）と考え、 $F_{T0,\text{err}}(4.8\text{years})$ を増加（減少）させ、式(7-6)を解いて $T_{0,\text{err}}$ の母数($\mu_{0,\text{err}}$, $\sigma_{0,\text{err}}$)を更新する。この調整を $\hat{l}_{S,t7.3}$ が従来鋼計算値と概ね一致するまで反復する。

C-3) $\Sigma l_{S,t4.8}$ の計算値と従来鋼計測値を比較する。計算値が計測値を上回る（下回る）場合は、スパッタ発錆開始が早かった（遅かった）と考えて、 $F_{T0,\text{err}}(4.8\text{years})$ を減少（増加）させ、式(7-6)を解いて $T_{0,\text{err}}$ の母数($\mu_{0,\text{err}}$, $\sigma_{0,\text{err}}$)を更新する。この調整を $\Sigma l_{S,t4.8}$ が従来鋼計測値と概ね一致するまで反復する。

C-4) 従来鋼エッジ腐食統計特性のうち $l_{S,\text{max},t4.8}$ を除く諸量の計算値が計測値と概ね一致すれば、各パラメタを従来鋼の解析パラメタとして採用する。一致性が不良の場合は、 Θ 、 μ_{psptr} 、 σ_{psptr} 、 $F_{T0,\text{err}}(7.3\text{years})$ 、 μ_{A0} 、 σ_{A0} を変更して手続き C1)~C3) の調整を繰返す。

手続き C-1)~C-4) により決定した従来鋼の欠陥・薄膜部パラメタを Table 7-3 に示す。

Table 7-3 Spattering and edge corrosion parameters for conventional and corrosion resistant steel edges.

		Conventional	CRS
$T_{0,\text{err}}$ (year)	$\mu_{0,\text{err}}$, $\sigma_{0,\text{err}}$	1.574, 0.258	1.687, 0.357
	mean, stdev	4.989, 1.309	5.760, 2.126
A_0	μ_{A0} , σ_{A0}	2.1, 0.38	1.750, 0.380
	mean, stdev	8.778, 3.460	6.185, 2.438
P_{err}		0.002	
Θ (mm)		50	
P_{sptr}	μ_{psptr} , σ_{psptr}	-0.10, 0.38	
	mean, stdev	0.973, 0.383	

以下でエッジ乾燥膜厚を DFT_{edge} と呼ぶ。スパッタ（点状塗膜欠陥）は、主として DFT_{edge} の局所的減少で生じると考えられる。 DFT_{edge} の局所的減少は、エッジ R 面取りの施工不良によるエッジ膜厚保持率（Edge Retention Ratio, ERR）低下と、塗膜付着量の不均一を主たる原因として生じると考えられる。R 面取り、エッジ塗装とも、一定長さにわたり概ね同一の条件で施工される。よって、スパッタ近傍では、スパッタと同様な DFT_{edge} 減少が生じる確率が大きくなる。 DFT_{edge} と $T_{0,\text{err}}$ は正の相関を有すると考えられる。以上より、一般には、 $T_{0,\text{err}}$ がスパッタリング領域内で空間共分散構造を有すると考えらえる。以下で、 $T_{0,\text{err}}$ に空間共分散構造がある場合の諸量に添字“CS”(with Covariance Structure)を、ない場合の諸量に添字“SI”(Spatial Independent)をつけて区別する。

船齢 t で、 $T_{0,\text{err}} < t$ となって腐食が顕在化したスパッタを「活性スパッタ」とよび、スパッタリング領域（セル数 n_{cell} 、以下で“領域”とよぶ）中の活性スパッタ数 $n_{\text{act}}(t)$ 、領域内の活性スパッタ発現確率 $p_{\text{act}}(t)$ 、活性スパッタ間の距離（非活性セル連続部の長さ） d_{act} 、 d_{act} の期待値 $E(d_{\text{act}})$ より p.d.f. $f_{\text{act}}(d_{\text{act}})$ を考える。空間共分散構造を無視する場合、 $p_{\text{act}}(t)=n_{\text{act}}(t)/n_{\text{cell}}$ であり、 $p_{\text{act}}(t)$ の値は

次式(7-7)で計算できる。

$$p_{act}(t) = p_{sptr} F_{T0,err}(t) \quad (7-7)$$

$p_{act}(t)$ は t について単調増加し、活性化が飽和すると 1 に漸近する。

6 章のスクリーブ塗装鋼板では、腐食部分に隣接する健全塗膜セルで塗膜環境遮断力の減退が加速して塗膜損傷が拡大した。以下でこの現象を「近隣腐食誘起塗膜劣化 (Neighboring Corrosion Induced Coating Degradation, NCICD)」とよぶ。活性スパッタに隣接するエッジ塗膜でも NCICD が生じ、活性スパッタと NCICD で拡大した腐食部分の合計長さが l_s になる。活性スパッタに挟まれた非活性セル連続領域を“非活性区間”とよぶ。 t までに生じた NCICD で区間内セルが全て活性化する非活性区間の長さを d_{thru} とかき、 d_{thru} の期待値 $E(d_{thru})$ を考える。 $E(d_{thru})$ の近似式として次式(7-8)を考える。

$$E(d_{thru}) \cong \frac{2A_{0,mean}}{T_{0,mean}} l_{cell} t \quad (7-8)$$

$T_{0,mean}$, $A_{0,mean}$ はエッジ塗膜の T_0 , A_0 の平均値である。 $E(d_{act})/E(d_{thru})$ が小さくなると NCICD によるエッジ腐食領域の合体 (以下で NCICD 合体とよぶ) の発生頻度が増大する。NCICD 合体が生じると $\sum l_s$ が不变のまま $l_{s,max}$ が急増する。

十分長い 1 次元領域で空間共分散構造と NCICD を無視すると、 d_{act} はセルに活性スパッタが存在する確率 ($=p_{act}(t)$) を母数とする指數分布に従い、 $E(d_{act})_{SI}$ は次式(7-9)で評価できる。

$$E(d_{act})_{SI} \cong \frac{1}{p_{act}(t)} l_{cell} \quad (7-9)$$

d_{act} は指數分布に従うので、 $f_{d_{act}}(d_{act})$ は d_{act} について単調に減少する。

空間構造があると d_{act} が小さくなる確率が高まる。このとき、 $E(d_{act})_{CS} < E(d_{act})_{SI}$ となって NCICD 合体の確率が高まり、 $(l_{s,max})_{CS} > (l_{s,max})_{SI}$ になると考えらえるが、 $E(d_{act})_{SI}/E(d_{thru})$ が十分小さいと、空間構造の有無によらず、NCICD 合体が生じて $(l_{s,max})_{CS}$ と $(l_{s,max})_{SI}$ の差はなくなる。なお、 $l_{s,max}$ に近い値での l_s 発現頻度は非常に小さいこと、および NCICD 合体で $\sum l_s$ が変化しないことから、 l_s の相対頻度と $\sum l_s$ の計算精度に及ぼす空間構造の影響は微小であると考えられる。

以上より、空間共分散構造を無視した本章の解析では $l_{s,max}$ が過少に推定される傾向があり、その推定誤差は、 t (すなわち $F_{T0,err}(t)$) が小さいほど大きくなるが、 $l_{s,max}$ 以外のエッジ腐食統計特性は十分な精度で計算できると予想される。

保船業務では $l_{s,max}$ でなく $\sum l_s$ が管理項目であり、最終的に WBT 塗膜下腐食の長期予測を目的とする本研究において、腐食初期の疎らな腐食部の配置を精密に評価する重要性は低い。よって、手続き C-1)～C-4)における $t=4.8$ 年の評価では $\sum l_s$ の一致のみ求め、 $l_{s,max}$ が計測値より短く評価されることは許容する。

7. 4. 3 耐食鋼エッジ

供試船 WBT 耐食鋼ロンジの塗装仕様は従来鋼ロンジと同一で、腐食環境も同等である。よって、7.4.2 項で決定した従来鋼エッジの Θ 、 μ_{sptr} 、 σ_{sptr} 、 P_{err} をそのまま使用する。その他のパラメタは、7.4.2 項で決定した従来鋼の値を初期値として以下により調整する。

R-1) 初期値ままでは、 $\Sigma l_{S,t7.3}$ と $l_{S,\max,t7.3}$ が耐食鋼計測値より大きくなる。 $F_{T0,err}(7.3\text{years})$ と $F_{T0,err}(4.8\text{years})$ を減少させ、式(7-6)を解いて (μ_0, σ_0) を更新する。この調整を $\Sigma l_{S,t7.3}$ と $l_{S,\max,t7.3}$ の計算値が耐食鋼計測値と概ね一致するまで反復する。

R-2) 手続き C-3)と同様に、 $\Sigma l_{S,t4.8}$ の計算値が耐食鋼計測結果と概ね一致するよう、 $F_{T0,err}(4.8\text{years})$ を増減させて、 (μ_0, σ_0) を更新する調整を反復する。

R-3) エッジ腐食統計特性のうち $l_{S,\max,t4.8}$ を除く耐食鋼の諸量が概ね一致すれば、各パラメタを耐食鋼の解析パラメタとして採用する。一致性が不良の場合は、 $F_{T0,err}(7.3\text{years})$ 、 μ_{A0} 、 σ_{A0} を変更して手続き R-1)～R-2)の調整を繰返す。

手続き R-1)～R-3)により決定した耐食鋼の欠陥・薄膜部パラメタを Table 7-3 に示す。

7. 5. 実船 WBT エッジ腐食シミュレーション

7. 5. 1 計算結果

Table 7-1 および Table 7-3 のパラメタを用いて計算したエッジ腐食統計特性と計測結果の比較を Fig. 7-4～7-7 に示す。Fig. 7-4、7-5 が従来鋼、Fig. 7-6、7-7 が耐食鋼の結果である。計算は同一パラメタにより 10 回繰返し、各々の計算結果を計測結果とともに図示した。

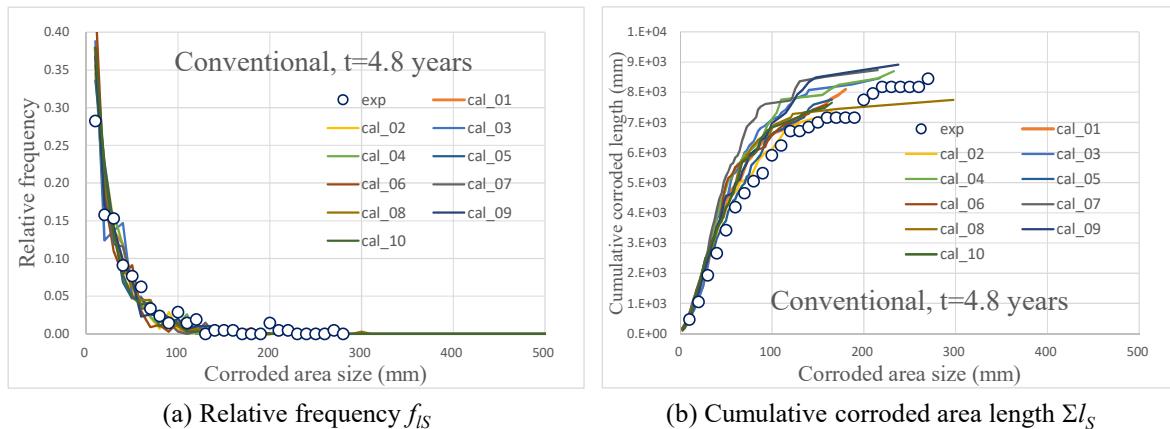


Fig. 7-4 Comparison of measured and calculated probabilistic distributions of the corroded spot length ($t=4.8$ years, conventional steel).

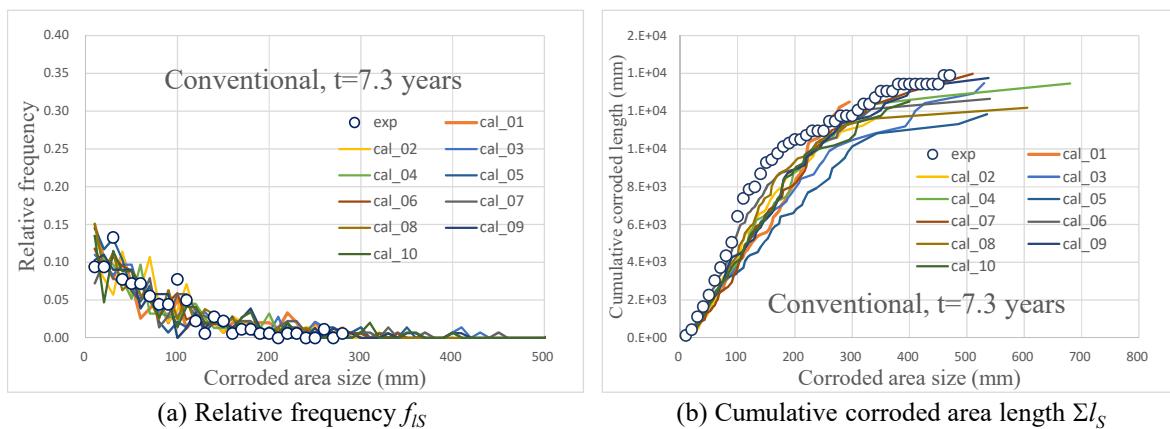


Fig. 7-5 Comparison of measured and calculated probabilistic distributions of the corroded spot length ($t=7.3$ years, conventional steel).

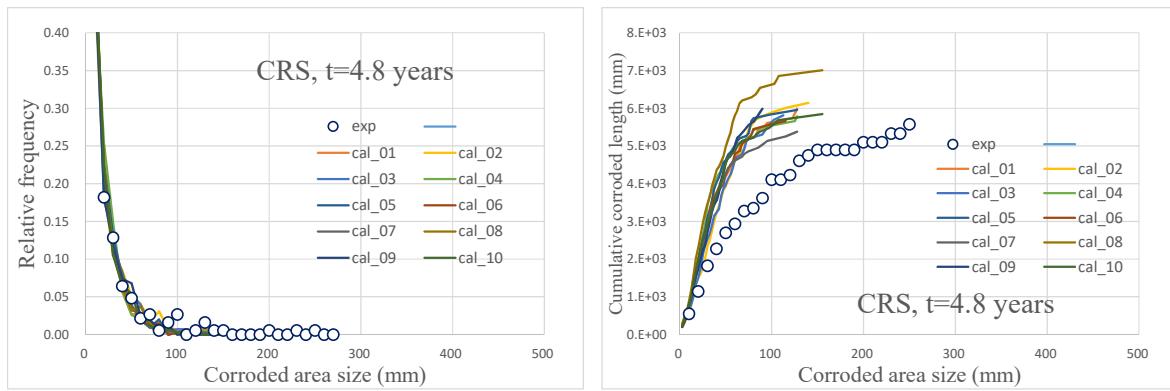


Fig. 7-6 Comparison of measured and calculated probabilistic distributions of the corroded spot length ($t=4.8$ years, corrosion resistant steel).

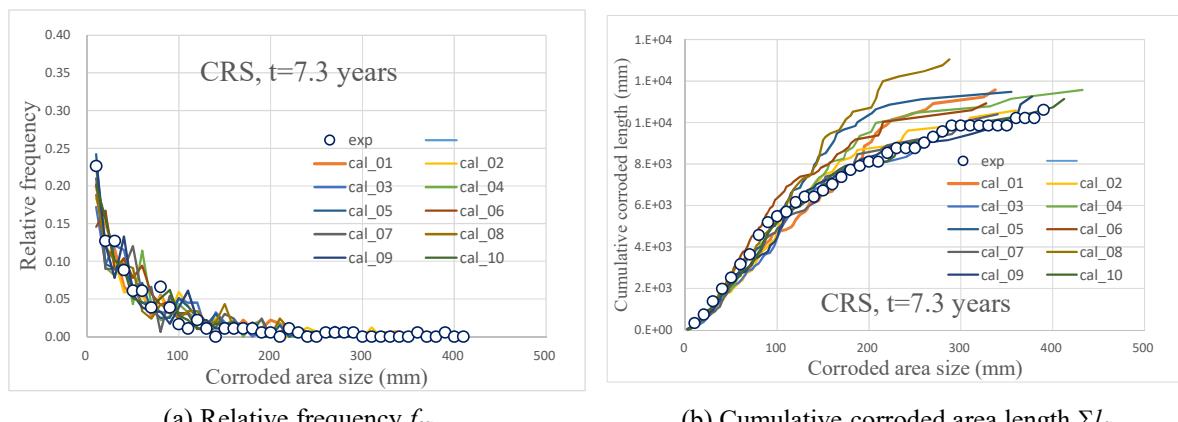


Fig. 7-7 Comparison of measured and calculated probabilistic distributions of the corroded spot length ($t=7.3$ years, corrosion resistant steel).

Table 7-1、Table 7-3 の計算条件で式(7-8)(7-9)により、 $E(d_{act})_{SI}/E(d_{thru})$ を計算すると、 $t=7.3$ 年で従来鋼 0.97、耐食鋼 1.37 と値も鋼種による差も小さい。この場合、7.4.2 節の考察から、従来鋼、耐食鋼とも、空間共分散構造の有無が NCICD 合体発生頻度に及ぼす影響が無視できる。このため、空間共分散構造を無視した解析でも、計測結果の $l_{s,max}$ を含むエッジ腐食統計特性を、良好な精度で推定できると予想される。

Fig. 7-5、Fig. 7-7 の $t=7.3$ 年の計算結果では、鋼種によらず、 Σl_s 、 $l_{s,max}$ とも計測結果が計算値のばらつき範囲の中に入り、累積分布、頻度分布の形状も概ね一致している。すなわち、上記の予想通りの解析結果が得られた。

一方、 $t=4.8$ 年では、 $E(d_{act})_{SI}/E(d_{thru})$ が従来鋼 2.83、耐食鋼 4.50 と大きくなる。この場合、7.4.2 項の考察から、空間共構造の有無が NCICD 合体発生頻度に及ぼす影響により、空間構造を無視して計算した $l_{s,max}$ が実現象より小さくなる。その結果、 $E(d_{act})_{SI}/E(d_{thru})$ が大きい耐食鋼の方が $l_{s,max}$ の計算誤差が大きくなるが、 $l_{s,max}$ 以外のエッジ腐食統計特性は十分な精度で推定できると予想される。

Fig. 7-4 および Fig. 7-6 の $t=4.8$ 年の計算結果では、鋼種によらず、 Σl_s の計測結果が計算値のば

らつき範囲の中にある、頻度分布形状は概ね一致している。一方、累積分布では従来鋼、耐食鋼とも $l_{s,\max}$ の計算結果が計測結果より小さい傾向を示し、特に耐食鋼で大きな計算誤差を生じている。すなわち、上記の予想通りの解析結果が得られた。Fig. 7-4 の従来鋼 $t=4.8$ 年の計算結果の $l_{s,\max}$ 計算誤差は小さい。この結果は、本章の計算条件では、 $E(d_{act})_{SI}/E(d_{thru})$ が 3 以下であれば、空間構造を無視しても $l_{s,\max}$ を近似的に推定可能であることを示している。

耐食鋼 $t=4.8$ 年での $l_{s,\max}$ 計算誤差の理由として、従来鋼タンクと耐食鋼タンクの塗装品質、腐食環境の相違も考えられる。それらが $l_{s,\max}$ 計算誤差の主因である場合、耐食鋼の $l_{s,\max}$ 、 Σl_s の双方が同程度の割合で従来鋼の値より減少すると考えられる。Fig. 7-1 (b)によれば、耐食鋼の $l_{s,\max}$ 、 Σl_s は従来鋼の値の各々約 93%、67% であり、 $l_{s,\max}$ では鋼種による差がほとんどないのに、耐食鋼の Σl_s は従来鋼より大幅に減少している。Fig. 7-6、Fig. 7-7 では従来鋼と同じスペッタ配置パラメタを使用した計算で $t=4.8$ 年、7.3 年の l_s 頻度分布を精度よく再現できている。これらの結果より、塗装品質、腐食環境の相違は耐食鋼 $t=4.8$ 年での $l_{s,\max}$ 計算誤差の主因ではなかったと推察される。

以上の結果は、本章で開発したスペッタリングモデルにより塗膜欠陥の空間分布が適切に表現できること、および本章で提案した手法により計測結果を再現できる欠陥・薄膜部パラメタを推定できることを示している。

Fig. 7-8 に、従来鋼と耐食鋼における、 Σl_s の計算（10 回の計算結果の算術平均）と計測結果の比較を示す。図では $t=4.8$ 、7.3 年の双方で、計算結果と計測結果に良好な一致が認められる。この結果は、鋼種の違いが保船業務の管理項目である Σl_s の長期変化に及ぼす影響が、本章で開発した解析手法により精度よく推定できたことを示している。

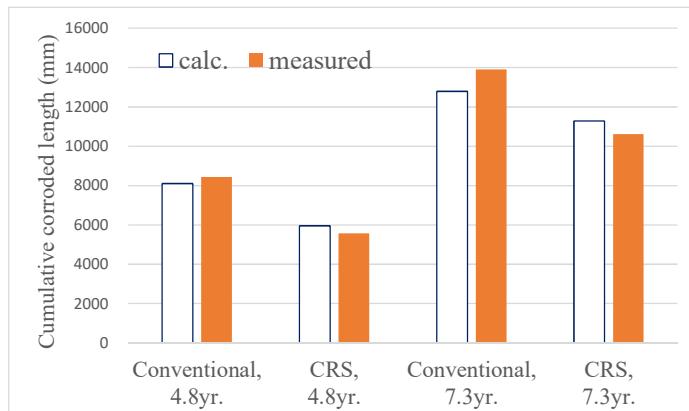


Fig. 7-8 Comparison of measured and calculated cumulative corroded length for conventional and CRS edges.

7. 5. 2 耐食鋼のエッジ腐食抑制メカニズム

Fig. 7-9 に、Table 7-3 のパラメタに対する、従来鋼・耐食鋼の $T_{0,err}$ 累積分布関数 c.d.f および確率分布密度関数 p.d.f を示す。図では、 $t < 10$ 年で耐食鋼の c.d.f が従来鋼より小さく ($t=4.8$ 年で 81.3%、 $t=7.3$ 年で 89.9%)、耐食鋼の腐食潜伏寿命分布の長寿命側が従来鋼より広い裾野を有することが示されている。

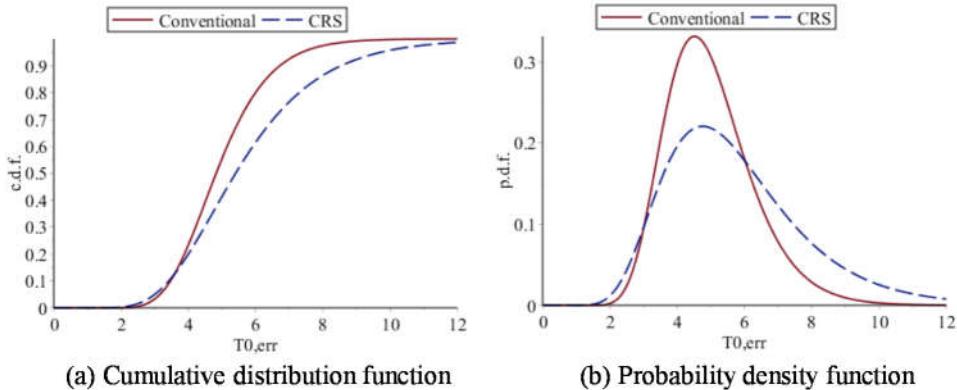


Fig. 7-9 Comparison of probability distributions of coating defect's corrosion incubation life for conventional and corrosion resistant steels.

この結果は、耐食鋼ではエッジ塗膜欠陥からの発錆が従来鋼より遅延することを意味する。一方、Table 7-3 によれば、耐食鋼エッジの塗膜劣化加速率 A_0 が従来鋼より約 17% 減少している。これは耐食鋼ではエッジ腐食領域の拡大速度が従来鋼より小さいことを意味する。

以上より、Fig. 7-1 で計測された耐食鋼のエッジ腐食抑制効果は、塗膜欠陥の腐食潜伏寿命の延伸と、発錆後の腐食域拡大速度の減少の 2 つのメカニズムが同時に作用して生じたと推定することができる。

実船 WBT 内壁（平板部）の塗膜下腐食は、点在する塗装欠陥の発錆が拡大して生じる。このメカニズムは本章で解析したエッジ腐食と同一である。よって、本章で開発した 2 次元スペッタリングモデルにより、WBT 内壁平板部の長期塗膜下腐食シミュレーションが可能であると考えられる。そのような解析では、平板部に対する点欠陥空間分布と腐食潜伏寿命 $T_{0,err}$ の確率モデルを新たに構築する必要がある。

本章のエッジ腐食解析では、点欠陥からの発錆が概ね完了した状態でのエッジ腐食統計特性から欠陥・薄膜部パラメタを決定することができた。同様に、WBT 内壁平板部でも、点欠陥起点の塗膜下腐食が十分進行した腐食面状態の計測結果を収集し、腐食部分の壁面内空間配置に関する統計的性質を調査することにより、腐食シミュレーションに必要な欠陥・薄膜部パラメタの確率モデルを構築できると考えられる。

7. 6 結言

実船 WBT エッジ腐食統計特性の経時変化を定量的に推定する目的で、エッジ腐食長さ計測結果から、エッジ上の局所塗膜欠陥の空間分布と腐食潜伏寿命確率分布を推定する手法を開発するとともに、エッジ等の線状薄膜部中の局所塗膜欠陥を起点とする塗膜下腐食をセルオートマトンにより解析する手法を開発した。開発手法の有効性は、5 章のエッジ腐食計測結果とセルオートマトン計算結果を比較して検証した。さらに、耐食鋼と従来鋼の腐食潜伏寿命確率分布を比較し、耐食鋼のエッジ腐食抑制効果について論じた。本章で得られた知見は以下のように要約できる。

(1) 点状塗膜欠陥からの発錆が十分発達した状態を含む複数船齢での従来鋼エッジ腐食統計特性の計測結果から、従来鋼の欠陥・薄膜部解析パラメタを決定する手法を開発した。

(2) 従来鋼エッジと同等の塗装仕様・腐食環境にある耐食鋼エッジ腐食統計特性の計測結果から、耐食鋼の欠陥・薄膜部解析パラメタを決定する手法を開発した。

(3) 5章の実船エッジ腐食計測結果から、開発手法により欠陥・薄膜部解析パラメタを決定し、セルオートマトンにより従来鋼・耐食鋼エッジの腐食統計特性を計算した結果は、計測結果と良好に一致した。この結果は、本章で開発したスペッタリングモデルとエッジ腐食解析パラメタ決定法の有効性を示している。

(4) 従来鋼と耐食鋼のエッジ腐食解析パラメタを比較し、耐食鋼のエッジ腐食抑制効果は、塗膜欠陥腐食潜伏寿命の延伸と、発錆後の腐食域拡大速度の減少の2つのメカニズムが同時に作用して生じたと推定できることを示した。

第8章 セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーションパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響

8. 1 緒言

大沢ら⁸⁰⁾⁸⁶⁾(6章、7章)は塗膜下腐食解析用2次元セルオートマトン(以下、CellAともよぶ)を開発し、塗膜損傷・腐食減耗一貫解析に成功した。CellAでは塗膜寿命、塗膜劣化加速率、腐食減耗を表現する比例定数やべき乗指数、等、多くのパラメタを設定している。6章、7章におけるパラメタの値(7章では健全塗膜セル)は、主に、4章に示す無機ジンクプライマー+変性エポキシ $160\mu\text{m} \times 2$ コートの実験室腐食試験結果と無機ジンクプライマー+タールエポキシ $150\mu\text{m} \times 2$ コートの実船ダブリングプレート暴露試験結果、すなわち、無機ジンクプライマー塗布鋼板の腐食試験結果から決定している。

国際海事機関(IMO)で定められるPSPC²⁶⁾においては、無機ジンクプライマーと上塗り塗装の適合性が確認できていないプライマーについては、上塗り塗装前に除去することになっている。このことから、船舶就航後のバラストタンク(WBT)の塗装仕様は、無機ジンクプライマー無塗布の状態のものが多く存在する。

ジンクは公知のとおり、溶液中での犠牲防食作用により、鋼材の腐食を抑制することから、CellAのパラメタも無機ジンクプライマーの有無によって、差異を生じる事が考えられる。そこで、本章では、塗膜下腐食形態に及ぼす無機ジンクプライマーの影響を腐食試験により調査し、この結果をもとに、CellAパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響を検討した。なお、本章は塩谷ら⁸⁷⁾の知見に基づくものである。

8. 2 実験方法

8. 2. 1 スクライプ塗装鋼板の腐食試験条件

一般造船用鋼板(DH36グレード、0.16mass% C–1.0mass% Mn鋼)から、Fig. 8-1に示すように、長さL=120mm、幅W=70mm、100mm(以下(a)試験板、(b)試験板と呼ぶ)、板厚t=6mmの試験板に加工し、Rz50 μm でブラストした。その後、(a)試験板については、無機ジンクプライマー $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ +変性エポキシ塗料 $160\mu\text{m} \times 2$ コートで塗装し、(b)試験板については、変性エポキシ塗料 $160\mu\text{m} \times 2$ コート(無機ジンクプライマー無塗布)で塗装した。なお、本研究で用いた変性エポキシ塗料はWBT用PSPC²⁶⁾認証塗料である。塗装後、試験板中央部に、エヌティー(株)製BM-2Pプラスチックカッターを用い、幅0.7mm、長さ50mmのスクライプを1本付与した。スクライプは実際の環境における塗膜欠陥や外的な傷などの塗膜損傷を模擬している。以降では、(a)試験板をジンク塗布試験板、(b)試験板をジンク無塗布試験板とよぶ。

ジンク塗布試験板10枚、ジンク無塗布試験板18枚の実験室腐食試験/複合サイクル腐食試験(Cyclic Corrosion Test, CCT)を168日間実施した。試験条件はFig. 8-2のとおり、(35°C,人工海水噴霧,2h \rightarrow 60°C,RH50%,4h \rightarrow 50°C,RH>95%,2hの繰り返し)7日間 \leftrightarrow (35°C,RH>95%,2h \rightarrow 60°C,RH50%,4h \rightarrow 50°C,RH>95%,2hの繰り返し)7日間の交番とした⁷⁶⁾⁸⁸⁾。ジンク塗布試験板は試

験時間 56 日で 3 枚、112 日で 3 枚、168 日で 4 枚を回収し、ジンク無塗布試験板は 56、112、168 日で各 6 枚を回収した。そして、回収した試験板の除膜、除鏽を行った。除膜液は三彩化工(株)製ネオリバー S911 を使用し、除鏽液は 35% 塩酸 : 500ml/l、ヘキサメチレンテトラミン : 3.5g/l、朝日化学工業(株)イビット 700BK : 0.5ml/l を混合した水溶液を使用した。除膜・除鏽後試験板について、スクライブ長さ 50mm の範囲でレーザ粗さ計 ((株)キーエンス製 LJ-V7200) によりスクライブに平行・直交方向に 0.3mm ピッチで腐食深さを測定した。

Fig. 8-1 に示すように、スクライブ端を原点とし、スクライブに垂直にとった x 軸、スクライブに平行にとった y 軸、 xy 面に垂直で非腐食部の平均高さを原点とする上向き座標 z 軸をとる。 y 座標が同じ xz 断面を xz 評価面とよぶ。以下で、 xz 評価面における腐食試験板断面の腐食面側プロファイルをスクライブに沿った評価領域の全長 50mm にわたって平均化したプロファイルを“均一化腐食表面プロファイル”とよぶ。また、複数試験板の均一化腐食表面プロファイルをさらに平均化したプロファイルを、“平均均一化腐食表面プロファイル”とよぶ。

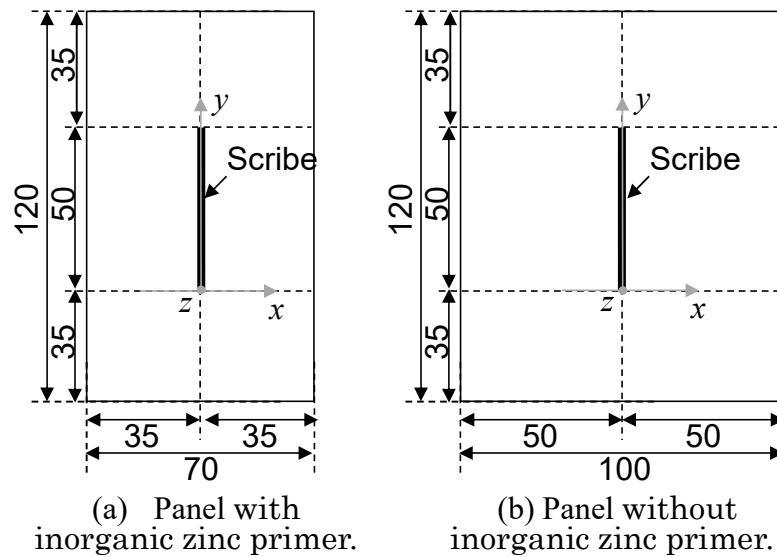


Fig. 8-1 Coated steel panels with scribe (unit: mm).

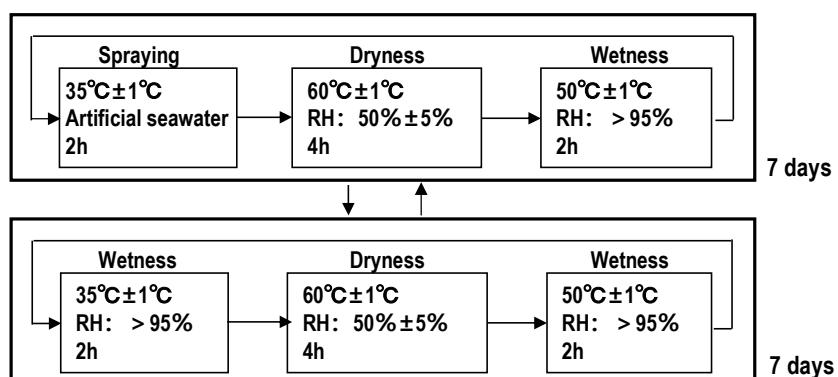


Fig. 8-2 Cyclic corrosion test condition.

8. 2. 2 亜鉛イオン添加 Fe_3O_4 の人工合成

腐食生成物の防食性に関する鉄錆粒子の微細性について、 Zn^{2+} の影響を把握するために、人工合成錆実験を行った。錆合成は本腐食試験条件で生じる錆種の主成分である Fe_3O_4 ⁸⁸⁾を対象とし、石川らの方法⁸⁹⁾を参考にして、以下の通り行った。すなわち、0.02mol の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と ZnSO_4 をモル比(Zn/Fe)で 0、0.1 で加えた水溶液を作製し、その後、調製した水溶液中に空気を 1ℓ/min の流量で吹き込みながら、35°Cで 3 時間酸化させた。酸化反応中、pH が 9.5-10.5 の範囲になるように 0.1mol/ℓ の NaOH 水溶液を加えて pH を調整した。酸化終了後、沈殿物をろ別・水洗し、室温で真空乾燥させた。その後、 Fe_3O_4 粒子の微細性を評価するため、粒子の大きさを反映する比表面積の測定を行った。比表面積は、液体窒素温度で測定した窒素吸着等温線から BET 式⁹⁰⁾を用いて算出した。吸着の前処理として、100°C で 2 時間真空排気した。

8. 3 実験および解析結果

8. 3. 1 スクライプ塗装鋼板の腐食試験結果

Fig. 8-3 に CCT168 日経過後のジンク塗布試験板、ジンク無塗布試験板の回収まま、及び、除膜・除錆後の外観例を示す。塗膜膨れがスクライプから進行していること、ジンク無塗布試験板の塗膜膨れ面積が、ジンク塗布試験板よりも極めて大きいことが分かる。また、除膜・除錆後の写真から、腐食領域は塗膜膨れ領域とほぼ対応することが分かる。

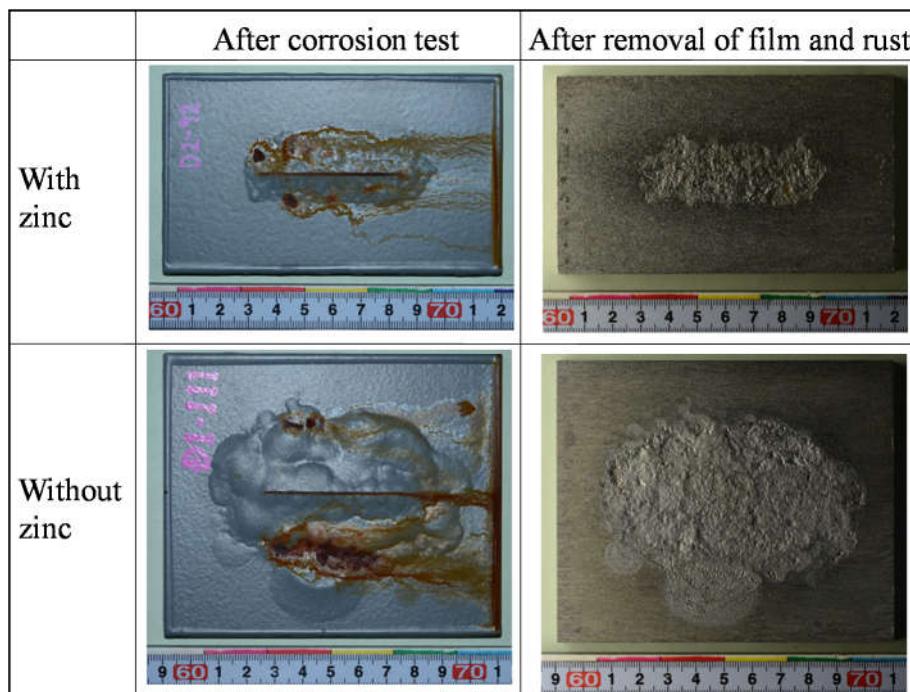


Fig. 8-3 Example of panels with and without inorganic zinc primer after 168 days in CCT and those after removal of film and rust.

Fig. 8-4 に CCT 後のジンク塗布試験板とジンク無塗布試験板の平均均一化腐食表面プロファイルを示す。ジンク塗布試験板では、56 日、112 日で 3 試験板、168 日で 4 試験板の平均値である。ジンク無塗布試験板では、56 日、112 日、168 日それぞれで、6 試験板の平均値である。ジンク塗

布、ジンク無塗布試験板とも、スクライブから概ね対称なV字形の腐食表面プロファイルを示し、経時とともに、深さ方向と幅方向 (Fig. 8-1 の x 方向) への腐食の進行が見られる。スクライブ部の腐食深さは、56 日でジンク塗布試験板のほうが無塗布試験板よりも小さくなっているが、112 日、168 日では、ジンク有無で差がない。しかし、 x 方向の腐食の進展はジンク有無で大きく異なり、ジンク無塗布試験板は、 x 方向の腐食の進展が極めて大きい。

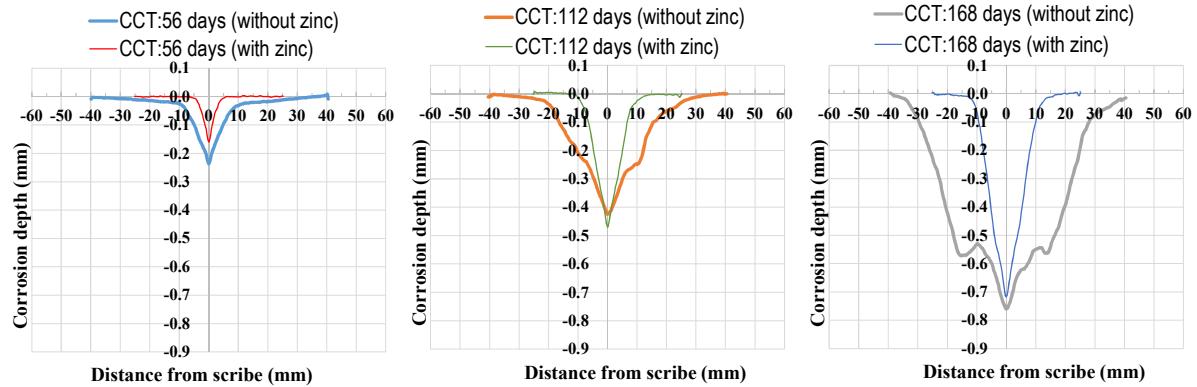


Fig. 8-4 Averaged uniformed corrosion surface profiles of panels with and without inorganic zinc primer after CCT.

8. 3. 2 セルオートマトン塗膜下腐食シミュレーション結果

6 章シミュレーションでは、実験室腐食試験と実船暴露試験の定量比較を簡単にするため、実験室腐食試験時間を実船暴露時間に換算している。すなわち、実験室腐食試験時間を 10 倍にして、シミュレーション計算している。そこで、本章の試験板についても、シミュレーションにおいては、便宜上、実験室腐食試験時間を 10 倍にして計算した。すなわち、CCT 試験時間 56、112、168 日は実船暴露時間 1.5、3.1、4.6 年 (シミュレーション $T=1.5, 3.1, 4.6$ 年) に相当すると仮定して計算した。

本章の塗膜下腐食シミュレーションは Fig. 8-5 に示すパネルセルオートマトンにより実施した。セル辺長は $l_{cell}=2.5\text{mm}$ とした。計算終了時刻 $T_{end}=4.6$ 年とし、時間増分は $\Delta T=0.01$ 年とした。Fig. 8-5 の灰色セルで $T_0=T_r=0$ (T_r は塗膜損傷発生時から孔食活性化までの遷移時間) とすれば、計算開始直後から金属面が直接暴露される状態、すなわちスクライブを表現できる。なお、本研究では、解析パラメタを与える乱数場には空間共分散構造はないと近似した。

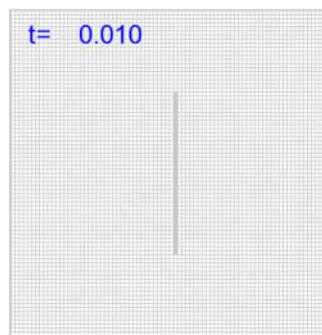


Fig. 8-5 The cellular automaton for single scribed panel.

Fig. 8-5 のセルオートマトンで計算された試験板の平均均一化腐食表面プロファイルが、Fig. 8-4 の結果と一致するように CellA パラメタを決定した。決定の際には、7 章 Table 7-1 の従来鋼シミュレーションで使用した値を初期値として、6 章で提案した手順で必要なパラメタのみを修正した。決定したパラメタの値を Table 8-1 に示す。なお、本実験のジンク無塗布試験板の実験結果をセルオートマトン解析した Oda ら⁹¹⁾の報告では、 $b=0.2750$ の暫定値を使用したが、その後に実験知見が蓄積されてきたので、 $b=0.4240$ に見直した。

Table 8-1 Cellular automaton parameters.

Parameter	T_0 (year)	Probability distribution	Value				Remarks
			With zinc		Without zinc		
Cell's coating life		Log-normal	mean	28.646	mean	28.646	Phase I, Coating degradation process
			stdev	2.872	stdev	2.872	
Coating's degradation acceleration factor	A_0	Log-normal	mean	1.956	mean	4.85	Phase I, Coating degradation process
			stdev	0.815	stdev	2.022	
Radius of influence range of corroded cells in the neighborhood	R_0 (mm)	Constant		12.5		12.5	Phase I, Coating degradation process, When there are Phase II/III cells within R_0 from the target cell, coating degradation of the cell accelerates.
Exponent of developing equation of F_0 (coating barrier capacity)	m	Constant		0.01		0.01	Phase I, Coating degradation process, $\Delta F_{0n} = m \tau_0^{m-1} \Delta \tau_0$
Magnification factor for bare metal substrate	f_{bare}	Constant		23.0		35.0	Phase I, Coating degradation process,
Exponent which controls the distance attenuation of corroded cell's acceleration effect	p_0	Constant		1.0		1.0	$\Delta F_{0i} = A_0 \Delta \tau_0 f_i (1/\bar{r}_i)^{p_0}; f_i = \begin{cases} 1.0 & (\text{IIa/IIIa}) \\ f_{\text{bare}} & (\text{IIb/IIIb}) \end{cases}$
Cell's probability of pit activation occurring in time increment	P_{pit}	Constant		0.0036		0.0036	Phase II, Transition process to pitting activation, $P_{\text{pit}} = \alpha \Delta t$
Coefficient of pit growth's power law	a (mm/year)	Log-normal	mean	0.595	mean	0.595	Phase III, Corrosion pit growth,
			stdev	0.241	stdev	0.241	$d = a \tau^b; \tau = t - T_p, T_p = T_1 + T_{\text{II}}$
Exponent of pit growth's power law	b	Constant		0.4240		0.4240	
Cell's lifetime of rust shielding	T_S (year)	Log-normal	mean	8.004	mean	2.945	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
			stdev	3.334	stdev	1.227	
Acceleration factor of rust shield effect's decline	A_S	Log-normal	mean	0.312	mean	0.312	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
			stdev	0.096	stdev	0.096	
Radius of influence range of bare metal cells in the neighborhood	R_S (mm)	Constant		4.5		4.5	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, When there are Phase IIb/IIIb cells within R_S from the target cell, rust shield effect's decline of the cell accelerates.
Exponent which controls the distance attenuation for rust shield effect's decline	p_S	Constant		1.0		1.0	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, $\Delta F_{Si} = A_S \Delta \tau_S (1/\bar{r}_i)^{p_S}$
Initial value of f_S	$f_{S,0}$	Constant		0.0		0.0	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect,
Normalized half-life of rust shield effect	T_h	Constant		0.2		0.2	$f_S(F_S) = f_{S,0} + (1 - f_{S,0})(1 - F_S)^{(-\ln(2)/\ln(T_h))}$
Bevel angle of pit	θ (rad./p)	Weibull	mean	0.8031	mean	0.8031	Phase III, Corrosion pit, $R_j = d_{pj} \tan\left(\frac{\pi \theta}{2}\right)$
[Nomenclature]							
stdev	: Standard deviation						
ΔF_{0n}	: Decrease of coating barrier capacity(F_0) when all neighbor cells are Phase I.						
ΔF_{0i}	: Decrease of coating barrier capacity(F_0) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase II/III in neighbor cells.						
f_i	: Magnification factor of ΔF_{0i}						
\bar{r}_i	: Normalized distance between the target cell and i -th cell						
T_0	: Normalized remaining coating life						
$\Delta \tau_0$: Decrease of normalized remaining coating life						
α	: Inverse of mean phase I to II transition time						
d	: Pit depth						
t	: Time						
T_p	: Pit activated time						
T_1	: Duration of Phase I						
T_{II}	: Duration of Phase II						
F_S	: Phase IIa/IIIa cell's rust shield capacity						
$f_S(F_S)$: Decreasing rate for P_{pit} and a . Function of F_S						
ΔF_{Si}	: Decrease of rust shield capacity(F_S) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase IIb/IIIb in neighbor cells.						
$\Delta \tau_S$: Decrease of normalized remaining shield life						
R_j	: Radius of intersection between j -th pit cone and non-corroded surface						
d_{pj}	: Pit depth at j -th cell						

Table 8-1 のパラメタを適用して、Fig. 8-5 のセルオートマトンにより計算したセル状態図の例を Fig. 8-6 に示す。ジンク無塗布試験板の塗膜損傷領域は、ジンク塗布試験板に対して、極めて大きく、Fig. 8-3 の試験板の特徴を再現している。計算した試験板の平均均一化腐食表面プロファイルと、Fig. 8-4 に示す実験結果との比較を Fig. 8-7, Fig. 8-8 に示す。ここで、計算はそれぞれ 10 回計算した結果の平均値である。

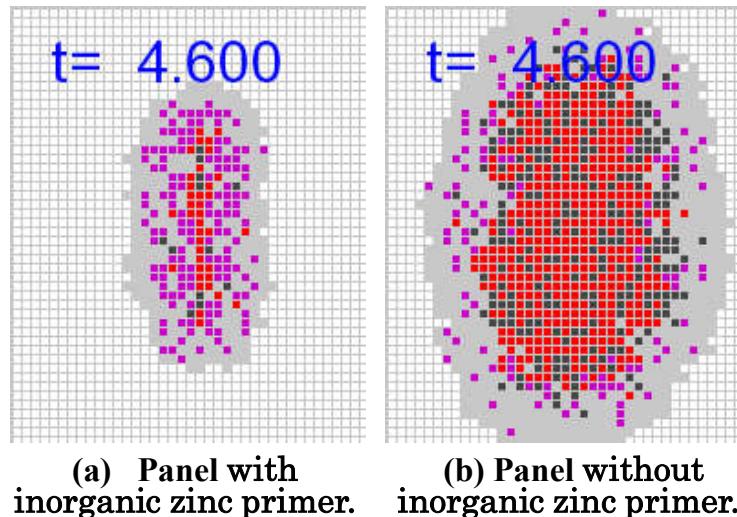


Fig. 8-6 Examples of calculated cell status of the panel model (CCT 168 days).

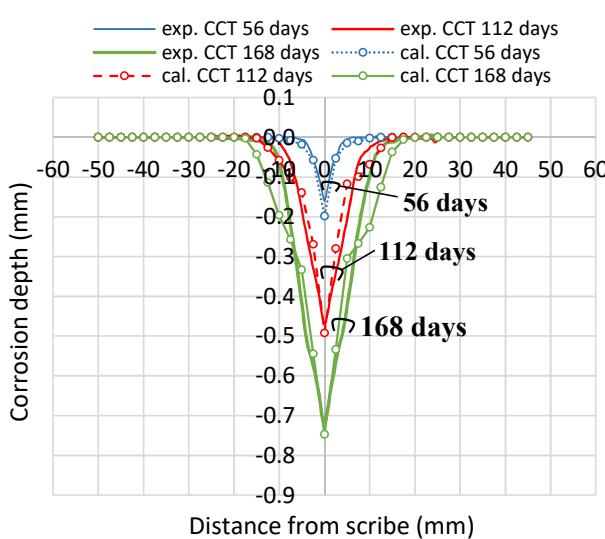


Fig. 8-7 Comparison of measured and calculated averaged uniformed corrosion surface profiles of panels with inorganic zinc primer.

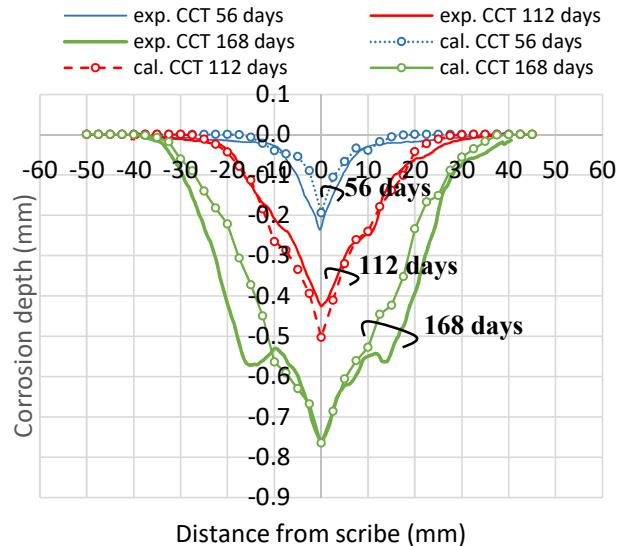


Fig. 8-8 Comparison of measured and calculated averaged uniformed corrosion surface profiles of panels without inorganic zinc primer.

ジンク塗布試験板、ジンク無塗布試験板とともに、最大腐食深さと腐食部幅において、実験と計算が良好に一致している。この結果は、6章で開発したCellAが、本研究の実験条件（塗装仕様、腐食試験条件が6章と異なる）でも、単一スクライプ近傍の塗膜下腐食シミュレーションに有効であることを示している。Table 8-1によれば、本研究のジンク塗布試験板で計算と実験の一致を得るには、7章Table 7-1 パラメタのうち、パラメタ a のみの調整 ($0.929 \Rightarrow 0.595$) で十分であった。7章Table 7-1の a 値に対して、本章のジンク塗布試験板の a 値が半減したが、その理由は、主に実験室腐食試験時間の10倍が実船暴露時間に相当すると仮定した本章の塗装仕様・腐食環境での腐食速度が、4章のそれに対して半減したためと考えられる。ジンク無塗布試験板では、本研

究のジンク塗布試験板に対して、 T_s , A_0 , f_{bare} の調整が必要であった。なお、Fig. 8-8 に示すジンク無塗布試験板（実験）の 168 日経過材において、スクライプから離れた位置（スクライプからおよそ ±15mm の位置）で局部的な腐食増大が見られたが、シミュレーションにおいては、この現象を再現出来ていない。腐食表面プロファイルの再現は塗装鋼板の腐食損耗体積算出の精度向上に必要である。そこで、上記のスクライプから離れた位置での腐食増大理由と実験/シミュレーション結果の相違について 8.4.2 項で考察する。

8. 4 考察

8. 4. 1 セルオートマトンパラメタ T_s , A_0 , f_{bare} の調整の合理性

ジンク塗布試験板に対して、ジンク無塗布試験板では、 A_0 を増加、 T_s を減少、 f_{bare} を増加させたが、この意味について、無機ジンクプライマー無塗布鋼板と無機ジンクプライマー塗布鋼板の塗膜膨れ先端での腐食および塗膜膨れのメカニズムから考察する。Fig. 8-9 にそのメカニズムを示す。腐食因子として、アノード、カソード反応に直接関与する H_2O 、 O_2 のみを示したが、後述のとおり、人工海水中に含まれる Na^+ 、 Cl^- 等が副次的に腐食、塗膜膨れに関与する。

無機ジンクプライマー無塗布鋼板の腐食、塗膜膨れメカニズムは、例えば、Funke⁹²⁾の知見より、以下のとおり説明できる。すなわち、Fig. 8-9 (a)に示すように、塗膜膨れ先端で H_2O 、 O_2 の還元反応（カソード反応）によって、 OH^- が生成する。 OH^- の生成によって、塗膜下がアルカリ化し、塗膜の剥離を生じる。その後方では Fe のアノード反応によって鋼材が腐食する。なお、生成した OH^- に対して、電気泳動で Na^+ が塗膜下に侵入し、濃厚 $NaOH$ 溶液を生成する⁶²⁾。そして、これを希釈するため、 H_2O が塗膜下に侵入し、膨れが拡大する⁶²⁾。

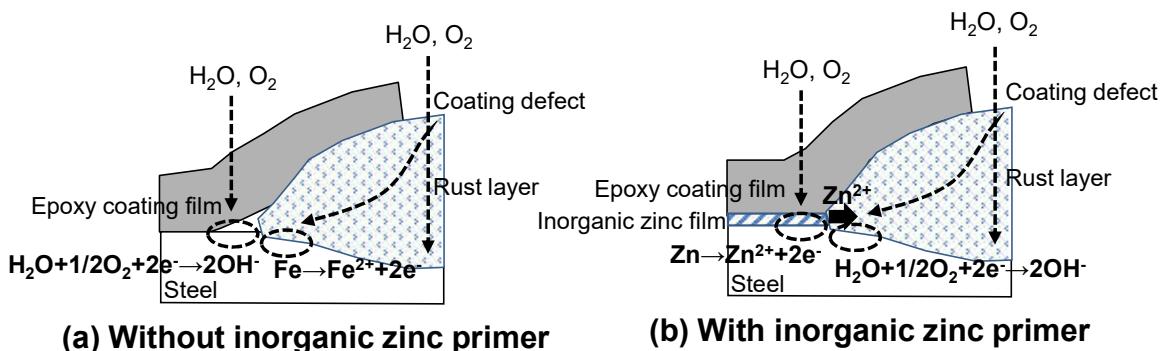


Fig. 8-9 Corrosion and blistering mechanism of epoxy coating steel without and with inorganic zinc primer.

無機ジンクプライマー塗布鋼板については、鷺山ら⁹³⁾、林ら⁹⁴⁾の塗装亜鉛めっき鋼板の検討などから、以下のとおり説明できる。すなわち、Fig. 8-9 (b)に示すように、塗膜下での Zn が Fe を犠牲防食する作用によって、Zn のアノード反応が生じ、その後方の Fe 表面で H_2O 、 O_2 の還元反応（カソード反応）が起こる。塗膜膨れ先端部がアノードサイトとなるため、塗膜膨れ先端部での OH^- 生成およびアルカリ化が抑制され、膨れが抑制される。そして、Fe 表面がカソードサイトになるため、Fe の腐食が抑制される。

Zn^{2+} が生成するが、この腐食生成物である ZnO や $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ は、防食効果があることが良く知られている⁹⁵⁾。ここでは、更に、 Zn^{2+} が Fe 系腐食生成物である Fe_3O_4 粒子の微細性に及ぼ

す影響に着目し、8.2.2 項に示す人工合成実験を行った。ここで、微細性に着目した理由は、 Fe_3O_4 粒子の微細化により防食性が向上するためである⁹⁶⁾。合成した Fe_3O_4 の BET 比表面積測定の結果、 Zn^{2+} 添加なしでの合成 Fe_3O_4 の比表面積は約 $65\text{m}^2/\text{g}$ であったが、 Zn^{2+} を添加した場合、約 $90\text{m}^2/\text{g}$ と比表面積が増加、すなわち、 Fe_3O_4 粒子が微細化した。このことから、Zn 系腐食生成物による防食性向上以外にも、Fe 系腐食生成物による防食性も向上していることが示唆された。

Fig. 8-4 の実験結果、すなわち、ジンク無塗布試験板の x 方向の腐食の進展がジンク塗布試験板に対して大きかったことは前記メカニズムで説明できる。また、スクライプ部腐食深さは、CCT 試験初期ではジンク塗布試験板のほうがジンク無塗布試験板より小さく、そして、CCT 試験時間の増加により、両試験板の腐食深さに差がなくなったが、これは、膨れ先端塗膜下の Zn からスクライプまでの距離が長くなり、Zn の影響が小さくなつたためと考えられる。

以上を踏まえて、各パラメタ調整の意味は以下のとおり考えられる。ジンク無塗布試験板では、パラメタ A_0 (塗膜劣化加速率) を増加させたが、これは、ジンクがないことによって、塗膜膨れ先端でのアルカリ化が抑制出来ず、塗膜膨れが進行し易いことに対応する。パラメタ T_s (抑制効果持続時間: 腐食生成物腐食抑制効果の持続時間) の減少、 f_{bare} (裸材加速係数) の増加は、塗膜膨れ先端からやや後方の錆層形成鋼材部の特性に関係し、ジンクがないことによって、鋼材が犠牲防食されないこと、また、防食性向上に有効な Zn 系腐食生成物が生成されないこと、さらに、 Zn^{2+} による Fe_3O_4 粒子の微細化効果がないことに対応する。

8. 4. 2 無機ジンクプライマー無塗布試験板のスクライプから離れた位置での腐食増大

Fig. 8-10 に CCT168 日経過におけるジンク無塗布試験板 (実験) の均一化腐食表面プロファイルおよび平均均一化腐食表面プロファイルを示す。試験板 6 枚のうち、スクライプからおよそ $\pm 15\text{mm}$ 離れた位置において、図中の丸印に示すように、5 枚・8 箇所で腐食の増大が見られた。高い確率で起きているので、スクライプを付与したジンク無塗布試験板に起きる特有の腐食現象と考えられる。

Fig. 8-3 のジンク無塗布試験板 (Fig. 8-10 に示す D1-111 試験板) の腐食試験後外観を見ると、スクライプ箇所で塗膜の隆起が大きく、スクライプから x 方向に 10mm 程度離れた位置で一旦その隆起が小さくなり、また 15mm 程度の位置で隆起が大きくなっている。そして、除膜除錆後外観では 15mm 程度の位置で孔食状腐食が見られた。他の試験片でも、概ねそのような傾向が見られた。従って、局部的な腐食増大と試験片外観には関係性があり、この現象の発生理由として以下のように推定される。すなわち、スクライプ箇所は塗膜で覆われていないために、強制的にアノードサイトになりやすく、その隣の塗膜被覆部はカソード、そしてまた、その隣はアノードサイト (スクライプから x 方向におよそ $\pm 15\text{mm}$ 離れた位置) に成りやすくなっていると考えられる。

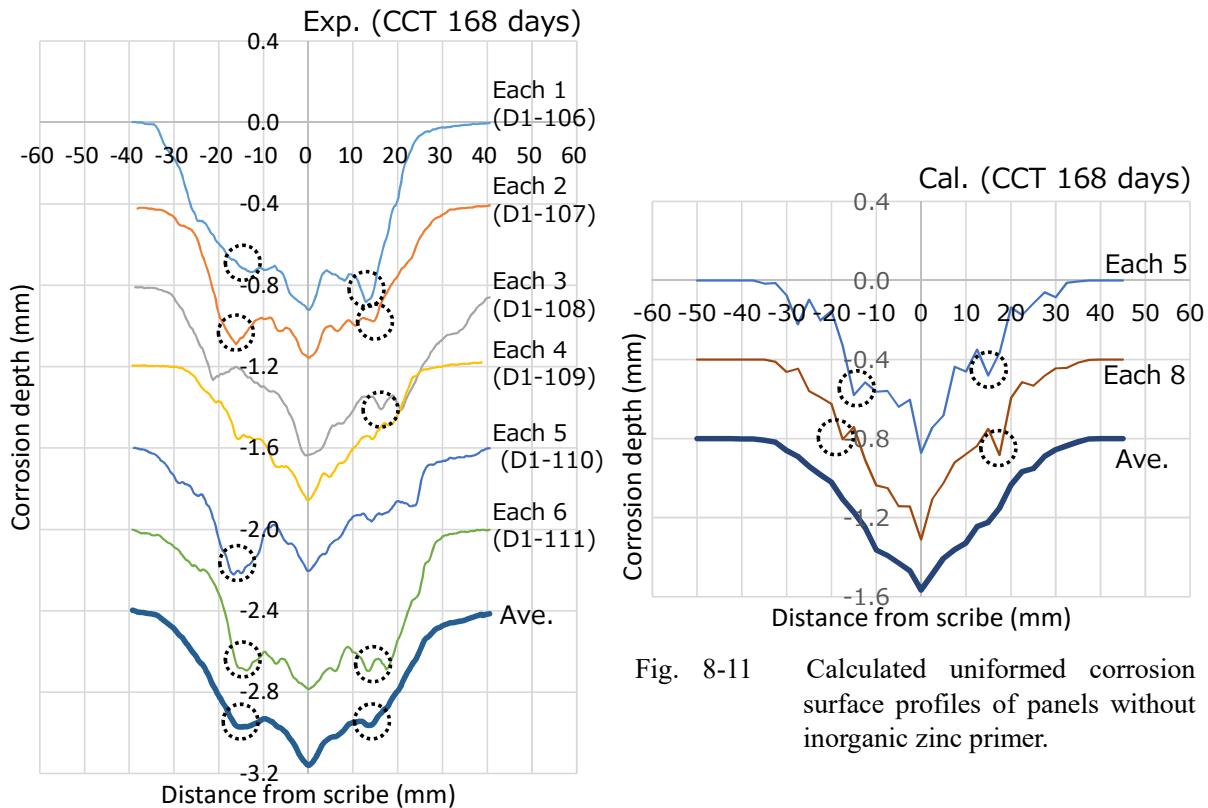


Fig. 8-10 Measured uniformed corrosion surface profiles of panels without inorganic zinc primer.

Fig. 8-11 Calculated uniformed corrosion surface profiles of panels without inorganic zinc primer.

一方、シミュレーションにおいては、Fig. 8-8 に示すように、平均均一化腐食表面プロファイルでは、スクライブから x 方向におよそ $\pm 15\text{mm}$ 離れた位置における腐食の増大は見られない。しかしながら、Fig. 8-11 のシミュレーション結果に示すように、個々の計算均一化腐食表面プロファイルでは、図中の丸印に示すように、局部的な腐食の増大が見られるものがある。シミュレーションでは、 a 値などのパラメタを対数正規分布乱数で与えているので、局部的な腐食の増大は、その位置において腐食が増大するパラメタ値が選択されたためである。したがって、シミュレーションにおいても、 x 方向におよそ $\pm 15\text{mm}$ 離れた位置で腐食が増大するようなパラメタ確率分布の空間構造を考慮できるようすれば良いが、その実装方法は今後の課題である。

8. 5 結言

塗膜下腐食形態に及ぼす無機ジンクプライマーの影響を腐食試験により調査し、この結果をもとに、CellA パラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響を検討した。本研究で得られた知見は以下に要約できる。

(1) 無機ジンクプライマー塗布試験板、無機ジンクプライマー無塗布試験板とともに、CCT 後の腐食表面プロファイルは、スクライブから概ね対称な V 字形を示した。スクライブ部の腐食深さは、CCT 試験初期ではジンク塗布試験板のほうがジンク無塗布試験板より小さく、そして、CCT 試験時間の増加により、両試験板の腐食深さに差がなくなった。一方、ジンク無塗布試験板のス

クライプに対して直角方向 (Fig. 8-1 の x 方向) の腐食の進展は、CCT 試験時間に依らず、ジンク塗布試験板に対して極めて大きかった。

(2) CCT 後の腐食表面プロファイルから、ジンク塗布試験板とジンク無塗布試験板のスクライプ起点 CellA パラメタを同定した。ジンク塗布試験板、ジンク無塗布試験板とともに、最大腐食深さと腐食部幅において、実験と計算が良好に一致し、このことから、シミュレーション手法の妥当性が確認された。

(3) ジンク塗布試験板で、従来研究⁸⁶⁾ (7 章) から調整が必要であった CellA パラメタは a のみであった。ジンク無塗布試験板で、本章のジンク塗布試験板から調整が必要であったのは、 T_s , A_0 , f_{bare} であった。

(4) ジンク無塗布試験板の CellA パラメタは、ジンク塗布試験板に対して、 A_0 が増加、 T_s が減少、 f_{bare} が増加したが、その意味は以下のとおり考えられる。 A_0 の増加は、ジンクがないことによって、塗膜膨れ先端でのアルカリ化が抑制出来ず、塗膜膨れが進行し易くなることに対応する。 T_s の減少、 f_{bare} の増加は、ジンクがないことによって、鋼材が犠牲防食されないこと、また、防食性向上に有効な Zn 系腐食生成物が生成されないこと、さらに、Zn²⁺による Fe₃O₄粒子の微細化効果がないことに対応する。

(5) (4) より、CellA パラメタへの無機ジンクプライマーの影響を合理的に説明出来た。

第9章 空間共分散構造を考慮した塗膜下腐食のセルオートマトン解析

9. 1 緒言

大沢ら⁸⁰⁾⁸⁶⁾ (6章、7章) は塗膜下腐食解析用2次元セルオートマトンCellA (以下、CellAともよぶ)を開発し、大沢ら⁸⁰⁾ (6章)、塩谷ら⁸⁷⁾ (8章) はスクライブを1本付与した塗装鋼板の塗膜損傷・腐食減耗解析を実施した。そして、解析結果と腐食試験結果を比較し、開発手法により塗膜欠陥を起点とする塗膜下腐食を精度よく再現できることを示した。

セルオートマトン解析では、塗膜劣化・腐食生成物保護効果・金属腐食を律速するセルオートマトンパラメタを乱数場で与える。6章、8章では、簡単のため、解析領域内の塗膜性能、腐食環境の不均一性を無視し、各解析パラメタの確率分布を一律に与えた。一方、大寸パネルの腐食シミュレーションを実施するには、CellAを塗膜性能、腐食環境の不均一性を考慮できるように改良する必要があると考えられ、その手段として、各解析パラメタを、空間構造を有する確率分布で与えることが考えられる。

本章では、最初にスクライブを2本配置した塗装試験板の腐食試験を実施し、それぞれのスクライブで腐食表面プロファイル (腐食試験板断面の腐食面側プロファイル) に不均一性が生じることを示す。続いて、空間共分散構造を有する対数正規乱数場を発生する手法を開発し、セルパラメタを、共分散構造を持つ対数正規乱数で与える機能を追加する。この改良CellAプログラムにより、2本スクライブ試験板の塗膜下腐食挙動を計算する。その計算結果から、実験で計測された腐食表面プロファイル非対称度の発現確率を評価し、共分散構造を導入する必要性を検討した。なお、本章は塩谷ら⁸¹⁾の知見に基づくものである。

9. 2 共分散構造付き対数正規確率場の生成

6章、8章では、各乱数の確率分布母数が解析領域内で不变とした。この仕様は、解析領域内の塗膜性能や腐食環境が均一と仮定することに相当する。しかし、この仮定が成り立たないと考えられる場合、解析パラメタの乱数場に共分散構造を導入する必要があると考えられる。

以下の空間統計解析は、統計解析ソフトウェアR ver. 3.5.1⁹⁷⁾の空間統計パッケージgeoR⁹⁸⁾により実施した。geoRパッケージのgrf関数を使用すると共分散構造を持った正規確率場が生成できる。この確率場を共分散構造付対数正規確率場に変換する手順を以下に示す。

先ず、作成する対数正規確率場の母数 μ 、 σ とレンジ ρ を規定する、grf関数の引数でBox-cox変換指数lambda=0、mean= μ 、sill= σ^2 、range= ρ として共分散構造を有する対数正規確率場 $Z(x)$ を作る。共分散関数には式(9-1)の球形モデルを選択する。ここで、 h は距離座標である。

$$C_{sph}(h) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2} \frac{|h|}{\rho} + \frac{1}{2} \frac{|h|^3}{\rho^3} & (0 \leq |h| \leq \rho) \\ 0 & (|h| > \rho) \end{cases} \quad (9-1)$$

$Z(x)$ の平均mean、分散var、標準偏差stdevは式(9-2)で計算できる。 $Z(x)$ のレンジは ρ と等しくなる。

$$\begin{aligned}
 \text{mean} &= \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right), \text{var} = (e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu + \sigma^2} \\
 \text{stdev} &= \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu + \sigma^2}}
 \end{aligned} \tag{9-2}$$

9. 3 実験方法

一般造船用鋼板 (DH36 グレード、0.16 mass% C – 1.0 mass% Mn 鋼) から、Fig. 9-1 に示すように、長さ $L=120$ mm、幅 $W=135$ mm、板厚 $t=6$ mm の試験板に加工し、 $Rz:50 \mu\text{m}$ でブラストした。その後、変性エポキシ塗料 $160 \mu\text{m} \times 2$ コートで塗装した。なお、本研究で用いた変性エポキシ塗料はバラストタンク用 PSPC²⁶⁾認証塗料である。塗装後、エヌティー㈱製 BM-2P プラスチックカッターを用い、幅 0.7 mm、長さ 50 mm のスクライブを 30 mm 間隔で 2 本付与した。なお、スクライブは実際の環境における塗膜欠陥や塗膜損傷を模擬している。以降では、この試験板を Double-Scribed (DS) 試験板とよぶ。

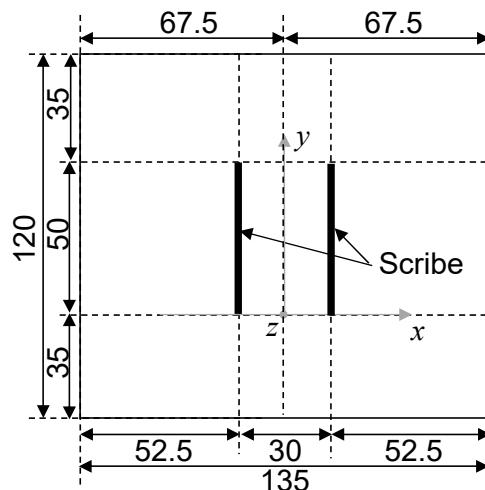


Fig. 9-1 Coated steel panel with double scribes (unit: mm).

DS 試験板 3 枚の複合サイクル腐食試験 (Cyclic Corrosion Test, CCT) を 168 日間実施した。試験条件は Fig. 9-2 のとおり、(35°C、人工海水噴霧、2h → 60°C、RH50%、4h → 50°C、RH>95%、2h の繰り返し)7 日間 ⇔ (35°C、RH>95%、2h → 60°C、RH50%、4h → 50°C、RH>95%、2h の繰り返し)7 日間の交番とした⁷⁶⁾⁸⁸⁾。168 日経過後、試験板 3 枚を回収し、試験板の除膜、除錆を行った。除膜液は三彩化工㈱製ネオリバー S911 を使用し、除錆液は 35% 塩酸 : 500 mL/L、ヘキサメチレンテトラミン : 3.5 g/L、朝日化学工業㈱イビット 700BK : 0.5 mL/L を混合した水溶液を使用した。除膜・除錆後試験板について、スクライブ長さ 50 mm の範囲でレーザ粗さ計(㈱キーエンス製 LJ-V7200)によりスクライブに平行・直交方向に 0.3 mm ピッチで腐食深さを測定した。

Fig. 9-1 に示すように、2 本のスクライブ端部の中央部を原点とし、スクライブに垂直にとった x 軸、スクライブに平行にとった y 軸、 xy 面に垂直で非腐食部の平均高さを原点とする上向き座標 z 軸をとる。 y 座標が同じ xz 断面を xz 評価面とよぶ。以下で、 xz 評価面における腐食試験板断面の腐食面側プロファイルをスクライブに沿った評価領域の全長 50 mm にわたって平均化したプロファイルを“均一化腐食表面プロファイル”とよぶ。また、複数試験板の均一化腐食表面プロフ

ファイルをさらに平均化したプロファイルを、“平均均一化腐食表面プロファイル”とよぶ。

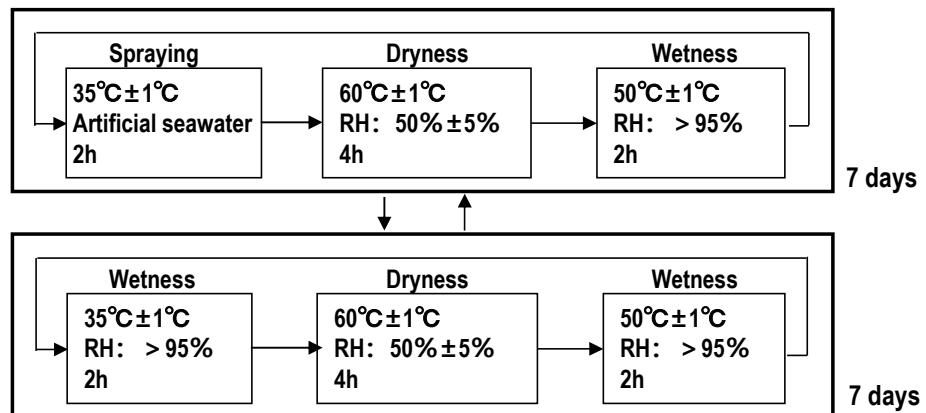


Fig. 9-2 Cyclic corrosion test condition.

9. 4 セルオートマトン塗膜下腐食シミュレーション

9. 4. 1 解析対象

Fig. 9-3 に CCT168 日経過後の DS 試験板の回収まま、及び、除膜・除錆後の外観例を示す。また、Fig. 9-4 に CCT168 日経過後の DS 試験板の均一化および平均均一化腐食表面プロファイルを示す。2 本のスクライブから塗膜膨れが生じ、スクライブに対して、概ね対称な V 字形の腐食表面プロファイルを示した。しかし、右半部が左半部より腐食深さが大きくなる現象が 3 枚の試験板すべてで観察された。すなわち、左右の腐食表面プロファイルに大きな非対称性が現れる実験結果が得られた。

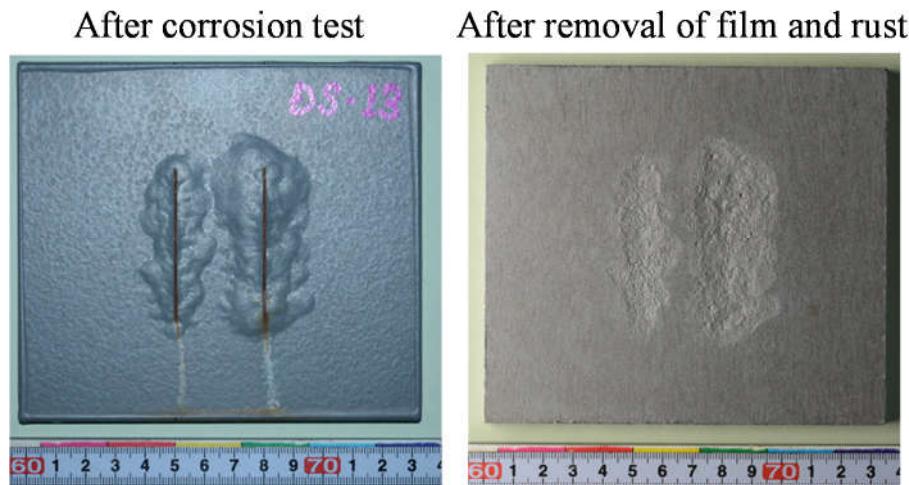


Fig. 9-3 Example of double scribed (DS) panel after 168 days in CCT.

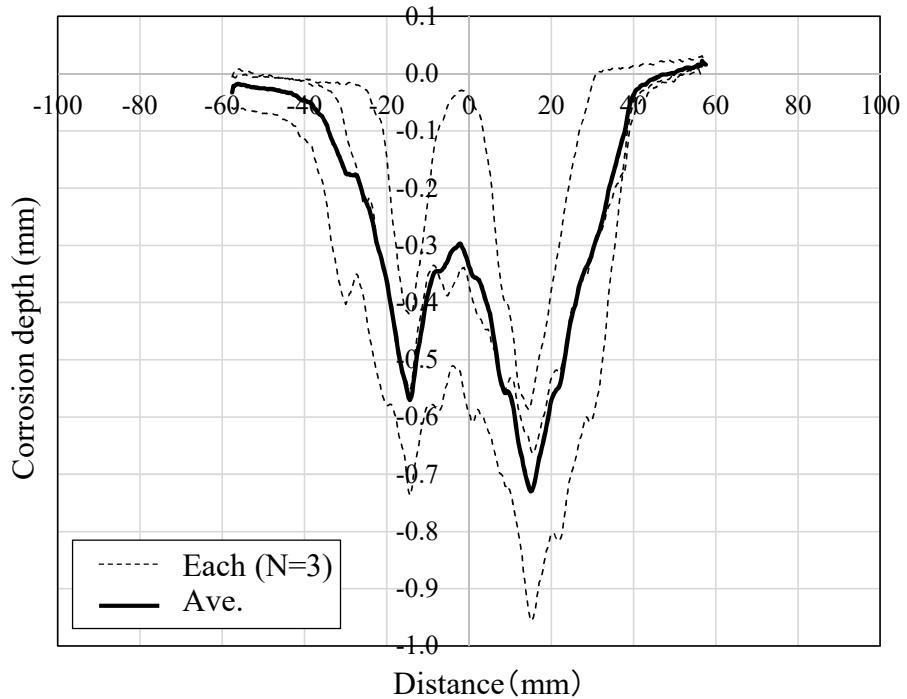


Fig. 9-4 Uniformed corrosion surface profiles of double-scribed (DS) panels after 168 days in CCT and average of them.

Fig. 9-3 の腐食試験後の写真を見ると、スクリープ下端から錆がやや右側に流れていることから、試験板表面に付着した水の流れがやや右側に寄っていた可能性もあるが、それが腐食深さの左右不均一の主因となった証拠はない。一方、塗膜下腐食の開始寿命・進行速度は、下地表面状態、塗膜の局所的状態に影響される。塗装板では、局所的な下地状態、塗膜状態を完全に均一にすることはできない。この局所状態の不均一性は、セルオートマトンパラメタを空間共分散構造をもつ乱数で与えることで表現できると考えられる。そこで、本章では、腐食環境の偏りは考えず、パラメタの空間共分散構造を与えることにより、実験結果の左右不均一な腐食表面プロファイルが得られるか否かを調べる。

9. 4. 2 共分散構造を無視した Double-Scribed モデルの塗膜下腐食挙動

8 章では、9.3 節で示した同一塗料（変性エポキシ塗料 160 $\mu\text{m} \times 2$ コート）を塗装し、スクリープを 1 本付与した Single-Scribed (SS) 試験板を作製し、Fig. 9-2 と同一条件の CCT を行った。その後、9.3 節と同じ手順で平均均一化腐食表面プロファイルを求めた。そして、平均均一化腐食表面プロファイルから、CellA パラメタ値を同定した。その結果、実験における腐食表面プロファイルの経時変化と、シミュレーションにおける腐食表面プロファイルの経時変化が、パラメタ値を時間で変化させることなく、合致することを確認した。

そこで、今回の DS 試験板では、8 章のパラメタ値に対して、パラメタ a の値のみを変更 ($0.595 \Rightarrow 0.501$) した Table 9-1 に示すパラメタ値を用いた。なお、Table 9-1 にはモデルの分類、確率分布の種類も明示した。パラメタ a の変更理由は、 $a=0.595$ を用いた場合、DS 試験板計算腐食深さが実験に対して、やや大きかったためである。SS 試験板と DS 試験板は同一塗装仕様、同一 CCT 条

件であるが、塗装および CCT ロットが異なるため、塗膜下腐食環境が異なり、SS 試験板と DS 試験板で腐食深さに差異を生じたと考えられる。

Table 9-1 Cellular automaton parameters.

Parameter		Probability distribution	Value		Remarks
Cell's coating life	T_0 (year)	Log-normal	mean	28.646	Phase I, Coating degradation process
			stdev	2.872	
Coating's degradation acceleration factor	A_0	Log-normal	mean	4.85	Phase I, Coating degradation process
			stdev	2.022	
Radius of influence range of corroded cells in the neighborhood	R_0 (mm)	Constant			Phase I, Coating degradation process, When there are Phase II/III cells within R_0 from the target cell, coating degradation of the cell accelerates.
Exponent of developing equation of F_0 (coating barrier capacity)	m		12.5		
Magnification factor for bare metal substrate	f_{bare}	Constant	0.01		Phase I, Coating degradation process,
Exponent which controls the distance attenuation of corroded cell's acceleration effect	p_0	Constant	35.0		$\Delta F_{0i} = A_0 \Delta \tau_0 f_i (1/\bar{r}_i)^{p_0}$; $f_i = \begin{cases} 1.0 & (\text{IIa/IIIa}) \\ f_{\text{bare}} & (\text{IIb/IIIb}) \end{cases}$
Cell's probability of pit activation occurring in time increment	P_{pit}	Constant	1.0		Phase II, Transition process to pitting activation, $P_{\text{pit}} = \alpha \Delta t$
Coefficient of pit growth's power law	a (mm/year)	Log-normal	mean	0.501	Phase III, Corrosion pit growth, $d = a \tau^b$; $\tau = t - T_p$, $T_p = T_1 + T_{\text{II}}$
Exponent of pit growth's power law	b		stdev	0.203	
Cell's lifetime of rust shielding	T_s (year)	Constant	mean	0.4240	Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect
Acceleration factor of rust shield effect's decline	A_s		stdev	2.945	
Radius of influence range of bare metal cells in the neighborhood	R_s (mm)	Constant	1.227		Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, When there are Phase IIb/IIIb cells within R_s from the target cell, rust shield effect's decline of the cell accelerates.
Exponent which controls the distance attenuation for rust shield effect's decline	p_s		4.5		
Initial value of f_s	$f_{s,0}$	Constant	1.0		Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, $\Delta F_{s,i} = A_s \Delta \tau_s (1/\bar{r}_i)^{p_s}$
Normalized half-life of rust shield effect	T_h	Constant	0.0		Phase IIa/IIIa, Rust's shielding effect, $f_s(F_s) = f_{s,0} + (1 - f_{s,0})(1 - F_s)^{(-\ln(2)/\ln(T_h))}$
Bevel angle of pit	θ (rad./p)	Weibull	mean	0.8031	Phase III, Corrosion pit, $R_j = d_{pj} \tan\left(\frac{\pi \theta_j}{2}\right)$
[Nomenclature]		t : Time T_p : Pit activated time T_1 : Duration of Phase I T_{II} : Duration of Phase II F_s : Phase IIa/IIIa cell's rust shield capacity $f_s(F_s)$: Decreasing rate for P_{pit} and a . Function of F_s $\Delta F_{s,i}$: Decrease of rust shield capacity(F_s) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase IIb/IIIb in neighbor cells. $\Delta \tau_s$: Decrease of normalized remaining shield life R_j : Radius of intersection between j -th pit cone and non-corroded surface d_{pj} : Pit depth at j -th cell			
stdev : Standard deviation					
ΔF_{0n} : Decrease of coating barrier capacity(F_0) when all neighbor cells are Phase I.					
ΔF_{0i} : Decrease of coating barrier capacity(F_0) by the i -th neighbor cell when there is more than one Phase II/III in neighbor cells.					
f_i : Magnification factor of ΔF_{0i}					
\bar{r}_i : Normalized distance between the target cell and i -th cell					
τ_0 : Normalized remaining coating life					
$\Delta \tau_0$: Decrease of normalized remaining coating life					
α : Inverse of mean phase I to II transition time					
d : Pit depth					

6 章、8 章のシミュレーションでは、実験室腐食試験と実船暴露試験の定量比較を簡単にするため、実験室腐食試験時間を実船暴露時間に換算している。すなわち、実験室腐食試験時間を 10 倍にして、シミュレーションしている。そこで、本章の DS 試験板についても、シミュレーションにおいては、便宜上、実験室腐食試験時間を 10 倍にして計算した。すなわち、CCT 試験時間 168 日は実船暴露時間 4.6 年（シミュレーション $T=4.6$ 年）に相当すると仮定して計算した。また、シミュレーションは Fig. 9-5 に示す DS 試験板のセルオートマトンにより実施した。セル辺長は $l_{\text{cell}}=2.5$ mm とした。計算終了時刻 $T_{\text{end}}=4.6$ 年とし、時間増分は $\Delta T=0.01$ 年とした。Fig. 9-5 の灰色セルで $T_0=T_r=0$ (T_r は塗膜損傷発生時から孔食活性化までの遷移時間) とすれば、計算開始直後から金属面が直接暴露される状態、すなわちスクライプを表現できる。本項では、解析パラメタを与える乱数場に空間共分散構造を与えなかった。

共分散構造を無視した DS 試験板のシミュレーションでは、Fig. 9-6 に示すような左右対称な腐食表面プロファイルが多く出現した。

腐食表面プロファイルの非対称性を定量的に調べるために、式(9-3)で定義する腐食表面プロフ

アイル非対称性指標 β を評価した。

$$\beta = \frac{|L_{max}| - |R_{max}|}{d_{avg}} \quad (9-3)$$

L_{max} 、 R_{max} は均一化腐食表面プロファイルの左半部、右半部の最大深さ、 d_{avg} は L_{max} と R_{max} の平均である。右半部が左半部よりも大きい場合、 β は負の値をとる。実験で計測された 3 枚の DS 試験板腐食表面プロファイルの β は、 $-0.329 \sim -0.182$ の範囲であり、その平均は -0.257 であった。

Fig. 9-7 に共分散構造が無い条件の計算結果から評価した β の頻度分布を示す。繰返し数は 1000 回である。Fig. 9-7 の曲線は、繰返し数 1000 回から得られた頻度を正規分布に回帰した確率分布密度関数である。矢印は 3 枚の実験の β の個々値とそれらの平均である。 β が正規分布に従うと仮定すると、 $\beta < -0.257$ となる表面プロファイルが現れる事象（実験結果）の発現確率は 2.31% である。この値は、 β が -0.257 をとったときの Fig. 9-7 に示す回帰正規分布の累積確率である。これは、実験の腐食表面プロファイルをシミュレーションする際に、セルオートマトンパラメタの共分散構造を無視できるとの帰無仮説が、危険域 2.31% で棄却されることを意味する。

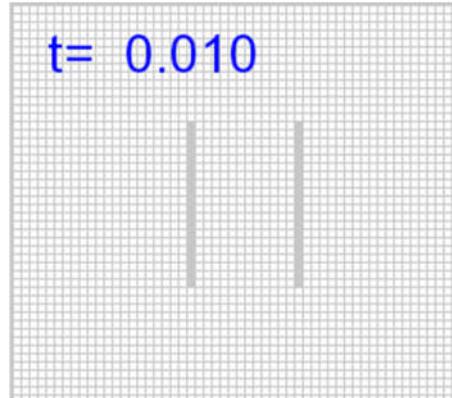


Fig. 9-5 Cellular automaton for a double scribed (DS) panel.

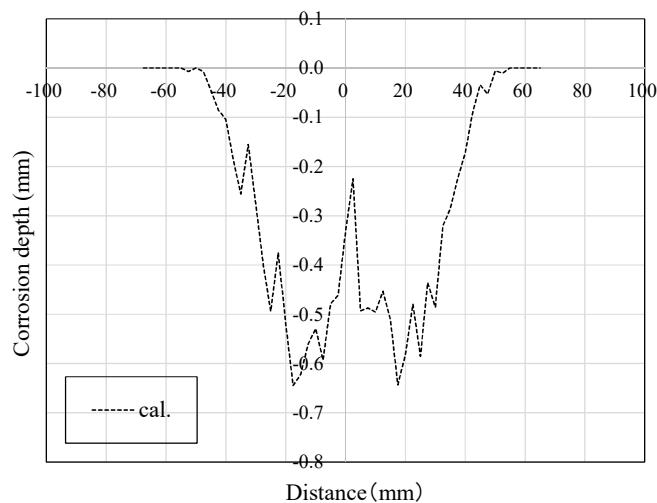


Fig. 9-6 Example of calculated uniformed corrosion surface profile of a double scribed (DS) panel for cases without covariance structures.

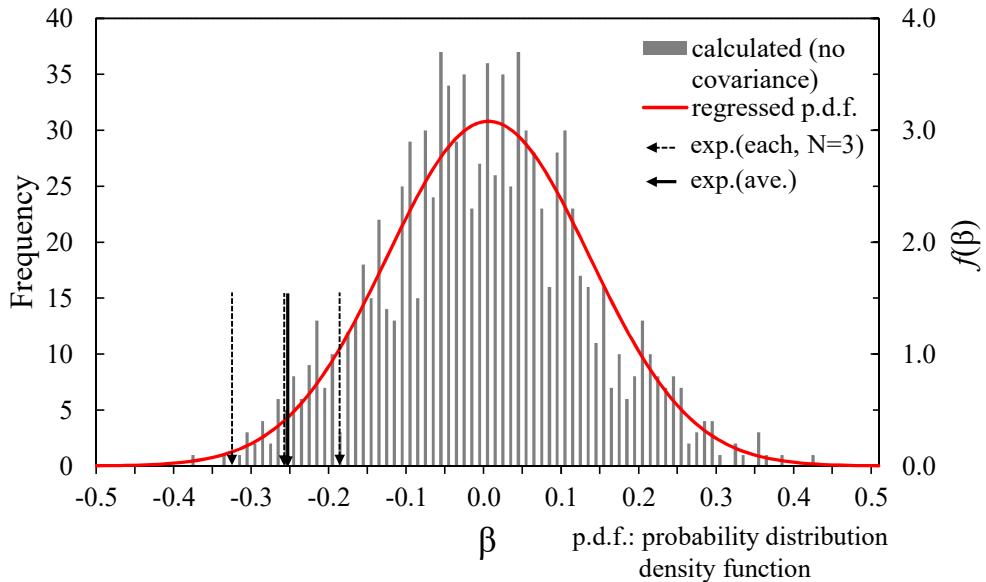


Fig. 9-7 Histogram of the non-symmetry parameter β for cases without covariance structures.

9.4.3 共分散構造を考慮した Double-Scribed モデルの塗膜化腐食挙動

9.4.2 項に示したように、シミュレーションでは、実験で観察された左右非対称な腐食表面プロファイルを再現するのが困難である。これは、セルオートマトンパラメタの共分散構造を無視したためと考えられる。そこで、以下に共分散構造を考慮した検討結果を示す。

スクリープ塗装鋼板の塗膜劣化・腐食シミュレーションを実施する場合、パラメタ A_0 を変化させると塗膜膨れ幅(=腐食部表面幅)を、パラメタ a を変化させると腐食深さを変えることができる。よって、左右非対称な腐食表面プロファイルは、 A_0 および a の値を与える対数正規乱数場に、その値が高低に 2 分されるような、9.2 節に示した共分散構造を導入すれば再現できると考えられる。そして、これらは式(9-1)の球形共分散関数を有する正規乱数場を、Box-cox 関数で対数変換することにより生成できると考えられる。 A_0 と a にのみ共分散構造を導入した理由は、それぞれが塗膜膨れ幅、腐食深さに最も大きく影響すると考えたためである。

A_0 、 a は、レンジ $\rho:12$ セル (30 mm) の球形共分散関数を有する対数正規乱数場で与えた。レンジ ρ は便宜的にスクリープ間隔とした。解析領域全体の乱数の平均・標準偏差は Table 9-1 の値と一致する。 A_0 の母数 μ_{A_0} 、 σ_{A_0} と a の母数 μ_a 、 σ_a は、Table 9-1 の平均 *mean*、標準偏差 *stdev* の値と式(9-2)から求まる。 A_0 および a の共分散構造の設定値(*mean*, *var*, μ , σ , ρ)は、 $A_0:(4.85, 4.088, 1.500, 0.400, 30)$, $a:(0.501, 0.041, -0.767, 0.390, 30)$ である。

パラメタ A_0 と a およびそれらの空間共分散構造の物理的意味を以下に示す。 A_0 は塗膜劣化加速率であり、7 章に示すとおり、NCICD(Neighboring Corrosion Induced Coating Degradation)における F_0 減少加速率の比例係数である。 F_0 は初期値が 1.0 であり、 $F_0=0$ で Phase I から Phase II に遷移させる。すなわち、塗膜劣化部(Phase II)、抑制効果消失部(Phase III)に接する健全塗膜部(Phase I)について、健全塗膜から劣化塗膜への遷移時刻に影響を与える。したがって、 A_0 を変化させることで、塗膜膨れ幅を変化させることができる。塗膜劣化加速に影響を与える因子として、試験板塗膜表面の腐食環境、塗膜自身の環境遮断能(腐食因子透過抑制能)、塗膜内部応力による塗膜剥離性、

塗膜/地鉄の密着性、等がある。よって、 A_0 に空間共分散構造があることは、これらの一つまたは複数の塗膜劣化加速因子に空間共分散構造があることを意味する。

パラメタ a は 6 章のとおり、ピット成長べき乗則の比例定数である。 a に空間共分散構造があることは、ピット成長速度に空間共分散構造があることを意味し、これは、 A_0 等の空間共分散構造に起因した塗膜下腐食環境(塗膜下の腐食環境における鋼材の腐食性)の不均一性によりもたらされる。

Fig. 9-8 に A_0 、 a の乱数場の例を示す。図では、解析領域の乱数値が高低に二分される不均一性を有する対数正規乱数場を発生できることが示されている。Fig. 9-9 にバリオグラムを一例を示す。レンジ ρ :12 セル(30 mm)でセミバリアンスの増加が飽和する様子が分かる。なお、 A_0 、 a 以外のパラメタも Table 9-1 を使用するが、共分散構造なしとした。共分散構造を考慮することで、Fig. 9-10 に示すように、左右非対称な腐食表面プロファイルが現れる頻度が増加した。

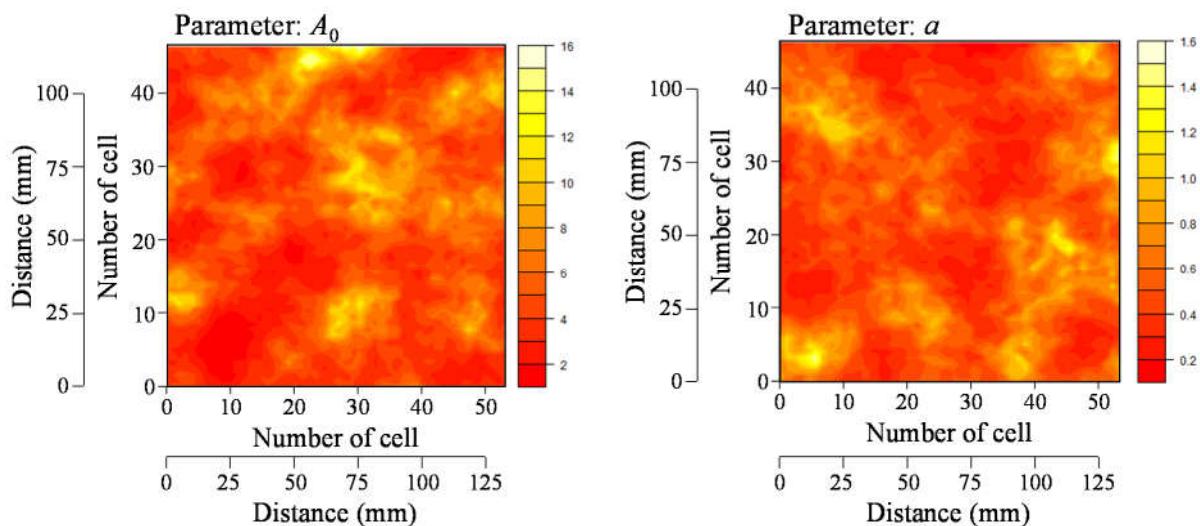


Fig. 9-8 Example of spatial covariance structures of parameter A_0 and a .

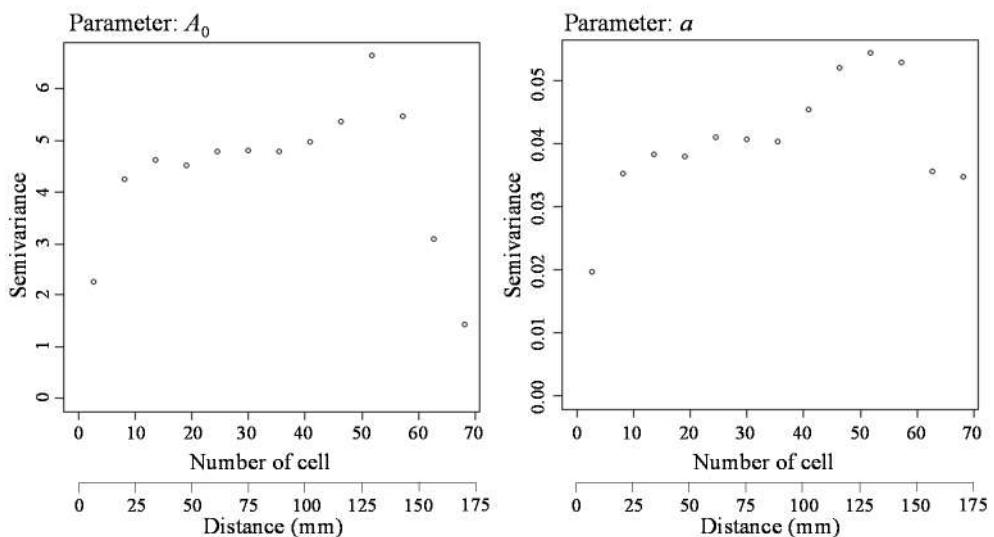


Fig. 9-9 Example of variogram of parameter A_0 and a for cases with covariance structures.

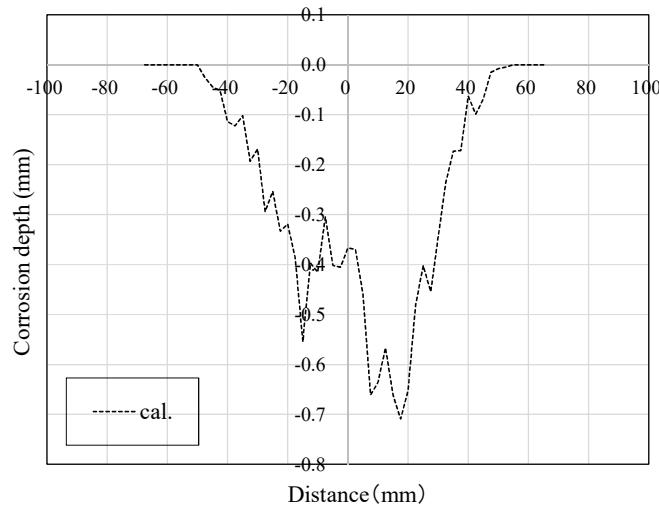


Fig. 9-10 Example of calculated uniformed corrosion surface profile of a double scribed (DS) panel for cases with covariance structures.

Fig. 9-11 に共分散構造を考慮した計算結果から評価した β の頻度分布を示す。繰返し数は 1000 回である。矢印は 3 枚の実験の β の個々値とそれらの平均である。 β が正規分布に従うと仮定すると、 $\beta < -0.257$ となる表面プロファイルが現れる事象（実験結果）の発現確率は 24.3% である。この確率は共分散構造を無視した場合の発現確率の 10.5 倍である。また、これは、実験の腐食表面プロファイルをシミュレーションする際に、セルオートマトンパラメタの共分散構造を無視できないとの帰無仮説が片側危険域 5% の仮説検定でも棄却されないことを意味する。Fig. 9-12 にシミュレーションにおける β が $-0.262 \sim -0.251$ （平均： -0.256 ）の範囲である 10 回平均の平均均一化腐食表面プロファイルを示す。実験とシミュレーションで最大深さおよび腐食幅が概ね等しく、かつ、左右非対称な表面プロファイルが再現されている。

以上の解析結果は、DS 試験板のように、塗膜性能や腐食環境の一様性が保証できない場合には、シミュレーションにおいて空間共分散構造を導入する必要があることを示している。

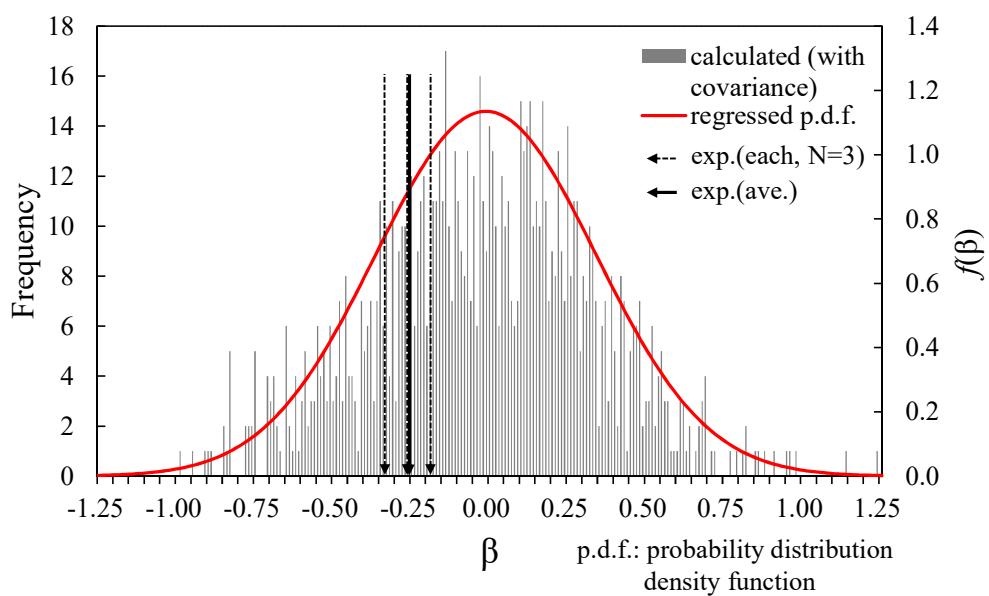


Fig. 9-11 Histogram of the non-symmetry parameter β for cases with covariance structures.

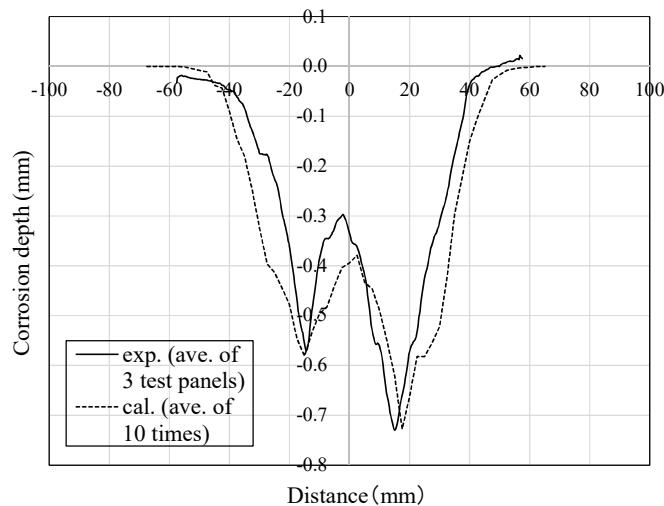


Fig. 9-12 Comparison of measured and calculated averaged uniformed corrosion surface profiles of double scribed (DS) panels for cases with covariance structures.

9. 4. 4 課題

本章では、塗膜性能や腐食環境の一様性が保証できない場合には、シミュレーションにおいて空間共分散構造を導入する必要があることを示した。しかし、本章で設定した共分散関数パラメタにより、同一条件で多数の実験を繰返した際の腐食表面プロファイルの統計量を正しく推定できることは保証できない。共分散構造を導入した本モデルの精度を検証するには、多くの実験結果とシミュレーションにより得られる多くの結果との対応（統計的性質）を確認する必要がある。また、本章では共分散構造のレンジとして 30 mm を選んだが、この値は便宜的な値で真値ではない。レンジの正しい値は、 β の確率分布密度が同定可能な数の実験を実施し、シミュレーションにおける β 発現頻度分布が実験結果と一致するよう決定する必要がある。

また、WBT 構内等、実構造物へ展開するにあたっては、次のことに留意する必要がある。実構造物における塗膜下腐食の多くは、局所に存在する点状塗膜欠陥とその群生から生じるので、7 章に示す点状塗膜欠陥の群生のモデル化と空間分布（局所に存在すること）を表現するモデルが必要であり、後者においては本章で提案した空間共分散構造を考慮する必要があると考えられる。これは、実構造物における塗膜劣化の空間分布の統計的性質を調査、収集することで達成できると考えられるが、多くの事例を収集するとともに、モデルが多くの事例に適合するかの検討が必要であり、容易ではない。

9. 5 結言

空間共分散構造を有する対数正規乱数場発生手法を開発し、セルパラメタを CellA に共分散構造を持つ対数正規乱数として与える機能を追加した。この改良 CellA により、DS 試験板の塗膜下腐食挙動を計算し、実験で観察された非対称腐食表面プロファイルの発現確率を評価した。本章で得られた知見は以下に要約できる。

(1) DS 試験板において、2 本のスクリュープで腐食表面プロファイルに大きな非対称性が現れる実験結果が得られた。これは、DS 試験板程度の寸法でも、塗膜性能・腐食環境の不均一性の考慮

が必要であることを意味する。

(2) 規定したレンジを示す球形共分散関数をもち、規定した統計的特性をもつ対数正規乱数場を発生する手法を示した。解析領域内で値が高低に二分されるように乱数を発生するには、レンジがスクリプト間隔と概ね一致するようにとれば良いことが分かった。

(3) 腐食表面プロファイル非対称性指標 β を提案し、実験での β とシミュレーションでの β の頻度分布を求めた。実験での β の平均は -0.257 であり、シミュレーションにおいて、共分散構造を無視した場合、 $\beta < -0.257$ となる腐食表面プロファイルが現れる事象の発現確率は 2.31% であった。これは、実験の腐食表面プロファイルをシミュレーションする際に、セルオートマトンパラメタの共分散構造を無視できるとの帰無仮説が、危険域 2.31% で棄却されることを意味する。

(4) 一方、共分散構造を考慮した場合、 $\beta < -0.257$ となる腐食表面プロファイルが現れる事象の発現確率は 24.3% であった。これは、実験の腐食表面プロファイルをシミュレーションする際に、セルオートマトンパラメタの共分散構造を無視できないとの帰無仮説が片側危険域 5% の仮説検定でも棄却されないことを意味する。

(5) (3) および (4) の結果から、実験における DS 試験板の左右非対称な腐食表面プロファイルをシミュレーションで再現出来る確率が、共分散構造を考慮することによって、 10.5 倍向上した。

(6) 以上より、塗膜性能、腐食環境の一様性が保証できない場合は、シミュレーションにおいて空間共分散構造を導入する必要があることが分かった。しかし、本章で設定した共分散関数パラメタにより、同一条件で多数の実験を繰返した際の腐食表面プロファイルの統計量を正しく推定できることは保証できない。共分散構造を導入した本モデルの精度を検証するには、多くの実験結果とシミュレーションにより得られる多くの結果との対応（統計的性質）を確認する必要がある。

10章 総括

海上を航行する船舶にとって、腐食はその寿命を左右する重要な問題である。船舶バラストタンク (WBT) は海水による厳しい腐食環境にあり、国際海事機関 (IMO) による塗装厳格化: PSPC や国際船級協会連合 (IACS) による腐食予備厚の付与が設定されてきた。一方、著者らは、塗膜欠陥部での鋼材の腐食を抑制することで、その後の塗膜劣化、腐食減耗を抑制する WBT 耐食鋼を開発した。耐食鋼による塗膜劣化、腐食減耗抑制効果により、再塗装や鋼材切替え時期の延長に寄与できると考えられる。また、腐食予備厚を低減できる可能性があり、船舶建造の施工性向上、船体軽量化による船舶運航の燃費向上や温室効果ガス削減に寄与できる可能性がある。従って、WBT 耐食鋼の存在意義は大きい。

耐食鋼開発の流れは、一般に、1) 実フィールドにおける腐食現象、腐食環境の把握とそれらを踏まえた腐食機構の把握、2) 腐食試験法、耐食鋼の開発、3) 実フィールドでの検証、4) 長期の検証が必要な場合は腐食シミュレーション、である。従来、WBT の腐食現象、腐食環境は必ずしも明確ではなく、また、WBT 耐食鋼もなく、WBT を含む塗装鋼板の腐食シミュレーション技術も十分とは言い難い。そこで、これらに対して、本研究で取り組んだ。

本研究では、実船 WBT の塗膜劣化・腐食減耗挙動、腐食環境を把握するとともに、WBT 耐食鋼の塗膜劣化、腐食減耗挙動について、実験室・実船でのテストピース腐食試験、実船 WBT 塗膜劣化量計測で評価し、耐食鋼の塗装寿命延長効果を明確化した。そして、耐食鋼による再塗装時期延長効果を推定した。また、スクライプ塗装鋼板や WBT 構内フリーエッジの塗膜劣化、腐食減耗をシミュレートできる手法を新たに開発し、その有効性を実験室・実船評価結果と比較することで確認した。さらに、塗膜劣化、腐食減耗に影響を及ぼすジンクプライマーがシミュレーションパラメタに及ぼす影響や、塗膜性能・腐食環境の空間一様性が保証できない場合に、解析パラメタの乱数場に空間共分散構造を導入する必要性を明確にした。

本章では、本論文で述べてきた各章の研究成果を総括する。

第1章「序論」では、船舶の主な腐食問題として、原油タンカー荷油タンク (COT)、石炭運搬船カーゴホールド、WBT があり、IMO、IACS による塗装厳格化や腐食予備厚付与の対策が進んでいること、さらに、腐食環境に応じた各種船舶用耐食鋼が開発されていることを述べた。そして、本研究対象の WBT における腐食問題を述べるとともに、橋梁材も含めた各種低合金耐食鋼、腐食シミュレーション技術に関する従来知見をレビューし、WBT 耐食鋼、腐食シミュレーション技術の開発意義と本研究の位置付けを述べた。

第2章「実船バラストタンクの塗膜劣化、腐食減耗挙動」では、実船 WBT を調査し、塗膜劣化、腐食減耗に及ぼす構造部位の影響を把握するとともに、塗膜劣化、腐食減耗現象をキャラクタライズした。塗膜劣化、腐食減耗は構造部位の影響を強く受け、非没水部の塗膜劣化、腐食減耗は没水部よりも激しく、また、平坦部、溶接部、エッジ部のなかでは、エッジ部の塗膜劣化、腐食が最も激しい事を明らかにした。また、本調査結果と従来知見から、WBT 内の非没水部と没水部における塗装鋼材の塗膜劣化、腐食減耗機構を示した。没水部では、Zn アノードに起因した多

数のブリスターとエレクトロコーティング層が特徴的に生成、観察されることを述べた。非没水部の塗膜劣化、腐食減耗が没水部よりも激しい理由として、非没水部が上甲板裏のため太陽からの熱で高温になること、乾湿繰り返し頻度が高いこと（3章引用）、また、Znアノードによる犠牲防食効果がないこと、エレクトロコーティング層が生成し難いことが挙げられることを述べた。

第3章「実船バラストタンクの腐食環境」では、塗膜劣化、腐食減耗が激しい非没水部であるWBT上甲板裏の腐食環境測定結果を示した。上甲板裏の温度、相対湿度、ACMセンサー出力から、最高53°Cもの高温になること、ACMセンサー出力のサイクリックな変化から、WBT内に海水を積載したときできえ、上甲板裏は海水に浸漬されないこと、そして、温度、相対湿度、ACMセンサー出力の連動したサイクリックな変化から、上甲板裏は温度の昇降に起因した水の蒸発（乾燥）過程と凝縮（湿潤）過程の繰り返しを含んだ環境であることを明らかにした。

第4章「バラストタンク耐食鋼の実験室腐食試験および実船ダブリングプレート暴露試験結果」では、WBT耐食鋼開発の狙いを述べるとともに、耐食鋼の耐食性を実験室腐食試験および実船ダブルングプレート暴露試験により評価した結果を述べた。スクライプ塗装鋼板の実験室腐食試験（試験期間：772日、加速倍率：10倍）では耐食鋼の塗膜劣化面積は従来鋼の70%に抑制され、実船暴露試験（4.8年）では耐食鋼の塗膜劣化面積、スクライプ部腐食深さ、腐食体積は、従来鋼に対してそれぞれ75%、71%、58%に抑制され、これらのことから、WBT耐食鋼の塗膜劣化、腐食減耗抑制効果を明らかにした。また、従来鋼の塗装寿命が15年とした場合、実験室腐食試験の塗膜劣化面積の経時変化から、耐食鋼の塗装寿命は25.3年と推定でき、耐食鋼の塗装寿命延長効果は従来鋼に対して約1.7倍であることを述べた。また、耐食鋼の塗膜劣化・腐食減耗抑制機構に関して、耐食鋼に形成された鉄粒子は従来鋼よりも小さく、鉄層下層における鉄種組成を定量した結果、Cl⁻存在下で生成されるβ-FeOOHの存在量が従来鋼に比べて顕著に少なかったことから、耐食鋼では地鉄表面へのCl⁻到達量が少なくなっていることが示唆されることを述べた。腐食試験法に関しては、実験室腐食試験である塩水噴霧乾湿繰返し条件と実船暴露試験の塗膜劣化進展挙動がほぼ一致したから、本塗装条件においては、従来鋼に対する耐食鋼の塗膜劣化面積比を評価する試験条件として、塩水噴霧乾湿繰返し条件が妥当であったことを示した。

第5章「バラストタンク耐食鋼適用船の塗膜劣化挙動」では、WBT耐食鋼を実船WBTの上甲板と上甲板ロンジに適用し、就航4.8年、7.3年に大規模領域における塗膜劣化量を調査、定量化した結果を示した。上甲板、上甲板ロンジエッジいずれにおいても、4.8年から7.3年の間に、単独で成長する劣化、合体する劣化、そして、4.8年以降、新規に発生する劣化が観察され、それらを劣化数、劣化面積・劣化長さで定量化した。また、上甲板に比べて、ロンジエッジでは、7.3年で新規に発生する劣化が非常に少ないことを示した。これらのことから、WBT上甲板、上甲板ロンジエッジにおける塗膜劣化挙動を定量的に把握した。耐食鋼の効果に関して、上甲板における耐食鋼の塗膜劣化面積は、4.8年、7.3年いずれにおいても従来鋼の約40%に抑制され、上甲板ロンジエッジにおける耐食鋼の塗膜劣化長さは4.8年、7.3年いずれにおいても従来鋼の約70%に抑制されていることを示した。また、塗膜劣化速度においても、上甲板、ロンジエッジ方向、ロンジエッジ垂直方向のいずれにおいても、耐食鋼の塗膜劣化速度は従来鋼の約70%に抑制されていることを示した。以上のことから、耐食鋼の効果を実船船体において実証した。また、上甲板ロンジエッジでの塗膜劣化長さ率の経時変化および塗膜劣化挙動から、耐食鋼のロンジエッジでの

平均再塗装寿命は 25 年あるいはそれ以上と考えられることを述べた。

第 6 章「セルオートマトンによるスクリープ塗装鋼板の塗膜下腐食シミュレーション」では、2 次元セルオートマトン塗膜損傷解析手法を開発し、Kawamura et al.⁷⁸⁾の孔食シミュレーション手法と統合して、WBT 上部腐食環境下の塗装鋼板の塗膜損傷・腐食減耗一貫解析システムを開発した。2 次元セルオートマトン塗膜損傷解析手法では、山本ら⁸⁾⁴⁹⁾の塗装鋼板 3 段階モデル（塗膜劣化過程、孔食点発生への遷移過程、孔食点の進展過程）に、塗装鋼板腐食試験結果の解析に基づいて、近隣腐食誘起塗膜劣化、塗膜下腐食生成物腐食抑制効果などの概念を取り入れ、これらを定式化した。開発解析システムは、任意形状の塗膜欠陥から塗膜劣化が拡大、合体する現象を表現でき、さらに、塗膜損傷領域にピットを逐次生成させることで、鋼材の腐食形態を表現できる。解析システムの有効性は、4 章で実施したスクリープ塗装鋼板の実験室腐食試験、実船暴露試験結果と解析結果を比較して検証した。すなわち、スクリープ塗装鋼板の塗膜劣化面積、腐食部断面の幅・最大腐食深さ・断面形状の実験結果を計算で再現できることを示した。さらに、解析結果に基づいて耐食鋼の塗膜劣化抑制効果の発現メカニズムについて論じた。

第 7 章「セルオートマトンによるバラストタンク内エッジの塗膜下腐食シミュレーション」では、WBT 内などの塗装鋼板における局所塗膜欠陥空間分布を模擬できる“スパッタリング塗膜欠陥モデル”を提案し、エッジ腐食長さ計測結果から、エッジ上の局所塗膜欠陥の空間分布と腐食潜伏寿命確率分布を推定する手法を開発するとともに、エッジ等の線状薄膜部中の局所塗膜欠陥を起点とする塗膜下腐食をセルオートマトンにより解析する手法を開発した。開発手法の有効性は、5 章の実船 WBT ロンジエッジ腐食長さ計測結果とセルオートマトン計算結果を比較して検証した。さらに、耐食鋼と従来鋼の腐食潜伏寿命確率分布を比較し、耐食鋼のエッジ腐食抑制効果について論じた。すなわち、点状塗膜欠陥からの発錆が十分発達した状態を含む複数船齢でのエッジ腐食統計特性の計測結果から、欠陥・薄膜部解析パラメタを決定する手法を開発した。そして、5 章の実船エッジ腐食計測結果から、開発手法により欠陥・薄膜部解析パラメタを決定し、セルオートマトンにより従来鋼・耐食鋼エッジの腐食統計特性を計算した結果、計測結果と良好に一致することを確認し、開発したスパッタリングモデルとエッジ腐食解析パラメタ決定法の有効性を示した。また、従来鋼と耐食鋼のエッジ腐食解析パラメタを比較し、耐食鋼のエッジ腐食抑制効果は、塗膜欠陥腐食潜伏寿命の延伸と、発錆後の腐食域拡大速度の減少の 2 つのメカニズムが同時に作用して生じたと推定できることを示した。

第 8 章「セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーションパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響」では、塗膜下腐食形態に及ぼす無機ジンクプライマーの影響を腐食試験により調査し、この結果をもとに、セルオートマトンパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響を検討した。無機ジンクプライマー塗布・無塗布試験板の腐食試験の結果、スクリープ部腐食深さへのジンクの影響はほとんどないが、腐食部断面幅方向への腐食の進展は、ジンク塗布に対してジンク無塗布は極めて大きくなることを明らかにした。次に、実験腐食表面プロファイルから、ジンク塗布・無塗布試験板のスクリープ起点セルオートマトンパラメタを同定し、実験結果と計算結果を比較した。その結果、最大腐食深さと腐食部幅において、実験と計算が良好に一致し、このことから、シミュレーション手法の妥当性を確認した。ジンク無塗布試験板では、ジンク塗布試験板からパラメタ T_s （抑制効果持続時間）を減少、 A_0 （塗膜劣化加速率）を増加、 f_{bare} （裸材

加速係数) を増加する必要であったが、無機ジンクプライマー塗布・無塗布試験板の腐食メカニズムから、 A_0 の増加はジンクがないことによって、塗膜膨れ先端でのアルカリ化が抑制出来ず、塗膜膨れが進行し易くなることに対応し、 T_s の減少、 f_{bare} の増加は、ジンクがないことによって、鋼材が犠牲防食されないこと、また、防食性向上に有効な Zn 系腐食生成物が生成されないこと、さらに、 Zn^{2+} による Fe_3O_4 粒子の微細化効果がないことに対応することを述べ、パラメタを変化させた合理性があることを示した。

第 9 章「空間共分散構造を考慮した塗膜下腐食のセルオートマトン解析」では、塗膜性能、腐食環境の空間一様性が保証できない場合に、セルオートマトン解析パラメタの乱数場に空間共分散構造を導入する必要性を検討した。すなわち、30mm 離れた 2 本のスクライプを有する塗装鋼板の腐食表面プロファイルに大きな非対称性が現れる実験結果が得られたのに対して、シミュレーションで共分散構造を導入しない場合と導入した場合に、実験結果を再現できる確率を比較することで、共分散構造を導入する必要性を検討した。シミュレーションでは、空間共分散構造を有する対数正規乱数場発生手法を示し、セルパラメタをセルオートマトンプログラム CellA に共分散構造を持つ対数正規乱数として与える機能を追加した。腐食表面プロファイル非対称性指標 β を提案し、シミュレーションでの β の頻度分布から実験での β の再現確率を評価した結果、共分散構造を導入することで実験結果を再現できる確率が 10.5 倍向上した。このことから、塗膜性能、腐食環境の一様性が保証できない場合は、シミュレーションにおいて空間共分散構造を導入する必要があることを述べた。しかし、本章で設定した共分散関数パラメタにより、同一条件で多数の実験を繰返した際の腐食表面プロファイルの統計量を正しく推定できることは保証できないので、共分散構造を導入した本モデルの精度を検証するには、多くの実験結果とシミュレーションにより得られる多くの結果との対応（統計的性質）を確認する必要があることも述べた。

本研究に関する今後の課題を述べる。

期待される最終的なアウトプットは、実船 WBT に WBT 耐食鋼を適用した際に、塗装寿命・鋼材切替え寿命に相当する長時間にわたって、塗膜劣化量、腐食減耗量の予測を行うことである。その予測は、最終的には、第 1 章にも述べた CSR/腐食予備厚¹⁶⁾²²⁾の設定に用いられた Yamamoto et al⁴⁹⁾のマクロな腐食予測を使用るべきと考える。

一方で、第 1 章で述べたように、実船データが少ない耐食鋼のマクロな腐食予測値は、本研究で実施した塗膜劣化・腐食減耗現象をより詳細に表現した腐食モデル（メソスケール腐食モデル）を適用した塗膜損傷・腐食減耗一貫解析システムで検証する必要がある。開発解析システムについて、第 6 章で示したスクライプ塗装鋼板においてはその有効性を確認したが、第 7 章で示したフリーエッジ、そして、パネルにおける解析システムはまだ完成していない。解析システムの完成には、以下の課題がある。

- ・WBT フリーエッジ解析システム（7 章）への空間共分散構造（9 章）の付与
- ・WBT パネル解析システムの開発（モデルはエッジ腐食と同じ）
- ・WBT 長期腐食データの取得
- ・長期間腐食のシミュレーションと実測の比較（モデル有効期間の検証）

塗膜損傷・腐食減耗解析システムが完成すれば、本システムはパラメタが細分化されているた

め、WBT オペレーション、腐食環境、材料、塗装等が変化した場合に、実験室レベルの腐食試験結果と解析システムから、マクロな腐食予測へのパラメタ値を妥当に付与することが出来ると考えられる。

また、本解析システムは、船舶 WBT 以外にも、橋梁塗装材等への展開が期待できる。橋梁は船舶に比べて構造が単純であり、本解析システムを適用しやすい。但し、実橋梁実腐食データによる検証は船舶と同様、容易ではない。

参考文献

- 1) 原田晋：「船舶の腐食防食対策指針」の紹介（その1），防錆管理, (2003), pp. 89-100.
- 2) 船のメンテナンス研究会編：船のメンテナンス技術，成山堂書店,(1996).
- 3) 原田晋：「船舶の腐食防食対策指針」の紹介（その2），防錆管理, (2003), pp. 137-146.
- 4) 日本海事協会検査技術部：高齢大型ばら積貨物船に関する調査－高齢大型ばら積貨物船調査会報告から一，日本海事協会会誌, No.219, (1992), pp. 79-117.
- 5) 日本造船研究協会：第242研究部会，原油タンカーの新形コロージョン挙動の研究-研究概要総括書-, (2002).
- 6) Katoh, K., Inami, S., Yasunaga, D.T., Miyuki, H., Yamane, Y., Ohyabu, H., Kobayashi, Y., Yoshikawa, M., Tomita, Y. : Study on Localized Corrosion on Cargo Oil Tank Bottom Plate of Oil Tanker, WMTC2003, San Francisco, (2003).
- 7) Yasunaga, D.T., Katoh, K., Inami, S., Miyuki, H., Yamane, Y., Ohyabu, H., Kobayashi, Y., Yoshikawa, M., Tomita, Y. : Study on Cargo Oil Tank Upper Deck Corrosion of Oil Tanker, WMTC2003, San Francisco, (2003).
- 8) 山本規雄, 中井達郎:孔食部材の表面調査と腐食状態シミュレーション, 日本船舶海洋工学会論文集, No.4, (2006), pp. 287-294.
- 9) 小林佑規, 田中義久, 後藤英信, 松岡一祥:ばら積石炭船倉内の腐食を模擬した希硫酸環境における造船用鋼の腐食および腐食疲労, 日本造船学会論文集, 第185号, (1999), pp. 221-232.
- 10) Nippon Kaiji Kyokai: Guidance for Corrosion Protection System of Hull Structures-For Water Ballast Tanks and Cargo Oil Tanks-Second revision, (1995).
- 11) 恵美洋彦, 湯浅通史, 熊野厚, 山本規雄, 有馬俊朗, 海野昌俊:船舶・海洋構造物の寿命評価に関する研究(その3 長寿命計画船体の防食管理と状態評価), 日本造船学会論文集, 174(1994), pp. 735-744.
- 12) 小森務:造船耐食鋼-タンカーカーゴタンク用耐食鋼-, 日本船舶海洋工学会誌 KANRIN, No.13, (2007).
- 13) 原油タンカーの性能基準に適合する新しい耐食鋼, ふえらむ, 20(2015), pp. 462-465.
- 14) 原田晋：船舶の腐食予備厚について（その1），防錆管理, No. 8, (2002), pp. 296-307.
- 15) 原田晋：船舶の腐食予備厚について（その2），防錆管理, No. 9, (2002), pp. 353-357.
- 16) IACS : Common Structural Rules for Double Hull Oil Tankers, (2006).
- 17) SOLAS Chapter II-I, Part A -1, Reg. 3-11, as amended by resolution MSC. 291 (87), APPENDIX, Test Procedures for Qualification of Corrosion Resistant Steel for Cargo Tanks in Crude Oil Tankers.
- 18) IACS UR W30, Normal and higher strength corrosion resistant steels for cargo oil tanks, (2013).
- 19) IACS UI SC 258, For Application of Regulation 3-11, Part A-1, Chapter II-1 of the SOLAS Convention (Corrosion Protection of Cargo Oil Tanks of Crude Oil Tankers), adopted by Resolution MSC. 289 (87), The Performance Standard for Alternative Means of Corrosion Protection for Cargo Oil Tanks of Crude

Oil Tankers, (2013).

- 20) 古川直宏, 鹿島和幸, 伊藤実, 釣之郎, 坂下真司: 原油タンカー用耐食鋼-タンカーの腐食事故防止に向けた耐食鋼開発と国際ルール化策定への取り組み-, ふえらむ, 20(2015), pp.466-471.
- 21) 池田博司, 寒沢至, 三島永嗣: 原油タンカー荷油タンク用耐食鋼 (JFE-SIP[®]-OT1, OT2) の開発, JFE 技報, 46(2020), pp. 8-14.
- 22) IACS : Common Structural Rules for Bulk Carriers, (2006).
- 23) JFE スチール㈱: 世界初の画期的な石炭運搬船用の高耐食性厚鋼板を開発・初採用, <https://www.jfe-steel.co.jp/release/2014/05/140515.html>, (2014).
- 24) 池田博司, 塩谷和彦, 伊木聰, 山村直一, 長谷和邦: 石炭運搬船用高耐食性鋼板の開発, までりあ, 57(2018), pp. 117-119.
- 25) IACS : Recommendation 87 Guidelines for Coating Maintenance & Repairs for Ballast Tanks and Combined Cargo/Ballast Tanks on Oil Tankers, Rev.1, (2006).
- 26) Nippon Kaiji Kyokai : Guidelines for Performance Standard for Protective Coatings Contained in IMO Resolution MSC, 215(82), (2007).
- 27) JFE スチール㈱: 船舶バラストタンク用高耐食性厚鋼板を世界で初めて開発, <https://www.jfe-steel.co.jp/release/2008/02/080228.html>, (2008).
- 28) Shiotani, K., Samusawa, I., Tachibana, S., Komori, T. : Development of Corrosion Resistant Steel for Ballast Tank, Proc. Int. Conf. on Developments in Ship Design & Construction (ICSOT), (2012), pp. 27-33.
- 29) 塩谷和彦, 中村雅美: バラストタンク耐食鋼 JFE-SIP[®]-BT 適用船の塗装劣化挙動と腐食挙動, JFE 技報, 33(2014), pp. 37-42.
- 30) 塩谷和彦, 橋俊一: バラストタンク耐食鋼適用船の塗装劣化挙動, 日本船舶海洋工学会論文集, 24(2016), pp. 211-218.
- 31) 石橋公也, 手嶋晃, 杉本友宏: ばら積貨物船および油タンカーのための共通構造規則 (CSR-B&T) について, 日本船舶海洋工学会誌 KANRIN, 60(2015), pp. 38-47.
- 32) 松島巖: 低合金耐食鋼, 地人書館, (1995).
- 33) 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)日本橋梁建設協会: 耐候性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XX), (1993).
- 34) (社)日本橋梁建設協会, 製作小委員会耐候性鋼橋梁部会: 耐候性鋼橋梁実績資料集第 24 版, (2019).
- 35) 紀平寛, 伊藤叡, 溝口茂, 村田朋美, 宇佐美明, 田辺康児: 海浜耐候性鋼の成分設計コンセプト創出, 材料と環境, 49(2000), pp. 30-40.
- 36) 竹村誠洋, 田中賢逸, 鈴木伸一, 森田健治, 藤田栄: 海浜海岸耐候性鋼の開発, までりあ, 40(2001), pp. 289-291.
- 37) 塩谷和彦, 川端文丸, 天野虔一: 溶接性に優れた極低炭素ベイナイト型新高耐候性鋼, 川崎製鉄技報, 33(2001), pp. 97-101.
- 38) 川野晴弥, 岡野重雄, 堀雅彦, 中山武典, 湯瀬文雄, 長谷薰: 海浜・海岸耐候性鋼板と溶接材料, 神戸製鋼技報, 52(2002), pp. 25-28.

- 39) 三浦進一, 羽鳥聰, 鹿毛勇 : JFE 技報, 46(2020), pp. 44-49.
- 40) 宮田志郎, 竹村誠洋, 古田彰彦, 森田健治, 松井和幸 : 耐候性鋼のさび安定化処理剤「カプテンコート M」, NKK 技報, 171(2000), pp. 14-20.
- 41) 岸川浩史, 幸英昭, 鹿島和幸, 神谷光明, 原修一 : 耐候性鋼の保護性さび層生成促進処理技術の開発, 防錆管理, 44(2000), pp. 45-50.
- 42) 小森務, 京野一章, 加藤千昭 : 耐流れ錆性および色調安定性に優れた耐候性鋼用表面処理剤「イーラス (e-RUS)」, 川崎製鉄技報, 35(2003), pp. 38-43.
- 43) 岡野重雄, 川野晴弥, 小林洋一郎, 中山式典, 湯瀬文雄, 古川直宏 : 橋梁向ロングライフ塗装用鋼板 (エコビュー), 神戸製鋼技報, 52(2002), pp. 39-43.
- 44) 菅江清信, 上村隆之, 安藤隆一, 都築岳史 : 塗装周期延長耐食鋼 (CORSFACE[®]) の開発と実用化, 新日鉄住金技報, 400(2014), pp. 79-85.
- 45) 三浦進一, 中村直人, 塩谷和彦, 鹿毛勇, 加藤真志 : 塗装寿命を延長する橋梁用新耐食鋼の開発, 土木学会第 73 回年次学術講演会, (2018), pp. 729-730.
- 46) 吉川光昭 : 大型タンカー原油タンクの腐食, 材料と環境, 53(2004), pp. 388-395.
- 47) 栗栖孝雄, 今津司, 西山昇, 鈴木健人, 久野忠一 : 溶接構造用耐海水鋼 MARIWEL の特性, 川崎製鉄技報, 14(1982), pp. 444-451.
- 48) JFE スチール(株) : JFE-ASA400, ASA440, JFE の耐硫酸腐食鋼板(カタログ), <https://www.jfe-steel.co.jp/products/atuita/catalog/c1j-013.pdf>.
- 49) Yamamoto, N., Ikegami, K. : A study on the Degradation of Coating and Corrosion of Ship's Hull Based on the Probabilistic Approach, J. of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 120(1998), pp. 121-128.
- 50) Matsukura, T., Kawamura, Y., : A study on long-term prediction of corrosion wastage, Advances in Marine Structures, (2011), pp. 699-705.
- 51) Paik, J.K., Wang, G., Thayamballi, A.K., Lee, J.M., Park, Y.I. : Time-dependent risk assessment of aging ships accounting for general/pit corrosion, fatigue cracking and local denting damage, Transactions SNAME, 111(2003), pp. 159-197.
- 52) Guo, J., Wang, G., Ivanov, L., Perakis, A.N. : Time-varying ultimate strength of aging tanker deck plate considering corrosion effect, Marine Structures, 21(2008), pp. 402-419.
- 53) Garbatov, Y., Guedes Soares, C., Wang, G. : Nonlinear Time Dependent Corrosion Wastage of Deck Plates of Ballast and Cargo Tanks of Tankers, J. of offshore Mechanics and Arctic Engineering, 129(2007), pp. 48-55.
- 54) Melchers, R. : Validity and quality of deterioration models for structural reliability assessment, Structural Longevity, 1(2009), pp. 17-36.
- 55) 山本規雄, 小林敬幸 : 船体構造部材の腐食進行予測システム, 日本海事協会会誌, 274(2006), pp. 1-9.
- 56) 紀平寛, 田辺康児, 楠隆, 竹澤博, 安波博道, 田中睦人, 松岡和巳, 原田佳幸 : 耐候性鋼の腐食減耗予測モデルに関する研究, 土木学会論文集, No.780, I-70,(2005), pp. 71-86.
- 57) 鹿毛勇, 塩谷和彦, 竹村誠洋, 小森務, 古田彰彦, 京野一章 : 実暴露試験に基づくニッケル系

- 高耐候性鋼の長期腐食量予測, 材料と環境, 55(2006), pp. 152-158.
- 58) 阪下真司, 翁明彦, 今村弘樹, 渕田保司, 松下政弘 : ニッケル系耐候性鋼の腐食量予測技術, 神戸製鋼技報, 61(2011), pp. 28-31.
- 59) 堀川一男, 瀧口周一郎, 石津善雄, 金指元計 : 各種金属材料および防錆被覆の大気腐食に関する研究 (第 5 報) 金属素材類暴露 5 カ年の結果, 防食技術, 16(1967), pp. 153-158.
- 60) Shiotani, K., Kashima, K., Sakashita, S., Fukunaga, K., Baba, T., Takai, A., Takada, A., Osawa, N. : Characterization of Deterioration Phenomenon in Ballast Tank, Proc. The 7th Int. Conf. on Thin-Walled Structures (ICTWS 2014), Paper 1304, (2014).
- 61) Baeckmann, W. V., Schwenk, W., Prinz, W., Editors. : Handbook of Cathodic Corrosion Protection, (1997), pp. 153-178.
- 62) 浅利満頼, 水流徹, 春山志郎 : 塗装鋼板における塗膜下腐食と物質移動, 防食技術, 38(1989), pp. 429-436.
- 63) (社)鋼材倶楽部編 : 海洋鋼構造物の防食 Q&A, (2001), pp. 148-150.
- 64) 熊田誠 : 海洋港湾構造物における電着技術の応用, 材料と環境, 42(1993), pp. 179-181.
- 65) 三沢俊平 : 鉄さび生成の現状と未解明点, 防食技術, 32(1983), pp.657-667.
- 66) (社) 日本造船研究協会 : 第 140 研究部会 バラストタンクの腐食原因および防食方法に関する研究報告書, 研究資料 No. 222, (1970).
- 67) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 児島洋一, 辻川茂男, 押川渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人 : 海洋性大気環境の腐食性評価のための ACM 型腐食センサー, 材料と環境, 43(1994), pp. 550-556.
- 68) 篠原正, 元田慎一, 押川渡: ACM センサによる環境腐食性評価, 材料と環境, 54(2005), pp. 375-382.
- 69) Humble, H. A. : The Cathodic Protection of Steel Piling in Sea Water, Corrosion, 5(1949), pp. 292-302.
- 70) Tomashov, N. D. : Theory of Corrosion Protection of Metals, MacMillan, (1996), pp. 367-398.
- 71) Yamashita, M., Nagano, H., Oriani, R. A. : Dependence of Corrosion Potential and Corrosion Rate of a Low-Alloy Steel upon Depth of Aqueous Solution, Corrosion Science, 40(1998), pp. 1447-1453.
- 72) 細矢雄司, 篠原正, 押川渡, 元田慎一: 炭素鋼の腐食速度と海塩を含む水膜の厚さの関係, 材料と環境, 54(2005), pp. 391-395.
- 73) Evans, U. R. : Mechanism of Rusting, Corrosion Science, 9(1969), pp. 813-821.
- 74) Evans, U. R., Taylor, C. A. J. : Mechanism of Atmospheric Rusting, Corrosion Science, 12(1972), pp. 227-246.
- 75) Stratman, M., Bohnenkamp, K., Engell, H. J. : An Electrochemical Study of Phase-Transitions in Rust Layers, Corrosion Science, 23(1983), pp. 969-985.
- 76) 一般社団法人 日本鉄鋼連盟, 一般財団法人 日本海事協会 : 「バラストタンクの腐食評価試験に関する研究開発」成果の概要, (2016).
- 77) 大沢直樹, 塩谷和彦, 川村恭己, 鹿島和幸, 阪下真司, 加藤謙治, 山本規雄, 高野翔 : バラストタンク塗装鋼板腐食面の表面キャラクタライゼーション, 日本船舶海洋工学会講演論文集, 19(2014), pp.445-448.

- 78) Kawamura, Y., Kanou, Y., Osawa, N., Yamamoto, N., Shiotani, K., Kashima, K., Sakashita, S., Katoh, K., Takano, S. : Characterization and Numerical Simulation of Corroded Surface of Coated Steel Plates in Water Ballast Tank, Proc. 25th Int. Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE2015), (2015), pp. 514-520.
- 79) 伊庭幸人 : 伝染病の確率セルオートマトンモデルと時空間パターンの解析, 統計数理, 36, 1(1988), pp. 69-87.
- 80) 大沢直樹, 狩野泰秀, 川村恭己, 高田篤志, 塩谷和彦, 竹野成流, 片山志乃 : セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する研究(第1報:スクライプ塗装鋼板の解析), 日本船舶海洋工学会論文集, 23(2016), pp. 139-152.
- 81) 塩谷和彦, 大沢直樹 : 空間共分散構造を考慮した塗膜下腐食のセルオートマトン解析, 日本船舶海洋工学会論文集, 31(2020), pp. 135-144.
- 82) 的場正明 : 海水環境中にある塗装鋼板の腐食進行に関する研究: 実船バラストタンク・高温乾湿交番試験の目視観察と電気化学特性計測, 日本海事協会会誌, 244(1998), pp. 146-153.
- 83) Sakashita, S., Shiotani, K., Kashima, K., Murakoshi, S., Fukunaga, K., Baba, T., Takai, A., Takada, A., Osawa, N. : Onboard Study on Deterioration of Coated Steel in Water Ballast Tank, Proc. 25th Int. Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE2015), (2015), pp. 521-527.
- 84) International Association of Classification Societies (IACS) : Technical Background Report for CSR-H, Part 1 Chapter 3 Section 3, (2013).
- 85) 日本船舶技術研究協会 : バラストタンク腐食調査準備検討会報告書, (2011).
- 86) 大沢直樹, 塩谷和彦, 高田篤志, 竹野成流, 片山志乃, 織田拓哉 : セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する研究(第2報: バラストタンク内エッジ腐食の解析), 日本船舶海洋工学会論文集, 25(2017), pp. 123-131.
- 87) 塩谷和彦, 大沢直樹, Halim, A. B. A., 中村直人 : セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーションパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響, 日本船舶海洋工学会論文集, 29(2019), pp. 57-64.
- 88) 一般社団法人 日本船舶技術研究協会 : バラストタンクの防食技術に関する調査研究報告書【概要版】,(2017).
- 89) 石川達雄, 中山武典 : 耐候性鋼の耐食性発現機構の人工合成さび実験によるアプローチ, 材料と環境, 52(2003), pp. 140-154.
- 90) JIS Z 8830:2013 : ガス吸着による粉体(固体)の比表面積測定方法.
- 91) Oda, T., Halim, A. B. A., Shiotani, K., Kristov, I. W., Osawa, N. : Study on Under-Film Corrosion Simulation Considering Covariance Structure of the Random Parameters, 日本船舶海洋工学会春季講演会, 2018S-GS5-2, (2018).
- 92) Funke, W.: Blistering of Paint Films and Filiform Corrosion, Progress in Organic Coatings, 9(1981), pp. 29-46.
- 93) 鷺山勝, 平谷晃 : 電気 Zn めっき鋼板と電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食挙動, 材料と環境, 45(1996), pp. 480-486.
- 94) 林公隆, 三吉康彦 : めっきの塗膜下腐食先端における Zn の腐食反応, 鉄と鋼, 78(1992), pp.

1577-1584.

- 95) 藤田栄, 梶山浩志, 加藤千昭:自動車用鋼材の評価・適用技術－自動車用鋼材の防錆と腐食評価技術－, JFE 技報, 4(2004), pp. 8-14.
- 96) Samusawa, I., Shiotani, K.: Influence of Fe_3O_4 particle size on corrosion of carbon steel under wet/dry cyclic conditions, Materials and corrosion, 70(2019), pp. 57-69.
- 97) R Core team : R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, (2018).
- 98) Ribeiro, P.J. Jr., Diggle, P.J. : Package ‘geoR’, Ver. 1.7-5.2, (2016)

本研究に関連した研究業績

論文

- [1] 塩谷和彦, 中村雅美 : バラストタンク耐食鋼 JFE-SIP®-BT 適用船の塗装劣化挙動と腐食挙動, JFE 技報, 33(2014), pp. 37-42.
- [2] 大沢直樹, 狩野泰秀, 川村恭己, 高田篤志, 塩谷和彦, 竹野成流, 片山志乃 : セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する研究 (第 1 報 : スクライブ塗装鋼板の解析), 日本船舶海洋工学会論文集, 23(2016), pp. 139-152.
- [3] 塩谷和彦, 橋俊一 : バラストタンク耐食鋼適用船の塗装劣化挙動, 日本船舶海洋工学会論文集, 24(2016), pp. 211-218
- [4] 大沢直樹, 塩谷和彦, 高田篤志, 竹野成流, 片山志乃, 織田拓哉 : セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーション手法に関する研究 (第 2 報 : バラストタンク内エッジ腐食の解析), 日本船舶海洋工学会論文集, 25(2017), pp. 123-131.
- [5] 塩谷和彦, 大沢直樹, Halim, A. B. A, 中村直人 : セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーションパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響, 日本船舶海洋工学会論文集, 29(2019), pp. 57-64.
- [6] 塩谷和彦, 大沢直樹 : 空間共分散構造を考慮した塗膜下腐食のセルオートマトン解析, 日本船舶海洋工学会論文集, 31(2020), pp. 135-144.

解説記事

- [1] 塩谷和彦 : 船舶用鉄鋼材料に関する技術動向「造船用耐食鋼」, 日本船舶海洋工学会誌, 60(2015), pp. 2-7.

学会発表 (筆頭のみ)

- [1] 塩谷和彦, 小森務, 京野一章 : 船舶の耐食性に及ぼすジンクプライマーの影響, 日本船舶海洋工学会 平成 18 年秋季講演大会, (2006).
- [2] 塩谷和彦, 小森務, 星野俊幸, 西村公宏, 中村雅美, 潮海弘資 : バラストタンク耐食鋼の実船暴露試験結果, 日本船舶海洋工学会 平成 22 年秋季講演大会, (2010).
- [3] Shiotani, K., Samusawa, I., Tachibana, S., Komori, T. : Development of Corrosion Resistant Steel for Ballast Tank, Proc. Int. Conf. on Developments in Ship Design & Construction (ICSOT), (2012), pp. 27-33.
- [4] 塩谷和彦, 橋俊一, 寒沢至, 潮海弘資, 秋山治之, 平澤宏章 : バラストタンク耐食鋼の実船における塗装劣化挙動, 日本船舶海洋工学会 平成 25 年秋季講演大会, (2013).
- [5] Shiotani, K., Kashima, K., Sakashita, S., Fukunaga, K., Baba, T., Takai, A., Takada, A., Osawa, N. : Characterization of Deterioration Phenomenon in Ballast Tank, Proc. The 7th Int. Conf. on Thin-Walled Structures (ICTWS 2014), Paper 1304, (2014).
- [6] Shiotani, K., Osawa, N., Halim, A. B. A, Nakamura, N. : Influence of Inorganic Zinc Primer on Under-

film Corrosion Simulation Parameters Based on Cellular Automaton, NACE International East & Pacific Area Conference, EAPA19NOV-14099, (2019).

特許（筆頭、登録のみ）

特許番号	名称	発明者
特許番号：特許第 5958102 号 出願'12.6.13 公開'13.1.31 登録'16.7.1	耐食性に優れる船舶バラストタンク用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 小森務
特許番号：特許第 5454599 号 出願'12.2.2 公開'12.9.6 登録'14.1.17	船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 石川伸 小森務
特許番号：特許第 5454598 号 出願'12.2.22 公開'12.7.26 登録'14.1.17	船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 石川伸 小森務
特許番号：特許第 5861335 号 出願'11.9.6 公開'12.4.19 登録'16.1.8	耐食性に優れた溶接継手	塩谷和彦 橘俊一 小森務
特許番号：特許第 5796409 号 出願'11.8.24 公開'13.3.4 登録'15.8.28	船舶バラストタンク用耐食鋼材	塩谷和彦 寒沢至 村瀬正次
特許番号：特許第 5413392 号 出願'11.3.22 公開'11.8.11 登録'13.11.22	造船用耐食鋼	塩谷和彦 星野俊幸 小森務
特許番号：特許第 5453835 号 出願'09.2.20 公開'10.9.9 登録'14.1.17	船舶用耐食鋼材	塩谷和彦 小森務
特許番号：特許第 5353283 号 出願'09.2.12 公開'10.8.26 登録'13.9.6	船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 橘俊一 小森務
特許番号：特許第 5076961 号 出願'08.2.22 公開'09.9.3 登録'12.9.7	大入熱溶接部靱性に優れた高強度船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 一宮克行 木村達己 小森務
特許番号：特許第 5157519 号 出願'08.2.22 公開'09.9.3 登録'12.12.21	大入熱溶接部靱性に優れた船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 一宮克行 木村達己 小森務
特許番号：特許第 5157518 号 出願'08.2.22 公開'09.9.3 登録'12.12.21	大入熱溶接部靱性に優れた船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 一宮克行 木村達己 小森務
特許番号：特許第 4858436 号 出願'07.12.28 公開'08.5.8 登録'11.11.11	耐鉄錆発生性に優れたジンクリッヂプライマー塗布鋼材	塩谷和彦 山根康義
特許番号：特許第 4935579 号 出願'07.8.22 公開'09.3.5 登録'12.3.2	船舶用耐食鋼材	塩谷和彦 石川伸 小森務
特許番号：特許第 4935578 号 出願'07.8.22 公開'09.3.5 登録'12.3.2	船舶用耐食鋼材	塩谷和彦 石川伸 小森務
特許番号：特許第 5130828 号 出願'07.8.22 公開'09.3.5 登録'12.11.16	高強度船舶用耐食鋼材およびその製造方法	塩谷和彦 石川伸 小森務
特許番号：特許第 4525687 号 出願'07.1.12 公開'07.10.4 登録'10.6.11	船舶用耐食鋼材	塩谷和彦 小森務
特許番号：特許第 5119595 号 出願'06.1.13 公開'07.2.22 登録'12.11.2	造船用耐食鋼	塩谷和彦 星野俊幸 小森務
特許番号：特許第 4407458 号 出願'04.10.8 公開'06.4.20 登録'09.11.20	ジンクリッヂプライマーを塗布した高耐食鋼材	塩谷和彦 星野俊幸
特許番号：特許第 4507668 号 出願'04.3.31 公開'05.10.13 登録'10.5.14	高耐食鋼の製造方法	塩谷和彦 星野俊幸
特許番号：特許第 4483378 号 出願'04.3.31 公開'05.10.13 登録'10.4.2	高耐食鋼	塩谷和彦 星野俊幸
特許番号：特許第 4207765 号 出願'03.12.12 公開'05.6.30 登録'08.10.31	耐食性に優れた船舶バラストタンク用鋼材	塩谷和彦 星野俊幸
特許番号：特許第 4483107 号 出願'01.3.9 公開'02.9.18 登録'10.4.2	塗膜寿命性に優れた船舶用鋼材	塩谷和彦 西村公宏

謝辞

本論文をまとめるにあたり御懇切なるご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 大沢直樹教授に心から厚く御礼申し上げます。

また、本研究をおこなう機会を賜りました JFE スチール株式会社 スチール研究所長 濑戸一洋専務執行役員、JFE スチール株式会社 曽谷保博監査役（前スチール研究所長）、JFE スチール株式会社 スチール研究所副所長 花澤和浩常務執行役員、並びに、スチール研究所 接合・強度研究部長 伊木聰理事（前鋼材研究部長）、スチール研究所 鋼材研究部長 村上善明部長に厚く御礼申し上げます。

本論文の各章の研究においては、多くの方々のご協力を頂戴しました。

第2章「実船バラストタンクの塗膜劣化、腐食減耗挙動」は、一般財団法人日本船舶技術研究協会「バラストタンクの防食技術に関する調査研究」委員会で実施されました。

第3章「実船バラストタンクの腐食環境」における腐食環境測定は、くみあい船舶株式会社、株式会社商船三井のご協力により行われました。

第4章「バラストタンク耐食鋼の実験室腐食試験および実船ダブリングプレート暴露試験結果」における実船でのダブリングプレート暴露、第5章「バラストタンク耐食鋼適用船の塗膜劣化挙動」における耐食鋼の実船への適用およびその評価は、川崎汽船株式会社、太洋日本汽船株式会社、ジャパンマリンユナイテッド株式会社のご協力により行なわれました。

第6章「セルオートマトンによるスクライブ塗装鋼板の塗膜下腐食シミュレーション手法」、第7章「セルオートマトンによるバラストタンク内エッジの塗膜下腐食シミュレーション」の一部は、科学研究費補助金（2013-2015、25289318）の助成を受けて実施されました。また、腐食モデルの開発では、一般財団法人日本船舶技術研究協会「バラストタンクの防食技術に関する調査研究」委員会/シミュレーションWGの皆様から貴重なご助言、ご助力を賜わりました。

第6章における複合サイクル腐食試験の一部と、第8章「セルオートマトンによる塗膜下腐食シミュレーションパラメタに及ぼす無機ジンクプライマーの影響」、第9章「空間共分散構造を考慮した塗膜下腐食のセルオートマトン解析」における複合サイクル腐食試験は、一般財団法人日本船舶技術研究協会「バラストタンクの防食技術に関する調査研究」委員会と、一般財団法人日本海事協会と一般社団法人日本鉄鋼連盟の共同研究「バラストタンクの腐食評価試験に関する研究開発」の活動の一部として実施されました。

以上、関係各位に厚く御礼申し上げます。

本研究の数値計算では、Azhan Bin Abdul Halim 氏（研究当時 大阪大学工学研究科 地球総合工学専攻 船舶海洋工学コース）を始めとして、船舶海洋工学コースの皆様には、多大な御協力を頂戴しました。ここに、厚く御礼申し上げます。

また、JFE スチール株式会社 スチール研究所 鋼材研究部 橋俊一課長を初めとして、鋼材研究部各位には、本研究を進めるに当たって、平素から様々な面で御協力を頂戴しました。ここに、厚く御礼申し上げます。