# 寒冷海洋環境下の界面現象の計測法の研究

前田 利雄\*、高島 逸男\*、櫻井 昭男\*\*、山根 健次\*\*

# 綾 威雄\*\*、上田 浩一\*\*\*、山之内 博\*\*\*

# Study on Measurement Method of Interfacial Phenomena under Cold Waters

By

# Toshio MAEDA, Hayao TAKASHIMA

# Akio SAKURAI, Kenji YAMANE, Izuo AYA,

# Koichi UEDA and Hiroshi YAMANOUCHI

# Abstract

This report consists of 5 items.

The first one is the measurement of the friction and the abrasion between materials and ice. As materials, paints, FRP and FRTP are used. The coefficient of dynamic friction and the characteristic of the abrasion are investigated experimentally.

The second one is the water absorption mechanism of the composite materials and its strength change. The water absorption mechanism is examined under low temperature and under pressure. The strength changes are tested by tension and bending.

The third one is the measurement of icing on the hydrophobic materials. The adhesion of icing is examined by an impact test.

The forth one is the precise measurement of CO<sub>2</sub> solubility coexisting with CO<sub>2</sub> hydrate.

The last is the measurement of the surface tension of oils and the interfacial tension between oil and seawater. In the case of low viscosity oils, the surface tension of oil affects oil recovery efficiency and the interfacial tension between oil and water affects oil containment on water current by barrier. The test of separating ice from oil layer on water current with net is also conducted.

 <sup>\*</sup> 氷海技術部、\*\* 大阪支所、\*\*\* 装備部 原稿受付 平成 12 年 7 月 10 日
 審 査 済 平成 13 年 5 月 23 日

2

		目 次
1.		緒言
2.		氷との摩擦・摩耗の計測
2.	1	研究の背景
2.	2	実験方法
2.	3	実験結果および考察
2.	З.	1 <b>摩擦特</b> 性
2.	3.	2 摩耗特性
2.	4	まとめ
2.	5	参考文献
3.		複合材料の吸水機構と静的強度変化に関す る研究
З.	1	研究の背景
3.	2	供試材
З.	3	試験方法
З.	З.	1 吸水試験
3.	З.	2 静的強度試験
З.	4	試験結果と考察
З.	4.	1 吸水特性
3.	4.	2 自然吸水試験材の強度特性
3.	4.	3 加圧浸漬試験材の強度特性
3.	5	まとめ
З.	6	参考文献
4.		撥水性材料の着氷の計測法の研究
4.	1	研究の背景
4.	2	実験方法
4.	3	実験結果
4.	3.	1 超音波による供試片の表面性状の評価
4.	З.	2 衝撃試験による着氷の付着力の評価
4.	4	まとめ
4.	5	参考文献
5.		CO2のハイドレート共存溶解度の精密計測
5.	1	研究の背景
5.	2	CO2溶解と従来の研究
5.	3	CO2溶解と高圧実験装置
5.	4	ハイドレート共存下の CO₂溶解度の精密計 測
5.	5	まとめ
5.	6	参考文献
		注)
6.		油水界面張力の計測
6.	1	研究の背景
6.	2	油の表面張力及び油水界面張力の計測
6.	3	油の表面張力及び油水界面張力の測定結果
6.	4	水流中の油と氷の分離
6.	5	まとめ
6.	6	参考文献
7.		結言

1. 緒言

将来のエネルギー確保のためには、特に今後寒冷海洋 環境下におけるこのような開発を進めていくためには、 サハリン等寒冷海域での油田開発や寒冷海洋航路の開発、 また石油等の燃焼により発生するCO<sub>2</sub>の対策等に関す る研究が必要である。この様な研究を遂行するにあたっ ては、氷海船舶や海洋構造物の氷界面における挙動、事 故時の流出油の氷や水との界面の状況、またCO<sub>2</sub>深海 貯留時のCO<sub>2</sub>一海水界面に生じるCO<sub>2</sub>ハイドレート の溶解速度を把握する必要がある。これらの界面現象の 計測について検討し、界面現象を調べる研究を平成10 年度科学技術振興調整費(重点基礎研究)により実施し たので、ここに報告する。

寒冷海洋環境下の界面現象に関して次の計測に関する 研究を行った。

(1)構造材の界面に関する計測に関する研究として

- 氷との摩擦、磨耗の計測
- ② 複合材料の吸水機構と静的強度変化

(2) 溶解、拡散に関する界面現象の計測に関する研 究として

- ④ CO<sub>2</sub>のハイドレート共存溶解速度の
  精密計測
- ⑤ 油水界面張力の計測

の研究をそれぞれ行った。これらの研究の結果を以下 の各章に示す。

# 2. 氷との摩擦・摩耗の計測

2.1 研究の背景

氷海船舶や海洋構造物と氷との摩擦・摩耗挙動の界面 現象を把握することは、船舶・海洋構造物の安全対策や 氷荷重の軽減対策に極めて重要である。しかしながら、 氷との摩擦・摩耗挙動は、水と氷との共存状態や氷の圧 力融解による水分の潤滑作用等、界面状態が複雑であり、 その上、材質、試験片形状、加圧力、すべり速度等種々 のパラメータが影響を及ぼすので、海氷と構造材等の系 統的な摩擦・摩耗データはほとんど得られていないのが 現状である。このため、本研究では海氷の存在する環境 で、材質、加圧力、すべり速度等を変化した摩擦・摩耗 計測法について検討し、塗膜、FRP(繊維強化プラス チック)及びFRTP(熱可塑性樹脂複合材)について、 氷海用被膜材として重要な特性である摩擦・摩耗特性を 明らかにする。

# 2.2 実験方法

摩擦試験の代表的な試験方法は水平に固定した供試 平板上を氷試片が水平移動したときの抵抗力を測定する 方式と、回転ディスク上に試験片を加圧した時の加圧力 及び回転力(すべりトルク)を測定する方式である。そ こで、本研究ではこの二つの方式による摩擦試験を行っ た。前者の方法は、水平に固定した試験片上の氷柱を移 動させた時の抵抗力を測定することにより摩擦係数の測 定を行う。抵抗力の測定には平行移動時の微少な荷重を 計測するため、駆動部の先端に2点支持方式による高感 度の低容量荷重計を取り付け、また、駆動装置は移動速 度を任意に変化できるようにして行った。後者の方法に ついては後に述べる。

摩耗試験は図一2.1に示すような試験板を回転させ る平板回転式摩耗試験機を用いて行った。これは回転円 盤上に供試材を取り付け、氷の角柱を押しつけて摺動さ せ、供試材表面を摩耗させるもので、70mm×70mm× 75mmの氷柱を2ヶ所で押し当て、氷柱の上に各々12.7kg の重りを加えた。この時の平均の氷圧は25kPaであった。 また、試験板の回転速度は4 rp.m とし、試験中にある時 間毎に試験を中止し、摩耗量の計測を行うと共に、塗膜 表面の損傷状況を表面粗さ形状測定機(株式会社東京精 密製)で調べた。氷柱と試験片とのすべり速度は内側  $(0.126\pm0.018)$  m/see [(0.24±.035) knot]、外側(0.173± 0.018) m/sec [(0.33±.035) knot] であった。実験室の温 度は-20 から-10℃であった。



図-2.1平板回転式摩耗試験

表面上に供試材を任意の加圧荷重、すべり速度で回転摺 動させる方式の回転式摩擦摩耗試験を整備して行った。 これは JIS K7218 プラスチックの滑り摩耗試験方法 に準拠したもので、試験片取り付け部に簡易低温槽を装 着し、低温域での試験が出来るようにして使用した。試 験は図-2.2に示すディスク状の試験治具を用いて、 上部デイスクに 10×10×2~3 (厚さ) mm の試験片 を取り付け、下部ディスクには摩擦材料の海氷を取り付 けて圧着加圧し、下部デイスクを回転することにより摩 擦する。この時の試験荷重及び摩擦力(すべりトルク) をロードセルにより検出・記録して動摩擦係数を算出し た。また、摩耗試験は供試材の摩耗や海氷の摩耗による 試験荷重の変動を防ぐため、所定の重りを載せて行い、 試験前後の供試材重量を計測して摩耗量を算出した。



供試材は塗膜、繊維強化プラスチック (FRP)、ポ リプロピレン複合材等から表-2.1に示す9種類の供 試材を用いた。記号 TE,EE,GF は塗膜、UE,GC,CC は FRP、X.S.P はポリプロピレン複合材である。TE は汎 用のもので比較のために用いた。EE は超厚膜のエポキ シ塗料であり、GF は氷海用として開発されたビニルエ ステル樹脂系ガラスフレーク入り塗料である。また、記 号 UE はビニルエステル樹脂単体であり、記号 GC のG FRP(強化材;ガラスロービングクロス)及び記号CC のCFRP(強化材;カーボンクロス)のマトリックス として用いたものである。記号S及びPは熱可塑性樹脂 のポリプロピレンをマトリックスとしたガラス繊維強化 複合材であり、P 材はシート重量 150g/mの一方向プリ プレグを0°/90°方向に積層したものである。S材は市 販のスタンパブルシート(プレス成形用シート)である。 X材はポリプロピレン樹脂単体である。

表-2.1 供試材						
	表面:	犬態				
記号	中心線平均粗	最大高さ	比重			
	さ Ra (μm)	Rmax (µm)				
TE	1.8	19.4	1.48			
EE	28.1	273.3	1.62			
GF	43.5	43.5	1.46			
UE	0.4	7.8	1.15			
GC	0.7	8.1	1.81			
CC	0.5	6.9	1.39			
Х	0.2	6.8	0.90			
S	1.0	17.8	1.13			
Ρ	0.6	6.8	1.48			

4

相手材料の氷には人工海水氷、真水氷及び平成11年 2月24日にオホーツク海で採取した海氷を用いた。こ の海氷の塩分濃度は0.46%、ブライン体積比は0.085で あった。

# 2.3 実験結果及び考察

2.3.1 摩擦特性

はじめに、供試平板上に氷試片を水平移動させる方式 の摩擦係数測定装置を用いて、塗膜表面の粗さが摩擦係 数に及ぼす影響を調べるために、塗膜上に海水氷及び真 水氷の氷柱を置き、鉛直応力、試験温度、移動速度を変 えて実験を行った。 図一2.3に表面粗さの異なる TE (Ra=1.8 $\mu$ m)及び GF (Ra=3.1 $\mu$ m)について真水氷によ る動摩擦係数( $\mu$ k)を一10℃において加圧荷重を変化 させて調べた結果の一例を示す。TE と GF の表面粗さに よる動摩擦係数の違いは顕著に見られなかった。また、 記号 TE のタールエポキシ系塗料と GF のビニルエステ ル樹脂系ガラスフレーク入り塗料は鉛直応力が大きくな ると摩擦係数は小さくなり、氷柱とのすべり速度が大き くなると摩擦係数は小さくなる傾向を示した。



回転式摩擦摩耗試験による摩擦試験の結果の一例を図 -2.4に示す。これは記号Xのポリプロピレン樹脂単 板について、相手材料に海氷を用い、試験速度を44cm/s、 試験温度-10℃において試験荷重を9.8N~245Nに段階 的に連続して変化させ、動摩擦係数を調べた結果である。 これによると、動摩擦係数は試験荷重の増加に伴い減少 する傾向がみられる。また、バラツキも試験荷重の小さ い方が大きく、荷重の増加とともに徐々に減少している。 各供試材の動摩擦係数の違いを調べるため、各試験荷



重時の動摩擦係数の平均値を求め、試験荷重との関係を 示したものが図-2.5である。総じて、各供試材の動 摩擦係数は試験荷重の増加に伴い減少する傾向が見られ る。特に試験荷重が比較的小さい 9.8~98Nの範囲で顕 著である。また、動摩擦係数の供試材による違いでは、 TE が比較的大きな値を示したのに対し、氷海用塗膜の GF は TE の 1/2 以下の動摩擦係数であった。その他の 供試材の動摩擦係数はそれほど差異は見られず、試験荷 重が250N付近での動摩擦係数は0.02でほとんど違いが 表れなかった。



図-2.6はX材について試験速度を変化させて動摩 擦係数を調べた結果の一例である。これは前述の試験結 果より試験荷重を動摩擦係数のバラツキが比較的少なく なる98Nとし、試験速度を連続して段階的に変化して計 測した結果である。動摩擦係数は試験速度が20cm/s以 下の範囲で速度の増加に伴いやや小さくなる傾向を示す が、それ以上の試験速度では動摩擦係数の値が小さく、 ほとんど変化は見られない。

前述の試験荷重を変化させた場合と同様に、各試験速 度の動摩擦係数の平均値を求め、各供試材の動摩擦係数 に及ぼす試験速度の影響を調べた結果を図-2.7に示 す。一体に、動摩擦係数は試験速度が速くなると小さく なる傾向を示す。動摩擦係数の各供試材による違いでは 試験速度の比較的小さい場合に差異が見られるが、試験 速度が早くなるとほとんど同じ値を示した。





以上の結果より試験方法による動摩擦係数の違いを 見ると、供試平板上に米試片を水平移動させる方法が回 転式摩擦摩耗試験機による方法よりやや動摩擦係数が大 きくなっている(図-2.3;供試平板上に米試片を水 平移動させる方法、図-2.5,図-2.7;回転式摩 擦摩耗試験機による方法)。しかし、これらは相手材の氷 が違うので、氷による動摩擦係数の違いを調べ、その結 果を図-2.8示す。これはS、GC、TEの各供試材 の動摩擦係数について、相手材を海氷と淡氷とを用いて 調べたものであるが、動摩擦係数はS及びGCは殆ど変 化は見られなが、TEの場合では淡氷を用いた方がやや 大きくなっている。これらの結果を考慮すると、供試平 板上に氷試片を水平移動させる方法と回転式摩擦摩耗試 験機による方法の試験方法による動摩擦係数の違いはあ まりないと考える。

#### 2.3.2 摩耗特性

はじめに、図-2.1に示す平板回転式摩耗試験機を 用いて塗膜の氷による摩耗試験を行った。

耐摩耗性の評価は次式(2-1)により比摩耗量を求



$$V_{s} = \frac{V}{P \cdot L} \cdot \cdot \cdot (2-1)$$

めて比較した。

ここに、 Vs:比摩耗量 mm<sup>3</sup>/(N・km) P:試験荷重 N

V:摩耗量 mm<sup>3</sup>

L:平均すべり距離 km

摩耗量は次式(2-2)により算出した。

$$V = \frac{W_a - W_b}{\rho \times 10^3} \cdot \cdot \cdot (2-2)$$

ここに、 V:摩耗量 mm<sup>3</sup>

Wb:試験後の試験片の重量 mg

ρ:試験片の密度 kg/m<sup>3</sup>

Wa:試験前の試験片の重量 mg

塗膜の比摩耗量と摩擦距離との関係を調べた結果を図 -2.9に示す。これによると各塗膜の比摩耗量は摩耗 距離約2kmまでは急激に増加し、それ以後では摩耗距離 の増加に伴い減少する傾向が見られる。また、各供試材 による摩耗量の違いで材質の影響が顕著に現れ、引張強 度の比較的大きいGFは優れた耐摩耗性を示した。



(71)

各供試材の摩擦面の表面形状について、中心線粗さRaと 摩耗距離との関係を調べた結果を図-2.10に示す。



試験前の各供試材の表面粗さは、EE以外は比較的滑らか で粗さの値は小さくなっているが、EEは異状に大きく、 目視で凹凸がはっきりわかる。また、摩耗試験中の各摩 耗距離における表面粗さは必ずしも同一箇所を走査して いないが、EEでは摩擦距離1kmでRaが試験初期の値の約 1/2低下した。これはEEの試験前の表面状態に凹凸があ り、試験初期は凸部一部が摩耗し、急激に粗さが小さく なったものと思われる。その後はほぼ全面が摩耗するた めRaに変化が見られない。また、その他の供試材では摩 耗距離6km程度でもRaはほとんど変化が見られなかっ た。

次に回転式摩擦摩耗試験により、各供試材の海氷によ る耐摩耗性を調べるため、前述の摩擦特性の結果より、 試験荷重及び試験速度をそれぞれバラツキの比較的少な くなる98N、44cm/sとして摩耗試験を行った。

各供試材について平均すべり距離3kmの時の比摩 耗量を求めた結果を表一2.2に示す。材質により摩耗 量は異なり、塗膜の各供試材が比較的大きな値を示した。 なかでも、汎用塗膜の供試材 TE は摩耗量が大きく、試 験後の摩擦海氷には摩耗粉が付着していた。

試験方式による比摩耗量の違いを前述の平板回転式 摩耗試験機を用いた場合の結果(図―2.9)と比較す ると回転式摩擦摩耗試験の方が約一桁大きくなっている。 これは平板回転式摩耗試験機を用いた場合は試験平板上 に集塵装置を取り付け、摩擦面に摩耗粉が付着しないよ うにして試験を行ったが、回転式摩擦摩耗試験の場合は 図―2.2に示すディスク状の試験治具を用いており、 スペースが狭く摩耗粉の除去が出来なかったためと思わ れ、これを考慮すれば、試験方式による比摩耗量の違い は余りないと考える。このため、回転式摩擦摩耗試験機 では摩耗粉の除去方法について検討する必要がある。

表-22	鏖耗試驗結果
12 4.4	

記号	動摩擦係数	比摩耗量	デュロメータ		
	μĸ	mm <sup>3</sup> ∕(N•km)	硬さ HDD		
TE	0.0589	7.75 × 10 <sup>−6</sup>	80.4		
EE	0.0400	3.09 × 10 <sup>−6</sup>	85.4		
GF	0.0249	$9.96 \times 10^{-7}$	89.2		
UE	0.0286	$2.11 \times 10^{-7}$	86.8		
GC	0.0287	$1.78 \times 10^{-7}$	91.2		
CC	0.0227	8.51 × 10 <sup>-7</sup>	91.8		
х	0.0342	7.18 × 10 <sup>-7</sup>	76.8		
S	0.0229	1.95 × 10 <sup>−6</sup>	81.2		
Р	0.0369	4.58 × 10 <sup>−6</sup>	83.0		

μk測定条件:P=98N、V=44cm/s、温度:-10℃

比摩耗量と動摩擦係数との関連を調べるため、各供試 材の比摩耗量と動摩擦係数との関係を求めたものが図― 2.11である。これによると多少のバラツキがあるが、 比摩耗量は動摩擦係数が大きいものほど大きくなる傾向 がみられる。



また、摩耗量には供試材の硬さが影響を及ぼすので、 各供試材の硬さを JIS K 7215 プラスチックのデュロ メータ硬さ試験方法(Testing Methods for Durometer Hardness of Plastics)のタイプDに準拠してデュロメ ータ硬さ(HDD)を求めて表-2.2の中に示してある。 このデュロメータ硬さと比摩耗量との関係を図-2.1 2に示す。総じて、比摩耗量はデュロメータ硬さに依存 し、硬さの大きいものほど摩耗量は小さくなる傾向が見 られる。しかし、材質別に詳細に見ると、塗膜の場合が この傾向を顕著に表しており、FRPの場合は樹脂単体 (UE)を含めて硬さがあまり違わないことから、殆ど 同じであった。これらに対して、FRTPでは逆に硬さ の小さいものの方が摩耗量は小さくなっており、特に硬 さの小さいポリプロピレン樹脂単体(X材)は硬さの大 きいFRPと同程度の摩耗量であった。このことはX材 が海氷による耐摩耗性に優れていることを示している。



#### 2.4 まとめ

氷と構造材との摩擦・摩耗計測法について検討し、 途 膜、FRP及びFRTPについて、氷海用被膜材として 重要な特性である海氷との摩擦・摩耗特性を比較検討し た。その結果、(1)試験方法による摩擦係数の違いは、 供試平板上に氷試片を水平移動させる方法と回転式摩擦 摩耗試験機による方法とでは動摩擦係数の違いはあまり ないと考える。(2)また摩耗特性では、回転式摩擦摩耗 試験の方が平板回転式摩耗試験機を用いた場合より比摩 耗量が約一桁大きくなった。しかし、これは回転式摩擦 摩耗試験の場合は図-2.2に示すディスク状の試験治 具を用いており、スペースが狭く摩耗粉の除去が出来な かったためと思われ、摩耗粉が付着しないようにすれば、 殆ど摩耗しない摩擦試験の場合と同様に、試験方式によ る比摩耗量の違いは余りないと考える。このため、回転 式摩擦摩耗試験機を用いて摩耗試験を行う場合は摩耗粉 の除去方法について検討する必要がある。(3) 摩擦特性 は動摩擦係数が試験荷重及び試験速度にやや影響される。 また、耐摩耗特性には動摩擦係数及び供試材の硬さが依 存し、動摩擦係数の大きいものほど摩耗量が大きくなる。 材質による違いでは、FRPに比べて硬さの小さいポリ プロピレン樹脂単体はFRPと同程度の優れた耐摩耗特 性を示すことがわかった。

## 2.5 参考文献

 1) 桜井昭男、前田利雄、高島逸男、上村晃:杭に作用 する氷圧力の模型実験(第4報)、
 昭和60年度秋季(第46回)船研発表会講演集
 2) 在田正義,前田利雄、高島逸男 : 氷海用塗膜の耐 摩耗性、昭和62年度秋季(第50回)船研発表会講演

#### 集

3) 北川弘光、小久保芳男、鈴木茂、泉山耕、下田春人、 田淵浩文:船舶の氷中性能について(第4報)-氷摩擦 について-昭和61年度秋季(第48回)船研発表会 講演集

4) 佐伯浩、小野敏行、酒井雅史、中澤直樹:海氷と海 洋構造物材料間の摩擦係数について、日本造船学会第7 回 海洋工学シンポジウム 昭和59年6月13.14 日

5) 鈴木和幸、加藤弘忠、大槻冨有彦、佐藤光一、柳川 憲治、佐伯 浩:耐流氷・結氷NS·PAC (Nippon Steel Precoated Anti-Corrosion Piles) 製鉄研究 第332号 (1989)

# 複合材料の吸水機構と静的強度変化に関する研究 3.1 研究の背景

従来から FRP (繊維強化プラスチック) はその優れた 耐食性を生かして、大型海洋構造物の構造用材料として 広く用いられている。また、金属、コンクリート等と比 較して軽量で、断熱性、加工性等に優れていることから、 氷海域など寒冷地で用いる構造材料あるいは被覆材料と しても有望である。しかしその一方で、耐用年数が過ぎ た FRP 廃棄物の処理が社会問題としてクローズアップ されている。その点、熱可塑性樹脂をマトリックスとす る FRTP はマテリアルリサイクルが比較的容易であり、 また、靭性、量産性、原料の保存安定性等に優れた特徴 を有している。このため、大型海洋構造物においても FRP 構造部材を FRTP に置き換えることが注目されて いる。しかしながら、海洋環境下で長期間使用するため の材料特性データの収集はまだ十分ではない。特に、氷 海構造物に適用するための低温データはほとんど得られ ていない。そのため、当所では FRTP の低温特性の把握 に取り組んでおり、中でも機械的強度、耐磨耗性に優れ、 価格の面でも競争力のあるポリプロピレンをマトリック スとするガラス繊維強化複合材について、氷海環境下で の挙動の把握と、その適用可能性について検討を進めて いる。ポリプロピレン複合材はもとより熱可塑性複合材 の性能に及ぼす環境の影響の重要さは十分に理解され、 これまでに水中および水蒸気中の PEEK (ポリエーテル エーテルケトン)の挙動<sup>1)</sup>、PPS(ポリフェニレンスル フィド) 複合材の吸水特性2) についてのデータが報告さ れている。ポリプロピレン複合材に関しては一般的なス タンパブルシート(プレス成形用シート)の吸水速度と 引張強度が調べられている<sup>3)</sup>。しかしながら、繊維含有 率が高く、氷力などの大荷重が作用する環境でも使用可 能な積層複合材の吸水と低温の影響についての検討はほ とんどなされていない。

本研究では、従来のスタンパブルシートよりも強度特 性に優れ、耐氷複合材料として今後の展開が期待される ガラス長繊維強化ポリプロピレン複合材を取り上げ、ス タンパブルシートやポリプロピレン樹脂も含めて、氷海 環境を模擬した条件での吸水試験を実施し、繊維配向と 吸水の進展との関係、並びに静的強度特性に及ぼす吸水 及び低温の影響を検討した。

### 3.2 供試材

樹脂としてのポリプロピレンは、プロピレンをモノマ ーとしてチーグラー・ナッタ型触媒を用い、高温高圧の もとで重合した結晶性高分子材料で、立体規則性構造を 有している。融点は 165~170℃で比較的高く、比重は 0.90~0.91 と小さく、機械的強度、耐摩耗性などに優れ ている<sup>4)</sup>。また、市場価格も比較的廉価である。最近、 ポリプロピレンをエンジニアリングマテリアルとしての 熱可塑性材料に移行すべく多大な努力がなされており、 強化によってポリプロピレンの機械的特性を向上させる 研究が注目されている<sup>5)</sup>。

本研究で使用した試験材は表-3.1に示す4種類の ポリプロピレン複合材と、比較のためにポリプロピレン 樹脂単体を使用した。供試材 P1 はシート重量 150g/m<sup>2</sup> の一方向プリプレグを0°/90°で16プライ、P2 材は0° /±45°/90°で16プライ積層したものである。また記号 S1、S2 の供試材は3次元にからみ合わせたチョップド ストランドマットにポリプロピレンを含浸したスタンパ ブルシートで、メーカー、ガラス繊維径、ガラス含有量、 副資材の配合等が異なっている。いずれの供試材も板厚

記号	供試材	強化材	繊維方向	積層数	比重	繊維含有率
P1	一方向プリプレグ積層材	E-glass	0°/90°	16	1.48	50%
P2	一方向プリプレグ積層材	E-glass	0°/±45°/90°	16	1.49	50%
S1	スタンパブルシートA	E-glass	random		1.16	26%
S2	スタンパブルシートB	E-glass	random	-	1.04	12%
Х	ポリプロピレンシート	-	_	-	0.90	0%

表-3.1 供試材



図-3.1 吸水試験片

が約 3mm となるように加圧成形してある。表に示す供 試材の比重及び繊維含有率はそれぞれ JIS K7112 (プラ スチックの密度と比重の測定方法)、JIS K7052 (ガラス 繊維強化プラスチックの繊維含有率測定方法)に準拠し て測定した。

# 3.3 試験方法

3.3.1 吸水試験

供試材の吸水特性の測定は ASTM D570 (Standard Test Method for Water Absorption of Plastics、プラス チックの吸水試験方法)に準拠して行った。この方法は JIS K7209 (プラスチックの吸水率及び煮沸吸水率試験 方法)とほぼ同等である。ただし試験片は 75mm× 25mm の長方形板を標準としたが、寸法効果を検討する ため、直径の異なる3種類の円板も使用した。図-3. 1に供試した4種類の試験片の形状・寸法を示す。試験 片は、供試材よりそれぞれ3個ずつバンドソーで切り出 し、加工面を#200のエメリーペーパーにて仕上げている。 板厚は原寸とした。試験片は50℃で24時間乾燥させ重 量を測定した後、所定温度の精製水に浸漬して、時間の 経過に伴う重量の変化を測定し、次式により吸水率βを 求めた。

> β=(w<sub>2</sub>--w<sub>1</sub>)/w<sub>1</sub>×100(%) w<sub>1</sub>:浸漬前の試験片重量 w<sub>2</sub>:浸漬後の試験片重量

海水でなく精製水を使用したのは、精製水が海水に比 ベ、接触角が小さく、毛細管現象による吸水性が高いた め<sup>3)</sup>である。吸水条件は通常海域の海面近傍(20℃)、海 面下約 30m(20℃)及び氷海域の海面近傍(2℃)の環境を 模擬したものとした。海面近傍を模擬した吸水試験は恒 温水槽内で行うこととし、海面下を模擬する環境は試験 片を浸漬したコンテナをオートクレーブ(加圧タンク)に 装填し 300kPa に加圧することで再現した。

# 3.3.2 静的強度試験

静的強度試験は図-3.2に示す強度試験装置を用い、 30、0、-30℃の雰囲気で行った。試験片は乾燥及び吸 水の2状態とした。乾燥試験片は供試材から所定形状に 切り出したあと、50℃で24時間乾燥させ、その後に所



図-3.2 強度実験装置

定試験温度雰囲気中に放置してから供試した。 また、 吸水試験片は吸水環境を考慮して、2種類の吸水方法の ものを用意した。すなわち、供試材から所定形状に切り 出したあと、常温水中に放置したもの、及び内圧 300kPa のオートクレーブ内に設置した常温精製水に放置したも のである。試験片中に十分水分が浸透するよう<sup>6-8)</sup>、2 ヶ月間経過後、所定試験温度の水中で試験片温度を調整 (氷点下の温度の場合は水中から取り出した後ただちに 低温槽内で急冷)してから供試した。

#### (1) 引張試験

引張試験には JIS K7054 (ガラス繊維強化プラスチックの引張試験方法)の A 形試験片を用いた。一方向強化

材料や異方性の顕著な材料については、本来エンドタブ 付きの B 形試験片を用いるのが望ましいのであるが、ポ リプロピレンが難接着材であり、試験に耐えうる接着力 でエンドタブを固着することができないため、A 形試験 片を用いることとした。クロスヘッド速度は 10mm/min である。引張ひずみの測定は東京測器製2方向ひずみゲ ージを用いて行った。

## (2) 面内せん断試験

供試材のうち、P1の積層材については ASTM D3518 (Standard Practice for In-Plane Shear Stress-Strain Response of Unidirectional Polymer Matrix Composites、一方向強化複合材の面内せん断応カーひず み応答試験法)に準じて面内せん断試験を行った。この方 法は JIS K7059 (ガラス繊維強化プラスチックの面内せ ん断試験方法)にほぼ準じているが、 試験片には引張試 験と同一の形状寸法のものを用いている。ただし繊維方 向は試験片主軸に対し 45°方向である。以後、この試験 片の記号は Ps とする。クロスヘッド速度は引張試験と 同じく 10mm/min とした。

(3) 曲げ試験

曲げ試験は JIS K7055 (ガラス繊維強化プラスチック の曲げ試験方法)に準じて行った。供試板の板厚が若干異 なるため、規定に則り、試験片の長さは板厚に応じて 70 ~90mm とした。幅は 15mm である。載荷方法は3点 曲げとし、支点間距離は板厚の 16 倍の 50~70mm、ク ロスヘッド速度はひずみ速度が 0.01min<sup>-1</sup>となるよう に調整して 1.3~1.9 mm/min の範囲で行った。

## 3.4 試験結果と考察

# 3.4.1 吸水特性

図-3.3は各供試材の吸水率と浸漬時間との関係を 調べた結果の一例である。横軸は浸漬日数の1/2乗で表 している。これによると、ポリプロピレン樹脂単体(X材) は80日経過後もわずか0.1%以下の吸水率で、ほとんど 吸水しないことがわかる。これに対してガラス繊維強化 複合材は浸漬開始直後に顕著に吸水し、その後吸水率の 増加は徐々に緩やかになって飽和吸水率に近づいていく。



供試した複合材試験片は機械加工面すなわち試験片 の側面に繊維-樹脂界面が露出しているので、複合材の 吸水は大部分が樹脂内部ではなく、繊維と樹脂との界面 に毛細管現象で取り込まれているものと考えられる。繊 維含有率が高いほどこの界面は多く存在するので、供試 材による吸水率の差はこれにより生じたものと推察でき る。そこで、同じ供試材から大きさを変えて試験片を採 取し、吸水率の測定を行った。この試験片は円板形で、 表面積に対する側面積の比を変えたことになる。図-3. 4 は供試材の中で吸水率の大きい P1 材について調べた 結果である。



図からわかるように直径の小さいもの、すなわち繊維 ー樹脂界面が露出する側面積の割合が大きいほど吸水速 度が早いことがわかる。複合材の吸水率の経時変化はし ばしば Fick の理想拡散によって説明される<sup>6)</sup>。半径 R の複合材が面内等方性で、側面部からのみ吸水される場 合の吸水特性は次式で示される<sup>3)</sup>。



ここで

M<sub>i</sub>:時刻tでの吸水量 M<sub>o</sub>:飽和吸水量 a<sub>n</sub>:0次のベッセル関数 D:拡散係数

この式で与えられる吸水率の経時変化はほぼ図-3. 4の結果に対応しており、ポリプロピレン複合材の吸水 も拡散として取り扱うことができることがわかった。 図-3.5は海中や氷海域で吸水特性がいかに変化す るかを調べるために、環境条件を変化させて試験した結 果の一例である。これによると、浸漬時間3ヶ月までの 範囲では、吸水時の圧力を海面下 30m に相当する 300kPa とした場合、常圧の時と同じ吸水率に達する時 間はおよそ 1/3~1/4 であり、飽和吸水率も大きくなって いることがわかる。また、温度を海水の結氷温度に近い 2℃とすると、吸水に要する時間は 1.3~1.5 倍になるこ とを示している。



# 3.4.2 自然吸水試験材の強度特性

(1)引張強度特性

図-3.6は各供試材の引張強度の温度依存性を調べ た結果である。破線は乾燥試験片、実線は常圧で自然吸 水させた吸水試験片を示している。スタンパブルシート の引張強度は樹脂単体(X材)に比べ、やや大きくなった 程度である。これに対して、試験片の主軸方向に揃った 繊維を有する P1 材はスタンパブルシートの 4 倍以上の 引張強度を有しており、高応力下での使用に有用なこと がわかる。温度依存性では、ほとんどが温度の低下に伴 い強度が増加するのに対して、Ps 試験片は逆に減少する 傾向を示した。これは、本試験片が引張荷重を繊維の引 張応力でなく、繊維ー樹脂界面のせん断応力で受ける形 となり、温度低下によるせん断強度の減少がもたらした ものと考えられる。また、吸水の影響では、飽和吸水率 の小さい X 材が当然ながら、吸水の影響がほとんど表れ ないのに対して、繊維ー樹脂界面を持つ複合材はいずれ も吸水により、若干強度が低下することがわかる。しか しながらその低下率は高々数%であり、それほど大きな 問題ではないと考える。試験後、破断面に露出した繊維 端について、主として樹脂の付着状況を詳細に観察した が、その結果においても、今回の試験条件の範囲では温 度、吸水による差異はそれほど見られなかった。

また、引張弾性率についても調べたが、いずれも温度 の低下とともに弾性率は上昇する傾向を示すとともに、 吸水による差異はそれほど顕著ではなかった。



図-3.6 引張強度の温度依存性

#### (2) 面内せん断強度特性

繊維ー樹脂界面の接着強度の変化を明らかにするため、 これに強く依存する面内せん断試験を行った。この試験 は直交積層材にのみ適用可能であるので、P材(Ps 試験 片)について調べた結果を図-3.7に示す。試験片はい ずれも負荷方向に対してほぼ45°方向でせん断破壊した。 この図から、吸水により繊維ー樹脂界面の接着強度が低 下するため、せん断強度が減少し、その変化は温度が低 下するほど顕著になっていくことがわかる。



図-3.7 面内せん断強度の温度依存性

#### (3) 曲げ強度特性

図-3.8は曲げ強度について調べた結果である。温度の低下に伴い強度が直線的に増加するのは引張強度の 場合と同様であるが、図からわかるように、樹脂単体(X 材)の場合も含め吸水に伴い曲げ強度がほぼ 1/2 に減少 している。試験後の破壊状況を観察してみると、いずれ の試験片も引張側がほとんど無傷であるのに対して、圧 縮側は座屈変形している。これは圧縮応力を分担する樹 脂が吸水により弱められるとともに、繊維ー樹脂界面に 侵入した水分がその接着力を減少させて圧縮側が座屈破 壊したものと考えられる。この影響は曲げ弾性率にも表 れており、吸水による弾性率の低下は顕著であった。し たがって、実機において曲げあるいは圧縮応力が作用す る環境で使用する場合には防水施工に注意を払う必要の あることがわかる。



図-3.8 曲げ強度の温度依存性

## 3.4.3 加圧浸漬試験材の強度特性

(1) 加圧浸漬材の吸水特性

加圧浸漬材の静的強度試験を行うにあたり、その吸水 状態を確認するため、強度試験材の吸水率変化について 調べた結果が図-3.9である。この吸水条件は海面下 約30mの環境を模したものである。この図より約40日 でほぼ飽和吸水率に達していることがわかる。各供試材 の吸水特性を詳細に検討してみると、P2材の吸水率が若 干大きくなった。これはP2材が45°方向の繊維を有す ることから、試験材端部に繊維一樹脂界面が露出する割 合がP1材に比べて多いことによるものと考える。また、 一部の試験材であったが、積層工程においてプレス圧や 加熱が不足したものは吸水率が極端に大きくなった。そ のまま氷海域で使用すると凍結融解の繰り返しにより強 度劣化が急速に進展すると考えられることから、積層工 程の管理の重要性が明らかになった。



状態のものと引張強度特性の比較を行った結果が図-3. 10である。複合材の引張強度については引張応力の大部 分を繊維が分担するため、吸水による特性の低下は自然 吸水の場合と同様にほとんど認められない。また、自然 吸水のものと比較してもそれほど遜色のない値であった。

図-3.11 に引張試験後の破面 SEM 写真の一例を示 す。

(3) 曲げ強度特性

図-3.12 は曲げ強度特性を調べた結果である。前 述したように、曲げの場合は繊維-樹脂界面に侵入した 水分がその接着力を減少させて圧縮側が座屈破壊するた め、特性が低下している。なかでも吸水率の大きかった P2 材は吸水に伴う強度の低下が他に比べて著しく、疑似 等方性材料として応用範囲の広い積層構成であるが、吸 水環境下での使用に当たっては注意が必要であることを 示している。

# 3.5 まとめ

熱可塑性のポリプロピレンをマトリックスとして用い

(2) 引張強度特性 加圧浸漬により飽和吸水させた供試材について、乾燥







12



図-3.11 飽和吸水 P2 材の引張試験後の波面 SEM 写真

た一方向強化積層材をスタンパブルシートについて氷海 環境を模擬した吸水実験並びに静的強度試験を行った。 その結果、吸水の主因は繊維ー樹脂界面への水分の拡散 であることを示し、低温や加圧下での吸水特性を明らか にした。また、吸水により繊維ー樹脂界面の接着力が弱 まるため、引張強度よりも曲げ強度の低下が著しいこと がわかった。しかしこれらは、施工時の端部処理により かなり改善することは可能である。また、そのような作 業がしやすいことも熱可塑性樹脂の特徴である。今後、 吸水機構についてはX線分析顕微鏡等を用いた分子レベ ルでの挙動の解析が必要であろう。また、強度特性につ いては、疲労、凍結融解等の長期耐久性について検討を 続ける必要がある。

3. 6参考文献

1) Wang, Q. & G.S. Springer, "Moisture Absorption and Fracture Toughness of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK", Journal of Composite Materials, 23(1989), 434-447

2) Pomies, F., L.A. Carlsson, D. Choqueuse & P. Davies, "Degradation of Composite Materials in a Marine Environment: New Materials and Test Methods", Nautical construction with composite materials. Paris, December 7th to 9th 1992, IFREMER

3) 広瀬功次,丸山啓,藤井透,"FRTP の吸水および強度特 性に及ぼす海水環境の影響",強化プラスチック ス,41(1995), 303

4) 宮入裕夫,"FRP 試験マニュアル",日本規格協会, (1989)

5) Karger Kocsis, J., Harmia, T. & Czigany, T., "Comparison of the Fracture and Failure Behavior of Polypropylene Composites Reinforced by Long Glass Fibers and by Glass Mats", Composites Science and Technology, 54 (1995), 287-298 6) Shen, C.H. & Springer, G.S., "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials", Journal of Composite Materials, 10(1976), 2-20

7) Loos, A.C. & Springer, G.S., "Moisture Absorption of Graphite Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air", Journal of Composite Materials, 13(1979), 131-147

8) Tucker, W.C. & Brown, R., "Moisture Absorption of Graphite/Polymer Composites Under 2000 Feet of seawater", Journal of Composite Materials, 23(1989), 787-797

#### 4. 撥水性材料の着氷の計測法の研究

# 4.1 研究の背景

近年、船舶ばかりでなく、通信、運輸、建築等のいろ いろな分野で着氷雪の防止や、着氷の除去作業の軽減を はかるため、着氷しにくい素材の開発が行われている。 着氷雪を防止するために、水との接触角が大きい塗膜が 開発されて実用をめざした試験がなされている。しかし ながら、塗膜と氷との界面の挙動は十分解明されている とは言えず、各種の撥水性素材に接する過冷却水滴の生 成、凍結時の結晶の配位、付着力、融解時の挙動等につ いて解明が待たれている。

本研究は塗膜やプラスチック単体と氷との界面におけ る付着力について、せん断破壊時の挙動、被着体表面の 弾性的性質等との関係について明らかにすることを目的 として行ったものである。

# 4.2 実験方法

着氷の付着力の評価法については、まだ試験法が確立 しているわけではなく、当所では以前、せん断試験によ る方法で調べたが、試験片の作成、せん断試験治具への 取り付け等難しい点があるとともに、試験速度に限界が あった<sup>1)</sup>。そこで、着氷と構造材や塗膜との間の付着力 を簡易に得る方法として、着氷試験片が作りやすいこと、 試験速度が大きいこと等から、衝撃試験による方法につ いて検討した。また、付着力と関連する供試材表面の弾 性的性質を超音波を用いて評価することを試みた。

まず始めにパルサー及びレシーバーを用いて、素材に よる超音波の反射、吸収、透過及び伝播速度等を調べる こととし、素材の表面での送信波の反射波及び素材を透 過する透過波を計測した。パルサーにはエネルギーレベ ル60Vのパルスを用い、レシーバーには100~50 0KHzの周波数帯域のものを用いた。試験に用いた塗 膜及びプラスチック材料を表-4.1に示す。 14

表-4.1 供試材

供試番号	素材
1	撥水性塗料塗装板
2	ウレタン塗料塗装板
3	FRP板
4	ポリプロピレン板
5	エラストマー塗装板

衝撃試験による着氷の付着力の評価試験は、各種の塗 膜及びプラスチック表面に凍結させた氷片(5×5×2. 4 c m 高さ)を加速度センサーを取り付けたハンマーで 打って剥離させたときの衝撃力を計測するとともに、衝 撃時及び破壊時に氷試片に発生するAE波が破壊の規模 を表すと考え、氷試片や試験板に取り付けたAEセンサ ーでAE波を計測して行った。AE波のレシーバーには 100~500KHzの周波数帯域のものを用いた。供 試した試験板は表-1の供試番号1~5の撥水性塗料塗 装板、汎用塗料塗装板、FRP、ポリプロピレン板、ウ レタンエラストマー塗料塗装板とし、-10℃及び-2 0℃の雰囲気温度で衝撃試験を行い氷の付着力を求めた。 図-4.1に衝撃試験による着氷の付着力の計測図を示 す。



図-4.1 衝撃試験による着氷の付着力の計測

4.3 実験結果

4.3.1 超音波による供試片の表面性状の評価 図-4.2に計測例としてポリプロピレン板の表面で 反射した超音波の波形を示す。上部の波形はパルサーに 戻って来た送信波の反射波で、下部の波形はAE受信セ ンサーが捉えた試験板表面での反射波である。下部の図 の時間は作図上25 μ s 遅らせて描いてある。試験板の 種類による表面での超音波の反射強度について、真の値 を求めるための標準試料による較正を行っていないが、 計測値から求めた比較のための減衰量を表-4.2に示 す。



図-4.2 超音波の試験板表面の反射波 (ポリプロピレン)

供試番号	減衰量(%)	音速(m∕s)				
1	17.3					
2	37.4					
3	61.6	1, 470				
4	32.0	2, 105				

表-4.2 超音波の減衰量及び音速

また図-4.3にポリプロピレン板を透過した超音波 の波形を示す。試験板の両面間を超音波が繰り返し伝播 する様子がみられる。これらの透過波から音速を求めた 結果の一部を表-4.2中に示す。



図-4.3 超音波の試験板透過波 (ポリプロピレン)

供試	温 度	
番号	-10°C	- 2 0°C
1	17.7G	80.9G
2	25.5	96.3
3	34.5	96.5
4	25.3	68.3
5	88.0	168.0

表一4.3 衝撃試験結果

これらの計測結果をこの後行った衝撃試験の結果と 照合してみると、減衰量の大小は衝撃試験値の大小に対応しており、表面性状の超音波による評価が素材表面の 機械的性質を反映していることが確かめられた。

4.3.2 衝撃試験による着氷の付着力の評価

図-4.4に衝撃試験の一例として撥水性塗料塗装板 の-10℃での試験結果を示す。また図-4.5にウレ タン系のエラストマー塗料塗装板の-20℃での衝撃試 験結果を示す。供試した5種の衝撃試験結果を加速度値 で整理した結果を表-4.3に示す。この加速度値は氷 の付着力に対応すると考える。撥水性塗料塗装板に対す る氷の付着力は-10℃では他の試料に比べて最も小さ くなったが、-20℃になると試料の違いによる氷の付 着力にはそれほど差がみられなかった。また排雪ピット や融雪溝の表面に用いられているエラストマー系の塗膜 に対する氷の付着力は汎用塗料塗装板と比較してかなり 大きく、着氷雪の防止には効果が少ないことがわかった。



図-4.4 衝撃試験結果の一例 (撥水性塗料:-10℃)



また衝撃試験時にAE波を同時に計測したが、被着体に よってAE波にはパターンに違いが現れ、破壊の様相の 違いが反映されていることがわかった。即ち図ー4.4 にみられるように、撥水性塗膜の場合では破壊時のAE 波は波数が少なく、またAE波の振幅も小さくなってい て、付着力が小さく、比較的単純に破壊していることを 示している。これに対して付着力の大きなエラストマー 系の塗膜では、図-4.5にみられるようにAE波は破 壊時に大きな振幅が連続的に現れ、破壊の規模が大きく、 付着力が大きいのに対応していることがわかる。

ここでは付着力を加速度により表したので、付着力(荷 重)と加速度との関係を衝撃値を求めるのに一般的に用 いられるホプキンソン棒により調べた。ホプキンソン棒 には直径40mm、長さ約1m、重量10.1kgのものを 用いた。図-4.6に計測結果の一例として、高さ10 cm から衝突させたときの加速度と荷重を示す。加速度 はホプキンソン棒が衝突したとき、ピーク値を示し、そ の後一定時間(約500µs)ピーク値よりかなり小さい 値を示し、棒同士が接触している様子を示している。加 速度に対して、衝突時の荷重は衝突よりかなり遅れて現 れ、接触が終わる近くで最大値を示した。これは荷重値 が矩形波を示すべきところ、ひずみの増幅器の応答性が 悪いため、波形のなまりを生じたものである。図-4. 7に計測した加速度から求めた荷重値と理論的に求めた 荷重値とを示す。両者はややバラツキがあるもののほぼ 一致しているので、加速度を付着力に対応させて評価で きることがわかる。





図-4.7 ホプキンソン棒による出力校正

#### 4.4 まとめ

着氷の付着力は被着体との界面における相互の分子間 力によるので、付着力を小さくするためには結晶配向の 乱れ、空隙、非凝縮界面等が介在するように被着体の表 面を創製する必要がある。そのような表面は親水性と疎 水性を適度にもつように設計されている<sup>21</sup>。また付着し にくくする目的で被着体表面に導電性の塗膜を用いて加 熱したり、熱伝導率や熱輻射率を小さくした塗膜が用い られている。

本研究ではこれらの界面を創製したり、直接に界面の 微視的な結晶構造の観察等をすることは困難なので、そ れらの界面を評価する手法について調べた。着氷界面の 評価の一つとして、界面の付着強度を衝撃力で評価した。 従来は材料試験機によりせん断強度を求めて評価を行っ ていたが、現実にはハンマー等による打撃力により着氷 を脱落させていることから、実際に合わせた評価を試み たものである。その結果、着氷の付着力を衝撃力により 適切に評価できることがわかった。

また、付着力を求めるときにAE波を同時に計測した が、界面の破壊の様相を捉えることができることがわか った。

超音波による被着体表面の評価については、さらに接 触角等と合わせて考察を進めたいと考えている。 今後に残された課題は着氷しにくい表面の創製とその 表面性状の耐久性であるが、難しい課題である。これま でに得られている素材を組み合わせるだけでは十分でな いので、新しい機能をもつ素材の開発が望まれる。

これらの界面の評価法としては本研究で得られた成果 を活用することができる。界面の分子性状を直接観察す ることは難しいので、付着力の評価をまず行ってから、 必要な確認を行えばよいと考える。

### 4.5 参考文献

 1)高島ほか、着氷防止に関する研究、第42回船舶技術研究所研究発表会講演集、pp152~155、1983
 2)村瀬、濡れない膜、日本機械学会誌、pp20~24、 Vol.102、No.962、1999

# 5. CO<sub>2</sub>のハイドレート共存溶解度の精密計測5. 1 研究の背景

地球温暖化が地球の歴史上かつて例のないスピード で進行しており、その原因は人間の化石燃料消費に起因 する大気中 CO<sub>2</sub> 濃度の上昇による温室効果であるとい われている <sup>1~2</sup>。

1980年に米国の研究者らにより提案された、海洋の CO2処理能力の大きさに着目した気候制御法<sup>30</sup>は、現在 の CO2海洋処理研究の原型をなすものであるが、当初、 注目されるまでには至らなかった。しかし、1988年の米 上院における気候学者の「地球温暖化傾向に関する証言」 <sup>40</sup>をきっかけとして、CO2海洋処理に大きな関心が集ま るようになった<sup>50</sup>。

主たる温室効果ガスである CO<sub>2</sub>による地球温暖化問 題の特徴は、これを工学的手法で解決しようとした場合、 従来の公害とは異なり、温暖化傾向を緩和するための処 理量が極めて膨大となる点にある。その点、海洋による 処理法は、海洋の水分子総数の多さと深海水の CO<sub>2</sub>溶解 度の大きさから、CO<sub>2</sub>溶解能力が極めて膨大<sup>60</sup>であり、 有望視されている。これまで、海洋処理法として、溶解 法と深海貯留法とが考えられているが、この分野の研究 の歴史は浅く、いずれの方法においても、海洋環境への 影響について未解決な問題点が数多く残されている。特 に、CO<sub>2</sub>は 500m~1000m 以深の海中では水と反応して クラスレートハイドレート<sup>街</sup>を生成するが、CO<sub>2</sub>の水(海 水) に対する溶解特性は、CO<sub>2</sub>海洋処理の可否を含め海 洋処理法評価や、海洋環境への影響解明の上で、最も不 足している物性データの一つと考えられている。

5.2 CO<sub>2</sub>溶解と従来の研究

液体 CO<sub>2</sub>溶解に限らず、溶解挙動は古典的に次式で示 される。左辺は溶解速度を意味する。

$$-\frac{1}{A}\frac{dV}{dt} = k(C_0 - C_{\infty}) \qquad (5-1)$$

ここでV, A:液体 CO<sub>2</sub>の体積および表面積、

 $C_0, C_\infty$ : CO<sub>2</sub> 液表面および無限遠における溶解水の CO<sub>2</sub> 濃度(質量比濃度)、 $\kappa$ :物質伝達係数である。こ こで特に $C_0$ は界面濃度とも呼ばれ、通常、溶解度を意

味する物理量である。この値如何によって溶解速度が大 きく変化する、溶解速度を決定する重要な値である。

ハイドレート膜で披われた CO2 液泡の溶解速度は綾 らによって初めて計測された<sup>77</sup>が、その後数例報告され ている。Sindo らは静止高圧水中をワイヤーガーゼで仕 切り、その上に乗せたハイドレートで被われた単一 CO2 液泡の溶解速度を測定している<sup>80</sup>。また、Hirai らは流 木高圧水中にタングステン線のリングを置き、それに固 定させたハイドレートで被われた単一 CO2 液泡の溶解 速度を測定している<sup>90</sup>。これらの実験データは、いずれ もハイドレート膜被覆状態の方がハイドレート膜で覆わ れていない状態よりも溶解速度が遅くなることを示して いる。この現象の説明として、CO2溶解に対してハイド レート膜が溶解を抑制するとする膜抵抗説が提案された。 ハイドレートを生成しない温度、圧力下での CO2 溶解度は古くから研究されている。図-5.1<sup>10</sup>は Wiebe らが 1940 年に CO2の溶解度として発表したものである。



図-5.1非ハイドレート領域の溶解度(10)

Temperature, °C

ートを生成する領域では、装置の CO2 導入パイプにハイ ドレートによる閉塞が生じたため測定ができなかったと の説明がつけられており、データが欠落している。その 後 60 年近く、CO2 ハイドレート共存下の CO2 溶解度計 測例は見あたらないが、ハイドレート共存溶解度の空白 を埋める明確な必要性がなかったことが、データ欠落の 原因と考えられる。1995 年に、CO2 海洋処理研究に関 連して筆者らが測定した CO2 ハイドレート共存溶解度 <sup>11)</sup>が唯一のデータとなっている。 5.3 CO<sub>2</sub>溶解と高圧実験装置

図-5.2に CO<sub>2</sub>本溶解実験に用いた高圧回流水槽の 概念を示す。本装置の使用耐圧力は、深海温度条件下の CO<sub>2</sub>と海水が同密度となる 2650~2750m より若干深い 3000m に対応する、30MPa とした。また、容積につい ては、注入 CO<sub>2</sub>による CO<sub>2</sub> 濃度の変化をできるだけ低 く抑えることを考慮して、30 ½程度とこの種の高圧設備 としては大型とした。図に示すように、本装置の最大の 特徴は、CO<sub>2</sub>溶解に伴う高密度溶解水がタンク内に沈殿 する等の不都合が起きないよう、ループ型とするととも に図-5.3に示す高耐圧回流源を付加した点である。



図-5.2 高圧回流水槽



図-5.3 高耐圧回流源

材料としては、高濃度 CO2溶解水が強い酸性を呈することを考慮し、耐海水、耐酸性に優れた SUS316 ステンレス鋼を使用した。

試料液回流ライン左側鉛直部外面に不凍液(エチレン グリコール水溶液)を満たした冷却部が設けられ、その内 部には、冷却器に直結した冷却コイルが挿入されている。 この不凍液温度をファジー制御すること及び、装置全体 を断熱隔壁で覆われた恒温室内に設置することにより試 料液温度を 0~20℃の範囲で±0.1℃の精度で制御でき 18

る。

圧力 30Mpa の回流水槽内への CO2 の注入は必要圧力 が CO2 の臨界圧(7.38MPa)より相当高いため、定格吐出 圧 50MPa、定格流量 10 兆/h のプランジャーポンプで 行った。注入 CO2 の温度は、ハイドレートの生成に与え る影響が大きいため、CO2 ボンベを恒温室内で24時間 以上待機させた状態で、一定温度とした液体 CO2を注入 用として用いた。当初、注水、加圧及び CO2注入を、バ ルブの切り換えにより、一つのプランジャーポンプで行 うことを試みたが、バルブ操作の工夫に関わらず、注入 管内残留水と注入 CO2 との接触による、ハイドレート生 成に起因した閉塞を経験した。これを避けるため、満水 までの注水は通常の低圧渦巻きポンプで行い、所定圧ま での加圧は、CO2 注入用とは別系統の低流量プランジャ ーポンプで行うよう改善した。

試料液温度は、下方水平部と鉛直部の2点において、 応答性よりも精度を優先させた測温抵抗体(さや径 3.2mm)により計測した。

圧力は、下方観察部に設けられた歪みゲージ型高圧圧 力計(50MPa用)を用いて計測した。これらの温度、圧力 のデータは電気信号を直接AD変換する事によりパソコ ンに収録した。

循環流速は、20mm/s以上では、予め求めておいたプ ロペラ駆動モーターの回転数と流速関係から求めた。 20mm/s以下の低流速の場合、溶解 CO2濃度や温度の非 均一性に起因した自然循環力の影響が無視できないため、 水中を浮遊する微細なごみの運動を観察し、その都度ス トップウオッチを使って流速を測定した。

現象観察窓は、図-5.2に示されるように、下方水 平部に設けられ、透過光或いは間接光による観察が可能 なように、前後2カ所に設けられている。通常の実験に 用いるハロゲン光源等の照明用光源では、発熱が大きく、 本実験のような低温実験に適さない。そこで本実験では、 フィルターにより熱線成分を除いた光を光ファイバー束 で導く冷光源照明を利用した。映像計測は、特に目視が 必要な立体的観察や細部の視認以外、CCD小型ビデオ カメラを通して行った。なお、実験装置に対する安全設 備としては、安全弁とリリーフ弁が設けられている。

高耐圧回流源の概念図を図-5.3に示す。この設計 製作にあたっては、回流用プロペラ駆動機構の高圧シー ルが困難であることから、回流部と同圧の完全フッ素化 炭素液に超小型DCモータを浸け、電気絶縁構造を保持 している。圧力バランスと、電気絶縁を兼ねる液体とし て完全フッ素化炭素液を選定した理由は、同液の密度が 2g/cm<sup>3</sup>近くあり、回流水槽内部に絶縁液が漏れ出さない ためである。

以上の主要諸元をまとめると、表一5.1のようにな る。

₹	₹—	5	1	高圧回流水槽の主要緒元

使用圧力	30Mpa
内容積	33.13 ¦?(大気圧,10℃)
管材料	SUS316
ループ長さ	9m
温度範囲	0~20℃
温度制御	±0.1℃ (ファジー制御)
循環流速	0~200mm/s
CO <sub>2</sub> 注入	50Mpa プランジャーポンプ
ループ加圧	空圧式低流量プランジャーポンプ
観察部	径 20mm の耐圧ガラス窓
観察用照明	光ファイバー冷光源

5. 4 ハイドレート共存下の CO2 溶解度の精密計測 非ハイドレート領域で作られた CO2 の溶解水が徐々 に冷却されたときに生じる CO2 ハイドレートの析出現 象 10は、ハイドレート共存溶解度を求める上で有用であ る。析出が十分に行われた後の CO2 溶解水は飽和状態に あると考えられる。溶解度は飽和状態の濃度を溶媒当た りの溶質質量として表したものであることから、少量の サンプル水(20~30g)をハイドレートの析出に伴う突然 の温度上昇前後で回流水槽内から抽出し、直接濃度を測 定することにより溶解度を求めることができる。実際の 測定では、サンプル水を大気圧下で密封バッグに注入す ることにより回流水槽部分から切り離して測定した。写 真-5.1は抽出前圧力 30MPa の回流水槽からサンプ ル水を抽出している様子を示す。なお、サンプル水の抽 出中も平均的な値が得られるよう、回流水槽内の循環は 続けられている。



写真-5.1 CO2溶解水サンプルの様子

大気圧下の溶解度が 0.3Wt%未満であることから、 30MPa 下で溶解していた CO₂の大部分はバッグ内で気 化する。バッグ内の CO₂量を精度良く測定するにあたり、 バッグ内の水に溶解して残留する CO₂ の量をできるだ け減少させるため、サンプル水を約 50℃まで加熱するこ とにより、CO₂成分を気化させた。50℃大気圧下の清水 への CO<sub>2</sub>溶解度がおよそ 0.1%であることから、フレキ シブルなバッグ中気化した CO<sub>2</sub>の量を、容積目盛り付き の注射器に吸い出すことによって、CO<sub>2</sub>重量を測定した。

また、上記の方法ではハイドレート析出後の温度と溶 解濃度を計測することによって溶解度と温度の関係を求 めているが、一度ハイドレートの析出を経験した溶解水 は再び温度を下げていくと、飽和濃度となる温度で必ず ハイドレートの析出が起こることを利用し、溶解度と温 度の関係を求める方法がある。すなわち、所定の濃度に 溶解させた CO2 溶解水を CO2 の析出が起こるまで冷却 した後、ハイドレート共存域の上限温度近くまで試料液 温度を上昇させハイドレートを溶解させる。次に再度、 徐々に温度を下げていくと、低温ほど溶解度が低くなる ため、ゆっくりと飽和状態に近づき、ある温度で飽和状 態に達する。ハイドレートの析出開始を注意深く観察す ることにより溶解度に達する温度を正確に求めることが できる。この方法は上述のサンプル水濃度計測法に比べ 種々の誤差が入りにくいという利点がある。写真-5. 2に析出したハイドレートが管内を流下していく様子を 組み写真にして示す。



写真--5.2 析出して管内を流下していく CO2ハイド レート

実験で得られた温度、飽和濃度、圧力のデータをテー ブル化し、表-5.2に示す。表-5.2の30Mpaの データはサンプル水の直接濃度計測から得られたもので あり、10Mpaのデータは観察からハイドレート析出開始 温度から溶解度を求めたものである。図-5.4はハイ ドレート共存溶解度(飽和 CO2濃度)と温度の関係を1 4個のデータを使って示している。ハイドレート共存溶 解度は温度の低下とともに直線的に減少しており、非ハ イドレート領域と反対の温度依存性を示している。

30MPa での溶解度が 12℃においてハイドレート領 域と非ハイドレート領域で一致しているのは、この温度 では、液体 CO2、水及びハイドレートの3相が共存でき るためである。

#### 表一5.2 温度、飽和CO2濃度、圧力の実験結果

実験No.	温度(℃)	飽和CO2濃度	圧力(MPa)
1	3.0	0.0466	30
2	3.1	0.0476	30
3	5.1	0.0525	30
4	4.6	0.0530	30
5	8.0	0.0601	30
6	9.3	0.0650	30
7	9.3	0.0677	30
8	9.1	0.0685	30
9	9.6	0.0687	30
10	0.9	0.0398	10
11	2.9	0.0448	10
12	4.7	0.0514	10
13	6.3	0.0560	10
14	8.2	0.0619	10



図-5.4 飽和 CO2 濃度と温度の関係

同様の理由で、10MPa での両溶解度が 10.5℃付近で 一致している。圧力については溶解法適用水深に対応す る 10MPa と貯留法適用水深に対応する 30MPa につい て実験したが、有意な差は認められず、この範囲での圧 力依存性はほとんどないと見なせる。溶解度の温度依存 性はハイドレート領域における CO<sub>2</sub> 液泡の溶解速度<sup>110</sup> の温度依存性と酷似しており、式(5-1)の界面濃度 としてこの溶解度を直接代入することにより、膜抵抗説 を使うことなく溶解速度が求められる。当所で計測した CO<sub>2</sub>ハイドレート共存溶解度のデータは膜抵抗説を否定 する<sup>12)</sup> きっかけにもなった。

#### 5.5 まとめ

CO<sub>2</sub>溶解度は、非ハイドレート領域については正確な 値が約60年前に求められていたが、ハイドレート共存 下の CO<sub>2</sub>溶解度は本実験まで未測定のままであった。 CO<sub>2</sub>溶解度を、CO<sub>2</sub>溶解水からのハイドレート析出実験 から求めた結果、ハイドレート共存溶解度が温度の低下 とともに減少し、非ハイドレート領域と反対の温度依存 性を示すことが明らかになった。

5.6 参考文献

1) 井関和夫、「グローバルな炭素循環に果たす海洋の

役割と CO<sub>2</sub>の海洋処理技術」、環境問題と対策技術の現 状、機械学会九州支部特別講演会要旨集(1994)、pp.24·33. 2)例えば、平成3年版環境白書.

3) Albanese, A.S. and Steinberg, M., "Environmental Control Technology for Atmospheric Carbon Dioxide," Energy 5(1980), pp.641-664.

4) Hansen, J.E. and Lebedeff, S., Geophysics Research Letter, 15(1988), p.323.

5) 例えば、電力中央研究所、「CO<sub>2</sub>を深海底に封じ込 める」、日刊工業新聞(1990-10-2).

6)赤井誠、山下厳、「温室効果とその対策」、次世代技術における熱工学、機械学会報告書(1989),pp.70.75.

7) 綾威雄、山根健次、「二酸化炭素の深海投棄に関する 研究(その2.クラスレート膜を通しての二酸化炭素溶出 速度)」、機械学会 [No.920·60],第2回環境工学総合シ ンポジウム講演論文集(1992·7), pp.265·269.

8 ) Sindo, Y., Fujioka, Y., Yanagisawa, Y., Hakuta, T. and Komiyama, H., "Formation and Stability of  $\rm CO_2$ 

Hydrate," Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide, edited by N.Handa and T.Ohsumi, pp.217-231. By Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB) Tokyo, (1995).

9) Hirai, S., Okazaki, K., Araki, N., Yazawa, H., Ito, H. and Hijikata, K., "Dissolution and Diffusion

Phenomena of Liquid CO<sub>2</sub> in Pressurized Water Flow with Clathrate Hydrate at the Interface," MARIENV '95 International Conference on Technologies for

Marine Environment Preservation[same as Ref.(9)] (1995), pp.901-905.

1 0) Wiebe, R. and Gaddy, V.L., "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres," Journal of Americans Society of Chemists, Vol.62.815 (1940), pp.815.817.

1 1) Yamane, K. and Aya, I., "Solubility of Carbon Dioxide in Hydrate Region at 30MPa," MARIENV'95 [same as Ref.(9)](1995), pp.911-917.

1 2) Yamane, K. and Aya, I., "Temperature

Dependence of CO<sub>2</sub> Solubility in Hydrate Region," The Proceedings of the Second Isope Ocean Mining Symposium(1997), PP.154.158

注) クラスレート・ハイドレート

二つの物質が適当な条件のもとで一緒に結晶し、一方 の物質が3次元につながって籠型の構造を作り、この中 に適当な大きさをもつ他方の分子が閉じこめられて容易 に放たれない固体ができるとき、クラスレートという。

例えば、ハイドロキノンは R·3C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>・(OH) 2 (R は CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HCL, HBr, HCN, CO<sub>2</sub> など)なる固体を

作る。これはハイドロキノン分子が水素結合でつながっ てできる籠の中に分子 Rが入ってできたクラスレートで、 その籠の大きさ、空間の数によって定まる一定の整数比、 またはそれに近い値の割合の組成となる。 $3C_{6}H_{4}$  (OH)  $_{2} \cdot 2/3Kr$ などもある。

クラスレートは大体において取り巻いている方の物 質の性質(ホスト分子)を示す。常温でも安定な場合も あるが、融かすか、溶解して水素結合を解くと中の分子 (ゲスト分子)が逃れ去る。この二つの物質の間には通 常の化学結合が存在しないため、これを化合物とよぶの

#### 6. 油水界面張力の計測

6.1 研究の背景

は不適当である。

油流出事故時においては、油の広がり方を把握し油を オイルフエンスなどで囲い、油層を厚くし回収し易くし て油を回収する必要がある。油滴を水面上におくとき、 レンズ状になるか、広がるかのいずれかである。水面上 の油滴が広がるとき、水の上の油の拡張係数 S<sub>#/\*</sub>は次の ように定義される<sup>1)</sup>。

 $S_{\mu/\pi} = \gamma_{\pi} - (\gamma_{\mu} + \gamma_{\pi})$ 

ここで $\gamma_{*}$  および $\gamma_{*}$ はそれぞれ水および油の表面張 力(気体と液体間の界面張力)、 $\gamma_{**}$ は油水相間の界面 張力(液体と液体間の界面張力)である。S<sub>#/\*</sub>が正であ れば液体は広がり、負であれば広がらずにレンズ状にな る。例えば水面上にある油の1滴を置いた場合、油の表 面張力を 31dyne/cm,水と油の界面張力を 53dyne/cm,水 の表面張力を 72.8dyne/cm とすれば、

 $S_{\#/\pi} = 72.8 - (31 + 53) = -9.2 < 0$ 

となりレンズ状になる。このように静止水面上での油の 広がり方を判断するためには、油の表面張力と油と水と の界面張力を把握しておく必要がある。

流出油をオイルフエンス等で堰き止める場合で比較的 低粘性の油で流速が速くなると、図—6.1(2)のよう に油滴を発生して漏れるようになる。この場合水流速度 を U、水の密度を $\rho$ 、発生する油粒直径を d、油水の界 面張力を $\sigma$ として、ウェバー数 We= $\rho$ U2d/ $\sigma$ を考える。 We が 2.1 以上になると油滴が発生すると考えられてい る<sup>2)</sup>。

これはトーションワイヤー式天秤の一端に平板を、他端 に錘をつけ、平衡させる測定系である。空中につるされ た垂直平板の下端に液面が触れると平板の下辺周囲に上 下方向に表面張力が作用する。この力を計測する方式の 自動表面張力計である。実験にはこの自動表面張力計と 恒温水槽を組み合わせ、写真一6.1に示すように表面 張力計の試料台に取り付けた小型恒温槽に冷媒(冷却用 ブライン)を循環し、供試油を所定温度に保持して計測 できるように整備して行った。 界面張力の計測は供試 油および人工海水を所定の温度に保持した後、試験容器 に移し、平板を油水界面から引き上げて測定を行った。

供試油には表6.1に示す重油3種類(A,B,C 重油)、 原油2種類(AL:アラビアンライト、AH:アラビアンへ ビー)及びエマルジョン(含水油)を用いた。エマルジ ョンはC重油を用い、所定の比率になるように油と水を 計量した後、油に水を少しづつ加えながらミキサーを用 いて混合して作製した。

表6.1供試油					
油和	粘性係数(mPa · s)	密度 (g/am <sup>3</sup> )			
A重油	2.63(50°C)	0.852			
BIDE	22.7(50°C)	0.923			
C 重油	171(50°C)	0.971			
原油(アラビアンライト)	4.5(30°C)	0.846			
原油(アラビアンヘビー)	5.8(30°C)	0.856			



写真一6.1 表面張力測定装置

6.3 油の表面張力及び油水界面張力の計測結果 表面張力の温度依存性を原油2種類(AL、AH)及び重 油3種類(A、B、C 重油)について調べた結果を図一6. 2に示す。これによると、各供試油の表面張力は温度の 低下に伴いやや増加する傾向を示した。また、表面張力 の油種による違いでは、原油及びA重油はほぼ同じ値を

U (1) ベルト等移動壁による回収 U (2) 油水界面での水中油摘の発生

図-6.1 油回収時の表面張力、界面張力の影響

次に流出油をベルトや回転円板のような移動壁面と共に 移動させて回収する場合、図一6.1(1)のように移 動壁面の上昇速度をU、表面張力を $\sigma$ 、油の粘性係数を  $\mu$ とする。ここで Capillary Number: Ca を Ca =  $\mu$  U/  $\sigma$ とする。この場合 Ca が 0.6以上になると表面張力 の影響が少なくなる<sup>9</sup>。油をこの方式で回収する場合、 油の粘性が小さい場合やベルトの速度が遅い場合には Ca が小さくなり表面張力の影響がでる。したがって低 粘性の油を低速度で回収する場合には表面張力の影響が 強くなると考えられる。

寒冷な海面に油が流出した場合に対応する表面張力、 油と水の間の界面張力の変化を常温から低温まで広い範 囲で調べた例は余り見られない。そこで本研究では、流 出油処理の際に考慮すべき対象範囲につき低粘度から高 粘度の油及び水と油のエマルジョン油を選び、零度付近 から常温付近まで表面張力や油水の界面張力の温度特性 を明らかにした。流出油の回収の対象となる原油および 重油を用いて表面張力および水との界面張力を調べた。 油は多くの物質の混合物であり、表面張力の計測におい ては汚れの影響を受けるが、測定は油や油と水とのエマ ルジョンを1つの液体として計測したものである。

また寒冷海洋下での油流出事故では氷の存在下での 油回収が必要となる。氷を掻き上げて後方へ氷を捨て、 油のみを溜めてディスク等で油を回収する研究は行われ ている<sup>4)</sup>。本研究では水面下にネットを設置し氷を下流 に流し、油のみを堰き止める方法を提案し、回流水槽と ネットを用い、氷と油の分離を実験により調べた。

 2 油の表面張力及び油水界面張力の計測 表面張力の測定は CBVP(Counter Balance and Vertical Plate Method) 自動表面張力計を用いて行った。



図-6.2 油種によるの表面張力の差

示したが、重質で高粘性の B 重油及び C 重油は原油及び A 重油に比べやや大きな値を示した。つぎに流出直後か ら飽和含水状態までの含水率(0~70wt%)範囲の C 重 油エマルジョンの表面張力について、温度依存性を調べ た結果の一例を図一6.3に示す。C 重油エマルジョン の表面張力は25℃付近までは温度の低下に伴い僅かに 大きくなる傾向が見られるが、25℃付近より低い温度に なると減少する傾向を示し、5℃以下では測定が困難と なる場合もあった。これは温度の低下に伴い半固体の状 態になるためと考えられる。





各種油と人工海水との界面張力の温度依存性を調べた結果を図-6.4に示す。界面張力の測定は油の含水の影響を考慮して、供試油及び人工海水を所定の各温度に保持した後、試験容器に移し、すばやく計測を行った。

界面張力は温度の低下に伴いやや大きくなる傾向がみら れ、油種による違いは、C重油が表面張力の場合と同様 に最も大きな値を示し、A、B重油はC重油の約 1/2 の 値となりその差は顕著にみられた。また、原油の場合は AHが比較的大きな値を示し、B重油よりも大きくなっ ている。これは供試したAHが小瓶に分けて保管してお いたものであり、経時変化により低分子量成分が蒸発し、 難蒸発成分の割合が高くなっていたためと思われる。こ れに対し、ALはほとんど界面張力が計測できなかった。 これは、ALが人工海水と比較的親和性がよいため、顕 著な界面張力が現れないものと思われるが、さらに検討 する必要がある。



# 6.4 水流中の油と氷の分離

油回収機の油回収部に油層と氷が混在していると氷が 油層の流れを妨げ、油を回収し難くなる。そこで水流上 の油と氷を分離し油だけの溜まりを作り、油を回収し易

くすることが必要である。氷板に付着させた油を海水で 洗い流すと氷の表面の状態に関係なく、水と一緒にきれ いに流れ落ちる。また氷板の上に油層を流して・20℃に保 持した後、油層と氷板の界面はきれいに剥離した等の実 験結果5)より氷と油の分離性が良かったことから、流水 上の油層と氷との分離試験を行った。図-6.5に示す ように堰前に低傾斜角度のネットを取り付け、氷は水流 により網の下面を移動して堰を越えさせる。また、油は 網を通過させて浮上させ、網と堰で囲まれた領域に滞留 させるようにして分離する。この場合の網の目の間隔を 変えて、氷と B 重油の分離状況を調べた。網は写真6. 2 に示すようなポリエチレン製の網で、その格子間隔 0.8cm $\times 1.3$ cm, 2.6cm $\times 2.6$ cm, 5.3cm $\times 5.3$ cm, 10.5cm ×10.7cm の場合について流速を約 8cm/s から最大 47cm/sまで変えて観察した。油はB重油を網の位置の前 方に 12 リットル注ぎ、その後流速を上げて実験を行っ た。



図-6.5 網による油中の氷の分離実験



写真―6.2 格子間隔 2.6cm×2.6cm の網

その結果、網の目の間隔が 10cm を越えると氷が引っ かかったり、堰と網で囲まれた領域の流れを緩やかにで きないため、油が後方に流れ易く、分離効果は良くない。 また網の目の間隔を 1cm 程度以下にすると、網全面に油 が付着し、油の浮上を抑制し、氷も油も堰の後方に流れ て分離し難い。網の目の間隔が 2.5cm から 5cm 程度の 場合には、油は網部で滞留し浮上する。氷は後方に流れ るため、氷と油の分離性能は良かった。氷と油の分離を 良くする為には、網の長さを長くとり、氷を網面で転が せたり、滑らせることにより、油を氷から分離して浮上 させ、油を良好に捕捉できると考えられる。 6.5 まとめ

表面張力の温度依存性は、供試した原油及び重油とも 温度の低下に伴いやや大きくなる傾向を示すことが分か った。また、C重油エマルジョンの表面張力は25℃付近 までは温度の低下に伴い僅かに大きくなる傾向が見られ るが、25℃付近より低い温度になると半固体の状態とな り、表面張力計測値は減少した。

油の粘度は油種や温度によって大きく変化するが、油の 表面張力の油種や温度による変化は粘度の変化に比べて 小さい。回転円板や移動ベルトで油の粘性を利用して回収 する場合には、油の粘度は1mPa・s~10<sup>6</sup>mPa・sまで変化す るが、表面張力は5~32mV/mの変化であるため、非常に 粘度の小さい場合を除いては表面張力の影響は少ない。

界面張力は常温でも低温でも低粘度の油程小さい。従っ てオイルフエンスで堰き止める場合には低粘度の油程、油 水界面で油滴が発生し、流れに巻き込まれて漏れる現象が 起きやすい。

水中の氷に付着した油は分離し易いため、オイルフェン スを想定した堰の上流側に堰下端から水面に低傾斜角度 のネットを取り付け、氷は流速によりネット下面に沿って 移動させ、堰の下を越えさせ、油は網目を通過させて浮上 させ、網と堰で囲まれた領域に停留させるようにして分離 する方式で油汚染氷の油分離ができることがわかった。

#### 6.6 参考文献

1) 桜井俊男、岡部平八郎、"潤滑・潤滑剤"、日刊工業 新聞社、昭和41年、80·81頁

2) Ayers, R.R., J.P.Fraser, and L.J.Kazmierczak, "Developing an Open-Seas Skimmer", Conference on Prevention and Control of Oil Pollution, American Petroleum Institute. Environmental Protection Agency and United States Coast Guard, 1975, pp40 3) P. Groevelo, "High capillary number withdrawal from viscous Newtonian liquids by flat plates", Chemical Engineering Science, Vol.25, 1970, p22-33 4) Hans V. Jensen, Tony Lorenzo, Laurie Solsberg, Nick Glover,"Status of the Program Mechanical Oil Recovery in Infeated Waters", Proceedings of the 22<sup>nd</sup> Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar, Environment Canada, 1999, p803-811 5)前田利雄、上田浩一、高島逸男、桜井昭男、寒冷海 域における流出油の性状変化、第70回船舶技術研究所、 研究発表会講演集、1997,203 頁

#### 7. 結言

構造材の界面の計測については次ぎのような結果が得 られた。

摩擦係数の試験方法による違いでは、供試平板上に氷 試片を水平移動させる方法と回転式摩擦摩耗試験機によ る方法とでは動摩擦係数の違いはあまりないと考える。 また摩耗特性でも、回転式摩擦摩耗試験の方法と平板回 転式摩耗試験機を用いた方法で試験方式による比摩耗量 の違いは余りないと考える。ただし、回転式摩擦摩耗試 験機を用いて摩耗試験を行う場合は摩耗粉を除去する必 要がある。耐摩耗特性の材質による違いでは、FRPに 比べて硬さの小さいポリプロピレン樹脂単体はFRPと 同程度の優れた耐摩耗特性を示すことがわかった。

複合材料の吸水の主因は繊維 – 樹脂界面への水分の拡 散であることを示し、低温や加圧下での吸水特性を明ら かにした。また、吸水により繊維 – 樹脂界面の接着力が 弱まるため、引張強度よりも曲げ強度の低下が著しいこ とがわかった。

着水界面の評価の一つとして、界面の付着強度を衝撃 力で評価した。従来は材料試験機によりせん断強度を求 めて評価を行っていたが、現実にはハンマー等による打 撃力により着氷を脱落させていることから、実際に合わ せた評価を試みたものである。その結果、着氷の付着力 を衝撃力により適切に評価できることがわかった。

溶解、拡散に関する界面現象の計測については次ぎの ような結果が得られた。

CO2 溶解度については、非ハイドレート領域の CO2 溶解度は求められていたが、ハイドレート共存下の CO2 溶解度は未測定であり、本実験の CO2 溶解水からのハイ ドレート析出実験から求めることができ、ハイドレート 共存溶解度が温度の低下とともに減少し、非ハイドレー ト領域と全く反対の温度依存性を示すことがわかった。

流出油の回収や堰き止めにおいては、流出油が低粘性 の場合に表面張力や水との界面張力の影響がでる。水流 中の氷と油は傾斜ネット方式により分離できる。

以上、平成10年度科学技術振興費で実施した特定研 究の成果の報告である。今後はこれらの成果をふまえて 寒冷海洋環境下の研究開発に役立てたいと考えている。