溶射法による防食・防汚金属 コーティングの開発研究

村上 健児*、植松 進**

Thermal Sprayed Metal Coatings with Corrosion Protection and Antifouling Properties

by

Kenji MURAKAMI * and Susumu UEMATSU **

Abstract

For the purpose of development of thermal spray coatings with corrosion protection and antifouling properties, aluminum-copper alloy powders, aluminum-copper blend powders, aluminum-zinc blend powders and a zinc powder are flame sprayed onto a steel substrate and the coatings are immersed in the sea. Some of the substrates are treated with an aluminum under-coat prior to the spraying of the above-mentioned coatings.

The aluminum-copper alloy coatings have poor anti-fouling property, and the substrate starts to rust after a few months' immersion in the sea. Although the anti-fouling property of the aluminum-copper blend coating is improved by increasing copper content, rusting of the substrate occurs on the coating of high copper content.

The zinc coatings and the aluminum-zinc blend coatings with high zinc content possess both corrosion protection and anti-fouling properties. It was found that the zinc in the aluminum-zinc blend coatings preferentially react with the sea water and the content of the metallic zinc phase in the coatings decreases with the immersion time of the coatings in the sea. The aluminum under-coat has little influence on the anti-fouling property of the aluminum-copper blend coatings and the aluminum-zinc blend coatings, while the formation of the white rust on the coatings is enhanced.

 ^{*} 元構造系、**構造系
 原稿受付 平成 25 年 7月 25 日
 審 査 日 平成 25 年 9月 9日

目次

1.	まえ	がき・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	18
2.	実験	方法 ·····	18
	2.1	溶射材料 ·····	18
	2.2	皮膜作製方法	19
	2.3	溶射皮膜の海中浸漬試験・・・・・・	19
3.	結果	と考察 ・・・・・	20
	3.1	溶射したままの皮膜・・・・・	20
	3.2	海中に浸漬したアルミニウム-銅系	
		皮膜・・・・・	21
	3.3	海中に浸漬したアルミニウム-亜鉛系	
		皮膜・・・・・	22
	3.4	亜鉛の防汚効果の半定量評価・・・・・	23
	3.5	アルミニウム-亜鉛混合皮膜中の	
		金属亜鉛量の減少・・・・・	24
4.	結論	•••••••••••••••••	24
謝	辞…	•••••••••••••••••••••••	24
参	考文蘭	献 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	24

1. まえがき

フジツボやムラサキイガイなどの海洋生物が船 体に付着すると船体重量が増加するだけでなく、 摩擦抵抗が大きくなり燃費性能が悪化する。この ような問題を軽減するために船体には防食塗料と 共に防汚塗料^{1,2)}が広く塗布されており、塗料の 衰耗に従って付着生物にとって有毒な銅などの物 質が海中に徐々に溶け出し、生物の付着を抑制し ている。船舶は定期的にドック入りして検査や補 修を受けることになっており、このときに防汚性 能を回復するために、再塗装する必要がある。

ところで、喫水部を含む港湾鋼構造物や橋梁な どの厳しい腐食環境に置かれる箇所には、防食の ために表面処理が施される。これには塗装が一般 的であるが、北欧では鋼よりも電気化学的に卑な アルミニウムや亜鉛などを鋼材料表面に溶射コー ティングし、その犠牲陽極作用によって鋼材を腐 食から守る手法が数十年前から広く採用され、実 績を上げている。日本でも海岸近くの高速道路で 溶射による防食が行われるようになってきた。

溶射コーティングには、様々な構造や特性を持 たせることができる。たとえば、防食効果のある 元素と防汚効果のある元素を両方含むコーティン グ(溶射皮膜)を作ると、防食と防汚を同時に達 成することができると期待される。しかも、塗装 と異なり、金属自体が海水中に徐々に溶け出すこ とによって長期間にわたりこれらの効果を持続さ せることができ、また波浪や流木衝突などの実皮 膜面にかかる機械的な外力にもある程度耐えるこ とができる。本研究ではこのような防食・防汚効 果を持つ溶射皮膜を開発することを目的とする。

実用金属の中で、防食効果を持つものとしては アルミニウムと亜鉛³⁾が、防汚効果を持つものと しては銅と亜鉛4)が知られている。そこで、本研 究では、アルミニウムー銅系、及びアルミニウム - 亜鉛系混合粉末を作製し、これらを用いて鋼基 材上に溶射皮膜を形成して、防食・防汚特性を調 べた。皮膜中での各金属元素の存在状態が、防食・ 防汚特性に影響することが考えられるため、アル ミニウムー銅系材料に関しては、混合粉末の他に アトマイズ時に予め合金化したアルミニウムー銅 合金粉末も溶射した。溶射法には多くの種類があ り、大面積への溶射という実用性を考えた場合に は粉末式フレーム溶射装置よりも溶線式アーク溶 射装置の方が適している。本研究では、皮膜組成 を広く変えることが可能な点で優位性を有する粉 末式フレーム溶射法を採用し、実験を行った。

2. 実験方法

2.1 溶射材料

粉末式フレーム溶射には表-1に示す種々の粉 末を用いた(表中の "under-coat「下地溶射」"に ついては後述する)。これらは以下の4種類に大 別される。いずれも球形のアトマイズ粉末である。

表-1 溶射粉末の組成

(1) aluminum-copper powders

	under-	copper content (mass%)				
	coat	20	40	60	80	
alloy	0	0	0			
bland	×	0	0	0	0	
orenu	0			0	0	

(2) aluminum-zinc powders

	under-	zinc content (mass%)			
	coat	20	50	80	100
bland	×	0	0	0	0
biena	0			0	0

· 亜鉛粉末:

- 粒径 38μm~106μm(福田金属箔粉工業株式 会社)
- ・アルミニウム-(20及び 40mass%) 銅合金粉
 末:

粒径-90µm(福田金属箔粉工業株式会社)

・アルミニウムー(20,40,60 及び 80mass%)銅 混合粉末: 粒径 45μm~75μm のアルミニウム粉末 (ス ルザーメテコ、Metco 54NS-1) と粒径 45 μm~90μm の銅粉末 (スルザーメテコ、 Metco 55) を混合して調製。

・アルミニウム-(20,50 及び 80mass%)亜鉛混合
 粉末:

粒径 45μm~75μm のアルミニウム粉末 (スル ザーメテコ、Metco 54NS-1) と粒径-90μm の亜鉛粉末(福田金属箔粉工業株式会社)を混 合して調製。



各合金粉末及び各金属粉末はアトマイズ法で作 製された。これらのX線回折図形を図-1に示す。 2種類のアルミニウムー銅合金粉末にはアルミニ ウム相に加えて CuAl2金属間化合物が含まれ、こ の金属間化合物の量はアルミニウム-40mass%銅 合金の方が多い。アルミニウム-40mass%銅合金 にはアルミニウム相は平衡相としては現れないが、 アトマイズ粉末は急速凝固で作製されるので、銅 を過飽和に固溶したアルミニウム相が準安定相と して存在する。アルミニウム-20mass%銅合金粉 末中のアルミニウム相も銅を過飽和に固溶し、X 線回折ピークは高角度側にシフトしている。

2.2 皮膜作製方法

本研究では皮膜作製に Sulzer Metco 社製 6P - II 型粉末式フレーム溶射装置を用いた。溶射条 件を表-2 に示す。溶射粉末の飛行速度を増加さ せると共に基材を冷却するために、溶射ガンの左 右両脇からエアージェットを基材に向けて噴出さ せた。皮膜厚さが約 300µm となるように、粉末供 給速度を粉末によって変化させた。基板はサンド ブラストで表面を粗面化した 82mm×120mm×2mm の SS400 鋼板である。ロボットアームに取り付け た溶射ガンを水平方向へのトラバース速度 200 mm/s、上下方向の移動ピッチ 4mm で動かすことに よって、均一な厚さの皮膜を形成させた。

溶射に先立って、溶射皮膜と基材との密着性を 向上させることを目的として、溶射ガンの左右両 脇に取り付けたエアージェットで基材を冷却しな がら、フレームで基材を予熱した。基材裏面にス ポット溶接した直径 0.1mm の熱電対で測定した基 材温度は、予熱終了時に約 375Kであり、引き続 いての溶射終了時には約390Kであった。アルミニ ウムー銅合金は硬い金属間化合物を多量に含み、 皮膜が基板から剥離しやすいことが予想されるの で、予め基材にアルミニウムを約 100µm の厚さに 下地溶射し、その上にアルミニウムー銅合金をト ップコートとして溶射した。一部の混合皮膜溶射 でも同じくアルミニウムの下地溶射を施した。本 研究では、溶射粉末の組成を用いて、「40mass%Cu 合金皮膜」や「40mass%Cu 混合皮膜」などと呼ぶ ことにする。

2.3 溶射皮膜の海中浸漬試験

皮膜表面だけを残して、基材裏面と側面をプラ スチックケースとシーリング材で覆って海水に接 触しないようにした。これらの皮膜を枠に固定し て、静岡市清水区にある折戸湾(図-3)の奥で 筏から海中に浸漬した(図-4)。海面から海底ま での深さは潮の干満によって変化して約 1m~ 2.5m であり、海面から皮膜までの深さは約 0.3m ~1m である。海面は穏やかであり、筏付近の海底、 桟橋の脚及び筏の底にはフジツボなどの海洋生物 が多量に付着している。11月に皮膜を海中に設置 した後、1 ヶ月毎に観察を行い、必要に応じて回 収した。浸漬1年後には全ての皮膜を回収した。

flow rate hydrogen 106 (NLPM) oxygen 20.6 (NLPM) nitrogen (carrier gas) 17.5 (NLPM) powder feed rate 24-46 (g/min)

178 (mm)

200 (mm/s)

spray distance

gun traverse rate

表一2 溶射条件





図-2 防食・防汚実験を行った場所(●印) (国土地理院承認平 14 総複第 149 号 白地図 鎌田輝男氏作 KenMap8.4)



図-3 溶射皮膜の海中浸漬実験を行った筏

2.4 海中に浸漬した溶射皮膜の解析

海中浸漬から回収した皮膜の構成相をX線回折 で調べた。皮膜表面から腐食生成物が大きく突出 していない場合は、皮膜をそのままX線回折試料 としたが、大きく突出している場合には、腐食生 成物を採取してそのX線回折を行った。アルミニ ウムー亜鉛混合皮膜中のアルミニウムと亜鉛との 量比が、海中浸漬によってどのように変化するの かを以下の方法で調べた。皮膜をその表面から微 小距離ずつ研磨し、各面でX線回折を行った。ア ルミニウム相のX線回折ピーク強度(IAI)と亜鉛 相のX線回折ピーク強度(I_{Zn})から、 $R_{Zn} = (I_{Zn} / I_{Zn})$ (I_{A1} + I_{7n}))の値を求めた。アルミニウムと亜鉛 との量比が既知のいくつかのアルミニウム-亜鉛 混合粉末の X線回折測定から亜鉛含有量と R_{zn}値 との関係を予め求めておき、この関係と比較する ことによって皮膜の各 R₇ 値に対する亜鉛含有量 を求めた。ただし、X線は皮膜内に数十µmの深さ まで進入するので、求められた亜鉛含有量は X 線 回折位置における実際の値よりも高くなることに 注意する必要がある。

回収した皮膜に樹脂を含浸させて組織を固定し てから、皮膜を切断及び研磨した。断面上で組織 を観察するとともに、エネルギー分散X線分光法 (EDX)で元素分布を調べた。

3. 結果と考察

3.1 溶射したままの皮膜

溶射したままのいくつかの皮膜断面の BEI 像を 図-4に示す。BEI 像では平均原子番号が大きい 部分ほど明るく見えるので、アルミニウムー銅混 合皮膜やアルミニウムー亜鉛混合皮膜ではアルミ ニウム中に銅や亜鉛が混在しているのが観察され る。トップコートの厚さとしては 250μm~300μm を目標としており、アルミニウムー銅系皮膜では ほぼこの厚さが得られた。亜鉛は溶射中に酸化し やすいので、アルミニウムー亜鉛系では亜鉛含有 量が多くなるほど皮膜は薄くなり、アルミニウム 80 mass%亜鉛混合皮膜の厚さは約 150μm となった。

アルミニウムー銅混合皮膜とアルミニウムー亜 鉛混合皮膜のX線回折では、これら各元素の回折 ピークのみが検出され、それらのピーク位置は各 純金属のピーク位置と同じであった。これは、本 研究の条件では、飛行中の溶射粉末相互間や基材 衝突後の扁平粒子相互間で物質移動がほとんど起 こらないためである。図-5に示すように、アル ミニウムー銅合金皮膜の主構成相は溶射粉末の構 成相と同じく CuAl₂金属間化合物とアルミニウム 相であるが、アルミニウム-20mass%銅合金皮膜で は急速凝固で形成された非平衡の Cu₉Al₄金属間 化合物も少量検出された。アルミニウムー銅合金



図-4 溶射したままの皮膜断面の組成像 a:Al-40mass%Cu 合金皮膜(下地溶射あり) b:Al-40mass%Cu 混合皮膜(下地溶射なし) c:Al-60mass%Cu 混合皮膜(下地溶射あり) d:Al-80mass%Zn 混合皮膜(下地溶射なし)



図-5 溶射したままのアルミニウム-銅合金 皮膜およびアルミニウム皮膜のX線回折図形 a:AI-40mass%Cu 合金皮膜 b:AI-20mass%Cu 合金皮膜 c:AI皮膜

皮膜に含まれるアルミニウム相の X 線回折ピーク 位置は純アルミニウムのそれに比べて高角側へシ フトしており、溶射された液滴が急速凝固^{5,6)}す るときに、アルミニウムに比べて原子半径の小さ な銅がアルミニウム相中に多量に固溶しているこ とがわかる。

3.2 海中に浸漬したアルミニウムー銅系皮膜

2 ヶ月間海中浸漬したアルミニウム-銅合金皮 膜表面には、図-6(a)に示すように白色の円弧状 腐食生成物が見られる。円の直径は、皮膜の銅含 有量が 20mass%及び 40mass%の場合にそれぞれ約 20mm 及び約 10mm である。図-7 に示す皮膜断面 からわかるように、皮膜と基材との間で生成した 腐食生成物が皮膜を押し上げ、生成物の一部が円 弧状に皮膜表面に現れている。この腐食生成物は 硫黄と酸素を含み、非晶質であることが EDX 分析 及びX線回折からわかった。4 ヶ月間海中に浸漬 した皮膜ではいくつかの円弧状腐食生成物の内側 にある溶射皮膜が円形に脱落し、その部分は鋼基 板の腐食によって赤く変色していた。冬の間は数 個の小さなフジツボが皮膜に付着するだけであっ たが、春には多数のフジツボが見られ、浸漬7ヶ 月後の皮膜(図-6(b))ではフジツボの直径が約 15mm に達した。



図-6 AI-40mass%Cu 合金皮膜(下地溶射あり) 海中浸漬時間は a:2 ヶ月、b:8 ヶ月



図-7 2ヶ月間海中浸漬した Al-40mass%Cu 合金皮膜(下地溶射あり)断面の組成像

世利⁹⁾によると、99.95%A1、A1-2%Cu 固溶体、 CuAl,金属間化合物および Al-4%Cu 固溶体の自然 腐食電位(V vs. Hg/Hg₂Cl₂ in 0.1N KCl)はそれぞ れ-0.85、 -0.75、 -0.73 および -0.69 である。 A1-4%Cu 固溶体よりも Cu 含有量の高い CuAl₂金属 間化合物の腐食電位がこの固溶体の腐食電位より も卑であるのは、Cu が金属間化合物を形成して化 学ポテンシャルが低下したことによると考えられ る。本研究におけるアルミニウムー銅合金皮膜中 のアルミニウム相に強制固溶している銅の濃度は 不明であるが、4%あるいはそれ以上と考えられ、 自然電位も高いと予想される。本研究でアルミニ ウムー銅合金皮膜が防汚特性だけでなく防食特性 にも問題がある理由は不明であるが、上述のよう にアルミニウムや銅がそれぞれの特性を発揮でき ない存在状態にあるためかもしれない。

20mass%から 80mass%の銅を含むアルミニウム -銅混合皮膜には、1ヶ月の海中浸漬で白錆が発 生した。銅含有量が 20mass%から 60mass%までの皮 膜には海中浸漬後 8ヶ月経っても基材の腐食によ る赤錆は見られなかったが、80mass%銅皮膜には浸 漬1ヶ月で赤錆が発生した。これは、銅は鋼に比 べて電気化学的に貴であるので、銅含有量の高い 皮膜は基材の防食に負の効果を持つためである。

アルミニウムー銅混合皮膜にフジツボが付着・ 成長し始めるまでの時間は皮膜の銅含有量が高く なるほど長くなり、20mass%銅混合皮膜では海中浸 漬2ヶ月後の冬の間にフジツボの付着

・成長が始 まったが、80mass%銅皮膜では春まで約5ヶ月間必 要であった。夏が始まる浸漬7ヶ月後には全ての アルミニウムー銅混合皮膜に直径 15mm に達する フジツボが多数見られた。キュプロニッケルの防 汚効果に関する報告によると、70mass%の銅含有量 では防汚効果はほとんどないが、90masss%以上で は防汚効果は完全であるとされている ⁷⁾。また、 二俣ら^{®)}の研究によると、銅-アルミニウムの混 合皮膜では銅の混合割合が多くなると付着生物が 少なくなる傾向が見られ、混合比(銅:アルミニウ ム)が約2:1以上になると防汚効果が顕著になる と報告されている。この結果は本研究の結果と類 似している。本研究のアルミニウム-80mass%銅混 合皮膜内には局所的に銅濃度が100%の領域が多 数分 散しているが、その防汚効果は低い。混合皮 膜内で、電気化学的に貴な銅と卑なアルミニウム とが互いに隣接していることが銅の防汚効果を低 減させていると考えられる。アルミニウム下地溶 射が皮膜へのフジツボ付着に及ぼす影響はほとん ど見られなかった。皮膜に発生する白錆の寸法は 下地溶射を施した場合の方が、施さない場合より も僅かに大きい。

アルミニウムー銅合金皮膜には赤錆が発生する こと、アルミニウムー銅混合皮膜では銅含有量が 高くなると防汚効果の向上が見られるが防食効果 が低下することから、アルミニウムー銅系皮膜は 防食・防汚皮膜として適当でないと言える。

3.3 海中に浸漬したアルミニウムー亜鉛系皮膜

亜鉛を 20mass%、50mass%及び 80mass%含むアル ミニウムー亜鉛混合皮膜を海中に 2 ヶ月及び 8 ヶ 月浸漬した後の皮膜の表面状態を図-8、図-9及 び図-10に示す。また、亜鉛皮膜について同様



図-8 Al-20mass%Zn 皮膜(下地溶射なし) 海中浸漬時間は a:2 ヶ月、b:8 ヶ月



図-9 Al-50mass%Zn 皮膜(下地溶射なし) 海中浸漬時間は a:2 ヶ月、b:8 ヶ月



図-10 Al-80mass%Zn 皮膜(下地溶射なし) 海中浸漬時間は a:2 ヶ月、b:8 ヶ月



図-11 亜鉛皮膜(下地溶射なし) 海中浸漬時間は a:2 ヶ月、b:8 ヶ月



図-12 海中に3ヶ月間浸漬した亜鉛皮膜 (下地溶射なし)断面の組成像)

の結果を図-11に示す。これらの皮膜には下地 溶射を施していない。20mass%の亜鉛を含有する皮 膜に生じた白錆は比較的寸法が大きいが、50mass% 以上の亜鉛を含む皮膜では白錆は微細である。海 中に3ヶ月間浸漬した下地溶射層のない亜鉛皮膜 の断面を図-12に示す。この皮膜表面に盛り上 がっている白錆からは、亜鉛のほかに硫黄と酸素 が EDX 分析で検出された。硫黄は海水に含まれる 硫酸塩に起因すると考えられる。

亜鉛含有量が20mass%の場合には海中浸漬4ヶ 月後にフジツボが皮膜に付着したのに対して、亜 鉛含有量が50mass%%以上になると付着までに7 ヶ月が必要であった。皮膜の亜鉛含有量が多くな るに従ってフジツボが付着し始めるまでに長い月 数が必要であり、またフジツボの数と寸法が減少 することから、アルミニウム-亜鉛混合皮膜の亜 鉛含有量が増えると防汚特性が向上することがわ かる。

アルミニウムー銅混合皮膜の場合と同様に、ア ルミニウムー亜鉛混合皮膜でも白錆の寸法はアル ミニウム下地溶射層があるときの方が大きい。こ の理由は明らかでないが、鋼基材よりもアルミニ ウムのほうが電気化学的に卑であることによるの であろう。本研究で見られた白錆の中で、X線回 折で同定された白錆は下地溶射を施した A1 -80 mass % Zn 混合皮膜の場合だけであり、この白錆 は Zn₁₂(SO₄)₂C1₂(OH)₁₅・5H₂O である。

アルミニウム下地溶射層の有無がフジツボの付 着時期や付着量に及ぼす影響はほとんど見られな かった。

以上のように、本研究の範囲ではアルミニウム - 亜鉛混合皮膜の亜鉛含有量が高くなるほど防汚 効果が向上した。また皮膜には白錆が発生したが、 鋼基板の腐食による赤錆は見られなかった。

3.4 亜鉛の防汚効果の半定量評価

フジツボと皮膜との間にはセメント質が形成さ れ、フジツボを除去した跡には図-13に示すよ うに白色のセメント質が残る。セメント質の合計 面積を皮膜の面積で除した値を用いて、皮膜の防 汚効果を半定量的に示したのが図-14である。 亜鉛含有量が増加するとフジツボの直径が小さく なると共に防汚効果が向上すること、また亜鉛含 有量が80masss%から100mass%になると防汚効果 が急激に大きくなることがわかる。

図-13の亜鉛含有量が50mass%以上の皮膜で のセメント質の分布からわかるように、フジツボ は皮膜中央部よりも周辺部に多い。この傾向は本 研究の多くの皮膜で見られた。皮膜を固定してい るプラスチックケースの外周の凹部などにフジツ ボが優先的に付着し成長する。フジツボのキプリ ス幼生が海中での浮遊状態から付着する基盤とし て、同種のフジツボが近くに存在することが重要 な要因となる³⁾。従ってフジツボは群居すること となり、溶射基板の周辺部にフジツボが多数成長 すると考えられる。溶射皮膜の防汚特性を定量的 に評価するには、皮膜の寸法形状及び海中での設 置方法を検討することが必要である。



図-13 フジツボを除去したアルミニウム
 -亜鉛混合皮膜及び亜鉛皮膜(全て下地溶射なし)。海中浸漬時間は11ヶ月



図-14 図-13の皮膜におけるセメント質の 面積率と亜鉛濃度の関係

3.5 アルミニウムー亜鉛混合皮膜中の金属亜鉛 量の減少

海中に 3 ヶ月間及び 11 ヶ月間浸漬した A1-80mass%Zn 混合皮膜について、皮膜表面からの 距離とX線回折で求めた金属亜鉛含有量との関係 を図-15に示す。金属亜鉛含有量は皮膜表面に 近いほど低く、また海中浸漬時間が長い方が低い ことがわかる。金属亜鉛は海水中ではアルミニウ ムよりも電気化学的に卑⁹⁾であり、亜鉛の腐食生 成物は海水に溶解する。従って、アルミニウム-亜鉛混合皮膜の防汚効果を知るにはさらに長期間 の海中浸漬実験が必要である。



図-15 Al-80mass%Zn 皮膜(下地溶射 なし)中の金属亜鉛量の分布. 海中浸漬時間は a:3ヶ月、b:11ヶ月

4. 結論

防食効果と防汚効果を併せ持つ溶射皮膜を開発 することを目的として、アルミニウムー銅合金粉 末、アルミニウムー銅混合粉末、アルミニウムー 亜鉛混合粉末及び亜鉛粉末を鋼基材上にガスフレ ーム溶射して皮膜を作製した。一部の基材にはア ルミニウムを下地溶射した。皮膜の海中浸漬実験 から以下の結果を得た。

1) アルミニウムー銅系皮膜では、銅含有量が高い と鋼基材に錆が発生しやすく、銅含有量が低いと 防汚効果に劣る。

2) 亜鉛含有量の高いアルミニウム-亜鉛系皮膜 及び亜鉛皮膜は防食・防汚特性を持つ。

3) 海中に浸漬したアルミニウム-亜鉛皮膜中の 金属亜鉛濃度は浸漬時間が長い方が低下し、また 皮膜表面に近いほど金属亜鉛濃度が低い。

4)アルミニウム下地溶射はアルミニウムー銅混 合皮膜及びアルミニウムー亜鉛混合皮膜の防汚特 性にほとんど影響しないが、皮膜の白錆発生量を 増加させる。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(基盤研究(B): 17360426)によって実施した。また、海中浸漬試 験では、国立大学法人東京海洋大学大学院 元田 慎一教授にお世話になった。併せて謝意を示しま す。

参考文献

 D.M.Yebra, S.Kiil and K.D-Johansen: Progress in Organic Coatings, 50(2004),75-104.
 Marine Fouling and its Prevention, (United States Naval Institute, Annapolis, U.S.A., (1952), pp.277-301.

3) "Fundamentals, Testing and Protection", ASM Handbook, Vol.13A, (ASM International, OH, 2003), pp.803-816.

4) *フジツボ類の最新学*、日本付着生物学会編、 (恒星社厚生閣、東京、2005),pp.296-298, p.145.

5) K.Murakami, H.Asako, T.Okamoto and Y.Miyamoto: Mater.Sci.Eng., **A123**(1990), 261-270.

6) Y.Hoshiyama, K.Hirano, K.Murakami and H.Miyake: J.Thermal Spray Technol., **16**(2007), 541-547.

 川辺充志:第二回銅及び銅合金技術研究会シン ポジウム資料,(銅及び銅合金技術研究会,2004)
 pp.1-14.

8) 二俣正美、冨士明良、中西喜美雄、鮎田耕一、 鴨下泰久:北見工業大学地域共同研究センター研 究成果報告書第1号、(1994).

9)世利修美:金属材料の腐食と防食の基礎、生山 堂書店、(2006).