

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

正員 小林 佑規* 正員 田中 義久*
後藤 英信* 正員 松岡 一祥*

Corrosion and Corrosion Fatigue of a Ship Structural Steel in Dilute Sulfuric Acids Substituted for a
Corrosion Environment of a Coal Cargo Hold

by Yuki Kobayashi, *Member* Yoshihisa Tanaka, *Member*
Hidenobu Goto Kazuyoshi Matsuoka, *Member*

Summary

An acid corrosive environment of a coal cargo hold was reproduced experimentally by using immersions of coal. Immersion tests, crack growth tests, and corrosion fatigue tests were performed under dilute sulfuric acids on a ship structural steel plate.

A pH decreased with passage of time in an exudation solution from coal, and the end point was pH 2. Corrosion rates were obtained in exudation solution and in dilute sulfuric acids of pH 4, pH 3 and pH 2. It could be confirmed that the corrosion rate in a dilute sulfuric acid could be substituted for that in the exudation solution from coal.

The conditions of the fatigue crack initiation, ΔK_{CF} , were obtained from the observations of corrosion pits by a scanning electron microscope. The ΔK_{CF} was 3.60 and 5.39 MPa $\cdot$ m^{1/2} in H₂SO₄ at pH 4 and at pH 2, respectively. The crack growth rates estimated under corrosive dissolutions were 5.63×10^{-10} and 1.90×10^{-9} m/cycle for ΔK_{CF} in above environments. Concerning corrosion fatigue, S/N curves, Seq/Nc curves on modified MIL HDBK 5 and $\Delta K/Nc$ curves were discussed in comparison with corrosion fatigue in seawater.

1. 緒 言

船体の腐食衰耗は、貨物油タンクやバラストタンクの上甲板裏側、倉内肋骨などが激しいといわれている¹⁾。倉内浸水や沈没事故の遭遇例として、1990年に生じたばら積貨物船、鉱石運搬船および鉱油兼用船がある。この事故要因は、高齢化（平均船齢18年）による船体構造部材の急速な腐食衰耗のためであり、載貨重量5万トン以上の石炭と鉄鉱石を運搬する大型船に多いことから、石炭に含まれる硫黄分と水が反応して希硫酸が生成され、船体構造の鋼材を腐食したためであると報告されている²⁾。

このような背景から、本報告では、ばら積石炭船倉内が

酸性腐食環境となる状態を石炭滲出液により再現し、腐食速度、き裂進展速度および腐食疲労に関する実験的検討を行った。ばら積石炭船倉の腐食に関しては、輸入炭からの滲出液が酸性になることを確認し、その滲出液および希硫酸環境の腐食速度を求める。腐食疲労に関しては、希硫酸環境における腐食ピットから疲労き裂が発生する力学的条件を求め、実海洋環境の繰返し速度におけるき裂進展速度を検討する。また、希硫酸環境の疲労強度は、公称応力、修正 MIL-HDBK-5 法の等価応力および応力拡大係数範囲とき裂発生寿命の関係について、前報^{3)~6)}の海水腐食疲労試験結果と合わせて検討する。

2. 供試材および試験片

供試材は、500 MPa 級高張力鋼板 K 32 A（日本海事協会規格 KA 32）である。板厚は 10 mm、板表面はショットブラスト（Sa-2.5）が施されたのち、無機ジンク・シヨッププライマー（中国塗料製ウエルボンド H グリーン

* 船舶技術研究所

原稿受理 平成 11 年 1 月 11 日
春季講演会において講演 平成 11 年 5 月 12, 13 日

Table 1 Chemical composition of material (mass %, balance: Fe)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	t.Al	Ti
0.14	0.20	1.14	0.016	0.01	0.03	0.029	0.02	0.02	0.02

Table 2 Mechanical properties of material

	Elastic modulus E / MPa	Upper yield point S _{uy} / MPa	Lower yield point S _{ly} / MPa	Ultimate tensile stress S _u / MPa	Elongation	
					at S _u δ ₁ / %	at failure δ ₂ / %
(1)	-	390	-	496	29	-
(2)	204,300	378	364	473	27	35

(1) Mill sheet (JIS Z 2201, A1, t=10mm, W=40mm, GL=200mm)

(2) Plate specimen (t=10mm, W=40mm, GL=100mm)

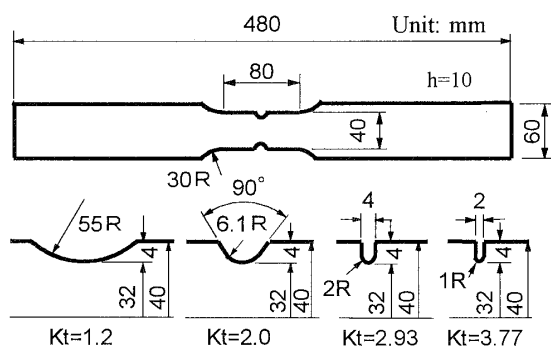


Fig. 1 Shapes and dimensions of notched specimen

I) が $15\text{ }\mu\text{m}$ 厚に塗布されている。ミルシートの化学成分を Table 1 に、機械的性質を Table 2 に示す。

試験片は、腐食試験片、切欠き疲労試験片およびき裂進展試験片に大別される。

腐食試験片は、大きさ $20 \times 30\text{ mm}$ の研磨材、ショットブラスト材およびプライマー材とした。研磨材の板厚は、板表裏のショットブラスト面をそれぞれ 1 mm 機械切削し、 8 mm とした。ショットブラスト材は、10%のくえん酸二アンモニウム水溶液によりプライマーを除去した。ショットブラスト材およびプライマー材の切削側面は研磨されている。研磨面の表面仕上げは、いずれの試験片も機械研磨の後、エメリー紙 1200 # による手仕上げである。

切欠き疲労試験片およびき裂進展試験片は、供試鋼板からロール方向を荷重方向に一致させ、鋸盤により採取した。疲労試験片の切欠きは、平行部中央の両側に機械加工し、その形状および寸法を Fig. 1 に示す。応力集中係数 K_t は、1.2, 2.0, 2.93 および 3.77 である。切欠き加工部の表面は、エメリーペーパー 400 # 以上の仕上げとした。き裂進展試験片は、板幅 80 mm 、長さ 500 mm の中央板

厚貫通切欠き帯板試験片 (CCT) とした。

3. 試験方法

試験は、連続および間欠浸漬試験、き裂進展試験および腐食疲労試験に大別される。

浸漬試験は、試験片を腐食タンクに約 60° 傾斜して配列し、試験液を準静的に循環させ自然腐食状態で行った。試験液には、希硫酸水溶液 pH 4, pH 3, pH 2 および石炭滲出液を用いた。試験液は、予め試験環境を保持するリザーブタンク (試験液容量 0.085 m^3) から、試験片を配置した腐食タンク (試験液容量 0.025 m^3) へポンプ循環し、1 時間に 2 回交換されるようにした。リザーブタンクでは、腐食タンクの試験液が、液温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、所定の pH を保持するよう制御した。溶存酸素は空気吹き込みによる空気飽和状態とした。石炭滲出液を用いた間欠浸漬試験は、1 日に 1 時間のみ浸漬し、他の時間は大気中の湿潤状態を保持している状態とした。

疲労試験には、荷重容量 100 kN , 200 kN , 300 kN のフルデジタル制御油圧サーボ疲労試験機を用いた。試験条件は、正弦波の荷重制御、応力比 $R=0.1$ の部分片振り引張疲労である。試験片は、油圧チャック部で試験機と電気的絶縁を行い、さらに絶縁性の油圧チャックホースを使用するなどして、試験片のみが独立した腐食系を形成するようにした。試験片のつかみは油圧チャックである。腐食疲労試験環境は、希硫酸 pH 4 および pH 2 環境とし、繰返し速度を 0.17 Hz とした。なお、希硫酸環境の疲労試験期間は、pH 4 環境が 6 ヶ月以内、pH 2 環境が 1 ヶ月以内とした。これ以上の試験期間では、腐食溶解が大きいため、負荷応力一定の試験条件が満たされなくなる。き裂進展試験は、希硫酸 pH 4 および pH 3 環境とした。

4. 試験結果とその検討

4.1 ばら積石炭船倉の腐食環境および腐食速度

本節では、石炭滲出液の pH 測定およびイオンクロマトグラフィーによる陰イオンの定量分析を行い、船倉内で局部腐食の生じやすい環境を同定する。次に、石炭滲出液およびこれを模擬する希硫酸環境における浸漬試験から腐食速度を求め、石炭船倉内の腐食量を検討する。

4.1.1 石炭船倉の腐食環境の同定

(1) 供試炭

供試石炭は、豪州 (NSW 州) のグレイトグレタ炭である。石炭の元素分析によると、全水分は 6.6%，全硫黄は 5.04%，灰分が 17.3% であり、全硫黄のうち燃焼性硫黄が 4.59%，不燃性硫黄が 0.44% である。灰分の化学成分は、 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O などである。石炭滲出液の試料とした粒径は、ふるいの網目 5.6 mm を通過しない塊とした。

(2) 石炭滲出液の pH

滲出液の作成には、供試炭を超純水に浸漬し、浸漬温度および浸漬時間を変えるほか、石炭と超純水との比率を変えた。浸漬温度は室温および 45°C である。浸漬時間は、単に石炭粒を洗浄したものから一定時間または連続浸漬とした。

一例として、石炭を 45°C の温度環境で浸漬した滲出液の pH 経時変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の滲出液は、石炭と超純水それぞれ 500 gw を試料瓶に入れ、45°C の恒温水槽に 24, 72, 120 および 192 時間浸漬後、滲出液を回収して実験室温状態に放置している。連続浸漬液は、試料瓶を 45°C の恒温水槽に浸漬させたままの状態にある。したがって、横軸の全時間は、石炭の浸漬開始からの時間であり、石炭浸漬時間と回収した滲出液の経過時間の合計を示す。

pH 変化は、浸漬開始から増加するものと低下するものの 2 グループがある。第 1 グループは、浸漬時間が 120 時間以下の滲出液である。pH は、浸漬 200 時間程度までに

急激に低下し、それ以上の経時に対して変化がなく、終点が pH 3~2.5 程度に保持されている。第 2 グループは、浸漬時間が 192 時間以上の滲出液に見られ、pH が 6.5 程度に増加している。pH の増加に見られる特徴は、pH が浸漬開始時には低下する傾向にあるが、浸漬 150 時間から 200 時間にかけて増加することである。これは、150 時間以内に石炭から酸性物質が滲出するが、さらに浸漬続けると中和物質も滲出してくると推定される。なお、45°C の連続浸漬では、石炭と水の重量比を 2:1, 1:2 および 1:4 と変えても、重量比 1:1 の Fig. 2 と pH の経時変化は同様であり、滲出液の濃度比が pH 変化に及ぼす影響は見られなかった。

滲出液の pH 変化を室温で浸漬した結果と合わせて考えると、次のようにまとめられる。滲出液は、温度が室温より高いと短時間に酸性化が促進されるが、逆に室温より高い液温での連続浸漬では浸漬液の中性化を促進する効果があると言える。また、温度環境が滲出液の酸性化に微妙な影響を及ぼしている。

種々の滲出液による pH 変化を石炭船倉環境に照らすと、次のような結果となる。第 1 に、石炭滲出液の酸性化は、温度が影響している。第 2 に、石炭の連続浸漬による滲出液は、中性化に向かうが、加熱されると中性化が促進される。第 3 に、石炭から短時間に滲出する液は、pH 2.5 程度の酸性になる。これらのうち、石炭船倉で最も生じやすい環境は、第 3 の pH 低下に相当すると考えられ、室温から 45°C 程度の温度条件で石炭からの蒸発気体が船側外板で結露して希硫酸となることは十分考えられる。

(3) 石炭滲出液の分析

石炭滲出液を酸性化させているイオンを検出するため、滲出液を濾過し、n-ヘキサンを用いた溶媒抽出により有機物を除去し、イオンクロマトグラフによる陰イオン分析を行った。そのイオンクロマトグラムを Fig. 3 に示す。

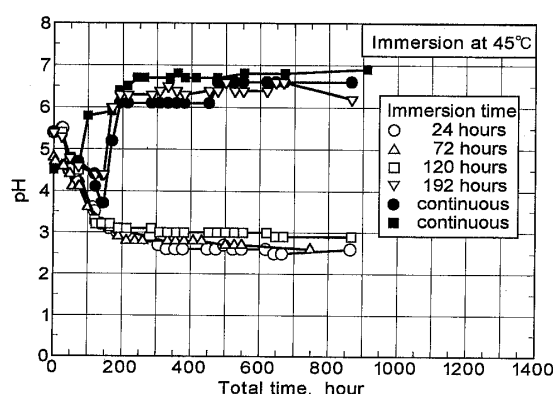


Fig. 2 pH change with passage of time in exudation from coal at 45°C

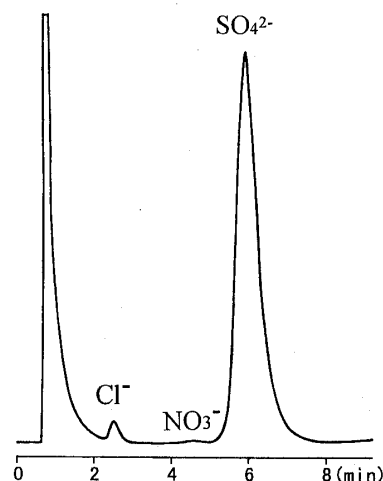


Fig. 3 Anion analysis of exudation solution from coal

陰イオンは、 SO_4^{2-} が99%以上 (3000~3200 質量 ppm) であり、 Cl^- および NO_3^- が極微量であった。また、90°C で1時間加熱した滲出液の分析結果もまた同様の傾向にあった。このことから、滲出液の酸性物質は硫酸化合物であると判定される。

次に、硫酸化合物がどのような物質であるかの同定を試みた。その手法は、石炭中に存在が予想される硫酸化合物の水溶液を試薬から作成し、石炭からの滲出液と性状を比較するものである。性状比較の試薬は、次の7種類、すなわち硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸第一鉄アンモニウム $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、硫酸カルシウム $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸カリウム K_2SO_4 、硫酸マグネシウム $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸ナトリウム Na_2SO_4 とした。まず、これらの5%水溶液とその加熱液について、pHの経時変化や目視観察から性状を調査した。硫酸化合物水溶液のpHが、500時間後に低下したものは、硫酸第一鉄の水溶液とその加熱液がpH 2.9、硫酸第一鉄アンモニウムの水溶液とその加熱液がpH 3.0、硫酸アンモニウム水溶液の加熱液がpH 3.3であった。

前述のように、石炭からの滲出液は、弱酸性から時間とともにpHが低下し、加熱液はpHが急激に低下している。さらに、硫酸イオンは、塩化バリウム(5%)の添加により白濁することから確認され、イオンクロマト分析から硫酸イオンが多量にあることが判明している。石炭滲出液の濾過液は、比色によると、薄黄色から黄白色の沈殿を生じて無色透明に変化している。石炭滲出液は、アクアチェックによる比色試験では、鉄イオンは検出されたが、亜硝酸および硝酸イオンは検出されなかった。また、バックテストの比色試験でも、鉄イオンは検出されたがアンモニウムイオンは検出されなかった。さらに、滲出液を1,000倍まで希釈していき、鉄イオンは数百ppm程度存在していることが判明した。前述の試薬から作成した水溶液についてもアクアチェックとバックテストを行った。この結果、石炭滲出液からは、鉄イオンは検出されるがアンモニウムイオンが検出されないこと、黄褐色の沈殿物が生じることから、石炭滲出液の酸性は硫酸第一鉄による可能性が最も高いと考えられる。

4.1.2 希硫酸環境の腐食速度

(1) 腐食速度の算定方法

腐食速度は、研磨面(TP)、ショットブラスト面(TS)およびプライマー面(TC)を評価対象とする。浸漬試験による平均腐食速度 R_c は、腐食減量から次のように計算した。研磨面の腐食減量は、試験片全表面が一樣に減量するものとする。ショットブラスト面の腐食減量は、試験片側面の研磨面の腐食減量を差し引き、ショットブラスト面のみを算定する。プライマー面の腐食減量は、試験片側面の研磨面の腐食減量を差し引くほか、浸漬試験におけるプライマーの劣化状況、すなわちプライマー面に露出したショ

ットブラスト面を面積で補正して算定する。なお、腐食試験片の除錆には、くえん酸二アンモニウム水溶液10%を用いており、それぞれの腐食対象面に対する除錆に伴うブランク減量を差し引いている。

(2) 希硫酸環境における腐食速度

希硫酸 pH 4 環境の腐食速度の経時変化を Fig. 4 に示す。研磨面(TP)の腐食速度は、浸漬800時間まではほぼ0.3 mm/year であるが、浸漬2,000時間以上ではほぼ0.2 mm/year である。ショットブラスト面(TS)の腐食速度は、浸漬1,000~3,000時間のとき研磨面の R_c より大きく、0.35~0.38 mm/year となった。コーティングは、浸漬2,500時間後には完全に消滅している。したがって、浸漬2,500時間を超えるプライマー面(TC)の腐食速度は、ショットブラスト面の腐食速度を示していると見られる。

ショットブラスト面の腐食速度が浸漬1,000時間以上で大きくなったのは、腐食減量の計算において、試験片側面の研磨面に対する腐食速度の補正法に問題があったと考えられる。ショットブラスト面の腐食速度は、研磨面の腐食速度を小さく見積もるか大きく見積もるかによって変わってくる。希硫酸中では鉄は激しく溶解するが、腐食溶解の異なる表面(研磨面とショットブラスト面)をもつ試験片を同一の環境に浸漬したとき、それぞれの表面が独立して溶解しない。すなわち、研磨面とショットブラスト面が様々な系の局部電池を形成していると考えられる。したがって、ショットブラスト面の腐食速度の算定には、研磨面の腐食減量をやや大きく見積もる必要があるかもしれない。

希硫酸 pH 2 環境の腐食速度の経時変化を Fig. 5 に示す。浸漬1,500時間を超える腐食速度は、表面形態に関係なく、ほぼ5.5 mm/year の一定値を示した。無機ジンクジョッププライマーは、336時間で消滅している。このことから、腐食速度の大きい pH 2 環境は、表面層が短時間の浸漬で溶解し、どの表面もほぼ同等の溶解条件になっていると考えられる。希硫酸 pH 3 環境の腐食速度の経時変化もまた、pH 2 環境と類似していた。

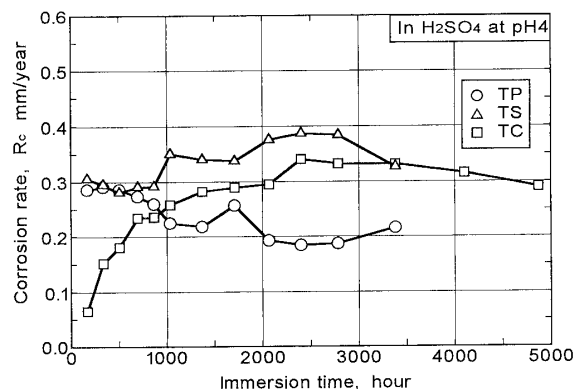


Fig. 4 Corrosion rate in dilute sulfuric acid at pH 4

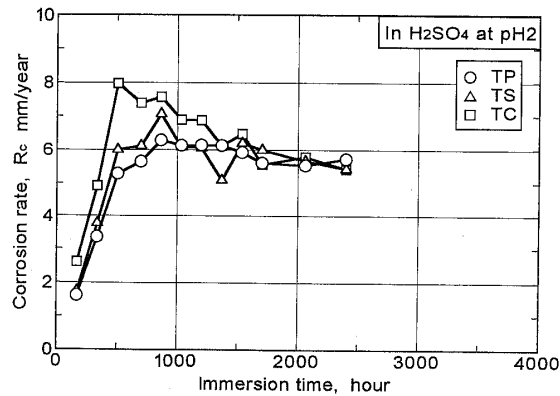


Fig. 5 Corrosion rate in dilute sulfuric acid at pH 2

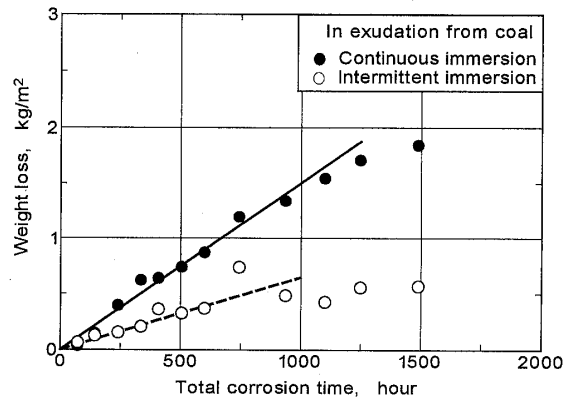


Fig. 7 Weight loss in exudation solution from coal

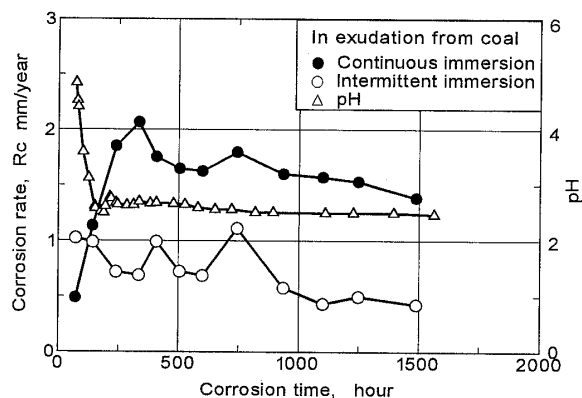


Fig. 6 Corrosion rate and pH change in exudation solution from coal

(3) 石炭滲出液における腐食速度

石炭滲出液における腐食速度と pH の経時変化を Fig. 6 に示す。滲出液は、石炭と超純水それぞれ 130 kg を室温で 72 時間浸漬して作成した。pH は、浸漬試験中の試験液を測定したものであり、250 時間後 pH 2.5~2.6 に低下し、以後試験中一定値を保持していた。連続浸漬試験の腐食速度は、試験当初に pH の低下とともに増加しており、500~1,500 時間値が 1.6~1.5 mm/year である。間欠浸漬の腐食速度は、500 時間値において連続浸漬の 1/2 程度である。しかし、間欠浸漬時間は 1 h/day であり、23 h/day が湿潤状態で大気中に暴露される状態では相当大きな腐食速度になることを示している。Fig. 7 には、腐食時間に対する単位面積当たりの腐食減量を示した。連続および間欠浸漬とも 1,000 時間程度までは、腐食減量と腐食時間が直線関係にある。

(4) pH と腐食速度の関係および石炭倉内の腐食量

腐食環境の pH に注目し、腐食速度と pH との関係を Fig. 8 に示す。前報⁴⁾で得られた人工海水 pH 8.2 の腐食速度を含めて、両者の関係を最小二乗法から求めると(1)式で表される。●印は、石炭滲出液による腐食速度であり、(1)式からほぼ推定できると言える。したがって、石

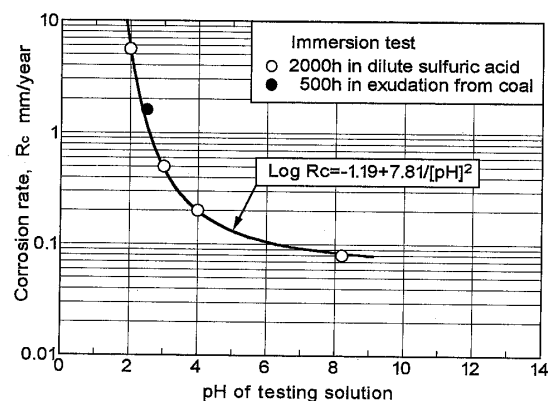


Fig. 8 Effect of pH on corrosion rate

炭滲出液による腐食速度は、希硫酸の pH 環境で模擬することができる。

$$\text{Log } R_c = -1.19 + 7.81/[\text{pH}]^2 \quad (1)$$

次に、豪州航路の石炭輸送期間を 2 週間 (約 340 時間) とし、その間における局部腐食を検討する。この輸送期間中に石炭からの滲出液は、Fig. 6 に見られたように、pH 2.5 に低下し、その腐食速度は連続浸漬を採用すると 1.6 mm/year である。この腐食速度に対する 1 航海の腐食溶解量は 0.0621 mm となり、年 12 回運行すると年間腐食量は 0.75 mm となる。この腐食量は、海水環境における船舶の年間平均腐食速度の 7.5 倍である。この結果から、無塗装の船倉内で局部腐食の生じることが十分考えられる。

4.2 希硫酸環境の腐食疲労強度

本節では、希硫酸環境の疲労試験結果について、公称応力の S-N 線図、修正 MIL HDBK 5 による等価応力とき裂発生寿命の関係および切欠き底のき裂深さ 1 mm の応力拡大係数範囲とき裂発生寿命の関係を検討する。また、希硫酸環境におけるき裂進展特性、実海域の繰返し速度におけるき裂進展速度を検討する。

疲労き裂発生寿命は、直流電位差から求めたき裂断面積が 10mm² のときの繰返し数であり、切欠き底の板厚貫通

き裂深さが1 mmに相当する。

4.2.1 腐食疲労試験結果

(1) 公称応力の $S-N$ 線図

希硫酸 pH 4 および pH 2 環境における公称応力範囲 ΔS とき裂発生寿命 N_c および破断寿命 N_f との関係をプロットし、Fig. 9 および Fig. 10 に示す。実線は N_c に対する回帰直線である。希硫酸 pH 2 環境の $K_t=1.2$ を除き、いずれの $S-N$ 線図も低応力範囲になるに従い接近し、腐食疲労強度に及ぼす K_t の影響が小さくなっている。希硫酸 pH 4 環境では、 $\Delta S < 100$ MPa の N_c が $S-N$ 線図の回帰直線からのびる傾向にある。これら希硫酸環境の $S-N$ 線図は、海水腐食環境のそれら³⁾ に類似している。

(2) 希硫酸環境の腐食ピット

希硫酸環境における疲労き裂が、腐食ピット底から発生することは海水環境と同様である。海水環境と比較し、特徴ある希硫酸環境の腐食ピットを次に示す。

希硫酸 pH 4 環境において、負荷応力範囲が高く短時間(118 時間)に破断した試験片 $K_t=2.0$ ($\Delta S=300$ MPa, $N_c=6.44 \times 10^4$, $N_f=6.44 \times 10^4$, $N_f=7.08 \times 10^4$) の切欠き底に形成された腐食

ピットを、Fig. 11 に示す。Fig. 11 は、疲労破壊した切欠き底付近に観察される腐食ピットである。これら腐食ピットはいずれも負荷方向と直角に形成され、ピットの先端が鋭く引きちぎられたような形状である。Fig. 12 は、Fig. 11 の破面であり、Fig. 11 の腐食ピットが切欠き底から深く成長している様子がわかる。さらに、破断面の腐食ピッ

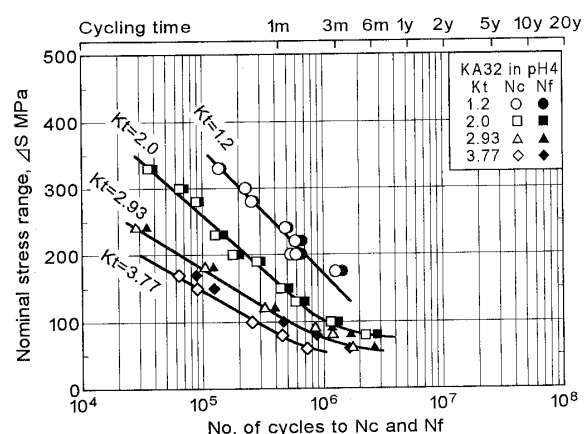


Fig. 9 $S-N$ curves in H_2SO_4 at pH 4

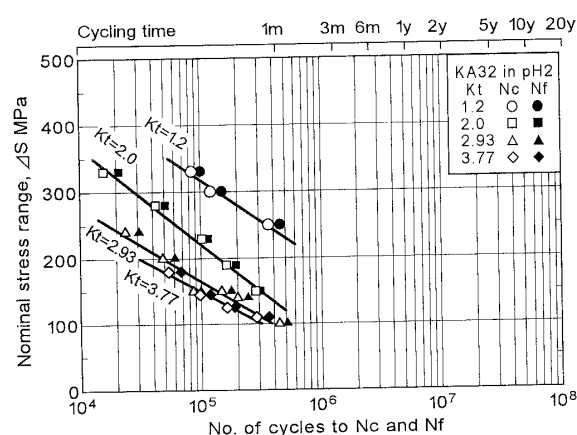


Fig. 10 $S-N$ curves in H_2SO_4 at pH 2

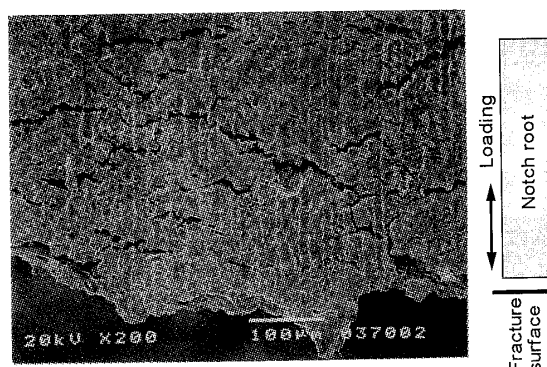


Fig. 11 Corrosion pits with sharp front end in H_2SO_4 at pH 4 ($K_t=2.0$, $\Delta S=300$ MPa, $N_c=6.44 \times 10^4$, $N_f=7.08 \times 10^4$)



Fig. 12 Grown-up pits during crack growth in H_2SO_4 at pH 4 ($K_t=2.0$, $\Delta S=300$ MPa, $N_c=6.44 \times 10^4$, $N_f=7.08 \times 10^4$)

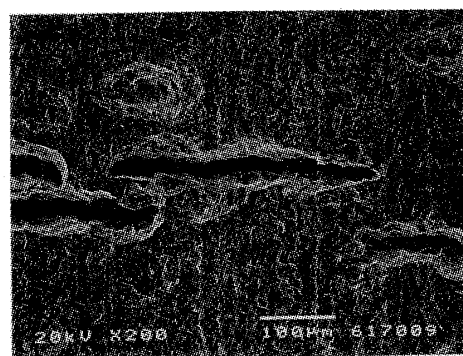


Fig. 13 Expanded view of corrosion pits with round front end in H_2SO_4 at pH 4 ($K_t=1.2$, $\Delta S=220$ MPa, $N_c=5.87 \times 10^5$, $N_f=6.69 \times 10^5$)

トには成長の核となった小さなピットが観察される。Fig. 13は、長時間 (1,115時間) で破断した試験片 $K_t = 1.2$ ($\Delta S = 220 \text{ MPa}$, $N_c = 5.87 \times 10^5$, $N_f = 6.69 \times 10^5$) の切欠き底に形成された腐食ピットである。上述の Fig. 11 と比較し、表面の腐食ピット端は丸みをもっている。しかし、この腐食ピットもまた深さ方向に深く成長していた。

他の腐食ピットの観察結果も含めて、希硫酸環境の腐食ピットについては、次のようにまとめられる。すなわち、切欠き底の負荷応力が降伏点を超えるような場合は、短時間で破断するため切欠き底表面の腐食溶解は少ないが、き裂の進展過程で深いピットとして成長する。長時間の腐食疲労では、腐食ピットが深く成長するが、応力集中が大きいと腐食溶解が大きく、応力集中が小さいと腐食溶解が少ない。腐食疲労き裂の発生起点は、核となる腐食ピットからである。腐食ピットは、深さ方向に成長して疲労き裂となる。

(3) 腐食ピットからの疲労き裂発生条件

駒井らは、HT 50-CR の海水腐食疲労において、腐食ピットから疲労き裂が発生する力学的条件を得ている。その結果では、疲労き裂発生時の腐食ピットのアスペクト比が 0.65 で、その応力拡大係数範囲 ΔK_{CF} が $1.71 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であると報告されている⁷⁾。

以下、希硫酸環境での疲労き裂発生条件を検討する。上述までの疲労破面は、疲労破断後に観察したものであるが、き裂の起点となった腐食ピットにはき裂進展に伴うピット成長の痕跡とともにき裂発生の核となったピットが確認できる。そこで、この核に対する腐食ピットの形状を SEM 写真から読みとり、腐食ピット深さ a_p と表面ピット長さの 1/2 を c_p として Fig. 14 にプロットした。腐食ピットのアスペクト比 $\lambda (= a_p/c_p)$ は、0.2~0.8 にばらついている。その平均値は、ほぼ 0.4 程度である。また、希硫酸 pH 2 環境の λ は、希硫酸 pH 4 環境のそれより小さいが、深い腐食ピットでき裂発生となる。

次に、切欠き底の腐食ピットを表面き裂と見なしたとき

のき裂発生条件、すなわち疲労き裂発生の腐食ピットに対する応力拡大係数範囲 ΔK_{CF} を求める。 ΔK_{CF} は、村上⁸⁾ が解析した応力集中部に存在する半楕円形状の表面き裂を腐食ピットと見なして求めた。この応力拡大係数は、軸力と曲げ成分の和として求められるが、切欠き底の負荷応力が大きくき裂深さが小さいことから、ほとんどが軸力成分である。 ΔK_{CF} と a_p との関係を図 15 に示す。 ΔK_{CF} は、 a_p が大きくなれば大きくなる傾向がある。また ΔK_{CF} には、 K_t や腐食環境の相違も見られる。 ΔK_{CF} 計算の補正係数は、希硫酸 pH 2 および pH 4 環境がそれぞれ 0.79 および 0.80 であり、アスペクト比にばらつきがあっても補正係数のばらつきは小さい。したがって、 ΔK_{CF} の差は、腐食ピット深さ a_p の相違によるものと考えられる。結局、疲労き裂発生の a_p には、ピット先端の鋭さや切欠き底の応力勾配が影響を及ぼすから、腐食環境と負荷応力に対するピット成長速度について詳細な検討が必要であると考えられる。いま、希硫酸環境における腐食疲労のき裂発生条件として、上述の a_p が ΔK_{CF} に及ぼす影響を無視し、 ΔK_{CF} の平均値を採用すると、希硫酸 pH 4 環境が $3.60 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、希硫酸 pH 2 環境が $5.39 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となる。

4.2.2 等価応力による腐食疲労強度

切欠き材の海水腐食疲労では、修正 MIL HDBK 5 法による等価応力 S_{eq} と N_c の関係が、 K_t に関わりなく、勾配の異なる 2 本の折れ線に統合される結果を得て、き裂発生機構を理解することができた³⁾。この手法と同様に、希硫酸環境における切欠き試験片の S_{eq}/N_c 線図を図 16 に示す。同図には、大気中、海水中、突合せ溶接継手および横隅肉溶接継手の S_{eq}/N_c 線図を併記した。また、等価応力 L_{uy} および L_{ly} を点線で示した。 $R=0.1$ で弾性状態を仮定すると、 L_{uy} は最大応力 $*S_{max}$ が砂時計試験片の繰返し载荷におけるピーク値の真応力-ひずみ関係における塑性開始応力 σ_{ps} となる等価応力 (440 MPa) であり、 L_{ly} は $*S_{max}$ が平板試験片の降伏点 S_{ly} となる等価応力 (340 MPa) である。

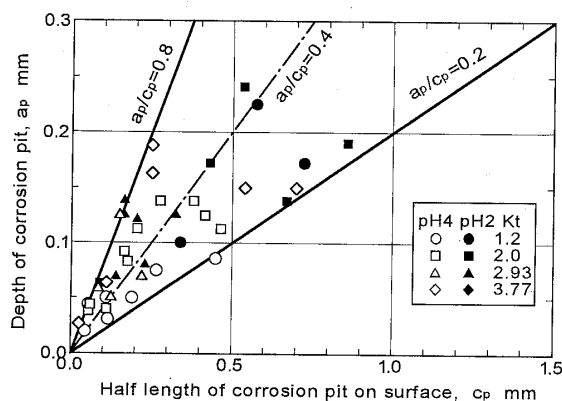


Fig. 14 Aspect ratio of corrosion pit in dilute sulfuric acid

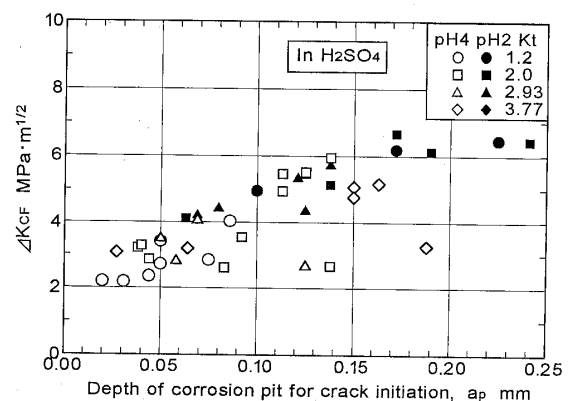


Fig. 15 Relationships between ΔK_{CF} and a_p

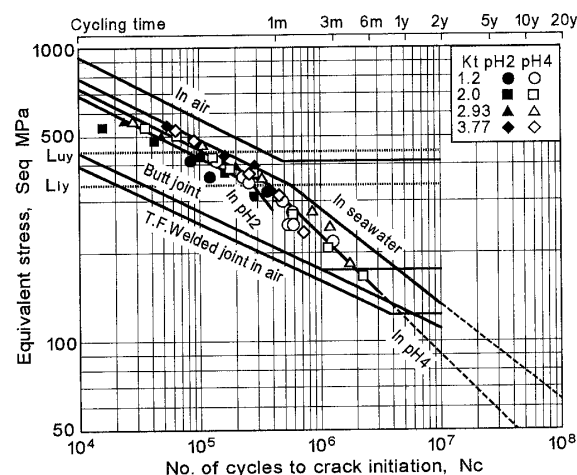


Fig. 16 Relationships between S_{eq} and N_c in H_2SO_4 at pH 4 and at pH 2

Table 3 Constants C_e and k for equation $S_{eq} = C_e N_c^k$

	Env.	C_e	k	Applicable range, N_c
Notched specimen	In air	6,500	-0.2110	$<5.2 \times 10^5$
	In sw.	5,350	-0.2083	$<5.5 \times 10^5$
		24,780	-0.3244	$>5.5 \times 10^5$
	In H_2SO_4 at pH4	5,053	-0.2101	$<3.8 \times 10^5$
		62,670	-0.4061	$>3.8 \times 10^5$
	In H_2SO_4 at pH2	4,893	-0.2130	$<2.7 \times 10^5$
Butt welded j.	In air	2,770	-0.2000	$<1 \times 10^6$
	In sw.	2,770	-0.2000	$<3 \times 10^6$
T.Fillet welded j.*	In air	2,421	-0.1967	$<3.5 \times 10^6$

*(Matsuoka and Fujii Ref. 9)

これらの環境における S_{eq}/N_c 線図は、(2)式で表され、その定数 C_e および指数 k を Table 3 に示す。 S_{eq}/N_c 線図は、 L_{ly} で折れ曲がるため、 $S_{eq} > L_{ly}$ と $S_{eq} < L_{ly}$ の範囲に分けて検討する。

$$S_{eq} = C_e N_c^k \quad (2)$$

(1) $S_{eq} > L_{ly}$ の範囲の S_{eq}/N_c 線図

勾配は、希硫酸 pH の相違により若干の相違が見られるものの、大気中、海水中および溶接継手にほぼ等しい。き裂発生寿命は、海水腐食疲労より pH の低下とともに短寿命となっている。き裂発生寿命のばらつきは、pH 4 環境が小さいのに対し pH 2 環境が大きい。pH 2 環境のき裂発生寿命は K_t が大きいほど長寿命となる傾向がある。

希硫酸環境の勾配が海水環境や大気中のそれに等しいことは、この範囲での希硫酸環境のき裂発生機構が海水環境や大気中のそれと基本的に変わらないものと考えられる。

すなわち、試験片表面の加工傷に腐食溶解が加わり、腐食ピットからき裂が発生する。き裂発生寿命が pH の低下とともに短寿命となるのは、試験環境による腐食ピットの成長速度の差と考えられる。希硫酸 pH 2 環境のき裂発生寿命のばらつき要因は、腐食溶解が負荷応力に及ぼす影響と考えられる。すなわち、 $K_t=3.77$ の切欠き底は、 $K_t=1.2$ の形状と比較して深いき裂と見なされ、腐食溶解が大きいためにピット先端が鈍化し、進展する疲労き裂に成長しにくいことが考えられる。

また、 $L_{uy} > S_{eq} > L_{ly}$ の範囲におけるき裂発生寿命のばらつきは、海水腐食疲労では大きかったものが希硫酸環境では小さい。これは、腐食溶解速度が海水環境より希硫酸環境で大きいためであり、き裂停留の生じる余地が全くないためと考えられる。

(2) $S_{eq} < L_{ly}$ の範囲の S_{eq}/N_c 線図

希硫酸 pH 4 環境の勾配が L_{ly} を境にして大きく異なっている点は、海水腐食疲労と同様の傾向である。pH 4 環境の勾配は、海水腐食疲労より相当大きい。これは、腐食ピットの成長速度が大きいためと考えられる。希硫酸 pH 2 環境では、実験点は少ないが、き裂発生寿命は希硫酸 pH 4 より短寿命である。そのため、勾配は、pH 4 環境のそれよりさらに大きくなるものと推定されるが、低応力範囲の腐食疲労では、腐食溶解による負荷応力の増加が影響してくる。

以上のように、希硫酸環境の疲労き裂発生寿命が海水環境のそれより短寿命となるのは、腐食速度が大きいことによる。環境による腐食溶解速度の相違は、疲労き裂発生段階の腐食ピット成長に著しい影響を与えている。

4.2.3 応力拡大係数範囲による腐食疲労強度

(1) 希硫酸環境のき裂進展速度と ΔK との関係

希硫酸 pH 4 および pH 3 環境におけるき裂進展速度 da/dN と ΔK の関係を Fig. 17 にプロットし、大気中および海水中のき裂進展特性を実線で併記した。Paris 則 (3) 式の定数 C および指数 m を同図内に示す。

$$da/dN = C \Delta K^m \quad (3)$$

希硫酸 pH 4 環境と pH 3 環境のき裂進展特性は、ほぼ等しい。Paris 則の C および m に注目すると、腐食環境が厳しくなるに従い C は大きくなり、 m は小さくなる傾向がある。しかし、海水環境、希硫酸 pH 4 および pH 3 環境では Paris 則の成立する範囲のき裂進展特性に大きな相違がないと言える。これらの環境におけるき裂進展特性がほとんど変わらない要因は、き裂先端の腐食溶解機構に深く係わっている。き裂進展に及ぼす環境の影響として、遠藤・駒井¹⁰⁾ は、「き裂内の O_2 不足、 Cl^- の濃縮、金属イオンの加水分解による pH の低下 (中性溶液中においても鋼や Al 合金のき裂先端の pH は 3 くらいまで低下している) などにより、き裂先端がアノードになり、外部はカソードとして作用し、き裂進展が促進される」と記してい

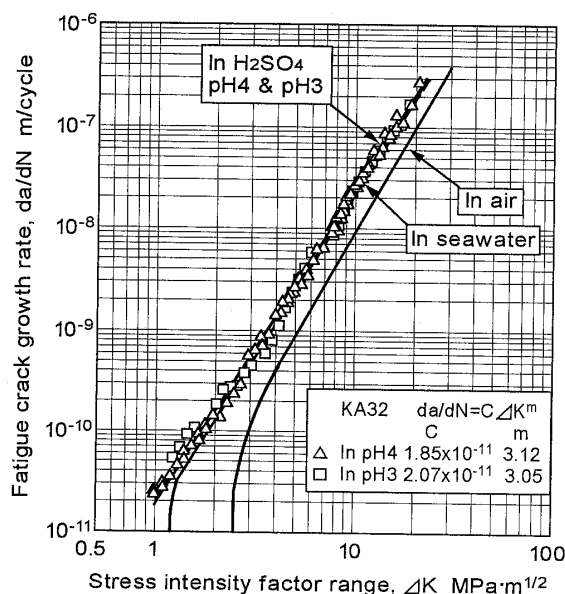


Fig. 17 Relationships between da/dN and ΔK in H_2SO_4 at pH 4 and at pH 3

る。このことを本実験結果に照らしてみると、海水中のき裂先端は、希硫酸 pH 4 または pH 3 環境と同程度の腐食環境になっているとみて差し支えないと言える。

希硫酸 pH 4 環境の下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} は、求められていないが、実験からは $0.98 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ より小さい。海水中では、 da/dN が $1 \times 10^{-11} \text{ m/cycle}$ のとき ΔK_{th} を十分満足している。したがって、希硫酸 pH 4 環境の ΔK_{th} を目安として Paris 則から求めると、 $da/dN = 1 \times 10^{-11} \text{ m/cycle}$ の ΔK は $0.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となる。

(2) 海洋環境の繰返し速度におけるき裂進展速度

実環境の繰返し速度におけるき裂進展速度と腐食溶解速度の関連性を検討する。

駒井らは、腐食疲労のき裂進展速度 $[da/dN]_{CF}$ が、大気中のき裂進展速度 $[da/dN]_F$ と腐食溶解のみに依存する進展速度 $[da/dN]_D$ の和とする (4) 式の線形加算則を提案している^{11, 12)}。

$$[da/dN]_{CF} = [da/dN]_F + [da/dN]_D \quad (4)$$

低応力長時間のき裂進展においては、腐食溶解が支配的となるため、(4) 式の $[da/dN]_F$ を 0 と見なし、腐食環境のき裂進展速度が、 $[da/dN]_D$ となる考え方である。また、実構造物では、疲労き裂の塑性誘起き裂開口や腐食生成物のくさび効果が期待できないので $\Delta K_{eff} = \Delta K$ とみなし、低応力長時間のき裂進展速度、すなわち $[da/dN]_D$ が応力助長腐食溶解速度 PGR になるとしている。さらに、PGR と腐食溶解進展速度 $[da/dN]_D$ との交点 (Fig. 18 の点 P) は、腐食疲労き裂進展が明瞭な ΔK 依存性を示す下限界値であり、この下限界値は腐食ピットからき裂が発生する力学条件の下限界値 ΔK_{CF} にほぼ等しいとしている¹²⁾。また、PGR は、腐食ピットの深さ成長速度を腐食速度 R_c

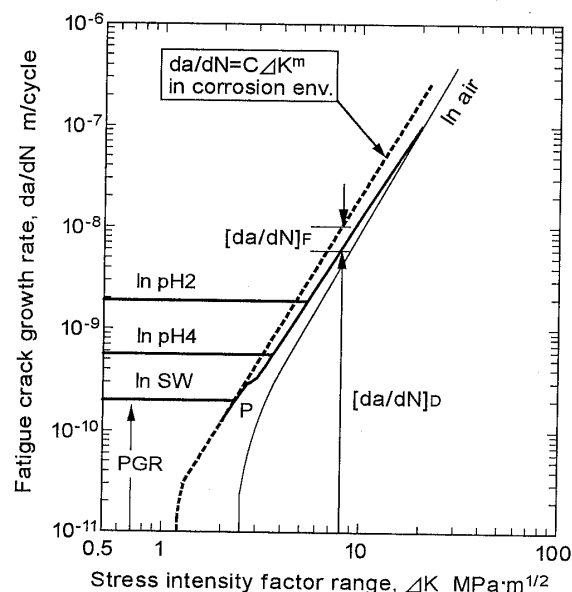


Fig. 18 Long-term corrosion fatigue crack growth rate in ocean environment

として、周波数 f から (5) 式により計算される。

$$[da/dN]_D = R_c / f \quad (5)$$

上記 PGR の考え方を Fig. 18 に示し、実海洋環境の繰返し速度における希硫酸環境の低応力長時間のき裂進展速度を求める。Fig. 18 において、細線は $[da/dN]_F - \Delta K$ 関係である。破線は、 $[da/dN]_{CF}$ であり、代表として海水環境の $da/dN - \Delta K$ 関係を示す。実線は腐食溶解が支配的となる $[da/dN]_D - \Delta K$ 関係である。海水環境の PGR ($= 2 \times 10^{-10} \text{ m/cycle}$) は、回転曲げ疲労試験における腐食ピット深さ成長速度の平均値 1.07 mm/year に対する $[da/dN]_D$ である¹²⁾。

次に、希硫酸 pH 4 および pH 2 環境の PGR を求める。本供試材の希硫酸環境における腐食ピットからのき裂発生条件は、4.2.1 項の SEM 観察において、希硫酸 pH 4 および pH 2 環境の ΔK_{CF} がそれぞれ $3.60 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ および $5.39 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と求めた。これらの ΔK_{CF} に対する $[da/dN]_D$ 、すなわち PGR は、(4) 式からそれぞれ $5.63 \times 10^{-10} \text{ m/cycle}$ および $1.90 \times 10^{-9} \text{ m/cycle}$ となり、海洋環境 0.17 Hz における希硫酸 pH 4 および pH 2 環境の腐食き裂進展速度となる。これらの PGR を Fig. 18 に示す。希硫酸 pH 4 および pH 2 環境の PGR は、それぞれ海水環境のほぼ 2.7 倍および 9.5 倍である。

一方、Akid と Miller¹³⁾ は、駒井らと同様の考え方を提案しており、(5) 式の R_c を腐食電流密度から得られる金属溶解速度として求めている。4.1.2 項から浸漬 1,500 時間の研磨面の腐食速度は、希硫酸 pH 4 および pH 2 環境がそれぞれ 0.2 mm/year および 5.5 mm/year である。これらの腐食速度が電気化学的に計測される腐食溶解速度に等しいとして Akid らの考え方に適用すると、

$[da/dN]_D$ はそれぞれ 3.73×10^{-11} m/cycle および 1.03×10^{-9} m/cycle となる。これら浸漬試験の平均腐食速度から求めたき裂進展速度は、それぞれ ΔK_{CF} に対する PGR の 6.8% および 54% であり、相当小さい。この相違は、 R_c に浸漬試験の平均腐食速度を用いていることによると考えられる。しかし、腐食溶解の大きい希硫酸 pH 2 環境の浸漬試験からの PGR は、 ΔK_{CF} からの値にかなり近くなる。

また、駒井らが求めた海水環境における腐食ピット深さの成長速度 1.07 mm/year は、船舶などの年間平均腐食速度の 10 倍である。腐食疲労では、応力腐食割れ (SCC) を生じない場合、疲労き裂の発生と進展に対して応力助長腐食溶解が生じること¹⁴⁾、また微小き裂は長いき裂よりき裂進展速度が極めて大きいこと¹⁵⁾ が知られている。したがって、低応力長寿命のき裂進展速度の推定には、腐食溶解速度としてどのような物理量を採用すべきかは今後の研究に待つところとしたい。

(3) ΔK - N_c 関係の腐食疲労強度

前述の公称応力および等価応力の S - N 線図から、低応力長寿命腐食疲労の下限值を見出すには、長時間の腐食疲労試験が必要となる。そこで、腐食疲労を $\Delta K/N_c$ 関係で表すことの意義は、次のように説明できる。

長いき裂の進展特性は、前項の Paris 則に見られたように、腐食環境条件の影響がほとんど見られない。切欠き底のき裂深さ 1 mm において Paris 則が成立していれば、腐食環境では、 $\Delta K/N_c$ 関係の勾配が環境条件によらず $-1/m$ の一定値になるはずである。同一形状試験片の一定長さのき裂では、 ΔK と ΔS は比例するため、き裂発生寿命を基準とする $\Delta K/N_c$ 関係は、 S - N 関係と同様に扱うことができる。 S - N 関係の疲れ限度は、 $\Delta K/N_c$ 関係の下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} に相当する。これらの点から、腐食疲労データの $\Delta K/N_c$ による整理は、意義があり、有用性が高いと言えよう。以下、希硫酸環境の腐食疲労における $\Delta K/N_c$ 関係を検討する。

希硫酸 pH 4 環境において、(3) 式の Paris 則から、十分長いき裂が 1 mm 進展する $\Delta K/N$ 関係は (6) 式となる。

$$\Delta K = 313 N^{-1/m} \quad (6)$$

Paris 則の定数および指数は、希硫酸 pH 4、pH 3 環境および海水環境でほとんど変わらない。このことから、希硫酸 pH 2 環境のき裂進展特性もまた希硫酸 pH 4 環境のそれと代表できるものとし、希硫酸 pH 2 環境の $\Delta K/N$ 線図の勾配は、希硫酸 pH 4 環境の勾配を適用する。

希硫酸 pH 4 および pH 2 環境における $\Delta K/N_c$ 関係をそれぞれ Fig. 19 および Fig. 20 にプロットし、 $K_t=1.2$ および 3.77 の $\Delta K/N_c$ 線図を実線で示す。 N_c における ΔK は、西谷らによる二次元応力解析汎用プログラム¹⁶⁾ により求めた。両環境の $\Delta K/N_c$ 線図 (7) 式の定数 C_c は、海水環境の場合と同様に、腐食環境が微小き裂進展に及ぼす影響が大きいので、それぞれ切欠き底の最大応力が弾性範囲の

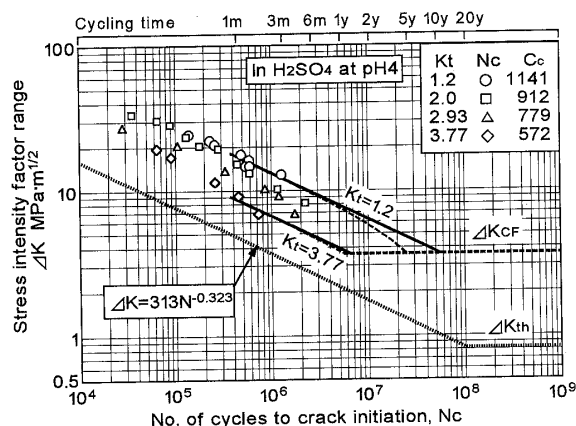


Fig. 19 Relationships between ΔK and N_c in H_2SO_4 at pH 4

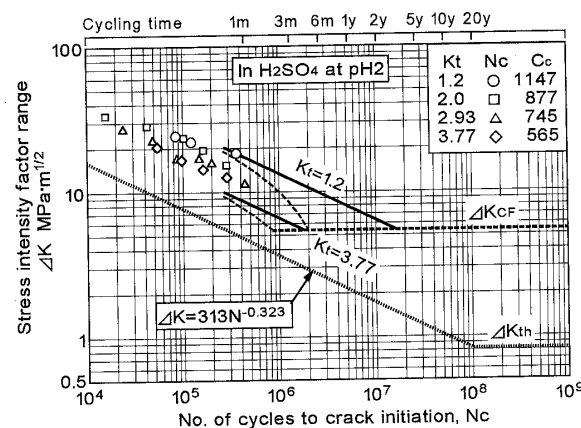
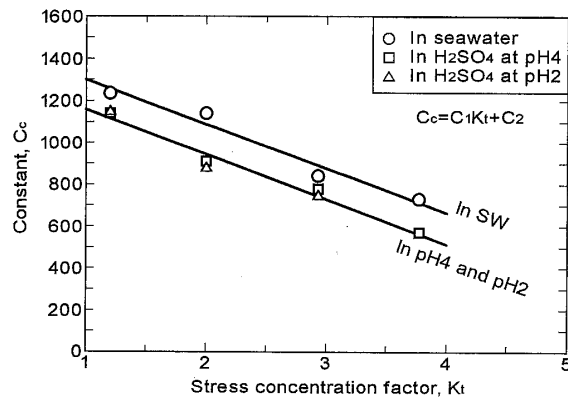


Fig. 20 Relationships between ΔK and N_c in H_2SO_4 at pH 2

実験値の平均値から求めた。この条件を満たす実験点は、 S_{ep}/N_c 線図の等価応力が L_{ty} 以下に属する。したがって、 $\Delta K/N_c$ 線図の実線は、希硫酸 pH 4 環境が $N_c > 3.8 \times 10^5$ 、希硫酸 pH 2 環境が $N_c > 2.7 \times 10^5$ の範囲について示した。ただし、希硫酸 pH 2 環境 Fig. 20 の $K_t=3.77$ では、最大応力が弾性範囲の実験は実施していないため、(7) 式の C_c は、後述に示す Fig. 21 の C_c と K_t の直線関係を外挿して求めた。

$$\Delta K = C_c N_c^{-1/m} \quad (7)$$

Fig. 19 および Fig. 20 において、 $\Delta K/N_c$ 関係の実線は、切欠き底の最大応力が降伏点を超える短寿命の実験範囲まで延長できるように見える。この結果は、前報の海水環境の $\Delta K/N_c$ 関係が切欠き底の負荷応力が弾性範囲にあるかによって明確に異なるのと対照的である。この要因としては、希硫酸環境の切欠き底の腐食溶解速度が海水環境のそれより大きいこと以外は考えられない。すなわち、高応力範囲の試験においては、切欠き底の塑性域が腐食溶解することにより加工傷や腐食ピット先端を鈍化させ、き裂発生が抑制されていると考えられる。

Fig. 21 Relationships between C_c and K_t

本実験における(7)式の定数 C_c と K_t の関係を Fig. 21 にプロットした。希硫酸環境の C_c には、pH 4 と pH 2 環境の相違がほとんど見られない。 C_c と K_t との関係は、海水環境および希硫酸環境とも C_1 および C_2 を定数とする(8)式の直線関係で与えられる。

$$C_c = C_1 K_t + C_2 \quad (8)$$

勾配を示す C_1 は、海水環境と希硫酸環境ともほぼ等しい。強度レベル ΔK を示す定数 C_2 は、希硫酸環境が海水環境 pH 8.2 より低下している。 C_1 が海水環境と希硫酸環境ではほぼ等しいのは、 $\Delta K/N_c$ 線図の勾配 $-1/m$ がほぼ等しいためである。 C_2 が環境に依存する定数であり、希硫酸環境の C_2 が海水環境のそれより小さいことは、希硫酸環境のき裂発生寿命が海水環境より短寿命であることを示す。したがって、両環境の $\Delta K/N_c$ 線図は、応力集中係数ごとに希硫酸環境が短寿命となる平行な直線関係となる。この関係は、 S_{eq}/N_c 線図の勾配が長寿命側で試験環境毎に異なるのと対照的である。上記の結果、(8)式の C_c/K_t 関係は、 K_t から(7)式の基本 $\Delta K/N_c$ 線図が推定できを示している。

次に、下限界腐食疲労強度 ΔK_{CF} の寿命 L_{CF} について検討する。 $f(R_c, y)$ を、腐食速度 R_c による y 年後の断面減少を示す腐食衰耗率とし、この断面減少がそのまま負荷応力の増加を引き起こすものとした $\Delta K/N_c$ 線図は、Fig. 19 と Fig. 20 の破線で表される。Fig. 19 は希硫酸 pH 4 環境の $R_c = 0.2$ mm/year に対する $\Delta K/N_c$ 関係であり、Fig. 20 は希硫酸 pH 2 環境の $R_c = 5.5$ mm/year に対する $\Delta K/N_c$ 関係である。本切欠き試験片の場合、希硫酸 pH 4 環境における ΔK_{CF} のき裂発生寿命は、 $K_t = 3.77$ が $N_c = 5.57 \times 10^6$ 、 $K_t = 1.2$ が 2.46×10^7 となり、これらに対する L_{CF} はおよそ 1.1~4.7 年となる。同様に、希硫酸 pH 2 環境における ΔK_{CF} の N_c は、 $K_t = 3.77$ が 8.4×10^5 、 $K_t = 1.2$ が 2.0×10^6 であり、 L_{CF} はそれぞれほぼ 2 ヶ月および 4.6 ヶ月となる。

本来、希硫酸 pH 4 および pH 2 環境の試験は、ばら積石炭船倉の厳しい腐食環境を模擬している。4.1.2 項で述

べたように、ばら積石炭船倉が pH 2.5 程度となる腐食環境にあるとすれば、本実験の希硫酸環境の腐食衰耗を考慮した腐食疲労の目安は、ほぼ得られたものと判断する。

5. 結 論

ばら積石炭船倉の腐食と腐食疲労に関し、石炭滲出液の分析、希硫酸環境における浸漬試験、き裂進展試験および腐食疲労試験を行い、海水環境の結果と合わせて検討した。これらの試験から、以下の結論が得られた。

(1) 石炭から 120 時間以内に滲出される液は、酸性濃度が時間とともに増加し、pH 2.5 程度に低下する。この酸性は、石炭中の硫酸鉄によるものである可能性が高い。石炭を 200 時間以上浸漬して滲出される液は、ほぼ中性の溶液となる。

(2) 石炭からの酸性滲出液の腐食速度は、希硫酸環境の腐食試験で模擬できる。浸漬 2,000 時間における腐食速度 R_c (mm/year) と pH の関係は、次式で表される。

$$\text{Log } R_c = -1.19 + 7.81/[\text{pH}]^2$$

(3) 希硫酸環境の疲労強度 S_{eq}/N_c 線図は、平滑試験片の最大応力が下降伏点相当の等価応力 L_{ly} を境に折れ曲がる。 $S_{eq} > L_{ly}$ の勾配は、大気中、海水中および溶接基礎継手と変わらないが、 $S_{eq} < L_{ly}$ の勾配は海水環境より大きくなる。希硫酸環境の疲労き裂発生機構は、海水環境と基本的に変わらないが、腐食溶解速度が大きいことが腐食ピットの成長と疲労き裂発生に影響を及ぼしている。

(4) 希硫酸 pH 4 および pH 3 環境のき裂進展特性は、海水環境 pH 8.2 とほとんど変わらない。

(5) 希硫酸 pH 4 および pH 2 環境において、腐食ピットから疲労き裂が発生する条件 ΔK_{CF} はそれぞれ 3.60 および 5.39 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ であり、腐食溶解が支配的となるき裂進展速度はそれぞれ 5.63×10^{-10} および 1.90×10^{-9} m/cycle と推定される。

(6) き裂進展特性から得られる基本 $\Delta K/N_c$ 線図 $\Delta K = C_c N_c^{-1/m}$ は、定数 C_c が応力集中係数 K_t と直線関係 $C_c = C_1 K_t + C_2$ にある。その勾配 C_1 は海水環境と希硫酸環境ともほぼ等しく、 C_2 は希硫酸環境が海水環境より小さい。

(7) 腐食疲労強度の下限値 ΔK_{CF} に対する寿命は、本供試材の切欠き試験片に適用すると、希硫酸 pH 4 環境が 1.1~4.7 年、pH 2 環境が 2~4.6 ヶ月である。これらの期間に達すると、疲労き裂の発生より腐食衰耗が支配的となる。

参 考 文 献

- 1) 水上知夫・石川一郎：最近の船体損傷の傾向と対策、日本海事協会会誌、No. 227, 1994 (II), pp. 115-131.
- 2) 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—、日本海事

- 協会会誌, No. 219, 1992 (II), pp. 79-117.
- 3) 小林佑規・田中義久・後藤英信・松岡一祥・本橋嘉信：造船用鋼板切欠き材の腐食疲労強度，日本造船学会論文集，第182号，平成9年，pp. 751-761.
 - 4) 小林佑規・田中義久・後藤英信・松岡一祥・本橋嘉信：人工海水中における造船用鋼板の長寿命腐食疲労強度の検討，日本造船学会論文集，第183号，平成10年，pp. 383-390.
 - 5) 小林佑規・田中義久・後藤英信・松岡一祥・本橋嘉信：造船用鋼突合せ溶接継手の人工海水中疲労強度，溶接学会論文集，第16巻，第3号，1998，pp. 382-387.
 - 6) K. MATSUOKA and Y. KOBAYASHI: Influence of Maximum Stress of Fatigue Crack Initiation Life of Welded Steel Joints and Notched Steel Plates, IIW Document XIII-1711-98.
 - 7) 駒井謙治郎・箕島弘二・木下定・金貴植：人工海水中における高張力鋼の腐食疲労き裂発生，日本機械学会論文集 (A 編)，第53巻，第496号，昭和62-12，pp. 2267-2273.
 - 8) 村上敬宣・鶴秀登・坂本幸治：応力集中部における微小表面き裂の応力拡大係数，材料，Vol. 35, No. 396, 1986, pp. 998-1003.
 - 9) 松岡一祥・藤井英輔：鋼溶接継手の疲労き裂発生寿命の一評価法，日本造船学会論文集，Vol. 178, Dec. 1995, pp. 513-522.
 - 10) 遠藤吉郎・駒井謙次郎共著：金属の腐食疲労と強度設計，養賢堂，第1版，1982，p. 22.
 - 11) K. Endo, K. Komai and T. Shikida: Crack growth by Stress-Assisted Dissolution and Threshold Characteristics in Corrosion Fatigue of a Steel, Corrosion Fatigue, ASTM STP 801, pp. 81-95.
 - 12) 駒井謙治郎・箕島弘二・金貴植：長時間腐食疲労き裂進展特性推定法に関する一提案，日本機械学会論文集 A，第54巻，第499号，1988，pp. 509-512.
 - 13) R. Akid and K. J. Miller: Short Fatigue Crack Growth Rate Behaviour of a Low Carbon Steel under Corrosion Fatigue Conditions, Fatigue Fracture Engineering Material Structure, Vol. 14, No. 6, 1991, pp. 637-649.
 - 14) 遠藤吉郎・駒井謙治郎・木下定：長寿命域ならびに乾湿繰返しにおける腐食疲労強度，材料，Vol. 25, No. 276, 1976, pp. 894-898.
 - 15) 中島正貴・加藤容三：腐食環境中における高強度鋼の微小き裂進展挙動に及ぼす繰返し速度の影響，日本機械学会論文集 A，第54巻，第504号，1988，pp. 1467-1473.
 - 16) 西谷弘信・陳玳珩・才本明秀：体積力法による二次元応力解析汎用プログラム，培風館，初版，1994.