

第 128 研 究 部 会

船殻の腐食と腐食疲れによる損傷防止 対策に関する研究

報 告 書

昭 和 4 7 年 3 月

社 団 法 人

日 本 造 船 研 究 協 会

は し が き

本報告書は、日本船舶振興会の昭和46年度補助事業「船舶の構造・性能に関する基礎的研究」の一部として日本造船研究協会が第128研究部会においてとりまとめたものである。

第128研究部会委員名簿 (敬称略 五十音順)

部会長	南 義夫 (横浜国大)	
幹事	木下元洋 (三菱重工業)	酒井啓一 (石川島播磨重工業)
	中村 宏 (川崎重工業)	藤井政夫 (三井造船)
委員	井上 肇 (船舶技術研究所)	飯田国広 (東京大学)
	梅崎一夫 (三菱重工業)	遠藤吉郎 (京都大学)
	大野 章 (新日本製鉄)	織田貞四郎 (三菱重工業)
	尾川宣之 (日本鋼管)	海田秀美 (神戸製鋼所)
	達井春次 (佐野安船渠)	勝部以和男 (東京計器)
	金井一十三 (昭和海運)	唐沢孝夫 (三光汽船)
	岸本宏次 (三井造船)	小林茂夫 (佐世保重工業)
	佐武二郎 (住友金属)	鈴木省輔 (函館ドック)
	高屋鋪尚史 (出光タンカー)	谷川典人 (新和海運)
	寺田泰治 (日本海事協会)	永井欣一 (広島大学)
	長尾実三 (名村造船所)	永元隆一 (三菱重工業)
	西牧 興 (日立造船)	服部堅一 (住友重機械工業)
	花田政明 (日本防蝕工業)	藤井英輔 (船舶技術研究所)
	堀之北克朗 (運輸省)	前田 恂 (石川島播磨重工業)
	八木順吉 (大阪大学)	安江義忠 (川崎重工業)
	横見敏雄 (大阪商船三井船舶)	渡辺正紀 (大阪大学)
	山口勇男 (日本海事協会)	

目次

1. 腐食と腐食疲れ損傷発生に関する研究	1
1.1 緒言	1
1.2 低サイクル腐食疲れ試験	2
1.2.1 試験片および試験方法	2
1.2.2 試験結果ならびに考察	4
2. 応力下の海水腐食と鋼材切欠靱性に関する実験	13
2.1 負荷応力と腐食の関係	13
2.1.1 試験片	13
2.1.2 実験装置および実験方法	14
2.2 腐食が切欠靱性におよぼす影響の試験	15
2.2.1 切欠衝撃試験片の寸法および形状	15
2.2.2 実験結果	15
2.3 考察および結論	22
3. 不活性ガスによる防食法の実験研究	23
3.1 発露試験（素材および溶接材）	23
3.1.1 供試材	23
3.1.2 試験方法	23
3.1.3 試験結果	25
3.1.4 まとめ	33
3.2 分極特性測定（素材）	34
3.2.1 発露の観察	34
3.2.2 分極特性測定方法	34
3.2.3 測定結果	37
3.2.4 まとめ	39
4. 重畳波形下の腐食疲れ試験	40
4.1 はしがき	40
4.2 実験装置及び方法	40
4.3 実験結果	42
4.4 重畳波をうける場合の寿命計算に関する一考察	45
4.5 結果	50
4.6 今後の方針	50

1. 腐食と腐食疲れ損傷発生に関する研究

1.1 緒言

我が国における造船技術は世界的に見ても指導的立場や開拓者的性格の重責を担い、船舶の巨大化、高性能化の面においても大きな役割を果たしている。しかしながら、一方では、改めて言うまでもないが、近年、沈没事故を契機として行なわれた一連の実船調査において、数多くの損傷例が報告されている。これらの損傷が、どのような過程のもとで発生し、ひいては全没事故に結び付くかは不明な点が多く、今後の重要な研究課題として与えられている。例えば、鉱石運搬船や油輸送船のバラストタンクは、海水を積載する関係上、ときとして部材の腐食および腐食疲れによる損傷が見られる。これらの損傷に及ぼす影響因子は数多く、材質、外力、寸法形状、温度、防食方法、海水の性質等が挙げられるが、このような諸因子に対して問題解決あるいは有効な対策に直ちに役立つような研究成果はほとんどないのが現状である。

本研究は波浪外力に相当する10cpm程度の繰返し速度において、船体構造用軟鋼の低サイクル疲れ強さに及ぼす海水の影響を明らかにするため、表1.1.1と図1.1.1.1に示す項目により研究を行なうものである。

表1.1.1. 腐食と腐食疲れ損傷発生に関する研究試験計画一覧表

項 目	試 験 条 件			本 数
	雰 囲 気	温 度	負 荷 波 形	
静的引張試験	空 気 中	R.T.	—	4
低サイクル腐食 疲れ試験	空 気 中	R.T.	I	7
			II	7
			III	7
			IV	7
	海 水 中	R.T.	I	7
			II	7
			III	7
			IV	7
高温腐食 低サイクル腐食 疲れ試験	海 水 中	40℃	I	7
			II	7
		60℃	I	7
			II	7

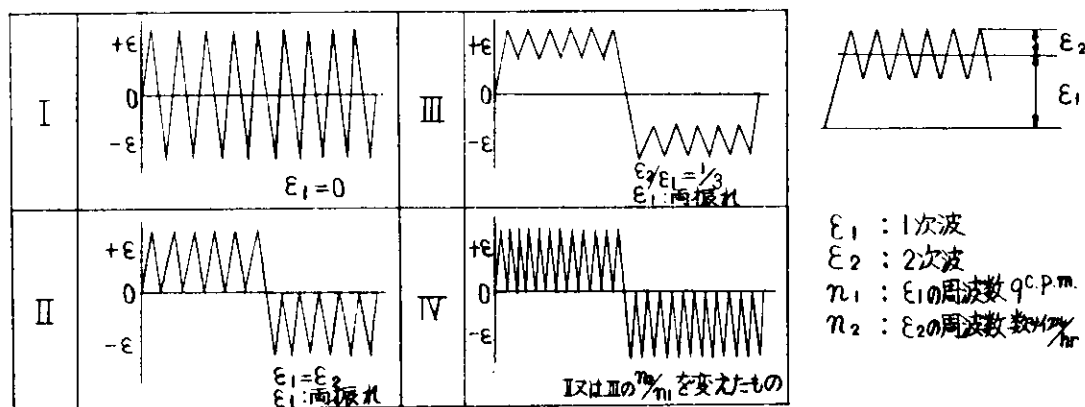


図 1.1.1 負荷条件

1.2 低サイクル腐食疲れ試験

1.2.1 試験片および試験方法

(1) 試験片

供試材は船体構造用軟鋼SS41であり、板厚 50 mm の圧延材である。供試材の化学成分（取鋼分析，神戸製鋼所による）を表 1.2.1 に示す。また今回行なった機械的性質試験の結果を表 1.2.2 に示す。疲れ試験に用いた試験片形状は図 1.2.1 と図 1.2.2 に示すものを用いている。試験片形状が多種類であるのは、試験上の制約から順次変更を行なったためであり、最終的には、C 型（平滑部長さ 18 mm）とした。なお、それ以外にも平滑部を板状としたものも製作し、試験に供したが、ここでは割愛した。

(2) 試験装置および試験方法

腐食疲れ試験に際しては、写真 1.2.1 に示す電気油圧式低サイクル疲れ試験機を用いた。この試験機は本研究のために製作したものであって、その主な仕様性能は表 1.2.3 に示す。腐食方法は図

表 1.2.1 供試材の化学成分
(SS41)

(%)				
C	Si	Mn	P	S
0.20	0.04	0.78	0.024	0.026

1.2.3 に示すように試験片の周囲に設けた腐食槽に海水を循環せしめるようにしたものである。腐食液（海水）の循環系統は図 1.2.4 に示すように、

表 1.2.2 供試材の機械的性質
(SS41)

試験片形状 (mm)		(平均値)				
直径	ゲージ長さ	上降伏点 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	真破断応力 (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
13.99	50	21.7	41.7	89.4	40.2	63.9

写真説明

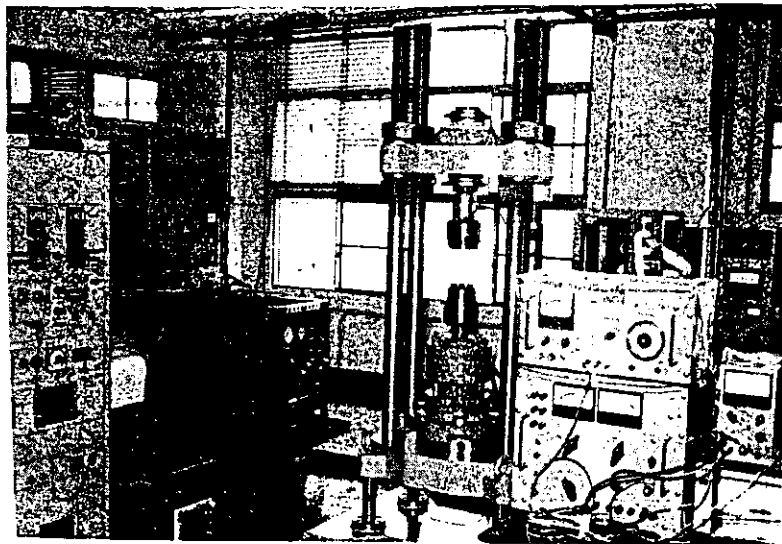
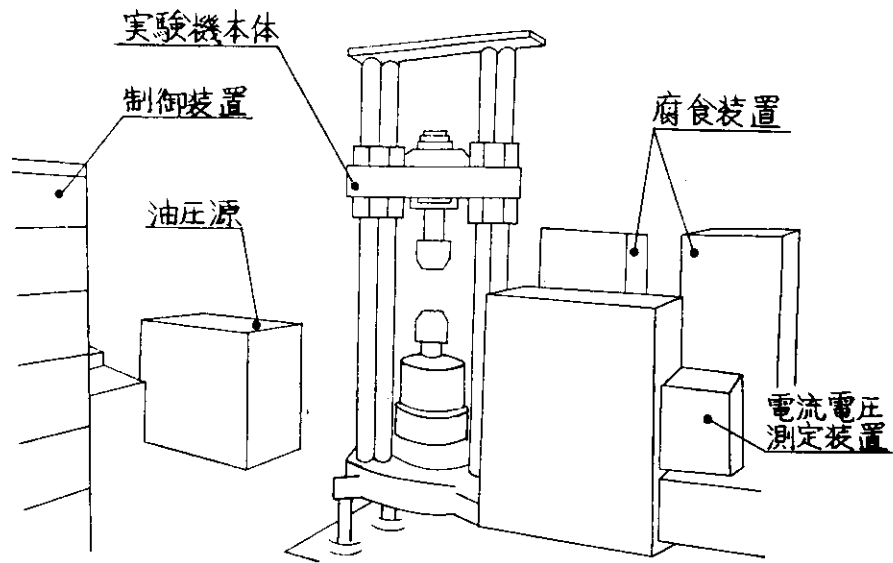


写真1.2.1, 20TON腐食疲れ試験機全景

腐食槽を設けるため、チャック間の変位を制御しているが、実験結果における平滑部のひずみは、初期荷重時におけるR部の変形を差引いて示している。

1.2.2 試験結果ならびに考察

(1) 疲れ試験結果

空気中における疲れ試験結果を表1.2.6に示す。また海水中における疲れ試験結果を表1.2.7に示す。空気中においては、用いた3種類の試験片

貯液槽内の海水が循環ポンプによって腐食槽の下部に送り込まれ、腐食槽の上部から温度調節装置を経て貯液槽に戻されるようにしたものである。腐食装置の主な仕様は表1.2.4に示すようなものである。海水は試験片毎に新しいものと交換している。試験に用いた海水は長崎湾外から採取した天然海水であり、その分析結果を表1.2.5に示す。三井造船所によって行なわれた玉野における結果も同様の海水組成を示している。

試験片におけるひずみの制御は、供試部に

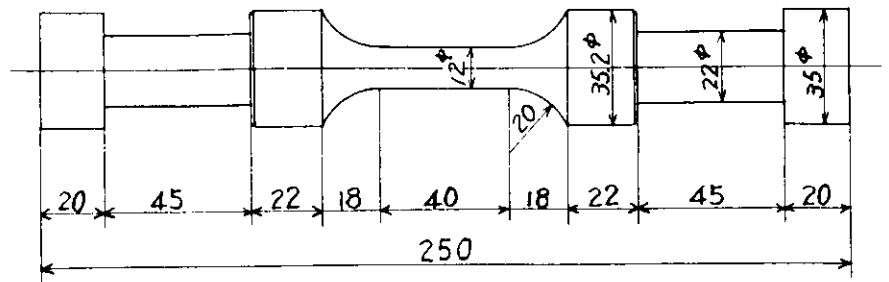
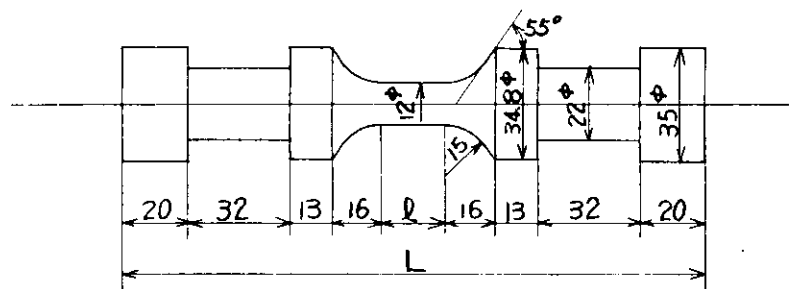


図 1.2.1 疲れ試験片形状・寸法 (A型)



型式	全長 L (mm)	平滑部長さ l (mm)
B	20	182
C	18	80

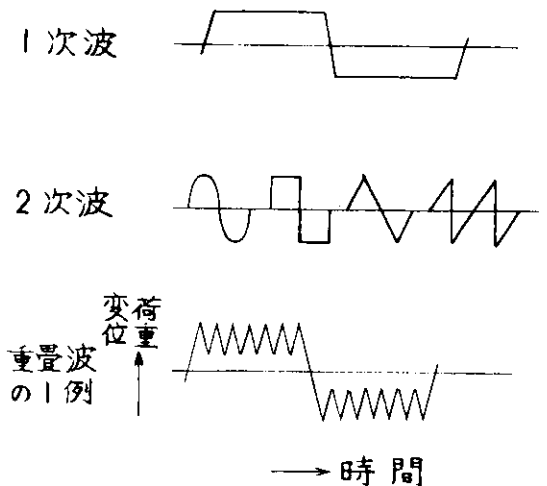
図 1.2.2 疲れ試験片形状・寸法 (B, C 型)

表 1.2.3, 20TON腐食疲れ試験機の性能

試験機的主要仕様

項目	仕様	
型式	縦型, 電気油圧式	
制御	定荷重, 定ひずみ, 定変位	
最大荷重	± 20 ton	
最大変位	± 5 mm	
周波数	1次波	2C/hr ~ 1C/day
	2次波	0.3 C.P.M. ~ 75 C.P.M.

負荷波形 (いずれも平均荷重負荷可能)



について示しているが、特にその挙動に大差はない。空気中における定ひずみ疲れ試験においては、塑性ひずみ振巾 ($\Delta \varepsilon_p$) と破断寿命 (N) との間には次式のような関係がある。すなわち、

$$\Delta \varepsilon_p N^\alpha = C$$

----- (1.2.1)

ここで α は 0.3 ~ 0.8 の間の値をとる。またひずみ振巾 ($\Delta \varepsilon$) を次式のように与えるとき、すなわち

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon_p + \Delta \varepsilon_e$$

----- (1.2.2)

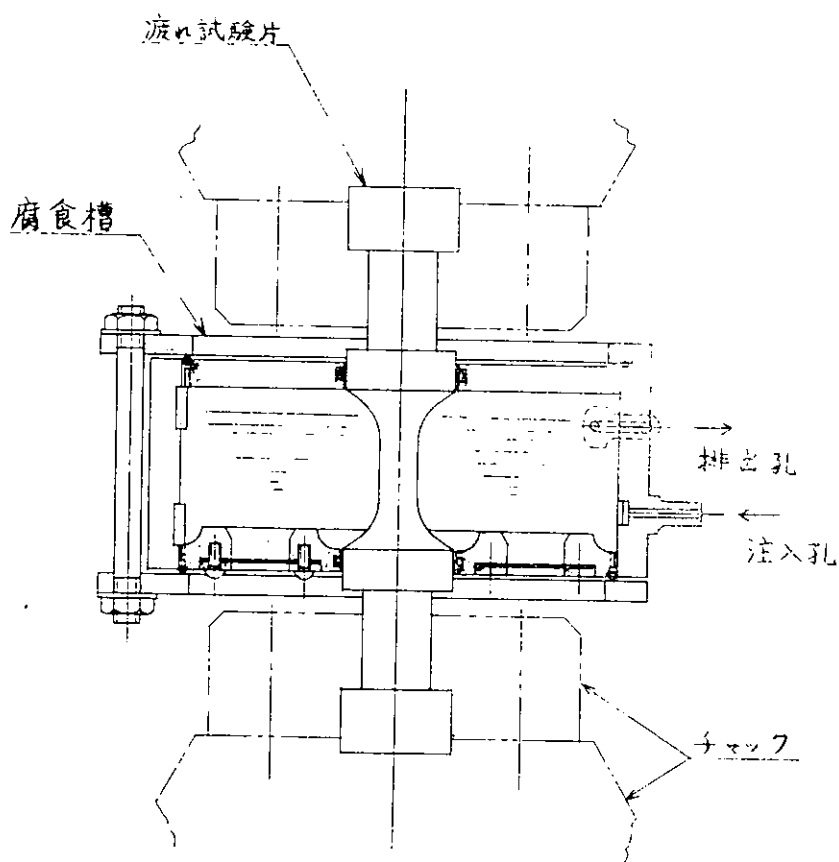
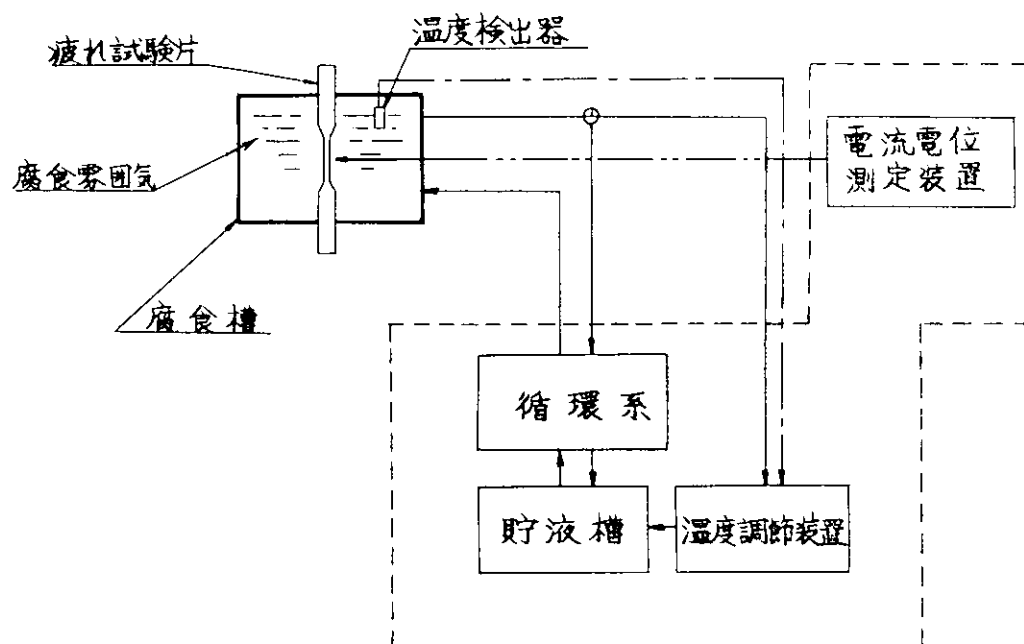


図 1.2.3 腐食方法



(破線枠内はSR補助金による装置)

図1.2.4, 腐食装置系統図

において、塑性ひずみ振中 ($\Delta \varepsilon_p$) が、弾性ひずみ振中 ($\Delta \varepsilon_e$) に対して充分大であるならば $\Delta \varepsilon \approx \Delta \varepsilon_p$ と見なして差支えない。空気中におけるひずみ振中 ($\Delta \varepsilon_a$) と破断寿命 (N) との関係を図 1.2.6 に示す。図中

○印は平行部長

さ 18 mm, ◎

印は平行部長さ

20 mm, ●印

は平行部長さ

40 mm の試験片による結果を示すが、試験片形状によってその挙動に差はほ

とんどない。海水中における $\Delta \varepsilon_a$ と N の関係を図 1.2.7 に示す。試験片は全て平行部の長さが 18 mm のものである。図中 ◎印は 20 °C, ●印は 40 °C, ●印は 60 °C における結果を示し、また図中の破線は空気中における結果を示している。海水中における疲れ強さは、空気中の場合に比べて僅かながら低くなっているが、温度に対してはほとんど依存していない。

疲れ試験を行なった試験片の、破断後において主き裂の近傍に見られる微小なき裂 (ヘアークラック) の発生状況を空気中の場合は写真 1.2.2, 海水中の場合は写真 1.2.3 に示す。また撮影位置を図 1.2.7 に示す。空気中における場

表 1.2.4, 腐食装置の主な仕様

項 目	仕 様	
腐 食 雰 囲 気	液状	海水, その他の各種の腐食液
	気状	不活性ガス雰囲気
温度制御範囲	5°C ~ 90°C	
流 量	0 ~ 15 l/min	

表 1.2.5 海水分析結果

海 水 組 成 (ppm)								pH
成分	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	S ²⁻	
含有量	19500	2620	11000	320	1300	0.58	0.018	8.0

表 1.2.6 空気中における疲れ試験結果 (荷重条件 I)

ひずみ振中 $\Delta \varepsilon_a$ (%)	破断寿命 N (Cycle)	結 果	試験片 形 状	繰返し速度 (c.p.m.)
0.71	9,260	破断	B	18
0.71	7,200	〃	B	18
1.00	2,650	〃	C	18
1.16	1,440	〃	C	18
1.39	1,200	〃	C	6
0.70	17,620	〃	C	9
1.22	100	〃	A	18
0.66	15,500	〃	A	18
0.98	20,000	〃	A	18

合は,

$$\Delta \varepsilon_a = 0.70\%$$

$$N = 17,620 \text{ 回}$$

のものであり, また海水中における場合は,

$$\Delta \varepsilon_a = 0.70\%$$

$$N = 10,350 \text{ 回}$$

温度は 40°C

のものである。空気中で試験を行なった場合に見られるき裂は非常に細く, 観察し難いが, 海水中での試験を行なった場合に見られるき裂は明瞭に認められ, またその数も多い。両者いずれもき裂が

表1.2.7 腐食疲れ試験結果

(繰返し速度 9°P.M. , 海水中, 荷重条件 I, 空気吹込みによる飽和状態)

ひずみ 振 中 $\Delta \varepsilon_a$ (%)	破断寿命 N (Cycle)	温 度 ($^\circ\text{C}$)	結 果	試験片 形 状
1.55	836	20°C	破断	C 型
0.97	2420		〃	〃
0.62	10,352		〃	〃
0.42	49,261	40°C	〃	〃
0.54	18,336		〃	〃
0.70	10,350		〃	〃
0.90	3,240	60°C	〃	〃
0.54	16,200		〃	〃
0.95	3,429		〃	〃
0.56	14,000		〃	〃

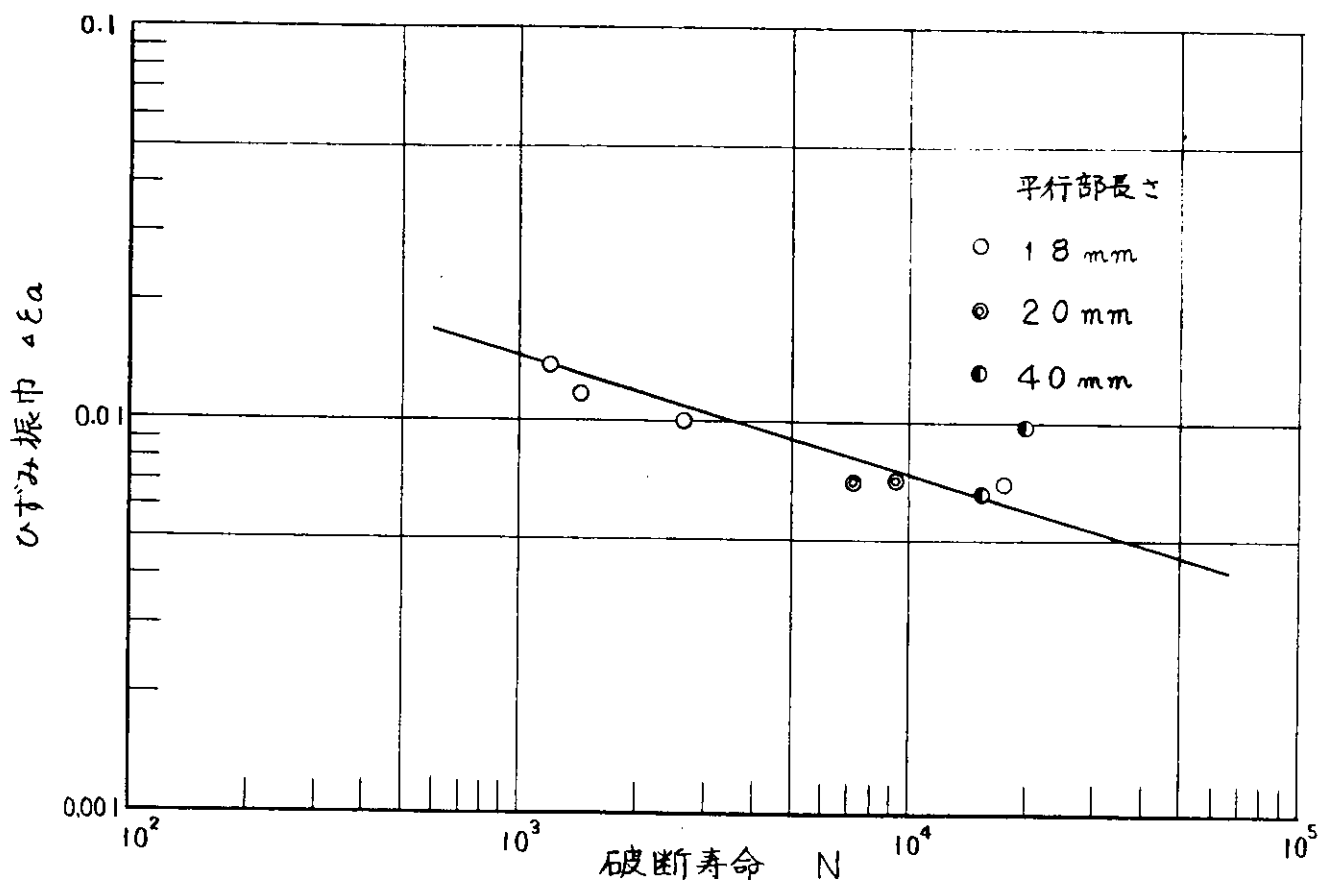


図 1.2.5 空気中における軟鋼の定ひずみ疲れ強さ

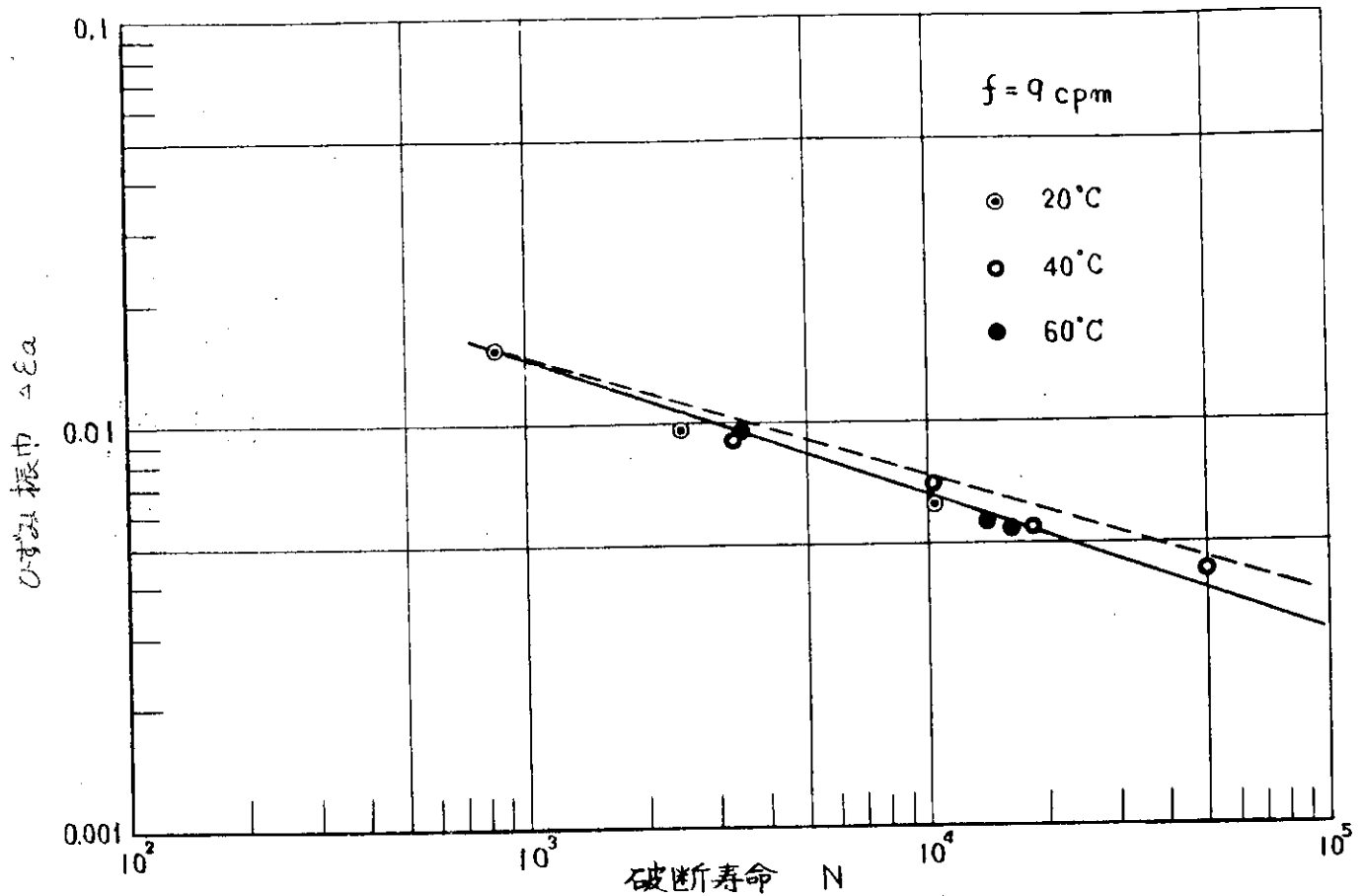


図 1.2.6 海水中における軟鋼の定ひずみ疲れ強さ

粒界貫通か粒内貫通かは
明らかではない。

(2) 考察

疲れ強さに及ぼす腐食の影響は、材料表面に腐食によって生じたピットの切欠効果であると考え、腐食の進行速度が疲れ強さに大きな影響を及ぼす中性溶液中においては次のような二つの反応が起ることはよく知られている。すなわち、

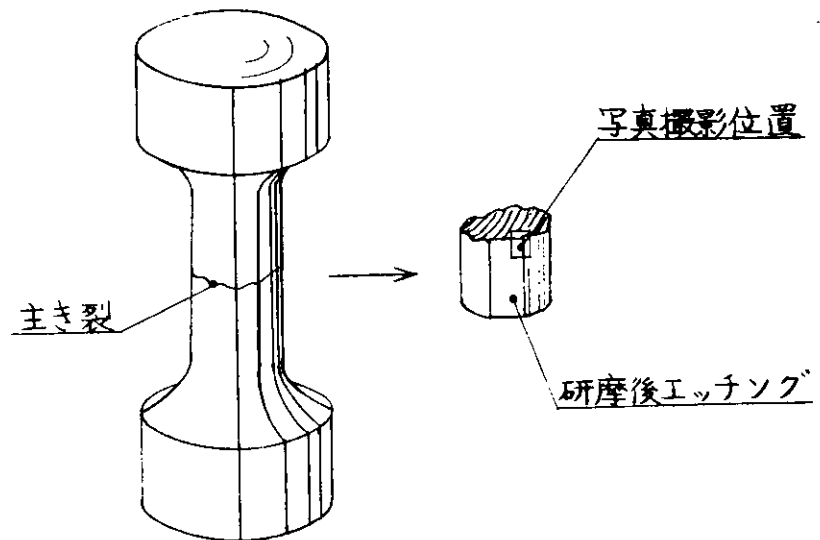
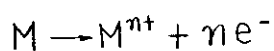
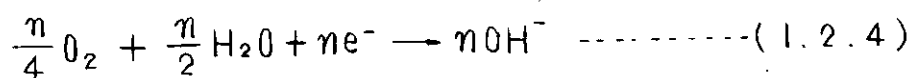


図 1.2.7, き裂写真撮影位置

----- (1.2.3)



式(1.2.3)はアノード反応、式(1.2.4)はカソード反応と呼ばれるものであるが、反応における速度定数 k は一般に温度が高くなるとともに増加し、温度(T)と k との関係は、腐食が活性化支配の場合には

$$k = \left(\frac{KT}{h} \right) \exp \left[\frac{-\Delta F^*}{RT} \right] \text{ ----- (1.2.5)}$$

で表わされる。ここに K はBoltzmann定数、 R はガス定数、 ΔF^* は活性化標準自由エネルギー、 h はPlanck定数である。活性化エネルギーは反応機構が同じであれば温度によって変化しないと考えてよいから、上式にしたがって反応速度は温度とともに増大する。したがって、液れ強さに及ぼす腐食の影響が式(1.2.5)に示す反応速度で与えられるならば、海水中においての液れ強さは、温度に依存し、高温になるにつれて液れ強さは低下するはずである。A. J. Gould¹⁾は海水中において液れ試験を15℃～45℃の範囲で行ない、その結果において、高温になるに従って液れ強さは低下するが、その差は小さいことを実験的に示している。

G. A. TRUESDALE, A. L. DOWNING および G. F. LOWDEN は清水ならびに海水における酸素の溶解度の温度依存性を実験的に求め²⁾、このデータをもとに、A. L. H. GAMESON および K. G. ROBERTSON は温度(T ℃)、塩分濃度(S ppt)の水に対する酸素の溶解度(C_s ppm)を2～40℃の温度範囲において、次式のように与えている³⁾。

$$C_s = 14.161 - 0.3943T + 0.007714T^2 - 0.0000646T^3 - S(0.0841 - 0.00256T + 0.0000374T^2) \text{ ----- (1.2.6)}$$

また、0～30℃の温度範囲に対しては、より簡単な式

$$C_s = \frac{475 - 2.65S}{33.5 + T} \text{ ----- (1.2.7)}$$

を与えている。表1.2.5による海水組成において、析出塩としての塩分濃度は28 pptとなるので、式(1.2.6)を用いて海水中の溶存酸素濃度を求めると、図1.2.9に示すようになる。三井造船所における実測値(室温)と比較しても、ほぼ妥当であると考えられる。これによれば、海水中の酸素濃度は、20℃においては7.5 ppm、40℃においては5.44 ppm、60℃においては4.3 ppmとなる。海水中における腐食において、海水の成分が腐食速度に大きな影響を及ぼすが、ここでは、液中の溶存酸素量が支配的であると仮定する。

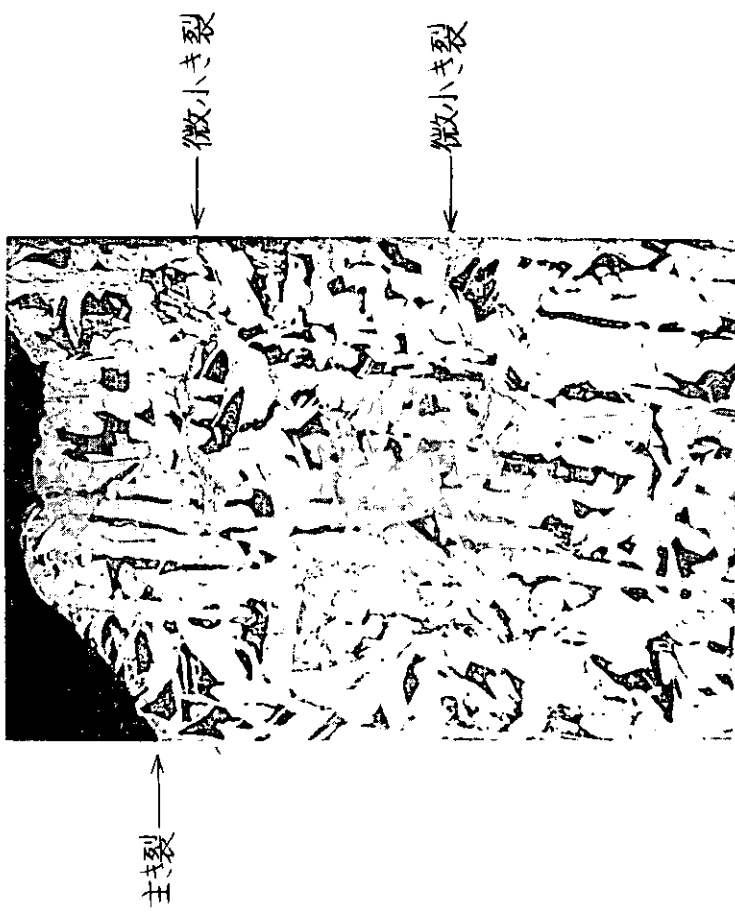


写真1.2.2, 空气中における微細き裂発生状況
 $\Delta \epsilon_a = 0.70\%$, $N = 17,620$ 回

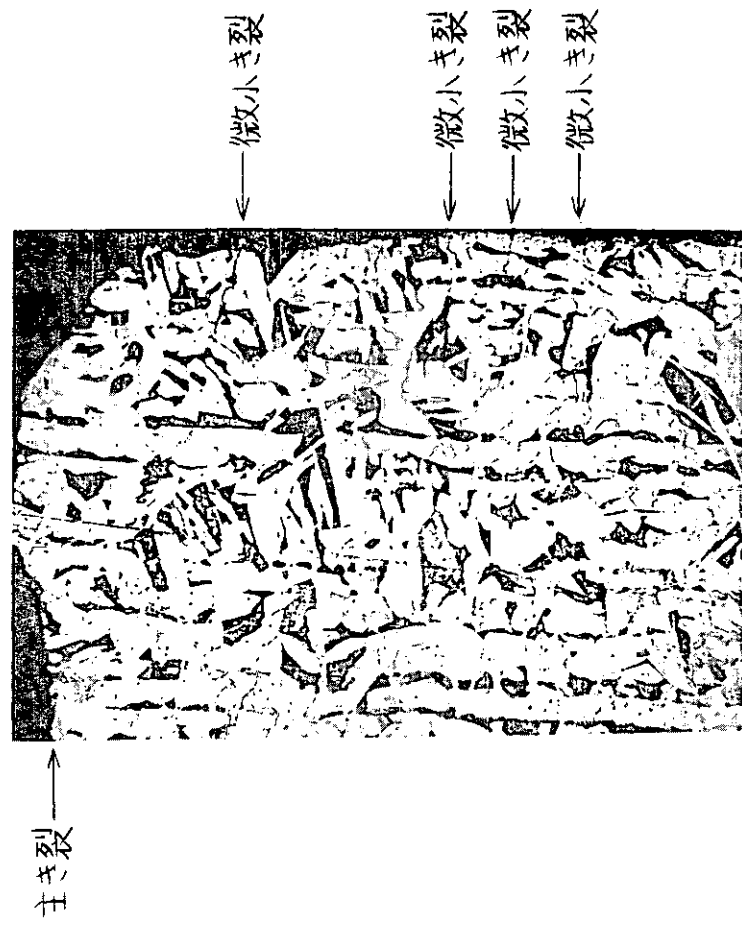


写真1.2.3, 海水中における微細き裂発生状況
 $\Delta \epsilon_a = 0.70\%$, $N = 10,350$ 回, $T = 40^\circ\text{C}$

反応速度 v は反応物質の濃度 $[A_1]$, $[A_2]$ により

$$v = k [A_1]^{\alpha_1} \cdot [A_2]^{\alpha_2} \dots \dots \dots (1.2.8)$$

により表わされる。ここで A_1 として海水中の溶存酸素量 C_s をとると、腐食速度 v は

$$v = k [C_s]^\alpha \dots \dots \dots (1.2.9)$$

$$= \frac{KT}{h} \exp \left[\frac{-\Delta F^*}{RT} \right] (C_s)^\alpha \dots \dots \dots (1.2.10)$$

として与えられる。ここで、実験結果から、 v は温度にほとんど依存していないので、一定であると見なし、式 (1.2.10) を対数にとって

$$\frac{-\Delta F^*}{R} = \left(\ln \frac{T_1}{T_0} + \alpha \ln \frac{C_{s1}}{C_{s0}} \right) \left(\frac{T_1 \cdot T_0}{T_1 - T_0} \right) \dots \dots (1.2.11)$$

とし、 α を式 (1.2.11) から求めると $\alpha \approx -0.0825$ となる。この結果は、今回の実験において腐食疲れ強さの溶存酸素量に対する依存性が非常に小さいことを示すものである。しかしこの結果は、海水中における疲れ強さの全てにあてはまるものではなく、むしろ腐食によるピットが、未だ低サイクル疲れ強さに大きな影響を及ぼしていないものと考えられ、より長時間あるいは高サイクル領域における挙動を明確にする必要がある。

3. 結論

船体構造用軟鋼 (SS 41) を用いて、 20°C ~ 60°C の温度範囲において海水中における定ひずみ腐食疲れ試験を行な

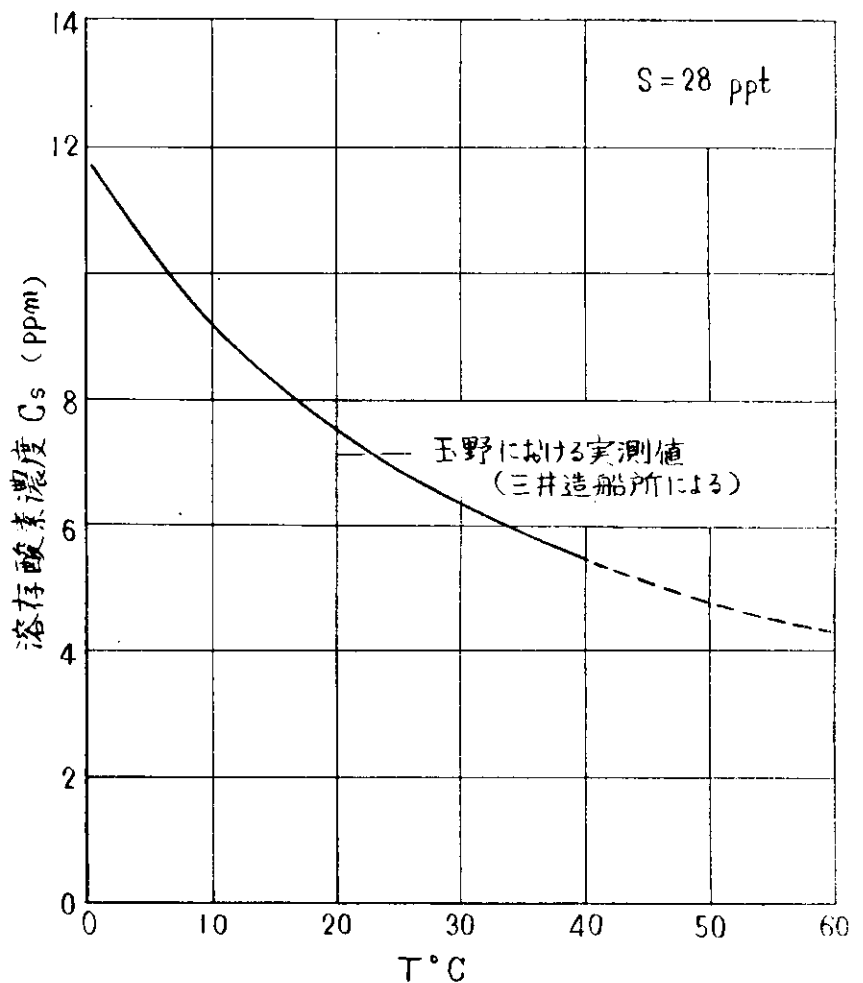


図1.2.7, 海水中における溶存酸素量の温度依存性

い、低サイクル領域の腐食疲れ強さに及ぼす海水温度の影響を検討した。その結果、海水中における疲れ強さは空気中の疲れ強さに対してあまり低下しなく、また海水温度に対してもほとんど依存しないことが明らかとなった。この理由に対して、海水中の溶存酸素量の影響を検討したが、これに対する依存性は小さい。これは低サイクル領域におけるピットの切欠効果が高サイクル領域に比して小さいためであると考えられる。したがって、今後このような観点からの検討を行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) A. J. Gould, Engineering, 8 (1936/May)
- 2) G. A. TRUESDALE, A. L. DOWNING & G. F. LOWDEN, J. Appl. Chem., 5, (1955) 53
- 3) A. L. H. GAMESON & K. G. ROBERTSON, J. Appl. Chem., 5, (1955) 502

2 応力下の海水腐食と鋼材の切欠靱性に関する研究

切欠試験片を用い、海水中腐食試験を行ない、負荷応力が鋼材の腐食におよぼす影響を調べるとともに、応力腐食を受けた鋼材の切欠靱性について実験的に調査した。

2.1 負荷応力と腐食との関係

切欠試験片について静的および繰返し応力を与え、応力値と腐食との関係を調べた。

2.1.1 試験片

(1) 供試材

実験に用いた材料は板厚 14 mm の造船用 A 級軟鋼板で、化学組成および機械的性質を表 2.1.1 に示す。

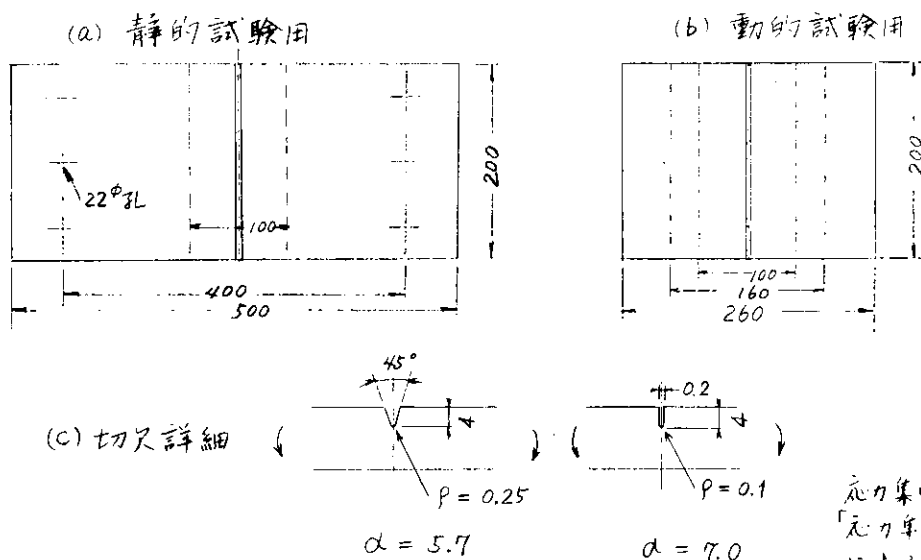
表 2.1.1 供試材の化学成分および機械的性質

元素	C	Mn	Si	P	S	降伏点 kg/cm^2	引張強さ kg/cm^2	伸び %
組成%	0.12	0.69	0.24	0.015	0.018	26.4	43.5	46.3

JIS 5号試験片

(2) 試験片の形状寸法

静的応力腐食試験および繰返し応力腐食試験に用いた試験片の形状寸法を図 2.1.1 (a) および (b) に示す。また切欠の形状は図 2.1.1 (c) に示すように V 形切欠および U 形切欠の 2 種類とした。



応力集中係数 α は西田, 「応力集中」, 森北出版 P593 による。

図 2.1.1 試験片形状および寸法

2.1.2 実験装置および実験方法

(1) 試験装置

(a) 静的負荷装置

静的負荷試験では、図2.1.2に示すように、切欠溝が中央になるよう治具と設置し、試験片端部の孔にボルトを通し、治具の両側にある試験板をナットで締めつける方法を用いた。試験に際しては、図2.1.1(c)に示した2種類の切欠を加工した試験板を一对にして実施した。試験片の切欠溝の両面の中実部に等間隔に抵抗線ひずみゲージを貼り、所定の応力を与え、また応力が一様に加えられるように調整した。なお切欠底の応力は、図2.1.1(c)中に示した応力集中係数 α を用いて算定した。

(b) 動的負荷装置

油圧ユニット(最大圧力 140 kg/cm^2)と油圧シリンダーを用い、図2.1.3に示す治具と併用し、大気中および腐食液中で繰返し応力を与えた。本試験装置は片振繰返し応力試験が可能で、上限荷重の保持はタイマーにより0～60秒の範囲で調整できる。無負荷状態の保持は油量により最大30秒まで調整できる。

本実験では、最大能力約3トンの油圧シリンダーを用い、荷重サイクル5rpmで上限保持5秒、下限(無負荷)保持7秒の定荷重繰返し試験を行なった。

(2) 試験条件

(a) 荷重レベルの設定

前述の静的および動的荷重負荷装置を用い実験を行なった。荷重レベルとして以下のものを採用した。

(i) U形切欠試験片およびV形切欠試験片の組合せで、両者ともに切欠底応力が素材の降伏応力を越えないもの ————— 表面応力: 3.86 kg/mm^2

(ii) U形切欠試験片およびV形切欠試験片の組合せで、両者ともに切欠底応力が素材の降伏応力を越えるもの ————— 表面応力: 4.91 kg/mm^2

(iii) (ii)に比較し十分大きな塑性変形を生じるもの — 表面応力: 9.80 kg/mm^2

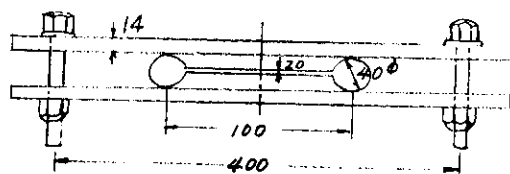


図2.1.2 静的負荷装置

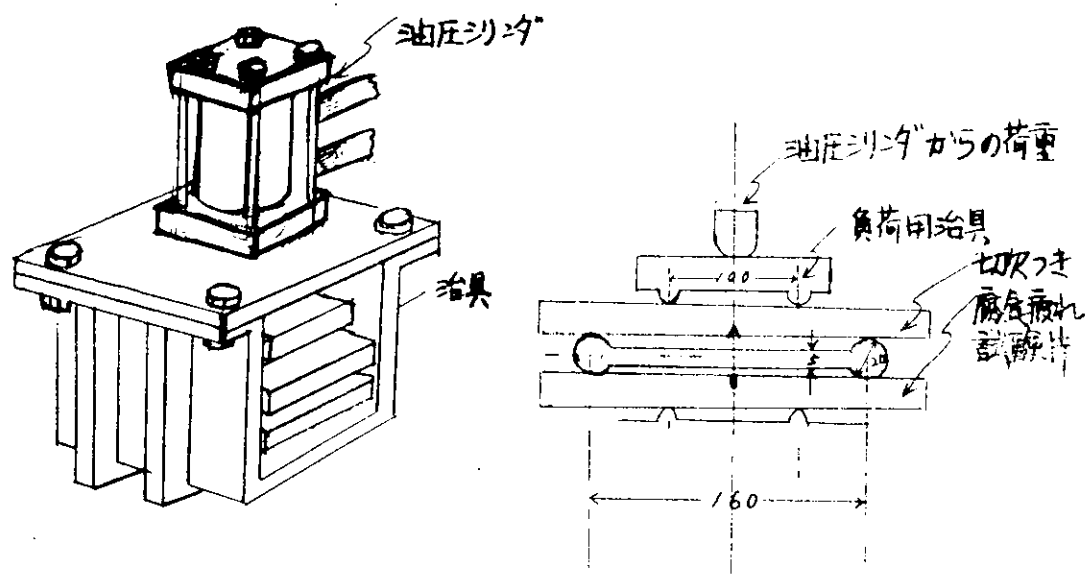


図 2.1.3 動的負荷装置概案 および 負荷方法

(b) 環境条件

試験を行う雰囲気としては大気中、油中および3%食塩水中とした。
腐食液—3%塩水—は純水製造器に2比抵抗 $500 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上の純水を採取し3%重量の食塩水がでる様塩化ナトリウム(試薬—級)を加えて準備し水中酸素が飽和に近い様週日は朝夕2回の攪拌を行い、1週1回の塩水交換を行った。なお、食塩混合前の純水のPHは7.32~7.35であった。試験片は切欠部の部分について加工の際に付着した油性分などによる膜を取除くためアセトンで洗滌した。

2.2 腐食が切欠靱性におよぼす影響の試験

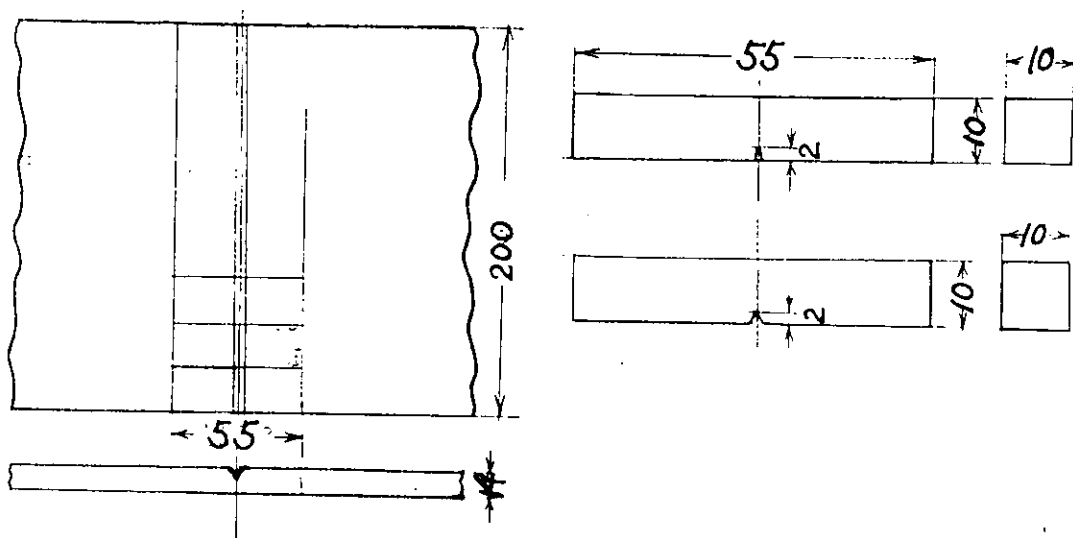
試験片に予め与えた切欠部の腐食状況や繰返し荷重負荷による損傷の状況を観察するとともに切欠部より衝撃試験片を製作(240本)し、衝撃試験を行って腐食および負荷の繰返しが切欠靱性におよぼす影響を調べる。

2.2.1 切欠衝撃試験片の寸法および形状

各種の腐食および繰返し荷重の条件下で行った試験片—図2.1.1—から図2.1に示す様な衝撃試験片を切出す。この際に機械加工をされている切欠部には手を加えず切欠部を図2.2.1に示した様にするため板厚両面より切削加工を行なった。

2.2.2. 実験結果

腐食疲れ用板状試験片の腐食期間および荷重、繰返し数等の条件を表2.2.1に示す。これらの試験片より衝撃試験片を切り出し、衝撃試験を行う前に切欠



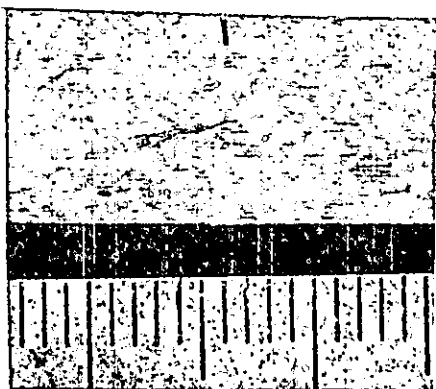
(a) 衝撃試験片採取方法

(b) 衝撃試験片寸法および形状

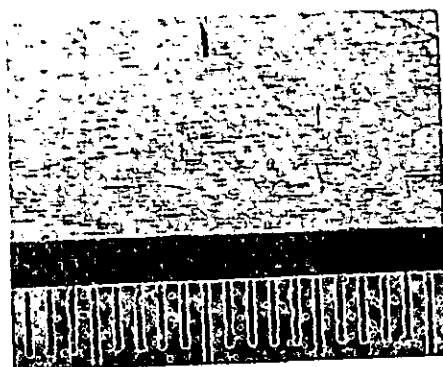
図 2.2.1 衝撃試験片寸法 および 形状

底の観察を行い環境、荷重条件の差による変化が認められるかどうか調べてみた。その結果を図 2.2.2 に掲げた写真に示すが腐食環境や繰返し荷重もかけたものにもヘアクラックの発生、切欠底の形状の変化などは認められなかった。腐食による変化を求めるには更に長期間にわたってこの実験が必要のものと思われる。

負荷条件、腐食条件を変えた時の衝撃値の変化を調べるために衝撃試験を行った。



(a) 油中放置・無負荷



(b) 油中放置・ $\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$

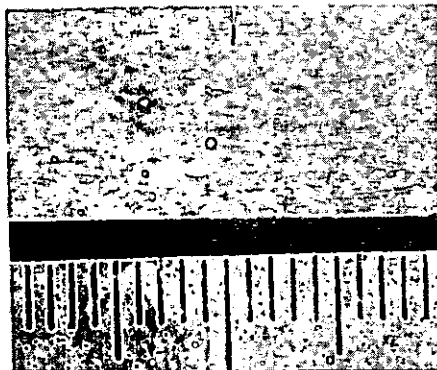
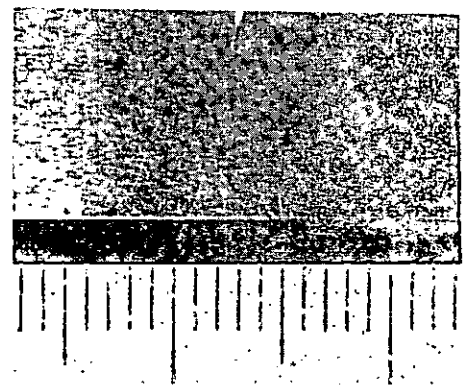
表2.2.1 試験片の荷重・腐食条件

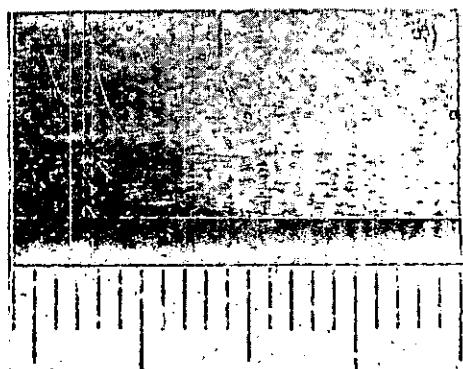
(U字型, V字型とも同じ)

試験片番号	荷重条件*	雰囲気	備考
1	$\sigma_{surf} = 0$	油 中	衝撃試験
2	$\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$	油 中	衝撃試験
3	$\sigma_{surf} = 3.86 \text{ kg/mm}^2$	油 中	衝撃試験
4	$\sigma_{surf} = 0$	3%食塩水中	腐食期間 15日 衝撃試験
5	$\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$	3%食塩水中	
6	$\sigma_{surf} = 3.86 \text{ kg/mm}^2$	3%食塩水中	
7	$\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$	3%食塩水中	
8	$\sigma_{surf} = 3.86 \text{ kg/mm}^2$	3%食塩水中	
9	$\sigma_{surf} = 0$	3%食塩水中	5 r.p.m. 2"58X10 ³ 回 } 衝撃試験
10	$\sigma_{surf} = 0 \Rightarrow 4.91 \text{ kg/mm}^2$	大気中**	
11	$\sigma_{surf} = 0 \Rightarrow 4.91 \text{ kg/mm}^2$	3%食塩水中	5 r.p.m. 2"10 ⁴ 回 } 試験
12			治具装置の試験用
13	$\sigma_{surf} = 0 \Rightarrow 9.8 \text{ kg/mm}^2$		5 r.p.m. 10 ⁵ 回
14	$\sigma_{surf} = 0 \Rightarrow 9.8 \text{ kg/mm}^2$		5 r.p.m. 10 ⁵ 回
15	$\sigma_{surf} = 9.8 \text{ kg/mm}^2$	3%食塩水中	

* σ_{surf} は切欠部のなみ板面に貼付けた抵抗線ひずみゲージで対応する応力

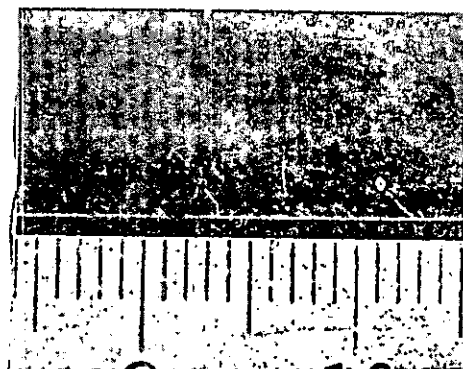
** 実験室内

(c) 油中放置・ $\sigma_{surf} = 3.86 \text{ kg/mm}^2$ (d) 3%食塩水中(15日) $\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$



(e) 3% 食塩水中(15日)

$$\sigma_{surf} = 3.86 \text{ kg/mm}^2$$

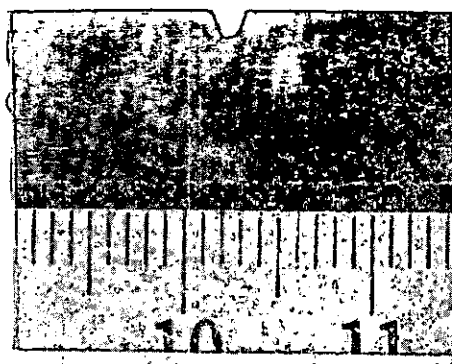


(f) 3% 食塩水中 (15日)

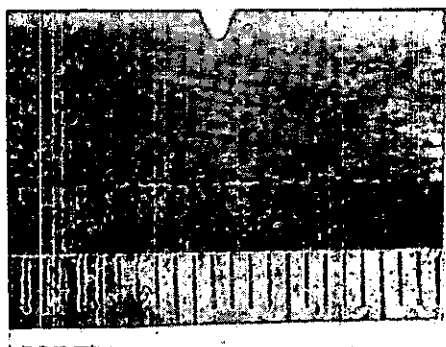
$$\sigma_{surf} = 0$$



(g) 油中放置・無負荷



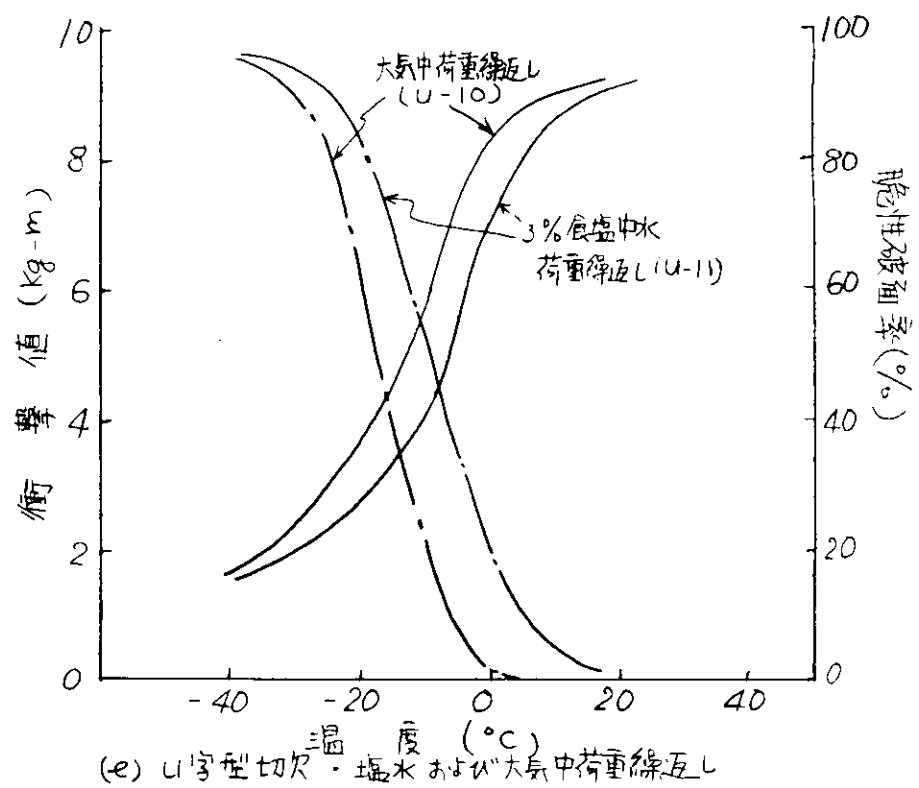
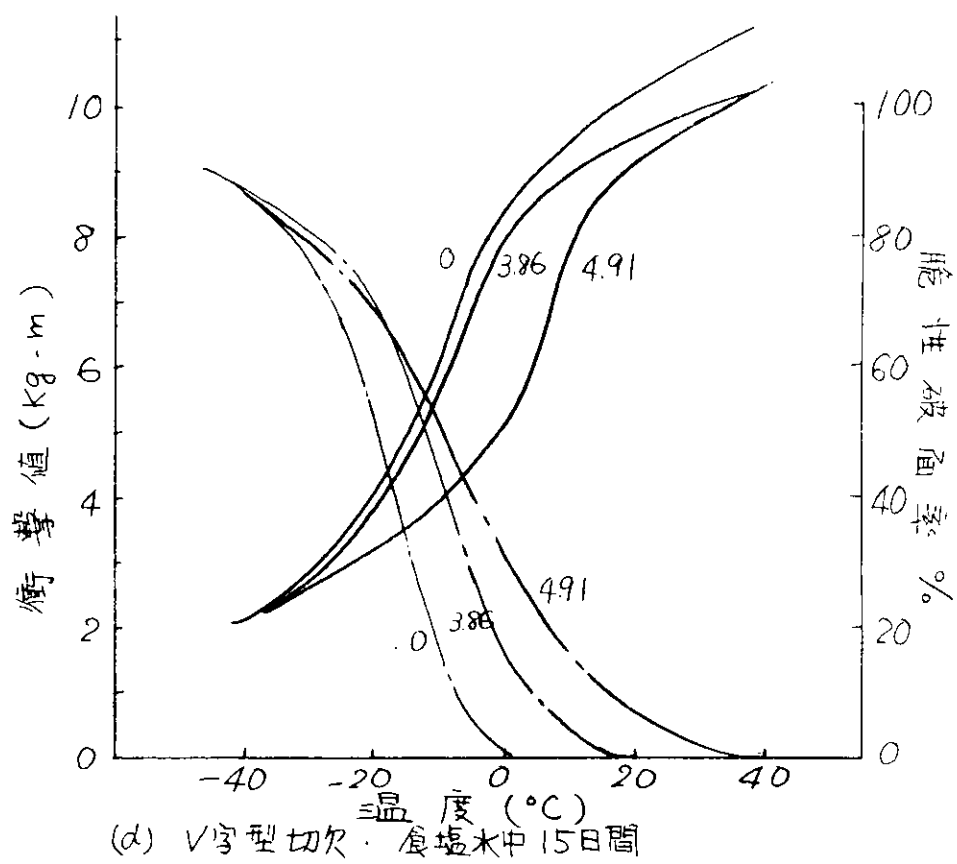
(h) 油中 $\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$

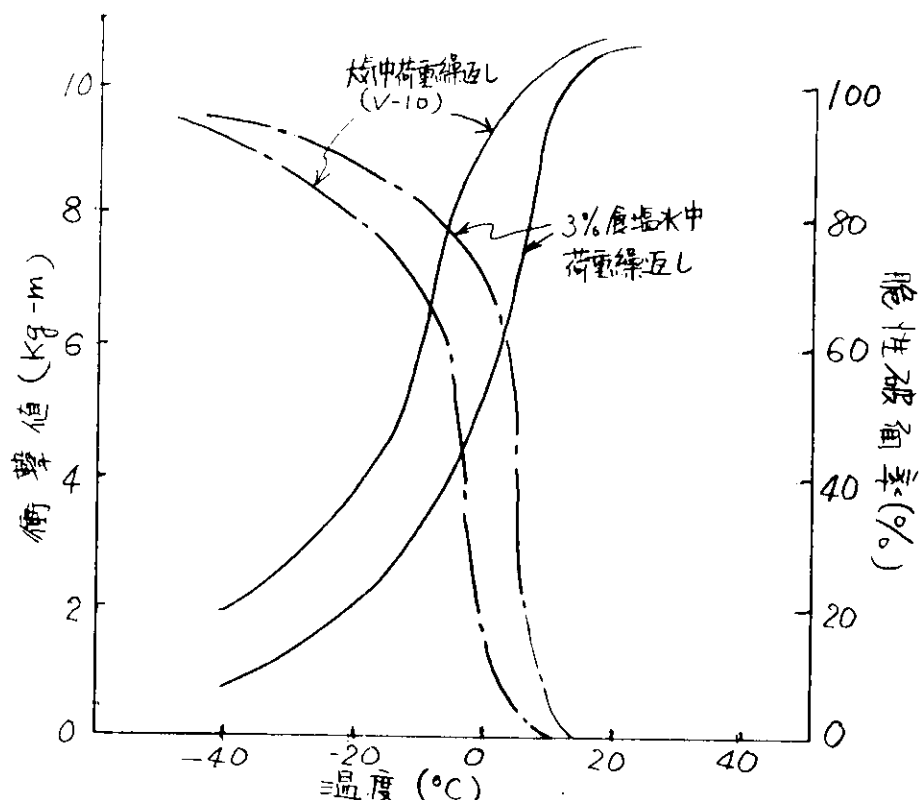


(i) 油中 $\sigma_{surf} = 3.86 \text{ kg/mm}^2$



(j) 3% 食塩水中 $\sigma_{surf} = 4.91 \text{ kg/mm}^2$
(15日)





(F) V字型切欠・塩水中荷重繰返し(5.3×10^3 回)
大気中荷重繰返し(10^4 回)

図2.2.3 荷重および環境の靱性に及ぼす影響

2.3 考察および結論

負荷、腐食の履歴が切欠靱性におよぼす影響について、静的負荷における実験では静的負荷荷重が小である方が高温側の上限衝撃値が高い傾向がみられる。低温側衝撃値に関しては各条件下の試験片とも -40°C で近接した値を示す。図2.2.3(a)~(d)から吸収エネルギーの遷移には、実験範囲内で有意な差は無いと考えられる。

動的負荷を加えた後に行った衝撃試験結果は図2.2.3(e), (f)にまとめられ、繰返し数が少なく、腐食期間が短いにも拘らず、V字型切欠ともに大気中での破損エネルギー遷移温度は塩水中のものより低い。即ち繰返し荷重、腐食の後にも切欠底にき裂は観察されなかったが塩水中繰返し負荷による損傷は靱性を劣化させる影響がある。静的な負荷条件に比べ腐食環境下の疲労は靱性におよぼす影響が強いようである。

腐食が材料の切欠靱性におよぼす影響をみるには静的負荷条件では更に高応力状態とし、また腐食環境下における保持時間を長くする必要がある。

3. 不活性ガスによる防食法の実験研究

バラストタンク内のデッキ裏で腐食が激しいのは、高温多湿の環境の中で、Wet-dryの繰り返し、さらには噴霧状態による酸素の多量の供給率によると考えられている。このような腐食は隅角部で特に顕著で応力集中部では疲労損傷につながる。したがって、このような腐食の防止対策が早急に必要なとなる。

デッキ裏は電気防食が効きにくいので、不活性ガス充填による防食、特殊塗料による防食などが考えられる。本年度は、不活性ガスによる防食法の効果を定量的に求めるため以下の研究を行なった。

3・1 暴露試験(素材および溶接材)

常温～高温(80℃)多湿、かつWet-dryの繰り返しの環境の中で、酸素が存在する場合と不活性ガスが充填された場合とで腐食がどの程度異なるかを調べる。

Scrubberを通った焼ガスの組成は次のようなものである。

N_2	80 vol %	O_2	2～4 %	H_2O	$< 250 \text{ mg/m}^3$
CO_2	12～14 %	SO_2	0.02～0.03 %		

このような条件から試験要因は、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 SO_2 、塩分などが考えられる。

3・1・1 供試材

(1) 素材 表 3・1・1 の組成の造船用A級軟鋼板から 巾40×長さ60×厚さ5.2 mmの試片を切り出し、表面をエメリー紙0番まで研磨した。

表 3・1・1 供試材の化学成分(wt%)

C	Si	Mn	P	S
0.15	0.03	0.84	0.008	0.011

(2) 溶接材 素材と同組成の材料をV開先で溶接し(条件:表 32V, 630A, 60 cm/min; 裏 34V, 720A, 52 cm/min)、素材と同寸法の試験片を作製した。試験片の形状、寸法を図 3・1・1に示す。表面をエメリー紙0番まで研磨した。

3・1・2 試験方法

試験片をバックライト治具に取付け、図 3・1・2に示される試験槽の中で、

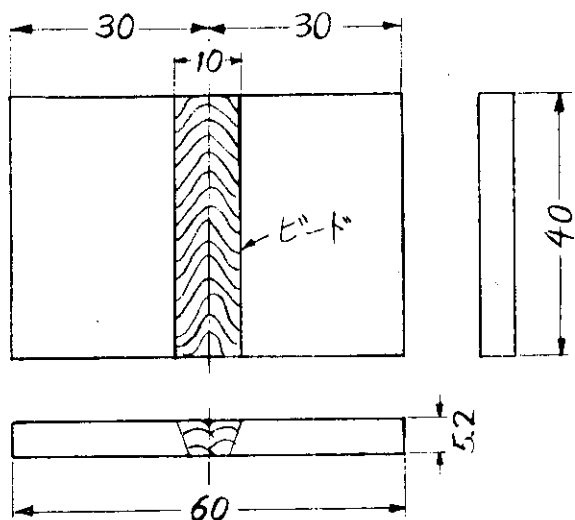


図 3.1.1 試験片の形状、寸法

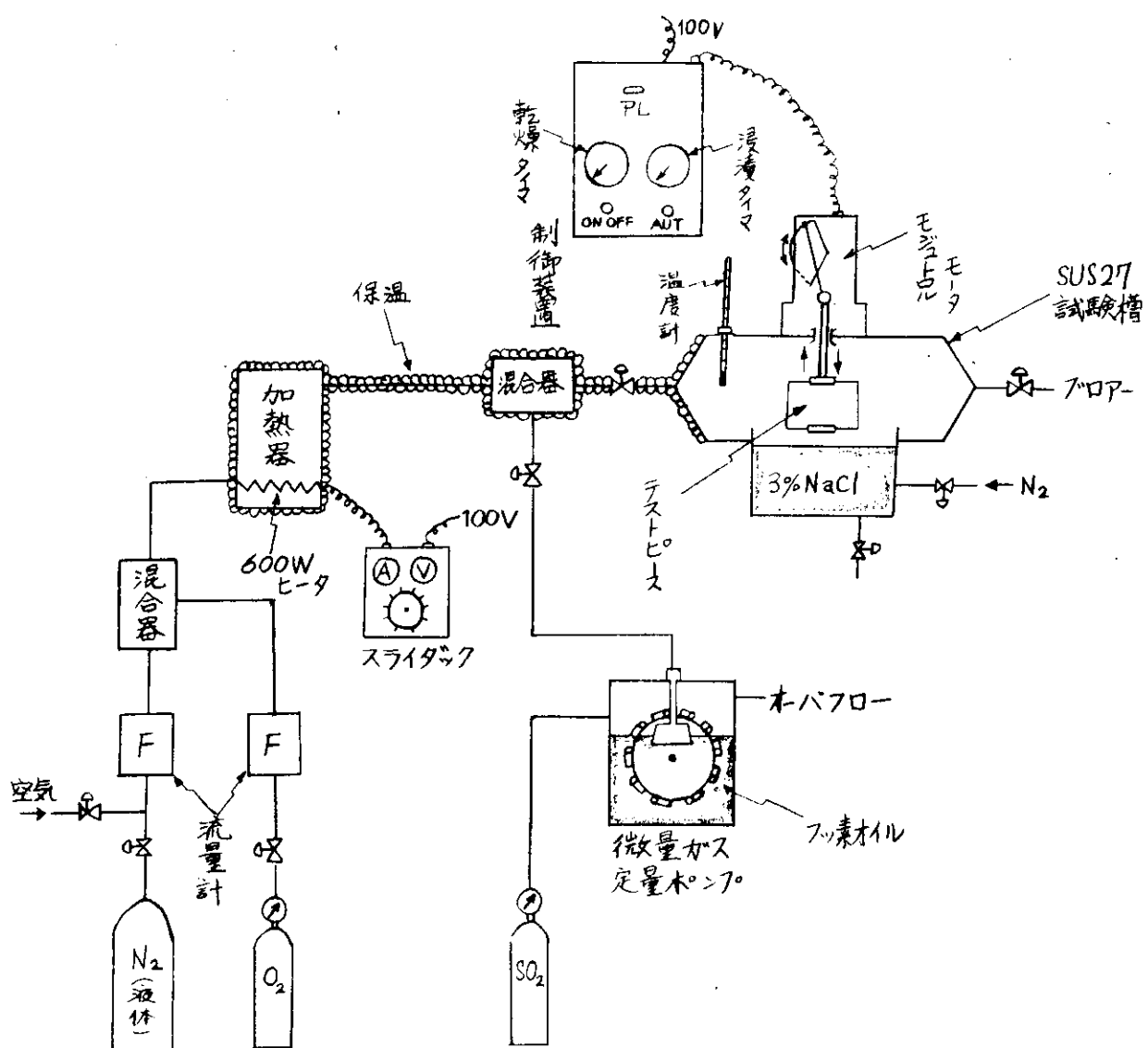


図 3.1.2 発露試験フロー図

Wet-dryの繰り返し試験を行なった。Wetは3% NaCl 溶液中浸漬、dryは乾燥気体の送風(流量2~4 m^3/H)によって行なった。溶液温度は15~20 $^{\circ}\text{C}$ 、気体温度は25~75 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で試験条件に応じて変化させた。試験治具はモジューロールモータに直結され、制御装置のタイマによって周期的に上げ下げされ、Wet-dryの繰り返しが行なれる。

試験として、(1)大気中、(2)亜硫酸ガス雰囲気中、(3)窒素ガス雰囲気中、(4)酸素を含む窒素ガス雰囲気中、(5)酸素および亜硫酸ガスを含む窒素ガス雰囲気中における発露試験を行なった。試験後錆を5% HCl + 0.5% イビット 溶液中で酸洗後、腐食量を $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{day}$ で求めた。

3.1.3 試験結果

(1) 大気中における発露試験

塩水浸漬—空气中乾燥のWet-dryの繰り返し条件下で、鋼の腐食量におよぼす空气中乾燥時間および空気温度の影響について検討した。

(a) 空气中乾燥時間の影響(素材について)

Wet-dryのサイクルを(i) 60 sec-5 min, (ii) 60 sec-10 min, (iii) 60 sec-20 minの三通りに変化させた。これはいずれもタイマ設定時間で、塩水に浸る時間は約40 secである。液温は室温(15~20 $^{\circ}\text{C}$)で、空気温度は40 $^{\circ}\text{C}$ 、流量は3 m^3/H である。錆の発生状態を写真3.1.1に示す。60 sec/5 minのサイクルではこぶ状の赤錆、60 sec/10 minおよび60 sec/20 minでは固い褐色の錆が生じた。腐食量とサイクル時間との関係を図3.1.3に示す。乾燥時間が長くなるにつれて腐食量は減少する。

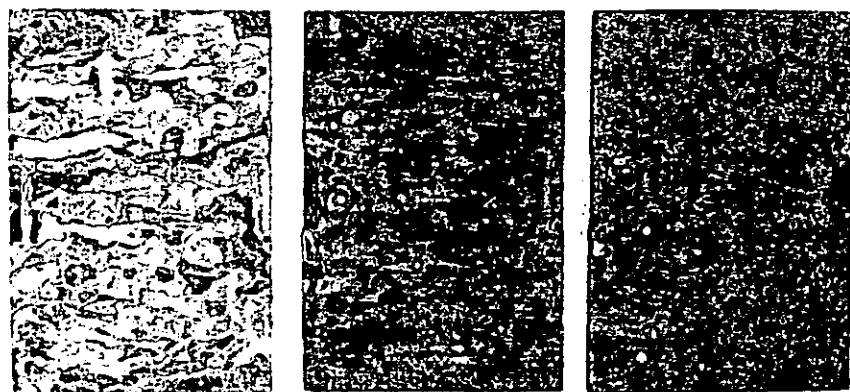


写真 3.1.1 錆の状態におよぼす空气中乾燥時間の影響

A: wet 60 sec/dry 5 min, B: 60 sec/10 min,

C: 60 sec/20 min

いずれも48 Hr 試験

(b) 空気温度の影響（素材および溶接材について）

Wet-dry のサイクルを 60 sec - 5 min と一定にして、空気温度を (i) 25°C, (ii) 40°C, (iii) 60°C, (iv) 75°C の四通りに変化させた。空気流量は 3 m³/h である。錆の発生状態を写真 3-1-2 に示す。25°C および 40°C では、こぶ状の赤錆が発生した。60°C および 75°C では固い褐色の錆が生じた。素材と溶接材とでは、試験後の錆の付着状態に差異が認められないが、試験初期では溶着金属における錆の付着量が母材に比較して著しく多かった。腐食量と空気温度との関係を図 3-1-4 に示す。

空気温度が高くなる程腐食量は増す。素材と溶接材とでは腐食量に差がない。溶接材では錆を落とした後表面を観察すると、60°C および 75°C で溶着金属部が若干選択的に腐食されていた。

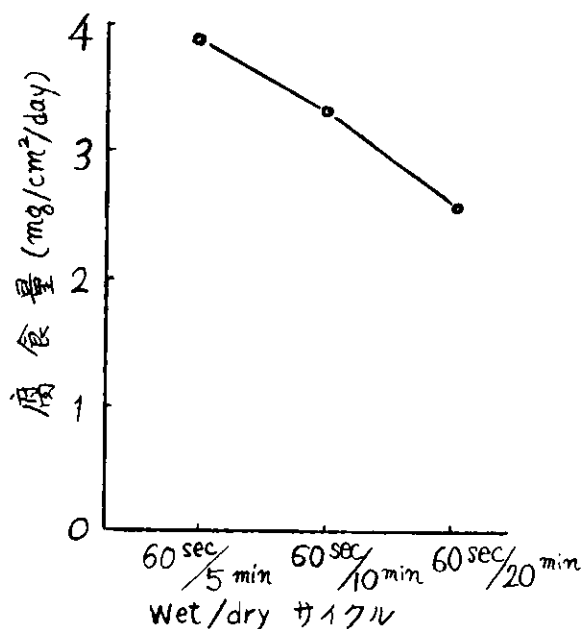


図 3-1-3 腐食量と Wet/dry サイクルとの関係

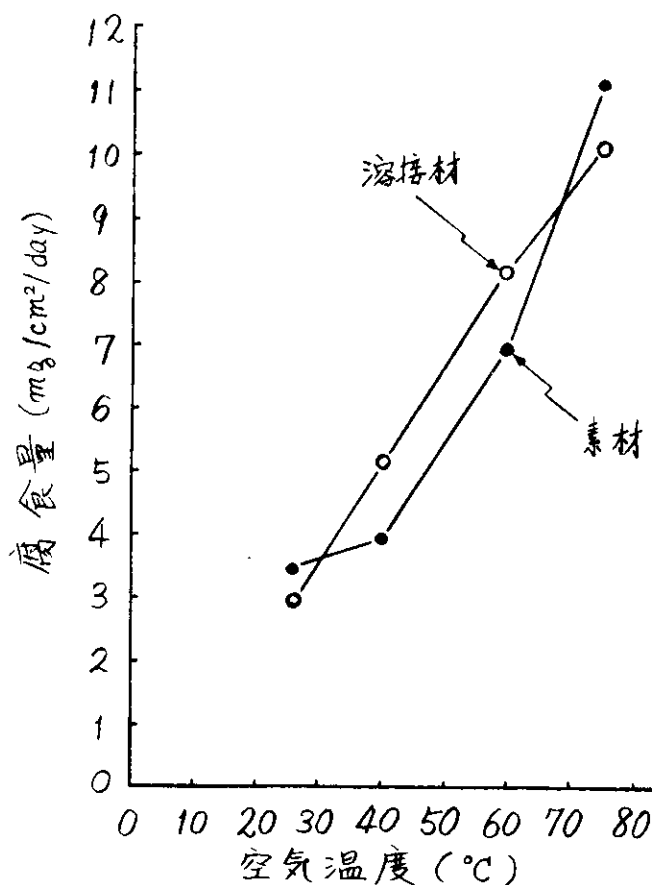


図 3-1-4 腐食量と空気温度との関係

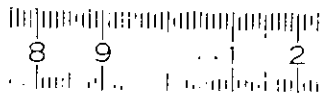
(2) 亜硫酸ガス雰囲気中における発露試験

Wet-dry の繰り返し条件下で鋼の腐食量におよぼす SO₂ の影響を大気中および脱気雰囲気中で検討した。

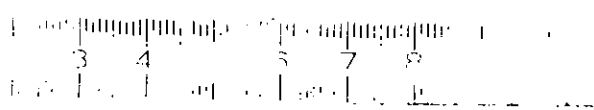
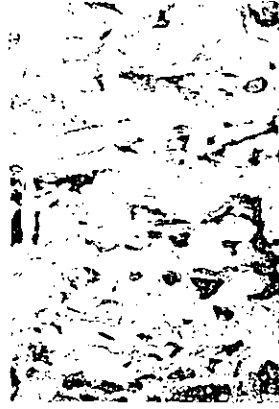
(a) 大気中における SO₂ の影響

塩水浸漬 - SO₂ を含む空气中乾燥の Wet-dry 繰り返し試験を 72 ~ 88 Hr 行った。Wet-dry サイクルを 60 sec - 5 min, 液温を室温, 空気温度を 60°C, 流量を 3.6 m³/h とした。SO₂ 量は 56 ppm, 167 ppm, 444 ppm の 3 種類である。試験後に溶液の pH を測定したところ、試験前の pH ~ 7 が pH

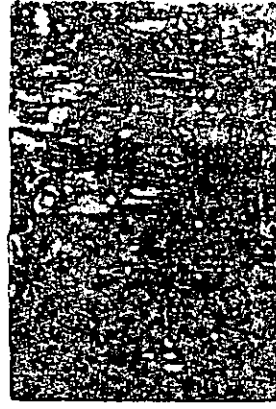
素 材



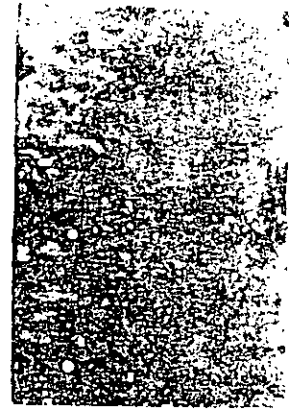
25°C
120 Hr 試験



40°C
96 Hr

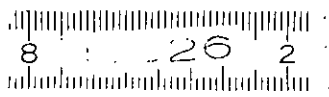


60°C
63 Hr



75°C
72 Hr

溶 接 材



25°C
120 Hr 試験



40°C
96 Hr



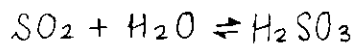
60°C
63 Hr



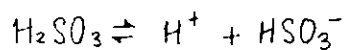
75°C
72 Hr

写真 3-1-2 鋳の状態におよぼす空気温度の影響

2.7～4.3になっていた。錆の発生状態を写真3-1-3に示す。層状の剝離しやすい赤錆が生じた。腐食量におよぼすSO₂の影響を図3-1-5に示す。SO₂量が増すと腐食量が増加するが、200 ppm以上については明確ではない。この腐食量の増加は

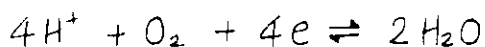


(3-1-1)



(3-1-2)

に示されるように亜硫酸が生成されて(SO₂の水への溶解度 1.5 mol/L) 、



(3-1-3)

のようにO₂の外にH⁺イオンが腐食の陰極反応に寄与することに基づいている。大気開放水中における鉄の腐食速度は、pH<3.5ではpHが小さくなると共に著しく大きくなるが、3.5<pH<10ではほぼ一定である⁽¹⁾。従って444 ppmのSO₂濃度で腐食量が減少したのは、この効果によると考えられる。素材に比べて溶接材の腐食量が多いが、顕微鏡観察によると特に溶接部が腐食された形跡はない。

(b)脱気雰囲気中におけるSO₂の影響

脱気した塩水浸漬—SO₂を含む窒素雰囲気中乾燥のWet-dry繰り返しを44Hr行なった。サイクルを60 sec—5 min, 液温は室温, 雰囲気温度は60℃, 窒素ガス流量を2.4 m³/hとした。気相中、塩水中の酸素は窒素ガスによって、試験に先立って予め除去した。SO₂の量は250 ppmとした。試験後に溶液のpHを測定したところpH 2.4になっていた。

この雰囲気中での腐食量を、空気のみ雰囲気および空気中にSO₂を含む雰囲気中での腐食量と比較して表3-1-2に示す。空気を含む雰囲気中よりは腐食量が減少するが、完全に脱気してもSO₂を含めば亜硫酸の生成によってpH低下が起こり、かなりの腐食を生ずる。従って、タンクの

(1) 柴田：防食技術, 18 (1969), 415.

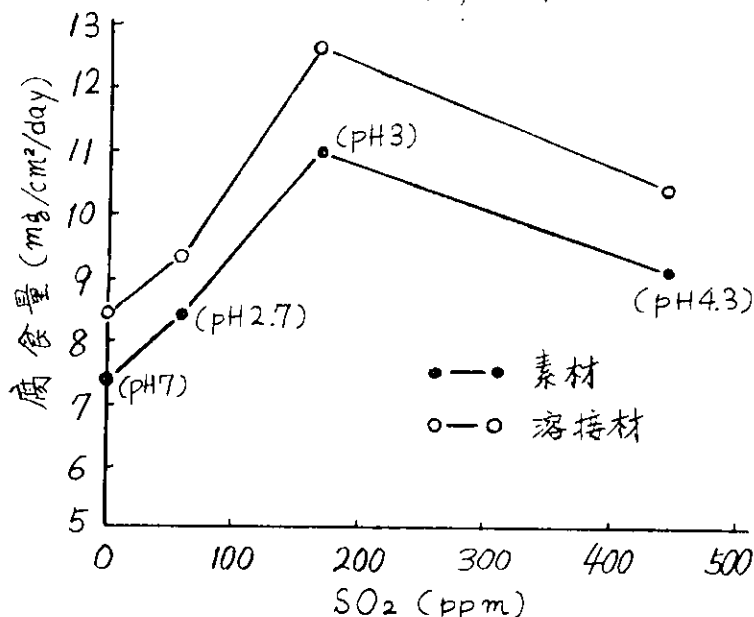


図 3-1-5 腐食量におよぼす SO₂ の影響

表 3-1-2 60℃の各種雰囲気中での腐食量 (mg/cm²/day)

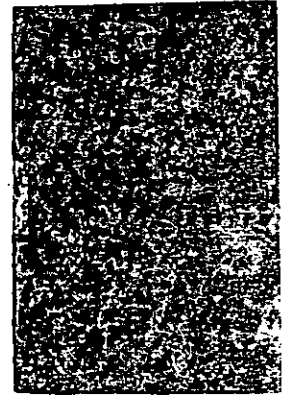
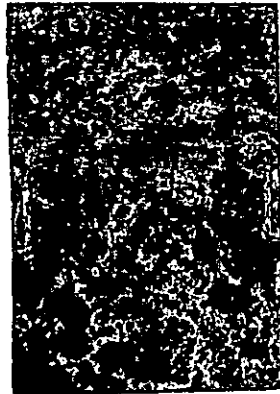
非脱気塩水浸漬—空気中乾燥 (pH 7)	素材	7.35
	溶接材	8.36
非脱気塩水浸漬—SO ₂ を167 ppm含む空気中乾燥 (pH 3)	素材	10.97
	溶接材	12.70
脱気塩水浸漬—SO ₂ を250 ppm含む窒素雰囲気中乾燥 (pH 2.4)	素材	5.55
	溶接材	5.58

SO₂ 56 ppm

167 ppm

444 ppm

素材



溶接材

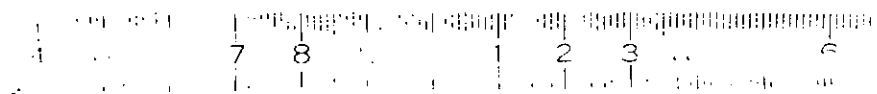
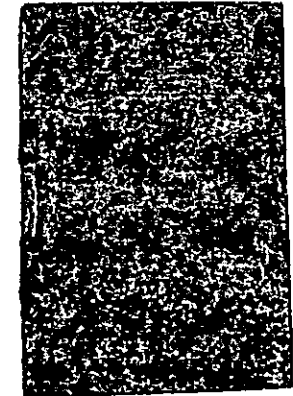


写真 3-1-3 SO₂を含む空気中における腐食

素材

溶接材



写真 3-1-4 250 ppm SO₂を室素雰囲気中における腐食

の防食をする場合、廃ガス中の酸素を除去した不活性ガスによってタンク間の空気を置換し得たとしても、SO₂が数十ppm以上含まれるならば、デッキ裏の凝縮水滴や船のローリングによる飛沫滴の部分では、亜硫酸の生成によるpH低下が起こり、かなりの腐食を生ずることが予想される。

腐食後の表面状態を写真3.1.4に示す。空気を含む場合と異なり全面均一腐食(General corrosion)で、黒褐色の皮膜が生じている。

(3) 窒素ガス雰囲気中における腐食

非脱気塩水浸漬—窒素ガス雰囲気中乾燥、脱気塩水浸漬—窒素ガス雰囲気中乾燥のWet-dry繰り返し条件下で、鋼がどの程度腐食するかを検討した。繰り返し試験を44Hr行なった。サイクルを60sec—5min, 液温を室温、雰囲気温度を60℃、窒素ガス流量を2.4m³/hとした。気相中、塩水中の酸素は窒素ガスによって、試験に先立って予め除去した。

錆の発生状態を写真3.1.5に、腐食量 表3.1.3 60℃の各種雰囲気中での腐食量(mg/cm²/day)

を空气中乾燥の場合の腐食量と対比させて表3.1.3に示す。塩水中の溶存酸素を除去しない場合も除去した場合も、窒素ガス雰囲気中乾燥の腐食量は空气中乾燥の腐食量の1/60になっている。(しかし試験時間をさらに長期にすれば、錆の発生状態からも明らかのように、塩水中の酸素を

非脱気塩水浸漬— 空气中乾燥	素材	7.35
	溶接材	8.36
非脱気塩水浸漬— 窒素ガス雰囲気中乾燥	素材	0.13
	溶接材	0.13
脱気塩水浸漬—窒 素ガス雰囲気中乾燥	素材	0.13
	溶接材	0.13



(a) 非脱気塩水中

(b) 脱気塩水中

写真3.1.5 窒素ガス雰囲気中における腐食

SC, S37: 素材, WS, WS30: 溶接材

除去しなければ、腐食量は $0.13 \text{ mg/cm}^2/\text{day}$ 以上になると考えられる。塩水中の溶存酸素と雰囲気中の酸素を除去した場合には、完全な防食効果が期待出来る。

(4) 酸素を含む窒素ガス雰囲気中における発露試験

Wet-dry の繰り返し条件下で鋼の腐食量におよぼす酸素の影響を窒素ガス雰囲気中で検討した。繰り返し試験を 43~45 回行った。サイクルを 60 sec - 5 min, 液温を室温, 雰囲気温度は 60°C , 窒素ガス流量を $2.4 \text{ m}^3/\text{h}$ とした。試験に先立って窒素ガスを流して空気を置換した。 O_2 量は窒素ガス量に対して, 1%, 4%, 10% の三通りに変化させた。図 3-1-6 に腐食量と酸素濃度との関係を示す。

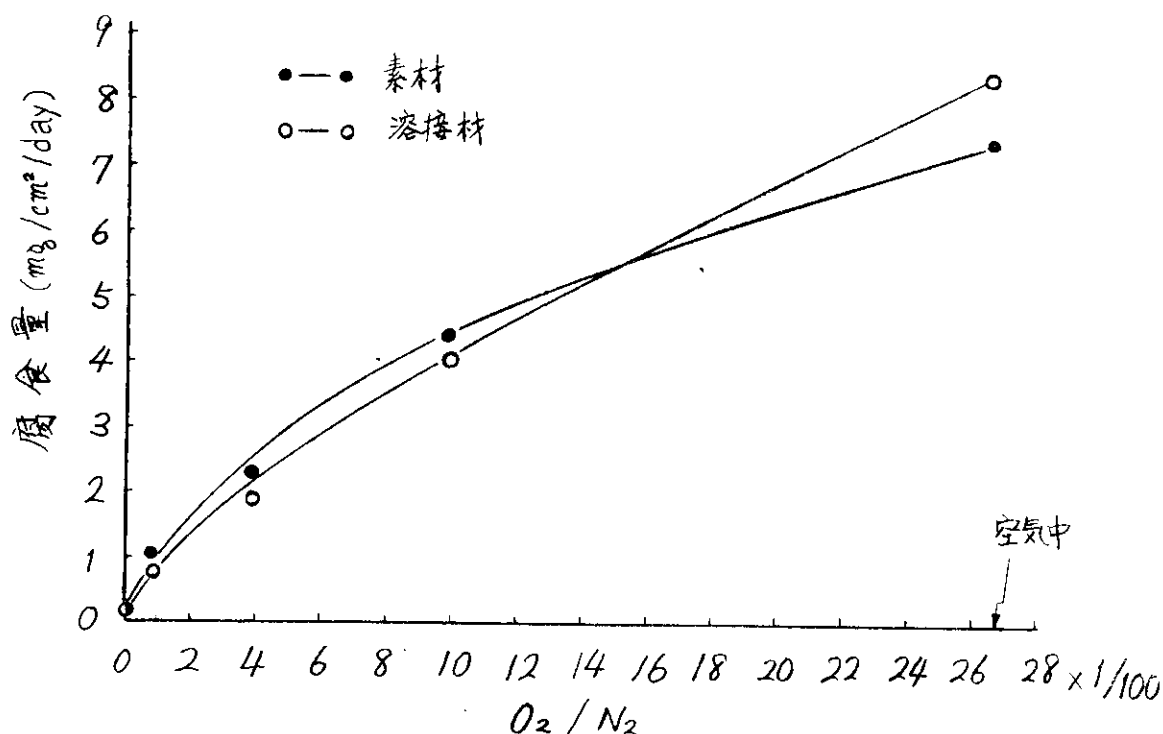


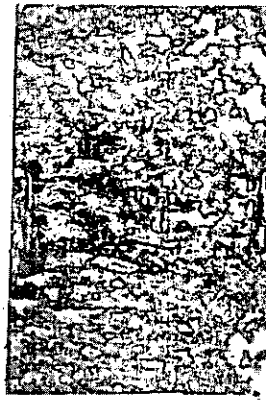
図 3-1-6 腐食量と酸素濃度との関係

酸素濃度が高くなるにつれて腐食量は増大するが、それは濃度に対して直線的ではない。Scrubber を通った焼ガス中には酸素が 2~4% 含まれるが、この程度の酸素濃度でも大気中において生じる腐食量の $1/5 \sim 1/3$ の腐食が生ずる。錆の発生状態を写真 3-1-6 に示す。酸素濃度が 0% (脱気) および 26.7% (空気中) の場合の錆の発生状態については、既に写真 3-1-5 および写真 3-1-2 に示した。酸素濃度が低くなるにつれて発錆量は少なくなる。錆はこぶ状の赤錆である。

素 材

溶 接 材

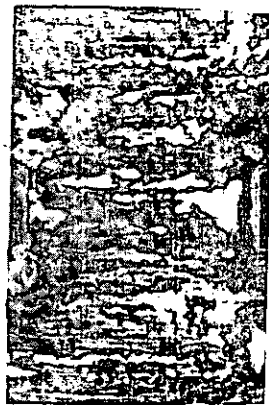
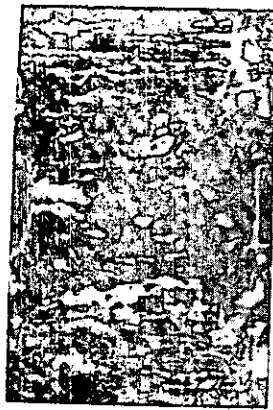
(a) O_2/N_2
= 0.10



素 材

溶 接 材

(b) O_2/N_2
= 0.04



素 材

溶 接 材

(c) O_2/N_2
= 0.01



写真 3-1-6 鋼の発錆状態におよぼす
酸素濃度の影響

(5) 酸素および亜硫酸ガスを含む窒素ガス雰囲気中における発露試験

酸素および亜硫酸ガスが腐食を左右する因子であることが明らかになったので、これらをタンクの防食に使用する瘻ガス中の組成に合せた窒素ガスを主体とする混合ガスを作り、この雰囲気中で Wet-dry の繰り返し発露試験を 44Hr 行なった。サイクルを 60sec - 5min, 液温を室温、雰囲気温度を 60℃, ガス組成を窒素ガス 96%, 酸素 4%, 亜硫酸ガス 230ppm とした。試験後に溶液の pH を測定したところ、pH 3.5 であった。

写真 3-1-7 に発露状態を、表 3-1-4 に腐食量を空气中乾燥および窒素ガス雰囲気中乾燥の場合と対比させて示す。

表 3-1-4 60℃ の各種雰囲気中での腐食量 (mg/cm²/day)

塩水浸漬 - 空气中乾燥 (pH7)	素材	7.35
	溶接材	8.36
塩水浸漬 - 窒素ガス雰囲気中乾燥 (pH7)	素材	0.13
	溶接材	0.13
塩水浸漬 - 酸素および亜硫酸ガスを含む窒素雰囲気中乾燥 (pH3.5)	素材	8.52
	溶接材	9.31

素材

溶接材

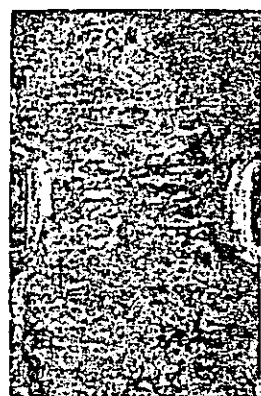
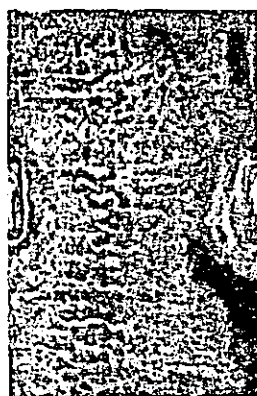


写真 3-1-7 酸素および亜硫酸ガスを含む窒素ガス雰囲気中における鋼の腐食状態

剥離し易い赤錆が生じた。窒素ガスのみの雰囲気中の腐食量の約 70 倍の腐食が起こり、それは大気中における腐食量よりも多い。この著しく大きい腐食速度は溶液の容量が小さかったため、容易に pH の低下が起こったことに起因しているものの、このガス組成のような瘻ガスによってタンクを防食する場合、デッキ裏の凝縮水滴や船のローリングによる飛沫滴の部分では、腐食の陰極反応を酸素の外に、亜硫酸の生成によって生じた水素イオンが分担するため、かなりの腐食が起こることが考えられる。従ってタンクの防食をほぼ完全に行なうためには、酸素および亜硫酸ガスを除去する必要がある。

3-1-4 まとめ

常温～高温多湿、かつ Wet-dry の繰り返しの環境の中で、酸素が存在する場合と不活性ガスが充填された場合とで腐食がどの程度異なるかを調べた結果はつぎのようにまとめられる。

不活性ガス(窒素ガス)の中に酸素が含まれる場合、防食効果は $O_2/N_2 =$

0.1 では 47% , $O_2/N_2 = 0.04$ では 74% , $O_2/N_2 = 0.01$ では 88% になる。しかし焼ガスとはほぼ同組成の $O_2/N_2 = 0.04$, SO_2 230 ppm のガスの場合、防食効果は -13.5% になる。従って、タンクの防食では亜硫酸ガスの除去が課題といえる。

3・2 分極特性測定 (素材)

電解質溶液中に全浸漬された鉄鋼および薄膜電解質溶液に覆われた鉄鋼の分極性を調べる。後者は噴霧状態に相当し、薄膜の場合には酸素の拡散が容易なので腐食が促進される可能性がある。これは実働条件に近いので、このような状態で分極特性を測定出来る技術を開発することは、実際の腐食条件を知り、その上で防食を行なうために是非とも必要である。全浸漬された鉄鋼および薄膜電解質溶液に覆われた鉄鋼の分極特性を酸素存在下と不活性ガス充填下で測定して、不活性ガスの効果を調べる。

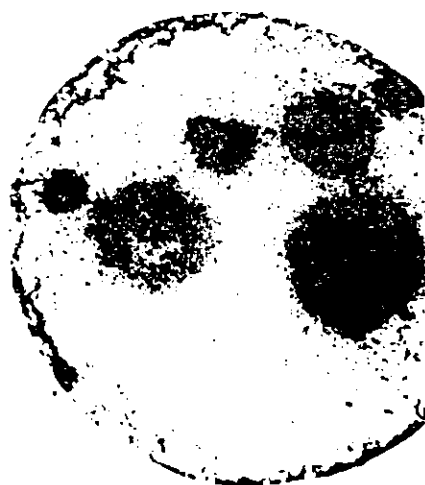
3・2・1 発錆の観察

エメリー研磨面、バフ研磨面、電解研磨面 (材料はいつでも軟鋼) に水道水および蒸留水を滴下して、乾燥する際に発生する錆のパターンを顕微鏡によって観察した。錆のパターンの1例を写真 3・2・1 に示す。エメリー研磨面では全面腐食、バフ研磨面では斑点状の局部腐食、電解研磨面では水滴周辺のメリスカス部分での局部腐食となる。腐食は金属表面の欠陥部で起こり、酸素の拡散によって支配される。水道水を滴下したエメリー研磨面、バフ研磨面における錆はこのような腐食に属する。しかし電解研磨面における腐食は水線部に見られる隙間腐食によるものと考えられる。蒸留水を滴下したバフ研磨面では大した腐食が認められない。従って酸素の外に溶存成分が腐食に影響をおよぼしている。

3・2・2 分極特性測定方法

分極特性測定装置の外観を写真 3・2・1 に、概要を図 3・2・1 に示す。試料 ($25 \times 30 \text{ mm}^2$) の移動は横軸 (20 mm) を手動、縦軸 (30 mm) を手動または自動により、自動の場合送り速度は 1 および 2 mm/min である。0.03 ~ 0.1 mmφ の Pt 線を 1 mmφ の絶縁樹脂に埋込み、一端を露出させて基準電極とする。この面を液中で測定面に密着して、電極を走査する。そして腐食によって起こる電位変化をキャッチする (図 3・2・2)。金属表面には酸化皮膜が存在するが、これは電極走査によって損われないことが抵抗測定によって確かめられている。また Pt 電極と地金間の入力抵抗は $10^{12} \Omega$ 程度で、測定系によって、キャッチされた電位は影響されない。キャッチした電位差は電位差計を介して記録計に記録される。電極径が小さく、地金に近く設定される程検出感度がよい。

1 mm



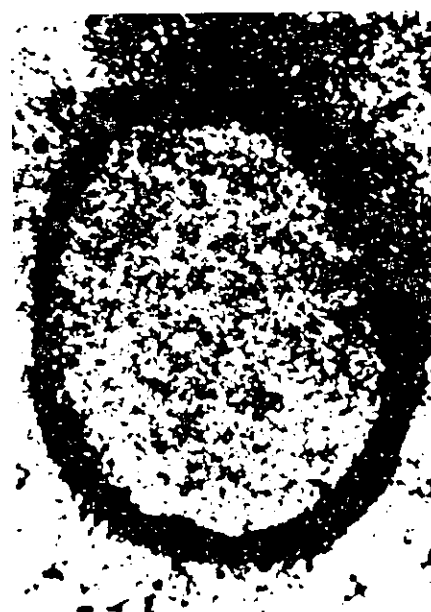
(a)



(b)



(c)



(d)

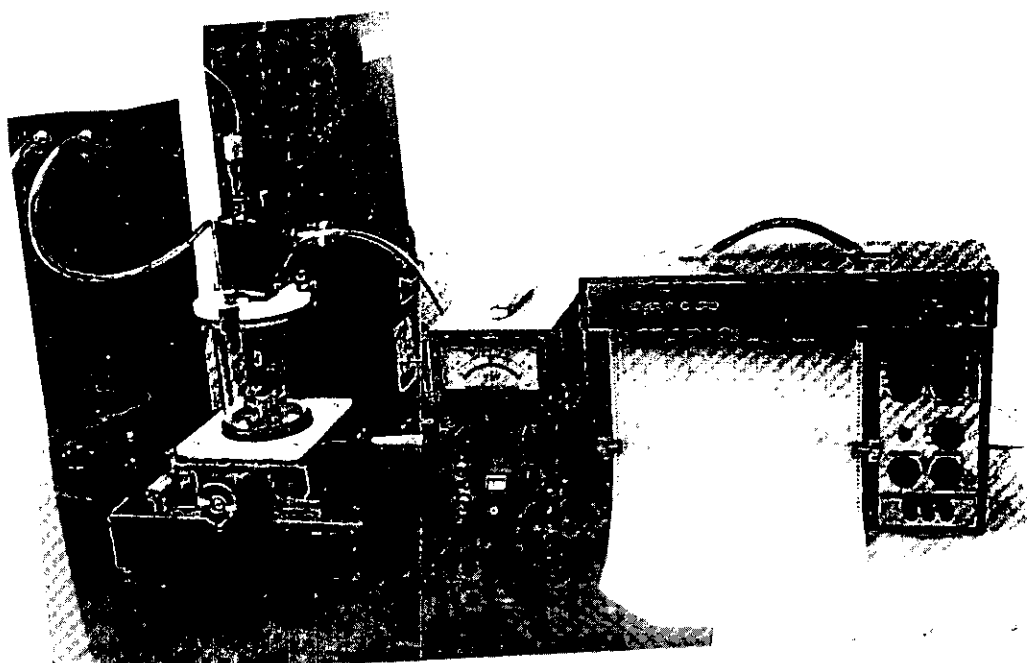
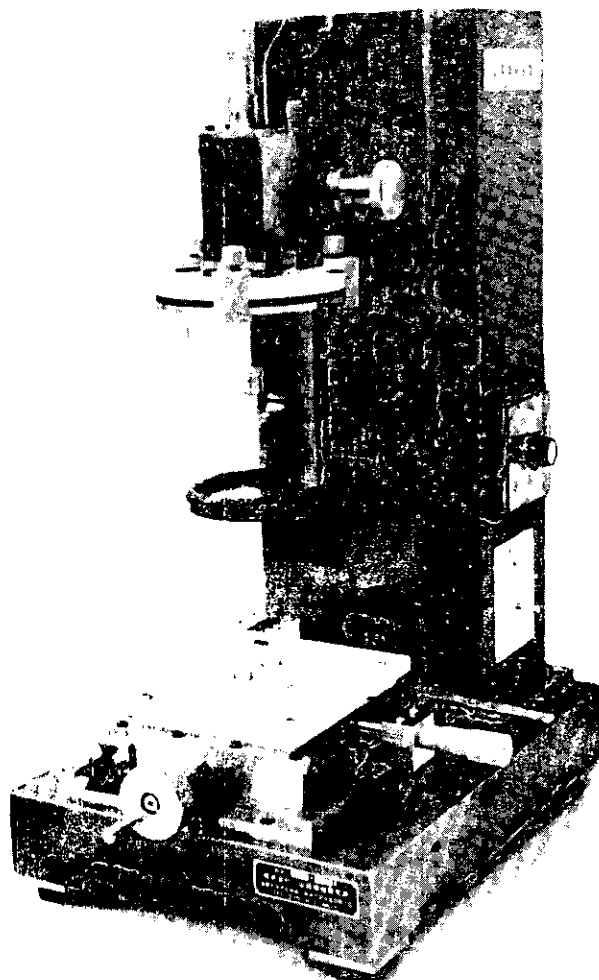
写真 3・2・1 いろいろな表面状態の鋼の錆の錆のパターン

(a) バフ研磨面に水道水滴下

(b) バフ研磨面に蒸留水滴下

(c) エメリー研磨面に水道水滴下

(d) 電解研磨面に水道水滴下



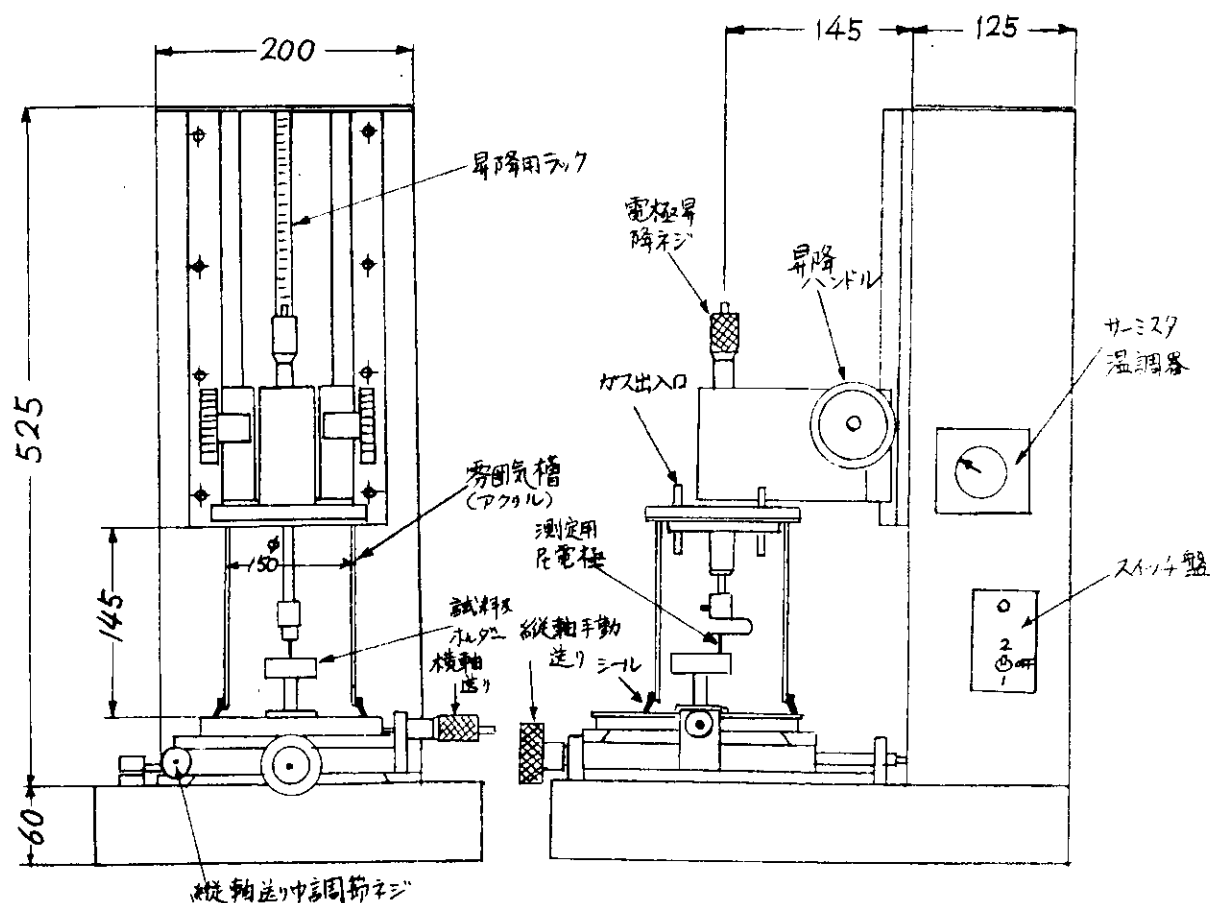


図 3.2.1 分極測定装置概要

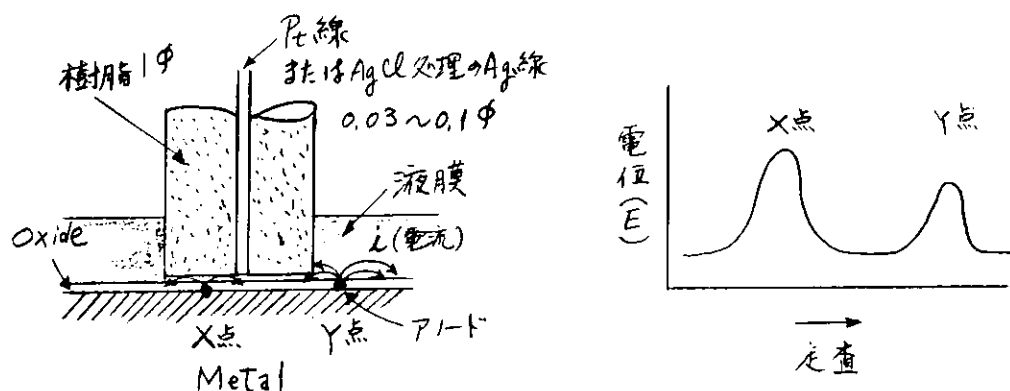


図 3.2.2 測定時の電極とキャッチした電位の模式図

3.2.3 測定結果

(1) 13 G 鋼 (図 3.2.3)

水道水を滴下した場合には何んらの電位差変化もキャッチ出来ない。いっぽう 3% 食塩水を滴下して電極を反復走査すると、その過程で電位差変化をキャッチすることが出来た。水道水中では腐食が起らず、食塩水中では腐食が起っていると考えられる。

(2) 亜鉛と銅とを埋込んだ鉄鋼 (図 3.2.4)

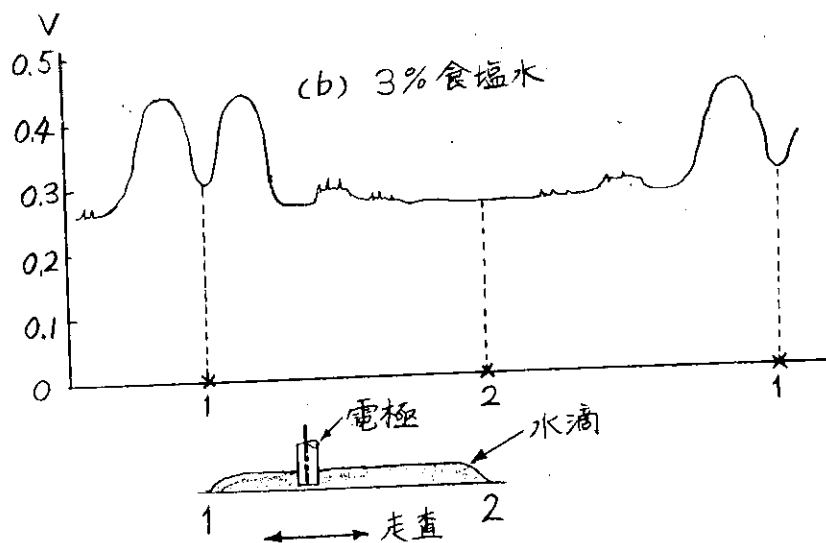
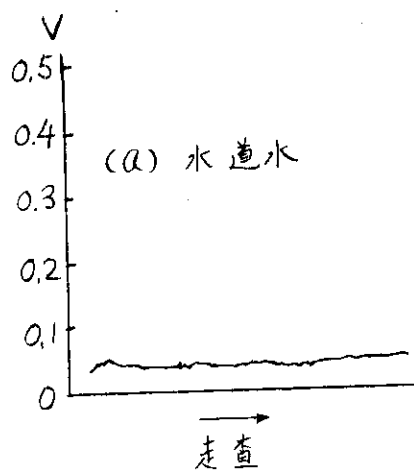


図 3-2-3 13Cr鋼における測定例

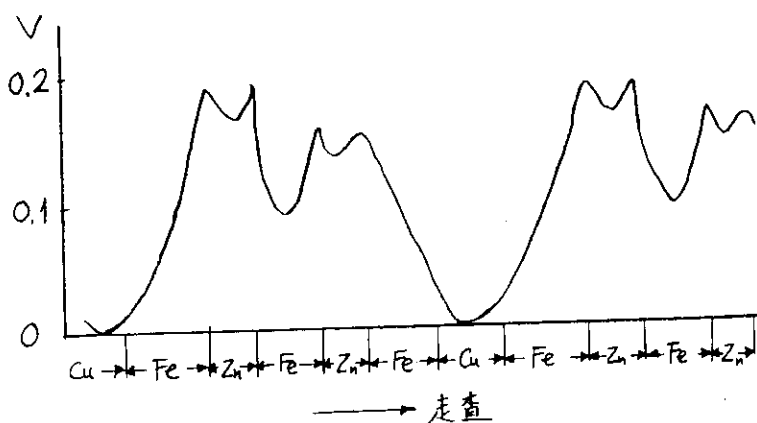
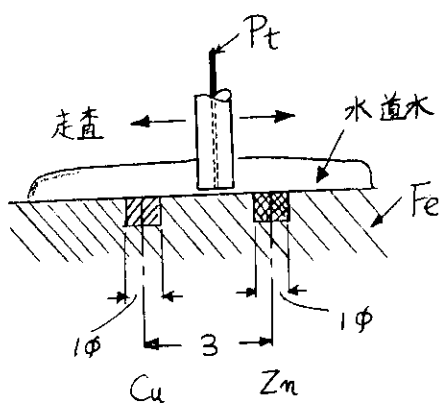


図 3-2-4 亜鉛と銅とを埋込んだ鋼における測定例

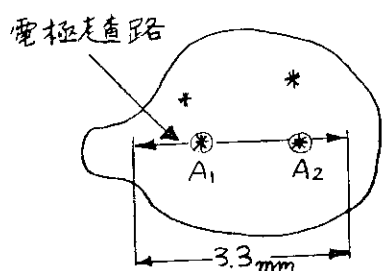
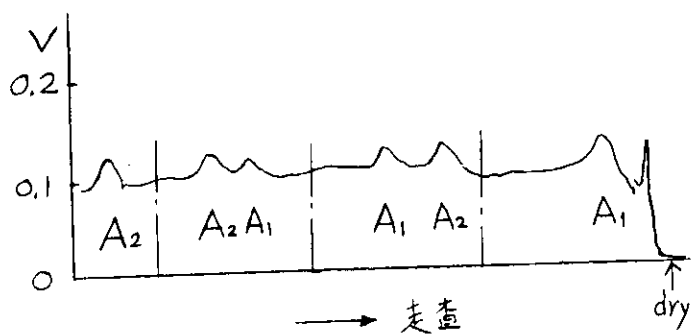


図 3-2-5 バフ研磨した鋼に水道水を滴下したときの測定例

1 mmφの亜鉛と銅とを軟鋼に埋込んだものに水道水を滴下して電極を反復走査した。検出出来た電位差はガルバニックの電位変化を表していると考えられる。

(3) バフ研磨した軟鋼 (図 3・2・5)

バフ研磨した軟鋼に水道水を滴下して数分経過後に図 3・2・5 の写真に見られる錆が生じた。この錆の A₁ および A₂ 点を通るように電極を反復走査させた。A₁ および A₂ 点でピーク電位をキャッチ出来た。

3・2・4 まとめ

酸素を含む薄膜電解質溶液に覆われた鉄鋼の分極特性を白金を基準電極として試作した分極特性装置によって測定した。測定結果は現在のとおり数例にすぎないが、図 3・2・5 に見られるような錆点に対応する電位のピークを測定した。今後がス雰囲気をいろいろ変化させた場合の測定に対する基礎がほぼ確立された。

4. 重畳波形下の腐食疲れ試験

4.1 はしがき

大気中および食塩水中 (Wet-Dry) で一定振幅の平面曲げ試験および重畳波の平面曲げ試験を行なう。重畳波としては一次応力が正弦波にゆつくり変化する二次波がそれに重畳する波形での疲れ試験を行なう。

4.2 実験装置及び方法

実験に使用した装置の概観の写真を図4.21に示す。試験機は図4.22に示すので、4kg-m シェンク式平面曲げ疲労試験機にロータースをとって重畳形での疲れ試験ができるようになっている。重畳波の疲労試験で一次波はロータースにより、二次波は駆動モーターで与えられる。今回の重畳波試験は一次波を36rpm, 二次波を3600rpmに選んで実験を行なった。なお、一定振幅での疲れ試験では3600rpmで行なった。

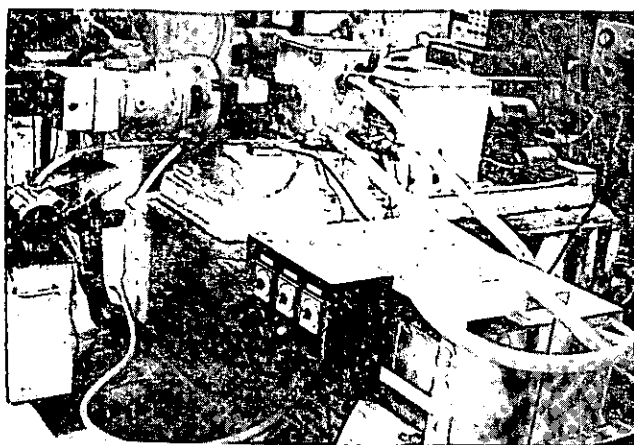


図4.21 実験装置概観図

腐食疲れ試験は図4.23に示す腐食装置を用いて実験を行なった。腐食装置の取付け部品の名称及び仕様については表4.2.1に示す通りである。

腐食液は3%食塩水 (PH8) の人工海水を用い、図4.24に示す腐食サイクルで実験を行なった。この腐食サイクルは吸水→排水→乾燥→吸水の循環で、各々の時間 T_1 , T_2 , T_3 を各タイマーで最初にセットしておけば、あとは自動的にその循環を繰返す。この腐食サイクルは実船での外板に対する波浪、あるいはバラストタンク内の海水の鉄壁へのぬれの現象に近い状態を再現し、最も腐食としては激しい状態を想定して設定した。又吸水において試験片が食塩水中にとぶ

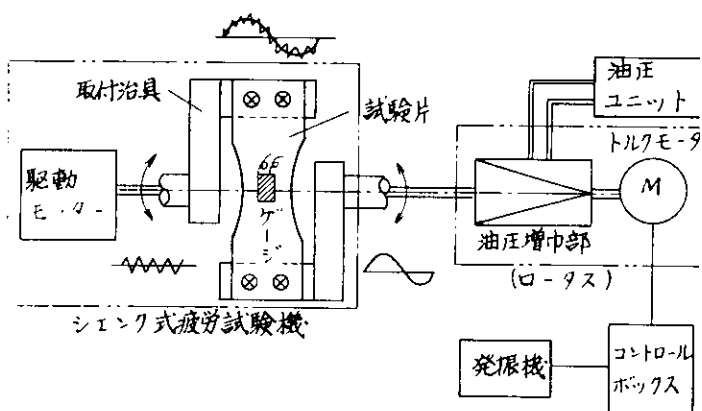


図4.22 実働荷重疲れ試験機

表4.2.1 腐食試験装置部品名称及び仕様

名 称	仕 様
腐 食 槽	塩化ビニル板 250×200×300 ^{mm} 8ℓ
腐食液タンク	塩化ビニル板 700×500×300 ^{mm} 80ℓ
腐食液移送ポンプ	ラボポン LP-20 20W 揚程 2m 吐出量 14ℓ/min
送 風 機	リングブロー CH1 0.125 kW 最大静圧 580 mmHg " 風量 0.58 m ³ /min

づけされている時は、液中の溶存酸素が腐食に大きく作用するために、図4.2.3の食塩水供給パイプの上側を水面よりあげ、空気が混合された食塩水が供給されるようにし、常に液中は過飽和の溶存酸素が存在している状態にした。なお、本実験で用いたセットタイムは、 $T_1 = 5$ 分、 $T_2 = 30$ 秒、 $T_3 = 1$ 分を選んだ。

試験片に供した材料はSS41材で、その化学成分及び機械的性質を表4.2.2、表4.2.3に示す。又試験片の形状は図4.2.5、に示すもので板厚4mm、板幅10mmの平滑試験片を用いた。

又液温は室温で実験を行なった。

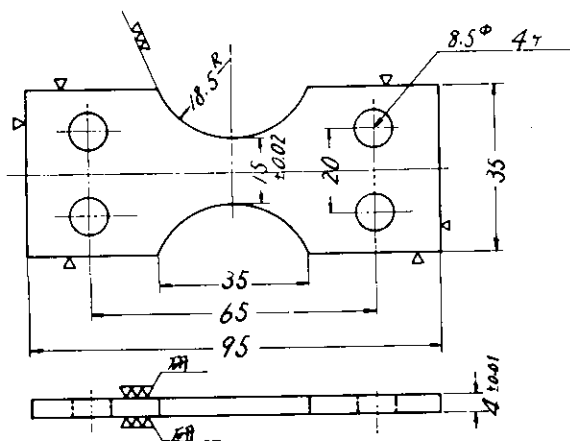


図4.2.5 平面曲げ試験片

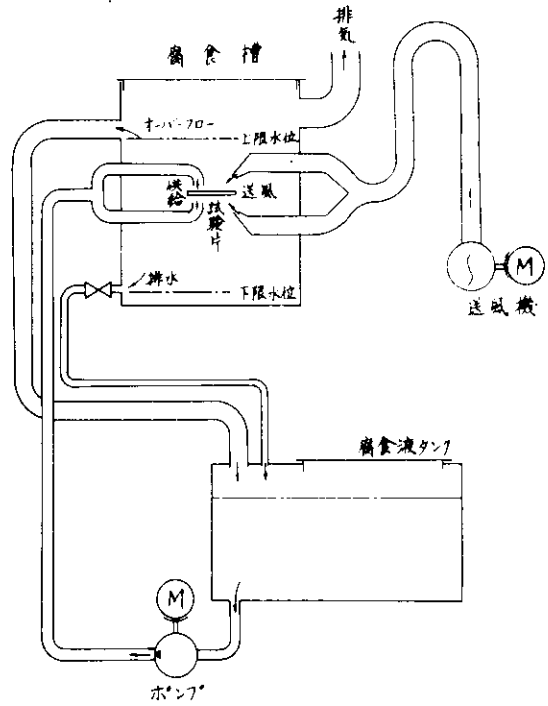


図4.2.3 疲労試験機用腐食試験装置概略図

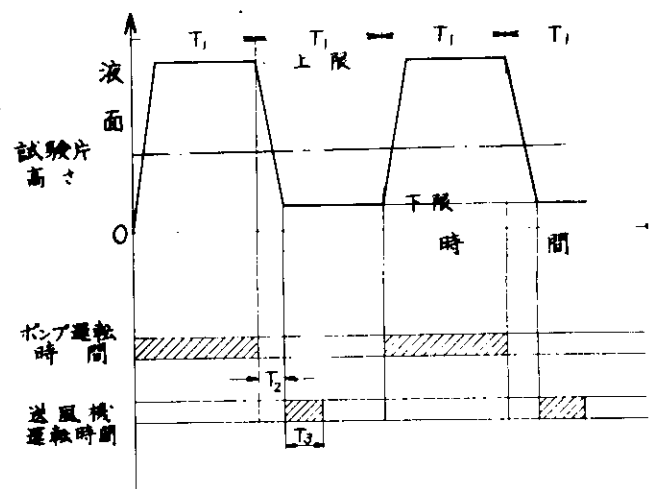


図4.2.4 腐食実験における腐食サイクル

表4.2.2 供試材の化学成分(%) (SS41)

C	Si	Mn	P	S	Mo	Cu
0.18	0.22	0.53	0.013	0.037	0.03	0.26

表4.2.3 供試材の機械的性質 (SS41)

降伏点 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
41	54	39	40

4.3 実験結果

空中での一定振幅疲れ試験結果、及び3%食塩水でのWet-Dry (5分-5分) (以下食塩水中とする) での一定振幅疲れ試験結果を表わすS-N線図を図4.3.1に示す。

空中において繰返し数 N が 10^7 回での疲れ強さ σ_w は約24 kg/mm^2 となり、これに対して食塩水中における同じく 10^7 回での腐食疲れ強さ σ_{wc} は約20

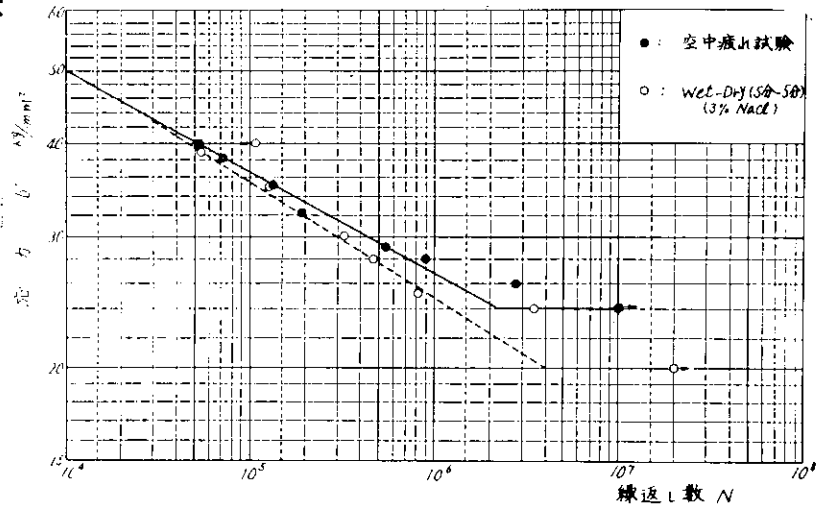


図4.3.1

一定振幅疲れ試験結果

kg/mm^2 の結果となった。この結果今回のSS41材の σ_{wc} は σ_w に比べて約20%低下するだけで顕著な差は得られなかった。

一定振幅における空中及び食塩水中での疲れ試験で得られた破面のマクロ写真の1例をそれぞれ図4.3.2, 図4.3.3に示す。前者が空中のもので $\sigma = 32 \text{ kg/mm}^2$, $N = 1.899 \times 10^5$ で破断したもの、後者が食塩水中での腐食疲れ試験結果で、 $\sigma_c = 28 \text{ kg/mm}^2$, $N = 4.857 \times 10^5$ で破断したものである。破面では明らかに両者に差があり腐食疲れ試験の場合は、表面から幾つものき裂が入ったと考えられるヘアークラックが破断写真で観察された。

次に空中及び食塩水中で重畳波をうける場合の疲れ試験結果を図4.3.4に示す。重畳波の試験の場合、一次応力を σ_1 、二次応力を σ_2 とすると $\sigma_{\max} = \sigma_1 + \sigma_2$ の選定であるが、今回は時間の都合で一定振幅において $N \approx 10^5$ で破断する応力 $\sigma = 36 \text{ kg/mm}^2$ を選んで実験を行なった。実験にさいしては $\sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2) = m$ とにおいてこの m の値を任意に選んで疲れ試験を行なった。

図4.3.4は $\sigma_{\max}$ で n_1 (一次波の繰返し数) で破断したものと、 $\sigma_1 + \sigma_2 = \text{一定}$ として σ_2 で n_2 (二次波の繰返し数) で破断したとしたものの結果を併せて図示した。即ち、前者は $\sigma_1 + \sigma_2 = 36 \text{ kg/mm}^2$ (一定) として重畳する二次波の応力が疲れ寿命に寄与しないと考えて整理したもので、空中の場合を●印、食塩水中の場合を○印で示した。この結果 $\sigma_{\max}$ で表わすとかなりのばらつきはあるが、一定振幅での疲れ寿命より寿命が低下することがわかった。即ちこの差が重畳波の影響で重畳波をうける材料の寿命は、一定振幅をうける場合の寿命より低下することがわかる。しかし空中と食塩水中で重畳波をうける場合の寿命の差は、 $\sigma_{\max} = 36 \text{ kg/mm}^2$ の場合にはほとんど差が表われない結果となった。

後者の場合は、 $\sigma_1 + \sigma_2 = 36 \text{ kg/mm}^2$ (一定) で一次波に重畳する二次波の影響を考えたもので、一次波にのる二次波によって、一定振幅のS-N線図の勾配に

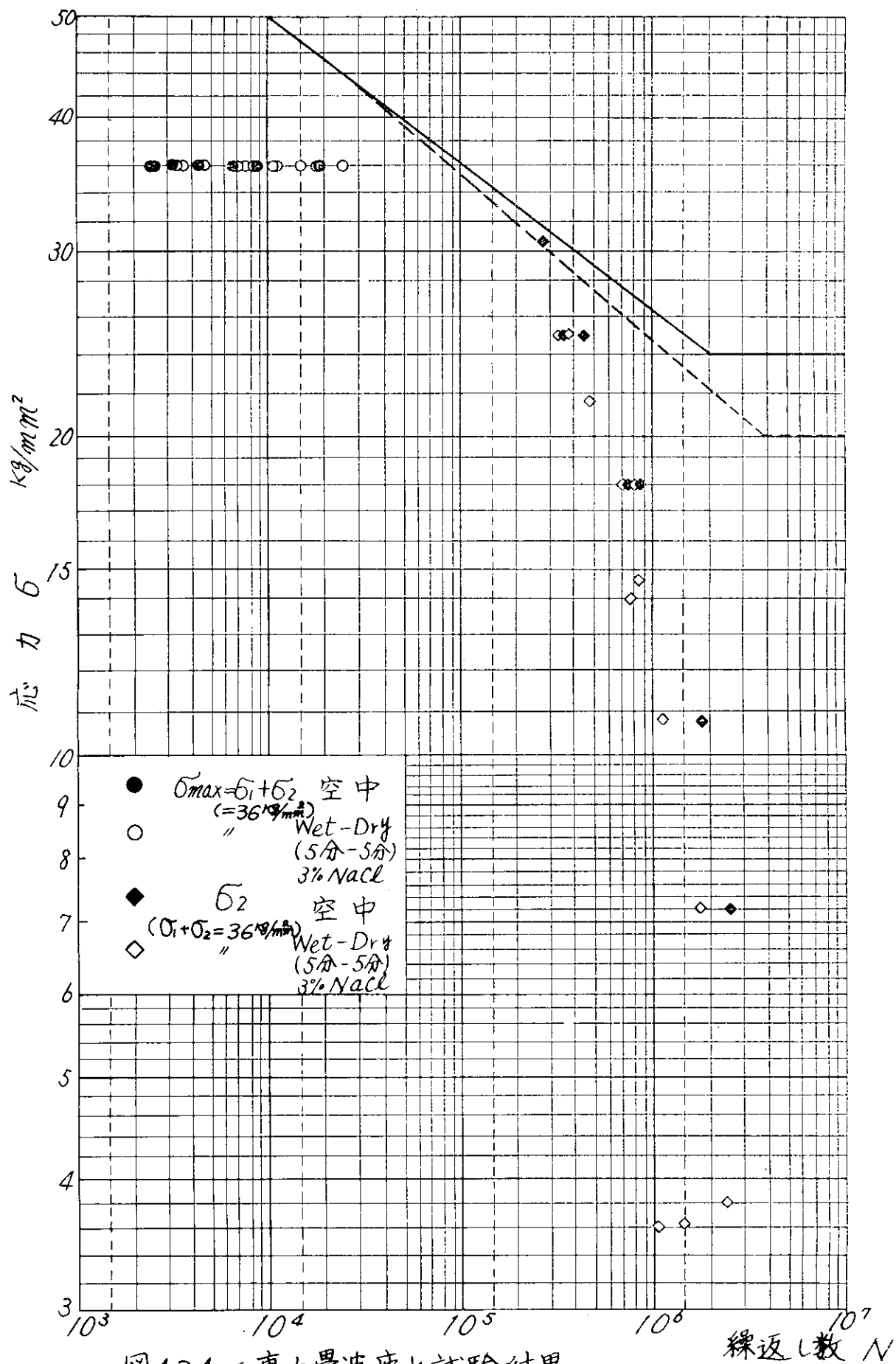


図4.3.4 二重々畳波疲れ試験結果
(σ_{max} , σ_2 での整理結果)

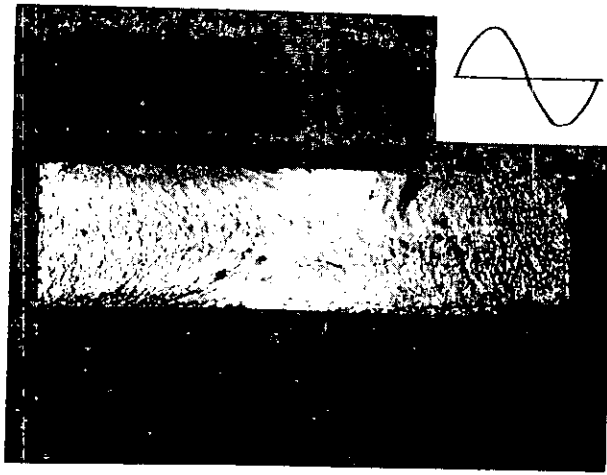


图4.3.2 一定应力空中疲劳试验
 $\sigma = 32 \text{ kg/mm}^2$, $N = 1.899 \times 10^5$

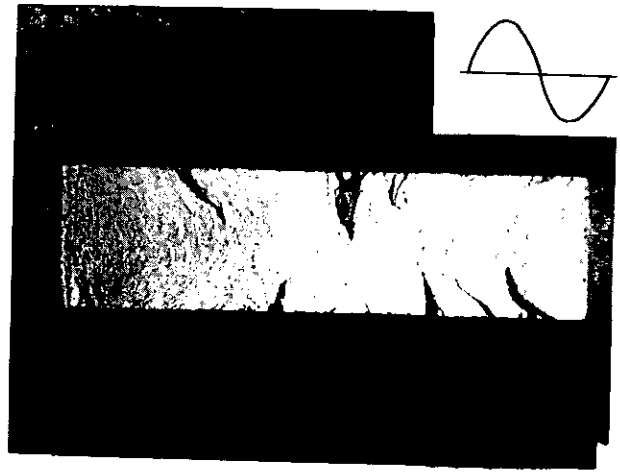


图4.3.3 一定应力腐蚀疲劳试验
 $\sigma = 28 \text{ kg/mm}^2$, $N = 4.537 \times 10^5$

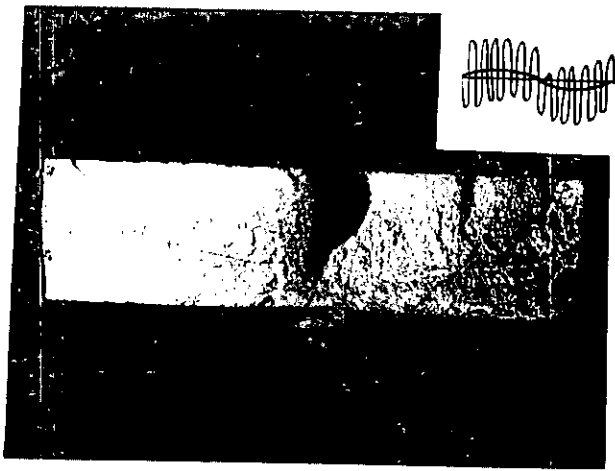


图4.3.5 重叠波空中疲劳试验
 $\sigma_1 = 11.0 \text{ kg/mm}^2$ $m = 0.7$
 $\sigma_2 = 25.0 \text{ kg/mm}^2$ $n_2 = 3.320 \times 10^5$

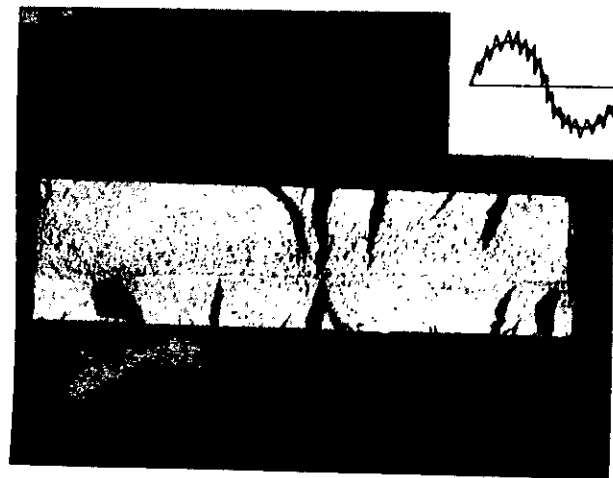


图4.3.6 重叠波腐蚀疲劳试验 (1)
 $\sigma_1 = 28.8 \text{ kg/mm}^2$ $m = 0.2$
 $\sigma_2 = 7.2 \text{ kg/mm}^2$ $n_2 = 1.877 \times 10^6$



图4.3.7 重叠波腐蚀疲劳试验 (2)
 $\sigma_1 = 18.0 \text{ kg/mm}^2$ $m = 0.5$
 $\sigma_2 = 18.0 \text{ kg/mm}^2$ $n_2 = 8.043 \times 10^5$



图4.3.8 重叠波腐蚀疲劳试验 (3)
 $\sigma_1 = 14.2 \text{ kg/mm}^2$ $m = 0.6$
 $\sigma_2 = 21.8 \text{ kg/mm}^2$ $n_2 = 4.857 \times 10^5$

対して極端に危険側の勾配が得られた。即ち一次波にのる二次波の微小重畳波により極端に寿命が低下することがわかった。この場合◆印が空中で、○印が食塩水中であるが、重畳波における腐食の影響はわずかであった。

重畳波形での空中及び食塩水中における疲れ試験結果の破断面の写真を、図4.3.5～図4.3.8に示した。図4.3.5は空中の場合で $\sigma_1 = 11.0 \text{ kg/mm}^2$, $\sigma_2 = 2.5 \text{ kg/mm}^2$ の例である。これに対して図4.3.6～図4.3.8までは食塩水中での試験結果で、それぞれ m が0.2, 0.5, 0.6の場合のものを表わす。食塩水中のものは空中のものに比べてヘアークラックが多く、破断部の凹凸が激しいことがわかった。又食塩水中で m を変えて実験を行なった結果に対する破面については、顕著な差はみられなかった。

4.4 重畳波をうける場合の寿命計算に関する一考察

重畳微小波をもつ繰返し荷重による疲れ試験及び寿命推定に関する研究については、我々は以前から多くの実験を行なっている。^{1)～21)}又その他の研究者例えば河本²²⁾、山田^{23)～25)}、鯉利^{26) 27)}らもそれぞれ実験を行なって有用な資料を提出している。又これらの資料整理の方法については、中村、田中の方法や、河本、鯉利の方法、山田の方法、等がある。

ここでは実用上整理として比較的簡単な等価繰返し数法(中村、田中の方法)と呼ばれる方法で整理することにした。

この方法は図4.4.1のような重畳波形の場合、重畳波による寿命低下の割合を求めるのに、図4.4.2のようにして行なう方法である。即ち、 $(\sigma_1 + \sigma_2)$ の応力で $\sigma_2 = 0$ の場合(図4.4.1の $m = 0$ に相当する)のきず入り又は破断までの繰返し数(N)を基準にしたときの寿命低下の割合を求めるために、 A を原点におき、 A 点の繰返し数の $1/n$ を B 点にとる。(

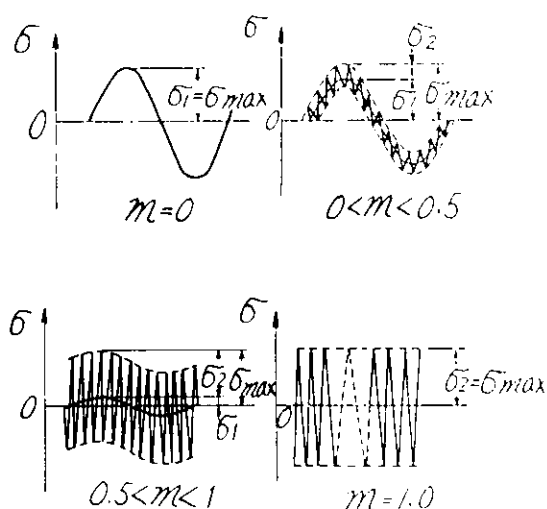
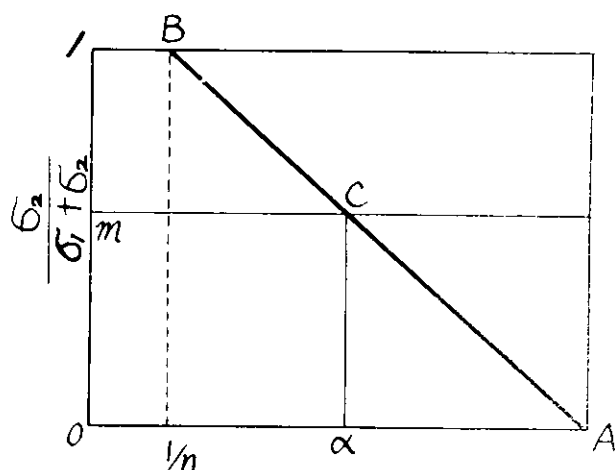


図4.4.1. 二重々重畳波形



寿命比(対数目盛)

図4.4.2. 重畳波の疲労寿命計算法(1次波が正弦波)

A点は $m=0$ の線上に、B点は $m=1$ の線上にとる)ここで、 n は一次波にのっている二次波の繰返し数である。A点とB点を図のように直線で結び $m = \sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2)$ がわかれば図4.4.2のようにしてC点を得、これから寿命の減少の割合 α を求める。ただし図4.4.2の横軸は対数目盛である。

これまでの各研究者の資料をまとめたのが図4.4.3である。²⁾ この図をみるとわかるようにかなりのばらつきがあり平均するとやや寿命が予想値よりのびる方向にいくようである。

この方法によって今回の重畳波の結果を整理してみた。その結果が図4.4.4である。 $n = n_2 / n_1$ は今

回は $n_1 = 36 \text{ rpm}$, $n_2 = 3600 \text{ rpm}$ で実験を行なったので $n = 100$ となりB点は $m = 1$ の線上 α が 10^{-2} の点である。

種々の m の値に対する実験値を植点すると空中の場合が●印、食塩水の場合が○印で示した結果となった。 $\sigma_{\max} = 36 \text{ kg/mm}^2$ の場合、空中においては AB 線で寿命減少の割合を求めたものよりやや大きい寿命の減少となることがわかった。これに対して食塩水中のものは、 $0.5 \leq m < 1.0$ の場合の寿命の減少割合は、空中のものとはほとんど変りないようであるが、 $0 < m < 0.5$ の場合には、空中に比

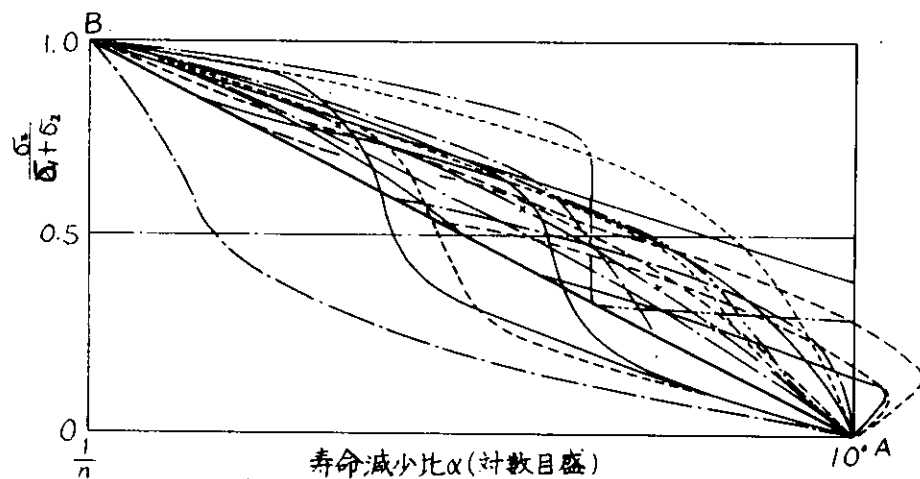


図4.4.3 重畳波形の場合の寿命減少比

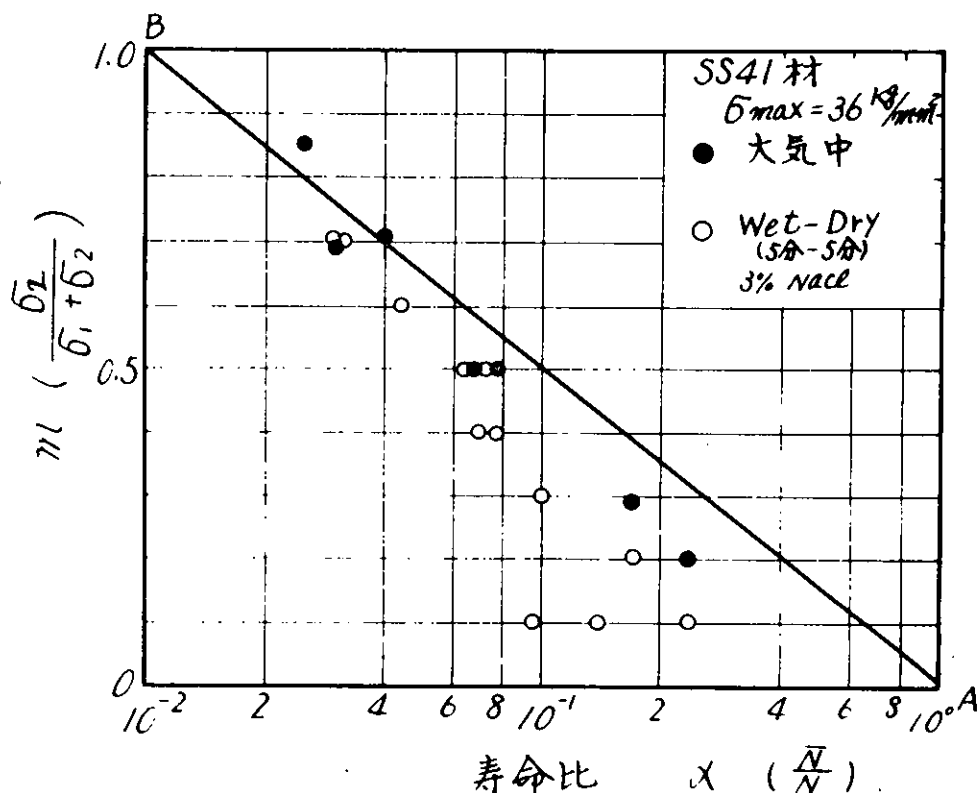
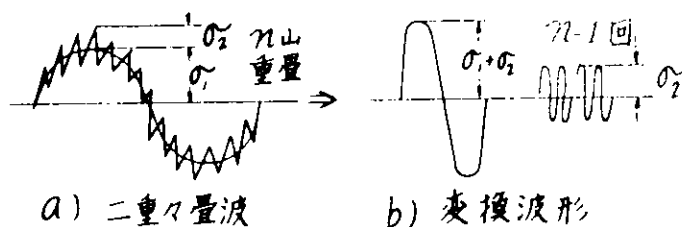


図4.4.4 SS41材の大気中及び食塩水における二重々畳波平面曲げ疲れ試験結果

べて食塩水中での重畳波試験の場合の方が、寿命の減少割合が $\overline{AB}$ 線に対して大きい結果がえられた。即ちこの場合は腐食の影響が大きいといえるだろう。以上述べた中村、田中の方法で推定した $\overline{AB}$ 線に対していずれの場合も危険側の結果が得られた。この場合の寿命の推定についての方法 ($N-H$ 法) ^{(12), (29) ~ (33)} を考慮した結果について述べてみよう。

この方法は、図 4.4.5 に示すように a) の二重重畳波形をレンジペア法的考え方に立って b) のように最大応力 σ_{max} と、 σ_2 に分解して考える。 σ_2 は実際には重畳している位置によって若干異なるが、ここでは簡単のために σ_2 とした。このようにして σ_{max} と σ_2 についての応力頻度が求まるが、この頻度を用いて、



疲れ被害が応力振幅の a 乗に比例し、繰返し数とともに直線的に累積し、ある一定値 K に達したときに疲れ破壊すると仮定する。ここで a 、 K は一定応力振幅での $S-N$ 線図を表わす式

$$N\sigma^a = K \quad (4.4.1)$$

の a 、 K を用いる。又 σ_2 が疲れ限以下の応力値の時は (3) 式は疲れ限以下まで直線で伸ばして考える。この時、図 4.4.5 の読みとり方では σ_2 に対して平均応力を無視して考えているので、この点については σ_2 の繰返し数 ($n-1$) 回に対して重率を考えて、 n 倍して取扱う必要がある。このことは図 4.4.6 において、もとの $S-N$ 線図を σ_{max} はそのままにして、 σ_2 の部分だけ修正した新しい $S-N$ 線図で考えていることと同じ意味となる。ここで新しい $S-N$ 線図を

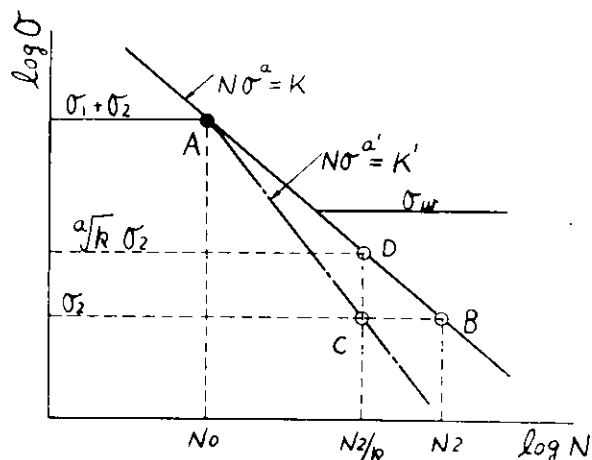


図 4.4.6 $S-N$ 線図の修正
線図を σ_{max} はそのままにして、 σ_2 の部分だけ修正した新しい $S-N$ 線図で考えていることと同じ意味となる。ここで新しい $S-N$ 線図を

$$N\sigma^{a'} = K' \quad (4.4.2)$$

で表わし、Corten-Dolan 流の考え方を取り入れて

$$\beta = a'/a \quad (4.4.3)$$

とする時、この β と α 、 n 、 m 等との関係式を求めると、

$$\alpha \{ 1 + (n-1)m^{a\beta} \} = 1 \quad (4.4.4)$$

$$\text{但し } \alpha = \bar{N}/N \quad (4.4.5)$$

$\bar{N}$: = 重畳波を受ける時の疲れ寿命 (一次波の繰返し数で計算)

N : 応力振幅が σ_{max} の時の一定応力振幅下の疲れ寿命

となる。³³⁾ 又 (4.4.4) 式は次のようにも書きかえられる。即ち、

$$\beta = \log \{ (1-\alpha) / \alpha (n-1) \} / a \log m \quad (4.4.6)$$

ただし $n = n_2 / n_1$

n_1 ; 一次波の繰返し数

n_2 ; 二次波の繰返し数

$$m = \sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2)$$

σ_1 ; 一次波の応力振幅

σ_2 ; 二次波の応力振幅

このようにして二重重畳波の実験から β を求め、この値を用いて実際の重畳波を受ける部材の疲れ寿命を推定する方法である。

これを用いて今回の実験結果を整理したものが図 4.4.7 である。図中の AB 線が、等価繰返し数法で、前に述べたものであるが、曲線は (4.4.6) 式で β を一定にした時の α と m の関係を示す曲線である。 $\beta = 0.1 \sim 0.5$ までの曲線を示しているが、 m が小さい値では腐食での場合が β の小さい値に漸近するようである。

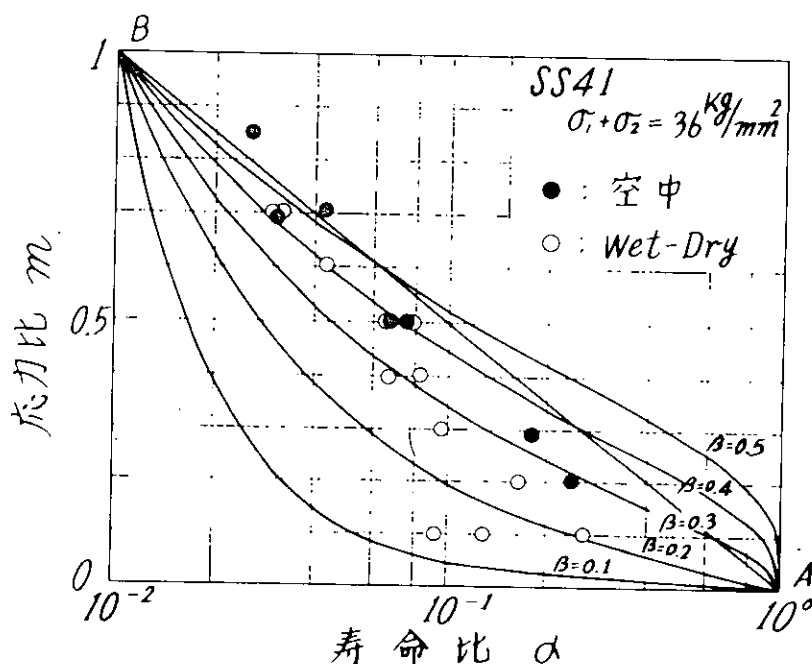


図 4.4.7

SS41 二重々重畳波平面曲げ
疲れ試験結果

これを β と m の関係についてまとめたものが図 4.4.8 である。これから m の小さい値で腐食での場合が β の値が小さい。

この他重畳波形の読みとり方法としてここでは図 4.4.5 のようにしたが、この他に修正レンジペア法、 P_0 法、その他種々あるが、その場合には β の値も異なることを念のために付記しておく。なお $N-H$ 法でピストンクラウン・シリンダカバー部材の寿命推定した結果、実寿命とかなり良い一致をみた。³³⁾ 図 4.4.6 のように繰返し数を修正するかわりに、 σ_2 の応力振幅を修正することが考えられ

る。このように応力振幅を修正する方法はどちらかと言うと現場の設計者にとって、わかり易いと思われる。BとDの座標値をAB線を表わす式に代入すればD点の応力振幅はすぐ求まり、修正係数を f とすると、

$$f = a\sqrt{k} \quad (4.4.7)$$

であることがわかる。この k は(4.4.1)式から、

$$N \{ (\sigma_1 + \sigma_2)^a + k(n-1)\sigma_2^a \} = K \quad (4.4.8)$$

から求まり、これから k を求めて(4.4.7)式に代入すると、

$$f = a\sqrt{\frac{1}{n-1}} \times a\sqrt{\frac{1-\alpha}{\alpha m^a}} \quad (4.4.9)$$

が得られる。このようにしてみると、(4.4.6)式は繰返し数を修正するものであり、(4.4.9)式は応力振幅を修正するものである。

今回の結果を f と m についてまとめたものが図4.4.8である。

これから f と m はある一本の曲線にのることがわかる。腐食の場合若干空中のものに比べて上方にいく傾向がみえる。このようにして m がわかれば f がわかる β と f の計算結果なので、実験資料がない場合にはこの図を用いて寿命推定しうる。

補足のために今までに行なわれた実験結果をこのように m と f の関係で示すと図4.4.9のようになる。

今回の実験は σ_{max} をかなり大きい値をとったため腐食の影響はあまり顕著には表われなかったが、腐食は時間の関数でもきいてくるので、 σ_{max} が小さい場合についてやってみる必要があるだろう。又サイクル数にも非常に影響されそうなので、もつとゆつくりした低サイクルでの腐食疲労をすれば、腐食の影響がきいてくると思うが、今後の問題である。

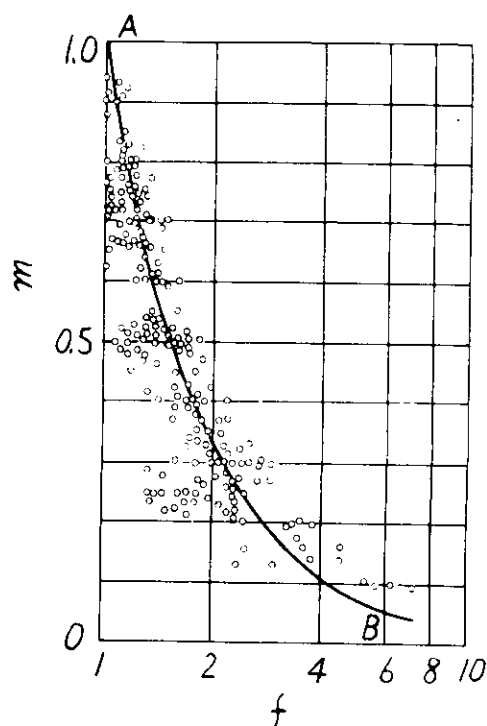
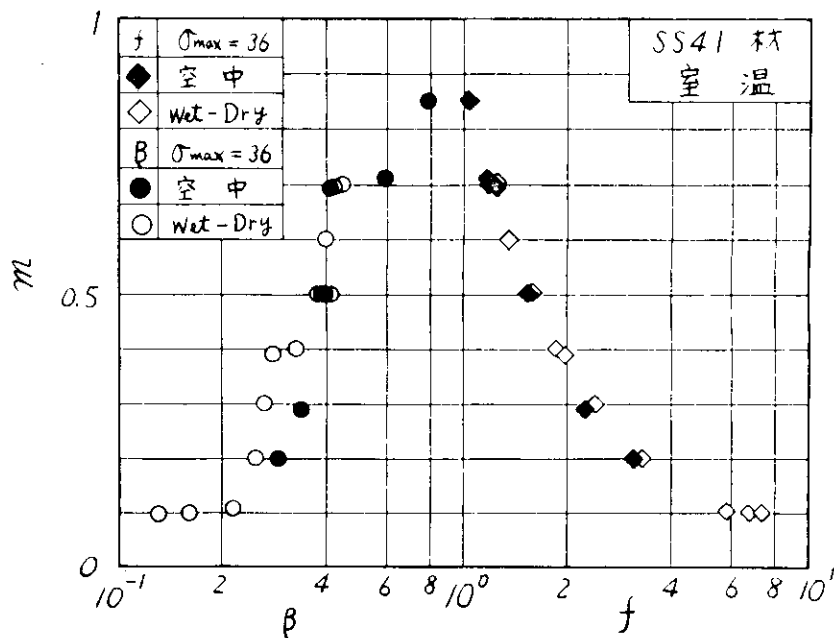


図4.4.9 f と m の関係

4.5 結 果

重畳波形での腐食疲れ試験を行なった結果次のような結論を得た。

- 1) 一定振幅の疲れ試験の結果から重畳波での疲れ試験では $\sigma_{\max} = 36 \text{ kg/mm}^2$ を選んで疲れ試験を行なった。

その結果、 $\sigma_{\max} = 36 \text{ kg/mm}^2$ で 3% 食塩水での Wet-Dry を 5 分 - 5 分の場合には、 $m = \sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2)$ (σ_1 : 一次波の応力, σ_2 : 二次波の応力) が $0.5 \leq m < 1.0$ の場合腐食の影響は認められず、寿命の減少は重畳波の効果だけである。又 $0 < m < 0.5$ の場合には (特に m が小さい場合) には重畳波による寿命減少にさらに腐食の影響がきいて寿命の減少割合が大きい結果がえられた。

- 2) m と β の関係を求めると、腐食の場合には $0 < m < 0.5$ で β の値が空中に比べて非常に小さい値となる。
- 3) m と f の関係においては、 m と f の間にある曲線関係が求められ、腐食の場合には m の値に対して f の大きい値が得られる傾向にある。

4.6. 今後の方針

重畳波形での腐食疲れ試験結果について、今年度は高サイクルでやや高応力の場合を取扱って検討したが、今後は腐食の影響がさらに大きいと考えられる低サイクル、低応力の重畳波の実験を行なう必要がある事がわかった。この場合は非常に時間がかかる事が予想され、あらかじめ寿命の推定ができれば今後の実験に都合がよい。このため上記寿命計算で使用した中村・田中の方法を用いてすべての場合とまではいかないが、考えられる範囲でその寿命の予想を図示してみた。

図 4.6.1 は、一次波が正弦波で常温の場合しかも高サイクルでの空中及び腐食における寿命減少比の求め方を表わす。空中の場合は上記で説明した方法で α を求める事ができる。この場合は一番簡単な方法として AB を直線で結んで表現している。腐食の場合は、 $\sigma_{\max}$ が高応力 $\sigma_{\max I}$ の場合、寿命比推定線 (以下推定線と表現する) は B は B_I に、 A は A_I にうつり $\overline{A_I B_I}$ となるであろう。この場合 A_I の寿命比を α_1 、 B_I の寿命比をそれぞれ P_1 、 P_2 とすると $1/\alpha_1 > P_1/P_2$ となる事が考えられる。又 $\sigma_{\max}$ が低応力 $\sigma_{\max II}$ の場合はさらに時間の factor が入ってくるので腐食の影響はさらに大きく、図では $\overline{A_{II} B_{II}}$ で表わされると考えられる。これは一次波が二次波に比べて時間が長くなるのでこのように考えられる。

図 4.6.2 は一次波が矩形波の場合でその他の条件は図 4.6.1 の場合と同様とする。この場合は図 4.6.1 の場合と比べて若干その取扱いに工夫を必要とする。この場合には、 A 点の $1/n$ の所に B 点ととり、 A 点の繰返し数の n 倍のところに A' 点

は図4.6.3(a)と図4.6.4(a)の組合せで与えられる推定線で表わされるであろう。この結果 $\overline{A_2 B_2}$ 線が求められようである。

これに対して(b)のように腐食環境下では(この状態が本研究会の対象に一番近い現象と考えられる)(b)図 $\overline{A_2' B_2'}$ 線で表わされると考えられる。

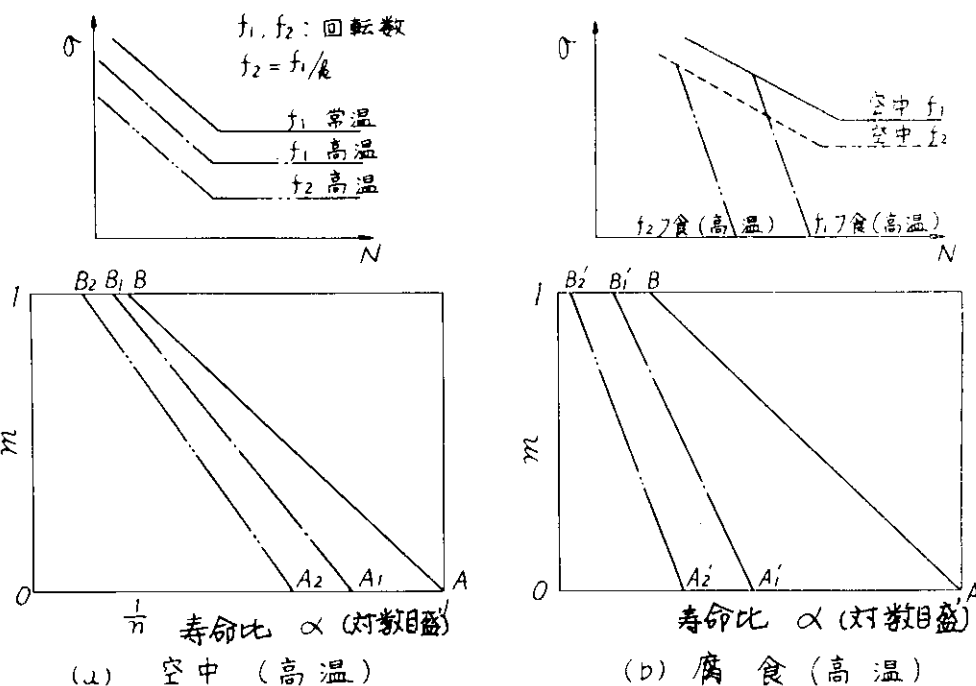


図4.6.5 二重々畳波の疲労寿命計算法
(1次波が正弦波で速度効果のある場合)

以上図4.6.1～4.6.5までいろいろの条件下での空中及び腐食の場合の寿命比推定線について述べたが、これは勿論あくまでも予想推定線であり、材料、腐食環境などが変われば当然その点を考慮する必要があり修正しなければならない。

又以上述べたものについてはそれぞれに実験結果が必要で、その結果この推定線は大きくかわることが考えられる。

船舶については外力もあまりまだ正確にはつかめていない段階なので、ある程度大まかな仮定を置いて実験や議論をすすめていき、実例との照合を行ない、大きくくい違う点を見つけてのち、その点について詳細な検討を行なった方がよいと思われ、この程度の予想をして実験を行なうことも必要であろうと思うので、この図を参考にして今後実験を進めていくつもりである。

そして設計に必要な資料を提供したいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 中村, 伊藤, 西村, 堀川 ; 機講論, 関西支部第222回 (昭44-6),
- 2) 中村, 伊藤, 西村, 堀川 ; 川崎技報, NO.35 (昭44-10) P.1
- 3) 中村, 堀川, 蔵田 ; 機講論, 関西支部第223回 (昭44-11) P.55
- 4) 中村, 堀川, 蔵田 ; 川重技研, 研究発表会.
- 5) 中村, 堀川, 蔵田 ; 機講論, 東海支部, 第19期総会 NO.703-1.
(昭45-3) P.93.
- 6) 中村, 堀川, ; 川重技研第2回シンポジウム“疲労強度と設計”前編
(昭45-7) P.21.
- 7) 中村, 堀川 ; 機械の研究, Vol.22, NO.4~5 (昭45-4) P.555 or 7
- 8) 中村, 堀川, 鎌田 ; 機講論, 第48期全国大会, NO.700-12 (昭45-10
P.137
- 9) 中村, 堀川, 蔵田, 蔦, 清水 ; 機講論, 第48期全国大会, NO.700-1,
(昭45-10) P.33
- 10) 中村, 堀川, 鎌田 ; 機講論, 関西支部第225回 (昭45-11) P.59.
- 11) 堀川, 中村, 鎌田 ; 機講論, 関西支部第226回 (昭46-6) P.34.
- 12) 中村, 堀川 ; “川重第25回生産研究会資料” (昭46-11) P.13.
- 13) 中村, 田村, 渡辺(基) ; 材料試験, Vol.10, NO.99 (昭36-12) P.972.
- 14) 中村 ; 生産技術, Vol.20, NO.11 (昭43-11) P.12.
- 15) 中村 ; 材料 (昭42-3) P.137.
- 16) 萩原, 初野, 中村, 国尾 ; 機論, Vol.35, NO.271 (昭44-3) P.519.
- 17) 中村 ; 川崎技報, NO.33. (昭43-10) P.47.
- 18) 中村, 堀川, 田中(真) ; 機講論, NO.203 (昭44-4) P.277.
- 19) 中村 ; 材料, Vol.16, NO.161 (昭42-2) P.71.
- 20) 中村, 田中, 初野 ; 材料, Vol.17, NO.173 (昭43-2) P.89.
- 21) 中村 ; 生産技術, Vol.21, NO.2 (昭44-2) P.10.
- 22) 河本, 遠藤, 浜田 ; 機論, Vol.17, NO.61 (昭26) P.143.
- 23) 山田, 北川 ; 材料, Vol.13, NO.131. (昭39) P.619.
- 24) 山田 ; 機 論, Vol.34, NO.267. (昭43-11) P.1848.
- 25) 山田, 北川 ; 材料, Vol.17, NO.173 (昭43) P.116
- 26) 鯉淵 ; 機講論, NO.188 (昭43-4) P.61.
- 27) 小谷, 鯉淵 ; 機講論, NO.203 (昭44-4) P.273.
- 28) 中村, 田中(真) ; 機 論, Vol.32, NO.244 (昭41-12) P.1755.
- 29) 堀川, 中村, 鎌田 ; 機講論全国大会, NO.720-1 (昭47-4) 発表予定

- 30) 堀川, 中村, 公江 ; 機講論関西支部 (昭46-11) P.79.
31) 中村, 堀川, 鎌田 ; 機誌 (昭47-2) 掲載予定.
32) 堀川, 中村, 鎌田 公江 ; 機講論関西支部 (昭47-3) 発表予定.
33) 堀川, 中村, 鎌田 ; 機講論関西支部 (昭46-4) P.34.