60°C海水中でカソード防食を施した造船用鋼の間欠浸漬条件下腐食疲労特性

正員 萱 森 陽 一* 大 内 博 史**
 正員 征 矢 勇 夫* 正員 瀬 戸 厚 司*
 正員 小 林 順 一*

Corrosion Fatigue of Ship-Structural Steel with Cathodic Protection
 under Intermittent Immersion Condition in Seawater at 60°C

by Yoichi Kayamori, *Member* Hiroshi Ouchi
 Isao Soya, *Member* Atsushi Seto, *Member*
 Jun'ichi Kobayashi, *Member*

Summary

It is important to clarify the effect of cathodic protection (CP) on corrosion fatigue properties of ship-structural steels in the actual environment of ballast tank. In this study, corrosion fatigue tests were conducted on notched base material specimens and welded joint specimens of a high strength steel for shipbuilding in a simulated environment of ballast tank under intermittent immersion condition (IIC) in synthetic seawater (SSW) at 60°C with CP. And the results were compared with those under continuous immersion condition.

It was revealed that CP improves the corrosion fatigue life of the steel under IIC, and CP of -1.0 V (vs. SCE) in SSW is remarkably effective, especially in a longer fatigue life region. However, the fatigue lives under IIC both in SSW with CP of -0.8 V and in 3.5% NaCl aqueous solution with CP of -1.0 V are shorter than that in SSW with CP of -1.0 V. It is considered that the improvement in fatigue life under IIC in SSW with CP of -1.0 V is mainly caused by the wedge effect of calcareous deposits which have been produced on the crack surface during the periods of immersion and have been remaining there during the periods of exposure to damp atmosphere. Therefore, an application of linear cumulative damage law using S-N curves for continuous immersion of SSW with CP of -1.0 V and free corrosion condition leads to a very conservative estimation of IIC fatigue life, especially in a lower stress range region.

1. 結 言

実船殻の疲労破壊を防止するためには、実船殻構造部材の疲労現象に及ぼす環境の影響を正確に把握するとともに、そのメカニズムを解明することが重要である。船舶のバラストタンクでは、バラスト航海時に海水が満載され、積み荷の満載航海時に空になるという状態が反復される環境となるため、構造部材の腐食は著しい。加えて、波浪外

力やタンク内海水の変動内圧等に起因する繰り返し荷重が作用するため、疲労損傷も問題となる場合がある。しかし、このような損傷例が実船で認められる¹⁾にもかかわらず、バラスト環境における腐食疲労特性は十分には把握されていないのが現状である。特に、現在広く使用されるようになった熱加工制御 (TMCP) で製造された高張力鋼については、極めて少ない。そこで、日本造船研究協会では、TMCP 型高張力鋼を供試鋼として「バラストタンクの腐食疲労に関する研究」(SR 220)²⁾を実施し、バラストタンク構造の信頼性向上に寄与し得る多くの有用な知見を提示した。

バラストタンクの耐腐食対策としては、塗装とカソード防食 (以下、電防と称す) の併用が行われており、従来からその有効性が確認されている^{2,3)}。一方、バラストタンク

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所

** 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (現在:大垣設備(株))

原稿受理 平成9年7月4日

秋季講演会において講演 平成9年11月14, 15日

用鋼の腐食疲労特性に及ぼす塗装、電防の効果については、まだ不明な点が多い。江原らはタールエポキシ塗料およびその塗膜厚さがバラストタンク用鋼の腐食疲労挙動に及ぼす影響について検討し、低応力範囲領域においてタールエポキシ塗料は有効であり、その効果は塗膜厚さに依存することを示した⁴⁾。しかし、塗膜劣化後は塗装による効果の消失が懸念される。したがって、バラストタンク用鋼の腐食疲労特性に及ぼす電防の効果を明らかにすることは重要である。

鋼溶接部の海水中電防下疲労特性については、主に石油掘削・生産用海洋構造物を対象に、いくつかの研究成果が報告されている⁵⁻⁸⁾。しかし、原油タンカーのバラストタンク内の環境条件は一般の海洋構造物とは大きく異なる。すなわち、海洋構造物では連続浸漬する海中部に電防が適用される（干満帯付近には一般に重防食塗装が施される）のに対し、バラストタンクでは張・排水に伴う海水中浸漬と湿り空气中暴露の繰り返しとなる。また、海洋での海水温度はほぼ30℃以下である⁹⁾のに対し、赤道付近航行時あるいは燃料タンク隣接のバラストタンク内の海水温度はそれよりも高く、40～60℃にまで達すると報告されている³⁾。したがって、海洋構造物での環境条件を想定した海水中電防下疲労試験結果をバラストタンクの電防下疲労挙動の推定に直接用いることはできない。

著者等は、バラストタンク環境中の造船用高張力鋼の疲労特性に及ぼす電防の効果を検討するため、実際のバラストタンク内を模擬した環境、すなわち比較的高い海水温度かつ間欠浸漬条件において、電防を施した造船用高張力鋼板およびその溶接継手の疲労試験を実施した。さらに、破面沈着物の分析、破面観察、鋼中水素濃度の測定等を行い、破壊の機構を詳細に検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

船体用鋼板として現在広く使用されている日本海事協会規格 KA 32 鋼板で、厚さ 10 mm の TMCP 型高張力鋼を供試材料に用いた。Table 1 に化学成分および機械的性質を示す。この鋼板は製鐵所でショットブラストが施された後、無機ジंक・ショッププライマーが 15 μ m 厚塗布されたものである。

2.2 試験片

2.2.1 疲労試験片

鋼板の母材および溶接継手からそれぞれ軸力疲労試験片を採取した。その際、試験片長手方向が鋼板の圧延方向と

一致するように採取した。母材試験片は両側切欠き付き平板試験片であり、溶接継手試験片は平板突合せ溶接継手試験片である。その形状および寸法を Fig. 1 に、溶接条件を Table 2 に示す。

母材試験片の応力集中係数 K_t は、西田の式¹⁰⁾によると 2.0 と算出された。なお、試験片平行部の長さが短いと、試験装置への連結部から試験片平行部にかけての幅低減部が、切欠き部分の応力分布に影響を与えることが考えられる。そこで、汎用有限要素解析プログラムを用いて解析したところ、母材試験片の K_t は 2.1 と解析された。

溶接継手試験片については、溶接止端部を歯科用型取り

Fig. 1 Configurations of fatigue test specimens (Unit: mm)

Table 2 Welding conditions for welded joint specimen

Welding method	Semi-automatic MAG welding
Gas	Ar : 80% + CO ₂ : 20%
Wire of welding	JIS Z 3312 YGW12
Position of welding	Flat position
Number of passes	2
Heat input	1st : 14 kJ/cm 2nd : 20 kJ/cm
Shape and size of groove	

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of steel tested

Steel Plate	Chemical Composition (mass%)					YS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)
	C	Si	Mn	P	S			
KA32	0.14	0.20	1.14	0.016	0.004	390	496	29

剤によって型取りし、溶接止端部の形状を測定した。その寸法を用いて、き裂が発生した溶接止端部の K_t を算出したところ、全破断試験片の平均値は2.6であった。ただし、 K_t の算出には後川らの式¹¹⁾を採用し、前記の試験片幅低減部の影響は無視した。なお、溶接継手試験片では、疲労き裂の発生位置を限定するために、裏面の溶接止端部1つを除く3つの止端部をグラインダー研削処理した。

ところで、パラスタックでは電防は塗装と併用されることが多いが、本試験では塗装劣化後を想定して、無塗装試験片(無機ジंक・ショッププライマー塗布ま)とした。試験片は、アセトンを用いて十分に脱脂した後、試験に供した。

2.2.2 鋼中水素濃度測定用試験片

水素濃度測定用試験片は、9.5 mm×15 mm×40 mmの角柱形ブロックとした。板厚中央部から採取し、アセトンで脱脂した後、試験に供した。

2.3 試験方法

2.3.1 疲労試験方法

電防下腐食疲労試験に用いる試験水槽(内槽容積2.2 l)は、Fig.2に示すように間欠浸漬条件(Intermittent Immersion Condition; IIC)の試験に適する二重構造とした。試験液はASTM規格D1141に準拠する人工海水(Synthetic Seawater; SSW)であり、タンク(内槽容積150 l)と試験水槽との間でフィルター(5 μ m)を介して、流量約0.5 l/minで循環させた。タンクには温度調節器付きヒータを備え、試験水槽内液温を60°C($\pm$ 2°C)に制御した。さらに、タンクには循環用ポンプのほか攪拌ポンプを備え、液面上からの噴流により常時空気を強制的に液中に

吹き込み、空気飽和状態とした。

また、試験部に相対して白金ロジウム線対極を試験水槽内に設置し、ポテンシオスタットを用いて電防を行った。試験部の電位は塩橋を介した室温の飽和カロメル電極(SCE)基準で-1.0 Vに制御した(以下、電位はSCE基準で示す)。一般に、パラスタックの電防には流電陽極法が適用され、犠牲陽極には亜鉛(Zn)合金が使用されている。Zn合金の開路電位は-1.05 Vであり¹²⁾、-1.0 Vは犠牲陽極近傍の条件にほぼ相当する。つまり、過防食電位に近く、鋼表面で比較的多量の水素が発生すると同時に、石灰質沈澱(calcareous deposit¹³⁾)、エレクトロコーティング¹⁴⁾等と称される白色沈澱物が付着する条件である。

パラスタック内の海水の張・排水を模擬し、間欠浸漬条件で試験を行った。このとき、原油タンカーの往路・帰路の環境条件の変化を考慮し、2週間の試験液中浸漬と2週間の湿り空气中暴露を繰り返した。この際、必ず試験液中浸漬(往路相当)の状態から開始した。湿り空气中暴露時の環境には、試験水槽の内槽の液を排出し、外槽のみ60°Cの試験液を循環させる方法を用いた。この環境の温度は45~50°C、相対湿度は100%であった。

浸漬条件の影響を調べるために、人工海水中-1.0 V電防下連続浸漬条件(Continuous Immersion Condition; CIC)の試験も行った。また、母材試験片のみにおいては、白色沈澱物付着の影響を調べるため、白色沈澱物が付着しにくい¹⁵⁾と思われる電防下間欠浸漬条件(人工海水中-0.8 V電防)、および白色沈澱物が付着し得ない電防下間欠浸漬条件(3.5%NaCl水溶液中-1.0 V電防)でも試験を行った。なお、電防の影響を評価するための比較実験点として、SR220において行われた大気中および連続浸漬自然腐食条件(以下、自然腐食条件と称す)の試験結果¹⁾を用いた。試験環境条件をまとめてTable3に示す。

繰り返し荷重は、荷重容量98 kNの電気油圧サーボ式疲労試験機で与えた。荷重条件は、応力比 $R=0.1$ の片振り引張による正弦波形であり、繰り返し速度は0.17 Hz(10 cpm)とした。従って、間欠浸漬条件の場合は、 2.016×10^5 回(2週間に相当)毎に試験液中浸漬と湿り空气中暴露を繰り返すことになる。応力繰り返し数が 3×10^6 回(約7ヶ月に相当)を超えた場合は、試験を打ち切った。破断後の試験片は濡れたまま破面を切り出し、アルコール洗浄の後に乾燥させ、破面沈着物の分析および破面観察に用いた。

2.3.2 鋼中水素濃度測定方法

電防を施した試験片中に侵入する拡散性水素濃度を測定するために、前述の試験片を用いて、無負荷で試験を行った。電防条件は3種類とし、60°Cの人工海水中で-1.0 Vと-0.8 Vの2種類の防食電位、および60°Cの3.5%NaCl水溶液(以下、塩水と称す)中で-1.0 Vの1種類の防食電位で電防を施した。いずれの条件下でも、前述の疲労試験条件と同様に、試験液中には常時空気を吹き込み、空気飽

Fig. 2 Apparatus for corrosion fatigue test

Table 3 Environmental conditions for fatigue test

Environment	Base material specimen		Welded joint specimen	
	IIC	CIC	IIC	CIC
SSW, 60°C, CP/-1.0V(SCE)	●	●	●	●
SSW, 60°C, CP/-0.8V(SCE)	●	—	—	—
SSW, 60°C, Free corrosion	—	○	—	○
3.5%NaCl aqueous solution, 60°C, CP/-1.0V(SCE)	●	—	—	—
Air, RT	—	○	—	○

CP : Cathodic protection

RT : Room temperature

IIC : Intermittent immersion condition

CIC : Continuous immersion condition

● : Present experiment

○ : Reference 1)

和状態とした。96時間の電防下連続浸漬の後に試験片を取り出し、速やかに洗浄・乾燥し、アルゴン置換した密封セル内45°Cでの72時間保持により水素を放出させた。その後、アルゴンをキャリア・ガスとしたガスクロマトグラフィーにより水素量を測定し、拡散性水素濃度を求めた。

3. 実験結果

3.1 疲労試験結果

得られた試験結果を、実断面公称応力範囲($\Delta\sigma$)と破断寿命(N_f)の関係(S-N曲線)として、Fig. 3(a), (b)に示す。

母材試験片については、電防下のS-N曲線は間欠・連続浸漬条件にかかわらず、すべて自然腐食条件下のS-N曲線より上方に位置した。そして、人工海水中-1.0V電防下でのS-N曲線の傾きは、間欠・連続浸漬条件下ともに、自然腐食条件のそれよりも明らかに小さかった。また、室温大気中のS-N曲線と比較すると、高 $\Delta\sigma$ 領域(短 N_f 領域)では電防下のS-N曲線は室温大気中より下方であるが、低 $\Delta\sigma$ 領域(長 N_f 領域)では、人工海水中-1.0V電防下連続浸漬条件の一部の実験点が、室温大気中の実験点とほぼ同じ位置となっていた。

溶接継手試験片の場合、電防下のS-N曲線が間欠・連続浸漬条件ともに自然腐食条件下のS-N曲線に比べて上方にあり、かつその傾きが小さくなることは、母材試験片の場合と同様であった。しかし、室温大気中のS-N曲線と比較すると、低 $\Delta\sigma$ 領域で人工海水中-1.0V電防下両浸漬条件の方が明らかに長寿命となっており、この点は母材試験片の場合には明確ではなかった傾向である。

さらに、人工海水中-1.0V電防下では、母材・溶接継手試験片ともに、間欠浸漬条件の方が連続浸漬条件よりわずかに疲労強度が低下した。母材試験片の間欠浸漬条件では、人工海水中-0.8Vと塩水中-1.0Vの2電防条件でも疲労寿命試験を行っているが、両条件下の実験点はほぼ同じ位置にあり、人工海水中-1.0Vの間欠浸漬条件のS-N曲線よりも下方に位置した。

(a) Base material specimen

(b) Welded joint specimen

Fig. 3 Effect of cathodic protection on corrosion fatigue life

電防下疲労試験中、母材試験片の切欠き底および溶接継手試験片の溶接止端部を、ボアスコープ・レンズを取り付けたマイクロスコープを用いて随時観察した。間欠浸漬条件下の母材試験片について、マイクロスコープによる観察

(a) SSW at 60°C with CP of -1.0 V (SCE)

(b) SSW at 60°C with CP of -0.8 V (SCE)

(c) 3.5% NaCl aqueous solution at 60°C with CP of -1.0 V (SCE)

Fig. 4 Appearance of notch root of base material specimen under intermittent immersion condition with cathodic protection

結果例を Fig. 4(a), (b), (c) に示す。観察位置は切欠き底中央部であり、写真において、縦方向が試験片長手方向に相当する。人工海水中 -1.0 V 電防下の間欠浸漬条件では、第1回目の浸漬期間中に切欠き底は白色沈着物で覆われた。続く第1回目の非浸漬（湿り空气中暴露）期間中では、徐々に切欠き底に斑点状に赤錆が付着していったが、その間、白色沈着物は完全には除去されなかった。第2回目浸漬期間中には赤錆は除去されず、その後の試験中、切欠き底には赤錆が観察された。また、人工海水中 -1.0 V 電防下の連続浸漬条件では、赤錆の付着はまったく観察されず、切欠き底は常に白色沈着物で覆われていた。一方、人工海水中 -0.8 V 電防下と塩水中 -1.0 V 電防下の間欠浸漬条件では、白色沈着物の付着は全く観察されず、非浸漬

期間中における赤錆の成長が支配的であった。なお、Fig. 4(a), (c) の電防下浸漬期間中は、鋼表面に水素と思われる小さな気泡が認められた。

Fig. 5(a), (b) にそれぞれ間欠・連続浸漬条件における母材試験片と継手試験片各1枚の防食電流値の経時変化を示す。長期間の経時変化を把握する目的から、これらの試験片はそれぞれの環境条件で比較的に長い試験期間のもので、人工海水中 -0.8 V 電防下と塩水中 -1.0 V 電防下の間欠浸漬条件では最長寿命のもの、他の環境条件では $N_f > 1.5 \times 10^6$ のものとした。なお、Fig. 1, Fig. 2 に示したように、母材・溶接継手試験片ともに、試験部位はほぼ同じ表面積であるので、防食電流値は電流密度とほぼ等価と考えてもさしつかえない。しかし、Fig. 5(a), (b) に示される通り、両試験片で $1 \sim 2$ mA の差がみられるが、これは表面性状の若干の差等に起因する誤差と思われる。

一般に、間欠浸漬条件での防食電流は、各浸漬期間内で時間の経過とともに減少した。しかし、各浸漬期間開始時の電流は、前回浸漬期間終了時よりも明らかに大きかった。また、人工海水中 -1.0 V 電防下よりも塩水中 -1.0 V 電防下の方が、同一試験時間で比較すると、防食電流は明らかに大きかった。一方、連続浸漬条件での防食電流は、変動はあるものの、全体的には時間とともに減少し、約1000時間経過後はほぼ一定となった。

3.2 鋼中水素濃度測定結果

Fig. 6 に 60°C の人工海水および塩水中で電防を施した鋼中に侵入した拡散性水素濃度の測定結果を示す。溶液の種類や防食電位によらず、本試験の条件ではいずれの場合も 0.1 ppm 未満であった。最小二乗法による回帰直線で示すように、人工海水中では、防食電位が卑なほど拡散性水素濃度は高かった。また、 -1.0 V 電防下では、塩水中の方が人工海水中よりも、平均で約3倍拡散性水素濃度は高かった。このような防食条件が鋼中水素濃度に及ぼす影響は、電防下間欠浸漬条件の防食電流挙動 (Fig. 5(a)) とほぼ対応しており、防食電流が大きく水素発生量が多いと思われる。

Fig. 5 Current-time curves during fatigue test with cathodic protection

Fig. 6 Relationship between applied potential and concentration of diffusible hydrogen introduced into steel

る条件の方が、鋼中に侵入する水素量も多いという結果となった。

4. 考 察

4.1 疲労寿命に及ぼす電防条件の影響

Fig. 3(a), (b)に示したように、母材および溶接継手試験片の60°C人工海水中連続浸漬条件のS-N曲線は、電防下の方が自然腐食条件より上方に位置し、またその傾きも電防下の方が自然腐食条件より明らかに小さかった。このことは、従来知見通り、連続浸漬条件下では電防によって自然腐食条件より疲労寿命が改善でき、特に低 $\Delta\sigma$ 領域(長 N_f 領域)で電防の効果が大きいことを裏付けている。

次に、母材および溶接継手試験片を用いた電防下間欠浸漬条件のS-N曲線と、自然腐食条件のS-N曲線を比較する。人工海水中-1.0 V電防下のS-N曲線は自然腐食条件のS-N曲線より上方に位置し、かつ前者の傾きは後者のよりも明らかに小さい。ただし、本研究における自然腐食条件とは連続浸漬条件下における自然腐食状態であって、本研究では間欠浸漬条件下の自然腐食状態で試験を行っていない。しかし、海水中間欠浸漬条件下の自然腐食状態で溶接継手の疲労試験の結果、連続浸漬と間欠浸漬の寿命の差は認められないとの報告がある^{16,17)}。日本造船研究協会

第128研究部会でも乾湿繰り返しの影響が調べられ、乾湿繰り返し試験での疲労は、湿サイクルでの累積損傷と乾燥サイクルでの累積損傷の和で表されると考えられていたが¹⁸⁾、S-N曲線を見る限り連続浸漬条件下と大きな差は認められない。また、本研究における間欠浸漬条件では、非浸漬期間でも試験片は乾燥されず、湿り空气中で水滴が試験片表面に付着した状態なので、仮に60°C人工海水中の間欠浸漬条件下で自然腐食状態で疲労試験を行ったとしても、連続浸漬条件下と同等の結果になったと予想される。したがって、人工海水中では間欠浸漬条件下でも-1.0 Vの電防の効果は大きく、疲労寿命改善に大きな効果があると推測される。

一方、人工海水中-0.8 V電防下と塩水中-1.0 V電防下の間欠浸漬条件の実験点は、自然腐食条件のS-N曲線より上方に位置するが、実験点から想定されるS-N曲線の傾きは自然腐食条件のS-N曲線の傾きとほぼ同程度となった。したがって、人工海水中における-0.8 Vの電防と、塩水中における-1.0 Vの電防は、間欠浸漬条件下において疲労寿命の改善効果があるが、その効果は人工海水中における-1.0 Vの電防ほど顕著ではない。以下にその理由について考察する。

従来より-0.8~-1.0 Vでの電防は、平滑試験片、切欠

	I I C			C I C
	SSW, -1.0V(SCE) $\Delta\sigma=270\text{MPa}$	SSW, -0.8V(SCE) $\Delta\sigma=235\text{MPa}$	3.5%NaCl, -1.0V(SCE) $\Delta\sigma=235\text{MPa}$	SSW, -1.0V(SCE) $\Delta\sigma=270\text{MPa}$
SEM
Fe
Ca
Mg

Fig. 7 EPMA images of fracture surface at 1 mm from notch root of base material specimen tested with cathodic protection

き付き試験片、溶接継手試験片のいずれについても、海水中疲労寿命改善に有効と報告されている^{5~8,19,20)}。特に、低 $\Delta\sigma$ 領域での電防の効果は著しく、大気中よりむしろ長寿命になる場合があるとされている。この原因としては、き裂が小さく応力拡大係数範囲(ΔK)が低い期間において、白色沈殿物が疲労き裂開口現象(くさび効果)を誘起するためと考えられている。この白色沈殿物は、カソード反応に伴う試験片表面付近の海水のpH上昇(アルカリ化)により、 Ca^{2+} や Mg^{2+} の溶解度が低下し、それらが CaCO_3 や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等として析出するものである¹³⁾。本実験においても、人工海水中 -1.0 V 電防下の疲労試験で得られた試験片の破面には、間欠・連続浸漬条件のいずれの場合も、白色沈殿物が付着していた。Fig. 7にX線マイクロアナライザー(EPMA)による破面上付着物の面分析結果を示す。分析写真上で、マクロなき裂の伝ば方向は下方向であり、特定元素が検出された場合に白点で表示される。白色沈殿物が付着している箇所では、MgやCaが認められている。つまり、き裂面に析出・付着した白色沈殿物がくさび効果をもたらし、腐食疲労き裂伝ば寿命の増大に寄与したと推察される。一方、人工海水中 -0.8 V 電防下と塩水中 -1.0 V 電防下の間欠浸漬条件の破面には、白色沈殿物は認めら

れなかった。EPMAによる破面上分析からも、MgやCaの付着は認められなかった。よって、白色沈殿物によるくさび効果が生ぜず、これが人工海水中 -1.0 V 電防下間欠浸漬条件よりも短寿命となった一因と思われる。

本試験で得られた破面を $10\%\text{ H}_2\text{SO}_4$ +インヒビター(1%ネオオレスチン)の水溶液で酸洗の後に、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。Fig. 8(a), (b)に人工海水中 -1.0 V 電防下間欠・連続浸漬条件における母材試験片の代表的なSEM破面写真をそれぞれ示す。破面写真において、マクロなき裂の伝ば方向は下方向である。いずれの条件下でも起点部には顕著な腐食ピットは認められず、伝ば部では明瞭なストライエーションが支配的であった。この傾向は、溶接継手試験片についても同様であり、また、人工海水中 -0.8 V 電防と塩水中 -1.0 V 電防の間欠浸漬条件下母材試験片においてもほぼ同様であった。すなわち、環境条件の差異が疲労寿命にもたらす影響は、SEMによる破面観察からは確認できなかった。

ところで、過防食電位を印加すると、発生する水素がもたらす水素脆化により、き裂伝ばの加速が生じるといわれている¹⁵⁾。しかし、従来知見によると、KA 32程度の降伏強度の鋼で水素脆化型(HE型)の割れを生ずるには、5

Fig. 8 Fracture surface of base material specimen tested in synthetic seawater at 60°C with cathodic protection of -1.0 V (SCE)

ppm 以上の拡散性水素濃度となる環境が必要といわれている²¹⁾。本研究で測定した拡散性水素濃度は無応力下の鋼小片中の平均値であり、引張応力下のき裂先端近傍の水素濃度ではないが、いずれの電防条件においても拡散性水素濃度は HE 型割れを生じる濃度より 2 桁以上小さかった (Fig. 6)。また、著者らは電解水素チャージ環境で疲労き裂伝ば試験を行い、鋼中拡散性水素濃度とき裂伝ば速度の関係を調べた²²⁾が、その結果によると、前述の HE 型割れを生ずる拡散性水素濃度よりも 2 桁以上小さくなる環境においても、高 ΔK 条件 (例えば $\Delta K > 16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) では水素助長き裂伝ばが生じる可能性がある。本研究では電防下き裂発生寿命 (N_c) を測定していないが、室温大気中および室温自然腐食条件の N_c は、母材試験片で破断寿命の 90% 以上、溶接継手試験片で破断寿命の 70% 以上であった¹⁾。ただし、ここで N_c は試験機のピストン変位および試験片の直流電位差から推定したもので、母材試験片では板厚貫通き裂深さ 1 mm、溶接継手試験片では止端き裂深さ 0.25 mm までの寿命に相当するとしている。つまり、本研究の場合、試験片の疲労寿命の大部分はき裂発生寿命と発生後の低 ΔK 領域におけるき裂伝ば寿命で占められ、高 ΔK 領域におけるき裂伝ば寿命は、全疲労寿命のうちの最終段階のわずかな部分であったと考えられる。そのため、水素助長き裂伝ばによる疲労寿命の短縮は明らかにならなかった可能性がある。

以上の理由により、パラスタック環境のような高温の海水中間欠浸漬環境において、電防はき裂の発生および比較的小さいき裂の伝ばを抑制するために有効であり、特に白色沈着物が付着し得る -1.0 V 程度の電位印加でその効果が顕著になると思われる。ただし、本研究ではより卑な防食電位における評価は行っていない。いうまでもなく、 $-1.2 \sim -1.4 \text{ V}$ 程度の印加電位においては、応力集中部に過防食の悪影響が現れることが予想される^{8,15)}。

4.2 疲労寿命に及ぼす浸漬条件の影響

Fig. 5(a) で示したように、人工海水中 -1.0 V 電防下の間欠浸漬条件の防食電流は各浸漬期間中で減少した。これは、白色沈着物が試験片表面を覆い、露出表面積が減少したためと考えられる。しかし、浸漬開始時の電流は前回浸漬期間終了時より大きかった。非浸漬 (湿り空气中暴露) 期間中に白色沈着物が破壊され、あるいはショッブブライマー塗膜が損傷し、下地金属面の露出面積が増大したからと考えられる。このように、白色沈着物が非浸漬時に損なわれる様子は、切欠き底に関しては Fig. 4(a) で示した。一方、電防下連続浸漬条件の防食電流は、Fig. 5(b) に示すように、変動はあるものの全体的には時間とともに減少し、ほぼ一定値に収束した。これは、試験片表面に付着した白色沈着物は、繰り返し荷重により破壊されても即座に修復され、安定的に試験片表面を覆っているためと思われる。つまり、防食電流挙動は、浸漬条件によって変化する試験

片の表面状態に対応していると考えられる。

ところで、電防下間欠浸漬条件において電防を施す期間中は、電防下連続浸漬条件のおよそ半分であるから、電防下間欠浸漬条件の腐食疲労挙動は電防下連続浸漬条件と自然腐食条件を交互に繰り返したものに相当すると考えられる。そこで、以下では電防下連続浸漬条件と自然腐食条件のそれぞれの S-N 曲線に対して線形累積損傷則が成立すると仮定して、電防下間欠浸漬条件の S-N 曲線を推定する。ただし、本研究では応力繰り返し数が 3×10^6 回で疲労試験を打ち切ったので、疲労限があるのかどうかは明らかでない。よって、電防下連続浸漬条件と自然腐食条件の S-N 曲線の延長線を用いて推定する。

一定応力範囲の S-N 曲線について、ある応力範囲 $\Delta\sigma$ に対応する破断寿命を N_f とすると、この応力範囲が n 回繰り返されたときの累積損傷率 D は次式で定義される。

$$D = \frac{n}{N_f} \quad (1)$$

ここで、 $D=1 (n=N_f)$ となったときに破断となる。

電防下浸漬期間中の累積損傷率を D_1 、非浸漬期間中の累積損傷率を D_2 とすると、電防下間欠浸漬条件の累積損傷率 D は次式で与えられる。

$$D = D_1 + D_2 \quad (2)$$

$$D_1 = \frac{n_1}{N_{f,CP}} \quad (3)$$

$$D_2 = \frac{n_2}{N_{f,FC}} \quad (4)$$

ここで、 n_1 は電防下浸漬期間中の応力繰り返し数、 n_2 は非浸漬期間中の応力繰り返し数、 $N_{f,CP}$ は電防下連続浸漬条件の S-N 曲線から推定される破断寿命、 $N_{f,FC}$ は自然腐食条件の S-N 曲線から推定される破断寿命である。

本研究では、電防下浸漬と非浸漬を 2 週間 ($n_0=2.016 \times 10^5$) 毎に交代し、また電防下浸漬から開始した。 n_0 を 1 周期とし、 m 周期中に試験片が破断したとすると、 k を自然数として n_1, n_2 はそれぞれ次のように与えられる。

(1) 電防下浸漬期間中に破断した場合 ($m=2 \cdot k-1$)

$$n_1 = N_f - (k-1) \cdot n_0 \quad (5)$$

$$n_2 = (k-1) \cdot n_0 \quad (6)$$

(2) 非浸漬期間中に破断した場合 ($m=2 \cdot k$)

$$n_1 = k \cdot n_0 \quad (7)$$

$$n_2 = N_f - k \cdot n_0 \quad (8)$$

また、 $N_{f,CP}, N_{f,FC}$ は、本試験の 60°C 人工海水中 -1.0 V 電防下連続浸漬条件、および 60°C 人工海水中自然腐食条件の結果をそれぞれ採用すると、次の形で与えられる。

$$N_{f,CP} = \left(\frac{A_{CP}}{\Delta\sigma} \right)^{B_{CP}} \quad (9)$$

$$N_{f,FC} = \left(\frac{A_{FC}}{\Delta\sigma} \right)^{B_{FC}} \quad (10)$$

式(9)、(10)の係数は、Fig. 9 中に示す。式(5)～(10)を式(3)、(4)に代入し、さらに式(2)より $D=1$ で破断すると

(a) Base material specimen

(b) Welded joint specimen

Fig. 9 Effect of immersion condition on corrosion fatigue life

仮定して得られた人工海水中-1.0 V 電防下間欠浸漬条件の推定 S-N 曲線を, Fig. 9(a), (b) に太折れ線で示す。母材・溶接継手試験片のいずれの場合も, 人工海水中-1.0 V 電防下間欠浸漬条件の実測 S-N 曲線は, 上記のようにして得られた推定 S-N 曲線よりもかなり長寿命側に位置する。

また, 人工海水中-1.0 V 電防下間欠浸漬条件の試験結果について, D_1 , D_2 , D をそれぞれ算出すると, Table 4 のようになる。 D_2 は D_1 に比べてかなり大きく, かつ大部分は $D > 1$ となる。母材試験片のうち 2 本だけは $D < 1$ となったが, これはデータのばらつきによるものと考えられる。Fig. 10 に D と N_f の関係を示すが, D は N_f とともに増加し, 特に長 N_f 領域において $D > 1$ となる傾向が強い。つまり, 長 N_f 領域においては, 電防下間欠浸漬条件の非浸漬期間

Table 4 Cumulative damage factor of specimen tested under intermittent immersion condition in synthetic seawater at 60°C with cathodic protection of -1.0 V (SCE)

Kind of specimen	Code of specimen	$\Delta\sigma$ (MPa)	N_f (cycles)	D_1	D_2	D
Base material specimens	B-1	234.5	1710490	3.557×10^{-5}	5.279	5.279
	B-2	234.5	339310	8.892×10^{-6}	0.902	0.902
	B-3	248.3	1045100	2.368×10^{-3}	3.392	3.394
	B-4	262.1	600000	1.086×10^{-1}	1.811	1.920
	B-5	262.1	265350	5.496×10^{-2}	0.573	0.628
	B-6	270.4	414130	6.686×10^{-1}	1.979	2.648
Welded joint specimens	W-1	187.6	2955020	1.231×10^{-4}	4.589	4.589
	W-2	198.7	672390	1.480×10^{-3}	1.092	1.093
	W-3	209.7	696980	5.361×10^{-2}	1.466	1.519
	W-4	216.3	2208850	1.258	5.665	6.923
	W-5	218.5	397770	4.145×10^{-1}	1.146	1.561

Fig. 10 Cumulative damage under intermittent immersion condition in synthetic seawater at 60°C with cathodic protection of -1.0V (SCE)

は自然腐食状態と同じと考えた推定式よりは長寿命となり, 非浸漬中も電防に起因する疲労寿命改善効果が作用していると考えられる。

このような非浸漬中の疲労寿命改善効果, すなわち D_2 がかなり大きくなる理由は, 次のように考えられる。疲労き裂発生後, き裂内に白色沈澱物が生成し, その一旦付着した白色沈澱物が非浸漬時も完全に取り除かれずに, 一部は依然としてき裂内に残り, くさび効果を誘起する。一般に, くさび効果は低 ΔK 領域かつ低 R 側で顕著となるので, R を 0.1 とした本試験の場合, 非浸漬時においてもくさび効果が作用し, 低 $\Delta\sigma$ 領域における小さいき裂の伝ば速度は低下すると考えられる。つまり, 非浸漬時の状態を自然腐食状態とみなした場合, 低 $\Delta\sigma$ 領域 (長 N_f 領域) ではくさび効果により D_2 が著しく大きくなり, $D > 1$ となる。よって, 電防下間欠浸漬条件では, 長 N_f 領域における疲労寿命は線形累積損傷則による推定寿命よりも長寿命となり, かつ電防下連続浸漬条件と比べて疲労寿命の低下は

わずかとなる。

一方、白色沈澱物が観察されなかった環境である人工海水中-0.8 V 電防下と塩水中-1.0 V 電防下の間欠浸漬条件の実験点は推定 S-N 曲線の近くに位置している (Fig. 9(a))。このことは、前述のくさび効果が作用していないためと考えられ、逆に、人工海水中-1.0 V 電防下間欠浸漬条件の非浸漬中ではくさび効果が作用していることを示唆している。ただし、この推定 S-N 曲線の算出には、人工海水中-1.0 V 電防下連続浸漬条件の S-N 曲線を用いたため、電防下浸漬期間において生ずるくさび効果の影響が推定 S-N 曲線に含まれている。よって、人工海水中-0.8 V 電防下と塩水中-1.0 V 電防下の間欠浸漬条件の推定 S-N 曲線は、電防下浸漬期間のくさび効果がない分、多少短寿命側に移行するものと考えるが、その移行量を算出するためには、今後、更なるデータの収集が必要である。

5. 結 論

造船用 TMCP 型高張力鋼板 KA 32 の母材および突合せ溶接継手を供試し、船舶バラストタンク内模擬環境 (60°C ASTM D 1141 人工海水中間欠浸漬環境) における疲労寿命に及ぼす電防の効果を検討したところ、次のような結果が得られた。

- 1) 連続浸漬条件のみならず間欠浸漬条件においても、電防下の疲労寿命は自然腐食条件下に比べて長寿命に改善された。その効果は、白色沈澱物が鋼表面に付着する人工海水中-1.0 V (SCE) の電防条件で、かつ低応力範囲領域 (長寿命領域) において著しかった。
- 2) 人工海水中-1.0 V (SCE) 電防下間欠浸漬条件における疲労寿命は、連続浸漬条件における疲労寿命と比べてわずかに低下した。
- 3) 白色沈澱物の付着が認められない人工海水中-0.8 V (SCE) 電防下および塩水中-1.0 V (SCE) 電防下の間欠浸漬条件における疲労寿命は、白色沈澱物が付着する人工海水中-1.0 V (SCE) 電防下の間欠浸漬条件における疲労寿命よりも、低応力範囲領域で大きく低下した。

以上のような結果から、造船用鋼のバラストタンク環境中疲労寿命機構について、次のように考察した。

- 1) 人工海水中-1.0 V (SCE) 電防下間欠浸漬条件では、浸漬時の電防がき裂の発生を抑制すると共に、低応力範囲領域における小さいき裂の伝ばを抑制する。また、非浸漬時もしき裂内面に残留する白色沈澱物が、低応力範囲領域においてくさび効果を誘起し、小さいき裂の伝ばを抑制する。
- 2) 人工海水中-1.0 V (SCE) 電防下連続浸漬条件と自然腐食条件の S-N 曲線を用いて、線形累積損傷則で間欠浸漬条件の疲労寿命を推定すると、実験点はその推定より低応力範囲領域で長寿命となるが、それは 1) で考察したくさび効果によるものと考えられる。

最後に、本研究では、日本財団の補助金を受けて行われ

た日本造船研究協会第 220 研究部会「バラストタンクの腐食疲労に関する研究」(部会長 藤田譲 東京理科大学教授) で実施した共同研究の一部を使わせていただいたことを記し、ここに謝辞を表します。

参 考 文 献

- 1) 日本造船研究協会第 220 研究部会：バラストタンクの腐食疲労に関する研究，平成 7 年度報告書 (総合報告書)，(1996)
- 2) 中尾学：船舶の電気防食，船の科学，Vol. 40，(1987)，p. 67-72.
- 3) 日本造船研究協会第 140 研究部会：バラストタンクの腐食原因および防食方法に関する研究，研究資料 No. 222，(1975)
- 4) 江原隆一郎，山田義和，紀博徳，多田益男，橋本州史，今城康臣，伏見彬：タールエポキシ塗装した造船用鋼の腐食疲労挙動，日本造船学会論文集，第 180 号，(1996)，p. 521-530.
- 5) O. Solli: Corrosion fatigue of welded joints in structural steels and the effect of cathodic protection, Proc. European Offshore Steels Research Seminar, Cambridge, Nov. 27-29, (1981), Paper 10.
- 6) K. Rengan, A.K. Sablok and W.H. Hartt: Fatigue properties of exemplary high-strength steels in seawater, Proc. 20th Offshore Technology Conf., Houston, May 2-5, (1988), p. 429-438.
- 7) R. Ebara, Y. Yamada, K. Fujishima, T. Nawata and I. Soya: Corrosion fatigue behaviour of high strength steels for offshore structure in 4°C sea water, Proc. 5th Int. Offshore Mechanics and Arctic Engineering Conference, Tokyo, Vol. II, (1986), p. 288-292.
- 8) 大内博史，征矢勇夫，江原隆一郎，山田義和：高張力鋼溶接継手の人工海水中疲労強度におよぼす温度，溶存酸素およびカソード防食の影響，鉄と鋼，第 75 年，第 1 号，(1989)，p. 121-127.
- 9) S.C. Dexter and C. Culberson: Global variability of natural sea water, Materials Performance, Sep., (1980), p. 16-28.
- 10) 西田正孝：応力集中増補版，森北出版，(1988)
- 11) 後川理，中山英治：溶接継手部の応力集中係数，石川島播磨技報，第 23 巻，第 4 号，(1983)，p. 351-355.
- 12) 小林豊治：電気防食法概論，防錆管理，第 28 巻，第 11 号，(1984)，p. 352-357.
- 13) W.H. Hartt, C.H. Culberson and S.W. Smith: Calcareous deposits on metal surfaces in seawater-A critical review, Corrosion-NACE, Vol. 40, No. 11, (1984), p. 609-618.
- 14) 福沢秀刀：電気防食法におけるエレクトロコーティングの効果，防錆管理，第 27 巻，第 10 号，(1983)，p. 301-310.
- 15) 三沢俊平：人工海水中腐食疲労き裂進展とカソード防食効果，鉄鋼の環境強度部会第 3 回シンポジウム前刷集-鉄鋼の海洋環境共通試験とその解析-(1987)，p. 237-247.

- 16) E. F. Walker : Rapoporteurs report-The effect of marine environment, Proc. Int. Conf. on Steels for Marine Structures, (1981), p. 196-251.
 - 17) G. S. Booth and R. Holmes : Corrosion fatigue of welded joints under narrow band random loading, Fatigue in Offshore Structural Steels, (1981), p. 17-21.
 - 18) 日本造船研究協会第 128 研究部会 : 船殻の腐食と腐食疲労による損傷防止対策に関する研究, 日本造船研究協会報告 第 77 号, 昭和 50 年 5 月, p. 40-43.
 - 19) H. Ouchi, J. Kobayashi, I. Soya and H. Mabuchi : Influences of cathodic protection on fatigue behavior of a high strength steel for marine structures, Proc. TECHNO-OCEAN '94, Kobe, Vol. I, Oct. 26-29, (1994), p. 481-486.
 - 20) 石黒隆義, 轟理市, 関口進 : 鋼材の腐食疲労強度向上に関する問題点, 鉄と鋼, 65, (1979), p. A 197-A 200.
 - 21) 村田朋美 : APC, HE を通しての水素の役割, 日本鉄鋼協会第 78・79 回西山記念技術講座, (1981), p. 227-260.
 - 22) 大内博史, 小林順一, 石川忠, 竹澤博, 江原隆一郎, 山田義和 : 造船用鋼板の疲労特性におよぼす硫化水素含有原油環境の影響, 鉄と鋼, Vol. 80, No. 6, (1994), p. 475-480.
-