塗装鋼板の腐食劣化評価法

片 山 英 樹^a

^a(国研)物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 腐食特性グループ(〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1)

Evaluation Techniques for Corrosion Degradation of Coated Steels

Hideki KATAYAMA^a

^aNational Institute for Materials Science, Research Center for Structural Materials, Corrosion Property Group (1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047)

Keywords : Corrosion, Organic Coating, Steel, Electrochemical Impedance, Surface Potential

1. はじめに

資源が豊富でかつ安価で物理的な性質に優れた鉄鋼材料は、今後もインフラをはじめとする多くの産業における構造材料として、中心的な役割を担うと考えられる。しかしながら、鉄鋼材料は腐食しやすいという弱点も同時に持ち合わせており、主要インフラが海浜地域に集中している我が国では海水由来の塩分による腐食が深刻な問題となる。そのため、鉄鋼材料を使用する際には一般に、塗装、めっき、インヒビターの使用、電気防食、環境の制御(除湿や脱気など)などさまざまな防食対策がとられている。中でも下地金属を腐食環境から効果的に遮断できる塗装は防食対策として最も広く利用されており、腐食コストの観点から算出された割合によると、およそ60%(1997年調べ)を占めるといわれている¹⁾。

塗装は意匠性とともに入地金属の腐食の原因となる水や酸素を環境から遮断する機能をもつが、当然ながら使用とともにその機能は低下し、塗膜劣化や塗膜下腐食が発生する。特に塗膜下腐食は構造物の物理的な寿命を早める可能性があり、構造材料として長期間、信頼性を維持するためには、健全性を適切に評価し維持管理をする必要がある。健全性評価については、国土交通省道路局から道路橋定期点検要領²⁾(道路橋：橋長2.0 m以上の橋)が示されており、定期点検に必要な知識や技能を有する者が近接目視によって5年に1回実施することが義務づけられている。しかしながら、人口減少や人材不足、予算の減少など、点検や維持管理をとりまく環境は年々厳しくなっており、最近ではドローンやロボット、AIなどを活用した新しい点検技術^{3), 4)}も提案されている。しかしながら、これらの手法による評価も現状では外観目視が中心の定性的な評価にとどまっており、これらに代わる簡便で定量的な健全性評価法が求められている。

そこで、本稿では塗装鋼板の腐食劣化評価法について、電気化学的手法を中心とした評価対象部分の平均的な情報を得ることのできる手法とともに、劣化位置や大きさなどを2次元的可視化する手法などについても概説する。

2. 塗装鋼板の平均的腐食劣化度を評価する技術

2. 1 電気化学インピーダンス法

巨視的欠陥のない塗装鋼板が屋外腐食環境にさらされると、紫外線などによる塗膜の耐候劣化とともに塗膜は吸水しやすくなり、さらに吸水した水が塗膜／下地金属界面まで到達すると界面に水層が形成される。このとき中性環境であればアノード反応として鉄の溶解反応($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)、カソード反応として酸素の還元反応($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)が起こり、塗膜下腐食が発生する⁵⁾。電気化学インピーダンス法はこのような塗装系に対する非破壊劣化評価法の一つとして古くから利用されている。

劣化しつつある塗装鋼板に適用される等価回路の例と計算されるインピーダンスの周波数依存性を図1に示す^{6), 7)}。高周波数領域での周波数依存するインピーダンスは塗膜容量 C_f に対応し、このとき位相差は90度近くまで変化する。中間周波数領域の周波数依存しないインピーダンスからは溶液抵抗 R_s と塗膜抵抗 R_f の和が得られ、さらに低い周波数では塗膜下での金属／溶液界面のインピーダンスがあらわれる。約100 mHz以下のインピーダンスは電荷移動抵抗を含めた全抵抗の和に対応する(図中●)が、拡散のインピーダンスの影響がある場合(図中○)、周波数の低下とともに上昇する傾向を示すことが報告されている⁷⁾。著者らが実際の塗装金属でインピーダンスを測定した例を図2に示す⁸⁾。試料はアルキド・クリア塗装したAl板で、所定の期間屋外暴露試験を行った後に0.5 M NaCl水溶液中で電気化学インピーダンス測定を行った。インピーダンス特性において、1つの時定数しかみられない92日後までは塗膜部のインピーダンスに対応し、低周波数でのインピーダンスは塗膜抵抗 R_f を示す($R_f \gg R_s$ であるためほぼ R_f に等しい)。すなわち、暴露試験92日までは塗膜自体が劣化し、試験前(0d)と比較して塗膜抵抗が約1/10になったことがわかる。一方、183日後以降のインピーダンスでは時定数が2つみられており、図1(a)の等価回路で説明することができる。高周波数側は劣化した塗

図1 劣化しつつある塗装鋼板に適用される等価回路の例(a)と計算されるインピーダンスの周波数依存性(b)⁷⁾
(b)のグラフは(a)のパラメータを R_{sol} : 10 Ω, R_f : 100 kΩ, R_c : 1000 kΩ, C_f : 1 nF, C_{dl} : 10 μF, σ : 300 kΩとして計算

図2 屋外暴露されたアルキド・クリア塗装 Al 板の電気化学インピーダンス測定結果⁸⁾

膜のインピーダンス、低周波数側は塗膜/金属界面のインピーダンスに対応することから、183日以降では塗膜剥離が生じていることが示唆される。

電気化学インピーダンス法では、塗膜劣化の状態を電気的等価回路で表現できるため、得られたインピーダンス特性のカーブフィッティングなどから各回路定数の値を決定し劣化の状態を評価することができる。しかしながら、これらの回路定数には相互関係があり、物理的に意味のある値を得るためには各回路定数のおおよその値についてある程度の知識が必要となる。特に実際の塗装鋼板ではより複雑なインピーダンス特性を示すことが少なくないため、回路定数による劣化評価は決して簡便とは言えない。そのため、電気化学インピーダンス測定から塗装鋼板の劣化程度を簡便に評価するためのパラメータがいくつか提案されている。岡本ら⁹⁾は特定の周波数におけるインピーダンスと位相差から塗膜の防食性能を評価する $\tan\delta$ 法を提案し、塗膜の吸水による誘電率の増加と塗膜抵抗の低下による誘電損失の増加により $\tan\delta$ が低下することを報告している。また、水流ら⁶⁾は図1(b)中の折れ点周波数 f_h (高周波数域にあらわれるインピーダンスの折れ点あるいは位相差が-45度の時の周波数)が剥離面積率に比例することを見出し、塗膜劣化指標になり得ることを示している。折れ点周波数については、M. Kendigら¹⁰⁾も折れ点周波数による評価結果と ASTM D610 による評価結果とがよく対応することを示している。近年では、小林ら¹¹⁾は塗膜劣化の検知指標としてインピーダンスの変化率を提案しており、塗膜劣化時に大きく変動することを示している。さらに、徳武ら¹²⁾は塗膜の垂直方向の時定数分散による CPE (Constant Phase Element) が塗膜の電気的特性の経時変化をモニタリングする指標となり得ることを報告している。

2.2 カレントインタラプタ法

カレントインタラプタ法は、試料に微小な電流を印加・切断したときの分極過渡現象を観測、解析する手法で、測定時間が短いことや比較的高抵抗な塗装鋼板にも適用できるという特徴がある¹³⁾。この測定では、塗膜部における時定数と塗膜/金属界面における時定数との違いや電位と時間の関係から、塗膜抵抗や塗膜容量、下地金属の分極抵抗や電気二重層容量を求めることができる。図3に示す塗装鋼板の等価回路で説明する。等価回路は塗膜部に対応する回路と塗膜/金属界面に対応する回路が直列に接続した形となっている。ここで、微小電流を印加・切断すると、電流印加時と電流切断後に電位の過渡現象が生じ、電位 V と電流 i の関係は次式のようになる(τ は時定数)。

図3 巨視的欠陥のない塗装鋼板の等価回路

図4 微小電流切断後の電位の過渡現象の模式図

$$\text{電流印加時: } V = iR(1 - \exp(-t/\tau)) \quad \tau = CR \cdots \cdots (1)$$

$$\text{電流減衰時: } V = iR\exp(-t/\tau) \quad \tau = CR \cdots \cdots (2)$$

$$\log V = \log iR - t/2.3\tau \cdots \cdots (3)$$

電流切断後の電位の過渡現象の模式図を図4に示す。塗膜部と塗膜/金属界面に対応する傾きが異なる2つの直線が見られ、これらは(3)式で表される。すなわち、塗装部であればその傾きや切片の値から塗膜抵抗 R_f 、塗膜容量 C_f が求まる。

塗装鋼板への適用例として、田辺ら¹⁴⁾は塗装鋼板の塗膜下腐食におよぼす溶存酸素の影響をこの手法を用いて調査し、腐食電流が溶存酸素量に依存することを示している。また、堀田ら¹⁵⁾は屋外暴露により劣化させた塗装試験片の耐久性についてカレントインタラプタ法により評価し、目視では確認できない塗膜下金属の劣化状況を判定することができると報告している。

2.3 電気化学ノイズ解析法

電極反応の揺らぎによって生じる電流振動や電位振動は電気化学ノイズと呼ばれ、その発生頻度や強度から電極反応速度に関する種々のパラメータを推定することができる。詳細な測定原理については、参考文献16)や17)を参照いただきたい。以下では、塗装金属の腐食劣化評価への電気化学ノイズの適用例を紹介する。

Chen ら¹⁸⁾や Mansfeld ら¹⁹⁾は塗膜の保護特性の変化をノイズを含む電流と電圧の比から得られるノイズ抵抗により検討し、その結果が電気化学インピーダンス法から得られる結果とよく対応することを報告している。また、糸井ら²⁰⁾は塗装鋼板の分極時における電気化学ノイズや塗膜ふくれを模擬した環境下で生じる電気化学ノイズについて詳細に解析し、発生する電気化学ノイズがふくれ内部に生成した皮膜の破壊と再不働態化に起因することを示している。さらに、M. Hernández ら²¹⁾はエポキシおよびアクリル塗装鋼板について NaCl 水溶液中で腐食試験を行い、塗膜の細孔抵抗が電気化学ノイズ抵抗に起因しうることを示し、Arman ら²²⁾も亜鉛リッチエポキシ被覆のカソード防食特性評価に電気化学ノイズ解析を適用している。

3. 塗装鋼板の腐食劣化に対する2次元的可視化技術

3.1 表面電位測定

前述したように、塗装鋼板の劣化では塗膜の吸水によって塗膜性状が変化し、その後、塗膜/金属界面に形成される水層でアノード部とカソード部に別れて剥離が広がる⁵⁾ことから、劣化した塗装鋼板の電位分布は劣化状況の2次元的情報を得る上で非常に有用と考えられる。特に材料の仕事関数を求めるために用いられる表面電位測定は、試料に非接触で行うことが可能であり、また、得られる表面電位が溶液中における金属材料の電極電位と相関があることが知られている²³⁾。さらに測定プローブを2次元的に走査することにより、容易に表面電位分布を得ることが可能であり、その情報は劣化部の位置や大きさを定量的に視覚化できる。表面電位を塗装金属に適用した例としては、たとえば、Stratmann ら²⁴⁾は欠陥からの塗膜剥離を走査型ケルビンプローブ(SKIP; scanning Kelvin probe)によって追跡し、腐食メカニズムの検討を行っており、また、Reddy ら²⁵⁾も SKIP を用いて円形状の欠陥のある塗装鋼板の塗膜剥離の広がりを追跡し、欠陥部および周辺部の電位分布が腐食の進行とともに変化することを報告している。Williams ら²⁶⁾も同様に SKIP を用いて、塗装亜鉛めっき鋼板の層間剥離におよぼす CrO_4^{2-} の効果について明らかにしている。しかしながら、これらの研究はいずれも下地金属が露出するほどの欠陥があらかじめある塗装鋼板の腐食劣化に関する研究であり、塗膜剥離が進行する過程での劣化評価となっている。以下では、巨視的な欠陥のない塗装鋼板について乾湿繰り返し腐食試験を行い、初期の塗膜劣化過程での表面電位を追跡した著者ら²⁷⁾の研究例を示す。

塗装鋼板は下地金属に炭素鋼(SM490A)を用い、クリアのアクリルラッカーをスプレー塗装することにより作製(塗膜厚さ: 約 20 μm)した。腐食試験は、実験室内環境下で 20 μl の 0.5 M NaCl 水溶液を滴下し、乾燥させ、2回目以降は同量の蒸留水を用いて湿潤と乾燥を繰り返すことにより行った。表面電位測定は所定の乾湿繰り返しサイクル後、試料表面に析出した NaCl を蒸留水で洗い流し、乾燥させた後に行った。用いた表面電位測定システムの構成図²⁷⁾を図5に示す。表面電位の測定には、上記研究例で示した SKIP ではなく、静電容量型表面電位計(ヒロコン株式会社製 表面反応測定装置 RM-201)を用いた。表面電位センサーの検知開口直径は

図5 表面電位測定システムの構成図²⁷⁾

図6 乾湿繰り返し腐食試験を行ったクリア塗装鋼板の表面電位分布の変化²⁷⁾

3.3 mm であり、X-Y ステージを用いてプローブを移動させることによりマッピング測定が可能である。SKP と比較すると解像度は劣るがマクロな範囲の電位分布を得ることができ、より実用的といえる。

クリアの塗装鋼板について、乾湿繰り返し腐食試験を行ったときの表面電位分布の変化を図6に示す²⁷⁾。ここでは、塗膜健全部を 0 mV として設定しており、健全部に対する電位差分布となっている。乾湿繰り返し3サイクル後に液滴を滴下した中央部分が健全部と比較して、卑な電位を示した。この領域は乾湿繰り返しサイクル数の増加とともに拡大し、10 サイクル後には初期に滴下した液滴とほぼ同じ大きさ(直径約 8 mm)の電位変化部の領域が検出された。外観観察において下地鋼板からの腐食が確認できなかったことから、10 サイクル後までの表面電位の変化は、塗膜の吸水による塗膜劣化に対応すると考えられる。塗膜の吸水による表面電位の変化について、Fu ら²⁸⁾はあらかじめ剥離部のあるモデル塗装鋼板について SKP を適用し、塗膜の吸水によって表面電位が変化することを示しており、著者らの結果と一致する。なお、測定結果は示さないが、さらに腐食試験を行うと、劣化部の表面電位はさらに卑な電位に移行し、ついには塗膜下腐食の発生が確認される。

3. 2 走査振動電極法

走査振動電極法(SVET : Scanning vibrating electrode technique)^{29), 30)}は金属表面近傍で微小電極を垂直方向に振動させながら走査することによって腐食電流の分布を可視化できる測定法で、局部的に腐食が発生し、アノードとカソードが分離したときの電位勾配を測定することで溶液の伝導度から(4)式によって電流密度を得ることができる。

$$i = ck\Delta\phi/a \cdots \cdots \cdots (4)$$

ここで、 i は振動方向の電流密度、 k は試験溶液の比抵抗、 $\Delta\phi$ は振動電極の応答信号の電位差、 a は振動電極の振幅である。(4)式からわかるように、 k が小さいほど、また a が大きくなるほど測定精度は向上する³¹⁾。

図7にSVETの測定システム例を示す。システムとしては微小電極、電極振動系、電極走査系、信号検出記録系などにより構成される。微小電極は先端のみを露出させてそれ以外の部分を樹脂などの絶縁体で被覆した白金やタングステン、銀などの金属電極であり、その直径は一般に数十 μm となっ

図7 走査型振動電極法における測定システムの一例(参考文献 36 を参考に作図)

ている。また、SVET では振動電極のほかに関電極が用いられ、これを試料から離れた腐食電流の影響のない位置に固定し、振動電極との差信号を測定することにより、微小信号の検出を実現している。

塗装鋼板の劣化評価へのSVETの適用については、あらかじめ人工的に欠陥を付与した試験片での測定が多いのが特徴である。水木ら³²⁾は人工的に欠陥を与えた塗装鋼板の腐食挙動についてSVETにより調査し、欠陥部でアノード電流、塗装部では主にカソード電流が測定されることを示しており、平出ら³³⁾も 150 $\mu\text{m}\phi$ の人工ピンホールを付与した導電性膜コーティング鋼板について人工海水中で電流密度分布を測定し、導電性膜の場合、塗膜部がカソード、下地鋼板がアノードとなり、膜がピンホール部の炭素鋼の腐食を加速することを示した。また、Yuasa ら³⁴⁾や関根ら³⁵⁾も同様に欠陥のある塗装鋼板についてSVETを用いて各種塗装系での塗膜と下地鋼板との密着性や防食性能を評価している。さらに、原ら³⁶⁾は冷間圧延鋼板と合金化熔融亜鉛メッキ鋼板を下地金属とする薄膜電着塗装鋼板についてSVET測定を行い、下地金属の表面の不均一性にともなう塗膜の性状の違いを電流密度分布で示した。Montoya ら³⁷⁾は機械的に付与した欠陥がある場合とない場合の塗膜のカソード剥離についてSVETとSKPを用いて調査し、欠陥がある場合、塗膜を通して拡散する水や酸素があれば剥離が起り得ることを示した。

3.3 イオン感応蛍光物質添加法

塗装橋などのインフラ構造物では、5年に一度の近接目視点検が義務付けられており、アクセスしにくい橋や部位に対して簡便な劣化評価法が求められている。現状ではドローンやロボットを用いた近接目視を容易に行うための技術開発^{3),4)}が行われているが、今後の人口減少などを考慮すると外観から劣化部位を簡単に特定できる評価技術が求められる。その技術の一つとして、近年、腐食にともなうpHの変化や金属イオンの発生に感応して発光特性が変化する蛍光物質を塗膜に添加する方法が報告されている。pH感応性蛍光物質について、Zhangら³⁸⁾はそれを添加したアクリル塗料で塗装したアルミニウム合金について、腐食発生で生じるカソード反応に起因するpH上昇によって蛍光が観察されることを報告している。一方、金属イオン感応性を利用した例として、Liuら³⁹⁾はAlイオン感応性蛍光物質を塗料に添加することで塗装アルミニウム合金の塗膜下腐食が検知できることを示した。また、大沢ら⁴⁰⁾は鉄2価イオン感応性蛍光物質の合成手法を確立し、それを含むエポキシ系塗装鋼板を作成してCCT腐食試験を行った。その結果、塗膜上の蛍光スペクトル測定により塗膜下で進行する腐食のアノード部を観察できることを示した。

4. おわりに

本稿では塗装鋼板の腐食劣化評価法について、平均的腐食劣化度を評価する技術として、電気化学インピーダンス法、カレントインタラプタ法、電気化学ノイズ解析法、そして、腐食劣化に対する2次元可視化技術として、表面電位測定法、走査型振動電極法、イオン感応蛍光物質添加法について概説した。可視化技術としては、他にも自動車塗装鋼板の腐食過程における元素分布変化の可視化観察に3次元蛍光X線分析を適用した研究例⁴¹⁾もあり、新しい解析技術として興味深い。また、最近では塗膜損傷が局所的塗膜欠陥を起点として周囲に拡散する現象と捉え、この現象が伝染病の感染と類似することからそのシミュレーション手法であるセルオートマトンを活用して劣化予測を行う研究例^{42),43)}もあり、計算シミュレーションによる新しい展開も期待される。

最初にも述べたように、橋梁などの大型構造物の点検・評価は未だ“人による近接目視”の信頼性が高いが、この理由の一つに他の技術では“専門的な知識が必要”であるという点があげられる。本稿が簡便で専門知識を必要としない新たな塗膜劣化評価法や診断法の開発の一助となれば幸いである。最後に、紙面の都合や著者らの研究例を中心に紹介したために、評価法によっては研究例の紹介にとどまってしまった部分がある。この点をご容赦いただくとともに、詳細については優れた解説があるので参考文献を参照いただきたい。

(Received July 8, 2019)

文 献

- 1) 腐食コスト調査委員会；材料と環境, **50**, 490 (2001).
- 2) 国土交通省道路局；道路橋定期点検要領, **1** (2019).

- 3) 野波健蔵；情報管理, **59**, 755 (2017).
- 4) 福士直子, 小林大志郎, 岩男誠二, 笠原亮介, 矢吹信喜；土木学会論文集F3 (土木情報学), **73**, 409 (2017).
- 5) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎；防食技術, **38**, 429 (1989).
- 6) 水流 徹, 浅利満頼, 春山志郎；金属表面技術, **39**, 2 (1988).
- 7) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎；防食技術, **36**, 134 (1987).
- 8) H. Katayama, A. Tahara, T. Kodama, C. Bhamornsut；*Proc. of J. Electrochem. Soc.*, PV97-41, 113 (1998).
- 9) 岡本 剛, 諸住 高, 山科俊郎；工化誌, **61**, 291 (1958).
- 10) M. W. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai；*Corros. Sci.*, **23**, 317 (1983).
- 11) 小林弘明, 山下勝也, 林 直宏, 片岡泰弘, 興戸正純；*Zairyo-to-Kankyo*, **65**, 24 (2015).
- 12) 徳武皓也, 西 晴樹, 伊藤大輔, 岡崎慎司, 芹沢礼孝；*Zairyo-to-Kankyo*, **65**, 24 (2016).
- 13) 田辺弘往；表面技術, **45**, 1009 (1994).
- 14) 田辺弘往, 篠原稔雄；色材協会誌, **54**, 469 (1981).
- 15) 堀田裕貴, 森田さやか；DNTコーティング技報, **14**, 8 (2014).
- 16) 橋 孝二；表面技術, **45**, 979 (1994).
- 17) 井上博之；*Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 444 (2003).
- 18) C. T. Chen, B. S. Skerry；*Corrosion*, **47**, 598 (1991).
- 19) F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Lee, C. Chen, G. Zhang, H. Xiao；*Corros. Sci.*, **39**, 255 (1997).
- 20) Y. Itoi, S. Take, M. Okuyama；*Electrochemistry*, **72**, 252 (2004).
- 21) M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, A. Barba；*Corros. Sci.*, **51**, 499 (2009).
- 22) S.Y. Arman, B. Ramezanzadeh, S. Farghadani, M. Mehdipour, A. Rajabi；*Corros. Sci.*, **77**, 118 (2013).
- 23) M. Stratmann, H. Streckel；*Corros. Sci.*, **30**, 681 (1990).
- 24) M. Stratmann, R. Feser, A. Leng, *Electrochim. Acta*, **39**, 1207 (1994).
- 25) B. Reddy, J. M. Sykes, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 280 (2005).
- 26) G. Williams, H. N. McMurray；*J. Electrochem. Soc.*, **148**, B377 (2001).
- 27) 片山英樹, 関 賢吾, 四反田功, 板垣昌幸, 升田博之；色材協会誌, **85**, 235 (2012).
- 28) A. Q. Fu, Y. F. Cheng；*Corros. Sci.*, **51**, 914 (2009).
- 29) 藤本慎司, 柴田俊夫；防食技術, **36**, 812 (1987).
- 30) 石川雄一, H. S. Isaacs；防食技術, **33**, 147 (1984).
- 31) 篠原 正, 尾崎孝一, 辻川茂男；防食技術, **39**, 688 (1990).
- 32) 水木久光, 福本博光, 増原憲一；鉄と鋼, **73**, S406 (1987).
- 33) 平出信彦, 植田昌克, 工藤 越夫；*Zairyo-to-Kankyo*, **42**, 435 (1993).
- 34) M. Yuasa, M. Ichikawa, K. Moriya, I. Sekine, H. Fukumoto, H. Mizuki, T. Murakami；*DENKI KAGAKU*, **57**, 1061 (1989).
- 35) 関根 功, 湯浅 真, 田中和也, 塘 健夫, 小泉文人, 織田信貞, 田辺弘往, 永井昌憲；色材, **67**, 424 (1994).
- 36) 原 義則, 中井 昇；塗料の研究, **143**, 2 (2005).
- 37) R. Montoya, F. R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J. C. Galván；*Corros. Sci.*, **82**, 432 (2014).
- 38) J. Zhang, G. S. Frankel；*Corrosion*, **55**, 957 (1999).
- 39) G. Liu, H. G. Wheat；*J. Electrochem. Soc.*, **156**, C160 (2009).
- 40) 大沢直樹, 高田篤志, 小島隆志, 高野 翔；日本船舶海洋工学会論文集, **21**, 93 (2015).
- 41) 辻 幸一, 平野新太郎, 八木良太, 中澤 隆, 秋岡幸司, 荒井正浩, 土井教史；鉄と鋼, **100**, 7 (2014).
- 42) 大沢直樹, 狩野泰秀, 川村恭己, 高田篤志, 塩谷和彦, 竹野成流, 片山志乃；日本船舶海洋工学会論文集, **21**, 93 (2015).
- 43) 大沢直樹, 塩谷和彦, 高田篤志, 竹野成流, 片山志乃, 織田拓哉；日本船舶海洋工学会論文集, **25**, 123 (2017).