

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14579

研究課題名(和文) 過酷な動的腐食環境における耐食性材料の寿命予測

研究課題名(英文) Lifetime estimation of corrosion resistant materials in severe dynamic corrosion environment

研究代表者

佐藤 善紀 (Sato, Yoshiki)

佐賀大学・理工学部・助教

研究者番号：20739362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではインパクトフレットングにおける摩耗試験を主軸として、摩耗量に及ぼす電気化学的影響と試験片衝突時の相対角度の影響から、SUS304鋼及びNi基合金の耐腐食摩耗特性を評価した。インパクトフレットング試験における衝突角度が小さいほどスクレイブ作用により腐食生成物が効率よく除去され、摩耗深さが大きくなる傾向を示した。また、本研究のインコネル690合金の摩耗は、新生面がインパクトフレットングにより露出した際に生じる電気化学的作用(腐食)が大きく影響し、特に+200mV(vs. SCE)以上ではSUS304鋼よりもインコネル690合金の摩耗量は大幅に低減されることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

インパクトフレットング試験装置に電気化学的な検討を取り入れた例はなく、トライボ作用(接触や摩擦)による新生面の露出が繰り返される環境における耐食性に関する知見は、海洋、電力をはじめ、医療や自動車など様々な分野において有用となりうる。また本研究で得られた結果は、構造物の設計段階において考慮することにより、意図しない摩耗の増大を回避させる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, the tribocorrosion properties of corrosion resistant materials such as SUS304 stainless steel and Ni-based alloys were evaluated from the impact fretting wear tests which installed the electrochemical equipment (potentio-stat). In the impact fretting test when the impact angle was small, the corrosion products were efficiently removed by the scrape effect and the wear depth tended to increase. Also, the electrochemical dissolution (corrosion) when the fresh surface is exposed by the impact fretting was dominant on the wear of four metals above -200 mV(vs. SCE). However, above +200 mV, the wear of Inconel 690 alloy was significantly reduced compared with SUS304 steel.

研究分野：トライボロジー

キーワード：摩耗 フレットング 腐食 電気化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

車両や風車、タービンなど、機械要素では少なからず摩擦及び摩耗が生じている。これらの要素を想定した摩擦摩耗試験は数多くなされてきたが、ほとんどの場合で静的な(一定)荷重を負荷した基礎的な摩耗試験であった。しかし、実際の機械要素において生じる荷重は微小な偏心、偏荷重に伴う振動や、突発的に生じる振動によるものがあり、その場合は動的であると推測される。特に、衝撃荷重時の材料における応力は静的荷重時の数倍になるといわれている。トライボロジーにおいては、摩擦により表面に作用する応力、疲労、新生面の化学的作用等、様々な因子が複雑に組み合わせられることで摩耗が生じており、動的荷重時の影響が無視できないとすれば、これらについての対策は急務である。

高圧ポンプ逆止弁部のバルブシート及びボールは腐食溶液に常にさらされながら、一定周期で衝撃荷重が加えられる過酷な環境であるため、長期運用を考えた場合これら部品の摩耗に起因した吐出量の低下や故障が引き起こされる可能性が高い。

申請者はこれまで電気化学的手法を取り入れたインパクトフレットング試験装置を開発し、人工関節といった腐食環境における生体材料(SUS304, SUS316L, CoCr合金)に対し、インパクトフレットング(図1)と呼ばれる衝撃荷重と微小振幅の組合せによる摩擦、摩耗現象について研究を行ってきた。この研究では中性の腐食溶液においても、「新生面の露出」と「その露出された新生面の腐食」の相乗作用(動的腐食)により激しい摩耗が生じ、摩耗量のうちの9割以上がその相乗作用によるものであることが明らかにされた。

本研究においてもバルブボールとバルブシートの接触部では動的な荷重と微小な振幅が断続的に生じていると考えられ、過去の研究と同様、相乗作用による摩耗の進行が容易に想像できる。

トライボロジーにおいては、摩擦により表面に作用する応力、疲労、新生面の化学的作用等、様々な因子が複雑に組み合わせられることで摩耗が生じており、動的荷重時の影響が無視できないとすれば、これらについての対策は急務である。

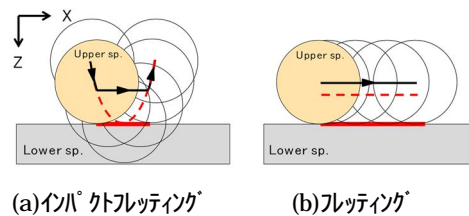


図1 インパクトフレットング試験概略

2. 研究の目的

ステンレス鋼やNi基合金をはじめとした耐食性材料のほとんどで、即座に不働態膜が表面に形成されることにより金属イオンの溶出(腐食)が低減されているが、これは新生面が露出した際の瞬間的な溶出量は無視できないことを意味している。インパクトフレットングにおける摩耗量の大きさを決定する要因の大部分は、新生面に生じた酸化皮膜の除去であり、この酸化皮膜の生成速度や除去効率が大きく作用するものと推測される。よって試験片の硬さ等の機械的特性のみならず電気化学的特性に着目し、検討しなければならない。

ここではインパクトフレットングにおける摩耗特性を主軸として評価し、耐摩耗性に優れた材料の選定を行う。バルブシートとボールが衝突する際の角度が酸化皮膜の除去効率に影響する可能性があり、インパクトフレットングにおいて振幅を制御することで検討する。また形成される酸化皮膜は温度や酸化時間によって幅広く変化することが知られ、申請者らは過去に高温水中において酸化皮膜が厚く形成される場合に摩耗量が低減されると結論づけている。腐食溶液中においても酸化皮膜の摩耗に対する挙動の把握は不可欠であると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

インパクトフレットングとは、図1(b)の従来の左右の微小振動によるフレットングに対し、図1(a)のように上下の微小振動を加えた動作である。これは試験片同士が一定周期で接触、非接触を繰り返すことが主な特徴であり、非接触状態時に新生面が確実に試験溶液と接触する。本研究で開発されたインパクトフレットング装置はポテンショスタットに接続されており、電気化学的測定が可能である。また試験荷重が0~25N、振動周波数は水平方向0~50Hz、垂直方向0~150Hz、振幅0~100 μ mと幅広く、試験条件の自由度は従来の装置と比べ、非常に大きい。インパクトフレットング試験装置の概略図を図2に示す。上部試験片を垂直(Z方向)、下部試験片を水平(X方向)に正弦波で振動させ、インパクトフレットングを発生させる。この時のX方向とZ方向のピエゾアクチュエータ()の変位 D_x 、 D_z はそれぞれ次の式で表される。

$$D_x = A_x \sin(2\pi f \cdot t + 1.5\pi) + D_{x0} \quad (1)$$

$$D_z = A_z \sin(4\pi f \cdot t + 1.5\pi) + D_{z0} \quad (2)$$

ここで、 A_x, A_z はそれぞれ X, Z 各方向の振幅、 D_{X0}, D_{Z0} は各方向のオフセット変位、 f は振動数、 t は時間である。Z 方向の振動を X 方向の 2 倍の振動数に設定し、下部試験片()が 1 往復する間に上部試験片()を 2 回衝突させる。また試験中にピーク荷重が一定となるよう、オフセット変位 D_{Z0} は手動で調整される。

4. 研究成果

4.1 衝突角度の影響

図3は試験片の相対軌跡を示しており、赤い実線のように接触した場合、荷重は接触中の振幅に依存する。このとき同時に衝突角度が変化していることがわかる。よって本研究では 2 つの剛性の異なるロードセル()を用い、同等の荷重において衝突角度を変化させ実験を行った。試験片は $\phi 10\text{mm} \times 20\text{mm}$ のバフ研磨で仕上げた SUS304 ステンレス鋼 ($R_a < 0.02\mu\text{m}$) を下部試験片に用い、その相手材には電気的接触を防ぎ、かつ耐摩耗性に優れた $\phi 6.4\text{mm}$ のアルミナ球 ($99.5\% \text{Al}_2\text{O}_3, R_a 0.1\mu\text{m}$) とした。

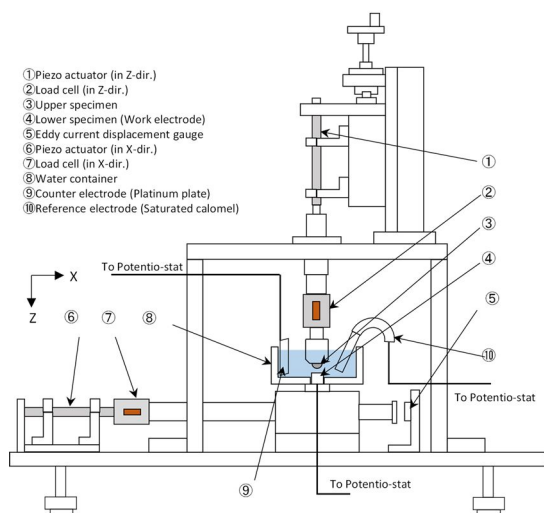


図2 インパクトフレットング腐食摩耗試験機概略

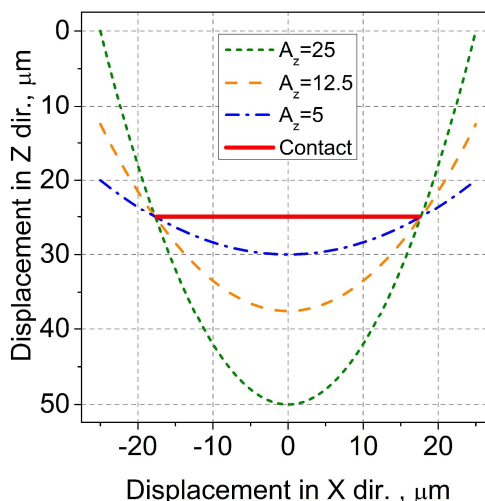


図3 インパクトフレットングにおける振幅と衝突角度の関係

得られた荷重と衝突角度を表1に示す。荷重とともに衝突角度は増加しており、ロードセル Aの方が剛性は低く、衝突角度はロードセル Bと比較して大きいことがわかる。図4に初期のヘルツ接触圧により標準化した摩耗深さを示す。ここではロードセル Aによる試験結果を白抜き、ロードセル Bによる試験結果を塗りつぶしてプロットしている。これを見ると衝突角度が 25° 付近においてロードセル Aの 1N 及びロードセル Bの 10N における試験結果(及び)が各電位でほぼ一致している。よってロードセルの剛性は摩耗深さに大きく影響しないものと考えられる。黒いプロットで示す -1200mV (vs. SCE)においては、摩耗深さが非常に小さく、また衝突角度の影響はほとんど見られない。この電位は SUS304 鋼の腐食電位を大きく下回っており、腐食の影響はほぼ無視できると考えられる。

表1 インパクトフレットングにおける衝突角度

Load cell	Stiffness N/ $\mu\text{ε}$	Impact load, N	Velocity in X dir. $V_x, \mu\text{m/s}$	Velocity in Z dir. $V_z, \mu\text{m/s}$	Impact angle, deg
A	0.095	1	1390	650	25
		3	1320	1130	41
		10	1100	2420	66
B	0.14	1	1450	186	7.3
		3	1350	407	17
		10	1460	700	26

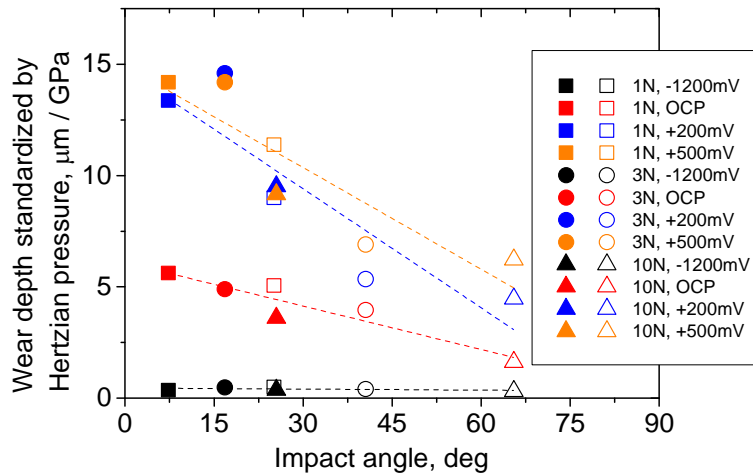


図4 SUS304 ステンレス鋼のインパクトフレッティング摩耗に及ぼす衝突角度の影響

開放電位 (Open Circuit Potential, OCP) 及び+200mV(vs. SCE), +500mV では全体的に摩耗深さは-1200mV に比べて大きく, 表面電位の上昇とともに摩耗深さは増加し, また衝突角度の増加とともに摩耗深さは減少する傾向にある。特に衝突角度が 20°以下では, 表面電位が+200mV と+500mV で摩耗深さがほぼ一致した。腐食環境における摩耗ではスクレール作用による摩耗の進行が知られており, 本稿のインパクトフレッティングをグロススリップ域のフレッティングとして捉えると, それらの影響は無視できない。衝突角度が小さい場合にはスクレール作用により腐食生成物が効率よく除去され, 摩耗深さが大きくなる傾向を示した一方で, 衝突角度が大きい場合には表面の腐食生成物に対し圧縮作用が働き, 腐食生成物の除去効率とともに摩耗が低減されたものと考えられる。

4.2 Ni 基合金のインパクトフレッティング摩耗と電気化学的検討

Ni 基合金であるインコネル 690 合金は高温の腐食環境下で使用され, またこのインコネル 690 合金に特殊熱処理を施した 690TT 合金は粒界でのクロム炭化物の形成及び同炭化物の溶解による耐食性被膜の形成によって高い耐食性を示すと考えられている。しかしながら, 腐食環境下で摩擦摩耗が生じるような機械要素では激しい摩耗を引き起こす場合がある。これはシビアな腐食環境下で用いられる材料の適切な寿命評価を行う上で重要な現象であり, このような環境下での摩耗特性を調べることは喫緊の課題である。本研究では, 腐食環境で電気化学的検討が可能であるインパクトフレッティング試験装置を用いて, インコネル 690 合金の摩耗特性と表面電位の関係について調査する。

上部試験片に φ6.4mm のアルミナボール (99.5% Al₂O₃, R_a 0.1μm), 下部試験片には φ10mm×20mm のパフ研磨で仕上げた SUS304 ステンレス鋼, インコネル 690 合金及び 690TT 合金 (R_a<0.02μm) とし, 腐食溶液に 0.1mol/L Na₂SO₄ 溶液を用いた。また, インコネル 690TT 合金の熱処理方法については, 1040°C で 15 分間の溶体化処理を行い, 水冷 (WQ) または空冷 (AC) によって常温まで冷却後, 720 °C で 15 時間の焼き戻しを行った。試験前に 10 分間の-1500mV (vs. SCE) のカソード処理の後, 所定の電位を与え, 2 時間程度経過してからインパクトフレッティング試験を行った。

摩耗痕の表面形状により得られた摩耗量を図 5 に示す。電位の上昇とともにすべての材料で摩耗量は増加する傾向にあり, -700mV(vs. SCE)以下では-200mV 以上と比較して 2 オーダー小さくなっている。インコネル 690 では同じ電位であればいずれも同じオーダーであり, 特に+200mV 以上ではばらつきが大きく有意な差は見られないため, インパクトフレッティング摩耗に対する特殊熱処理の影響は小さいと考えられる。一方 SUS304 ステンレス鋼の摩耗は, +200mV 以上の高い酸化環境でインコネル 690 と比較してほとんどの場合で 2 倍以上を示し, 非常に大きいことがわかる。

ここで摩耗に対する電位の影響について検討するため, DPM (Dynamic potential method) および PPM (Potential pulse method) による分極試験を行った。本研究では摩耗試験と同様に-1500mV による 10 分間のカソード処理の後, -1500mV から+1500mV まで, DPM では 50mV/min, PPM では 50V/s の速度でそれぞれ掃引を行った。得られた結果を図 6 に示す。DPM ではすべての材料で腐食電位が-300mV 程度を示した。また, インコネル 690 に比べ特殊熱処理を加えたインコネル 690TT の AC 及び WQ は+200mV 近辺で 1 オーダー程度電流密度が小さくなった。DPM では掃引速度が遅く, 所定の電位において酸化皮膜が形成された状態の電流密度が測定される。ゆえに, 本研究で得られた DPM による分極特性は, 酸化被膜が形成された表面では特殊熱処理によ

り耐食性が向上したことを示唆している．一方で，PPM ではいずれも腐食電位が-1200mV 程度を示し，また電流密度に有意な差は認められない．PPM では新生面が露出したカソード電位から急激にアノード電位に掃引されるため，新生面の腐食特性を示すと考えられる．つまり，インパクトフレットング摩耗では新生面の露出とその酸化が繰り返されたため PPM の腐食特性に従い，結果として摩耗量に差が見られなかったものと考えられる．

これらの結果から，本研究の-200mV 以上におけるインコネル 690 合金のインパクトフレットング摩耗は，新生面がインパクトフレットングにより露出した際に生じる電気化学的作用（腐食）が大きく影響したといえる．特に+200mV 以上では SUS304 鋼よりもインコネル 690 合金の摩耗量は大幅に低減されており，過酷な腐食環境での高い耐摩耗性が期待できる．また，-700mV 以下の電位ではすべての材料で電気化学的作用が小さく機械的作用が支配的であるものの，それは無視できるほど小さいといえる．

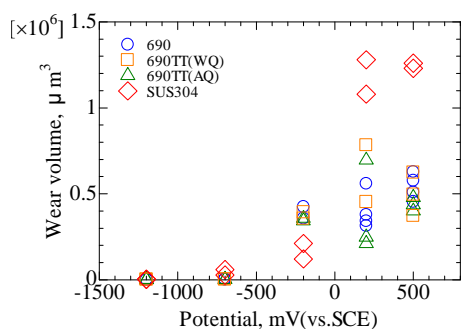


図5 摩耗量と電位から見たインコネル 690 合金の熱処理の影響

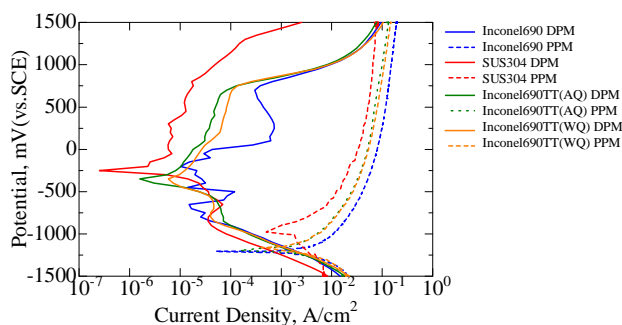


図6 インコネル 690 合金と SUS304 ステンレス鋼の分極図

5. まとめ

本研究では腐食環境における SUS304 鋼，インコネル 690 合金といった耐食性材料のインパクトフレットング摩耗試験等を行い，以下の結論を得た．

インパクトフレットング摩耗の衝突角度の影響に関する検討から，-1200mV(vs. SCE)においては衝突角度及び荷重の影響はほとんど見ることができなかった．一方で摩耗深さをヘルツ接触圧により標準化すると，+200mV 及び+500mV，開放電位において衝突角度の増加に伴い摩耗深さは減少する傾向がみられた．

またインコネル 690 合金のインパクトフレットング摩耗に及ぼす熱処理の影響については，本研究の分極試験では確認されたものの，インパクトフレットング試験では特殊熱処理の影響はあまり見られなかった．つまり，静的な環境において熱処理は耐食性の向上に有効であるものの，摩擦や接触が断続して生じる動的な腐食環境では有意な差は得られなかった．また，これらの材料は-200mV 以上の電位では電気化学的な溶出により摩耗が増大し，-700mV 以下に比べて 2 オーダー程度大きくなった．さらに，インコネル 690 合金は SUS304 ステンレス鋼と比較すると，-200mV までは摩耗量は同程度かわずかに増加したが，+200mV の高い酸化環境ではほぼ 50%以下を示し，大幅に低下した．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yoshiki Sato, Yuta Nagagawa, Yuya Yamaguchi, Seiya Sonoki, Bo Zhang
2. 発表標題 Impact-fretting wear of alloy 690TT against alumina in electrochemical condition
3. 学会等名 International Tribology Conference 2019 Sendai (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤善紀, 中川雄太, 張波
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼のインパクトフレットング摩耗に及ぼす衝突角度の影響
3. 学会等名 トライボロジー会議2018春東京
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiki Sato, Yuta Nakagawa, Bo Zhang
2. 発表標題 Impact fretting wear properties of 304 stainless steel against alumina in sodium sulfite solution
3. 学会等名 ASIATRIB 2018 Malaysia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川雄太, 園木晴也, 山口裕也, 佐藤善紀, 張波
2. 発表標題 インコネル690合金のインパクトフレットング摩耗と表面電位の関係
3. 学会等名 トライボロジー会議2018秋伊勢
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshiki SATO , Yuta NAKAGAWA, Bo ZHANG
2. 発表標題 Study on impact-fretting wear of 304 austenitic stainless steel
3. 学会等名 World Tribology Congress 2017 Beijing (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤善紀, 中川雄太, 張波
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼のインパクトフレットング摩耗特性と表面電位の関係
3. 学会等名 トライボロジー会議2017秋高松
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中川雄太, 佐藤善紀, 張波
2. 発表標題 硫酸ナトリウム溶液中におけるSUS304鋼のインパクトフレットング摩耗に及ぼす衝撃荷重及び表面電位の影響
3. 学会等名 日本機械学会九州支部第71期講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----