

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月6日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760109

研究課題名（和文） 金属系アクアドライブシステムのためのトライボ電気化学溶出の定量評価

研究課題名（英文） Qualitative assessment of tribo-electrochemical dissolution for the metal based aqua-drive system

研究代表者

内館 道正（UCHIDATE MICHIMASA）

岩手大学・工学部・助教

研究者番号：30422067

研究成果の概要（和文）：

金属系アクアドライブシステムの使用環境となる水道水中及び純水中の腐食摩耗現象解明のため、ステンレス鋼を対象として、往復動摩擦摩耗試験器とインパクトフレッティング摩擦摩耗試験器による実験とシミュレーションを用いて検討を行った。実験及びシミュレーションより、純水や水道水程度の濃度の水環境中においても、化学的作用による摩耗量増加の影響を無視すべきでないという結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

In order to understand tribocorrosion in tap water and pure water, in which the metal based aqua-drive systems are used, experiments using an oscillating tribotester and impact-fretting tribotester as well as simulation are conducted. Wear of type 304 stainless steel was studied. It was found that the chemical factor plays important role even in pure water and tap water environment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー，界面・表面

## 1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現や安全・衛生などの観点から、油圧機器等の作動媒体を油から水道水へ置き変えたアクアドライブシステム(Aqua Drive System: ADS)の普及が望まれている。水道水を用いることによって廃油の焼却処理にともなう環境負荷が低減されるほか、低粘度のため圧力損失が少なく、高速応答性が良いなどの利点もある。例えば、食肉処理工

場で ADS を導入した結果、食品汚染の心配がなくメンテナンスが迅速に行えるようになったという事例がある。そのほかにも、半導体産業、介護機器、水力発電、原子力発電などでの応用事例が報告されている。

その一方、潤滑膜の破断、腐食、キャビテーションエロージョンの問題など、克服すべき課題も多い。とりわけ、摩擦による新生面の露出とそこからの電気化学的溶出の相乗

作用（腐食摩耗）が発生する場合、予想外の箇所に甚大な被害が発生する場合がある。

金属材料は通常不動態化膜 (passive film) に覆われており、拡散障壁としての作用によって金属の耐食性を向上する (図 1)。摩擦等の機械的作用によってこの不動態膜が除去されると、耐食性が著しく損なわれる、金属が電気化学的に溶出する。そして、時間が経過するとともに不動態膜は自己組織化的に再生する (repassivation)。この繰り返しによって材料が摩耗していく仮定が腐食摩耗 (tribocorrosion あるいは corrosive wear) である。なお、この際の不動態化再生の速度を表すモデルとして、図 2 のような線形則、対数則、放物線則などが提唱されている。

## 2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究では新生面からの電気化学的溶出のモデル化を目指し、以下の 2 つに取り組んだ。

- (1) 種々の環境下において適用できる電気化学的溶出モデルの検討をする。
- (2) 溶出モデルをシミュレーションに反映し、数値解析を可能とするとともに、トライボテストによってその妥当性と適用可能範囲を確認する。

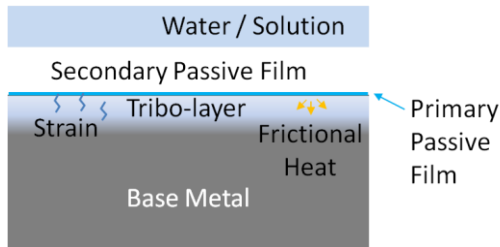


図 1 複層構造を有する金属表面の不動態膜モデル

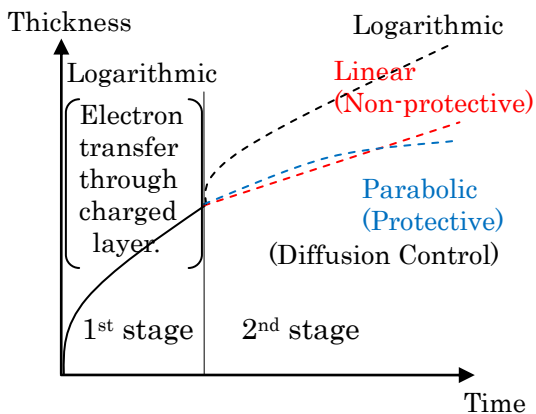


図 2 不動態膜の成長モデル

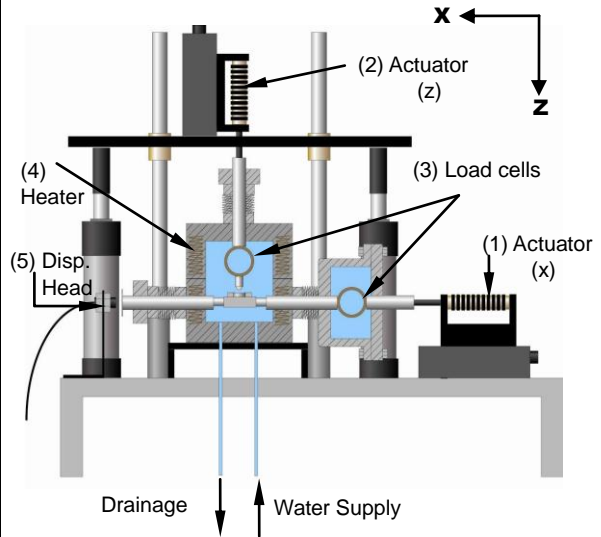


図 3 インパクトフレッティング摩擦摩耗試験器

## 3. 研究の方法

### (1) 実験的検討

本研究では、不動態膜の除去と再生の挙動を観察するため、通常の往復動摩擦摩耗試験器（電気化学的測定可）に加え、インパクトフレッティング摩擦摩耗試験器を用いた実験を行った (図 3)。インパクトフレッティングとは、インパクト作用とすべりの作用を複合的に与える摩擦形態であり、摩擦を与えるごとに表面の被膜を機械的に除去することができる。実験においては、水道水レベルの電気伝導率 (0.3mS/cm) を有する硫酸ナトリウム水溶液と硝酸カリウム水溶液に加え、純水を用いた。試験片としてはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を使い、相手材はアルミナボールとした。

### (2) シミュレーション

実験で得られたモデルをシミュレーションに組み込み、検討を行った。腐食摩耗が発生する金属表面を離散化 (本研究では  $1\mu\text{m}$  ピッチ) し、機械的摩耗は Archard の摩耗モデル、接触は Halling の有効硬さモデル、電気化学的摩耗については Faraday の式を用いた。被膜の成長モデルとしては、後述する実験結果より放物線則が妥当と判断し、そのモデルを採用した。

## 4. 研究成果

### (1) 実験的検討

図 4 に、上記のインパクトフレッティング摩擦摩耗試験器によって得られたステンレス鋼の摩耗深さに対する周波数の影響を示す。摺動周波数の増加とともに摩耗が低下し

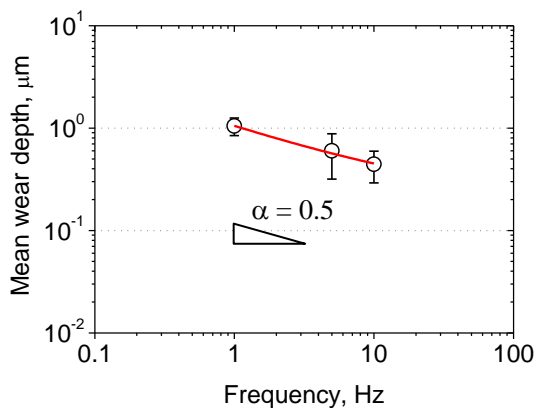


図4 純水中での摩耗深さに及ぼす機械的除去の周波数の影響 (純水中)

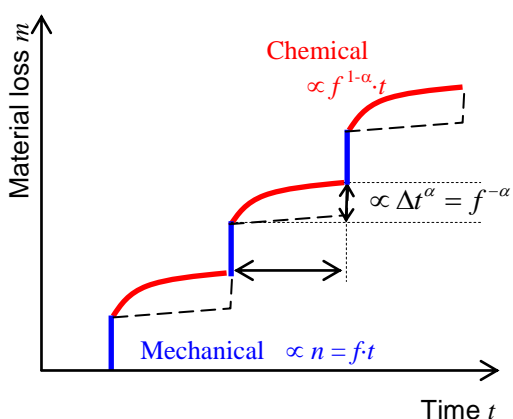


図5 機械的作用と化学的作用の相乗効果

ていることがわかる。

線形則と放物線則によると、不動態膜の再生速度は次式となる。

$$m_{ox} \propto t^\alpha \quad (1)$$

ここで、 $t$ は時間、 $\alpha$ は材料の種類等に依存する定数である( $0 < \alpha \leq 1$ )。機械的作用によって取り去られる不動態被膜の量がその量に比例すると仮定すると、化学的作用(すなわち、不動態被膜の再生と除去)による摩耗量 $\Delta PA_{C,n}$ と機械的作用の作用回数 $n$ とその周波数 $f$ の関係は次式で表される(図5)。

$$\Delta PA_{C,n} \propto \Delta t^\alpha \cdot n = (f^{-1})^\alpha \cdot n = n \cdot f^{-\alpha} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta t$ は機械的作用によって不動態被膜が取り去られる間の時間間隔である。一方で、機械的作用のみが作用する場合は、 $f$ には依存せず、その回数 $n$ にのみ依存する。 $t$ 秒後

の化学的作用による摩耗量は、式(2)より

$$\Delta PA_{C,t} \propto (f \cdot t) \cdot f^{-\alpha} = f^{1-\alpha} \cdot t \quad (3)$$

となる。よって、純粋な機械的作用による摩耗量 $PA$ と化学的摩耗の比率は、

$$\Delta PA_C / PA = f^{1-\alpha} \cdot t / (f \cdot t) = f^{-\alpha} \quad (4)$$

となり、図4の傾向は化学的作用によって説明できる。同様な傾向は、水道水程度の濃度の硫酸ナトリウム水溶液と硝酸カリウム水溶液においても確認された。すなわち、純水や水道水程度の腐食性の弱い水環境中においても、化学的影響を無視できない。多くの文献において純水や水道水中では化学的影響を無視できるとの前提で研究が行われてきたが、それを否定する結果と言える。

図6に往復動摩擦摩耗試験中に観察され

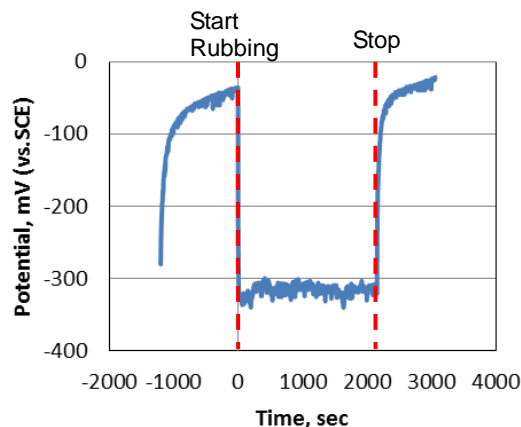


図6 摩擦中に測定されたポテンシャルドロップ(電位降下)の一例 (KNO<sub>3</sub>水溶液中, 荷重 3.5N, 5.0Hz)

た表面電位の変化の一例を示す。このような摩擦による電位降下をポテンシャルドロップと呼ぶ。これは、表面に生成されていた不動態被膜が機械的に除去(depassivation)され、除去された部分がアノード、その周囲がカソードの局部電池を形成することによって起こるものであり、化学的作用の関与を裏付けるものである。

図7にポテンシャルドロップの大きさと摺動周波数の関係を示す。硫酸ナトリウム水溶液においては周波数が高いほどポテンシャルドロップが大きい傾向が見られる。これは、摺動の周期が大きいかほど露出する新生面の大きさが大きくなるためである。なお、硝酸カリウム水溶液においては明確な傾向がみられない。この水溶液中においては高荷重域で摩耗量の急増が観察された。硝酸イオンが強力な酸化剤であることが関係している

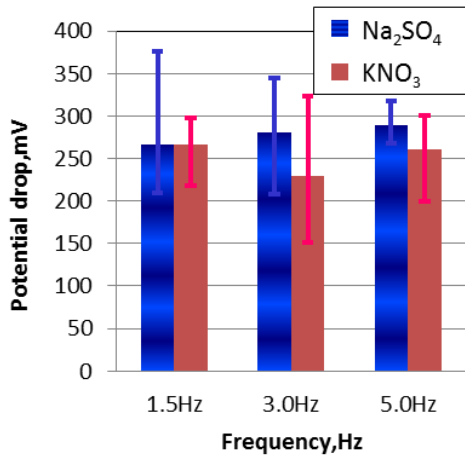


図7 電位降下と撓動周波数の関係 (荷重 3.5N, 5.0Hz)

と考えられる。硝酸イオンは水道水にも含まれるイオンであることから、その影響を調べることは実用上重要であり、今後の詳細なメカニズム解明が必要である。

### (2) シミュレーション

水道水環境中での摩擦摩耗挙動のシミュレーションによって得られた撓動周波数の影響を図8に示す。周波数が小さいほど摩耗が増えるのは、周波数が小さいほど一周周期当たりの化学的作用の働く時間が増えるためである。この傾向は、実験の結果(例えば図4)と一致する。なお、図8のcase 1の1Hzにおいて、3Hzよりも摩耗量が小さいのは、一周周期あたりの被膜回復の時間が長いために厚い膜が形成され、その膜が摩耗を低減する保護膜として働いたためである。Case 1の粗さが小さいために接触圧力が小さいことも関係している。図9にシミュレーションから求められた機械的作用と化学的作用の内

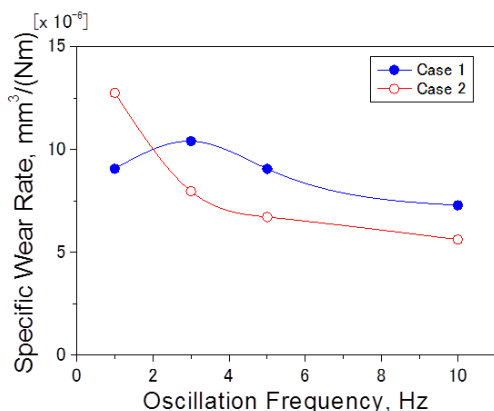


図8 摩耗量と撓動周波数の関係 (荷重 3.5N, 5.0Hz). Case 1: Ra0.15 $\mu$ m, Case 3  $\mu$ m.

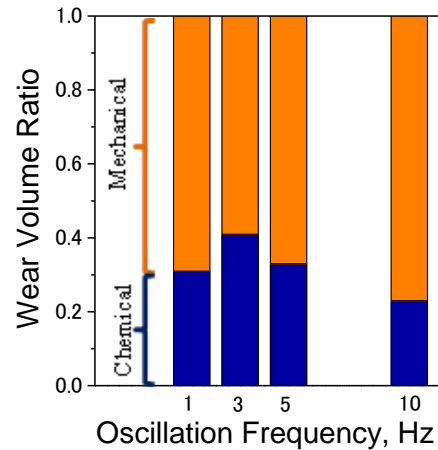


図9 総摩耗量における機械的作用と化学的作用の内訳 (図8のCase 1)

訳を示すが、1Hzでは保護膜を形成した結果、摩耗が減少したことを示している。すなわち、化学的作用は一概に摩耗を増加させるとは言えず、生成される膜の機械的特性(硬さ、耐摩耗性、密着性)や厚さ、さらにはその膜に作用する機械的作用の条件を総合して判断する必要がある。本研究で実施したシミュレーションを用いることで、そのような因子を考慮して定量的に評価することができる。

### (3) 研究成果の位置づけとインパクト

腐食摩耗は、純水や水道水のようなイオン濃度の低い溶液中でも起こりえることを初めて示した。この知見は、ADSの機器設計や装置の寿命予測等において重要である。特に、通常は荷重が小さく、撓動頻度が小さいような部位において摩耗は小さいと想定されるが、実際には化学的作用によって摩耗が非常に大きくなる可能性がある。

また、ADS以外の水環境における材料損失を考える上でも考慮すべき結果である。例えば、発電プラントで発生する純水の液滴衝突エロージョン(LDI: Liquid Droplet Impingement)では、化学的作用は小さいものと考えられてきたが、本研究の成果はその考え方を覆すものである。なお、2010年のInternational Symposium on the Aging Management and Maintenance of Nuclear Power Plantsにおいて、東京大学の越塚らのグループも、LDIにおいて化学的作用を無視すべきでないという知見を示しており、化学的作用の重要性が認識されつつある。

本研究で実施したようなシミュレーションは、研究代表者が知る限り、国際的にもこれまで例がない。このようなアプローチと実験的に得られる知見を組み合わせることで、複雑な相乗作用の理解が深まると考えている。

#### (4) 今後の課題

本研究の結果をふまえて、以下の点が水環境中におけるトライボロジーを考える上で重要である。

- ・水道水中の微量溶存成分の影響のより詳細な検討
- ・新生面からの溶出電流の密度を測定する方法の確立（表面を機械的にスクラッチする方法と電位をステップさせる方法の差異が2桁程度と大きい）
- ・炭素鋼，黄銅，インコネルなど，その他の水環境中で使用される材料での検討
- ・生成膜の機械的特性や厚さなどが環境に応じてどのように変化するかを明らかにする

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① M. Uchidate, K. Yanagi, I. Yoshida, T. Shimizu, A. Iwabuchi, Generation of 3-D random topography datasets with periodic boundaries for surface metrology algorithms and measurement standards, *Wear*, 271(2011)565-570 (査読有り) .
- ② T. Ikohagi 他8名6番目, Advanced wall thinning prediction of liquid droplet impingement erosion, *Int. Sympo. Ageing Management Maintenance of Nuclear Power Plants*, (2010)45-57 (査読有り) .

[学会発表] (計7件)

- ① M. Uchidate, Y. Sato, A. Iwabuchi and H. Yashiro, High Temperature Impact-Fretting Experiment for Understanding of Repassivation Kinetics of Steels, *STLE Annual Meeting*, Atlanta, USA, May 16th (2011).
- ② M. Uchidate, A. Iwabuchi, T. Shimizu, A. Chida, and R. J. K. Wood, Modelling of Tribocorrosion by using a Direct Simulation, *51st Corrosion Science Symposium*, Southampton, UK, September 1st - 3rd (2010).

[その他]

ホームページ等

<http://www13.plala.or.jp/Uchi/field01.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

内舘 道正 (UCHIDATE MICHIMASA)

岩手大学・工学部・助教

研究者番号：30422067

##### (2) 連携研究者

岩渕明 (IWABUCHI AKIRA)

岩手大学・理事

研究者番号：00005555

R. J. K. Wood (Robert J. K. Wood)

英国サウサンプトン大学・教授