

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760074

研究課題名(和文) 腐食と疲労の連成破壊に対するマルチフィジックス計測システムの開発

研究課題名(英文) Development of multi-physics measurement system for corrosion-fatigue interaction fracture

研究代表者

桑水流 理 (KUWAZURU, Osamu)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40334362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：腐食と力学的負荷の連成する破壊現象に対して、腐食の電気化学的特性と破壊の力学的特性を詳細に計測するため、電気化学と力学のマルチフィジックス計測システムを開発した。常温塩水中のアルミニウム合金ダイカストを対象として、一定応力下の電気化学特性(分極特性)の評価と、低サイクル腐食疲労挙動のその場観察を実施した。これらの実験より、自然電位は引張応力に対してほぼ線形で卑側に低下し、ガルバニック腐食が促進されることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the fracture mechanism by the corrosion-fatigue interaction, we developed a new electrochemical/mechanical multi-physics measurement system to evaluate the corrosion electrical field and stress/strain fields in the fracture. The high-pressure die cast aluminum alloy in saline solution of room temperature was investigated. The polarization property under constant tensile stresses was measured, and the in situ observation of low-cycle corrosion fatigue was conducted. We found from the experiments that the spontaneous potential almost linearly decreased as the tensile stress increased and the galvanic corrosion was facilitated by the tensile stress.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：環境強度 腐食疲労 ガルバニック腐食 酸化皮膜 腐食電位 分極曲線

1. 研究開始当初の背景

腐食環境からの作用と力学的損傷が連成する破壊現象は、まだほとんど明らかにされていない。「腐食疲労」や「応力腐食割れ」がその典型である。腐食により疲労強度は大幅に低下し、一般に疲労限は消失する。つまり腐食環境中では、僅かな負荷の繰り返しでも有限な寿命で破断する。よって腐食環境の場合、疲労寿命予測が必須となる。

従来、腐食疲労や応力腐食割れに対しては、現象論的実験結果と電気化学的推論により、その破壊挙動が論じられ、対応策が図られてきた。近年の技術進歩により、原子レベルでの実験やシミュレーションが可能となって来ており、腐食や劣化、破壊の個々のプロセスの解明が期待されるが、破壊現象全体を俯瞰するには、まだ及ばない。

腐食は、原子レベルの化学作用であり、材料表面と腐食環境との界面の電気化学特性と電場に支配される。一方、破壊は、結晶粒レベルの不均質な材料特性と応力場に支配される。よって、腐食疲労や応力腐食割れは、腐食を支配する電気化学と、破壊そのものを支配する力学とのマルチフィジックス問題となっている。このような腐食環境での破壊を解明するには、電気化学と力学を連成させた理論体系作りが必要である。つまり、結晶レベルのメソスケールで、腐食と破壊を連成させた実践的な理論の構築が必要である。それにより、未知の環境における破壊挙動が予測可能となれば、従来の現象論的評価よりも、大幅な効率化が見込める。本研究の最終目的は、その理論的基盤作りであり、本課題研究では、その基礎データ取得に必要な、新しいマルチフィジックス計測システムを開発することを目的とする。

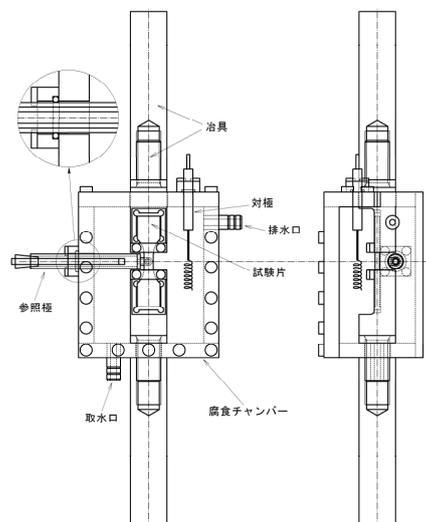
2. 研究の目的

省エネルギー、低炭素化など、現代社会の課題は厳しく、軽量、高比強度、高リサイクル性などの利点を持つアルミニウム合金の需要は、今後更に高まる。アルミ合金のもう1つの利点として、安定な酸化皮膜による防食性があるが、アルミ合金の酸化皮膜は不動態域が意外と狭く、酸性またはアルカリ性の環境で容易に腐食する。また、アルミ合金の腐食形態は多種多様であり、腐食環境での強度に関する学術的研究データが極めて不足している。そこで、本研究ではアルミ合金の腐食と破壊の連成問題を研究対象とする。

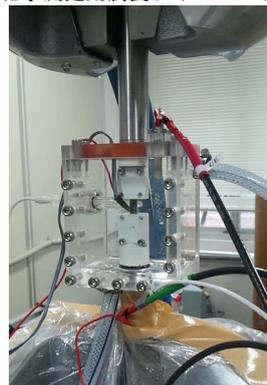
本研究では、腐食と力学的損傷の連成する破壊メカニズムを解明することを目的とする。この目的を達成するため、従来の力学計測だけでなく、詳細な電気化学計測を組み合わせ、更に画像計測システムを融合することにより、新しいマルチフィジックス計測システムを開発する。本システムにより、腐食環境中のアルミ合金について、腐食と力学的損傷の連成破壊プロセスを、力学的視点と電気化学的視点の両方から検証する。

3. 研究の方法

腐食疲労破壊プロセスの基礎データを取得するための、マルチフィジックス計測システムを開発する。油圧疲労試験機とその場観察装置は既存のものを利用し、新たに腐食環境下での力学計測と電気化学計測を行う装置を開発した。開発した腐食チャンバーと治具を図1に示す。チャンバーは下側治具に固定されており、上側治具はチャンバーの開口部を通して、自由に可動できるようになっている。ポンプにより環境水を循環させることにより、腐食環境を一定に保つ。腐食チャンバーには、横から参照極、上から対極を挿入する。参照極計装管の先端はルギン管になっており、試験片の腐食窓近傍に近接させる。試験片を作用極として、三極法により腐食電位/電流を計測する。参照極は銀/塩化銀電極、対極は白金電極である。これにより荷重をかけた状態での電気化学計測が可能となった。



(a) 電気化学測定用腐食チャンバーと引張治具



(b) 実験の様子

図1 開発した実験装置の概要

実験に用いた材料は、ADC12 アルミニウム合金ダイカストである。使用したADC12の化学成分を表1に示す。棒状に鋳造した後に、図2に示す平滑な平板試験片を放電加工により切り出した。試験片の片面中央に2mm×2mmの腐食窓を残して、他は防食コーティングを施した。なお、コーティング前に電気化学

計測用のリード線を試験片にはんだ付けし、ひずみ計測のためのひずみゲージも貼付した。

力学的負荷は、固定治具により、試験片の肩部（R部）を引っ掛ける方式により、引張荷重を与える。疲労試験では、片振りのみとし、応力比は $R=0.1$ とする。実験は、一定応力下での電気化学測定（分極曲線測定）と、腐食疲労のその場観察の2通りを実施した。

表 1 ADC12 の化学成分 [mass%]

Si	Cu	Fe	Mg	Zn	Mn	Al
10.78	2.01	0.71	0.20	0.71	0.19	Bal.

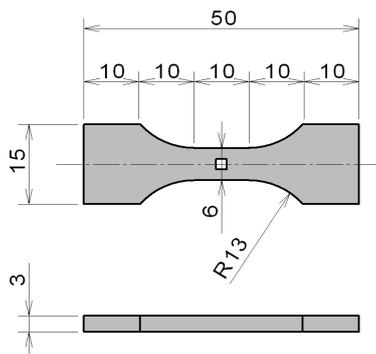


図 2 平滑平板試験片

4. 研究成果

(1) 1.0% NaCl 水溶液中における ADC12 の分極曲線測定を実施した。ただし、疲労試験機により引張応力を負荷し、一定応力状態での分極曲線を動電位法により測定した。ADC12 の0.2%耐力が約130MPaであったため、安全のため概ね弾性域での計測とし、応力は0, 30, 60, 90, 120 MPa の5通りとした。測定条件は、掃引速度 1 mV/s、ステップ幅 1 mV、測定範囲-1~-0.8 V vs. Ag|AgCl とした。なお、精度検証のため、ひずみゲージによるひずみ計測も実施した。

測定は1本の試験片で実施し、応力を段階的に上げていき、各応力段階毎に3回の分極曲線測定を行った。実験は、試験片を治具に固定し、浸漬した後、1時間程度放置してから実施した。分極曲線は応力を変更後、すぐに測定した。ただし、0 MPa の測定前に、応力を軽く負荷し、治具と試験片の接触をなじませてから、除荷して0 MPaに戻した。試験片の絶縁・防食コーティングには、エポキシ樹脂を使用した。

計測された分極曲線を図3に示す。横軸の電流密度は対数表示であり、絶対値で示している。よって、左側のピークは電流が流れていないことを意味している。このピークの電位を自然電位という。なお、各応力に対して、3回の測定を行ったが、3回分の自然電位を平均化し、3つの分極曲線のピークが平均自然電位と等しくなるように、電位をシフトした上で、各電位毎の電流密度を平均化して、1本の平均分極曲線を取得した。この結果を各応力ごとに示したものが、図3である。

平均化した自然電位を表2に示し、平均化していない3回測定分の自然電位の応力による変化を図4に示す。図4より、応力を負荷することにより、30MPaで一度、貴側に上昇し、それ以降は卑側に降下した。ただし、1回目の計測結果を結んだ線は、2回目と3回目の線と比較して、ばらつきが大きい。このことより、応力を上げた後、やや時間をおいた方が計測結果が安定すると考えられる。0 MPa から 30 MPa への変化では、試験片と治具の接触状態の変化が影響した可能性がある。一方、30 MPa 以上では、接触状態が安定し、自然電位が応力に対して、ほぼ線形で低下している。このような自然電位の変化は、多結晶構造の非均質性に伴う局所的な変形により、酸化皮膜が損傷したためと考えられる。よって、応力が弾性範囲内であっても、材料表面の分極特性は変化することが明らかとなった。

表 2 各応力の自然電位

負荷応力 [MPa]	自然電位 [mV vs. Ag AgCl]
0	-886
30	-868
60	-883
90	-904
120	-918

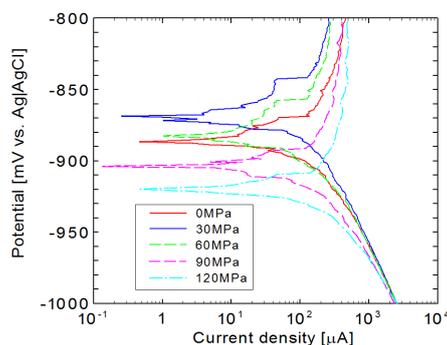


図 3 定応力下での分極曲線

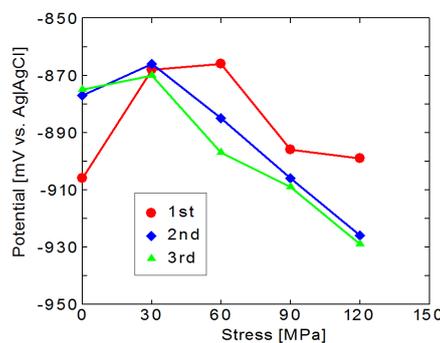


図 4 応力による自然電位の変化

図5に計測した応力とひずみの関係を示す。3回の計測結果を示しているが、ほぼ重なっており、3回計測中の応力とひずみの高い安定性が確認できた。また、120 MPa がほぼ0.2%耐力となっていることも確認でき、ひずみの精度が確認できた。以上より、腐食環境中でも、ひずみゲージによる計測が高精度に実施

できることが明らかとなった。

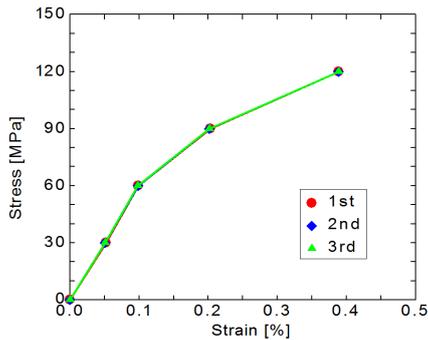


図5 応力とひずみの関係

(2) 0.1% NaCl 水溶液中において低サイクル腐食疲労試験を実施し、デジタルマイクロスコブによるその場観察を実施した。試験片は図2に示したものであるが、絶縁・防食コーティングには、試行錯誤の結果、絶縁性と皮膜強度を考慮して、防湿絶縁コーティング材とマニキュアの2層コーティングを施した。しかしながら、予備試験の結果より、2層コーティングを施しても、固定治具と試験片肩部の摩擦により、コーティングが損傷してしまい、疲労試験の早い段階で、試験片肩部のコーティングが完全に破壊されることが明らかとなった。よって、摩擦を低減するように、治具を改善する必要があることが明らかとなった。

よって、電気化学計測は断念し、その場観察の精度を検証した。試験片は上記の2層コーティングを施した試験片であり、2 mm×2 mm の腐食窓をその場観察した。負荷条件は、公称最大応力 180 MPa、応力比 0.1、加振周波数 0.1 Hz とした。顕微鏡撮影する際には、荷重を公称平均応力 99 MPa で停止した。なお、腐食疲労試験中に試験片表面から気泡が発生し、腐食面に付着するため、撮影前に一時的に水面を下降させ、気泡を取り除いた後に、再度水面を上昇させ、試験片を浸漬させた状態で撮影した。顕微鏡撮影は、0, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000 cycle の時点で行った。試験片は 6254 cycle で破断した。

撮影した 1000 cycle 毎の写真を図6に示す。1000 cycle あたりから写真の上側に斑点状の黒い影が現れており、6000 cycle にかけて、次第に影が濃くなり、広がっていく様子がわかる。この様子より、腐食形態としては全面腐食に近い形態であることがわかる。上側に腐食が集中しているのは、上側がコーティング部に近いからである。コーティングの境界線近傍では、コーティング面をカソードとする局部セルが形成され、境界線に近い部分ほどアノード反応が起こり易いためと思われる。このような局部セルの反応は、本研究で開発中の境界要素電場解析からも確認できている。

一方、3000 cycle において、腐食窓の別の点において、き裂が発生していることが確認

できた。このき裂部の写真を図7に示す。図7(e)は同じ場所の破断後の様子であり、き裂の上側だけが残っている。図中の大きな円形の黒い影は気泡である。き裂の中央付近には腐食ピットらしき欠陥が確認できるが、鑄巣の可能性もあるので、更なる調査が必要である。き裂の発見が遅かったため、き裂の進展の様子は十分には確認できなかった。

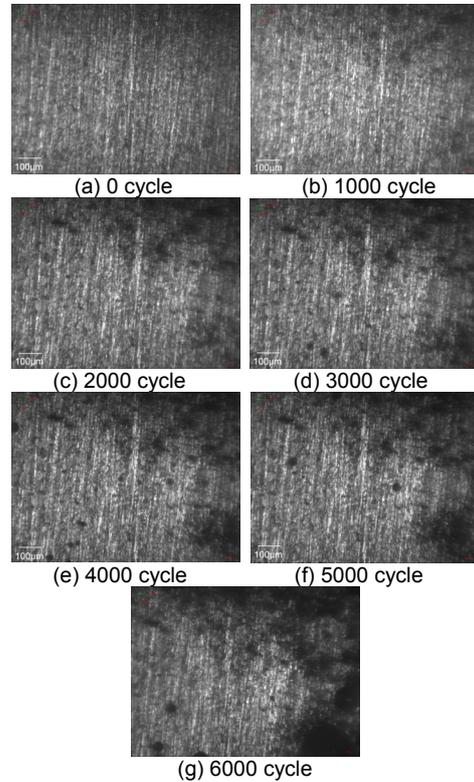


図6 腐食疲労試験中の表面の腐食進行状況

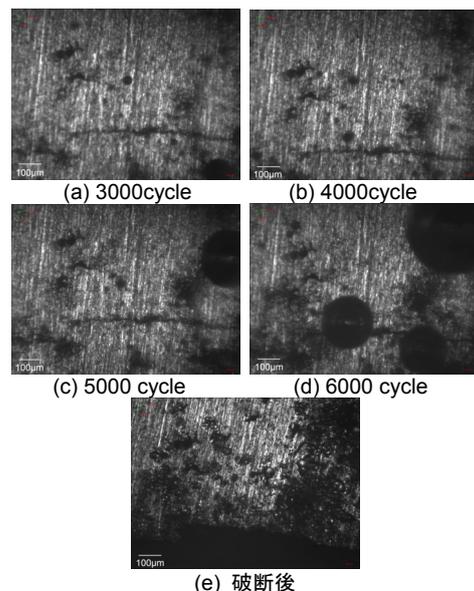


図7 疲労き裂の進展状況

破面写真を図8に示す。この図より、2つの表面き裂が合体して破断したことが分かる。き裂の中央には鑄巣が確認でき、本試験片では、腐食の影響よりも、表面近傍の鑄巣が支配的な欠陥となり、疲労破壊に至ったと

考えられる。ただし、腐食による欠陥の拡大は否定できず、腐食の影響に関しては、今後の更なる調査が必要である。



図8 腐食疲労破面(上側が腐食窓)

(3) 以上の実験結果より、本研究で得られた成果を、以下に箇条書きでまとめる。

- ・ 腐食チャンバーと固定治具を新たに開発し、電気化学計測器(ポテンショノガルバナスタット)による電気計測系を実装することにより、応力負荷中の電気化学特性計測が可能となった。
- ・ ADC12 アルミニウム合金ダイカスト試験片を用いた一定応力試験と腐食疲労試験を実施し、開発した計測システムの妥当性を検証した。応力測定、ひずみ測定、電気化学測定、およびその場顕微鏡撮影が可能であることを確認した。
- ・ 一定応力下の分極特性計測より、分極曲線に対する引張応力の影響を明らかにした。弾性範囲であっても、引張応力の影響により、自然電位が低下することが明らかとなった。従来、力学データと電気化学データは独立に取得されていたため、このような連成効果のデータは国内外において極めて貴重である。
- ・ 腐食疲労試験のその場観察より、ADC12の塩水中低サイクル腐食疲労の腐食形態は全面腐食が支配的であることが明らかとなった。ただし、顕微鏡画像の精度が十分ではなかったため、腐食量の定量化には顕微鏡の改善が必要であることが明らかとなった。
- ・ 試験片の防食コーティングには、腐食疲労における治具との摩擦に耐えられる強度が求められ、本研究では、十分な塗膜強度を得ることができなかった。治具と試験片形状を含め、更なる改善が必要である。
- ・ 今後の展望としては、治具と試験片の形状、防食コーティングの方法などを改善し、腐食疲労中の電気化学測定を可能にする。また、光学観察系も改善し、より鮮明な画像を取得できるようにする。これらにより、詳細なデータが取得可能となるので、鑄肌の有無による腐食形態・腐食速度の違いなどを定量的に明らかにし、数値解析モデルの作成に応用する予定である。

5. 主な発表論文等 〔学会発表〕(計4件)

- (1) 渡邊究、高橋一将、桑水流理、応力の影響を考慮した腐食環境におけるステンレス鋼の電気化学特性評価、日本機械学会北陸信越支部第50期総会・講演会講演論文集、2013、GS080904
- (2) 渡邊究、桑水流理、半谷禎彦、宇都宮登雄、北原総一郎、アルミニウム合金ダイカストの電気化学特性に対する引張の影響、日本鑄造工学会第162回全国講演大会講演概要集、2013、21
- (3) 渡邊究、明城拓哉、桑水流理、腐食環境中で引張応力負荷を受けるステンレス鋼の電気化学特性評価、日本機械学会M&M2013材料力学カンファレンス、2013、GS12
- (4) 渡邊究、桑水流理、塩水中引張応力下におけるAl合金ダイカストの腐食特性、日本機械学会M&M2014材料力学カンファレンス、2014、発表確定

〔その他〕

ホームページ等

<http://csm.npes.u-fukui.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑水流理 (KUWAZURU, Osamu)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40334362