

令和元年6月25日現在

機関番号：50103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05703

研究課題名(和文) 過酷な腐食環境で用いられる異種異形状固相接合材の腐食疲労強度の評価

研究課題名(英文) Evaluation of the corrosion fatigue strength of solid state joint material composed of the dissimilar shape and dissimilar material used in the severe corrosive environment

研究代表者

高橋 剛 (Takahashi, Tsuyoshi)

釧路工業高等専門学校・創造工学科・教授

研究者番号：50435393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：摩擦圧接は融接できない異種材料の組み合わせを可能にする良く知られた接合法であり、接合強度と生産性を高く改善することができる。その一方で、異種接合材を腐食環境下に置かれたとき、電位差によるガルバニ電池腐食によって著しく接合界面が腐食する。このことが腐食疲労特性に及ぼす影響についてはほとんど知られていない。

そこで研究では、電位差の異なる材料組み合わせと腐食温度変動、更に金属間化合物が腐食現象に及ぼす影響について明らかにした。その結果、圧接ピストンの製造、濃淡電池による影響、腐食疲労は寿命が長い条件ほど腐食の影響を受けること、そして金属間化合物が腐食を抑制する効果があることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

摩擦圧接に代表される固相接合法は高い生産性と異種材料組み合わせ自由度が高いことから広く用いられている。しかし、異種材を直接接合していることから腐食環境下に用いられたときガルバニ電池腐食によって卑の金属側が激しく腐食し、強度を著しく低下させる。この課題に対しての研究報告は非常に少なく、未着手だったと言って良い。この問題を解決できれば用途は飛躍的に広がる。この対策法は、摩擦攪拌接合はもちろんのこと融接による接合に対しても適用できるので社会的意義は計り知れない。

研究成果の概要(英文)：Friction welding is a well-known technique to join dissimilar materials, which enables a number of combinations of materials to join as well as improvement of the quality and productivity of the materials. On the other hand, when the welded dissimilar materials are exposed to corrosive environment, a material of the welded, which has higher ionization tendency, will be more significantly corroded by galvanic cell corrosion which is caused by the potential difference between the materials of the welded. The relation between the dissimilar materials or the joint conditions and the electrochemical corrosion, however, has been hardly known. Therefore, in this study, we will reveal the influence of corrosive environment to the ultimate strength of the friction-welded dissimilar materials when exposed thereto in the course, before and after the welding and after the corrosion, using SEM. And then, it was clarified that IMC restrained the progress of a corrosion.

研究分野：材料・加工，腐食，構造解析，CAE，

キーワード：腐食 凍結融解 摩擦圧接ピストン ガルバニ電池腐食 腐食疲労 鋭敏化

1. 研究開始当初の背景

固相接合を代表する摩擦圧接は、本来接合強度が高いことに加え、加工時間が短く生産工程も安定しており生産効率が良いことから、自動車部品をはじめ多くの産業用部品の接合に用いられている。例えば、純Tiと純Mgを溶接しようとしても液相では溶け合わないの接合できないが、固相接合は材料問わずそれが可能になる。これが最大の長所とも言える。しかしながらその反面、接合端面のうち、一つは円形端面でなくてはならないという制約と腐食環境下で使用される接合材の耐食性及び腐食疲労特性が明らかになっていないことから、適用範囲が限定されているのが現状である。

上述した腐食疲労の特徴は、大気中でのS-N曲線よりも低寿命になるばかりではなく、疲労限度が存在せず、疲労寿命が応力振幅に依存する右下がりの傾向が最後まで続くことにあり、使用機器の耐久性低下が甚大な被害をもたらすこともある。平成20年消防白書^{*1)}を見ると地下タンク貯蔵所等の危険物施設における危険物の流出事故の発生件数の約4割は、腐食疲労等劣化が原因とされている。同じく北米油田掘削に使われるサッカーロッドや海洋構造物が激しく腐食損傷することにも関係がある。これだけ頻度の高い故障モードでありながら、依然として解決できないのは現象が複雑であることは勿論、研究事例例えば^{*2)}や報告があまりに少ない事も背景にある。

同様に、腐食や孔食のトラブルも後を絶たない。特に、東北・北海道のような積雪寒冷地の屋外に暴露設置された溶接構造物の腐食は深刻である。原因は融雪剤や潮風による塩害の他に、これら塩化物を含む水分が冬期間、凍結する際の濃化や融解する際の淡化によって生じる濃度の空間的バラツキに起因する濃淡電池腐食が繰り返されることによって、溶接物の孔食を促進させることも申請者ら^{*3)}が明らかにした。

このように機器の健全性を保つ上で腐食は脅威であり、耐食性に優れたSUS304鋼でさえも溶接熱影響部は応力腐食割れや孔食を引き起こし、大きな問題を起こすことがある。これは、材料鋭敏化による不動態皮膜の崩壊が原因であるが、溶接を用いる限り、鋭敏化温度域の通過が避けられないため、これらの問題に対する抜本的な解決策が望まれている。

*1) <http://www.fdma.go.jp/html/hakusho/h20/h20/html/k1212200.html>

*2) 低Ni, Vフリー高強度懸架ばね用鋼ACROS1950, 神戸製鋼技報/Vol.61 No.1, pp43-46, Apr.2011.

*3) 凍結融解腐食環境下にあるSUS304溶接材の孔食進展に及ぼす腐食因子の影響, 日本機械学会論文集(A編), 第78巻, 791号, pp.1044~1055

2. 研究の目的

本研究は、摩擦圧接の用途拡大を目的に、基盤(C)課題番号22560093の成果を元に、複数材料の組み合わせに対する異種異形状材の圧接接合法を開発し、腐食環境下で繰り返し負荷を受けた接合材が被る腐食疲労特性を明らかにする。更に、異種接合材が腐食環境下に置かれたとき回避できないガルバニ電池腐食(別称: 電食)を抑制する方法を検討することも目的とする。

上述した研究背景をもとに固相接合の工業的用途拡大を目的に、本研究は大きく以下の三つのテーマがある。

1) 異種異形状の接合法確立

固相接合によるエンジンピストン製作を目的とした基盤(C)課題番号22560093では、同種(A6061展伸材とAC8A鋳物)かつ異端面形状(円柱と円管)の接合に概ね成功したので、実際のラジコン用ピストンに加工すると共に構造解析を実施し、製品化の為の実現性を検証する。

2) 接合材の耐食性及び腐食疲労特性の解明

融接、圧接問わず腐食環境下で用いられる異種接合材は、材料間の電位差によって卑の材料に腐食が集中する。そこで、複数種類の材料組み合わせの中から凍結融解環境下での耐食性に優れた組み合わせを電気化学的測定により選別し、その組み合わせにおける腐食環境下での機械特性や腐食疲労特性を実験的に明らかにする。供試材料はSUS304, Mg, Ti合金, 軟鋼, Al合金を様々に接合した試験片である。腐食疲労の研究目的は、各種ステンレス鋼の鋭敏化が及ぼす疲労特性への影響を明らかにすることにある。

3) 金属間化合物(IMC)によるガルバニ電池腐食抑制効果

別な見方をすれば固相接合はIMCの生成をコントロールできる唯一の接合法とも言える。硬くて脆いIMCを意図的に生成させた場合、IMCの存在が腐食様相に及ぼす影響を明らかにし、積極的な利用法の可能性について検討する。

3. 研究の方法

1) 異種異形状の接合法:

一般的なブレイキ式以外にクラッチ式機能を有する特別な摩擦圧接機を用い、中実円柱A6061と中空円柱AC8Aの異種異形状の接合法を確立する。接合条件は、摩擦圧力7種類と摩擦時間3種類の計21条件で接合し、その中から継手効率が最も高かった条件を採用する。更に、接合時の摩擦熱による硬度軟化対策としての再時効処理法も開発する。最適な接合条件は、接合後引張強度の比較により確定する。

更にAC8A鋳物製のピストンに対して、不具合が集中するピストン頂部のみを強度に優れたアルミ合金展伸材(A6061-T6)を摩擦圧接により接合して部分的材料置換することにより耐久性向上を図る。その効果を確認するために、ラジコンサイズの接合ピストンを製造し、擬似

的冷熱耐久試験を行う。加えて、ピストンの製品可能性を検証するため構造解析により効果を推定する。

2) 接合材及び非接合材の耐食性及び腐食疲労特性の解明：

ガルバニ電池腐食は、金属間電位差に依存するので Al を卑の材料に固定し、相手材を SUS304, Ti, Fe, Al の組み合わせる。試験片は評点間直径 12mm の中実円柱試験同士とする。ポリピレン容器に 6%濃度の塩化第二鉄水溶液を約 140ml 注ぎ、その中に円柱試験片の場合はワイヤー(テグス)で吊るし、後述する S304 ステンレス鋼板の場合は底に直接置くようにした。腐食期間は 2 週間であり、1 週間経つと液を交換した。腐食液の温度制御プロファイルは 2 種類ある。一つ目の CDF とはコンクリート耐久試験に用いられる温度条件であり、 $20^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ を 12 時間かけて往復する凍結融解(Freeze-Thaw; F-T)条件のことである。本研究では、この CDF と 20°C 一定と 2 種類の条件を実施する。腐食後の重量減少率、接合界面の直径減少率、残存引張強度を測定し、金属間電位差が腐食に及ぼす影響と腐食液温度プロファイルの違いによる影響を評価する。

一方、腐食疲労特性試験は、試験片材料として接合材を用いる前の準備段階として基礎特性把握のためにオーステナイト系ステンレス鋼板の中でも一般的な SUS304 と更に耐食性を強化した SUS316、これらの炭素量を低減させた SUS304L と SUS316L の以上 4 種類を対象とした。試験片形状は、板幅 10mm×長さ 300mm×板厚 0.5mm の短冊状の長さ中央部 18mm 部分だけ幅 3mm にカットし、それを中央から内角 60 度に V 曲げ塑性加工する。そのあとで溶体化処理 $1100^{\circ}\text{C} \times 45\text{min}$ により残留応力を除去した後、鋭敏化処理 $650^{\circ}\text{C} \times 120\text{min}$ を施した。図 1 に腐食疲労試験装置の外観写真を示す。長さの異なる 2 つの亚克力製のアーム板を連結し、端部をモーター軸に繋ぎ、モーターの回転運動が並進運動に変換され、反対側に繋いだ V 型試験片の 3mm 幅の曲げ部は片振りの曲げ応力が繰り返し生じる。この曲げ部は腐食液に浸かるようになっており、腐食させながら疲労試験を行うことができる。試験中、モーターから出力される負荷電圧を収録しておき、負荷電圧が著しく低下した時点を疲労寿命と判断した。

3) 金属間化合物(IMC)によるガルバニ電池腐食抑制効果：

Ti 合金(Ti-6Al-4V)と S15CK の接合条件として継手効率最大、不良、IMC 生成条件の 3 種類を用いて接合材を製作する。IMC については、FE-SEM により IMC の存在を確認し、上述した 6%濃度の塩化第二鉄水溶液に 20°C 一定或いは凍結融解で浸漬し 2 週間の腐食試験を実施する。腐食試験後の接合界面の接合面減少率や全体重量損失などから IMC の影響を明らかにする。

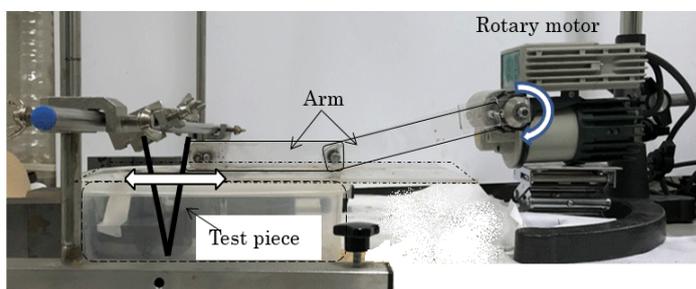


Fig.1 Appearance of corrosion fatigue tester

4. 研究成果

1) 異種異形状の接合法確立：

摩擦圧接ピストンの基本構造となりうる中実円柱 AC8A と中空円管 A6061 の異形状断面接合に関しては、中実側の A6061 も中ぐり加工し、接合強度が最も高い条件、すなわち継手効率が最も高くなる条件を見出した。21 種類の接合条件を試行した結果、摩擦圧力 75MPa、摩擦時間 0.7s が総合的に最も適切な条件であることが分かった。

図 2 は、実際のラジコン用ピストンをサイズダウンさせて製作した接合ピストンの写真である。円周方向の点線は上部 A6061-T6 と下部 AC8A-T6 の材料境界を示している。更に図 3 は実働状態の熱負荷を仮定した (a) 定常温度分布図と (b) 熱応力分布図は構造解析により求めたものである。(b) 図の応力分布に着目すると材料境界付近の A6061 側に一部高応力発生箇所がある。これは両材料の熱膨張係数の違いによって生ずる応力であるが、A6061 の疲労強度は AC8A のそれよりも優位であるので問題にならない。今後、実際にエンジンに搭載し、運転後の様子を観察する予定である。

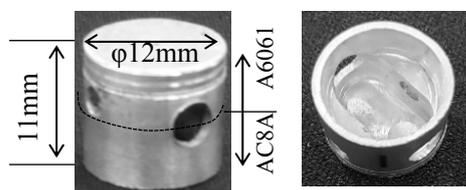


Fig.2 Appearance of A6061-AC8A piston

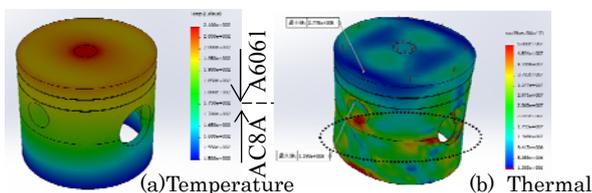


Fig.3 Analysis results of A6061-AC8A piston

2) 接合材及び非接合材の耐食性及び腐食疲労特性の解明：

図4は SUS304 と A6063 の接合材の腐食前後の界面付近の写真を示している。この場合、A6063 が卑な金属であるため SUS304 に比べ A6063 が一方的に腐食しているのが分かる。注目すべきは 図中矢印で示した接合界面上の A6063 が極端に細くなっていることである。構造体の強度は、最弱部位の強度に支配されるため、この腐食試験片の場合はこの界面から破断した。因みに、この試験片の場合、腐食させなかった場合は、界面からではなく母材の S15CK から破断した。

図5は腐食試験後の試験片、すなわち図4(b)の引張試験後の A6063 側破断面を示している。引張試験前に腐食試験片を青色塗料液内に浸けたため、外周側の青く着色された部分は腐食による溝である。この写真から、接合面積は腐食によって4割程度が失われていたことが分かる。図5の腐食液温度 20℃一定と凍結融解の違いに着目する。接合面積は凍結融解の方が大きかったが引張強度は 20℃一定の方が大きくなった。接合面積と引張強度が逆傾向になった理由は、腐食表面粗さにある。画像処理ソフトを用いて両条件の表面粗さを測定したところ、目視の通り凍結融解条件のほうが数倍大きい結果が得られた。すなわち、表面粗さが切り欠きとなり、引張強度を低下させたと考えられる。一方、凍結融解の表面粗さが 20℃一定よりも大きくなる理由は、凍結融解時に発生する腐食液の局所的な濃度バラツキによる濃淡電池腐食によるものである。20℃一定の場合は濃度の空間的な不均一さはないので、この現象は生じない。

電位差の異なる材料を組み合わせた接合材の腐食度合いを比較した結果、卑の材料を A6063 (A6061) に固定し、相手側を AC8A, S15CK, SUS304 とした。この順は A6063 との電位差が小さい順である。接合面積減少率は、腐食によって失われた図5の青色面積を腐食前の断面積で除した値であり、この値が大きいほど腐食度合いが大きいことを意味する。結果的に 20℃一定と凍結融解条件共に電位差が大きい組み合わせほど断面減少率が大きくなった。

図6は鋭敏化処理したステンレス鋼板の腐食疲労試験結果を示した S-N 線図である。接合材前に影響を確認するための単体材で行った。SUS316 は SUS304 に対して Ni を増量し、Mo を添加し耐食性を更に高めた材料である。また、304L, 316L は共に鋭敏化対策のために炭素量を少なくした材料である。このようなことから腐食疲労結果は寿命の短い順に 304, 304L, 316, 316L となっている。腐食の有無を比較すると腐食有りの4種類の寿命違いは、腐食無しに比べ、材料間で大きな差が生じているため、寿命に対して腐食の影響が強く現れる。次に、寿命に及ぼす歪振幅値の影響に着目する。

図7は、図6に示した各材料の最小歪振幅に対する疲労寿命と最大のその比をとったもの

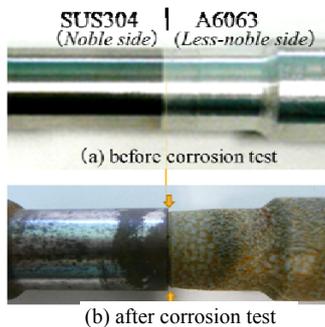


Fig.4 Appearance of test piece before and after corrosion test

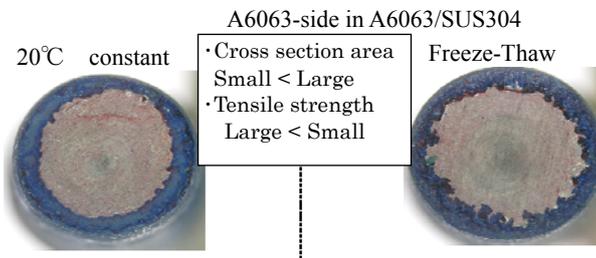


Fig.5 Fracture surface on the A6063 after the tension test

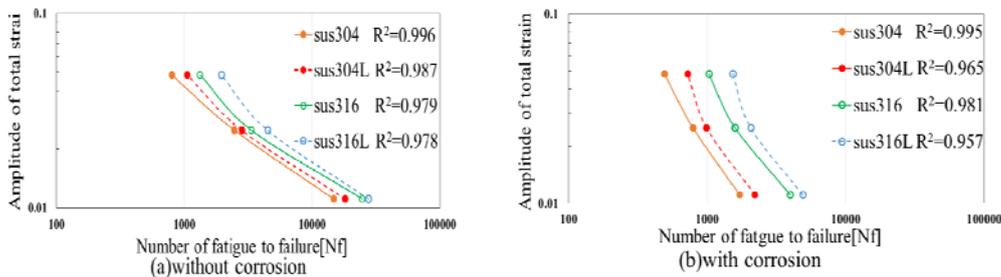


Fig.6 Number of fatigue to failure in term of corrosion

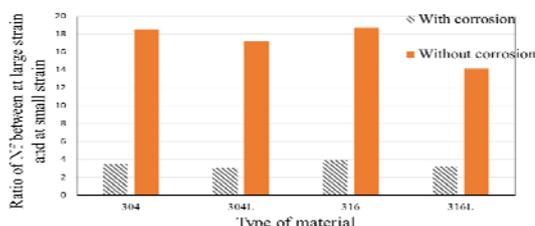


Fig.7 Ratio of Nf between at large strain and at small strain

である。どの材料も腐食無しの寿命比が腐食有りの寿命比に比べ5~6倍大きくなっていることが分かる。すなわち、腐食の影響は長寿命になるほど影響が強く現れることを意味している。言い換えれば、歪振幅大きい短寿命の条件では腐食の有無に関係なく破断するが、寿命が長いとその分腐食時間が長くなるので、腐食の影響が顕著になると言える。

図写真は割愛するが、寿命に及ぼす腐食の有無の影響が最も顕著な最小振幅のときの破断面のSEM映像を見ると破面様相は全く異なっており、腐食無しの場合は丸点線領域にストライエーションが見られる典型的な疲労破面であるのに対して、腐食有りの場合は、丸点線領域に結晶粒の脱落が見られ、応力腐食割れに見られる粒界亀裂が確認できた。

3) 金属間化合物(IMC)によるガルバニ電池腐食抑制効果

図8は接合強度がBest, Worse, IMC生成の3種類の接合条件に対する腐食による接合面減少率を示している。接合面減少率が最も大きいのは接合強度最高(Best条件)であり、最も小さいのがIMC生成条件である。その比は4倍以上あり、有意な差である。IMCの存在は図9による確認できる。この図は引張試験後のS15CK側破面に含まれるFeとTiの割合を示したものである。この図を見るとBestとWorseはS15CKの主成分であるFeが概ね70%, Tiは30%であるが、IMC条件の場合はFeとTi共に約50%であることから接合界面にIMCが存在していると言える。そこで、IMCが腐食溝の進行を抑制する理由について仮説を立てた。

図10はIMCと電位差の関係を示した模式図である。上記Bestの場合、Ti合金の主成分TiとS15CKの主成分Feが薄い厚みの反応層を介して接するため大きな電位差が生じ、それが界面腐食溝を深くする。しかし、IMCはTiとFeがほぼ同じ割合の組成であるため、電位的にも両材料の中間的な値となる。従って、IMCとTi, Feの間の電位差はBest条件の場合の約半分になると考えられ、そのことが腐食を抑制している。図11は引張試験後の腐食試験片のS15CK側の写真である。Bestの腐食溝幅は0.4mmで深い溝であるのに対し、IMC条件は幅が1.6と1.3mmの階段状凹凸で溝は浅くなっており、図10の模式図に類似しているの、仮説を裏付ける結果となっている。

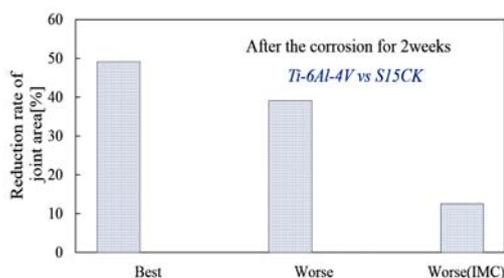


Fig.8 Reduction rate of junction area of S15CK-side

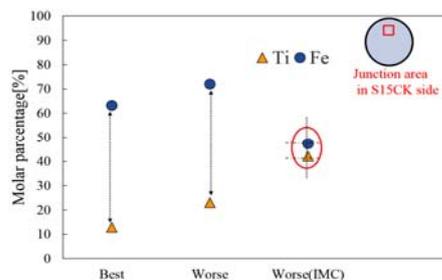


Fig.9 Ti and Fe on the interface by SEM-EDS analysis (S15CKside)

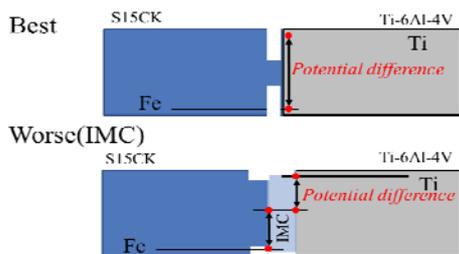


Fig.10 Schematic figure of test specimen after corrosion

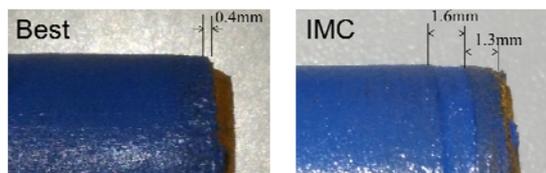


Fig.11 Appearance of test specimens for "Best" and "IMC" conditions after corrosion

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3件)

- 1) Characteristics of friction welding between solid bar of 6061 Al alloy and pipe of Al-Si12CuNi Al cast alloy/平成 27 年 11 月/Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.24, No.11, pp.4451-4560 (2015)/Masaaki Kimura, Hiroyuki Sakaguchi, Masahiro Kusaka, Koichi Kaizu and Tsuyoshi Takahashi
- 2) Joint properties of friction welded joint between 6061 al alloy pipe and AC8A Al cast alloy pipe/平成 28 年 1 月 28 日/Int Adv Manuf Technol DOI 10.1007/s00170-016-8348-3/Masaaki Kimura, Hiroyuki Sakaguchi, Masahiro Kusaka, Koichi Kaizu and Tsuyoshi Takahashi
- 3) Effects of natural aging and heat treatments conditions on mechanical properties of dissimilar composite between 6061 Al alloy and Al-Si12CuNi (AC8A) Al cast alloy fabricated by friction weldig/平成 28 年 12 月 20 日/International Journal of Mechanics and Materials in Design, 14(4), 577-589
M. Kimura, H. Sakaguchi, M. Kusaka, K. Kaizu, T. Takahashi

〔学会発表〕（計 7件）

- 1)摩擦圧接によるアルミニウム合金ピストン製作のための異形状接合条件の検討,平成 27 年 9 月 13 日,2015 年度日本機械学会年次大会, 講演 No.G0400204,(会場)北海道大学
- 2)過酷環境下におけるリーン二相系ステンレス合金の耐食性に関する研究,平成 27 年 9 月 14 日,2015 年度日本機械学会年次大会, 講演 No.G0400404,(会場)北海道大学
- 3)凍結融解腐食環境で用いられる異種固相接合材の耐食性と残存接合強度およびその対策,共著,平成 28 年 9 月 13 日,日本機械学会 2016 年度年次大会,(会場)九州大学 伊都キャンパス
- 4)SUS304 溶接鋼板の孔食に及ぼす凍結融解腐食環境の影響と表面処理による耐食性向上,平成 28 年 10 月 29 日,日本機械学会北海道支部第 54 回講演会,(会場)苫小牧工業高等専門学校
- 5)摩擦圧接による異種接合材の残留応力に及ぼす腐食の影響,平成 29 年 5 月 27 日,日本材料学会第 66 期通常総会・学術講演会,(会場)名城大学
- 6)リーン二相系ステンレス鋼の過酷環境下における耐食性および加工性評価,平成 29 年 9 月 6 日,日本機械学会 2017 年度年次大会,(会場)埼玉大学
- 7)摩擦圧接による異種接合材の腐食後残留応力に及ぼす接合条件及び使用環境の影響,平成 30 年 9 月 11 日,日本機械学会 2018 年度年次大会,講演 No.J0470305.(会場)関西大学

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.kushiro-ct.ac.jp/mech/staff/staff2/takahashi02.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：木村 真晃

ローマ字氏名：Kimura Masaaki

所属研究機関名：兵庫県立大学

部局名：大学院工学研究科 機械工学専攻

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：90285338

(2)研究分担者

研究分担者氏名：福地 孝平

ローマ字氏名：Fukuchi Kohei

所属研究機関名：秋田大学

部局名：理工学研究科

職名：特別助教

研究者番号（8 桁）：40707121