

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：17201

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889047

研究課題名(和文)インパクトフレットング試験による生体材料の腐食摩耗挙動の解明

研究課題名(英文)Evaluation of corrosive wear behaviors of bio-compatible materials with impact-fretting wear tests

研究代表者

佐藤 善紀(Sato, Yoshiki)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20739362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000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摩耗試験装置の開発及び人工股関節等に用いられる耐食性材料の腐食摩耗特性の評価から、摩耗モデルの構築を試みた。

分極特性からSUS304鋼、SUS316L鋼、CoCr合金の腐食特性の評価を行い、インパクトフレットング摩耗試験との結果から、摩耗量は新生面の腐食量に大きく依存することが明らかとなった。また、腐食を考慮した摩耗モデルが提案された。

研究成果の概要(英文)：In this research, impact-fretting wear tester in corrosive environment was developed, also corrosive wear properties of bio-compatible materials for artificial hip joints were evaluated. Furthermore, I attempted a model analysis of impact-fretting wear.

Corrosion resistant materials such as Type304, Type316L and CoCr alloy were evaluated corrosion properties with polarization tests. Then, the wear volume of impact-fretting was clarified to be largely dependent on a corrosion volume of a fresh surface. Moreover, we proposed a wear model which considered corrosion effects.

研究分野：トライボロジー

キーワード：フレットング 腐食 摩耗 ステンレス 生体材料 電気化学

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さ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。

本研究では、インパクトフレットング試験装置を開発、実験を行い、人工股関節といった生体環境を含めた腐食環境における金属材料の摩耗量の定量化を主な目的とする。元々、フレットングは微小振幅による摩擦であることから摩耗粒子が排出されにくく、それらの影響について1970年代から検討がなされてきた。これらによれば、摩耗痕上に残留した摩耗粒子のアプレシブ作用による摩耗の促進や、摩耗粒子が緻密化し皮膜を形成することによる摩耗の低減、フレットング疲労によるき裂の発生など様々な報告がなされている。しかしながら、フレットングに動的荷重を負荷したインパクトフレットングに関する検討は世界的にもあまりなされていない。特に腐食環境下における電気化学的な検討と同時に行われたことは、これまで例がなかった。

2. 研究の目的

上記の背景から本研究では腐食摩耗モデルの構築を目的とし、以下の3つに取り組んだ。

- ・腐食環境下におけるインパクトフレットング試験装置の開発
- ・電気分極による金属表面の腐食特性の検討
- ・インパクトフレットング摩耗試験による腐食摩耗のモデル解析

3. 研究の方法

(1) 実験装置の開発

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、電気化学的測定が可能であることや、試験荷重が0~25N、また振動数は水平方向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。

本研究ではこれを用い、実験に取り組んだ。

(2) 各種耐食性材料の分極特性

動電位法(Dynamic Potential Method, DPM)及び、電位急変法(Potential Pulse Method, PPM)を行い、各試験片材料表面の腐食特性について評価した。DPMでは表面電位の掃引速度が50mV/minと遅く、不動態域の検討や、酸化皮膜が十分に形成された通常面の耐食性について検討できる。一方でPPMは電位の掃引速度が50V/sと非常に早く、新生面の腐食特性について検討が可能である。

(3) 耐食性材料のインパクトフレットング摩耗特性

本研究では電気化学的測定が可能なインパクトフレットング試験装置を用い、SUS304鋼の腐食摩耗特性について検討を行った。相手材には電気化学的影響を避け、また人工股関節材料にも用いられるアルミナの6.4mm球を用いた。また、溶液には材料の腐食特性を明確にするため、pH7.0に調整された硫酸ナトリウム水溶液(0.1mol/L)を用いた。

4. 研究成果

(1) 実験装置の開発

開発したインパクトフレットング試験装置の概略を図2に示す。水平(X)方向及び垂直(Z)方向の動力には piezoアクチュエータ(PZT)を用いる。それらの制御には2ch同時制御のファンクションジェネレータを用い、0~+5Vの電圧を piezoアンプにより30

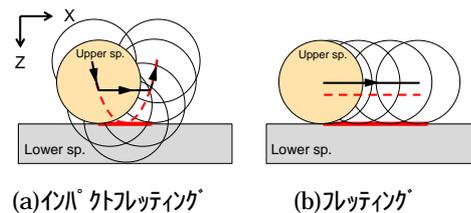


図1 インパクトフレットング試験概略

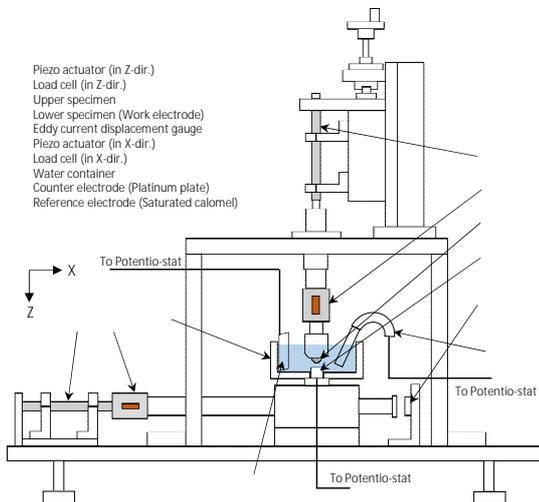


図2 インパクトフレットング腐食摩耗試験機概略

倍に増幅させる．PZT から出力される最大振幅は $100\mu\text{m}$ である．X 方向の変位は軸端部で渦電流変位計により測定される．Z 軸端部，X 軸中央付近に取り付けられた試験片にインパクトフレッシングを発生させ，摩耗試験を行う．X 方向の接線力，Z 方向の接触力は金属製のリングにひずみゲージを貼り付けたロードセルにより測定される．X 軸に固定されたピン状の下部試験片にはアクリル製の水槽が Oリングを介して取り付けられており，腐食溶液を満たすことが可能である．水槽中には分極試験のための対極，参照電極，電熱ヒーターが取り付けられ，RT \sim 80 程度で分極試験及び摩耗試験が可能である．

(2) 各種耐食性材料の分極特性

インパクトフレッシング腐食摩耗試験装置に接続されたポテンショスタットを用い，各試験片の分極試験を行った．得られた分極曲線を図 3 に示す．図中実線の DPM は各種材料の通常面の腐食特性を示している．SUS304，SUS316L 鋼の腐食電位は -300mV 前後，CoCr 合金は -750mV 程度と，CoCr 合金はステンレス鋼に比べ早い段階でカソード電位からアノード電位に切り替わっていることが分かる．また $\pm 0\sim +500\text{mV}$ 付近では CoCr 合金の方がステンレス鋼に比べアノード電流が 1 オーダー大きく，通常面の耐食性に劣ることが分かる．通常面の耐食性は $\text{SUS316L} > \text{SUS304} > \text{CoCr}$ と表すことができる．一方で，図中点線の PPM では腐食電位にほとんど差は見られない．また，腐食電流は DPM に比べ 3 \sim 4 オーダーほど大きい．PPM はカソード電位（腐食が生じない電位）から急速に電位を上昇させている．これは新生面の腐食挙動を示していると考えられ，各材料表面の新生面は，通常面に比べ非常に活性であるといえる．また， -1000mV から $+300\text{mV}$ 付近のアノード電位において CoCr 合金の電流密度が最も小さく，耐食性は $\text{CoCr} > \text{SUS304} > \text{SUS316L}$ となる．つまり本研究の実験条件において，不動態化され，その被膜が破壊されない静的な環境であれば，SUS316L 鋼が最も耐食性に優れているが，不動態被膜が断続的に除去されるような動的な環境の場合，CoCr 合金が最も優れた耐食性を示すものと考えられる．

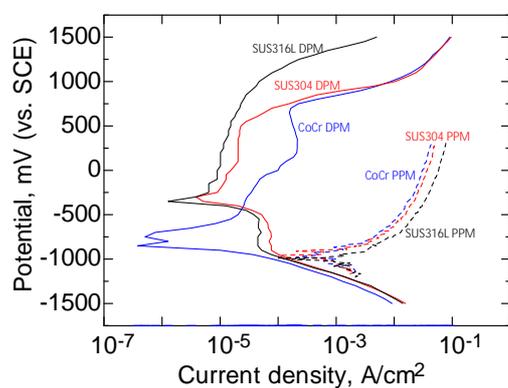


図 3 各試験片の分極特性

(3) 耐食性材料のインパクトフレッシング摩耗特性

一般的な用途にも用いられる SUS304 鋼についてインパクトフレッシング摩耗試験を行った．酸化時間と摩耗深さの関係を図 4 に示す．これを見ると，どの温度域でも酸化時間及び水温の増加に対し，最大摩耗深さは増加する傾向が見られた．

また，同じ荷重及び振幅でフレッシング試験を行ったところ，摩耗深さはインパクトフレッシングの $1/4\sim 1/2$ 程度であった(図 5)．これは，動的荷重による酸化皮膜の機械的除去効率の増大及び非接触状態による新生面の腐食の促進が理由であると考えられる．

摩擦試験中の表面電位の推移を図 6 に示す．このような電位の落ち込みはポテンシャルドロップとよばれ，インパクトフレッシングにより不動態膜が破壊され，新生面が露出し，局部電池の形成（腐食が発生）していることを示している．このドロップ量は過去のフレッシングの研究に比べ 5 倍以上であり，酸化皮膜の形成及びその除去が効率よく行われたことを示唆する．

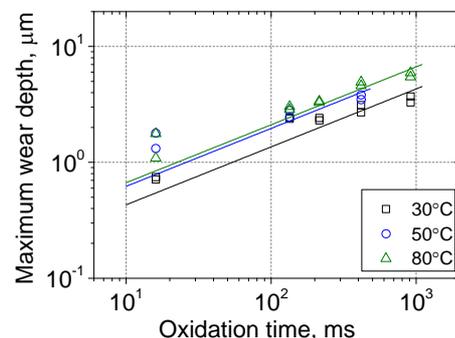
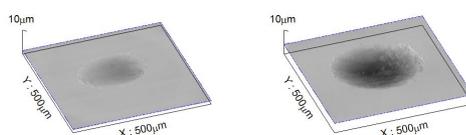


図 4 酸化時間とインパクトフレッシング摩耗における最大深さ



(a) フレッシング (b) インパクトフレッシング

図 5 フレッシング及びインパクトフレッシングによる摩耗痕

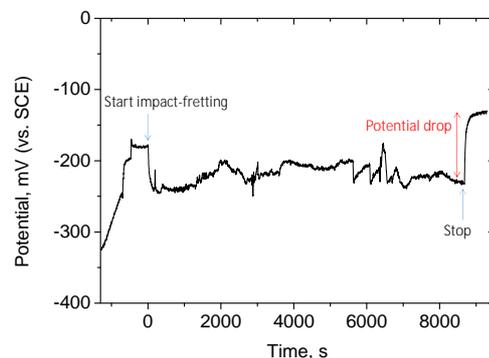


図 6 インパクトフレッシング摩耗におけるポテンシャルドロップ

(4) 腐食摩耗のモデル解析

腐食摩耗量は以下の式で表現されるといわれている。

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_w + \Delta W_c \quad (1)$$

ここで、 T は総摩耗量、 W_0 は純粋な機械的作用、 C_0 は純粋な化学的作用、 ΔC_w は機械的作用による化学的作用の変化、 ΔW_c は化学的作用による機械的作用の変化である。これらのうち、特に ΔC_w 及び ΔW_c は相乗作用項とよばれ、酸化皮膜等が破壊され、新生面が露出する場合に大きく作用する。例として ΔC_w は露出された新生面の腐食量、 ΔW_c は酸化皮膜の潤滑作用による低減量等が挙げられる。

インパクトフレットィングによる純粋な機械的作用である W_0 は、サイクル数を N 、衝突頻度を f 、総時間を t 、衝突一回あたりの摩耗深さを a とすれば、

$$W_0 = aN \quad (2)$$

で表され、摩耗深さは衝突回数 N に比例する。

化学反応速度定数を k 、酸化膜厚さを d で表すと、金属の酸化則は以下のように表される。

$$d = k\tau^\alpha \quad (3)$$

新生面の腐食が上式に従い、 N 回繰り返されることで ΔC_w に相当する摩耗深さが得られると考えられる。よって ΔC_w は以下のように表すことができる。

$$\Delta C_w = k\tau^\alpha N \quad (4)$$

ここで鉄鋼等の酸化は一般的に放物線則に従うとされ、式(3)の指数 α は0.50とされる。また、この金属の酸化則における化学反応定数 k は、熱活性化過程と見なせるので Arrhenius の式に従うとし、頻度因子を A_0 、活性化エネルギーを Q 、気体定数を R 、絶対温度を T_0 すれば次のように表すことができる。

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_0}\right) \quad (5)$$

機械的作用が作用しない場合に得られる摩耗深さ C_0 は、全面に生じる腐食深さを示しており、静的腐食における化学反応定数を k' として金属の酸化則に従い以下のように表すことができるが、ステンレス鋼を用いる場合は k' が k よりも小さく、ほぼ無視できるものと考えられる。図3の分極曲線からも、SUS304 ステンレス鋼の C_0 を示す DPM における不動態域のアノード電流密度は、 ΔC_w を示す PPM におけるアノード電流密度よりも4オーダー小さい。そのため、本実験では無視する。

$$C_0 = k't^\alpha \quad (6)$$

η は新生面上に生成された酸化物が1度の衝突により除去される割合を示しており、酸化物が摩耗痕上に残留する場合は $0 < \eta < 1$ となる。本研究では以下のように考慮する。

$$\Delta C_w + \Delta W_c = \eta \Delta C_w \quad (7)$$

これにより、総摩耗量 T は次の式で表される。

$$T = aN + \eta k \tau^\alpha N = aN + \eta A_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_0}\right) \tau^\alpha N \quad (8)$$

本研究では上の式を最大摩耗深さに対して用い、モデル解析を行った。得られたパラメータを表1、モデルの模式図を図7に示す。ここで、純粋な機械的作用である a の値は特定が困難であることから、最も低い水温 30℃、最も短い酸化時間 17ms の際の摩耗深さを純粋な機械的作用として算出している。得られた活性化エネルギーは金属イオンの水溶液中における拡散の活性化エネルギーに近い値を得ており、モデルの妥当性を示唆している。

表1 インパクトフレットィングによる腐食摩耗のモデル解析結果

T_0 °C	τ ms	f_r s ⁻¹	$T \cdot N^{-1}$ 10 ⁻¹² m·impact ⁻¹	a 10 ⁻¹² m·impact ⁻¹	ηk 10 ⁻¹² m·s ^{-0.5} ·impact ⁻¹	α	ηA_0 10 ⁻¹² m·s ^{-0.5} ·impact ⁻¹	Q kJ·mol ⁻¹
30	920	1.1	63	7.3	58	0.50	2800	9.8
30	420	2.4	51	7.3	68	0.50	3300	9.8
30	220	4.7	40	7.3	71	0.50	3400	9.8
30	130	7.5	41	7.3	92	0.50	4400	9.8
30	17	59	7.3	7.3	0	0.50	0	9.8
50	420	2.4	73	7.3	69	0.50	2600	9.8
50	130	7.5	37	7.3	46	0.50	1800	9.8
50	17	59	16	7.3	63	0.50	2400	9.8
80	920	1.1	100	7.3	97	0.50	2700	9.8
80	420	2.4	81	7.3	110	0.50	3200	9.8
80	220	4.7	52	7.3	97	0.50	2700	9.8
80	130	7.5	45	7.3	100	0.50	1500	9.8
80	17	59	14	7.3	54	0.50	2000	9.8

T_0 : Water temperature, τ : Non-contact (oxidation) time, f_r : Reciprocal oxidation time,

T : Total wear depth, N : Number of cycles (50,000), a : Wear rate of mechanical factor,

k : Wear rate of the chemical factor, η : Removal efficiency of oxide

α : Exponential value of the oxidation law, A_0 : Frequency factor of the Arrhenius equation,

Q : Activation energy

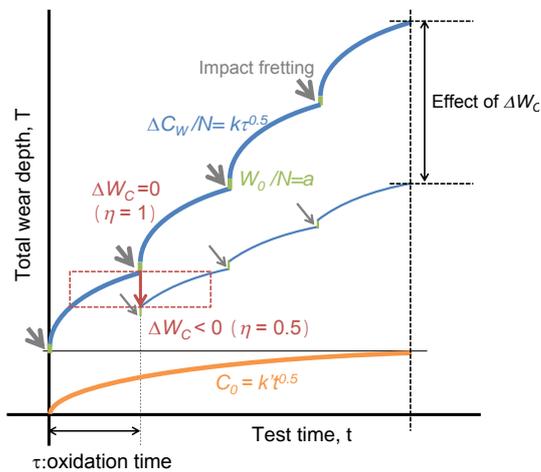


図7 摩耗モデル概略図

(5) 本研究成果の位置づけ

過去に例のない摩耗試験機の開発及びそれを用いた摩耗試験が行われ、フレットングに比べインパクトフレットングによる摩耗量は数倍となることが分かった。また動的荷重による摩耗について基礎的な検討を行うことができた。

分極試験では2種類の方法からアプローチを行い、各材料の耐食性を評価検討した。特に動的環境でCoCr合金、静的環境でSUS316L鋼が優れている結果が得られた。動的(新生面の)腐食と静的腐食の違いを検討、評価することができ、生体材料の選定の指標として有用な知見を得た。

摩耗試験によって得られた結果をモデル解析することにより、インパクトフレットングにおいて新生面の腐食を示す ΔC_w が摩耗特性に大きく影響していることが示唆された。またそれらの解析結果から、活性化エネルギーを見る限り摩耗モデルは妥当であると推察され、人工股関節といった生体部品のみならず、洋上風車や発電プラントといった腐食環境にさらされる構造物の機器設計や寿命予測において、重要な知見であると考えられる。

(6) 今後の課題

本研究の結果をふまえ、インパクトフレットング摩耗に関する今後の課題として、以下の点が挙げられる。

- ・ 炭素鋼，インコネル，チタン合金など水中で用いられる幅広い材料の摩耗特性の検討
- ・ 電気伝導度が低い場合に生じる腐食のミクロセル形成メカニズムの特定
- ・ 摩耗特性に及ぼす酸化皮膜の作用に関するより詳細な検討
- ・ 新生面の露出割合とポテンシャルドロップ量の関係を明らかにする

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Y. Sato, A. Iwabuchi, M. Uchidate, H. Yashiro, Dynamic corrosion properties of impact-fretting wear in high-temperature pure water, *Wear*, 330-331, 182-192, 査読有.

〔学会発表〕(計2件)

佐藤善紀, 岩淵明, 内館道正, 八代仁, インパクトフレットング試験及び分極試験による純水中における SUS304 鋼の新生面の腐食特性, トライボロジー会議 2014 秋, 盛岡, F41, 査読無.

佐藤善紀, 秋吉元, 張波, 馬渡俊文, インパクトフレットング試験による SUS304 ステンレス鋼の腐食摩耗に関する研究, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 福岡, In Press, 査読無.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 善紀 (SATO YOSHIKI)
佐賀大学・工学系研究科・助教
研究者番号: 20739362