

## 第5章 高温純水中のインパクトフレッティング摩耗 における動的腐食特性

### 5.1 緒言

第4章で行われた  $L_{18}$  直交実験では、得られた摩耗痕の観察等から条件ごとに直接比較検討することが難しかった。よって摩耗現象を急激に変化させる条件や、各因子の相互作用等がある場合、直交実験では摩耗の定量化等を行うことは難しい。特に Fig.4.5(c)のように、 $L_{18}$  直交表 No.12 実験で摩耗痕に密着した酸化物が観察されており、これが摩耗特性に影響を及ぼしている可能性があった。よって本章では特に影響の大きかった水温の影響について着目し、検討を行う。また、水温の影響が金属の酸化に特に影響しているとすれば他の環境因子、すなわち酸化時間や溶存酸素濃度についても無視できないものと考えられ、それらの影響についても検討を行う。

これまで電力プラント冷却系配管における配管材料には炭素鋼や低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼等が用いられ、特に配管減肉が激しく生じる部位にステンレス鋼を用いるのが一般的である<sup>1)</sup>。FAC といった金属イオンの溶出による減肉の対策としてステンレス鋼を用いることはもちろん、STPA といった Cr 系の低合金鋼を用いることがある。渡辺ら<sup>2-3)</sup>は高圧配管用炭素鋼 STS370 をベースとした Cr の低合金鋼 (Cr: 0.003~1.01%) を溶製し、高温高圧純水の流動環境において、Cr 濃度が 0.5% 以上の場合に減肉速度が劇的に低減されることを明らかにした。これは Cr を主成分とした緻密化された材料表面の腐食生成物が Fe イオンの溶出を防ぐためである。ステンレス鋼における高い耐食性についても、薄く均一な Cr の水酸化物が形成され、金属イオンの溶出速度を著しく小さくしているためである。

しかしながら上記のような耐食性は下記の腐食摩耗式<sup>4-5)</sup>において、 $C_0$  にあたる純粋な化学的摩耗、つまり金属表面に生じた酸化皮膜等に機械的作用が生じないような静的環境における腐食特性といえる。

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_w + \Delta W_c \quad (1.2)$$

ここで、腐食摩耗における式(1.2)の各項の作用は第1章 (Fig.1.9) で述べた通りである。腐食環境におけるステンレス鋼の摩耗特性については岩渕ら<sup>6)</sup>や岩井ら<sup>7)</sup>は機械的作用が断続的に生じる動的な環境における耐食性（動的腐食特性）は静的な耐食性ほど良好ではないと報告している。また女川原子力発電所の配管減肉の事例では、炭素鋼に比べステンレス鋼の減肉速度が大きい場合があった<sup>8)</sup>。よって本章では渡辺ら<sup>2-3)</sup>が調整した Cr の低合金鋼および高圧配管用炭素鋼 STS370, オーステナイトステンレス鋼 SUS304 を試験片に用い、それらの動的腐食特性について検討する。

また、ポテンショスタットを用いて試験片の分極特性を検討し、それらと摩耗特性との比較から、純水中における鉄鋼材料の腐食摩耗のメカニズムを明らかにする。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 インパクトフレッティング試験

第3章及び第4章と同様、第2章で開発したインパクトフレッティング試験装置を用い、所定の条件に従い摩耗試験を行った。

#### (a) 試験片

高温純水中の動的腐食について、各因子の影響に関する検討では第3章及び第4章と同様に、下部試験片にはバフ研磨により仕上げた SUS304 オーステナイトステンレス鋼のディスク ( $\phi 11.5\text{mm}$ ,  $t 2.7\text{mm}$ ) を用いた。また、第4章で水温  $130^{\circ}\text{C}$  の試験後の摩耗痕上に Al 粒子が観察された。よって摩耗特性に対するアルミナの影響について検討するため、上部試験片にはアルミナボール ( $\phi 6.4\text{mm}$ ) 及び下部試験片と同質材料である SUS304 ボール ( $\phi 6.4\text{mm}$ ,  $\text{Sa}:0.09\mu\text{m}$ ) を用いた。

また、炭素鋼の摩耗特性に関する検討には、高圧配管用炭素鋼 STS370, 渡辺ら<sup>2-3)</sup>により溶製された Cr 系低合金鋼 CS0 (Cr:0.003%), CS1 (Cr:0.1%), CS10 (Cr:1.01%), SUS304 ステンレス鋼 (Cr:18%) のディスク ( $\phi 11.5\text{mm}$ ,  $t 2.7\text{mm}$ ) を用いた。ディスク試験片の化学成分を Table 5.2.1, 硬さ及び表面粗さを Table 5.2.2 に示す。上部試験片にはアルミナボールを用いた。

## 5. 高温純水中のインパクトフレッティング摩耗における動的腐食特性

### 5.2 実験方法

Table 5.2.1 Chemical composition of steel disk specimen (mass%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Cr	Fe
SUS304	0.08	1	2	0.045	0.03	8	0	18	Bal.
STS370	0.25	0.10- 0.35	0.30- 0.90	0.035	0.035	0	0	0	Bal.
CS0	0.16	0.23	0.7	0.024	0.17	0	<0.20	0.003	Bal.
CS1	0.15	0.24	0.69	0.023	0.17	0	<0.20	0.1	Bal.
CS10	0.15	0.23	0.7	0.023	0.16	0	<0.20	1.01	Bal.

Table 5.2.2 Vickers hardness and surface roughness  $S_a$  of the steel disks

Material	Vickers hardness, $Hv_{0.1}$	Surface roughness, $S_a$ , $\mu m$
SUS304	274	0.05
STS370	198	0.04
CS0	181	0.08
CS1	177	0.07
CS10	182	0.08

#### (b) 実験条件

##### (b-i) SUS304 鋼の摩耗特性

SUS304 ステンレス鋼のインパクトフレッティング摩耗試験における実験条件を Table 5.2.3 に示す．試験環境は 0.5MPa の純水中とし，オートクレープ通過前後の純水の電気伝導度は  $1.2 \sim 1.5 \mu S \cdot cm^{-1}$  とした．水温は 6 段階の 30, 50, 80, 90, 100,  $130^{\circ}C$  とした．また，溶存酸素濃度は 0.01, 0.02, 0.1, 0.5, 1, 8ppm の 6 段階とし，また Z 方向の制御周波数は 1, 2, 4, 10, 20Hz の 5 段階で行った．サイクル数は 5,000~100,000 とし，再実験数は 2 とした．

Table 5.2.3 Experimental conditions for impact fretting test of SUS304 steel against  $Al_2O_3$  and SUS304 ball

Water pressure, MPa	0.5
Water temperature, $^{\circ}C$	30, 50, 80, 90, 100, 130
Dissolved oxygen, ppm	0.01, 0.02, 0.1, 0.5, 1, 8
Impact load, N	3
Amplitude in X direction, $\mu m$	50
Frequency in Z direction, Hz	1, 2, 4, 10, 20
Number of cycles	5,000, 10,000, 20,000, 50,000, 100,000
Number of experiments	2
Electrical conductivity, $\mu S \cdot cm^{-1}$	1.2 ~ 1.5

## (b-ii) 炭素鋼の摩耗特性

炭素鋼を含む試験では Table 5.2.4 の条件に従い、水温は 3 段階の 30, 80, 130°C とした。また、溶存酸素濃度は 0.01, 8ppm の 2 段階とし、サイクル数は 50,000 とした。また不動態化剤である亜硝酸ナトリウム  $\text{NaNO}_2$  を 10ppm 添加し、酸化粒子が摩耗特性に及ぼす影響について検討する。この時のオートクレープ通過前後の溶液の電気伝導度は  $10 \sim 12 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  とし、水温は 130°C、溶存酸素濃度は 0.01ppm, 8ppm とした。試験片には STS370 鋼を用いた。

Table 5.2.4 Experimental conditions for impact fretting wear test of carbon steels against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball

Water pressure, MPa	0.5
Water temperature, °C	30, 80, 130
Dissolved oxygen, ppm	0.01, 8
Impact load, N	3
Amplitude in X direction, $\mu\text{m}$	50
Frequency in Z direction, Hz	4
Number of cycles	50,000
Number of experiments	1
Electrical conductivity, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Pure water: 1.2~1.5, $\text{NaNO}_2$ solution (10ppm): 10~12
Water feed rate, $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	15

## (c) 測定方法

インパクトフレッティング試験により得られた摩耗痕は、SEM, EPMA, AFM, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ulvac-Phi, Perkin Elmer PHI5600) を用いて観察、分析、測定を行った。SEM, EPMA, AFM の測定条件は前章までと同様である。XPS では物質表面に軟 X 線を照射し、そのエネルギーを受けて光電効果により飛び出した電子のエネルギーを測定し、束縛電子の結合エネルギーを求める。XPS における分析条件を Table 5.2.5 に示す。

Table 5.2.5 Analysis conditions for XPS

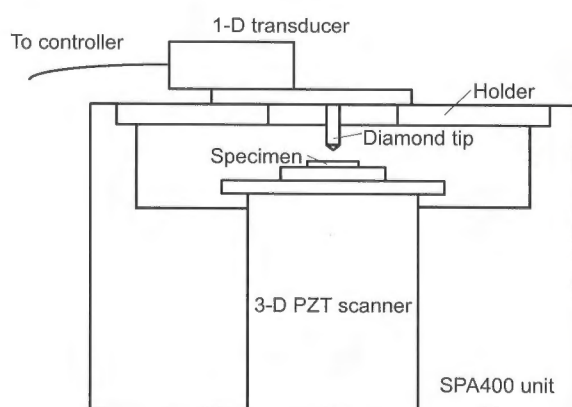
Measurement size, $\mu\text{m}$	$\phi 200$
X-ray	Monochromated Al $\text{K}\alpha$ 2mm
Anode energy, eV	1486.6
Anode power, W	150
Etching gas	Argon
Etching rate $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$	7
Etching range $\mu\text{m}^2$	$3000 \times 3000$



また 3 次元表面粗さ計から得られた表面データから摩耗量及び最大摩耗深さを算出し、摩耗特性の評価を行う。さらに表面に生成された腐食生成物の機械的特性の評価のため、ナノインデント（Hysitron, Triboscope）を用いた。

#### (d) 計測システム（ナノインデント）

ナノインデントユニット（Hysitron, Triboscope）は、第 3 章にて AFM で使用した SPM ユニット（SPI3800 及び SPA400）に装着され、ナノインデントーション装置として動作させることができる。また、ウォーターセルを用いることにより水中環境におけるインデントーションが可能となる<sup>9)</sup>。Fig.5.2.1 にナノインデントの模式図及び外観、Fig.5.2.2 にウォーターセルを用いた測定状態を示す。



(a) Schematic diagram

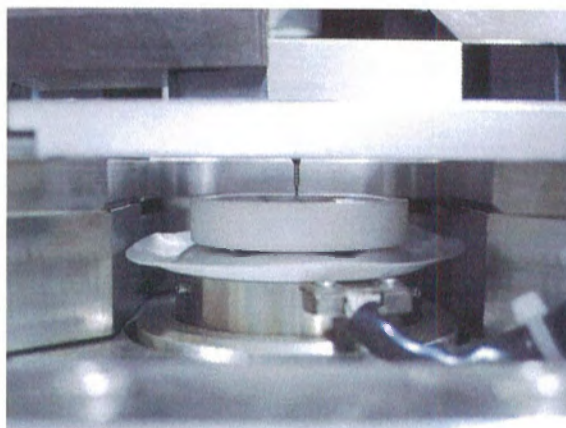


(b) Photograph

Fig. 5.2.1 Nano-indenter installed on SPA400 unit



(a) Disk specimen installed on the water cell



(b) Appearance of nano-indentation in water

Fig. 5.2.2 Photographs of the water cell and the nano-indentation in water

## 5.2.2 静的腐食試験

静的腐食試験ではインパクトフレッティング試験装置のオートクレープ中に摩耗試験と同様の試験片を設置し一定時間純水を循環させ、ディスク試験片を腐食させた。これにより、式(1.2)における  $C_0$  について検討できると考えられる。

## (a) 試験片

5.2.1 節のインパクトフレッティング試験と同様に、CS0, CS1, CS10, SUS304 (Cr:0.003~18%) のディスク試験片を用いた。また腐食を研磨面に限定するため、RTV シリコンゴム (信越シリコン, KE-4898-W) により Fig.5.2.3 のように被覆した。

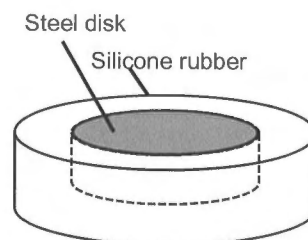


Fig. 5.2.3 Schematic diagram of the steel disk specimen for quasi-static corrosion test

## (b) 実験条件

ここでは水温を 30, 80, 130°C の 3 段階とし、また試験時間は Z 方向の振動周期 4Hz, サイクル数 50,000 の時の試験と同等の時間である 7.5 時間を含む, 2, 7.5, 50 時間の 3 段階とした。他の環境条件はインパクトフレッティング試験と同様である。実験条件を Table 5.2.6 に示す。

Table 5.2.6 Experimental conditions for quasi-static corrosion test

Water pressure, MPa	0.5
Water temperature, °C	30, 80, 130
Dissolved oxygen, ppm	0.01
Testing time, h	2, 7.5, 50
Number of experiment	1
Electrical conductivity, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Pure water 1.2~1.5
Water feed rate, $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	15

## (c) 測定方法

ディスク試験片の試験前の質量を電子天秤 (Mettler toledo, AG245) により測定し、その後 RTV シリコンゴムにより被覆した。腐食試験後、10%の HCl 溶液に 3%のヘキサメチレンテトラミンを加えたエッチング溶液により、炭素鋼に生じた腐食生成物を除去した。その後、シリコンゴムを除去し、再度質量を測定することで、研磨面の腐食による損失質量を得ることができる。ここで、本研究のインパクトフレッティング摩耗試験では最大摩耗深さを評価に用いている。よって損失質量を試験片の表面積と密度で除し、腐食深さを算出した。

### 5.2.3 分極試験

ここでは配管材料の電気化学的特性について検討するため、ポテンシオスタット（北斗電工，HAB-151 及び HABF501）を用いた。ディスク試験片を作用極として各試験片の分極特性から、摩耗試験や静的腐食試験により得られた結果と比較、考察する。

#### （a）実験装置及び試験片

配管材料の電気化学的特性の検討のため、インパクトフレッティング試験におけるディスク試験片（CS0，CS1，CS10，SUS304）を作用極とした。対極には白金板（20mm×20mm×t0.2mm），参照電極には東亜 Dkk 製の飽和カロメル電極（Saturated Caromel Electrode, SCE）を用いた。実験装置の外観を Fig. 5.2.4，模式図を Fig. 5.2.5 に示す。参照電極（Fig. 5.2.5，①）は飽和 KCl 溶液を満たした広口瓶に入れられ，ルギン管（Fig. 5.2.5，②）を介して導通させた。ルギン管の約半分は飽和 KCl を溶解させた寒天による塩橋（Fig. 5.2.5，③）を充填させてあり，試験溶液と飽和 KCl が極力混ざらずイオン交換できるようにした。これらの電極はポリプロピレン（PP）製容器（Fig. 5.2.5，④）に設置されており，400ml 程度の試験溶液で満たすことができる。さらにその中にはテフロンでコーティングされた電熱ヒーター（Fig. 5.2.5，⑤）と K 型熱電対を設置し，PID コントローラ（As one, TC-1000）で溶液温度を制御することができる。また溶液が満たされた容器（Fig. 5.2.5，④）を温度調整器（Iwaki, CTR-420）の取り付けられた恒温水槽（Iwaki, WTB-9, Fig. 5.2.5，⑦）に入れることで保温性を向上させた。

測定システムは，ポテンシオスタットから得られる電位値及び電流値を 2ch,16bit のデータロガー（エヌエフ回路設計ブロック，EZ5840）により A/D 変換し，USB 接続された PC（Dell, Inspiron700m）に記録された。システム外観を Fig. 5.2.6 に示す。

また，各ポテンシオスタットにはファンクションジェネレータが内蔵されており，初期の電位，最小電位，最大電位，掃引速度を用途に応じて設定できる。

試験片（Fig. 5.2.5，⑧）は一定の表面積による評価のため，エポキシ樹脂に埋め込み，エメリー紙で研磨することで試験表面のみを露出させた。ポテンシオスタットとの接続には試験表面の反対側から M4 のネジ先端とディスク試験片裏側を接触させることで接続した。試験表面は 1000～2000 番のエメリー紙で研磨することで仕上げ，エタノールによる超音波洗浄を 5 分程度行った。樹脂に埋め込んだ試験片の外観を Fig. 5.2.7 に示す。

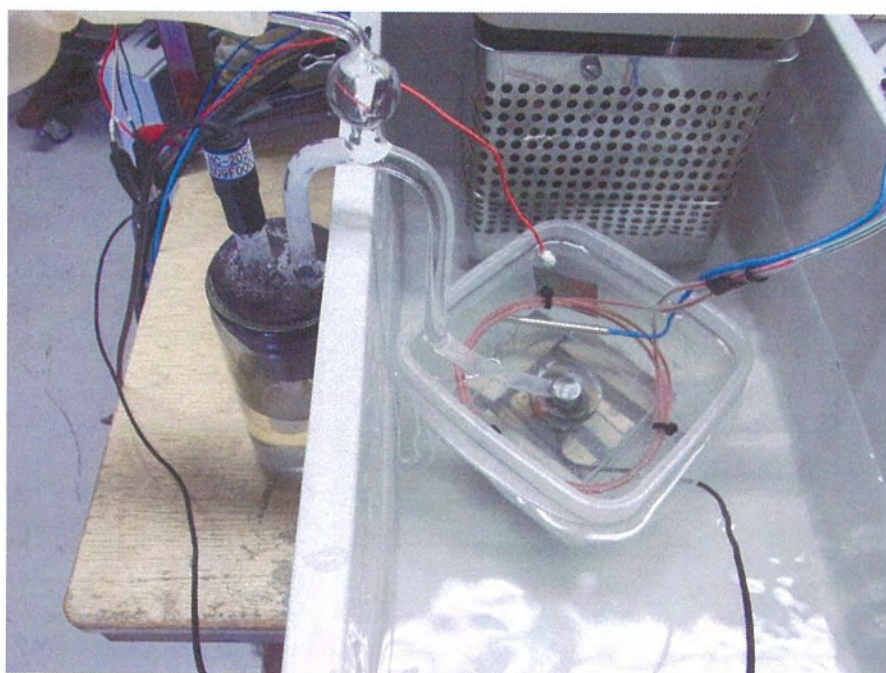


Fig. 5.2.4 Appearance of the electrical polarization test rig

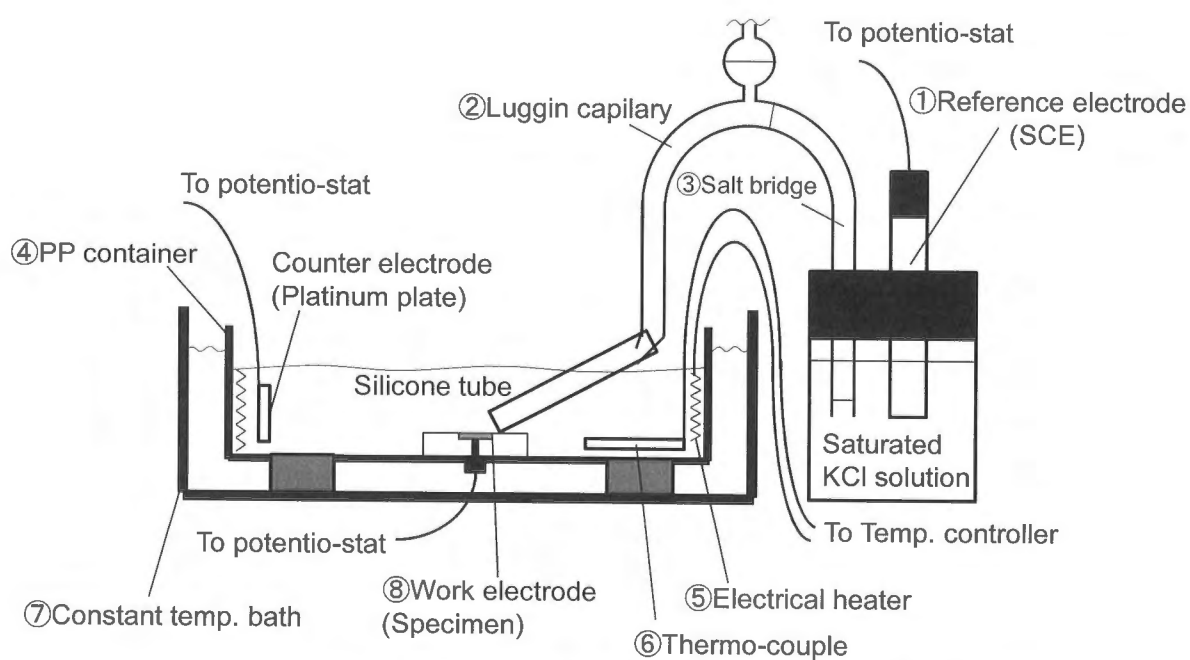
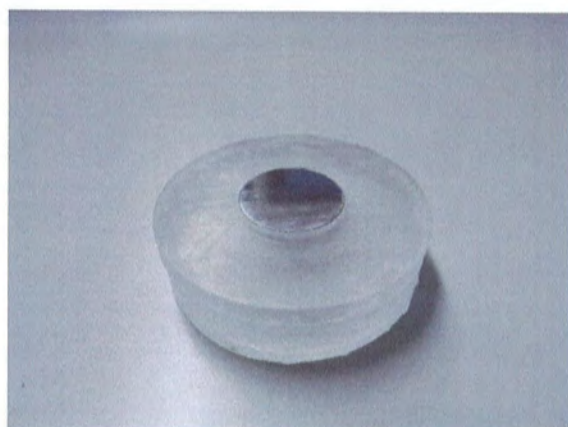


Fig. 5.2.5 Schematic diagram of the electrical polarization test rig





Fig. 5.2.6 Measuring system for electrical polarization test



(a) Test surface



(b) Tapped hole for conduction

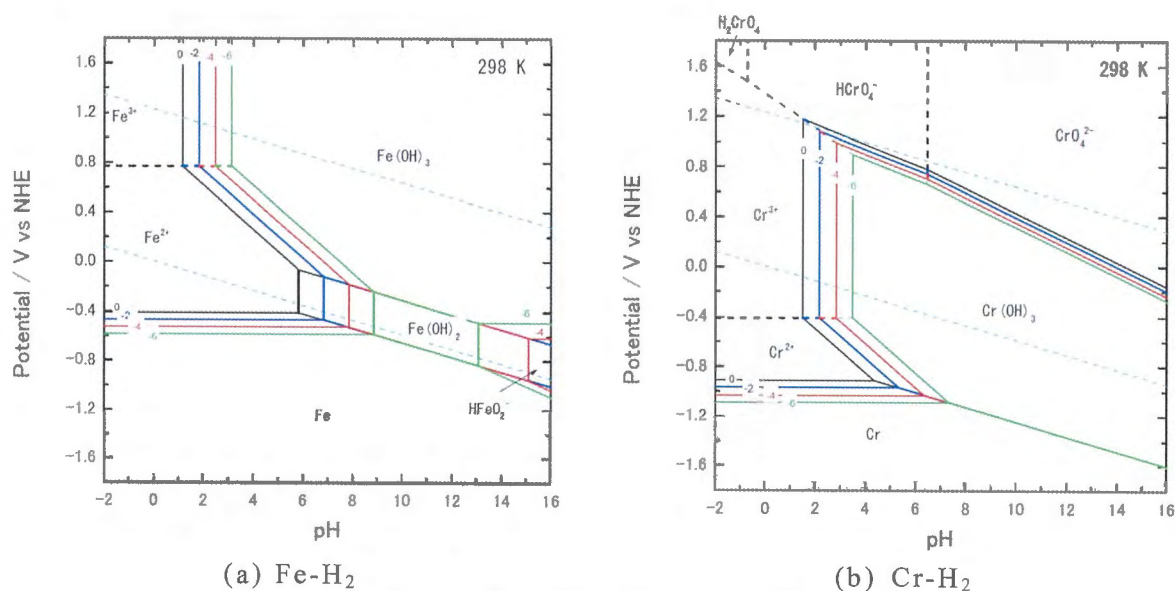
Fig. 5.2.7 Appearance of test specimen for electrical polarization test

## (b) 実験条件

分極試験の実験条件を Table 5.2.7 に示す. この実験では試験溶液を  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  の硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 水溶液とし, 試験前に水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 水溶液を用いて pH を 7.0 に調整した. 電気伝導度は  $16\sim 17\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  とした. 制御したポテンシャルは試験前に, プルベイ線図<sup>10)</sup> (Fig.5.2.8) から酸化物等が十分に除去できる  $-2000\text{mV}(\text{vs. SCE})$  で 10 分程度のカソード処理を施した. その後の試験時には,  $+2000\text{mV}$  まで 2 種類の掃引速度でポテンシャルを変化させた. 一つは動電位法 (Dynamic Potential Method, DPM) と呼ばれ, 本章では  $50\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$  とゆっくり電位を変化させる手法である. もう一方は電位急変法 (Potential Pulse Method, PPM)<sup>11-12)</sup> と呼ばれ, 本章では  $-2000\text{mV}(\text{vs. SCE})$  のカソード状態から  $50\text{V}\cdot\text{sec}^{-1}$  と大きな掃引速度でポテンシャルを変化させた. サンプリング周波数は DPM は  $10\text{Hz}$ , PPM は  $44,100\text{Hz}$  とした.

Table 5.2.7 Experimental conditions for electrical polarization test

Water temperature, °C	30
Solution	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Electrical conductivity, $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	16~17
Duration of cathode treatment, min	10
Sweep rate, $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$	50(DPM), 3,000,000(PPM, $50\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )
pH	7.0
Sampling rate, Hz	10(DPM), 44,100(PPM)

Fig. 5.2.8 Pourbaix diagrams<sup>8)</sup>

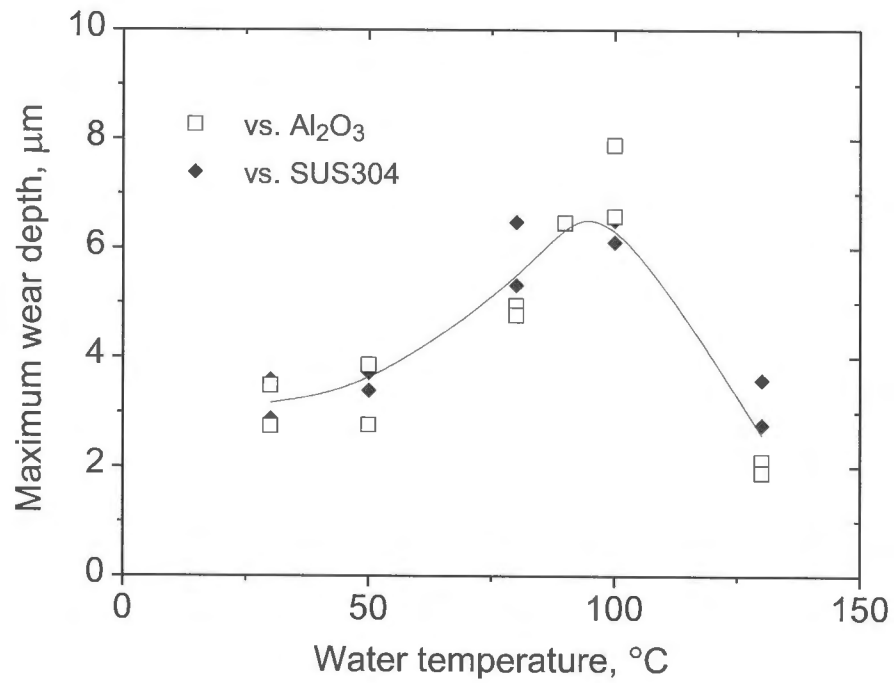
### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 SUS304 鋼のインパクトフレッティング摩耗特性

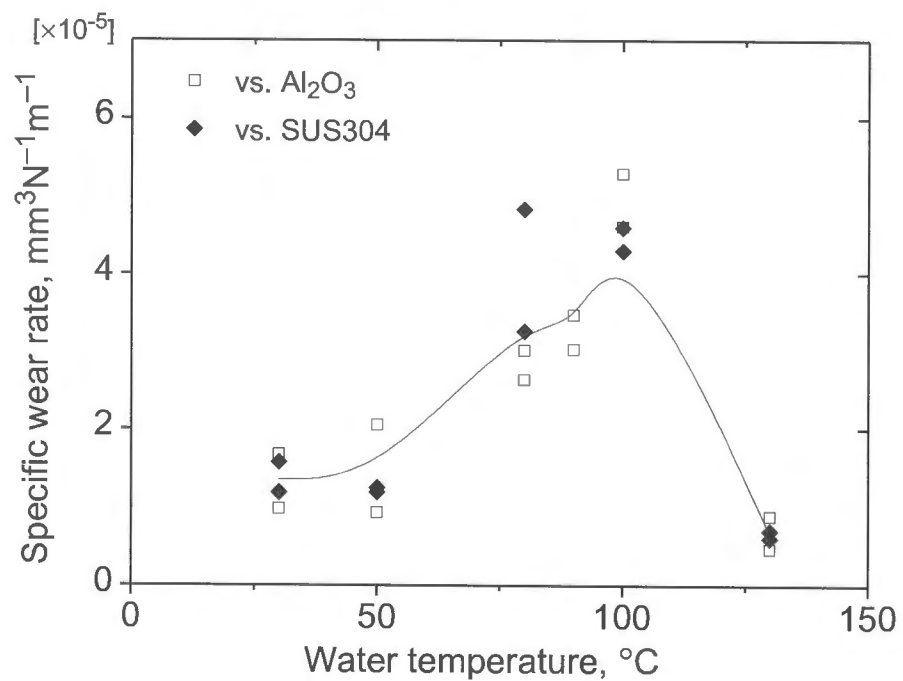
##### (a) 水温の影響

Fig. 5.3.1 に最大摩耗深さ及び比摩耗量を示す．これを見ると，100°C まで水温とともに摩耗が増加している．これは温度上昇により新生面の酸化反応が活性化され，それらの酸化皮膜が除去されることで摩耗が増加したことを示唆している．しかし水温 130°C において摩耗が減少している．この傾向は SUS304 ボールと  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ボールの両者で見られ，摩耗の減少は第 4 章 Fig. 4.5(c)に見られたような Al 粒子によるものではないといえる．よって，本実験条件では相手材料の違いによる摩耗特性への影響はあまりないと考えられる．また，配管減肉では摩耗深さが重要であることや，酸化物の堆積による見かけの比摩耗量の減少を考慮し，本論文では主に最大摩耗深さから評価することとする．

Fig. 5.3.2 によれば，30，80°C においてサイクル数とともにほぼ一定の割合で摩耗量，摩耗深さが増加している．また，両軸が常用対数のプロットで傾きが 1 付近をとっており，サイクル数との比例関係が見て取れる．これらは第 3 章で算出された，初期状態と摩耗面における接触圧力の変化の影響が，摩耗に対してほとんどないことを示している．すなわち，水温 30，80°C では衝撃荷重 3N のインパクトフレッティングによる酸化皮膜の除去と，新生面の腐食の一連の繰り返しにより摩耗が生じたと考えられる．水温 130°C においても  $10^4$  サイクルまでは 30，80°C と同様の傾きで摩耗が進行しており，上記の酸化皮膜のはく離と生成のプロセスで摩耗が進行したことがわかる．しかしながら， $2 \times 10^4$  サイクルから摩耗の増加率が減少しており，初期のシビア摩耗からマイルド摩耗へ遷移したように見える．これは酸化物の堆積と緻密化により，酸化皮膜の除去効率が低下した可能性がある．



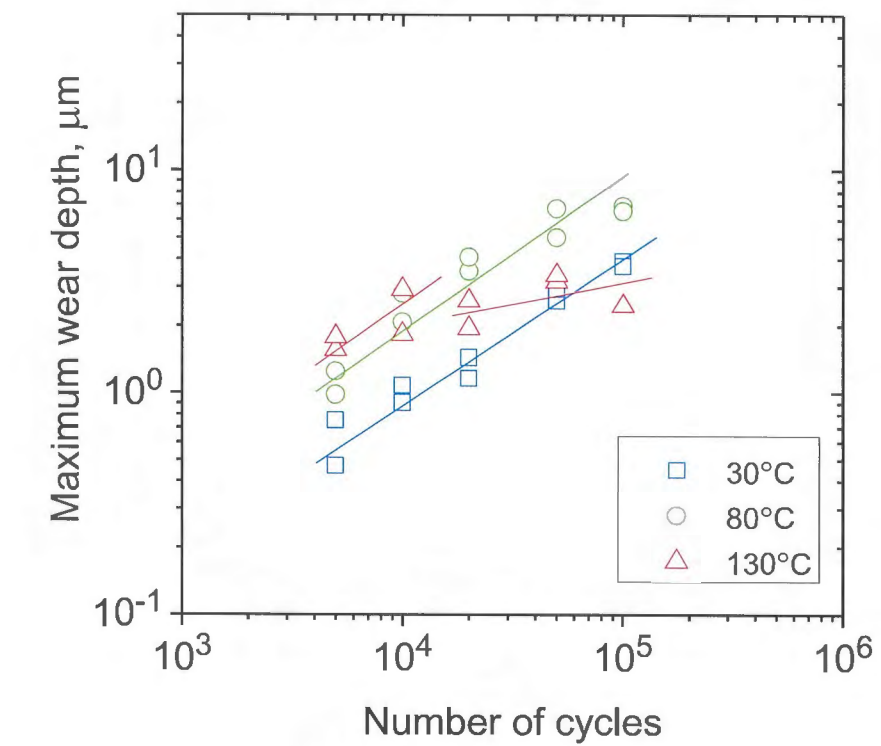
(a) Maximum wear depth



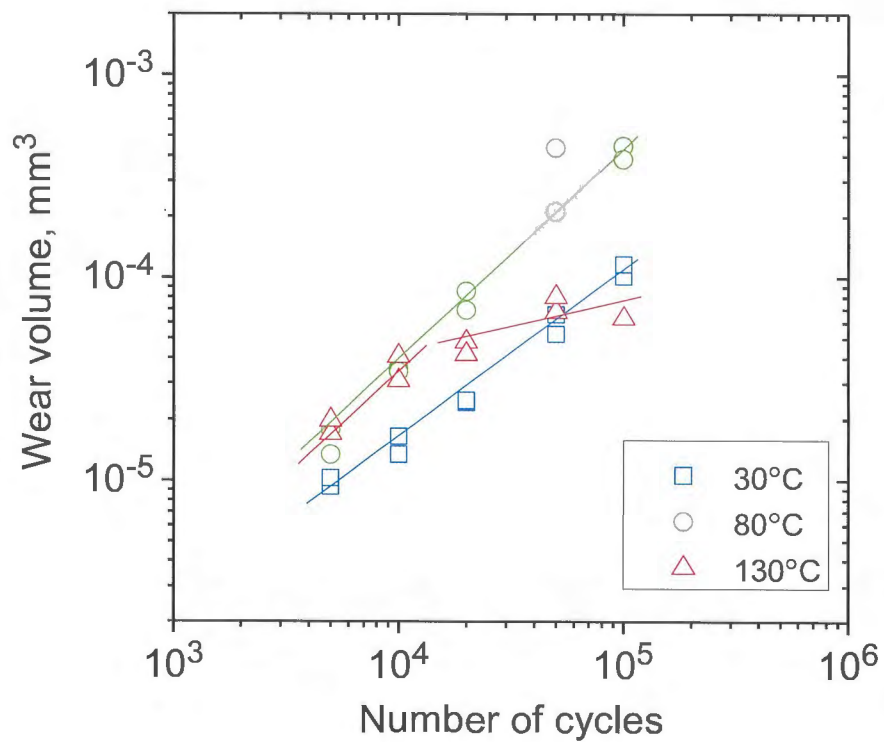
(b) Specific wear rate

Fig. 5.3.1 Relationships between water temperature and impact fretting wear of the SUS304 steel disks (Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)





(a) Maximum wear depth



(b) Specific wear rate

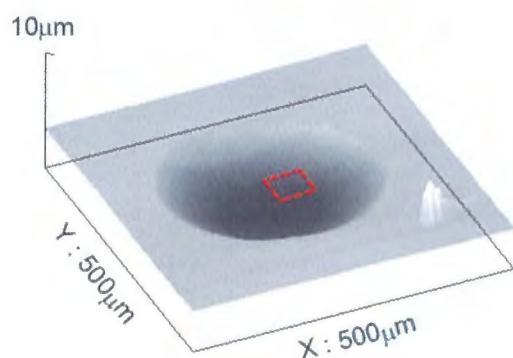
Fig. 5.3.2 Relationships between number of cycles and impact fretting wear of the SUS304 steel disks against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball (Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)

ここで、Fig.5.3.3～Fig.5.3.5 に対  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ボール，対 SUS304 ボールにおける SUS304 ディスク試験片の摩耗痕の鳥瞰図及び SEM，EPMA 像の例を示す。Fig.5.3.3 の水温  $30^\circ\text{C}$  における摩耗痕では摩耗痕表面はアブレシブ痕や塑性変形したと考えられるくぼみが観察された。摩耗痕のエッジ部で酸化物が検出されたものの、微量であった (Fig.5.3.3(b-3))。よって機械的作用の割合が大きく、式(1.2)における  $\Delta W_c$  も比較的大きいと推測される。水温  $80^\circ\text{C}$  の場合、摩耗痕上には剥がれかけた Cr の酸化皮膜が観察された (Fig.5.3.4(a-2))。摩耗痕表面の腐食が水温の上昇により活性化されたことを示唆している。そして水温  $130^\circ\text{C}$  では、Fig.5.3.5(a-2)のように摩耗痕上に黒色に写る酸化皮膜が密着していることがわかる。水温  $130^\circ\text{C}$  でアルミナ粒子が摩耗痕上に残っている理由として、インパクトフレッティングによる機械的作用が加えられても除去されにくい強固な皮膜が形成されたことが考えられる。その堆積した酸化皮膜中に脱落したアルミナ粒子が入り混じり、EPMA により検出された。この強固な酸化皮膜が 1Hz の振動周期において  $2 \times 10^4$  サイクル前後で摩耗を遷移させたと考えるのが妥当である。

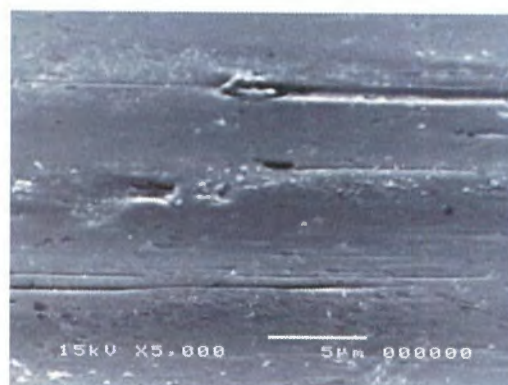
Fig. 5.3.6 では EPMA による定量分析結果をまとめてあり、Fig.5.3.7 によれば水温の上昇に伴い摩耗痕上の Cr 量が上昇する傾向が見られる。これらの結果をまとめると、 $100^\circ\text{C}$  までは水温の上昇とともに酸化が促進され、生じた Cr の酸化皮膜がインパクトフレッティングにより除去されることで摩耗深さが増大したと考えられる。すなわち、水温の上昇とともに式(1.2)の  $\Delta C_w$  が増大したと推測される。しかし、水温の上昇に伴い Cr の酸化皮膜が完全には除去されず残留するようになり、 $130^\circ\text{C}$  では Cr の酸化皮膜は摩耗痕上に密着した。この Cr リッチな酸化皮膜がインパクトフレッティングによる摩耗を低減し、式(1.2)における  $\Delta W_c$  の値は非常に小さくなっていると考えられる。

## 5. 高温純水中のインパクトフレットング摩耗における動的腐食特性

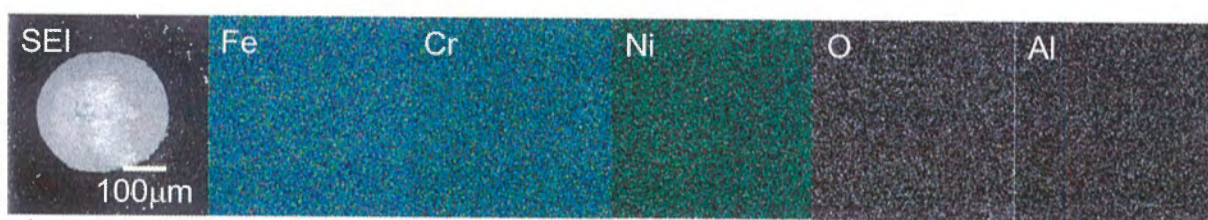
### 5.3 実験結果



(a-1) Surface trace



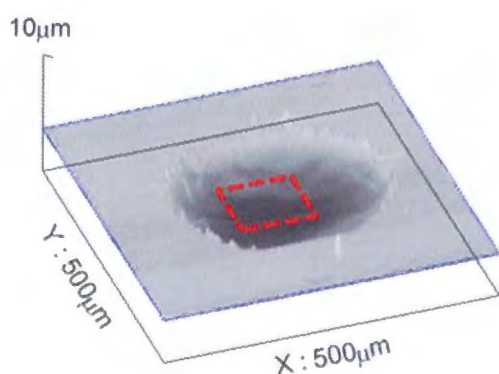
(a-2) Magnified view



(a-3-1) SEI (a-3-2) Fe (a-3-3) Cr (a-3-4) Ni (a-3-5) O (a-3-6) Al

(a-3) EPMA images

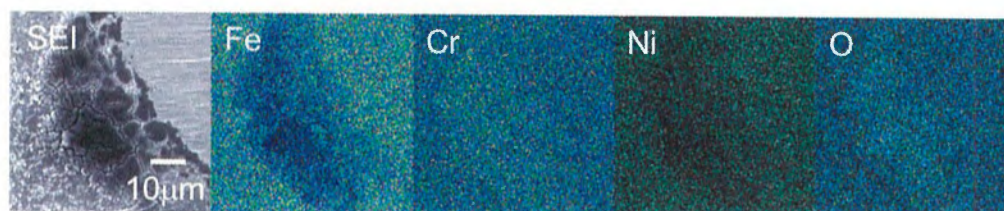
(a) vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$



(b-1) Surface trace



(b-2) Magnified view



(b-3-1) SEI (b-3-2) Fe (b-3-3) Cr (b-3-4) Ni (b-3-5) O

(b-3) EPMA images

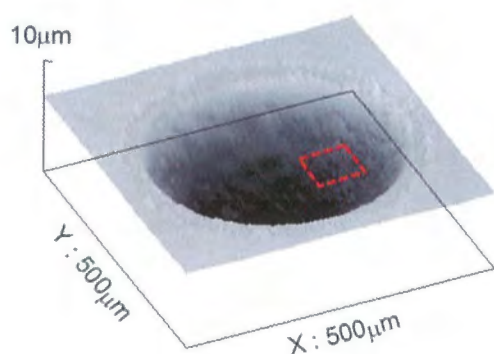
(b) vs. SUS304

Fig. 5.3.3 Wear scar of impact fretting on the steel disk  
(Temp.:30°C, Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)

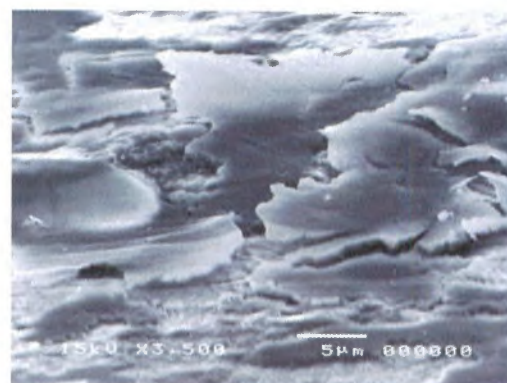


## 5. 高温純水中のインパクトフレットング摩耗における動的腐食特性

### 5.3 実験結果



(a-1) Surface trace



(a-2) Magnified view



(a-3-1) SEI

(a-3-2) Fe

(a-3-3) Cr

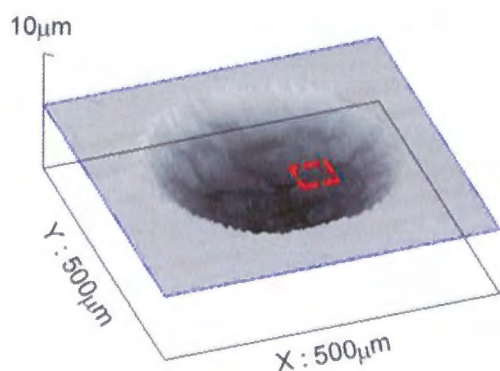
(a-3-4) Ni

(a-3-5) O

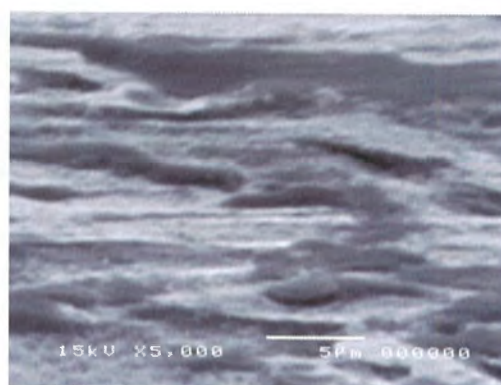
(a-3-6) Al

(a-3) EPMA images

(a) vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$



(b-1) Surface trace



(b-2) Magnified view



(b-3-1) SEI

(b-3-2) Fe

(b-3-3) Cr

(b-3-4) Ni

(b-3-5) O

(b-3) EPMA images

(b) vs. SUS304

Fig. 5.3.4 Wear scar of impact fretting on the steel disk  
(Temp.:80°C, Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)

## 5. 高温純水中のインパクトフレッシング摩耗における動的腐食特性

### 5.3 実験結果

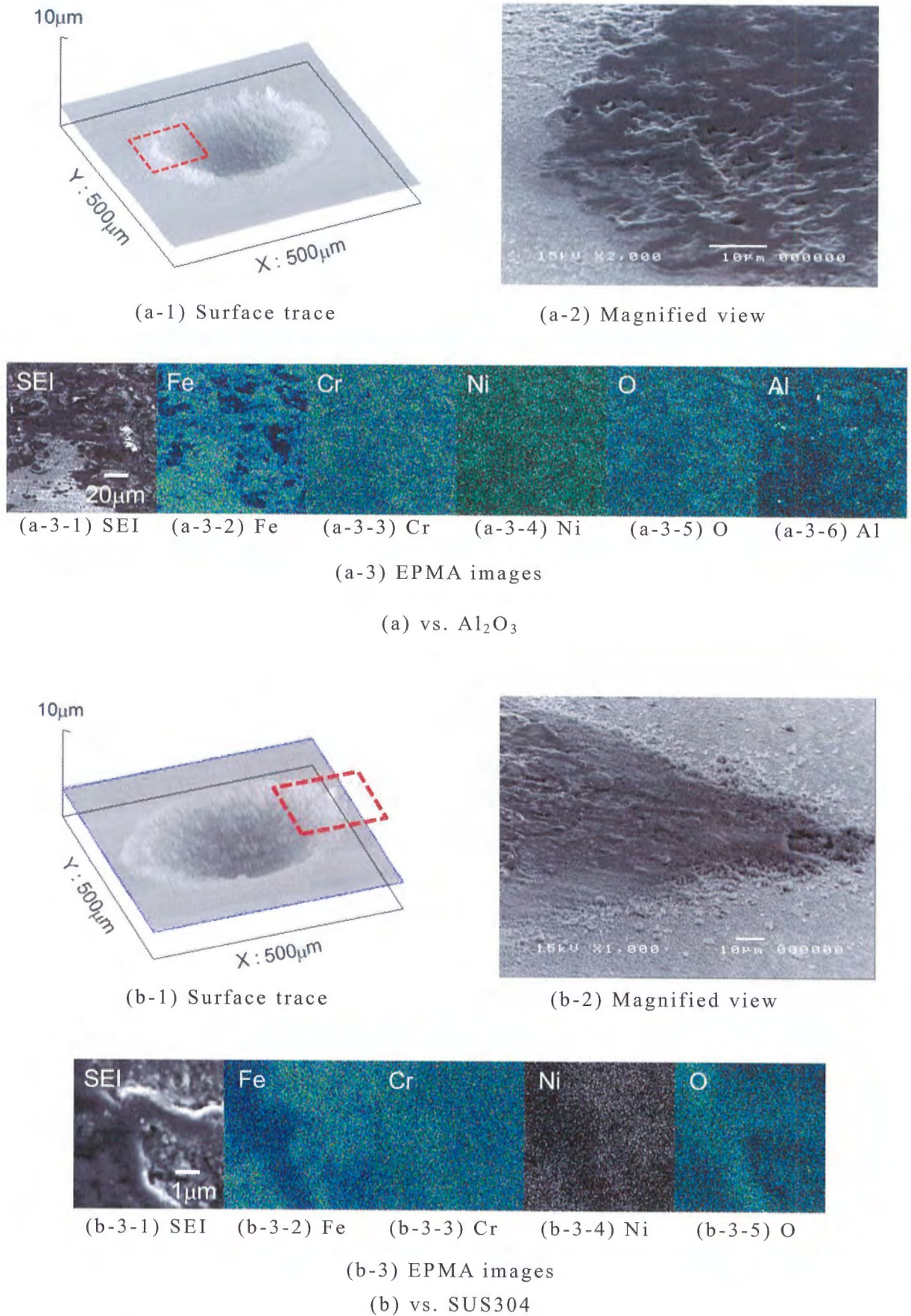
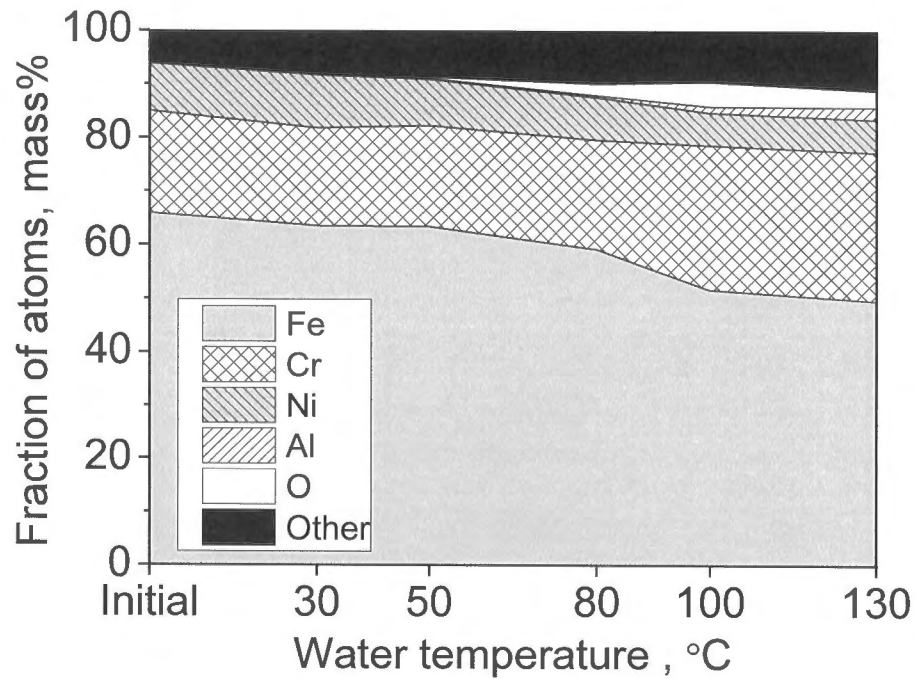
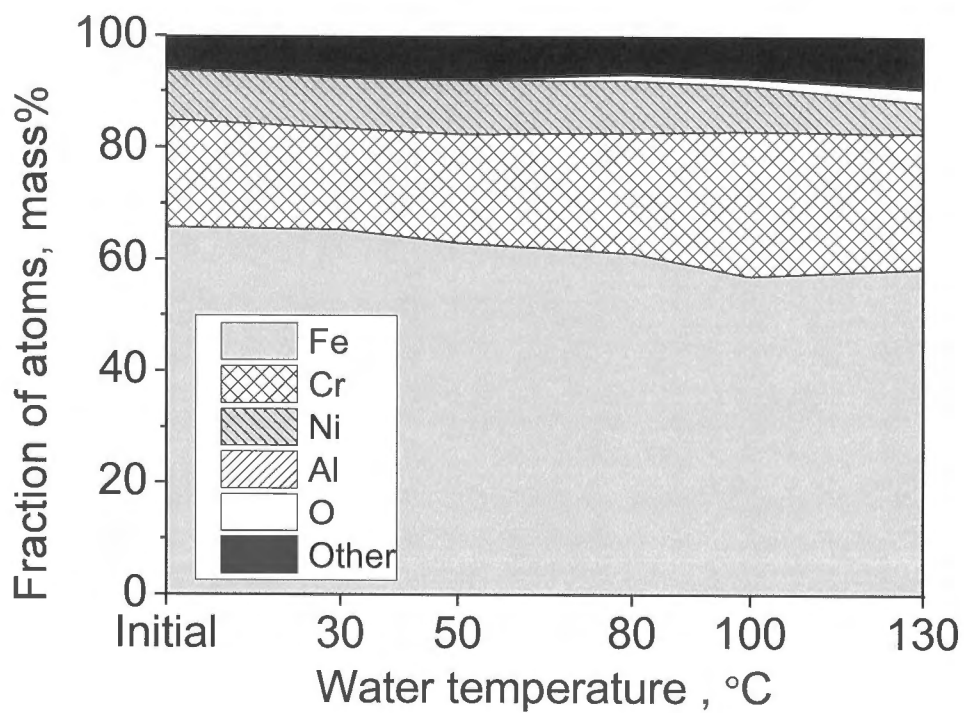


Fig. 5.3.5 Wear scar of impact fretting on the steel disk  
(Temp.:130°C, Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)



(b) vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball

(b) vs. SUS304 ball

Fig. 5.3.6 Relationships between the water temperature and chemical composition of worn surface of the steel disks (Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)

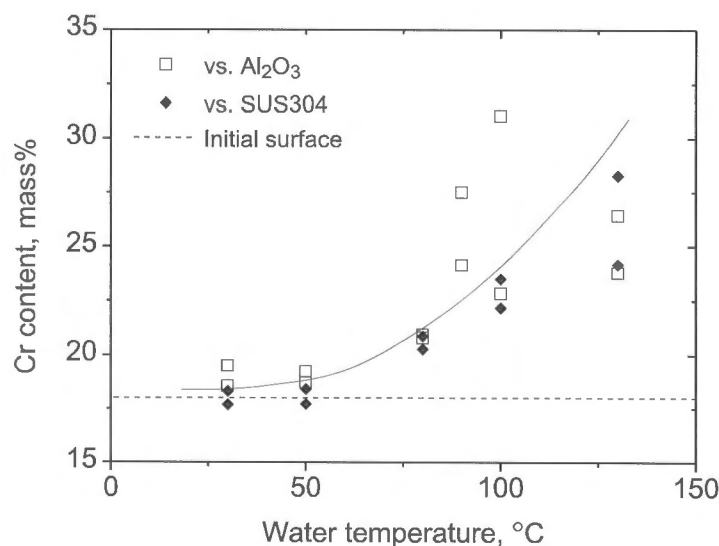


Fig.5.3.7 Cr content on wear scar of the steel disks  
(Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)

EPMA による分析では深さ方向の分解能は  $0.3\mu\text{m}$  から数  $\mu\text{m}$  オーダーである。本研究で得られた摩耗痕の酸化皮膜の厚さは  $1\mu\text{m}$  に満たない場合が多く、EPMA による定量分析では母材からの情報が入り込み、酸化皮膜のみの定量は難しかった。しかし XPS の場合、分解能は  $1\text{nm}$  程度であり、最表面の化学状態を検討できる。ここでは摩耗を低減したと考えられる  $130^\circ\text{C}$  の純水中において生じた酸化物に対し分析を行った。表面の汚れを除去するため、アルゴンガスによるエッチングを  $0.2\text{nm}$  施した状態で、摩耗痕中心部に分析範囲を絞 ( $\phi 200\mu\text{m}$ )、測定した。Fig. 5.3.8 に分析範囲、Fig. 5.3.9 に水温  $130^\circ\text{C}$  で得られた摩耗痕の XPS による半定量分析結果、Fig. 5.3.10 に Cr2p 及び Fe2p の分析結果を示す。Fig.5.3.9 から、O1s の割合が約 55%と EPMA による分析時に比べて酸素濃度が非常に大きく、最表面に堆積した酸化物に絞った分析が行われたことを示唆している。また、O1s は Al2p の比率に対し約 4 倍の at%濃度となっており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみではなく、Fe 及び Cr の酸化物が表面に堆積しているといえる。そして Fig. 5.3.10 は Cr, Fe とともに 3 価の酸化物として検出されていることを示している。Fe 酸化物を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Cr 酸化物を  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と考え、半定量分析結果における O1s と比較すると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に対応する O1s は約 20%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  では約 11%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  では約 19%となり、計 50%の O1s に対応する。半定量分析により得られた O1s の at%濃度は 55%であり、3 価と仮定し得られた酸素割合とほぼ一致する。よって摩耗痕上には 3 価の Fe 及び Cr 酸化物が堆積した。また、最表面においては Fe 酸化物が多く存在し、Cr 酸化物の約 2 倍に及ぶことが明らかになった。これは酸化物の沈殿速度は Cr が Fe よりも早く、Cr の酸化物の皮膜形成後、Fe 酸化物が最表面に堆積したためと推測される。酸化皮膜形成のプロセスについては 5.4.1 節にて述べる。

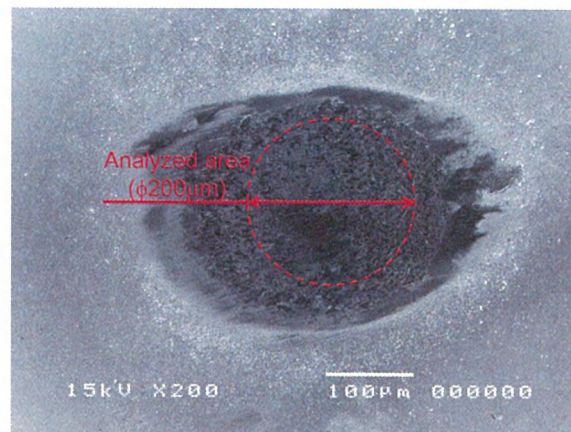


Fig.5.3.8 Analyzed area of wear scar for XPS  
(Water temp.:130°C, Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm)

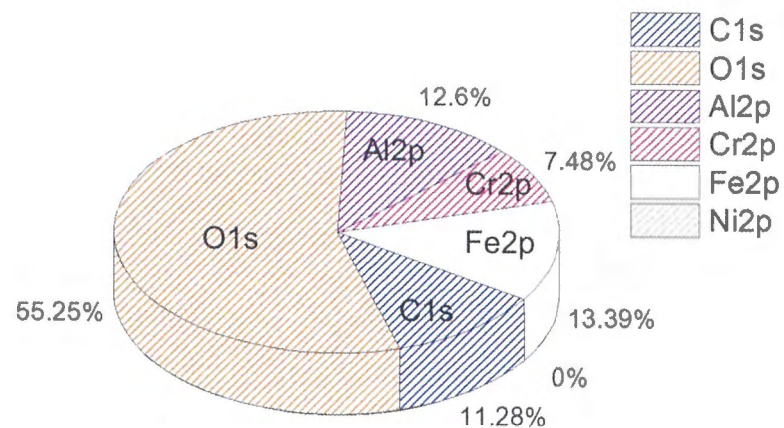


Fig.5.3.9 Result of semi-quantitative analysis(at%) by XPS  
(Temp.:130°C, Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm, Depth of Ar ion etching:0.2nm)

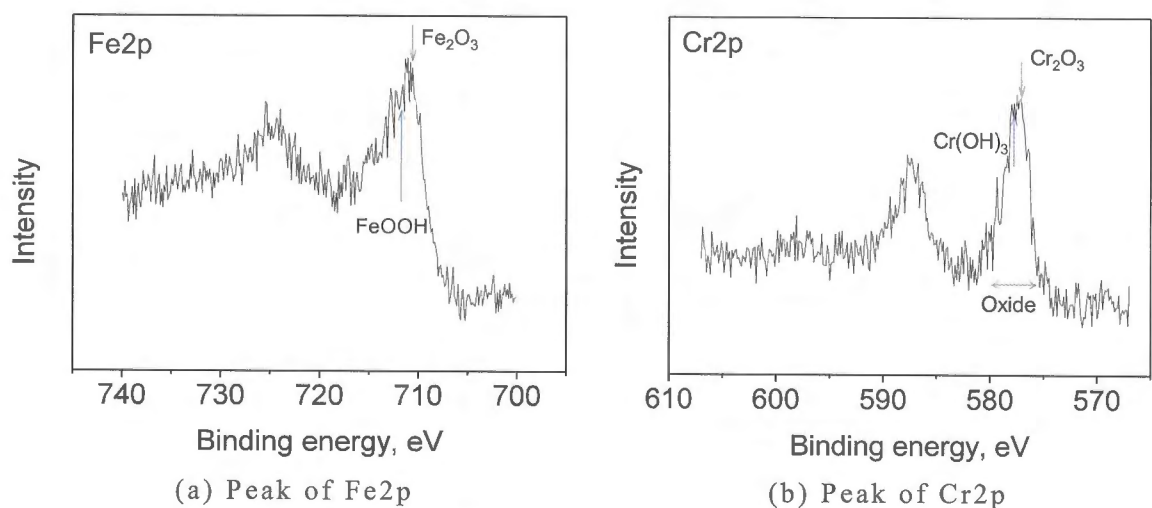


Fig.5.3.10 XPS analysis for Fe2p and Cr2p  
(Temp.:130°C, Freq. in X dir.:1Hz, DO:0.01ppm, Depth of Ar etching:0.2nm)



## (b) 溶存酸素濃度の影響

第4章における影響因子のスクリーニングから、摩耗特性に対する溶存酸素の影響は比較的小さい結果が得られている (Fig.4.4). しかし, Fig.5.3.11 の模式図にあるように, 溶存酸素は酸化物生成の際の酸化剤となる. よって, 溶存酸素濃度が大きくなると新生面に拡散する速度は大きくなり, 1 サイクルで成長する酸化皮膜の厚さが増大し, 比摩耗量, 摩耗深さは増大するものと考えられる. H.H.Uhlig ら<sup>13)</sup>は, 溶存酸素濃度と軟鋼の腐食速度について検討し, ゆっくりと循環させた水中における腐食速度は Fig. 5.3.12 のように溶存酸素濃度 10ppm において最大をとり, その後急激に腐食速度が減少する結果を得ている.

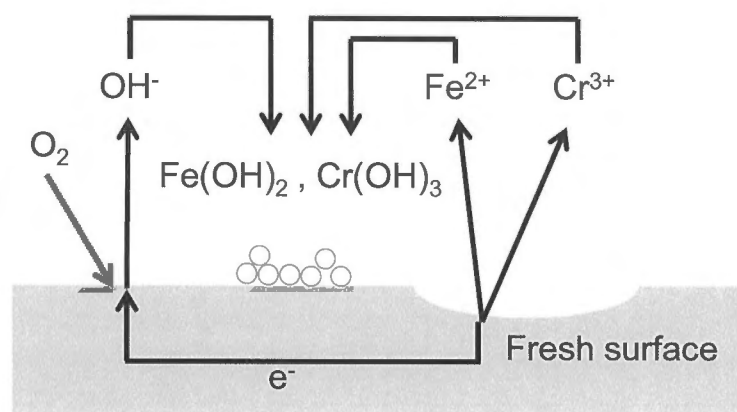
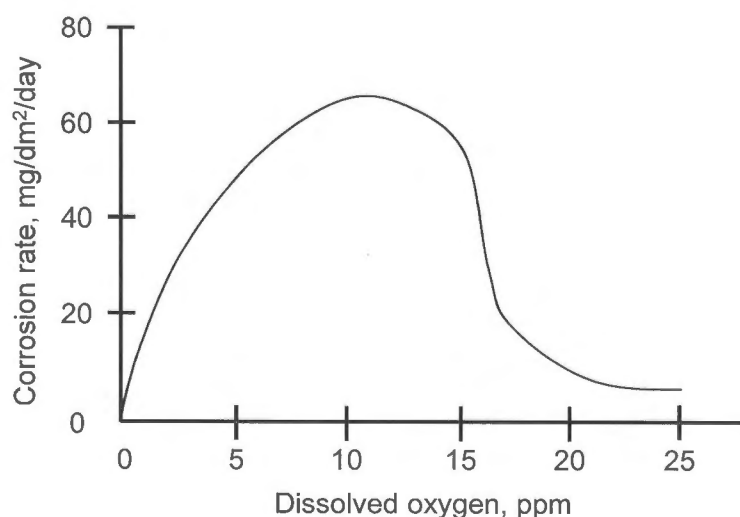


Fig. 5.3.11 Schematic diagram of the corrosion process on the steels

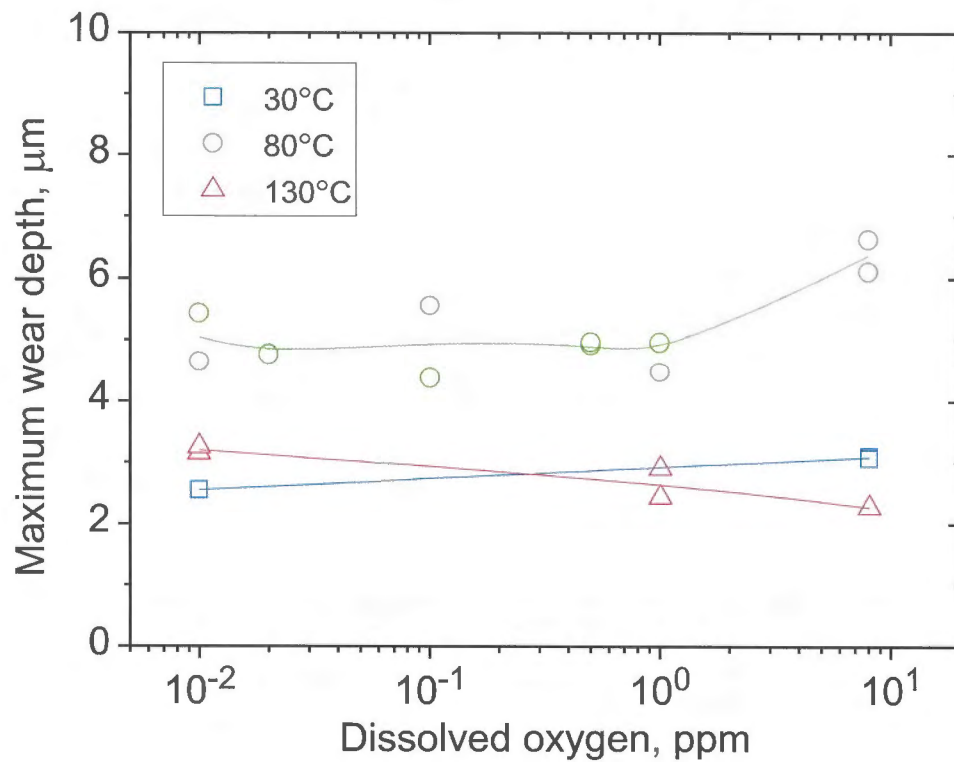
Fig. 5.3.12 Effect of dissolved oxygen on corrosion rating of steel (Room temperature, 48Hours, H. H. Uhlig<sup>13)</sup> (1955))

本実験での溶存酸素濃度は 0.01ppm から 8ppm であり, Fig. 5.3.12 において, この範囲では腐食速度はほぼ比例して増加している範囲となる. 本実験で得られた比摩耗量及び摩耗深さと溶存酸素濃度を Fig. 5.3.13 に示す. これによれば水温 30°C においてはほとんど比摩耗量, 摩耗深さに影響がないように見える. 80°C では 1ppm まで摩耗はほぼ一定値をとっており, 8ppm において摩耗が増加している. 130°C になると溶存酸素濃度の増加とともに若干の減少傾向が見られた.

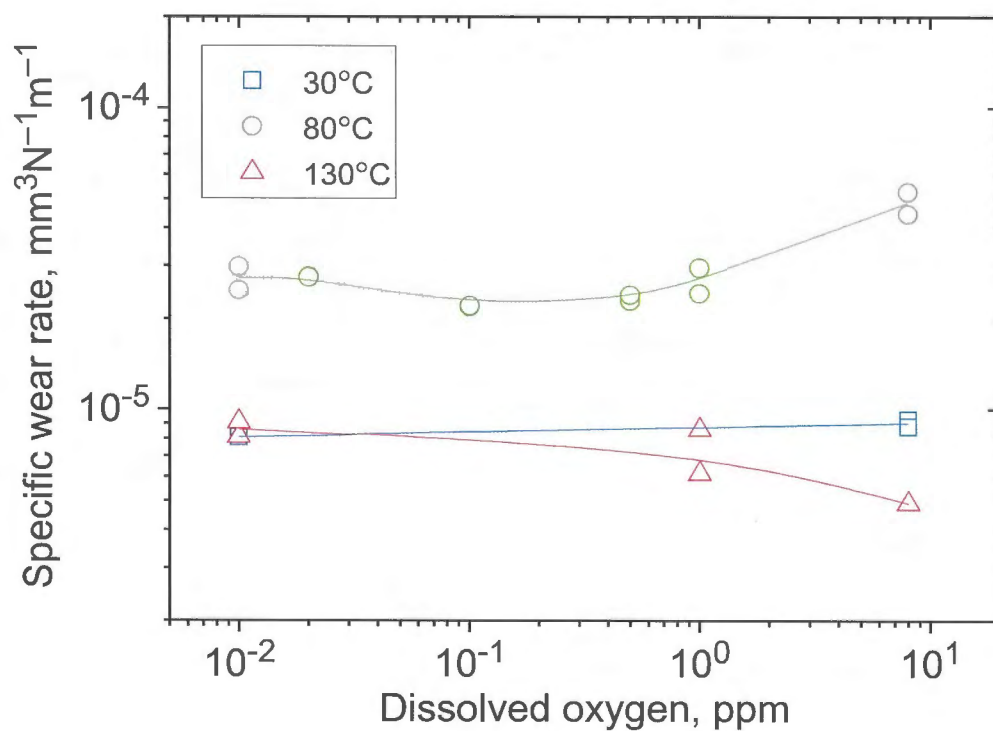
また, EPMA の定量分析により得られた Cr および O 濃度を Fig. 5.3.14 に示す. 溶存酸素濃度に対し水温 130°C において生じた摩耗痕上の Cr 濃度に顕著な変化が見られ, 溶存酸素濃度の増加に伴い Cr 濃度が 30%~18%と大きく減少している. また, 摩耗痕表面の酸素濃度を見ると溶存酸素濃度の増加に対し 2% 前後とはほぼ一定であった. これは摩耗痕表面の酸化物において Fe 酸化物の量が溶存酸素濃度とともに増加したためである. 溶存酸素濃度の変化に伴い, Fe や Cr の酸化物の沈殿速度に影響を及ぼし, 特に Fe 酸化物の沈殿速度が溶存酸素により加速されたと推測される.

Fig. 5.3.15 に水温 130°C, 溶存酸素濃度 8ppm における SEM および EPMA 像を示す. これによると, 摩耗面には凹凸が見られ, 溶存酸素濃度が 0.01ppm において生じていた黒色の Cr 酸化皮膜 (Fig. 5.3.5(a-2), (a-3)) は密着していないように見える. 摩耗面の拡大領域において EPMA による定量分析を行うと, Fe や Cr は母材と同等の値を示すが, O は 2.5%程度と比較的高い. よって Fe と Cr 酸化物の両者が摩耗痕上に沈殿し, それらが摩耗を低減した可能性がある. つまり, 溶存酸素濃度が 0.01ppm と低い環境では Fe 酸化物が沈殿しにくく, Cr リッチな酸化皮膜が母材近くに厚く形成された. 水温 130°C において, この皮膜が摩耗を低減させた. そして溶存酸素濃度が高くなるにつれ, Fe 酸化物の沈殿速度が増加し, 摩耗痕上の Fe 酸化物の割合が増加した. この Fe 酸化物は摩耗を 0.01ppm の時よりもさらに低減させた. この Fe 酸化物は摩耗痕の観察から皮膜状ではなく粒子状であった (Fig.5.3.15(c)).

溶存酸素濃度が低い還元的環境においては Schikorr 反応から  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) が生じる<sup>14)</sup>とされ, これは耐摩耗性の向上に寄与することが知られている<sup>15)</sup>. しかしながら Fig.5.3.10(a)より, 本研究の溶存酸素濃度 0.01ppm においても  $\text{FeOOH}$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  といった酸化物が生じたと考えられる. そして溶存酸素濃度が 8ppm ではこれらの Fe 酸化物の沈殿速度が加速され, 摩耗をより低減した.

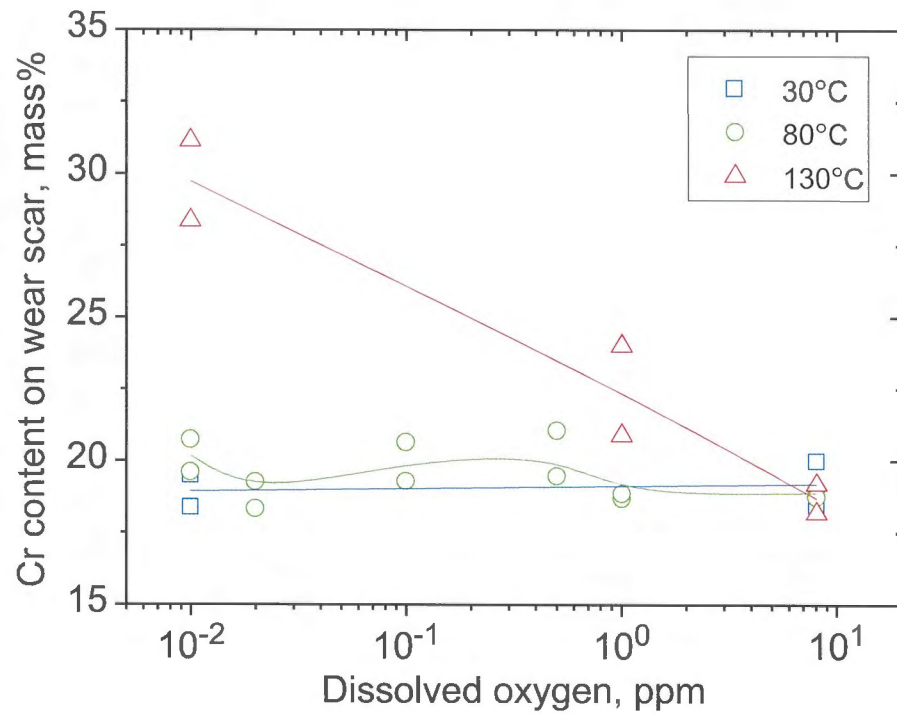


(a) Maximum wear depth

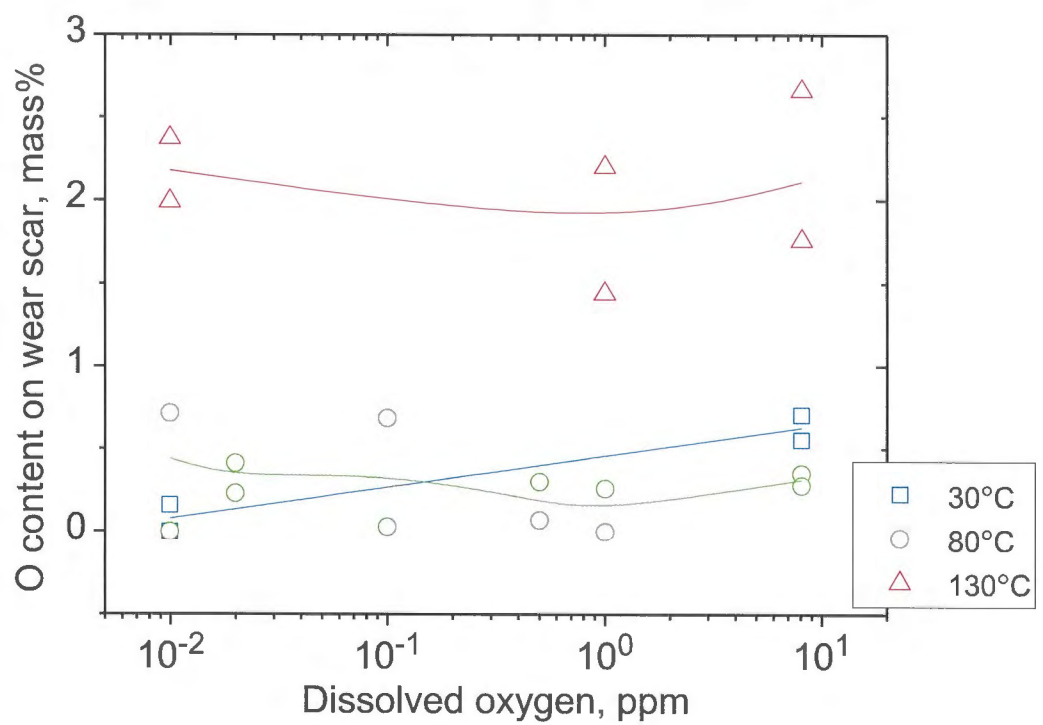


(b) Specific wear rate

Fig.5.3.13 Effect of dissolved oxygen on impact fretting wear of the SUS304 steel disks (Freq. in X dir. 2Hz)



(a) Cr content



(b) O content

Fig.5.3.14 Effect of dissolved oxygen on chemical composition on wear scar  
(Freq. in X dir. 2Hz)



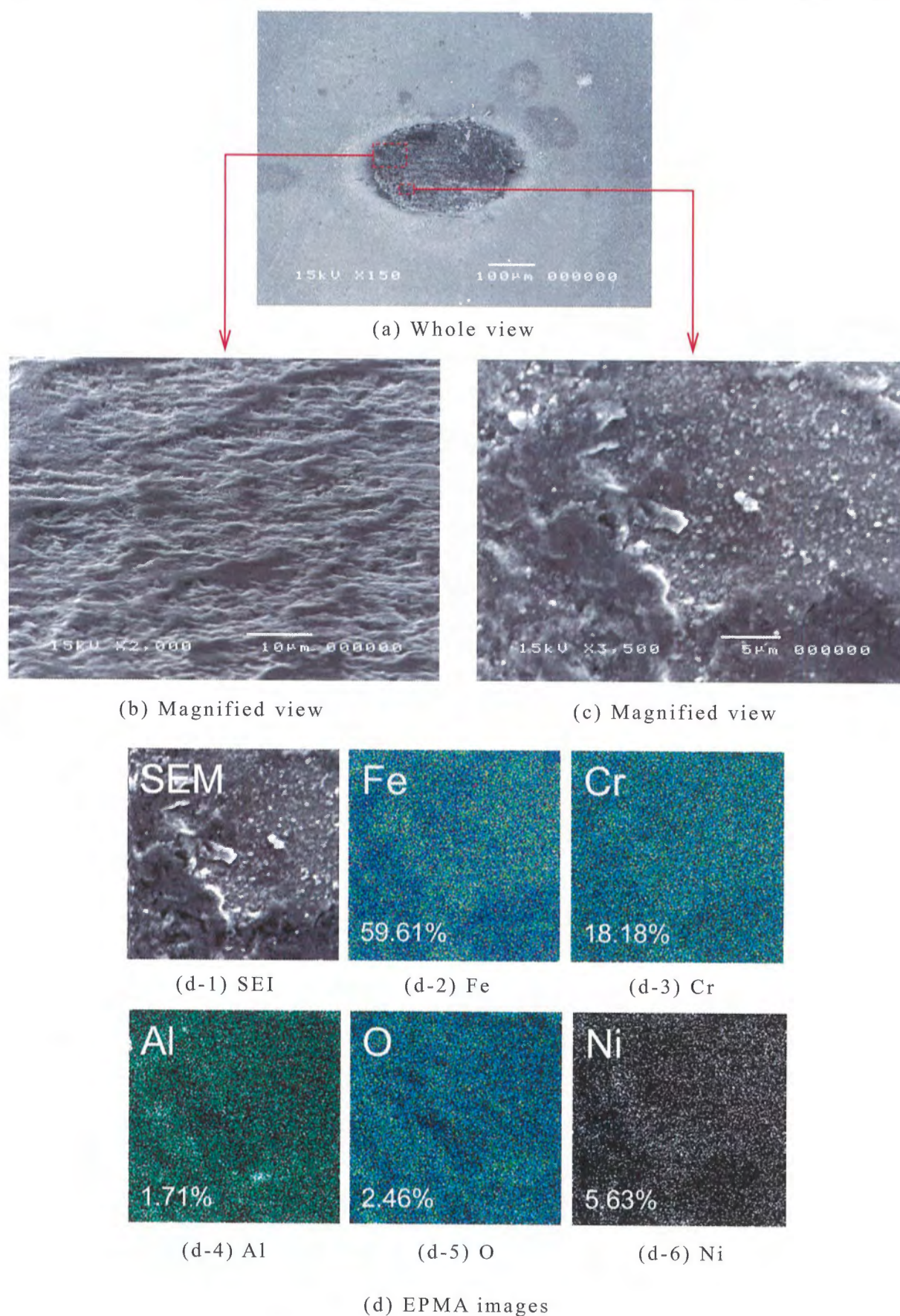


Fig. 5.3.15 SEM and EPMA images of the wear scar of the SUS304 steel disk (DO:8ppm, Temp.:130°C, Freq. in X dir. 2Hz)

一般に鉄鋼の腐食速度では，表面に接触する溶存酸素によるカソード反応，すなわち酸素還元が腐食を律速すると考えられる（Fig.5.3.11）．表面に接触した溶存酸素がカソード反応により還元されると，表面直近の溶存酸素濃度がゼロになると考えられる．よって，表面から十分に離れた沖合の溶存酸素濃度を  $C_{DO}$  とすると，沖合と表面間とで溶存酸素の濃度勾配が生じる．この濃度勾配は，一般的に Fick の法則に従うと考えられる．これは表面からの距離を  $\delta$  としたとき，拡散により表面に供給される酸素の流束  $J$  は，拡散係数を  $D$  とすると，次式のように表現される．

$$J = D \frac{C_{DO}}{\delta} \quad (5.1)$$

この式から，鋼表面に供給される溶存酸素の量は水中の溶存酸素濃度  $C_{DO}$  に比例し，拡散層の厚みとなる  $\delta$  に反比例する．

しかしながらインパクトフレッティング試験により得られた摩耗特性からは，純水中の動的環境において生じた腐食が溶存酸素濃度と Fick の法則に従った腐食ではないことは明らかである．純水中におけるステンレス鋼の動的腐食では，溶存酸素を酸化剤としない以下の水素発生によるカソード反応が生じていると考えられる．



これらの結果から，水温  $80^\circ\text{C}$  においては  $1\text{ppm}$  以上の溶存酸素濃度で摩耗が促進される結果が得られたが，インパクトフレッティング摩耗のような動的腐食環境においては，H.H.Uhlig ら<sup>11)</sup>によって得られた結果と異なる腐食挙動を示した．また， $130^\circ\text{C}$  の高温純水中においては Fe 酸化物の沈殿速度が増加する．そのため，生成される酸化物は溶存酸素濃度の増加とともに Fe の割合が増加した．この Cr と Fe が混合した酸化物は，Cr リッチな皮膜単体よりもインパクトフレッティングによる摩耗を低減したと考えられる．

## (c) 振動周期の影響

次に、振動周期と最大摩耗深さの関係について検討する．サイクル数を一定とした場合、露出した新生面の酸化時間が長くなるほど化学的作用による摩耗が大きくなり、摩耗深さは増加すると考えられる．インパクトフレッティング試験では試験片同士が接触と非接触を繰り返しており、この非接触状態の時間が酸化時間  $\tau$  となる．試験片同士が点接触であると考えれば、酸化時間  $\tau$  は Z 方向の振動周期  $f_Z$  の逆数として与えられる（見かけの酸化時間）．しかし、Herz の接触理論<sup>16)</sup>から実際には面接触の状態と考えられ、摩耗痕上のある点における非接触時間（実際の酸化時間）は見かけの酸化時間と大きく異なると推測される．酸化時間の影響についてより厳密な検討を行うためには、実際の酸化時間  $\tau_r$  とその逆数  $f_r$  を求める必要がある．そこで、ここでは最大摩耗深さをとる摩耗痕中心における接触時間と非接触時間を求めるため、Herz の接触理論より衝突中の接触円直径の経時変化を算出する．まず、インパクトフレッティング試験における X および Z 方向の変位  $D_X$ 、 $D_Z$  は以下の式で与えられる．

$$D_X = A_X \sin(\pi f_Z \cdot t' + 1.5\pi) \quad (5.3)$$

$$D_Z = A_Z \sin(2\pi f_Z \cdot t' + 1.5\pi) + D_0 \quad (5.4)$$

ここで、 $A_X$ 、 $A_Z$  は X 及び Z 方向の振幅、 $t'$  は 1 サイクル中の経過時間、 $D_0$  はオフセット変位である． $A_X$ 、 $A_Z$  は PI 制御され、 $D_0$  は  $A_Z$  の 1/2 で接触が開始するよう調整される．これにより接触箇所には正弦波による動的な荷重状態と無荷重状態が一定間隔で生じる． $K_Z$  を Z 軸のバネ定数とすると、Z 方向の接触力  $F_Z$  は以下のように表される．

$$F_Z = K_Z A_Z \sin(2\pi f_Z \cdot t' + 1.5\pi) \quad \left( \frac{1}{4f_Z} \leq t' \leq \frac{3}{4f_Z} \right) \quad (5.5)$$

$$F_Z = 0 \quad \left( 0 \leq t' < \frac{1}{4f_Z} , \quad \frac{3}{4f_Z} < t' \leq \frac{1}{f_Z} \right) \quad (5.6)$$

次に、球と平面における Herz の接触円半径  $a_0$  は、球半径を  $R_0$ 、材料のヤング率を  $E_1$ 、 $E_2$ 、ポアソン比を  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  とすれば、

$$a_0 = \left\{ \frac{3}{4} F_Z R_0 \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (5.7)$$

と表される．これらから，動的荷重下における接触円直径と X 方向の変位の経時変化を求め，摩耗痕中心部における接触，非接触時間を求める．Fig. 5.3.16 に Z 方向の振動周期  $f_Z = 10\text{Hz}$  及び  $f_Z = 4\text{Hz}$  のときの X 方向の変位と接触円直径の経時変化の例を示す．ここでは摩耗痕中心で接触した状態を基準とし，プロットした．基準とした摩耗痕中心における接触時間（接触円と摩耗痕中心が交わる時間）を求めると，Fig. 5.3.16 に示すように  $f_Z = 10\text{Hz}$  では  $60\text{ms}$ ， $f_Z = 4\text{Hz}$  で  $150\text{ms}$  程度となる．これにより，インパクトフレッティングにおける非接触時間（実際の酸化時間  $\tau_r$ ）はそれぞれ  $40\text{ms}$ ， $100\text{ms}$  となり，見かけの酸化時間（ $100\text{ms}$ ， $250\text{ms}$ ）の 40% 程度であることがわかる．各振動周期  $f_Z$  における接触及び非接触時間（酸化時間  $\tau_r$ ），酸化時間の逆数  $f_r$  を Table 5.3.1 に示す． $\tau_r$  は見かけの酸化時間の 33～44% 程度であり，これにより摩耗に対する酸化時間の影響についてより厳密な検討が可能であると考えられる．そして酸化時間の逆数  $f_r$  と最大摩耗深さの関係を Fig. 5.3.17 に示す．これを見ると， $f_r$  が小さくなるほど最大摩耗深さは増加する傾向が見られ，第 4 章の  $L_{18}$  直交実験により得られている結果（Fig. 4.4）と傾向が一致している．これは  $f_r$  が小さくなる，つまり酸化時間  $\tau_r$  が大きいほど形成される酸化皮膜は厚くなり，そのためフレッティングの機械的作用により，1 回の衝突ではく離される酸化皮膜の厚さは増大する．これが繰り返されることから，最大摩耗深さは  $f_r$  に依存したと考えられる．しかし，水温  $130^\circ\text{C}$ ， $f_r = 9.5\text{s}^{-1}$  ( $f_Z = 4\text{Hz}$ ) 以下では  $f_r = 25\text{s}^{-1}$  ( $f_Z = 10\text{Hz}$ ) の時よりも摩耗深さが増加せず，酸化時間に対する依存性が見られなかった．これは，Fig. 5.3.18(b) のような摩耗痕に密着し摩耗を低減させる Cr リッチな硬い皮膜が生成されたためと考えられる．一方，Fig. 5.3.18(a) の  $f_r = 25\text{s}^{-1}$  ( $f_Z = 10\text{Hz}$ ) における摩耗痕を見ると，摩耗痕の周囲に Cr リッチな酸化物が形成されているものの，摩耗痕中心部にはそれらは見られない．また，酸化時間  $40\text{ms}$  以下 ( $f_r \leq 25\text{s}^{-1}$ ， $f_Z \geq 10\text{Hz}$ ) では水温  $130^\circ\text{C}$  においても酸化時間依存性が見られることから，酸化皮膜の成長とそのはく離の繰り返しによる摩耗が生じていると考えられる．よって摩耗を低減させる Cr リッチな強固な酸化皮膜の形成には  $130^\circ\text{C}$  の水温と  $110\text{ms}$  以上の十分な酸化時間 ( $f_Z \leq 4\text{Hz}$ ， $f_r \leq 9.5\text{s}^{-1}$ ) が必要であると推測される．

また，対数－対数プロットである Fig. 5.3.17 では，各水温の摩耗深さの酸化時間依存性には線形的な相関がみられ，この傾きは  $-0.5$  をとっている．すなわち酸化時間の  $0.5$  乗に比例して摩耗深さが増加していることを示している．こ



れは、インパクトフレッティングにより露出された新生面の酸化（式(1.2)の $\Delta C_W$ ）が金属の酸化における放物線則<sup>17)</sup>に従っていることを示唆している．よって純水中の新生面の酸化は，金属イオンあるいは酸化物イオンの酸化物中の移動が律速段階になり，反応速度が酸化皮膜厚さに反比例していると推測される．

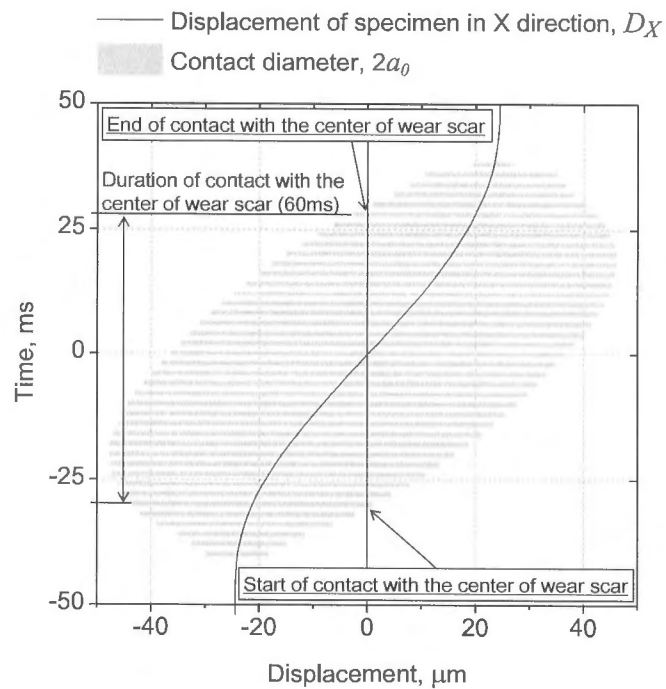
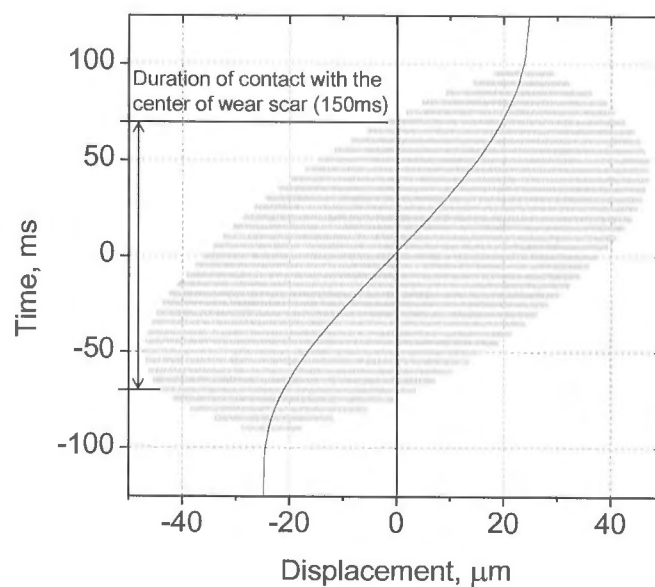
(a) Frequency in Z direction  $f_Z$ : 10Hz(b) Frequency in Z direction  $f_Z$ : 4Hz

Fig. 5.3.16 Temporal changes of the displacement and Herzian contact diameter

Table 5.3.1 Frequency and contact time at the center of wear scar

Frequency in Z direction $f_z$ , Hz	Contact time ms	Non-contact (oxidation) time $\tau_r$ , ms	Reciprocal oxidation time $f_r$ , s <sup>-1</sup>
1	560	440	2.3
2	280	220	4.5
4	150	110	9.5
10	60	40	25
14	41	30	33
20	33	17	59

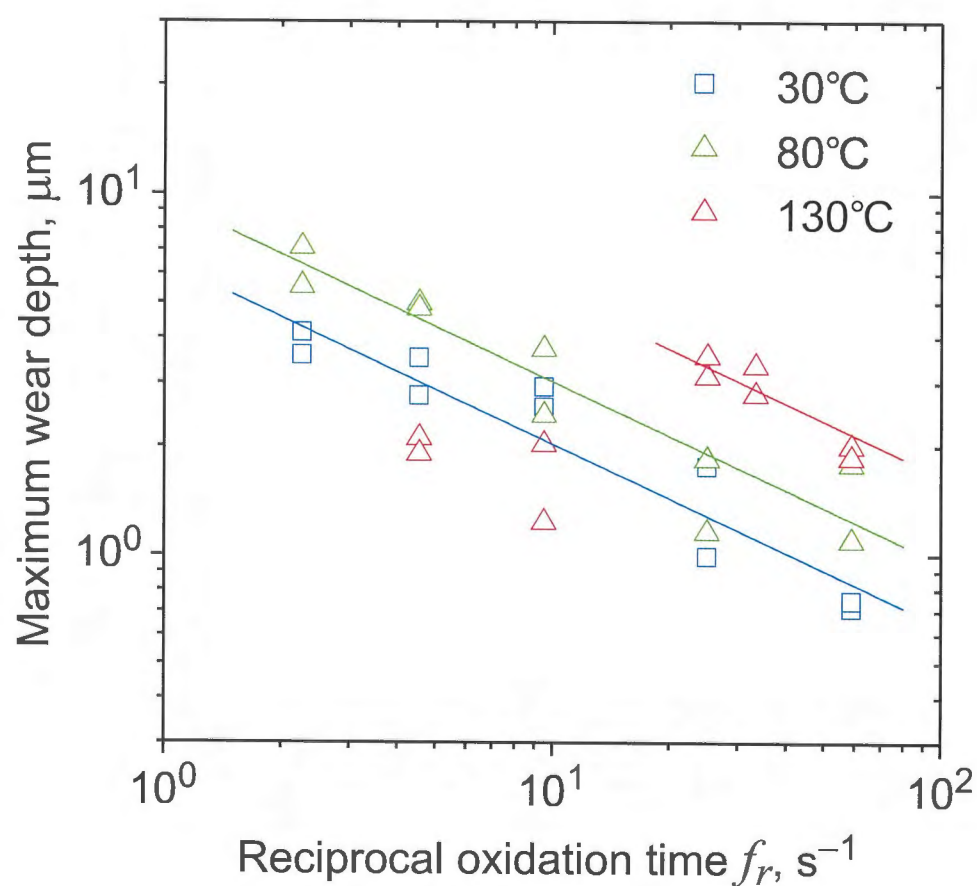


Fig. 5.3.17 Relationships between the reciprocal non-contact (oxidation) time  $f_r$  and the maximum wear depth of the steel disks after 50,000 cycles (vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

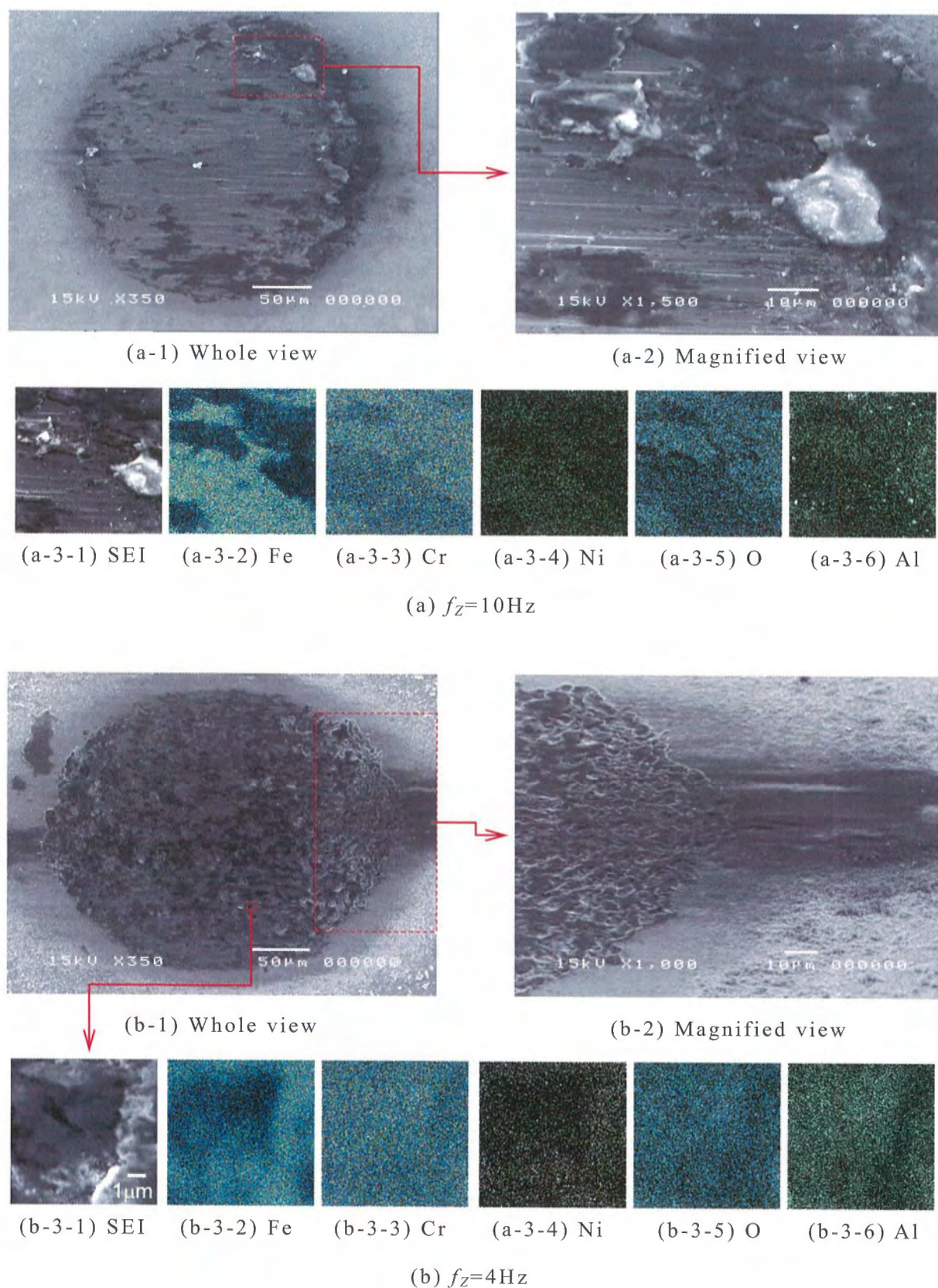


Fig. 5.3.18 SEM and EPMA images of the wear scar of the SUS304 steel disks  
(Temp.:130°C)

## (d) 酸化皮膜の機械的特性

水温の変化により摩耗痕上の酸化皮膜の性状が変化した。これは酸化皮膜の組成に変化が生じたと推測される。特に 130°C では皮膜による保護作用から、摩耗が低減された。よって、30°C、80°C、130°C で得られた摩耗痕表面に堆積した酸化皮膜に対しナノインデントを用い、大気中及び水中での機械的特性を測定した。測定時の押し込み荷重は Table 5.3.2 及び Fig. 5.3.19 の通りである。押し込んだ箇所における粗さや酸化皮膜厚さによるばらつきを考慮し、各荷重で 10 回測定した。30°C では摩耗痕に酸化皮膜がほとんど付着していなかったため、摩耗痕上をランダムに測定した。

Table 5.3.2 Experimental conditions for nano indentation test

Maximum normal load $\mu\text{N}$	Testing time s	Loading rate $\mu\text{N}\cdot\text{s}^{-1}$
100	10	20
200	8	50
500	10	100
1000	10	200
2000	20	200

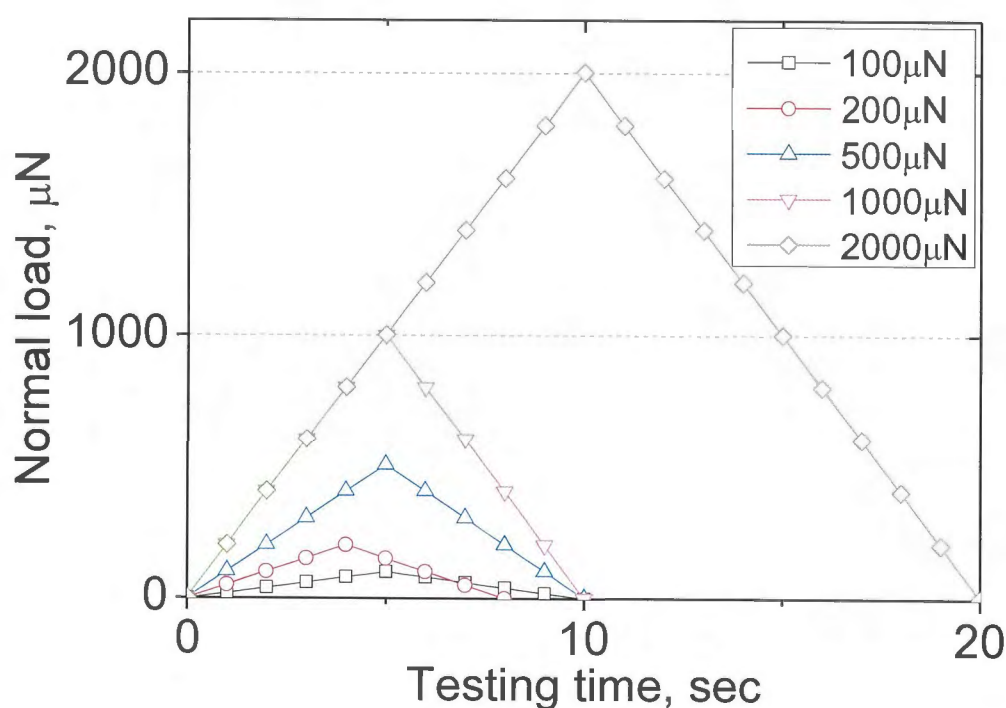


Fig. 5.3.19 Applied normal load and testing time



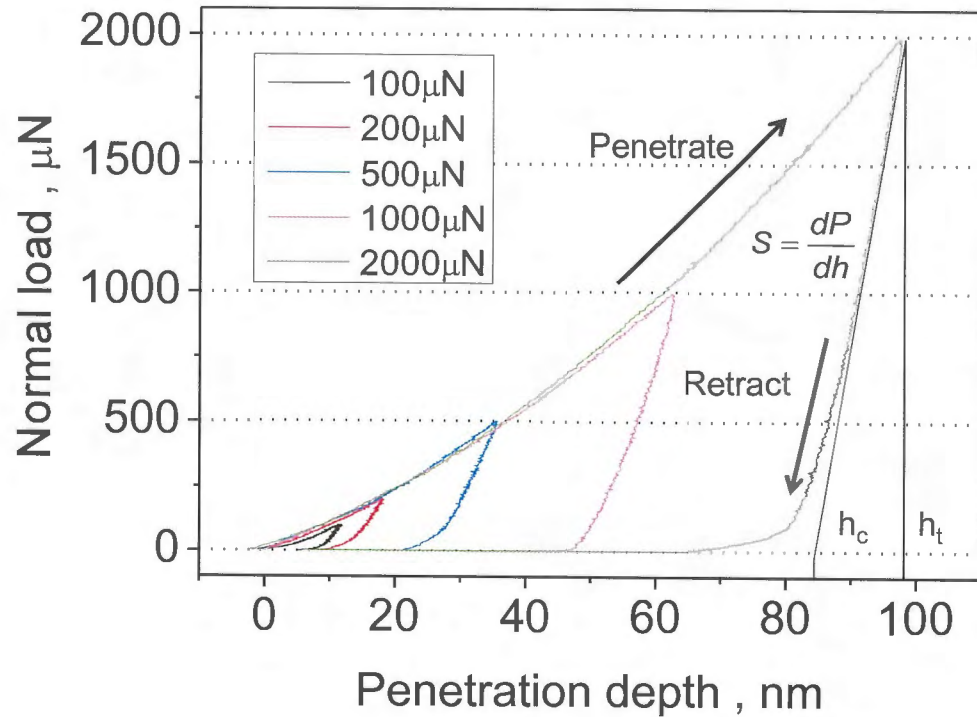


Fig. 5.3.20 Compliance curves on initial surface of the SUS304 steel

インデントにおける荷重—変位曲線の例を Fig. 5.3.20 に示す．このような測定データから，次式により硬さが算出される．

$$H = \frac{P_{MAX}}{A(h_c)} \quad (5.8)$$

ここで， $P_{MAX}$  はインデント時の最大荷重， $A(h_c)$  は最大荷重時の押し込み深さ  $h_c$  から得られた接触面積である．Berkovich 圧子のような三角錐状の場合，接触面積と押し込み深さは次式の面積関数から得られる．

$$A = 24.5h_c^2 \quad (5.9)$$

また，荷重—変位曲線における，除荷の初期における接触剛性  $S$  は，以下のよう to 与えられる．

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (5.10)$$

そして，除荷初期の傾きは次式で与えられる．

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E' \sqrt{A} \quad (5.11)$$

ここで、 $E'$ は圧子と試験片の複合弾性率であり、

$$\frac{1}{E'} = \left( \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \right) + \left( \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) \quad (5.12)$$

$E_s$ と $\nu_s$ は試験片のヤング率とポアソン比、 $E_i$ と $\nu_i$ は圧子のヤング率とポアソン比である。式(5.11)について整理すると次式が得られる。

$$A = \frac{\pi}{4} \left( \frac{S}{E'} \right)^2 \quad (5.13)$$

しかし、圧子形状は製作時の誤差や使用における摩耗から、形状は厳密に三角錐状ではない。よって、標準試料である熔融石英に複数の荷重でインデントし、式(5.13)から接触面積  $A$  を求める。そして、押し込み深さ  $h_c$  に対する接触面積  $A$  を次の5次の多項式から計算する。

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad (5.14)$$

**Berkovich** 圧子を用いた場合の押し込み深さ  $h_c$  は、 $h_t$  を最大荷重の押し込み深さとするれば、以下の式から得られる。

$$h_c = h_t - 0.75 \frac{P_{MAX}}{S} \quad (5.15)$$

ナノインデンテーションにおける弾性率  $E'$  は次式で得られる。

$$E' = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A(h_c)}} S \quad (5.16)$$

これらのように、ナノインデンターによる硬さ試験で得られる複合ヤング率  $E'$  は、荷重—変位曲線の除荷時の初期の傾き  $S$  から決定される。

下部試験片の摩耗痕の大気中における荷重—変位曲線の例を Fig.5.3.21, 得られた硬さを Fig.5.3.22(a), ヤング率を Fig.5.3.22(b)に示す. Fig.5.3.21 を見ると, 水温  $80^{\circ}\text{C}$  で押し込み深さが最も大きい結果が得られ,  $130^{\circ}\text{C}$  で押し込み深さは  $80^{\circ}\text{C}$  に比べ減少している.  $30^{\circ}\text{C}$  で押し込み深さは最も小さく, 比摩耗面とほぼ同等の曲線が得られた. Fig.5.3.22 によれば, 非摩耗面と水温  $30^{\circ}\text{C}$  で得られた摩耗痕のヤング率と硬さはすべての荷重においてほぼ一定値であり, 大きな違いは見られず同等の特性であることが分かる.  $80^{\circ}\text{C}$  と  $130^{\circ}\text{C}$  の摩耗痕に生じた皮膜のヤング率と硬さは,  $30^{\circ}\text{C}$  や非摩耗面よりも低い値を示し, インデント荷重  $100\mu\text{N}$  では非摩耗面の硬さに比べ,  $80, 130^{\circ}\text{C}$  の皮膜の硬さはそれぞれ 7.5, 33.6%まで低下しており, 非常に軟らかい. ヤング率についても非摩耗面に比べ  $80, 130^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ 27.7, 36.9%に低下している. よって,  $80^{\circ}\text{C}$  や  $130^{\circ}\text{C}$  で生じた摩耗痕は, 非摩耗面や  $30^{\circ}\text{C}$  での摩耗痕よりも軟らかい皮膜に覆われていることがわかる. また, 水温  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $130^{\circ}\text{C}$  では荷重が大きくなるにつれ硬さが増加していることから (Fig.5.3.22(a)), 皮膜が存在する面で, 荷重の増加につれチップ先端が徐々に SUS304 の母材に近づき, 測定結果に影響していると考えられる.

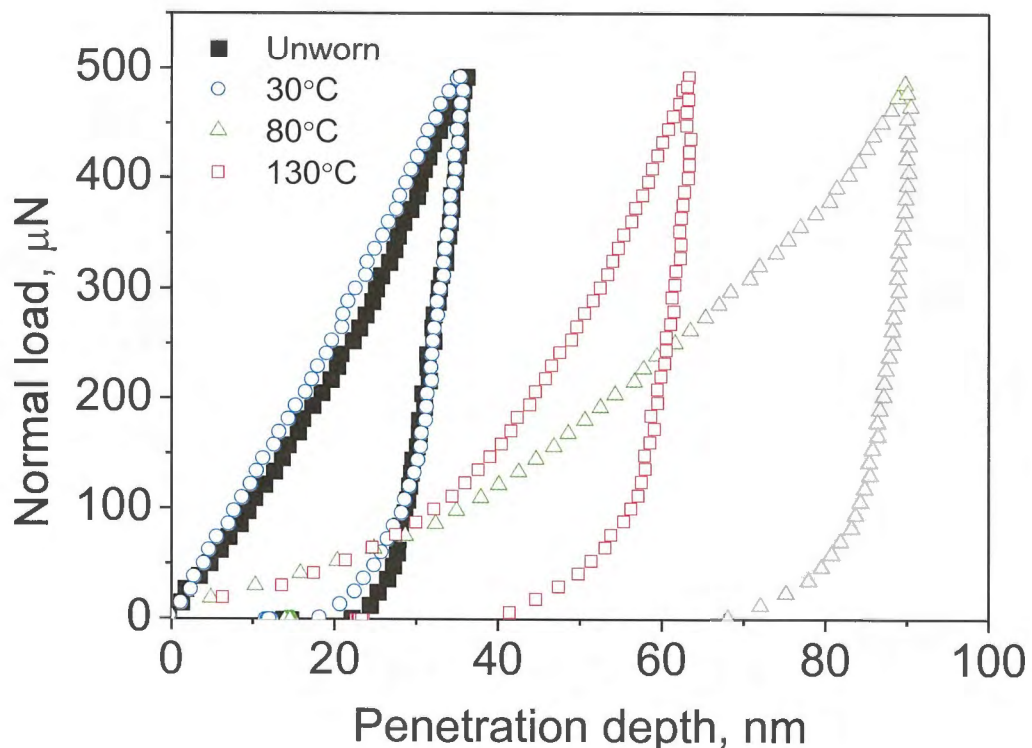
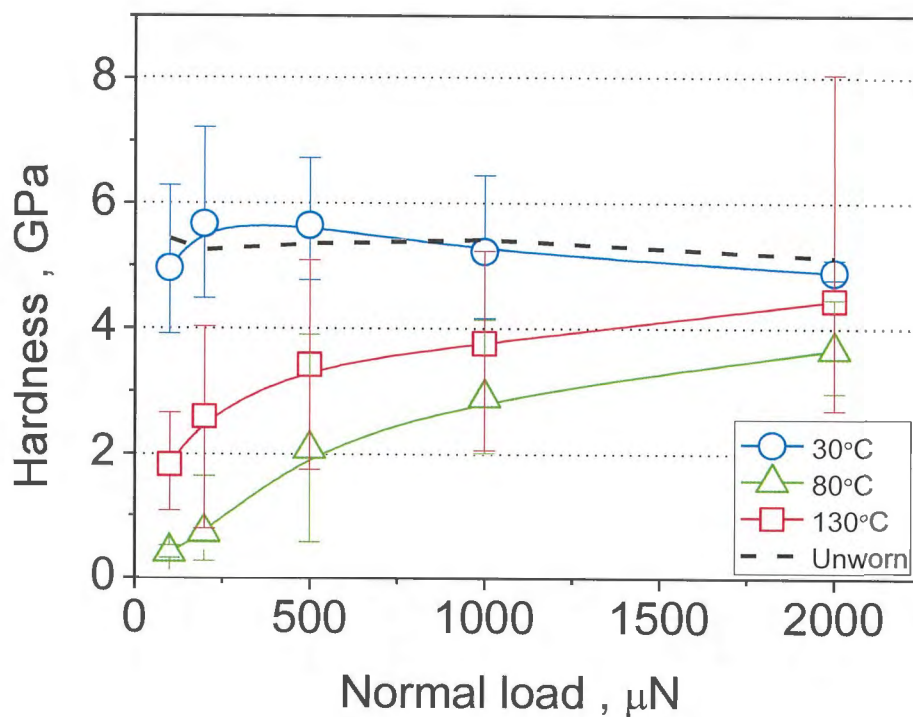
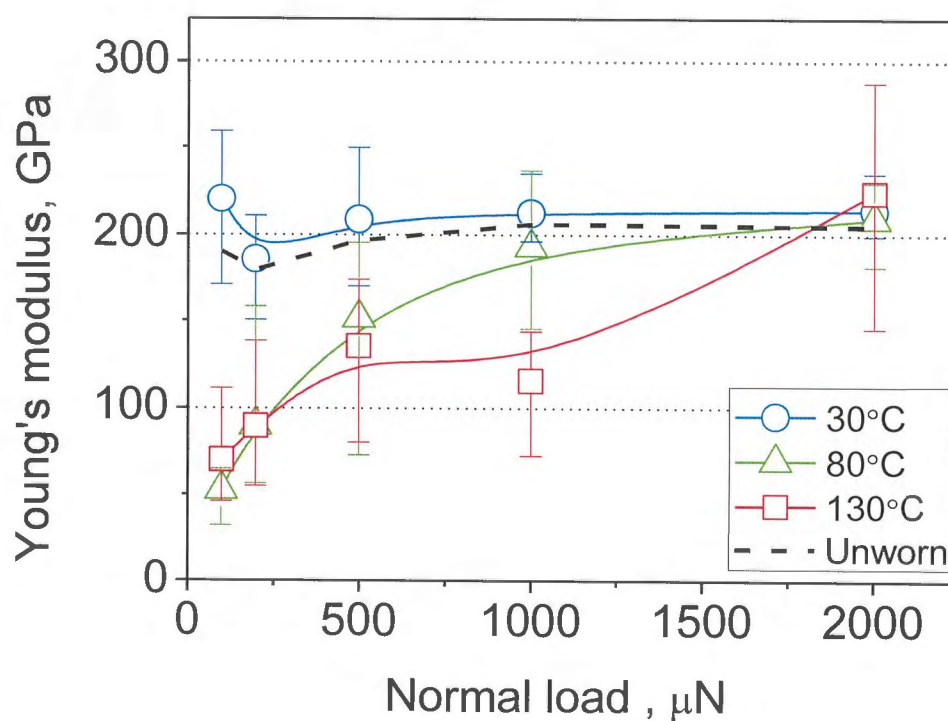


Fig. 5.3.21 Relationships between normal load and penetration depth on wear scar of the steel formed in different water temperature water (vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Freq. in X dir.: 1Hz, In air)



(a) Hardness



(b) Young's modulus

Fig. 5.3.22 Results of nano-indentation on wear scar of the steel disks  
(Freq. in X dir.:1Hz)



80°Cと130°Cで生じた皮膜について比較すると、130°Cで生じた皮膜のほうが硬さは1~2GPa程度大きく (Fig.5.3.22(a)), ヤング率は荷重1000 $\mu$ Nにおいて80GPa程度小さい値をとった (Fig.5.3.22(b)). よって、130°Cで生じた皮膜は80°Cの皮膜よりも塑性変形しにくい特性であることから、表面に密着している場合摩耗痕表面からはく離しにくいと考えられる. この特性が摩耗を減少させる一因になっている. これらは非摩耗面と比較すると2~3GPa程度軟らかい特性を示している. このCrリッチな皮膜は緩衝、潤滑効果を引き起こすことで比摩耗量、摩耗深さを減少させた可能性が高い.

また、水温130°Cで生じた皮膜に対しては純水中においてもインデンテーションを行った. 得られた大気中と純水中のナノインデンテーションから得られた変位-荷重曲線を Fig.5.3.23 に示す. これによると、大気中と純水中における皮膜硬さに有意な差が見られなかった. これは、本実験の水温130°Cの純水中において生成されたCrリッチな皮膜中には、水分がほとんど含まれておらず、見かけの密度が大きくなっていることを示唆している.

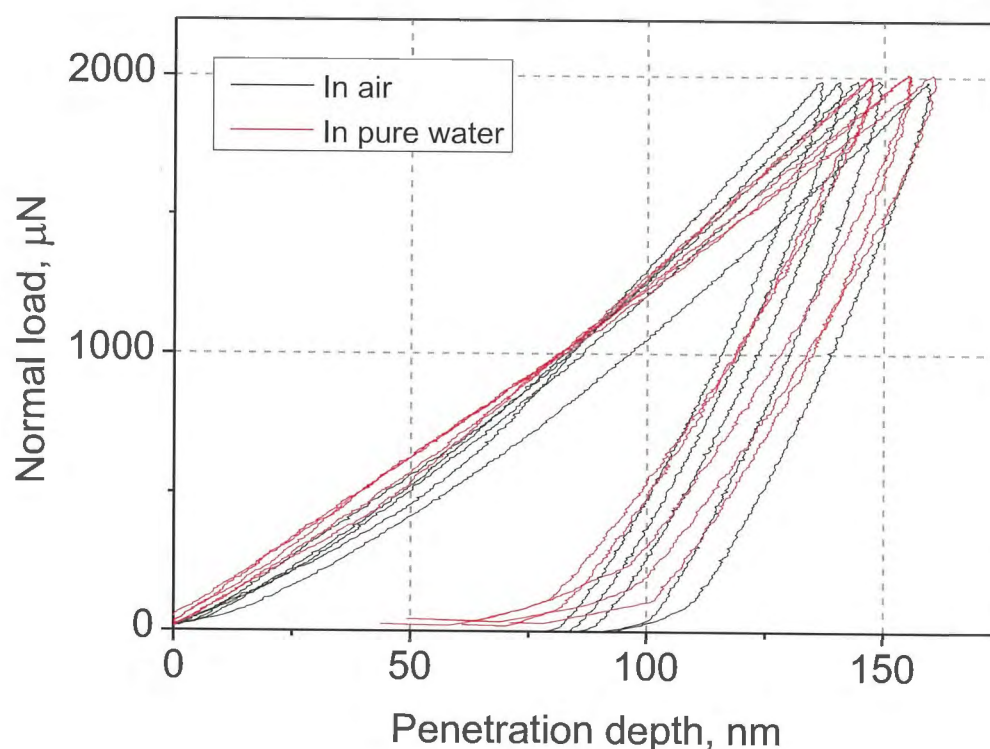


Fig. 5.3.23 Compliance curves of the wear scar on the steel disk in air and pure water (vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 130°C, Freq. in X dir.:1Hz)

## 5.3.2 炭素鋼の静的腐食における Cr 濃度の影響

ここでは Cr 濃度を調整した炭素鋼を用い、静的腐食試験を行った。これにより得られたディスク外観を Fig. 5.3.24, AFM により測定された表面形状を Fig.5.3.25 に示す。ディスク外観は Cr 濃度が小さく、試験時間が長いほど試験表面は黒色が濃くなり、さびこぶといった腐食生成物が見られる。

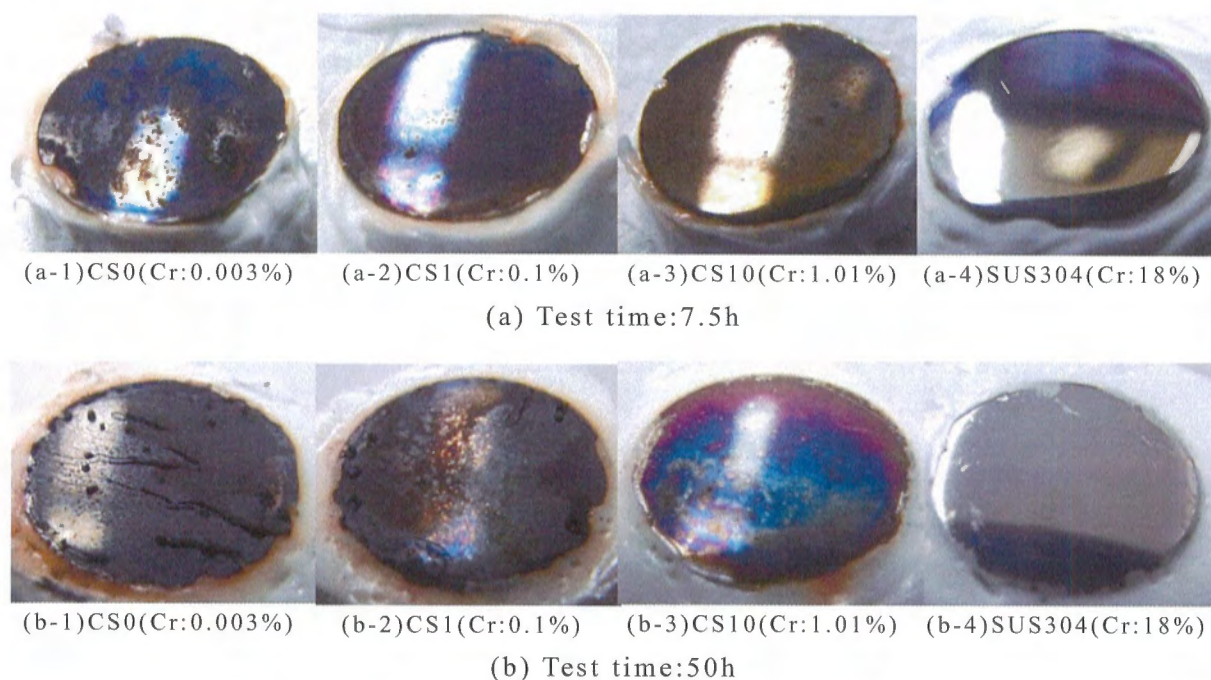


Fig. 5.3.24 Photographs of the corroded steel surface (Temp.:130°C)

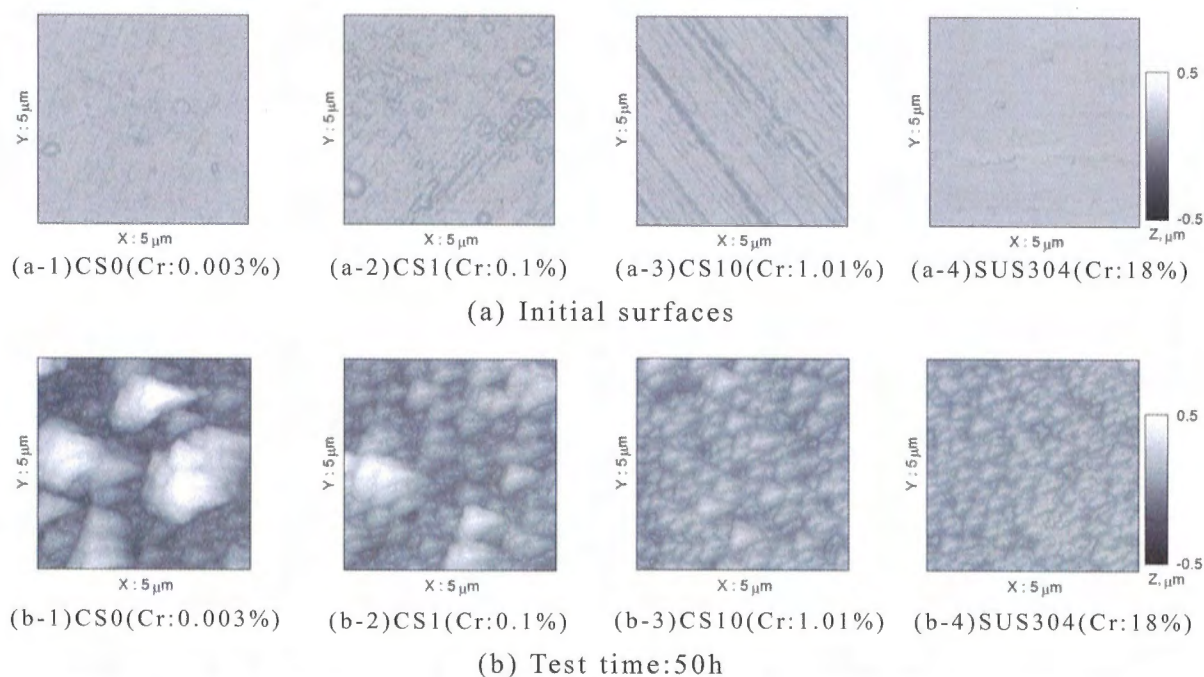


Fig. 5.3.25 AFM images of the corroded steel disk surface (Temp.:130°C)

AFM 像では初期表面に比べ、どの試験片でも酸化物粒子のような形状像が確認され、Cr 濃度が大きくなるに従いそれらの粒子は小さくなっていることがわかる。これは Fig. 5.3.26 の AFM より得られたプロファイルの面平均粗さ  $S_a$  からも明らかである。

また Table 5.3.2 及び Fig. 5.3.27 に、腐食による質量損失及びそれらから算出された腐食深さを示す。腐食深さは質量損失を密度及び評価面の面積で除することにより得られる。評価面の面積は  $104\text{mm}^2(1.04\text{cm}^2)$ 、密度は炭素鋼を  $7.87\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、SUS304 ステンレス鋼を  $7.93\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  とした。これらを見ると、Cr 濃度の増加とともに、腐食深さは減少していることがわかる。これは渡辺ら<sup>2-3,18)</sup>の結果ともよく一致した傾向であり、表面下内部において Cr 酸化物が緻密化し、Fe イオン溶出を低減したことで腐食を低減したと考えられる。また、AFM 像で観察された酸化物粒子の大きさ、面粗さについても、Cr 濃度が低い炭素鋼では Fe イオンの溶出量が大きく、最表面の酸化物粒子が成長したためと推測される。

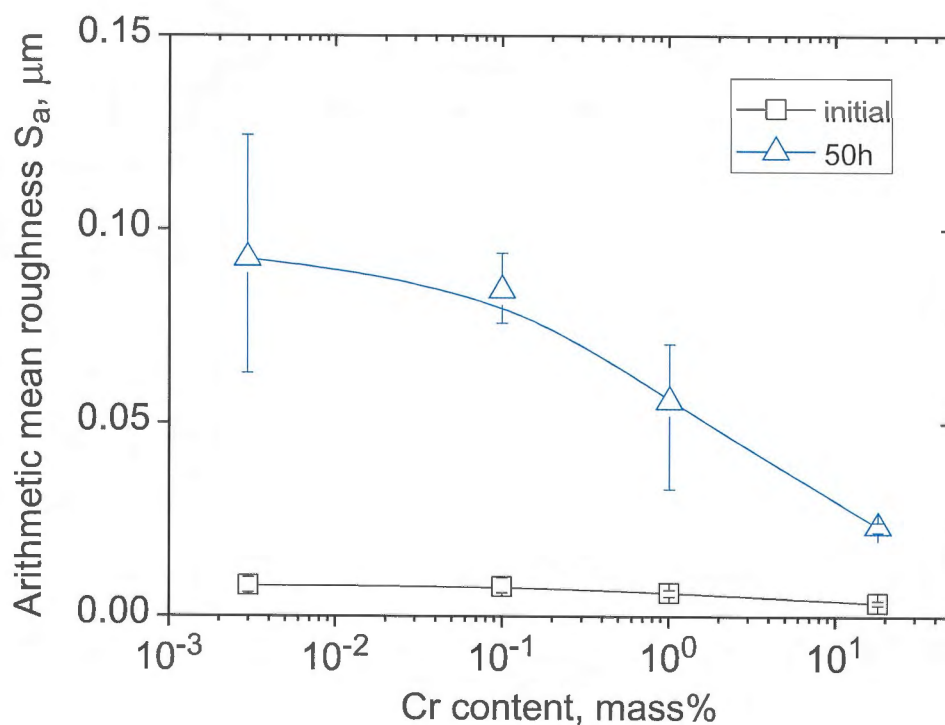
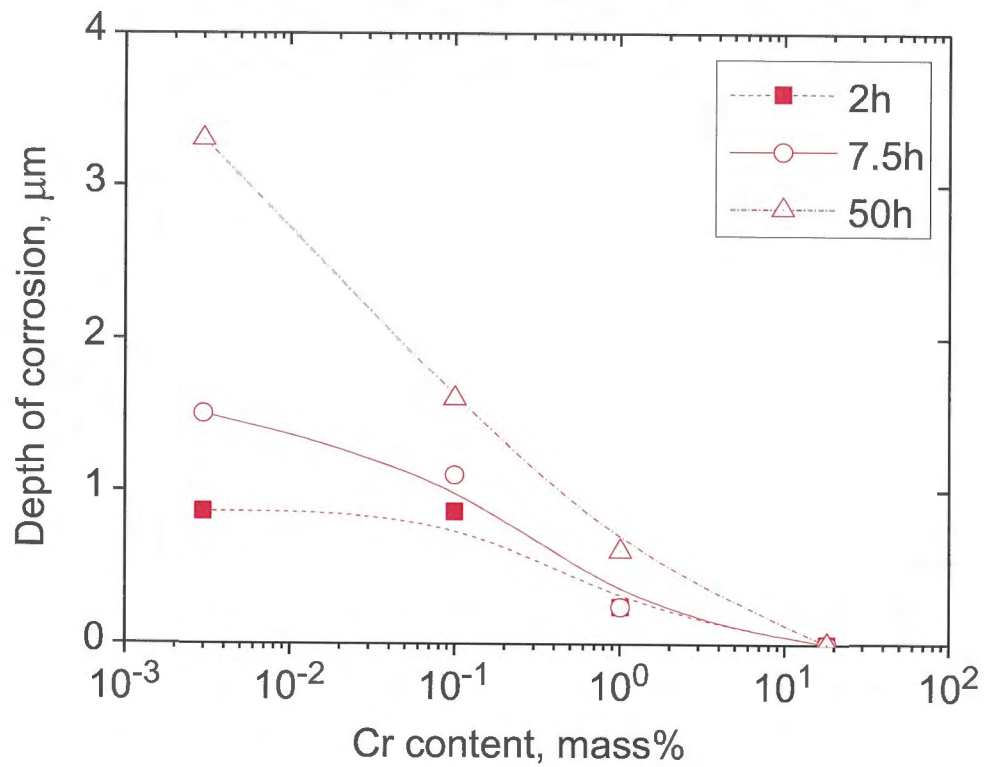


Fig.5.3.26 Surface roughness of the steels obtained by quasi-static corrosion test (Temp.:130°C, DO: 0.01ppm)

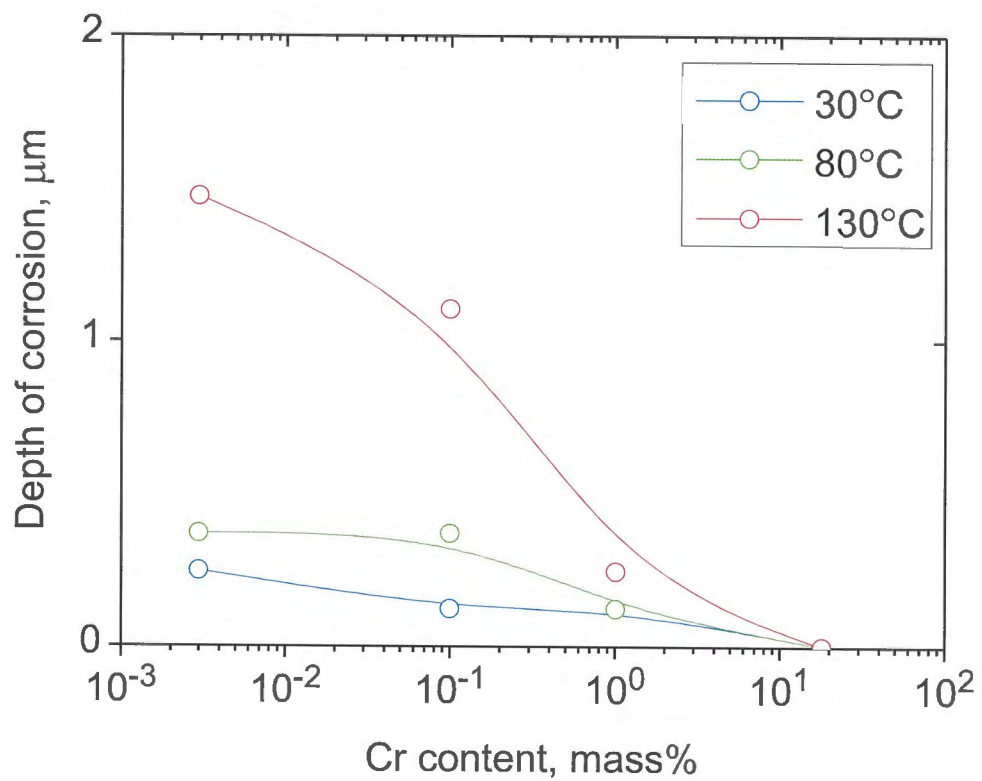
Table 5.3.2 Results of quasi-static corrosion test

Cr content mass%	Water temp. C	Test time h	Mass loss mg	Depth of corrosion μm
0.003	30	7.5	0.2	0.2
0.1	30	7.5	0.1	0.1
1.01	30	7.5	0.1	0.1
18	30	7.5	0	0
0.003	80	7.5	0.3	0.4
0.1	80	7.5	0.3	0.4
1.01	80	7.5	0.1	0.1
18	80	7.5	0	0
0.003	130	2	0.7	0.9
0.1	130	2	0.7	0.9
1.01	130	2	0.2	0.2
18	130	2	0	0
0.003	130	7.5	1.2	2.0
0.1	130	7.5	0.9	1.6
1.01	130	7.5	0.2	0.2
18	130	7.5	0	0
0.003	130	50	2.7	3.3
0.1	130	50	1.3	1.6
1.01	130	50	0.5	0.6
18	130	50	0	0





(a) Water temperature: 130°C



(b) Test time: 7.5h

Fig.5.3.27 Depth of corrosion of the steels in 0.01ppm dissolved oxygen water

## 5.3.3 炭素鋼のインパクトフレッティング摩耗における Cr 濃度の影響

ここでは Cr 濃度を調整した炭素鋼を用い、インパクトフレッティング試験を行った。Fig. 5.3.28 の摩耗痕のトレースの例を見ると、CS0 及び CS1 では摩耗痕周辺部に堆積物による盛り上がりが見える。一方、CS10 や SUS304 ではそれらはあまり確認できない。

比摩耗量及び最大摩耗深さと材料の Cr 濃度の関係を Fig.5.3.29～Fig.5.3.30 に示す。比摩耗量と最大摩耗深さの算出方法は前章までと同様である。Fig.5.3.28 の溶存酸素濃度 0.01ppm における比摩耗量と最大摩耗深さを見ると、傾向として Cr 濃度が高まるほど摩耗が大きくなっている。また、Cr 濃度が 0.1% 以下の炭素鋼である CS0 (Cr:0.003%)、CS1 (Cr:0.1%) では水温の影響も比較的小さい。しかしながら Cr 濃度が高い CS10 (Cr:1.01%) では 130°C で摩耗が最も大きくなり、SUS304 ステンレス鋼では前章までの結果と同様に水温 130°C において水温 80°C よりも摩耗が低減される結果となった。これらの傾向は溶存酸素濃度が 8ppm になった場合、Fig.5.3.29 のように、より顕著に表れている。

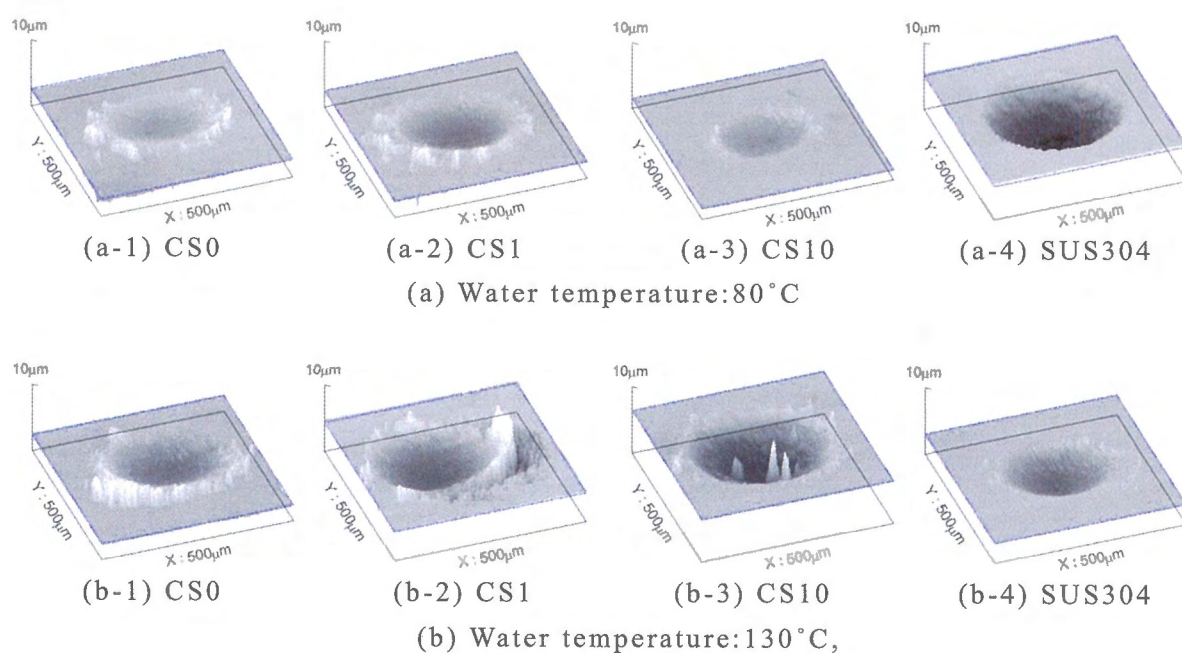
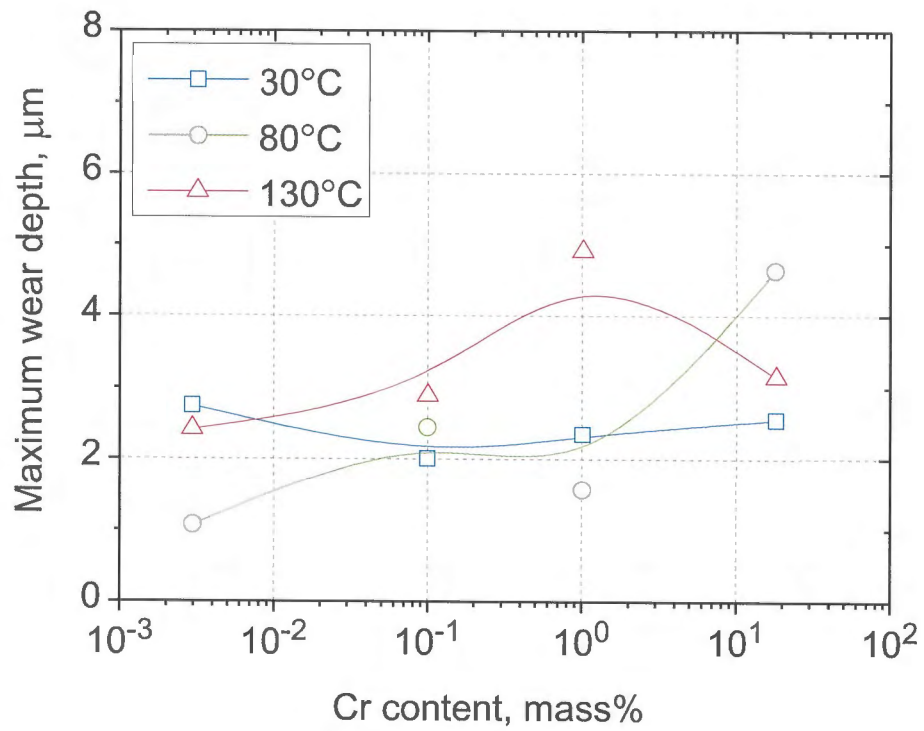
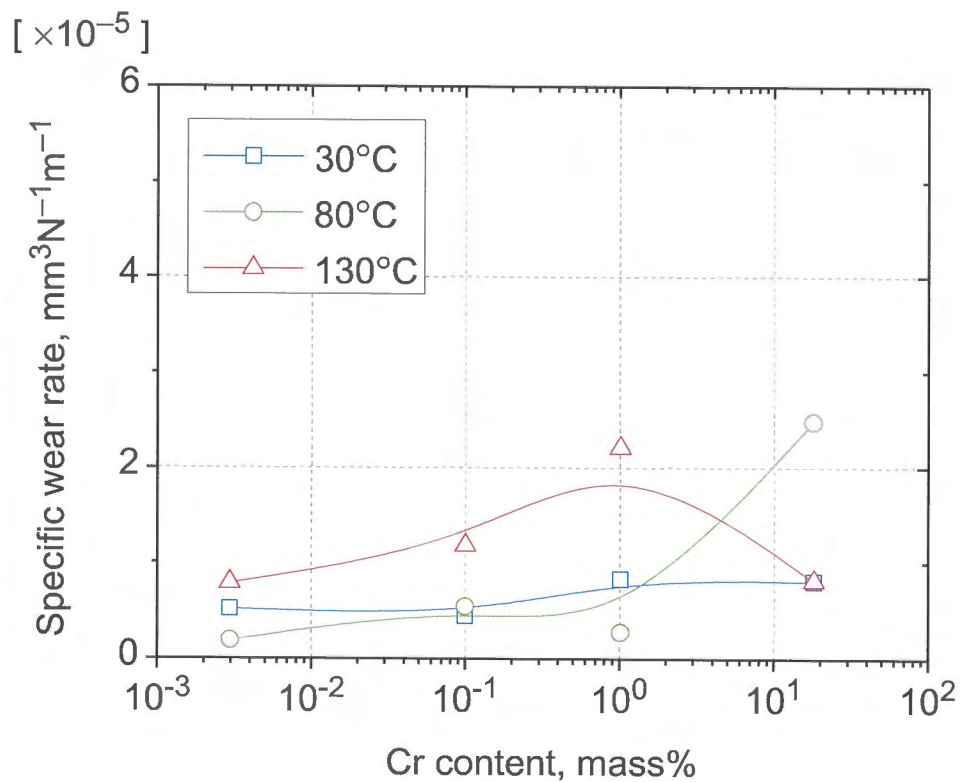


Fig. 5.3.28 Wear scar traces of the steel disks (DO:0.01ppm)



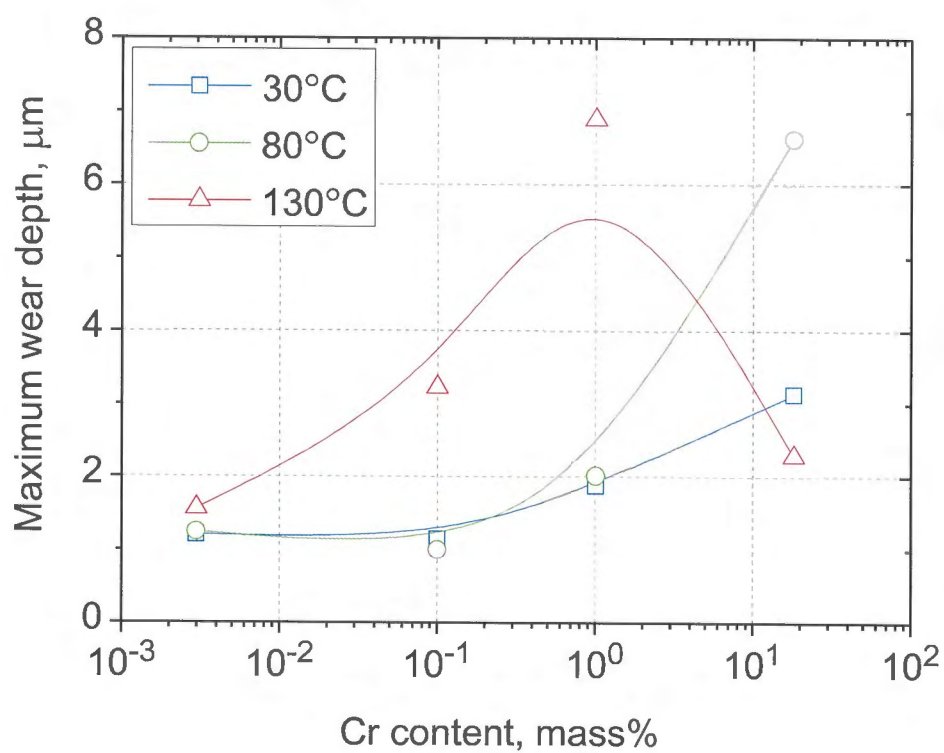
(a) Maximum wear depth



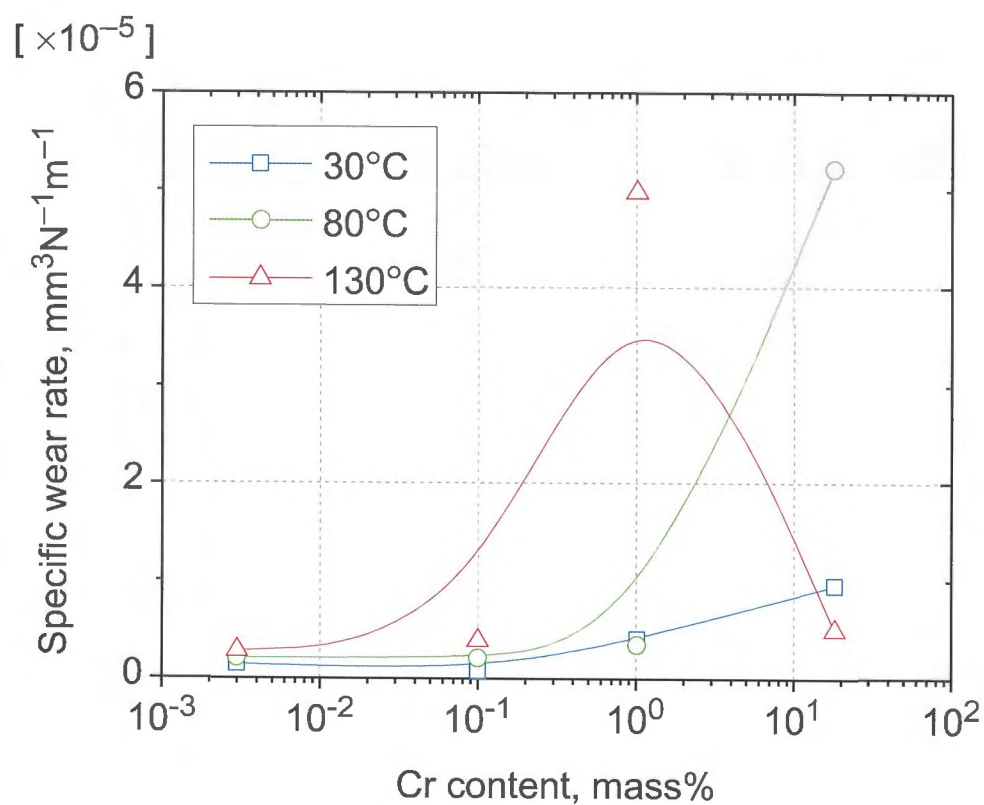
(b) Specific wear rate

Fig. 5.3.29 Relationships between Cr content and wear of the steels in 0.01ppm dissolved oxygen water





(a) Maximum wear depth



(b) Specific wear rate

Fig. 5.3.30 Relationships between Cr content and wear of the steels in 8ppm dissolved oxygen water

また SEM により, CS0 等の Cr 濃度が低い炭素鋼では, 摩耗痕のエッジにおいて厚さ  $1\mu\text{m}$  程度の皮膜や, 酸化物粒子が観察された (Fig.5.3.31). 厚く堆積した酸化物粒子が, インパクトフレッティングの機械的作用により除去しきれず圧縮され, かつ摩耗痕上で引き伸ばされ, これが摩耗を低減させたと推測される. 水温  $130^{\circ}\text{C}$  において最も摩耗が進行した CS10 では, 薄片状の酸化皮膜が多数観察され, デラミネーション摩耗が生じていたことを示唆している (Fig.5.3.32(b)). 過去の研究<sup>2-3,17)</sup>から高 Cr 材の酸化皮膜は 2 重構造であることが知られており, 緻密なマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 層が母材直近に形成される. 耐摩耗性の観点からこのマグネタイトは摩耗率を低減させる<sup>15)</sup>といわれているが, 高温純水中のインパクトフレッティングにより容易に除去されたと推測される. また, EPMA マッピングによる明確な像は得ることができなかったが, 摩耗痕内部の定量分析結果における酸素の質量分率 (Fig.5.3.33(a)) は水温上昇とともに増加する傾向が得られた. そして水温  $30^{\circ}\text{C}$  及び  $80^{\circ}\text{C}$  では Cr 濃度の増加とともに O が減少する傾向が見られた. これは Cr 濃度の増加とともに表面の酸化が抑制され, かつ生成された酸化物が除去されやすくなり, 摩耗痕上に残留する酸化物量が減少したためである. つまり, この酸化物生成の抑制が, 機械的作用による新生面の露出を容易にし, 動的腐食を加速させたと考えられる. また, 水温  $130^{\circ}\text{C}$  における SUS304 ステンレス鋼では溶存酸素濃度に依らず 2%程度の高い O を示している (Fig.5.3.33(b)). つまり, 摩耗痕上に酸化物が密着しそれらが摩耗を低減させたとはいえる.

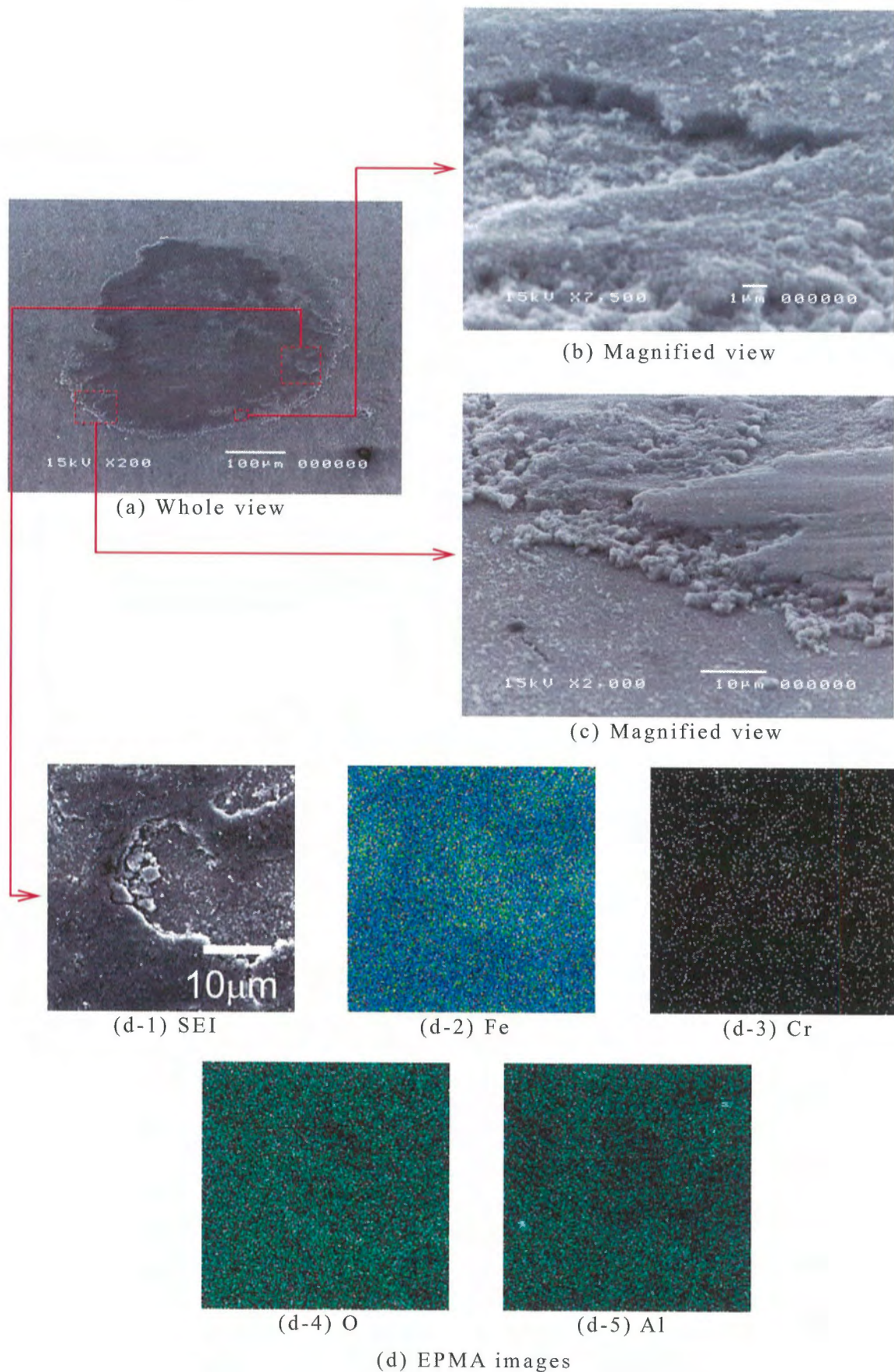


Fig. 5.3.31 SEM and EPMA images of the wear scar of CS0 steel disk (Temp.: 130°C)



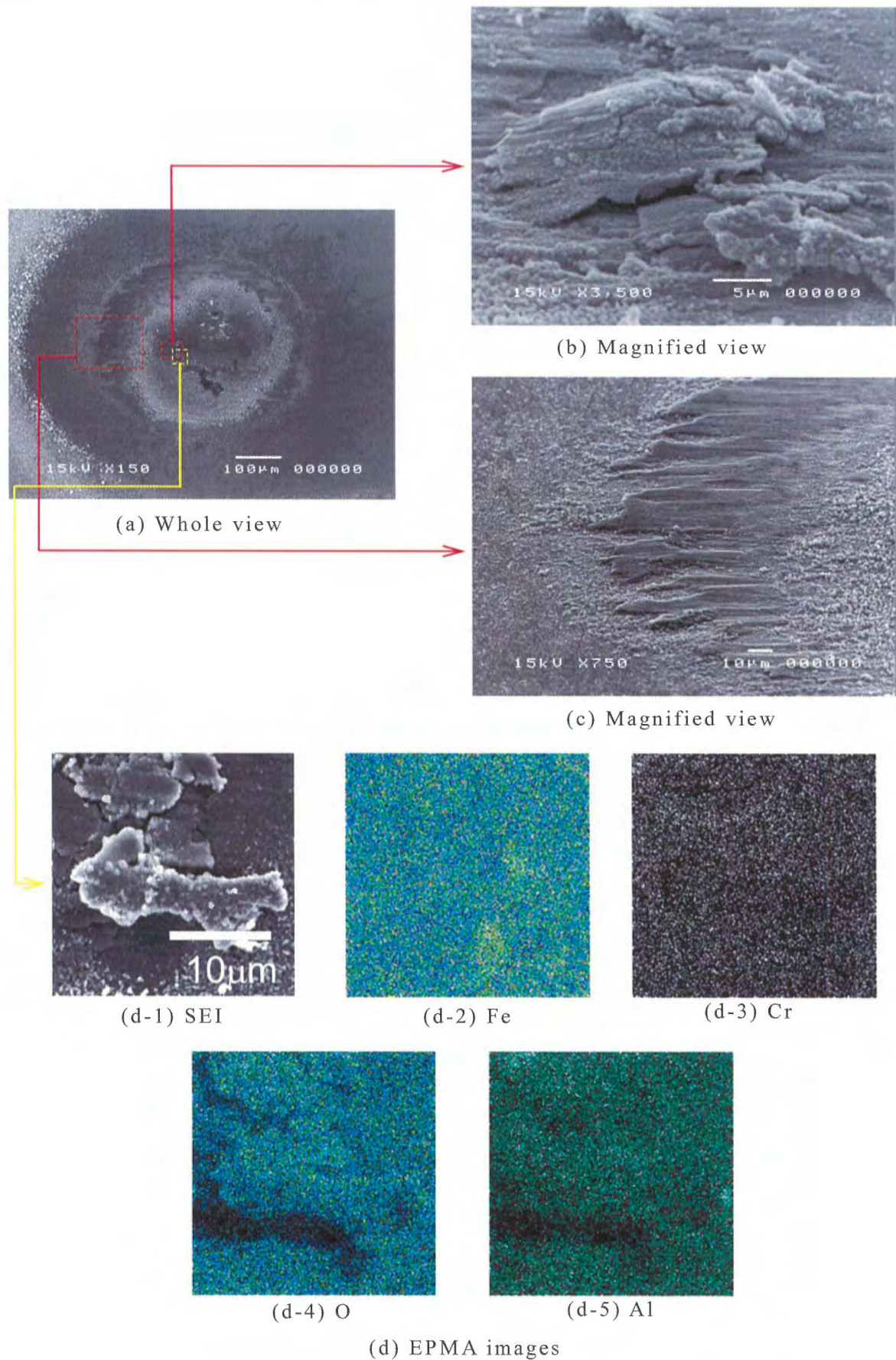
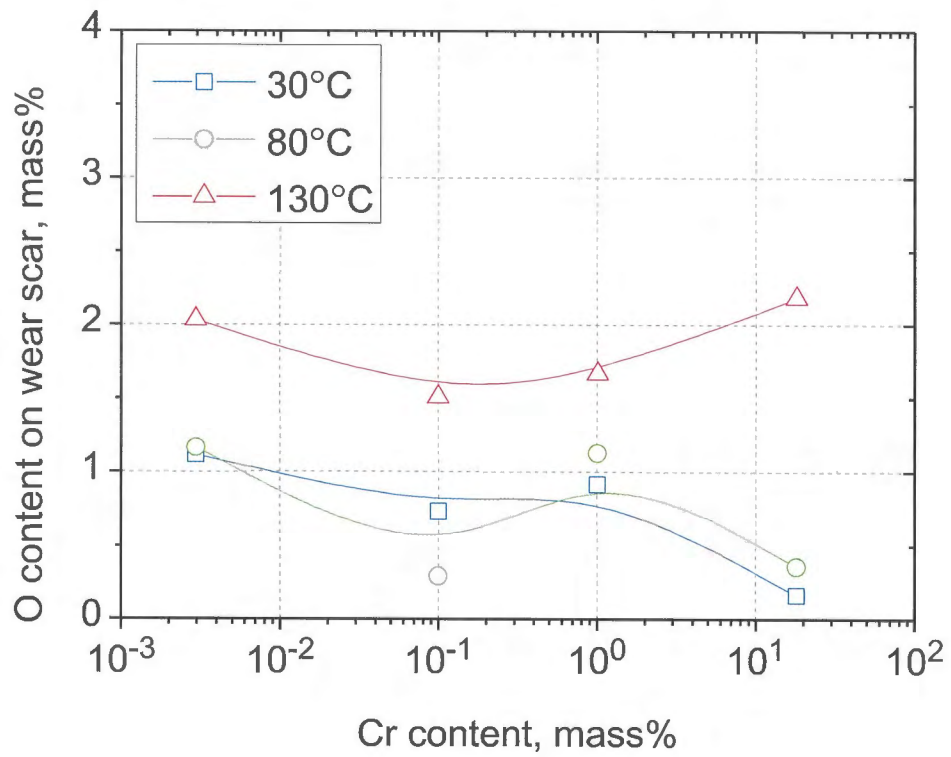
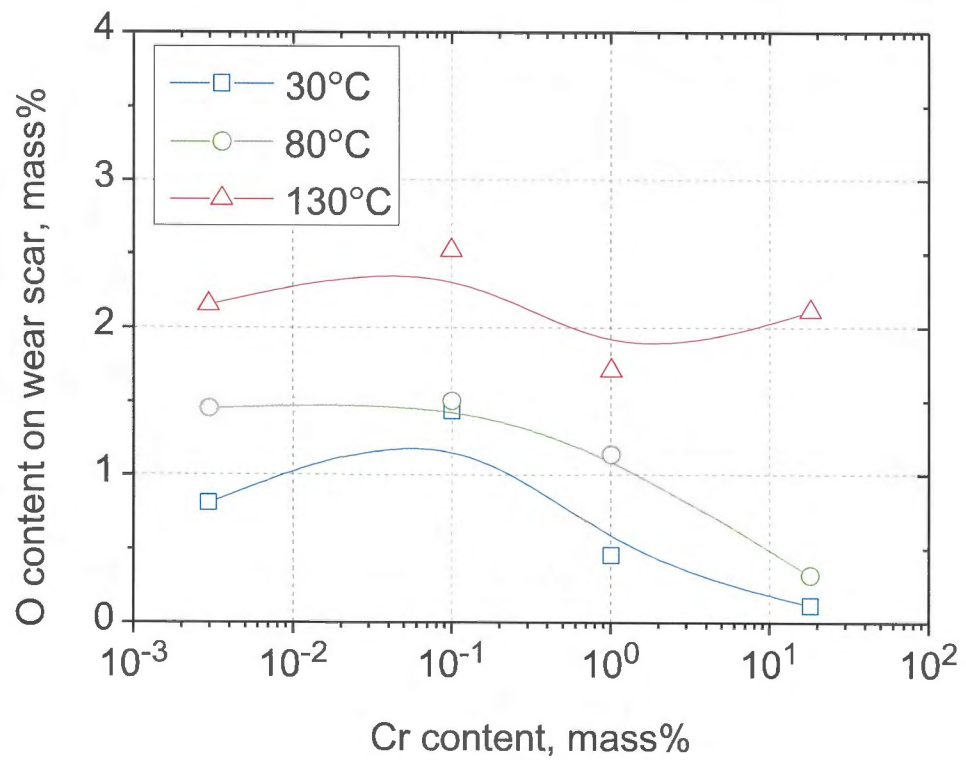


Fig. 5.3.32 SEM and EPMA images of the wear scar of CS10 steel disk (Temp.: 130°C)





(a) DO:0.01ppm



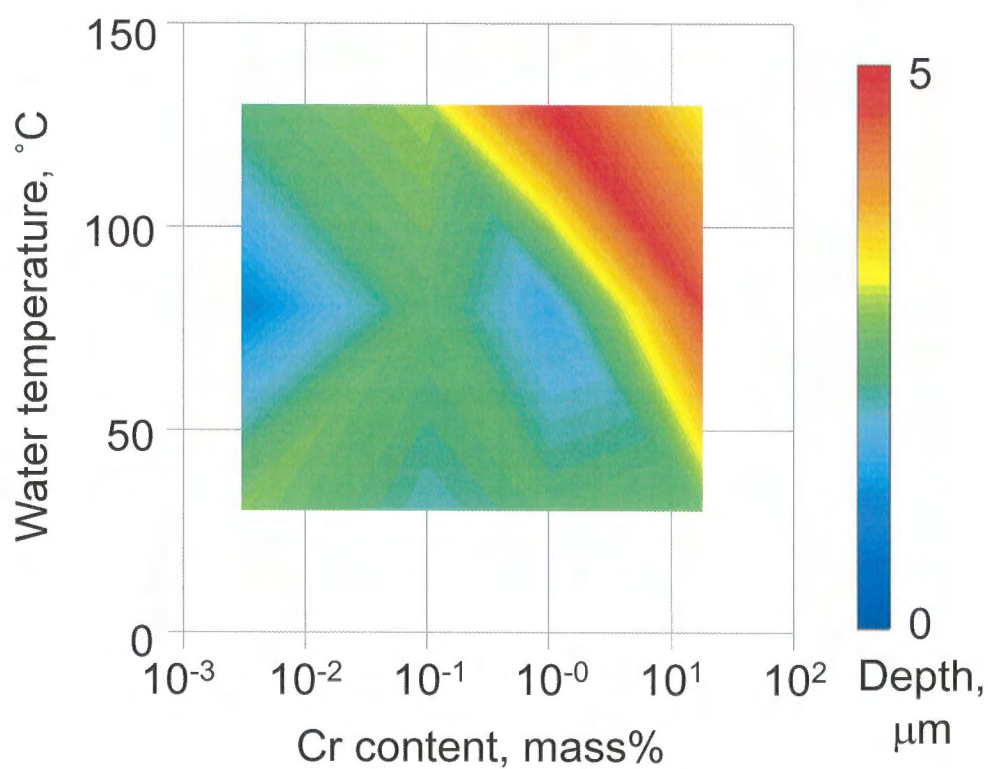
(b) DO:8ppm

Fig. 5.3.33 Oxygen content on wear scar of the steels

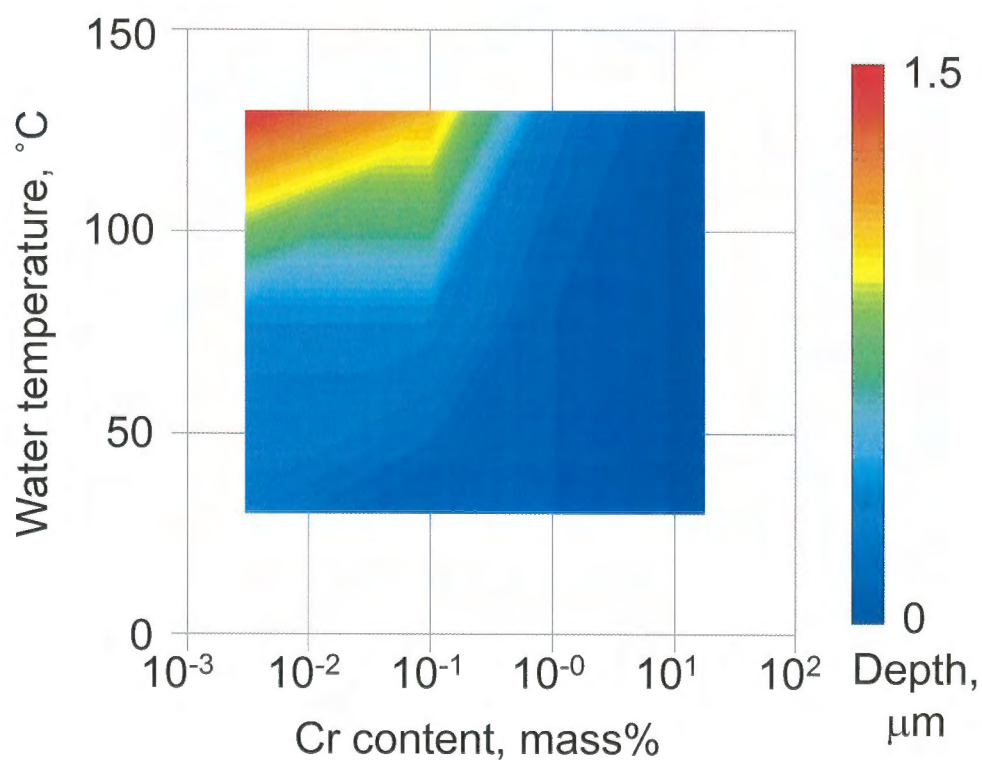
次に、Fig. 5.3.29(a)のインパクトフレッティングによる摩耗深さと、Fig. 5.3.27(b)の静的腐食試験による腐食深さを Fig. 5.3.34 のようにマッピングすると、130°C の高温域において、インパクトフレッティング摩耗と静的腐食により得られた深さは、Cr 濃度に対し対照的な結果となっていることがわかる。これはインパクトフレッティング摩耗において、以下のことが考えられる。

- ① 金属イオン溶出を抑える Cr の酸化皮膜は薄く容易に除去され、摩耗が促進された（摩耗特性は酸化皮膜の厚さや機械的特性に依存）
- ② 新生面が露出した際、Cr 濃度が大きいほど金属イオンの溶出量は大きく、摩耗量が増大した（摩耗特性は新生面における電気化学的特性に依存）

これらの対照的な実験結果は、式(1.2)においては新生面における金属イオンの溶出特性に依存する  $\Delta C_w$  か、酸化皮膜の除去特性に依存する  $\Delta W_c$ 、またはそれら両方が引き起こしたと推測される、これについて、次項の亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) 水溶液中における摩耗試験及び、硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 水溶液中における電気分極試験から検討する。



(a) Maximum wear depth by impact fretting wear test (Freq. in Z dir.:4Hz)

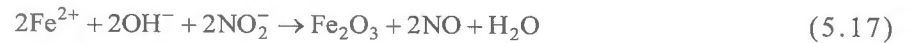


(b) Depth of corrosion by quasi-static corrosion test (Test time:7.5h)

Fig. 5.3.34 Wear maps between water temperature and Cr content of the steels (DO:0.01ppm)

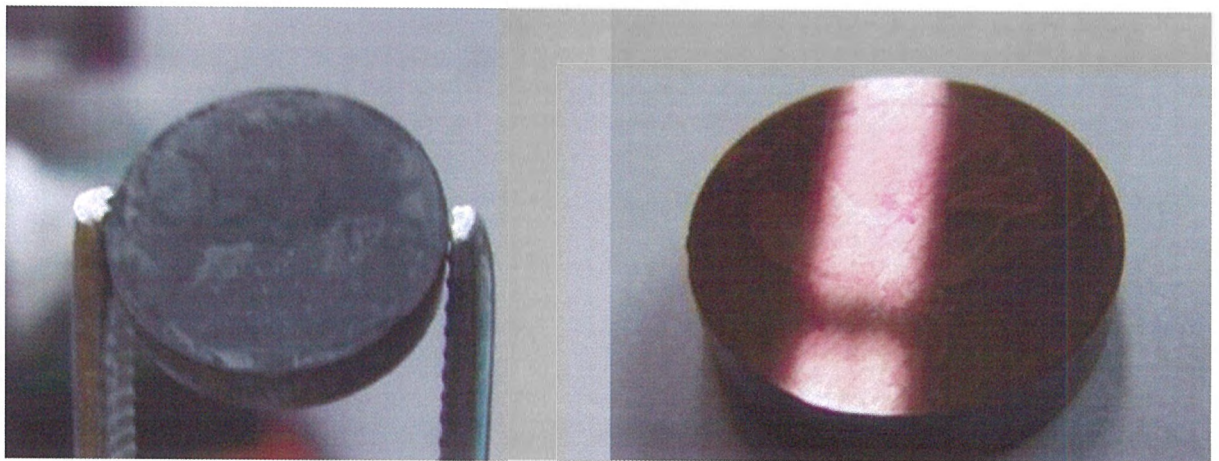
5.3.4  $\text{NaNO}_2$  水溶液中における炭素鋼のインパクトフレッティング摩耗特性

ここでは皮膜形成型の不動態化剤である亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) を 10ppm 添加した水中において、炭素鋼 STS370 に対しインパクトフレッティング試験を行った。  $\text{NaNO}_2$  による鉄鋼材料の不動態化では以下の反応式により、薄い  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) 膜が表面に形成され、金属イオンの溶出を抑制する。



## (a) 静的腐食試験

Fig. 5.3.35(a)に純水中に、(b)に  $\text{NaNO}_2$  溶液にそれぞれ  $130^\circ\text{C}$ 、溶存酸素濃度 8ppm で、24 時間浸漬した場合の試験片の写真を示す。  $\text{NaNO}_2$  により不動態化が促進され、Fig. 5.3.35(b)では金属光沢が保たれていることがわかる。



(a) In pure water

(b) In 10ppm  $\text{NaNO}_2$  solutionFig. 5.3.35 Effect of the  $\text{NaNO}_2$  in quasi-static corrosion test(DO: 8ppm, Testing time: 24h, Water temperature:  $130^\circ\text{C}$ )

## (b) インパクトフレッティング試験

Fig. 5.3.36 の  $\text{NaNO}_2$  溶液中で得られた摩耗痕のトレースから、炭素鋼の摩耗痕の周囲に孔食や腐食生成物の堆積が確認できる。これにより摩耗量の算出は非常に困難であったため、断面プロファイルから摩耗痕の中心部の最大深さを算出した。得られた摩耗深さを Fig. 5.3.37 に示す。炭素鋼では  $\text{NaNO}_2$  を添加した場合、純水中と比較して摩耗深さが大きく増加しており、  $\text{NaNO}_2$  添加により動的な耐食性は低下したと考えられる。



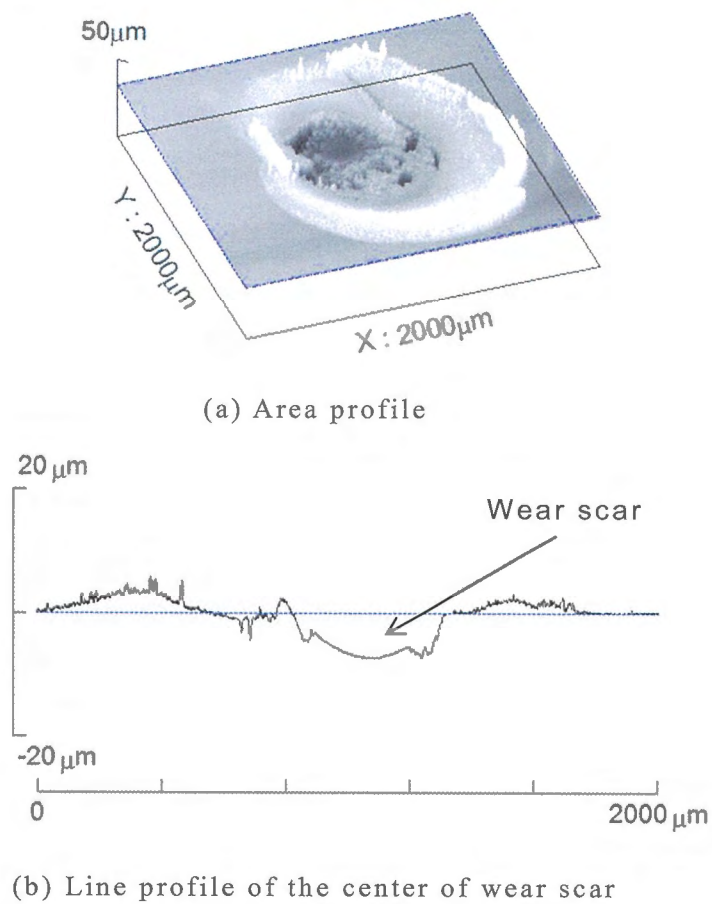


Fig. 5.3.36 Trace of the wear scar of the STS370 steel disk  
(10ppm  $\text{NaNO}_2$ , Water temp.:  $130^\circ\text{C}$ , DO: 0.01ppm)

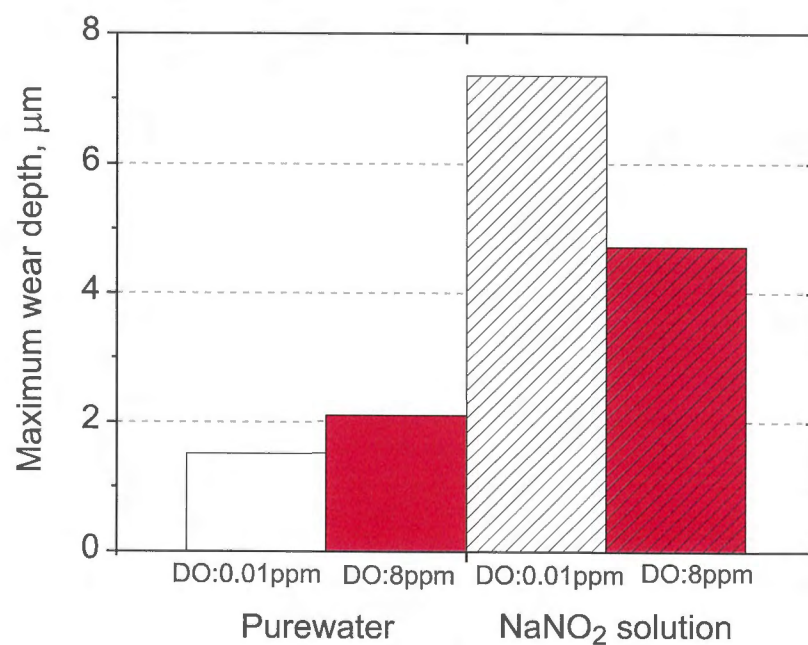


Fig. 5.3.37 Effect of  $\text{NaNO}_2$  on impact fretting wear (Water temp.:  $130^\circ\text{C}$ )

次に、摩耗痕の SEM 像および EPMA 像を Fig. 5.3.38, Fig. 5.3.39 に示す。純水中において得られた Fig.5.3.38 の摩耗痕では、(b),(c)の拡大図に見られるように  $1\mu\text{m}$  以上の酸化皮膜の形成が確認でき、無数の酸化物粒子が圧縮されているように見える。一方、Fig.5.3.39 の  $\text{NaNO}_2$  水溶液中では明確な厚い酸化皮膜は確認できず、摩耗痕の周りに大量の酸化物粒子が確認された。また、摩耗痕の周りでは孔食の発生が確認できる (Fig.5.3.39(b))。Fig.5.3.39(d)の EPMA マッピングでは、Al 粒子が摩耗痕のエッジ部に散見された。また、 $\text{NaNO}_2$  溶液中では摩耗痕中心から直径 2mm 程度の範囲で酸化物粒子が分散しており (Fig.5.3.39(a))、それよりも外側では滑らかな面を保っていた。よって、酸化物粒子とともに Al 粒子もインパクトフレッティングによって排出され、摩耗が容易に進行したと考えられる。よって、前項の高温純水中における炭素鋼の摩耗では  $\Delta W_c$  が低下した（負に大きくなった）ために  $\Delta C_W$  が律速され、静的腐食特性と対照的な結果が得られたと考えることができる。

また鉄鋼表面に機械的作用が加えられ新生面が露出した部位は、表面の電位が低下しアノードとなり、通常は摩耗痕に孔食が生じるものと推測される。しかしながら、本研究の摩耗試験では摩耗痕の外周部に Fig.5.3.39(b)のような孔食が多く確認された。これは、摩耗試験等の動的腐食環境では常に摩耗粉の排出と新生面の露出が繰り返されており、排出された摩耗粉が孔食の発生に影響したためと推測される。まず、 $\text{NaNO}_2$  により不動態化した炭素鋼では、初期の摩耗において酸化皮膜のみではなくバルクにも損傷を受け、新生面を持つ摩耗粒子が摩耗痕の外部に排出される。それらの摩耗粒子は不動態化した摩耗痕外周部に沈殿し、さらに酸化される。その際摩耗粒子と接触しているディスク試験片表面の不動態膜をなす  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が摩耗粒子の新生面により還元され、局所的に皮膜が溶解されることで、孔食が進行したと推測される。

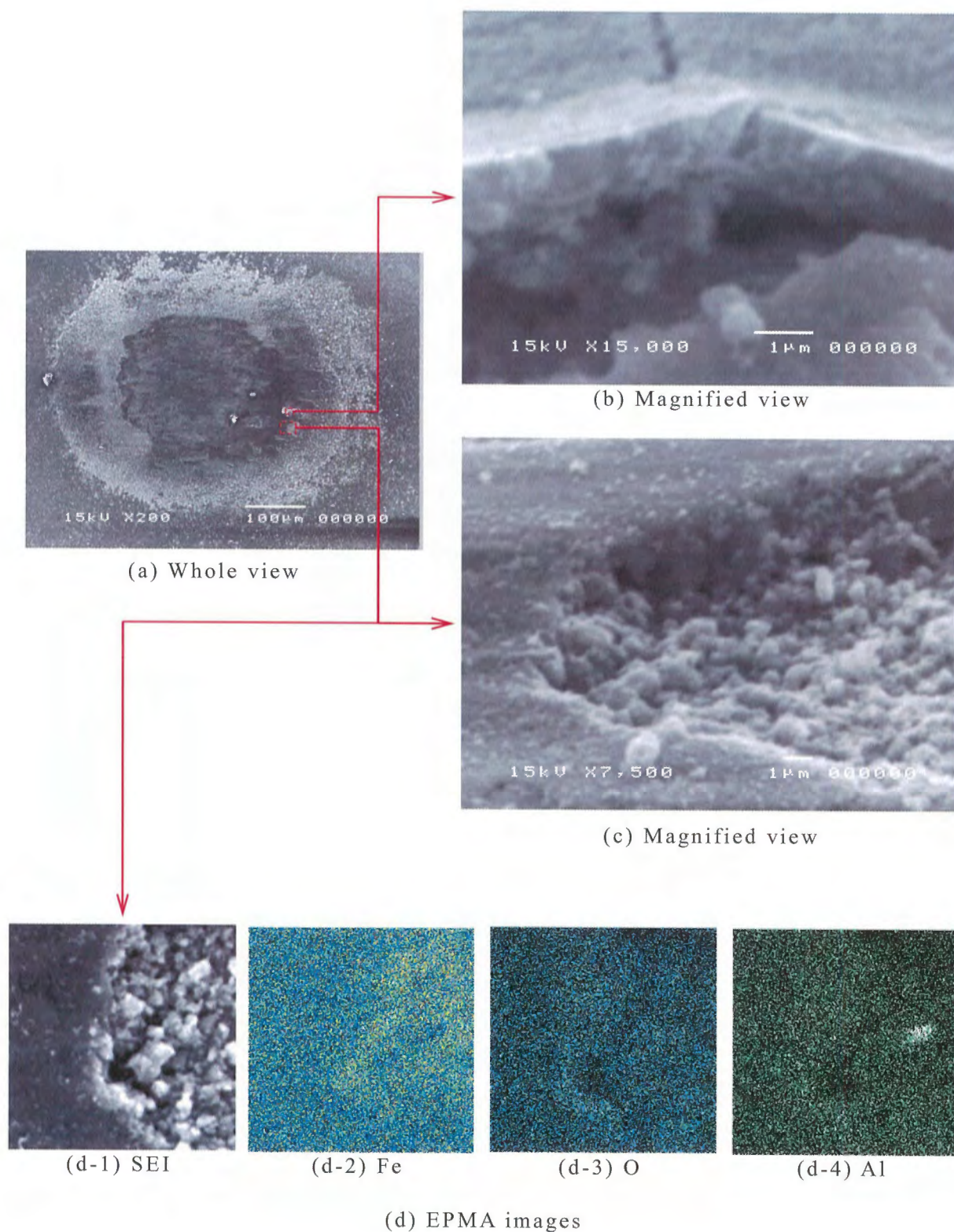


Fig. 5.3.38 SEM and EPMA images of the wear scar of the STS370 steel disk  
(In pure water, Water temp.: 130°C, DO: 0.01ppm)



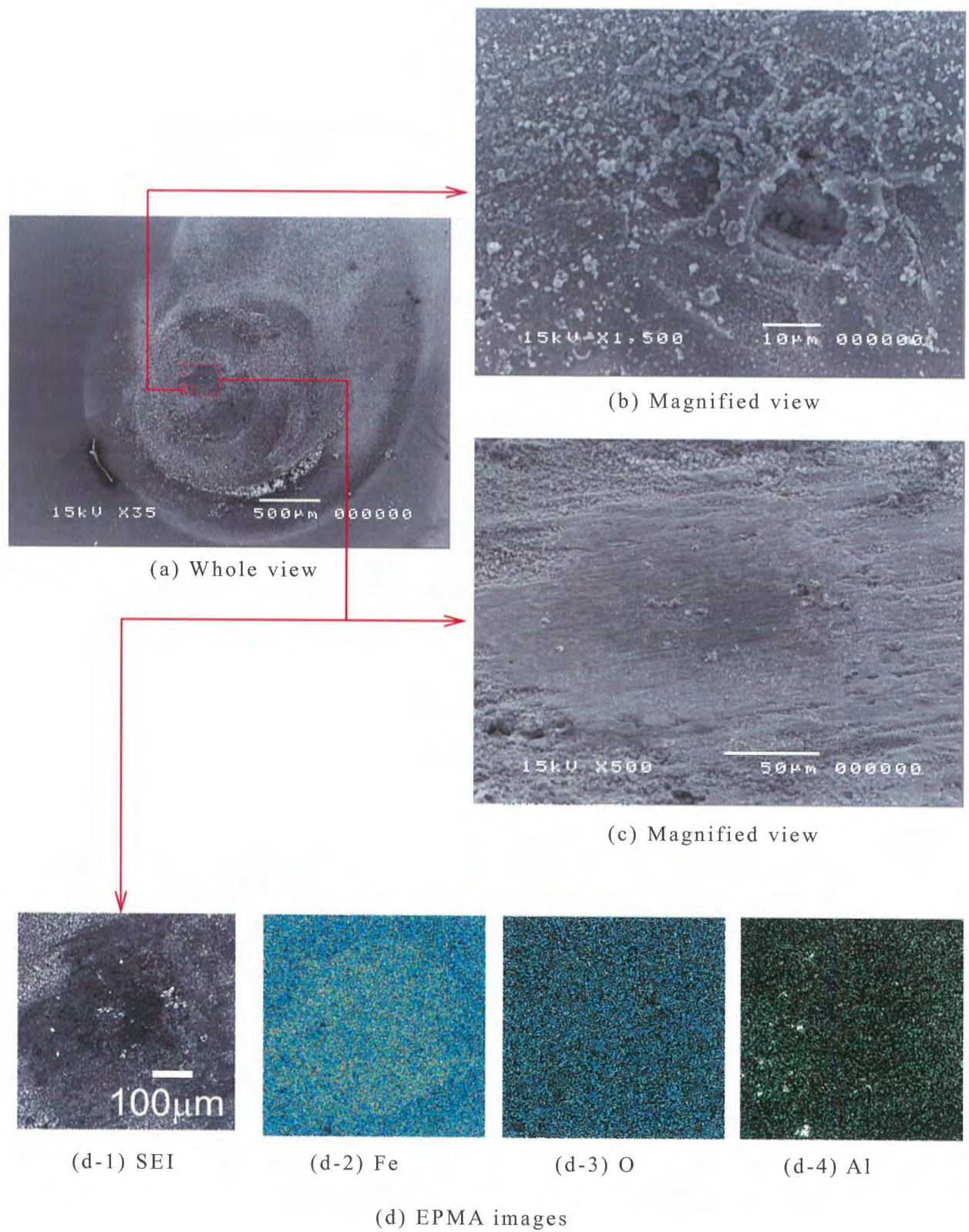


Fig. 5.3.39 SEM and EPMA images of the wear scar of the STS370 steel disk  
(In  $\text{NaNO}_2$  solution, Water temp.:  $130^\circ\text{C}$ , DO:8ppm)



## 5.3.5 分極特性

本章では動電位法 (DPM) 及び電位急変法 (PPM) から各試験片の電気分極特性について検討する. Fig. 5.3.40 に DPM 及び PPM による分極曲線を示す. これを見ると, SUS304 においては  $-300\text{mV}$  (vs. SCE) から  $+1200\text{mV}$  の範囲で  $10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  オーダーのアノード電流密度が保たれているが, 炭素鋼では皮膜発達時に  $10^{-2}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  オーダーをとり, 4 オーダーの差が見られた. これは静的腐食量に大きな差があることを示唆している. 式(1.2)においては,  $C_0$  による特性を示す. また, 腐食電位  $E_{\text{corr}}$  について SUS304, CS0, CS1, CS10 それぞれ  $-400\text{mV}$ ,  $-750\text{mV}$ ,  $-510\text{mV}$ ,  $-520\text{mV}$  となっており, ステンレス鋼の腐食電位は炭素鋼よりも高い. また, 炭素鋼では過不動態となる電位や過不動態域の電流密度に違いが見られる. 特に CS0 では過不動態域となる電位が  $+710\text{mV}$  と比較的低い. これは腐食電位が低いため, 皮膜の発達は他の炭素鋼に比べ早くなり, 皮膜が早期に飽和状態になったものと推測される, また CS1 及び CS10 を見ると,  $+1200\text{mV}$  付近の不動態域におけるアノード電流の低下量は, Cr 濃度とともに増加しており, Cr による緻密な皮膜の形成が影響したと推測される.

一方, PPM による分極曲線ではすべての試験片ではあまり差は見られず, 腐食電位  $E_{\text{corr}}$  はどれも  $-850\text{mV}$  程度であった. これは新生面における瞬間的な腐食 (金属イオンの溶出開始時) の特性はほぼ同等であることを示唆しており, DPM で見られたステンレス鋼の耐食性は PPM において見られない. また, 腐食電位  $E_{\text{corr}}$  が DPM より得られたものよりも低く, 新生面は卑であるといえる. さらに  $\pm 0 \sim +500\text{mV}$  前後の PPM における電流密度は, 炭素鋼の DPM における電流密度と一致している. これは, 炭素鋼の静的腐食特性と動的腐食特性が一致するポテンシャル域が存在することを示唆している. また, SUS304 の PPM における  $E_{\text{corr}}$  は, 過去の研究<sup>11)</sup>においては  $-1000\text{mV}$  前後のポテンシャルを示しており, 本実験よりも卑である. よって Fig. 5.3.41 のように, SUS304 に対し  $50\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  で  $-1200\text{mV}$  から  $+300\text{mV}$  に変化させると, 過去の研究と同等の分極曲線が得られた (Fig. 5.3.42, 桃色, 実線). また, アノード電流密度は Cr 濃度の増加に伴い減少する傾向がみられた.

次に, Fig. 5.3.43 に PPM における電流密度の経時変化を示す.  $50\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  の掃引速度により, Fig. 5.3.41 の赤線のようにカソード電位から所定の電位 ( $-1200 \rightarrow +300\text{mV}$ ) まで変化させ, その後数秒間の電流密度を測定した. プルベイ線図<sup>10)</sup>より pH7.0 かつ  $+300\text{mV}$  のアノード電位では  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  や  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  が形成される電位であり, 純水のようなイオン活量が低い水中では Cr 酸化物による不動態域になる. Fig. 5.3.43 を見ると PPM によりポテンシャルが変化し, 急激に電流密度が負から正に変化し, ピーク到達後に減衰しているのがわかる. これはカソード電位により新生面が露出され, その状態からアノード電位に急激に変

化するため新生面が酸化される際の挙動と考えられる．すなわち，これは式(1.2)において $\Delta C_W$ による特性を示す．この減衰曲線を見ると，炭素鋼においてCr濃度の増加とともに電流密度のピークが小さくなる傾向である．またSUS304鋼では不動態化によりポテンシャル上昇後200ms程度で電流密度が $0\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近まで小さくなった．しかし炭素鋼では電流密度の低下する速度はSUS304に比べ非常に遅く，アノード電位の+300mVはDPMにおいて飽和電流密度をとる電位でもあることから，ポテンシャルの上昇後1500ms程度で $0.05\sim 0.08\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度を保っていた．特にCS0ではピーク及び定常状態の電流密度ともに大きい．CS1及びCS10ではPPM電流挙動においてあまり差は見られないものの，試験片のCr濃度の増加に伴い新生面の腐食電流が小さくなる傾向であり，これは5.3.2項の静的腐食の傾向に一致する．つまり，新生面でもCr濃度が大きいほど腐食しにくいと推測される．よって式(1.2)の腐食摩耗式において，化学的作用による機械的作用の変化である $\Delta W_c$ が，インパクトフレッティングによる新生面の露出と腐食( $\Delta C_W$ )を律速したと考えられる．

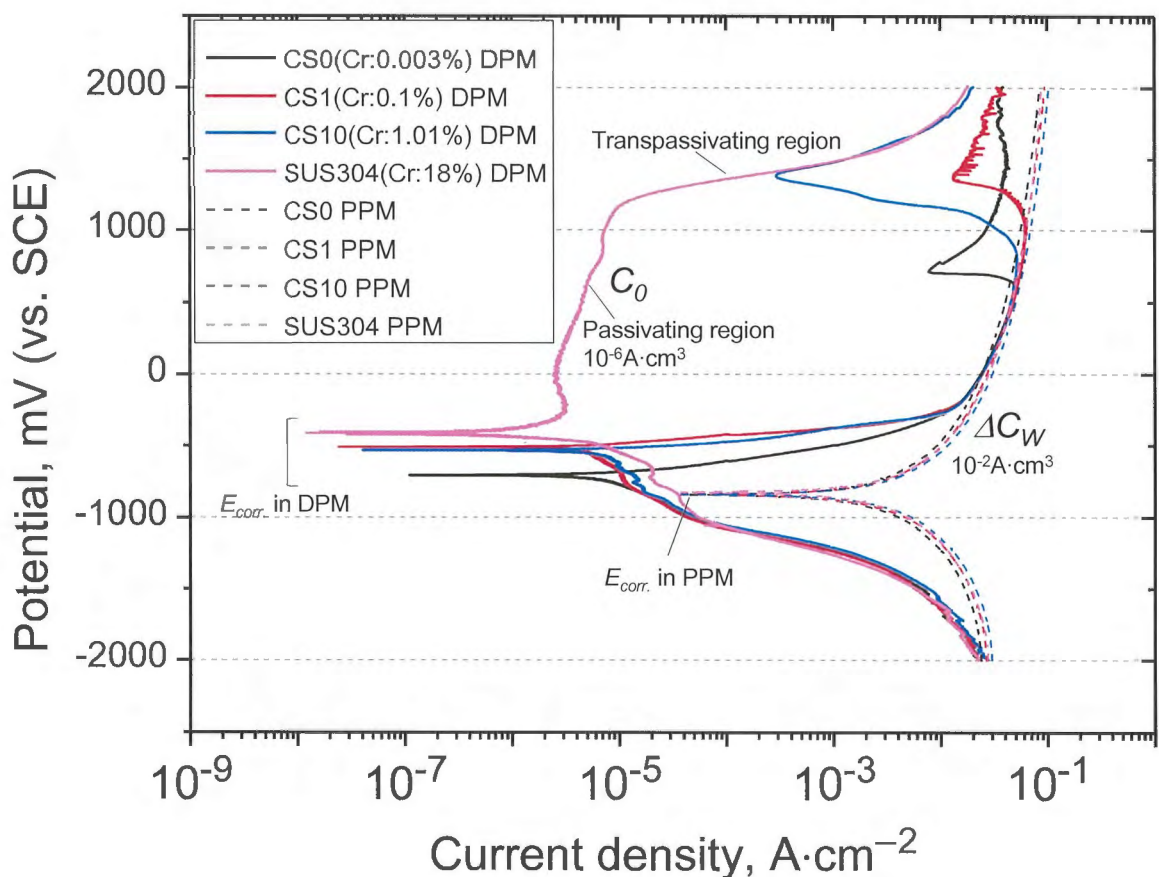
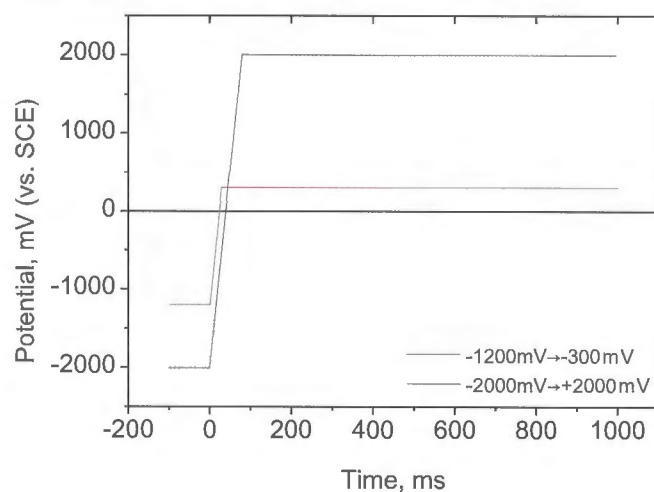
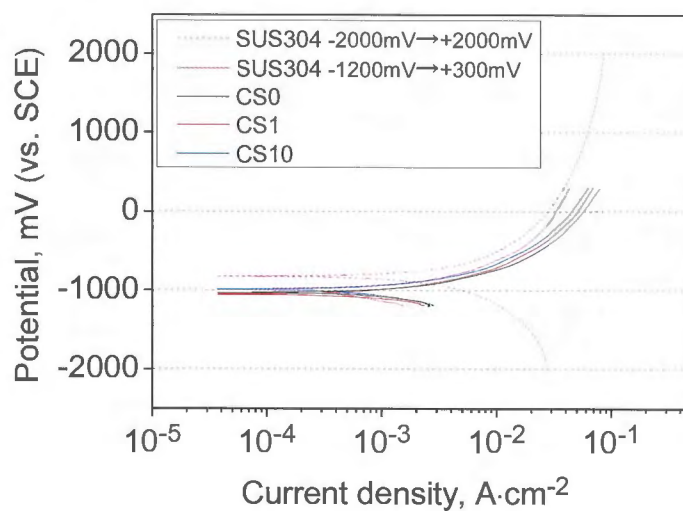
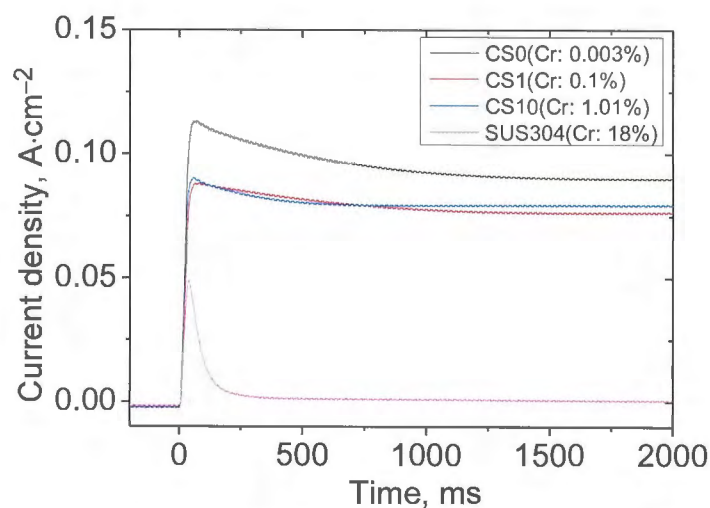


Fig.5.3.40 Polarization curves determined by DPM and PPM in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH:7.0, Water temp.:30°C)

Fig. 5.3.41 Potential changes on PPM in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (Sweep rate:  $50\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )Fig. 5.3.42 Effect of range of potential on PPM  
( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, Sweep rate:  $50\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )Fig. 5.3.43 Current behavior of PPM in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution ( $-1200\text{mV}\rightarrow+300\text{mV}$ )

## 5.4 考察

## 5.4.1 高温純水中における SUS304 ステンレス鋼の腐食摩耗メカニズム

前節の結果から，純水中におけるステンレス鋼のインパクトフレッティング摩耗に対し，化学的作用が影響しているのは明らかである．SUS304 鋼の表面で生じる酸化反応として，以下のようなものが考えられる．まず新生面が露出した際，アノード反応として以下の金属イオンが生成される．



それと同時に放出された電子によりカソード反応が生じ，水酸化物イオンが生成される．溶存酸素が酸化剤になる場合や，中性かつ溶存酸素濃度が非常に低い場合，以下のカソード反応となる．



この水酸化物イオンと金属イオンが反応することで以下の金属水酸化物が生成され，摩耗痕上や周囲に沈殿する．



これらの反応式から，代表的な水温 30，80，130°C における摩耗プロセスについて考察する．Fig. 5.4.1～Fig. 5.4.4 にアルミナボールの SEM 及び EPMA 像と，ステンレスディスクの摩耗痕の模式図を示す．

まず水温 30°C では，Fig. 5.4.1 のように摩耗痕における成分変化や酸化物の残留等もほとんど見受けられない．よって摩擦表面に十分な機械的作用が加えられたが，水温が低いために熱活性化過程による酸化が生じにくく，摩耗が比較的小さい結果となった．

Fig. 5.4.2 の水温 80°C では両試験片の摩耗痕に Cr 酸化物が見受けられ，これ



がインパクトフレッティングによって効率よく新生面上で生成とはく離を繰り返すことにより、比較的大きな摩耗につながった。また、ボール側の摩耗痕全体には Cr 酸化物の激しい移着が確認された。ボールの EPMA 像から、移着物が粒子状の部分よりも皮膜状に見える部分の方が Cr が強く映っており、酸化皮膜は酸化物粒子がインパクトフレッティングによって圧縮、押し固められ、皮膜状に形成されたと推測される。また、EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)のピークを摩耗痕と非摩耗面とで比較すると、Cr リッチな酸化物であることは明らかである。

溶存酸素濃度が 0.01ppm で水温 130°C の場合、Fig. 5.4.3(b)の皮膜の状態から、130°C、溶存酸素濃度 0.01ppm 水中において Cr は Fe よりも加水分解されやすく、新生面と水の境界で即座に皮膜を形成することで Cr 酸化物が摩耗痕上に密着したと考えられる (Fig. 5.4.5, ③)。また、Fig. 5.4.3(a) に示す上部試験片摩耗痕の SEM, EPMA 像, EDS ピーク, 及び Fig. 5.3.9 の XPS による半定量分析結果から、Fe 酸化物が最上層に堆積し、Fig. 5.4.3(c) のようにインパクトフレッティングにより除去され、摩耗痕上の Cr 量の上昇につながった (Fig. 5.4.5, ⑤')。そして、一般に金属水酸化物は水温の上昇により脱水縮合が生じ、水分量が低下する<sup>19)</sup>。水分量が小さくなれば皮膜中の金属酸化物の割合が増加することから、見かけの皮膜密度は増加すると考えられる。また、熱活性化過程により新生面上で成長する酸化物の皮膜厚さが増大し、1 回の衝突で除去しきれず皮膜が圧縮され、緻密化した可能性もある。この皮膜は 5.3.1 項(d)のナノインデンテーションにより、500 $\mu$ N の押し込み荷重時で母材よりも 2GPa 程度軟らかい値を示したが、80°C で生じた皮膜よりも 1GPa 程度硬い結果が得られた (Fig. 5.3.22(a))。また、5.3.1 項(c)の実験結果から、水温 130°C において酸化時間が 110ms 以上 ( $f_z \leq 4$ Hz) で皮膜は摩耗痕上で保護皮膜として作用し、摩耗を低減させる。酸化時間がこれよりも短く、本章の実験条件では 40ms 以下 ( $f_z \geq 10$ Hz) では保護皮膜として十分な皮膜厚さが得られず、インパクトフレッティングにより除去され、摩耗量が酸化時間に依存する (Fig. 5.4.5, ⑤)。

溶存酸素濃度が 8ppm では、堆積した酸化物量は溶存酸素濃度が 0.01ppm の時よりも小さく、Fig. 5.4.4(a)の EPMA 像から摩耗痕全体に Fe の付着が確認された。これは Fig. 5.4.6 の②'のように、130°C の高温水中において Fe 酸化物が摩耗痕上で即座に沈殿するようになり、Cr 酸化物と Fe 酸化物が混ざり合ったためである。それらが摩耗をより低減させたと考えられる。

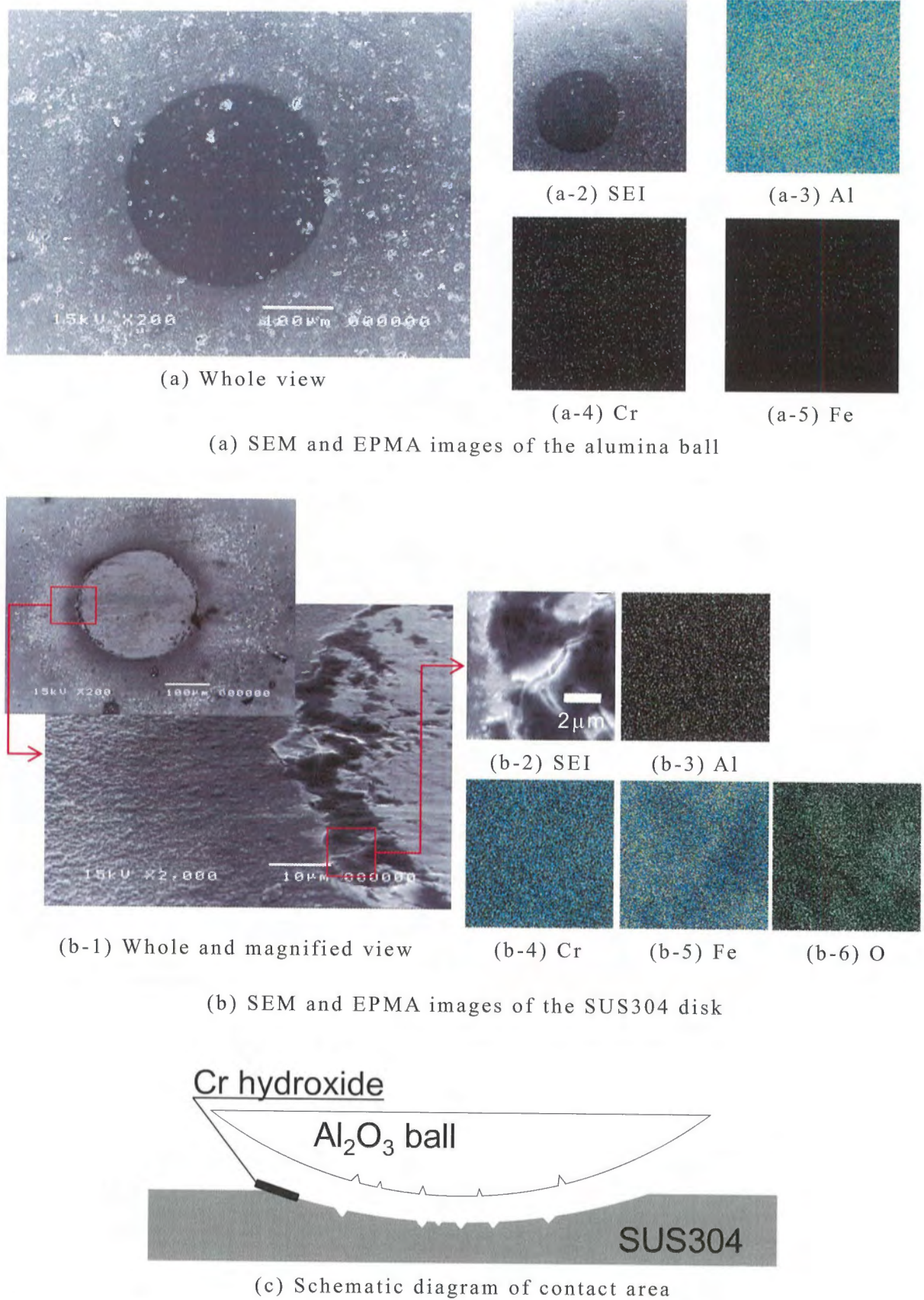
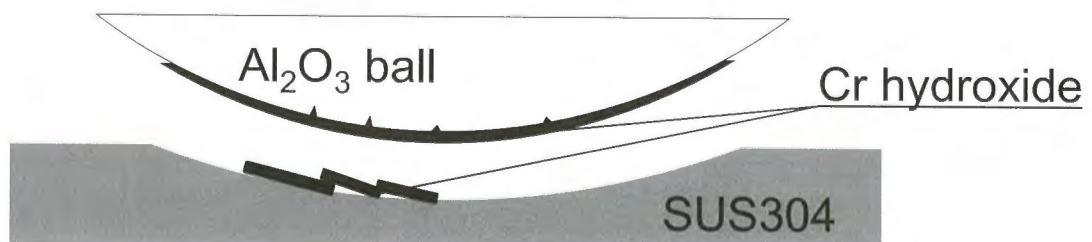
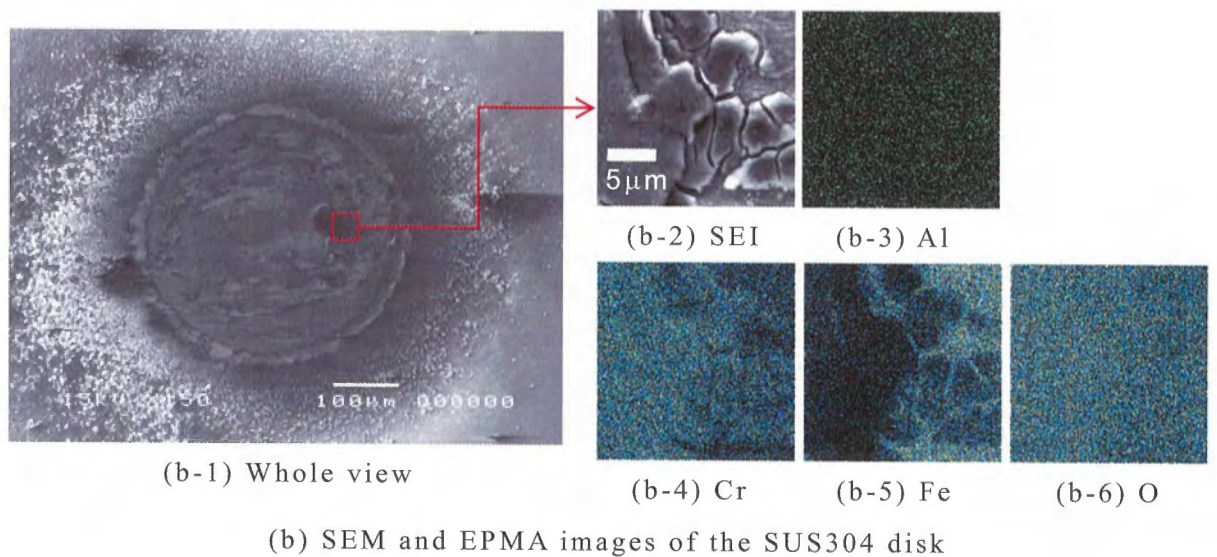
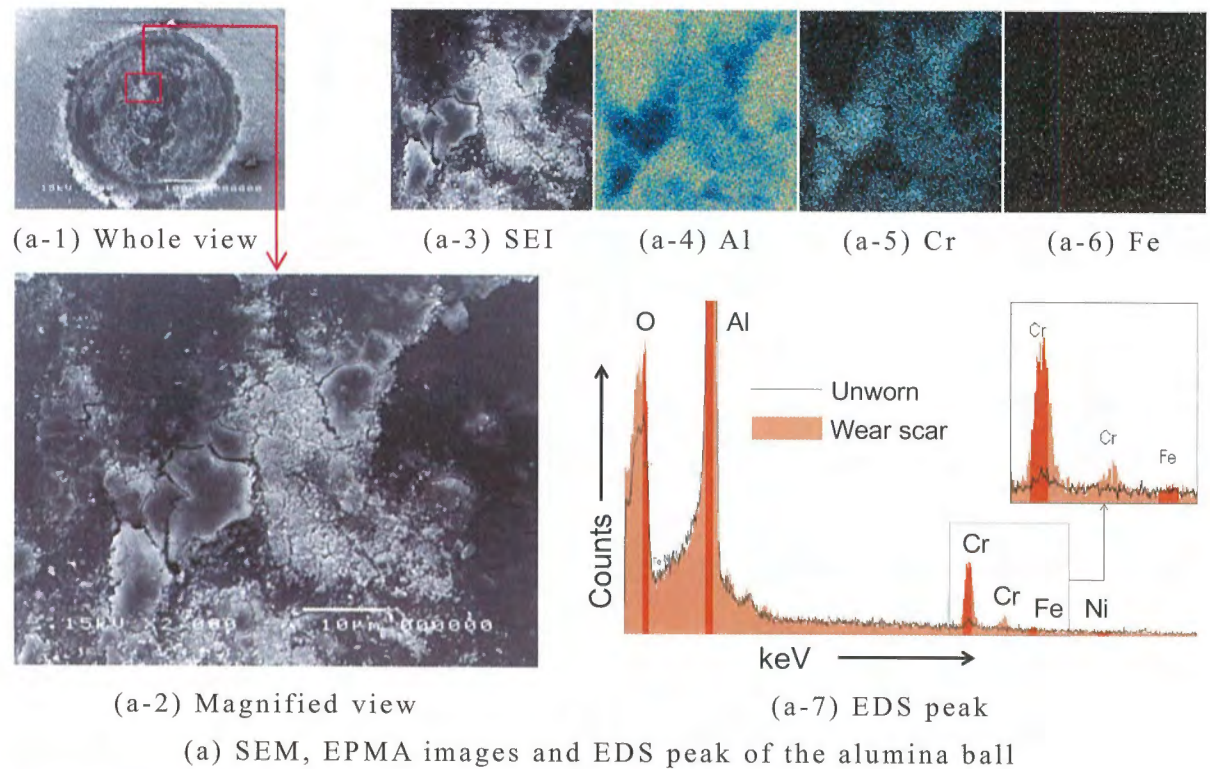


Fig. 5.4.1 EPMA analysis of the wear scar on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball and schematic diagram of the hydroxide layer on the wear scar of the steel disk (Temp.: 30°C, DO: 0.01ppm)

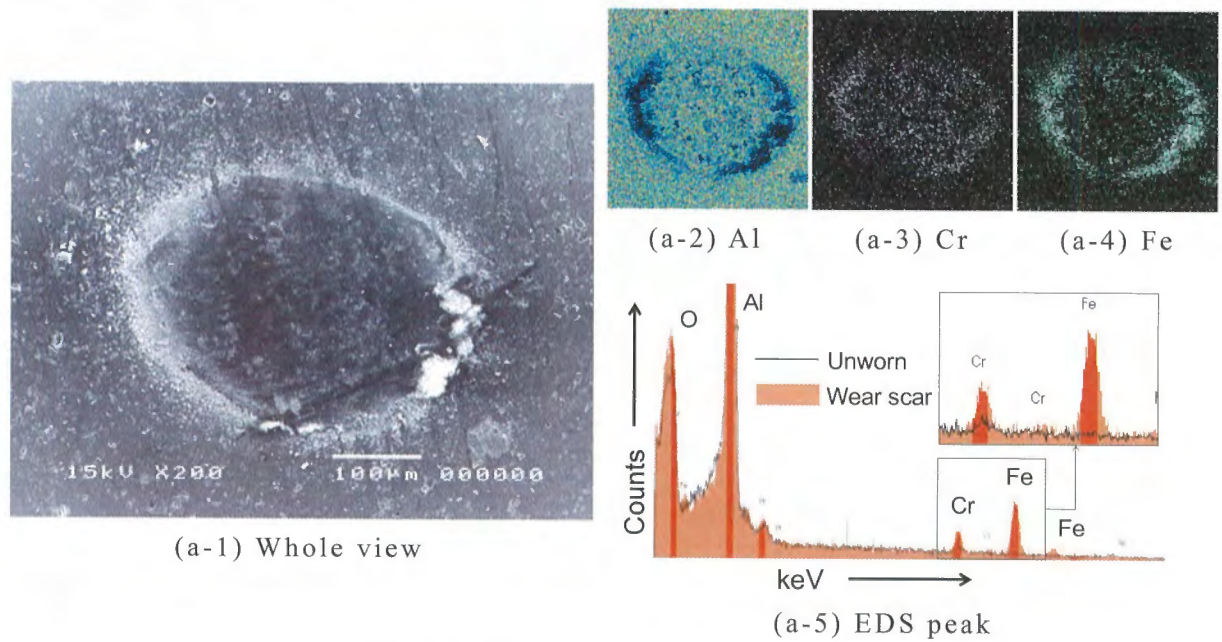




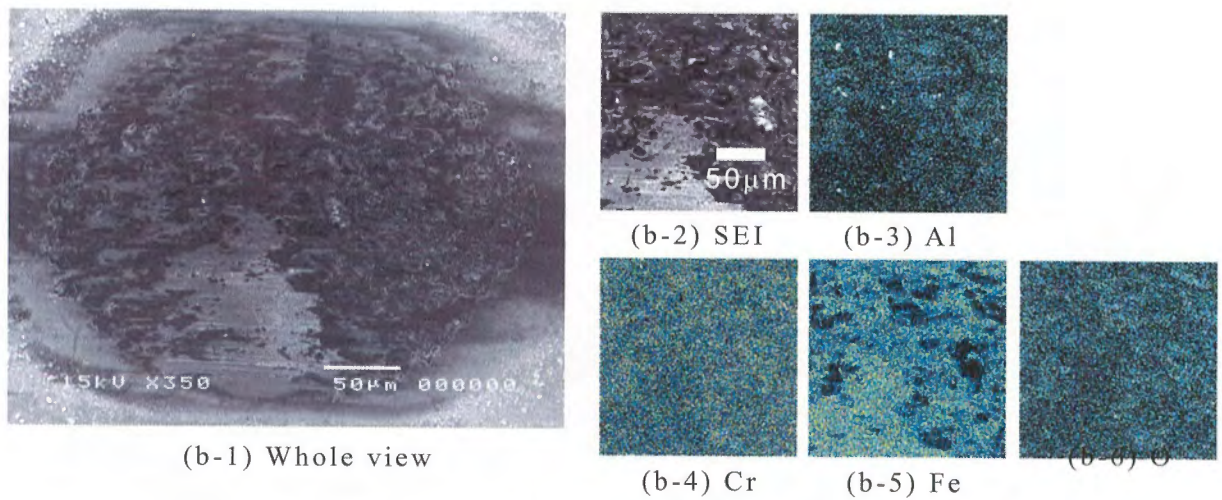
(c) Schematic diagram of contact area

Fig. 5.4.2 EPMA analysis of the wear scar on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball and schematic diagram of the hydroxide layer on the wear scar of the steel disk (Temp.: 80°C, DO: 0.01ppm)

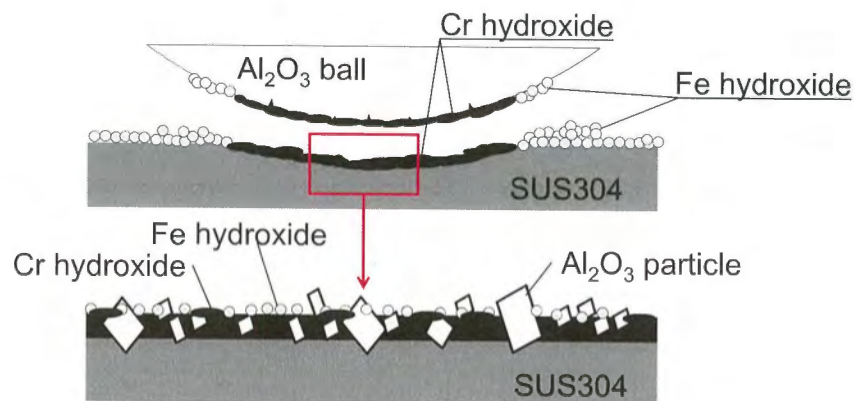




(a) SEM, EPMA images and EDS peak of the alumina ball



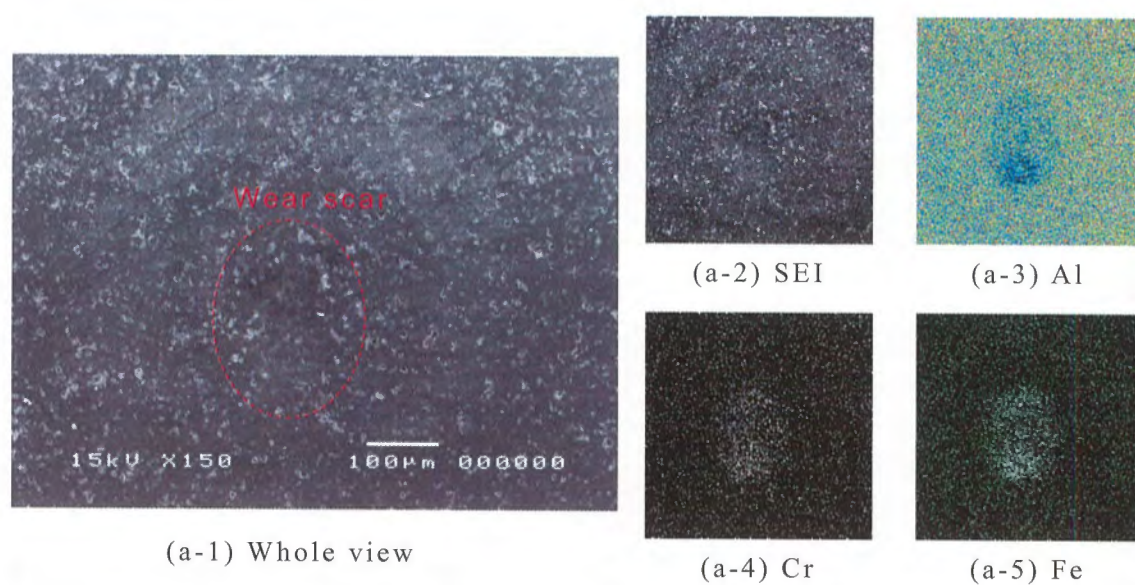
(b) SEM and EPMA images of the SUS304 disk



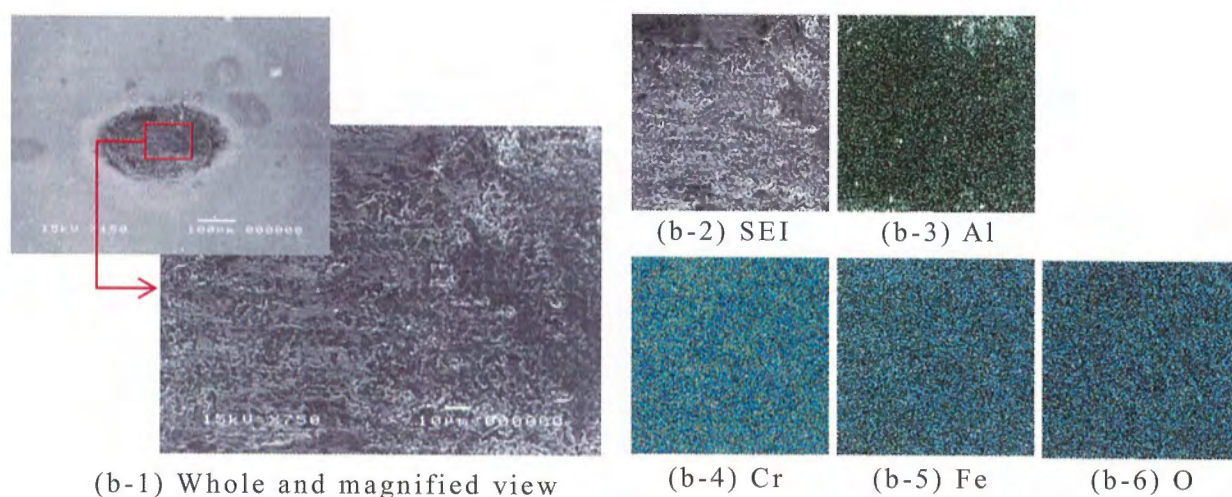
(c) Schematic diagram of contact area

Fig. 5.4.3 EPMA analysis of the wear scar on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball and schematic diagram of the hydroxide layer on the wear scar of the steel disk (Temp.:130°C, DO:0.01ppm)

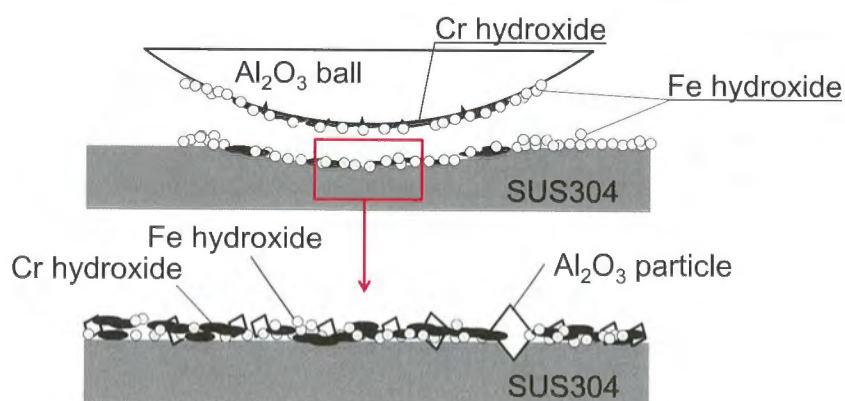




(a) SEM and EPMA images of the alumina ball



(b) SEM and EPMA images of the SUS304 disk



(c) Schematic diagram of contact area

Fig.5.4.4 EPMA analysis of the wear scar on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball and schematic diagram of the hydroxide layer on the wear scar of the steel disk (Temp.:130°C, DO: 8ppm)

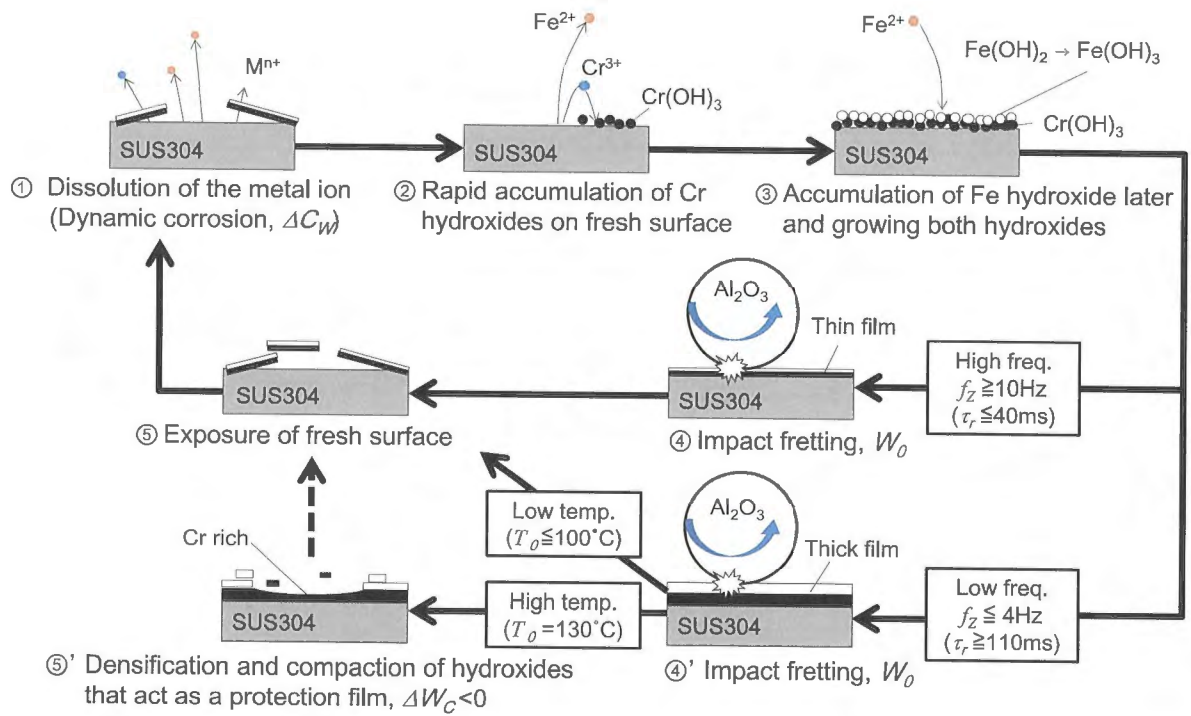


Fig.5.4.5 Schematic diagram of wear mechanism of impact fretting in pure water (Dissolved oxygen: 0.01 ppm)

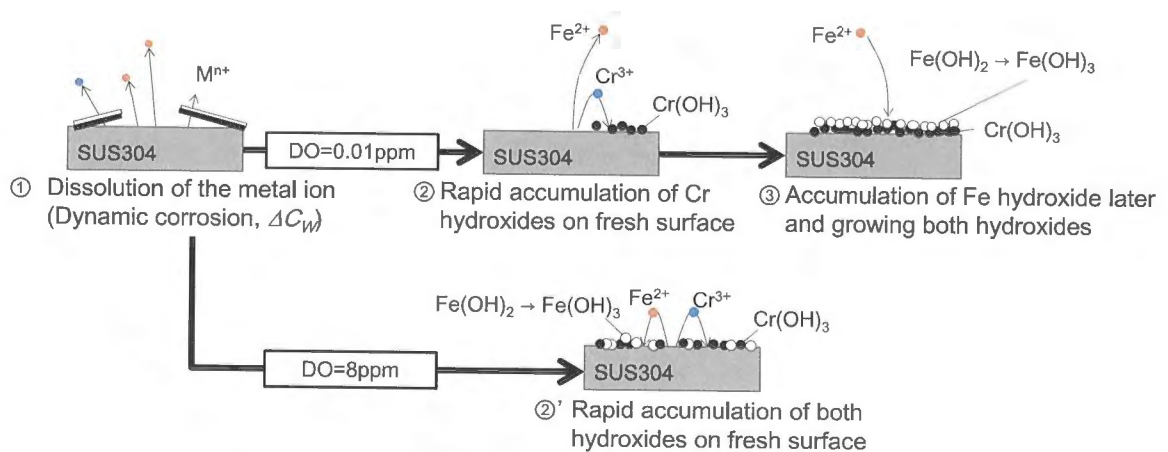


Fig.5.4.6 Schematic diagram of dynamic corrosion process in high temperature (130°C) pure water

### 5.4.2 高温純水中における炭素鋼の摩耗メカニズム

ここでは、炭素鋼の純水中及び  $\text{NaNO}_2$  溶液中のインパクトフレッティング試験と静的腐食試験、分極試験より得られた結果から、炭素鋼の摩耗メカニズムについて考察する。

高温純水中における炭素鋼の静的腐食試験では、材料の Cr 濃度の上昇とともに腐食が低減された。これは、過去の研究と同様の傾向である。しかし、インパクトフレッティング摩耗のような動的な腐食環境では、Cr 濃度の上昇とともに摩耗は増加する傾向が見られた。Cr 濃度が低い材料表面に生成されたマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 等とみられる酸化物粒子が、インパクトフレッティングといった機械的作用に対し保護皮膜として作用したと考えられる。これらのメカニズムについて式(1.2)の各項を用いて以下に記し、また模式図を Fig.5.4.5 に示す。

#### (a) 高温純水中における低 Cr 濃度の炭素鋼 (CS0, CS1, STS370, Fig.5.4.7(a))

- ① 静的環境において生成される酸化物粒子は緻密化せず、最表面にも粒子径の大きな酸化物が堆積する。(  $C_0$  大 )
- ② インパクトフレッティングにより機械的作用が加えられ、表面に堆積した酸化物粒子は圧縮、変形される。(  $W_0$  は一定 )
- ③ 本章における実験条件では摩耗面に酸化物が残留し、複数回の機械的作用により緻密化され、腐食摩耗において保護皮膜として作用する。(  $\Delta C_W$  は大きいものの、  $\Delta W_C$  が  $\Delta C_W$  を律速 )

#### (b) 高 Cr 濃度の炭素鋼や、薄い酸化皮膜が形成される場合

(CS10, SUS304,  $\text{NaNO}_2$  添加, Fig.5.4.7(b))

- ① 静的環境において生成される酸化物粒子は Cr により緻密化され最表面にも粒子径の小さな酸化物が堆積、または不動態膜と呼ばれる非常に薄い酸化皮膜が形成される (  $C_0$  小 )
- ② インパクトフレッティングにより機械的作用が加えられ、表面に堆積した酸化物粒子、酸化皮膜は変形、除去される (  $W_0$  は一定 )
- ③ 本章における実験条件では摩耗面に酸化物はあまり残留せず、腐食摩耗が進行する (  $\Delta C_W$  は小さいものの、  $\Delta W_C$  が大きい )

よって、緻密な酸化皮膜等を形成することで静的な耐食性が向上する材料は、動的な環境ではその耐食性を保つことが難しいと考えられる。

電力プラントの単相流配管における FAC による減肉を静的な腐食と見なせば、炭素鋼に微量の Cr を添加させることで減肉を低減させることが可能であることが、本研究の静的腐食試験において確認できた。しかしながら、インパク

トフレッシング試験により、静的な腐食を低減させた Cr が添加された材料は、動的腐食環境下において耐食性が低下する可能性が示唆された。電力プラントの二相流配管における LDI による減肉を動的な腐食と見なし、本研究と同等の環境であった場合（水温 130℃ 程度，衝撃圧 300～400MPa 程度），Cr の添加により減肉が加速する可能性がある。これは東北電力女川原子力発電所において生じた減肉速度の傾向と一致する<sup>8)</sup>。

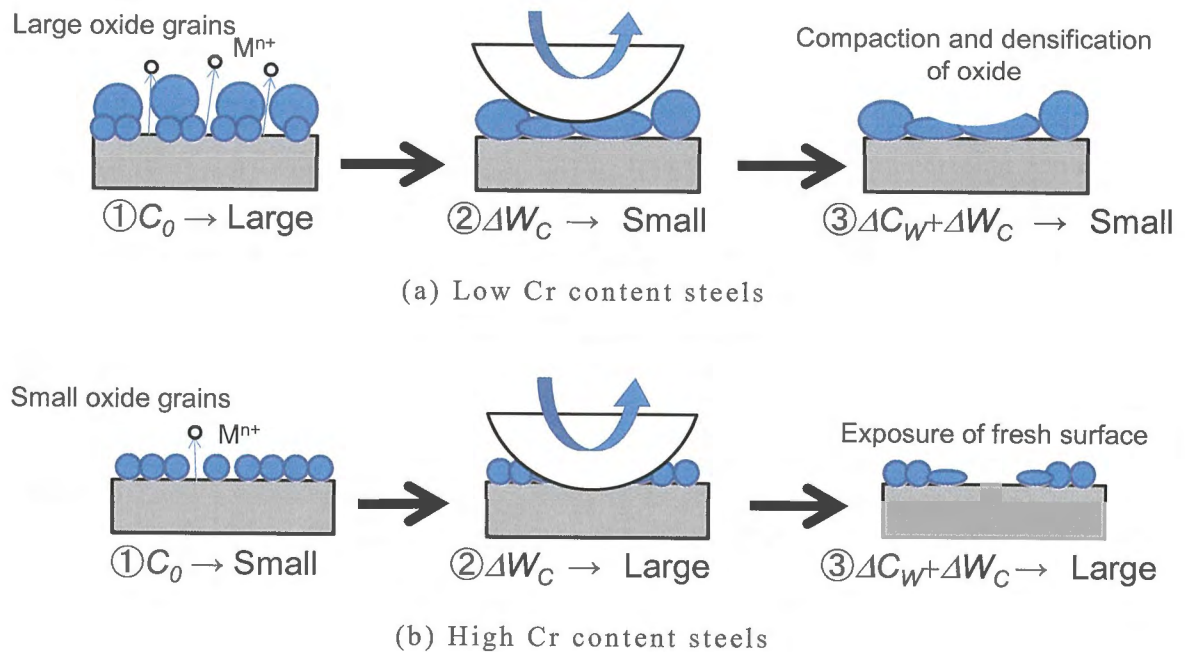


Fig.5.4.7 Schematic diagram of corrosive wear process on impact fretting wear



## 5.5 結言

本章では高温純水中における炭素鋼及びステンレス鋼の動的腐食特性について検討するため、純水中及び  $\text{NaNO}_2$  溶液中におけるインパクトフレッティング摩耗試験、純水中における静的腐食試験、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中における電気分極試験を行い、腐食摩耗の観点から以下の結言を得た。

- 1) 純水中における SUS304 ディスクの摩耗は、水温の上昇、酸化時間の増加により促進される傾向があり、金属の酸化則における放物線則に従った腐食が生じる。
- 2) 水温  $130^\circ\text{C}$ 、溶存酸素濃度  $0.01\text{ppm}$  においては、酸化時間が  $110\text{ms}$  以上の場合に摩耗痕上に Cr リッチな酸化皮膜が形成され、摩耗を低減させた。一方で酸化時間が  $40\text{ms}$  以下の場合には、十分な厚さの酸化皮膜が形成されず容易に新生面が露出し、摩耗深さは酸化時間に依存した。
- 3) EPMA 及び XPS の分析結果から、水温  $130^\circ\text{C}$ 、溶存酸素濃度  $0.01\text{ppm}$  では、Cr 酸化物が母材付近で即座に酸化皮膜を形成し、その後 3 価の Fe 酸化物が最表面に沈殿した。
- 4) ナノインデンテーションにより、SUS304 鋼の摩耗痕上に堆積した酸化皮膜は押し込み荷重  $500\mu\text{N}$  において母材よりも  $2\text{GPa}$  程度軟らかい。この皮膜はインパクトフレッティング摩耗において水温の上昇とともに緻密化し、皮膜の硬さが増加する。 $130^\circ\text{C}$  において生じた皮膜は、 $80^\circ\text{C}$  よりも  $1\text{GPa}$  程度硬い。
- 5)  $0.01\sim 8\text{ppm}$  の溶存酸素濃度の影響は、水温が  $30^\circ\text{C}$  ではほとんど見られず、 $80^\circ\text{C}$  では  $0.01\sim 1\text{ppm}$  まで影響は見られないが、 $8\text{ppm}$  では  $0.01\text{ppm}$  に比べ比摩耗量が約 70%、最大摩耗深さが約 30%増加した。一方、 $130^\circ\text{C}$  では溶存酸素濃度の増加に伴い比摩耗量及び最大摩耗深さが 40%程度減少した。水温  $130^\circ\text{C}$  では溶存酸素濃度の増加とともに Fe 酸化物の沈殿速度が増加し、これが摩耗をより低減させた。

- 6) 炭素鋼の Cr 濃度の増加とともにインパクトフレッティングによる摩耗深さが増加する傾向が得られた。一方で静的腐食試験による腐食深さは Cr 濃度の増加とともに減少した。つまり、インパクトフレッティング試験による摩耗深さと静的腐食試験による腐食深さは対照的な結果となった。これらより、式(1.2)で相乗作用項を示す  $\Delta C_W$  及び  $\Delta W_C$  が、インパクトフレッティング摩耗において支配的であると考えられる。
- 7)  $\text{NaNO}_2$  水溶液中におけるインパクトフレッティング試験から、生成された酸化皮膜厚さが薄い場合、腐食摩耗は促進される。この結果から、純水中の炭素鋼のインパクトフレッティング摩耗において、酸化皮膜の残留による機械的作用 ( $\Delta W_C$ ) の低下から、新生面の酸化 ( $\Delta C_W$ ) が律速され、摩耗が低減されたと考えられる。
- 8) 分極試験から、炭素鋼の新生面の腐食特性における Cr 濃度の影響はおおむね静的腐食特性と同等の傾向を示した。この結果は、Cr 濃度の低下に伴いインパクトフレッティングによる摩耗が減少した理由について、上記の酸化皮膜等による機械的作用 ( $\Delta W_C$ ) の低下によるものであることを裏付けている。

これらの結果から、純水中の炭素鋼及びステンレス鋼の摩耗において化学的影響、つまり動的腐食の影響は無視できず、特に生成される酸化皮膜の厚さや性状に摩耗特性が大きく左右されることがわかった。LDI による配管減肉においては、炭素鋼配管に静的な耐食性を高める Cr を添加した場合、形成される酸化皮膜は薄く、LDI により容易に除去され減肉速度を加速させる可能性がある。例として、溶存酸素濃度 0.01~8ppm、衝撃圧力 300~400MPa 程度の二相流配管環境では、水温 130°C では Cr が 1.01%の炭素鋼、水温 80°C ではステンレス鋼を用いた場合、比較的大きな減肉速度をとると推測される。また一方で、ステンレス鋼では溶存酸素濃度 0.01ppm、水温 130°C で 110ms 以上の酸化時間が確保された場合、強固な Cr 酸化皮膜形成により減肉速度が低下する可能性がある。

SUS304 鋼の摩耗試験から、新生面の腐食は金属の酸化則に従っていることが示唆され、この酸化則は動的腐食を考慮した摩耗モデルに適用できると考えられる。しかし、本章のように振動周期を変更したインパクトフレッティング試験の場合、衝突速度に変化が生じる。つまり、機械的作用が厳密に一定ではない。よって、次章において実験装置の制御を一時停止させることで酸化時間を制御した試験、及び動的腐食を考慮した摩耗モデルの構築を行

い，実験結果のモデル解析から高温純水中の動的腐食特性について検討する．

### 参考文献

- 1) 出町和之：原子力保全工学，オーム社（2010）pp.77-82.
- 2) 渡辺豊，阿部博志：酸化皮膜特長風出に基づく炭素鋼 FAC 速度の考察，日本機械学会第 14 回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集，No.9-17（2009）pp.59-60.
- 3) 渡辺豊，阿部博志：炭素鋼 FAC 速度ならびに酸化皮膜構造に及ぼす材料・環境因子の影響評価，日本機械学会第 15 回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集，No.10-6（2010）pp.345-346.
- 4) Standard guide for determining synergism between wear and corrosion (ASTM), G119-09 (2009)
- 5) A. Iwabuchi, J. W. Lee and M. Uchidate: "Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution", Wear, Vol. 263 (2007) pp.492-50
- 6) A. Iwabuchi, T. Sonoda, H. Yashiro, T. Shimizu : Application of potential pulse method to the corrosion behavior of the fresh surface formed by scratching and sliding in corrosive wear, Wear, 225-229 (1999) pp.181-189.
- 7) 岩井善郎，伊藤博之，後藤万慶，本田知己，後藤穂積：NaCl および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中における炭素鋼とステンレス鋼のすべり摩耗特性，日本機械学会論文集 C 編，Vol.62，No.601（1996）pp.3626-3633.
- 8) 女川原子力発電所 1・2 号機 高圧給水加熱器ベント管の減肉事象について，東北電力株式会社プレスリリース，  
<http://www.tohoku-epco.co.jp/whats/news/2004/40929b1.htm>（参照日：2014 年 3 月 4 日）
- 9) M. Uchidate, A. Iwabuchi, T. Kanno and H. Liu : Nano-indentation measurement of the tribo-layer on stainless steel and brass surface rubbed against DLC in water, Tribology Online, 3, 2 (2008) pp.48-53.
- 10) 腐食防食ハンドブック（CD-ROM），（社）腐食防食協会，丸善（2001）付録 1.
- 11) A. Iwabuchi, T. Sasaki, K. Hori and Y. Tatsuyanagi : Tribological properties of SUS304 steel in seawater (Electrochemical Approach to the Wear Behavior), JSME International Journal, Series I, 35, 1 (1992) pp.117-122.
- 12) A. Iwabuchi, T. Tsukamoto and Y. Tatsuyanagi : Electrochemical approach to corrosivewear of SKD61 die steel in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, Wear, 156 (1992)

- pp.301-313.
- 13) H. H. ユーリック:腐食反応とその制御(第2版),産業図書株式会社 (1979) pp. 88.
  - 14) H. H. ユーリック:腐食反応とその制御(第2版),産業図書株式会社 (1979) pp. 270.
  - 15) 岩渕明,堀清,工藤寛:S45CとSUS304の摩耗に及ぼす温度の影響,潤滑, 32, 3 (1987) pp.191-197.
  - 16) (社)日本機械学会:機械工学便覧デザイン編 b4 機械要素・トライボロジー,丸善 (2005) pp.145-146.
  - 17) H. H. ユーリック:腐食反応とその制御(第2版),産業図書株式会社 (1979) pp. 172-176.
  - 18) 平成19年度経済産業省原子力安全・保安院高経年化対策強化基盤整備事業成果報告書,(株)インテリジェント・コスモス研究機構 (2008) pp.179-248.
  - 19) 大木道則:化学一物質のしくみと変化をさぐる一,丸善 (1975) pp.267.