金属被覆シリンダライナの耐キャビテーション腐食*

露 木 昭 治** 多羅尾光一郎** 藤 井 穆** 由 利 三 郎**

Cavitation Corrosion Resistance of Metallic Coatings on Water Side of Diesel Cylinder Liner

Shôji Tsuyuki, Kôichirô Tarao, Akira Fujii and Saburô Yuri

The original cavitation erosion resistance of various metallic coatings has been investigated with the measurement of the natural electrode potential of test pieces under cavitation condition on the magnetostriction vibrator.

The cavitation fatigue diagrams (S-N diagrams) which relate to stress amplitude and repeated number have been investigated about various metallic coatings on cast iron.

The order of resistance to cavitation is as follows:

Electroplating of triple layers with bronze (25 μ), Ni (25 μ) and Cr (7 μ) > SUS 27 metalicon > electroplating with bronze (20 μ) > Al hot dipping > Zn

metalicon.

A few coatings were applied to prevent cavitation pittings to MAN type engine cylinder liner in inhibited coolants.

The results of these tests showed the electroplating of triple layers with bronze, Ni and Cr proved to be free from cavitation-corrosion damage, and stainless steel metalicon, Al hot dipping and Zn metalicon were partially damaged after about 200,000 km running. The maximum depth of pitting was estimated to be 1.5 ~ 3.0 mm/200,000 km running, and no crack was observed in these damaged parts.

1. 緒 言

ディーゼル機関シリンダライナの水側には孔食、キャビテーション腐食、スキマ腐食、腐食疲れなど種々の現象が現われ不測の損傷により寿命を早めることがあるので、ポーラスクロムメッキなどによる内面腐食摩耗防止の向上とともに従来の3倍もの延長走行キロに耐える防食対策が要望されるようになってきた。

シリンダライナの損傷はライナ壁の振動による断続的キャビテーションの発生に起因する、いわゆるキャビテーション・コロージョン領域で発生するものが多い。従って防食対策として冷却水用腐食抑制剤が広く適用されており、米、鬼村¹⁾らは船用機関でその適用方法を確立し、車輛用機関でも効果が認められたが、機関形式によっては十分でなく、さらに金属被覆の必要を認めた²⁾。

磁わい(歪)振動法により、クロムメッキ鋼のキャビテーション損傷を一定試験時間後の試験片の重量減から求め、これより耐久有効膜厚などを検討したり³⁾、回転円盤法により被覆相互のキャビテーション損傷を侵食容量で比較しているものもあるが⁴⁾、これらの方法によると試験条件を一定にしても被覆の種類、膜厚その他物理的性質が異なるとき、耐エロージョン性を評価し難い場

合がある。

したがって、筆者らは磁わい振動法において、キャビテーション発生下の自然電極電位の挙動から被覆の破壊までに要する時間を推定し被覆相互の耐キャビテーション性を評価する方法を各種金属被覆銕鉄について試みた。あわせて代表的金属被覆ライナの現車試験より耐キャビテーション損傷性について対比するとともに防食対策を検討した。

2. キャビテーション損傷試験方法

実験装置は図1に示す磁わい振動式キャビテーション

図1 試験装置略図

* 昭和38年10月17日 第10回腐食防食討論会(宝塚)において発表

** 鉄道技術研究所(東京都北多摩郡国分寺町)

損傷試験装置で、概要は次のとおりである。

振動子：ニッケル磁わい式，発振器出力：500 W，共振周波数：6.7 kc，振幅：最大 8/100 mm

振幅の制御は，あらかじめ振動子側面に貼布したピックアップの発生電圧と振動子端の顕微鏡測定振幅とより求めた図2の関係図を作製しておき，発生電圧を監視しながら発振器の出力電流を加減して行なう。周波数は発生電圧を電子管式直読カウンターに入れてチェックする。実験は試験片の重量減少の測定，顕微鏡観察またはフェロキシル試験による素地露出点の観測を行ない，別に飽和甘汞電極に対する自然電極電位の変動を振動容量形電位差計（内部抵抗 $10^{11}\Omega$ ）を介して記録する。

図2 ピックアップ電圧と振幅関係図

図3 腐食試験片

腐食液に脱塩水（18°C において $10^6 \Omega\text{-cm}$ ）または 1,000 ppm 食塩水を用い，液温は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。

試験片の材質は FC 20，成分（％）は全炭素：3.43，Si：1.27，Mn：0.52，P：0.126，S：0.106，その形状寸

法は図3に示したとおりで，これに次の供試被覆を施す。

(1) 青銅メッキ：シアン銅 17，錫酸ナトリウム 80，シアンナトリウム 25，水酸化ナトリウム 15 各 g/l の組成を有するアルカリ性浴， $D=5\sim 7 \text{ A/dm}^2$ ， $T=50\sim 60^\circ\text{C}$ ，陰極回転，極性転換（正 30 秒，負 5 秒，電流比 3：1），Sn 10～12%

(2) ニッケルメッキ：ワット系光沢液，硫酸ニッケル 240，塩化ニッケル 45，ホウ酸 30，ホルマリン 1.5～2，1.5 ナフタリンスルホン酸ナトリウム 7 各 g/l の組成， $D=3\sim 5 \text{ A/dm}^2$ ， $T=40\sim 50^\circ\text{C}$

(3) クロムメッキ：クロム酸 250，硫酸 2.5 各 g/l の標準液， $D=40\sim 50 \text{ A/dm}^2$ ， $T=45\sim 55^\circ\text{C}$

(4) ステンレス鋼溶射；下地被覆：Mo>99%，主溶射：SUS 27，平均膜厚 300 μ

(5) 亜鉛溶射；平均膜厚：120 μ

(6) 熔融アルミニウムメッキ；Al：99.8%，760°C，7 分間処理

3. 試験結果および考察

3.1 メッキ膜厚と耐エロージョン性

クロムメッキのキャビテーション・ピitting数と試験時間の関係を図4に示す。曲線の立上り時間（ $N=$

図4 クロムメッキのキャビテーション・ピittingと試験時間の関係

10) を皮膜の破壊初期抵抗時間と想定し，同様の実験を青銅メッキについて行ない，膜厚と初期抵抗時間の関係を図5に示す。図5中P印は後述する自然電極電位の解析により求めた点であり，観測結果にほぼ一致するとともに，これらよりクロムメッキの有効膜厚は約 50 μ，青銅メッキはその約半分であることがわかった。

侵食断面の顕微鏡観察によれば青銅皮膜にはピンホールがほとんどなく表面からやや均一に侵食され，ゆるやかな勾配で試験片中央部ほど膜厚が減少し，同様の傾向で中央部ほど素地との密着性が悪くなっている。クロムメッキについては，ピンホールが存在し，この部分から侵食の端を発する場合とメッキ層内での亀裂破壊を生ず

図5 メッキ膜厚とキャビテーション初期抵抗時間の関係

る場合とがあり、いずれも進展して素地との界面で大きく剝離し、さらに素地中のグラファイトに沿って浸食する。このような状態に至る経過において、電気化学的に自然電極電位の急激な変化が起こると考えられる。

二層メッキ(青銅+クロム)、三層メッキ(青銅+ニッケル+クロム)については、それぞれの単独メッキよりも初期抵抗時間が延長され、特にニッケルの効果が大きい。

3.2 キャビテーション発生下の自然電極電位

金属被覆鉄のキャビテーション腐食機構、特に皮膜の破壊による表面状態の変化を推察する手段として電極電位を連続的に記録した。図6は無処理鉄の電位変化および腐食抑制剤添加の影響を示す。食塩溶液中におけ

図6 キャビテーション発生下の自然電極電位

る電位変化は、キャビテーション発生と同時に液の攪乱により溶存酸素の影響を受け陰陽両分極の変化が起こる結果と推察される。中断すると鉄の腐食電位になる。抑制剤を添加したものは無添加と逆の電位挙動を示し、キャビテーションの断続により再現性のあるパターンが得られる。この場合、クロム酸塩による不動態が空洞消滅時の衝撃作用により破られアノード分極が減少するためと考えられる。中断すると、すみやかに(約10分)復元

する。この試験条件において抑制剤による試験片の重量減少は無添加のものとほぼ同一かむしろ増加傾向であり防食効果は認められていない。この種の抑制剤に関して柴、鬼村らの詳細な報告⁵⁾とやや異なった電位挙動を示しているのはおそらくキャビテーション発生強さの差と思われる。

図7 キャビテーション発生下の自然電極電位

次に金属被覆を施した場合の電極電位測定結果の一例を図7に示す。青銅メッキにおける初めの比較的小さい変化(約50 mV 単)は表面酸化物の除去などによる影響と考えられるが、次の急激な変化(約200 mV 単)はメッキ皮膜の破壊または剝離を生じた結果、素地の電位の影響が現われたものと考えられる。この急に落ちる接線と続いてやや定常状態を示す接線を外挿する時間を初期抵抗時間と仮定すれば図5の観測結果とほぼ一致することがわかった。キャビテーションの断続による電位変化は、既に広範囲に露出した素地の影響で、無処理のものに見られた現象に類似している。同様の実験を低振幅で行なうと定常電位に至るまでに長時間を要し皮膜の耐久時間が延長される。

次に溶融アルミニウムメッキの場合、キャビテーション発生直後瞬間約20 mV 貴になり、その直後200 mV 卑に変わり、以後著しく貴に変化しながら暫時定常電位に落ち着く。この際試験片の表面状態は、初め酸化物の除去によりアルミニウムの活性電位に近づき、短時間内に皮膜に亀裂を生じ合金層(硬くてもろい性質のほかにグラファイトが混在することもある)を通して素地の露出に至るものと判断される。キャビテーション発生強さを低下させると抵抗時間は明らかに延長される。亜鉛溶射の場合、溶融アルミニウムメッキとほぼ同様の電位挙動を示し、明瞭な電位変化が測定され、膜の破壊までの時間が容易に推定できるが、クロムメッキおよびステンレス鋼溶射においては比較的ゆるやかな電位変化を伴な

い耐エロージョン性が強い。

3.3 被覆のキャビテーション疲れ破壊曲線

前述の自然電極電位変化を利用して求めた被覆の初期抵抗時間（繰返し数）と振幅（応力振幅）との間に図8のような関係曲線（S-N 曲線）が得られる。この被覆キャビテーション疲れ曲線（仮称）より各被覆の耐エロージョン性を評価できる。すなわち一定初期抵抗時間における振幅の大小（時間疲れ強さに相当）により被覆の強さを検討するものである。本試験方法の適用範囲については明確でないが、振幅約 20μ 以上のようなキャビテーション・エロージョン領域において、熔融メッキ、溶射被覆類への適用は従来の重量減測定法より妥当と思

図 8 金属被覆のキャビテーション疲れ破壊曲線

われ、約 20μ 以下のキャビテーション・エロージョン領域では、腐食性環境の影響について、さらに検討を要するものと考えられる。腐食性環境を調べる手段として、定常的キャビテーション発生法に比べ断続キャビテーション発生法が有効とされ⁶⁾、これらについての検討も必要であろう。

4. 現 車 試 験

供試機関に DF 50 (MAN) 形 ディーゼル機関車を用い、金属被覆と冷却水腐食抑制剤処理との組合せによるライナのキャビテーション損傷防止効果を試験した。ライナ位置によるキャビテーション発生強度差を考慮して各車ごとに A 列 2 番, A 4, B 2 および B 4 の位置にそれぞれ異種被覆を配置した。試験概要は次のとおりである。

4.1 被覆ライナ

ライナの冷却水に接触する部分のみに次の被覆を施す。

- (1) 亜鉛溶射: 平均膜厚 150μ
- (2) 熔融アルミニウムメッキ; Al: 99.8%, 770°C 8 分処理, 平均膜厚 150μ (合金層を含む)
- (3) ステンレス溶射 A; 下地被覆: $M_0 > 99\%$, 約 50μ , 主溶射: SUS 27, セルローズ系樹脂シールまたは機械加工仕上げ, 平均膜厚 300μ

ステンレス溶射 B; 下地被覆: 同 A, 主溶射; C:

表 1 冷却水および用水の性質

腐食抑制剤	冷却水の性状		用 水 成 分 (ppm)						
	pH	抑制剤濃度	pH	溶解固形分	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2	M アルカリ度 CaCO_3	総 硬 度 CaCO_3
クロム酸塩, 界面活性剤	8.5~9.5	CrO_3 として 1,000~1,700 ppm	6.6	63	8.0	15.0	16.9	12.7	21.2
乳 化 油	6.1~7.8	平均 0.4 vol%	7.0	53	7.2	13.1	10.1	28.6	31.7

表 2 シリンダライナに発生した最大侵食深さ (mm/200,000 km)

金属被覆	抑 制 剤	A 2				A 4				B 2				B 4				各ライナ中 最大深さの	
		a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	平均	最大深さ
亜鉛溶射	クロム酸塩	1.53	N	0.48	N	1.43	N	N	N	—	—	—	—	0.14×	0.14×	0.52	N	1.19	1.53
	乳 化 油	0.79	N	N	N	1.03	N	0.63	N	0.62	N	0.57	N	0.64	N	0.93	N	0.84	1.03
熔融アルミ ニウムメッキ	クロム酸塩	—	—	—	—	0.14×	0.14×	0.14×	N	0.37	N	1.10	N	1.38	N	1.64	N	1.05	1.64
	乳 化 油	1.52	N	0.68	0.46	2.08	N	N	0.72	0.98	0.43	1.10	N	0.95	0.60	0.55	N	1.41	2.08
ステンレス鋼 溶 射	クロム酸塩	N*	N	N	N	1.49	N	N	N	0.25*	N	N	N	—	—	—	N	0.08	0.25
	乳 化 油	3.20*	N	1.10	N	N	N	0.44	N	1.10*	N	0.71	N	N	N	N	N	1.45	3.20
青 ニッケル, クロムメッキ	クロム酸塩	N	N	N	N	—	—	—	—	0.03+	0.03+	0.03+	0.03+	N	N	N	N	0.01	0.03
	乳 化 油	0.03+	0.03+	0.03+	0.03+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	0.01	0.03

(注) 深さ測定方向

(単位: mm)

- +: 青銅, ニッケル層間の剝離によるもの
- ×: 被覆の剝離によるもの
- *: ステンレス鋼 A, 他はステンレス鋼 B
- N: 侵食を全く発生しないもの

0.15, Si: 0.58, Mn: 8.43, Ni: 4.18, Cr: 18.05, フェノール系樹脂シールまたは機械加工仕上げ, 平均膜厚 300 μ

(4) 青銅, ニッケル, クロムメッキ

メッキ条件は前述のキャビテーション用試験片と同一で, 膜厚はそれぞれ 青銅メッキ 20 μ , ニッケルメッキ 20 μ , クロムメッキ 7 μ

4.2 冷却水防食処理

冷却水系統全般の防食上, 現車試験で既に効果を確認している抑制剤を適用し表 1 に示す冷却水処理を行なった。

4.3 試験結果および考察

供試被覆ライナの防食状態, 侵食進展速度などを調査するために, 約 10 万 km 運転後, 代表的供試ライナにつき中間検査を行ない, 約 20 万 km 走行後, 全ライナの腐食調査を行なった。損傷の侵食深さは顕微鏡を用いて, 各ライナの発生箇所ごとに数点以上測定し, その中最大深さを各被覆別にまとめたものを表 2 に示す。ライナ素地の最大損傷深さと運転走行キロとの関係を図 9 に示す。約 20 万 km 走行後の特徴ある腐食例を図 10 a~e に示す。

これらの試験結果の概要は,

図 9 ライナ最大損傷深さと走行キロの関係

図 10 約 20 万 km 走行後の各種金属被覆シリンダライナのキャビテーション損傷

(1) 孔食またはかい(潰)食状の損傷はスラスト側(A列吸気側, B列排気側)に著しく, これと 180°の反対側に弱く発生, さらにこれらと 90°の両側に弱く起こる傾向を示す。

が軽減された。

(4) 亜鉛溶射ライナはクロム酸塩処理において, 孔食の発生域が著しく減少され, かつ侵食軽減効果が認められたが, 乳化油処理においては走行 10 万 km 以内にほ

(2) 上下かん(嵌)合部分(本試験では不メッキ)に異常なスキマ腐食が発生することがあり, 十分な防食方法を適用する必要がある。

(3) 同一供試ライナの損傷について, 走行 10 万 km および 20 万 km 後における素地の侵食速度から, 1) かなり急速に進展するもの, 2) 孔食を発生しているが進行速度の小さいもの, 3) ほとんど腐食されないものに分類される。

(4) 侵食部の顕微鏡観察より深さ 3 mm 以内では, グラファイトに沿う腐食の進展は見られるが全然亀裂は発見されない。

金属被覆別に防食効果を要約すれば,

(1) 青銅, ニッケル, クロム三層メッキライナは最も良好で, 冷却水のクロム酸塩および乳化油による腐食抑制剤処理において, それぞれ損傷を完全に防止し得た。

(2) ステンレス鋼溶射ライナは無処理に比べ損傷面積は顕著に減少されたが, 深い孔食を発生することがあり, 特に乳化油処理においてその傾向がみられた。

(3) 溶融アルミニウムメッキライナの損傷面積は比較的広く, 潰食状に進展したが, クロム酸塩処理において, 侵食速度

とんど膜は剝脱した。

以上シリンダライナに発生した損傷の進展について、ライナ表面に局部的に強くかつ断続的なキャビテーションが発生するものと想定すれば、空洞消滅時の衝撃圧による瞬間的活性面の露出と抑制剤による防食化成被覆の補修に大きく関係するものと思われる。被覆の活性電位が素地より貴である場合、素地の腐食傾向を示し（たとえばステンレス鋼Aの侵食）、卑の場合（たとえば亜鉛、アルミニウム）は素地の防食作用を示すことが考えられるが、冷却水中の腐食抑制剤および溶存酸素の作用など腐食性環境の影響を十分考慮する必要がある。本機関ライナの完全損傷防止のためには、被覆の硬さ（たとえばクロムメッキの場合、Hv 約 800）、耐食性、素地に対する強度などが要求され、さらに冷却水防食処理は不可欠と思われる。また実用的には、要求される運転走行キロにより、内面摩耗速度を考慮の上、適当な金属被覆を選定することもできるだろう。

5. 結 言

磁わい振動法によりキャビテーション発生下の自然電極電位の挙動から金属被覆のキャビテーション初期抵抗時間が推察できる。金属被覆鋳鉄に対して振幅と初期抵抗時間との間に皮膜のキャビテーション疲れ破壊曲線を描き、この曲線の性質から被覆の耐キャビテーション・

エロージョン性を検討した。その結果耐エロージョン性は次のようである。

青銅 (25 μ) + Ni (25 μ) + Cr (7 μ) > SUS 27 > 青銅 (20 μ) > 溶融アルミメッキ > 亜鉛溶射

実車のライナに金属被覆を適用して冷却水腐食抑制剤処理の併用において、青銅 + Ni + Cr 三層メッキで損傷を完全に防止し得、ステンレス鋼溶射、溶融アルミニウムメッキおよび亜鉛溶射はかなりの軽減効果を有し最大侵食深さ 1.5~3.0 mm/200,000 km で、いずれの損傷部分にも亀裂は発生していない。

限られた被覆について、実験室試験と実車試験の対比を試みたが、かなり異なった結果が得られ、さらに実車に近い条件での実験室試験方法の検討が肝要と考えられる。

終りに現車試験にご協力くださいました関係各位に深く感謝の意を表します。（昭和 39 年 3 月 27 日受理）

文 献

- 1) 柴, 鬼村: 三菱重工技報, 5, No. 3 (1963)
- 2) 露木: 防蝕技術, 10, No. 11, 481 (1961)
- 3) L. A. Glikman: Corrosion-Mechanical Strength of Metals, (Translated by J. S. Shapiro) (1962)
- 4) J. Z. Lichtman, D. H. Kallas, C. K. Chatten & E. P. Cochran: Corrosion, 17, No. 10, 119 (1961)
- 5) 柴, 鬼村: 防蝕技術, 12, No. 3, 149 (1963)
- 6) M. S. Plesset: Corrosion, 18, No. 5, 181 t (1962)