エロージョン・コロージョン

松 村 昌 信*

*広島大学工学部

Erosion-Corrosion

Masanobu Matsumura*

*University of Hiroshima, Department of Chemical Engineering

Definitions and classifications of erosion-corrosion and of related terms are discussed through a historical review of studies on cavitation erosion. A review is made of unified theories on erosion of solids due to cavitation, impingement by liquid and solid particles, as well as of those on the mutual interaction of erosion and corrosion. This is followed by some thought on areas for future research.

はじめに

本稿は“入門講座”の主旨に沿って、この分野の総説ではなく、むしろ概括された方向を示すことを目的とした。そのため引用する文献はできるだけ画期的なものに限り、また、複数の研究者（または報告）によって確認された事象は出典なしに記述した。

1. 緒 論

1.1 定義と分類

エロージョン・コロージョンとは、エロージョンとコロージョンが同時に進行している現象と定義したい。ここで、コロージョンはいわゆる電気化学的腐食であり、エロージョンは ASTM の用語規格¹⁾によれば、“キャビテーションまたは液滴や固体粒子の衝突による局部的、機械的、衝撃的な外力を受けて材料表面が徐々に脱離する現象を言い、化学的要因による脱離は含めない”と定義されている。

エロージョンとコロージョンが同時に進行するとき材料が受ける浸食量は、これらが独立に進行するとき生ずる損傷量、腐食量よりは一般に大きくなる。機械的外力と化学反応が重畳し、互いに影響し合うこのような現象は一般にメカノケミカル現象と呼ばれている。エロージョン・コロージョンは応力腐食割れや腐食疲れと共にこの範疇に入るが、機械的外力のみでも損傷を引き起す点や、材料が母材表面から直接脱離する点で、これら両者よりは概して機械的因子が大きい。同じメカノケミカル

現象に乱流腐食、または引込口腐食 (turbulence, inlet tube-corrosion) がある。いずれも熱交換器チューブ内面の管板に近い個所や、曲り管などの局部的に流速が高くなる部分が他よりも甚しく腐食を受ける現象で、液の流動によって腐食が加速されているが、機械的因子だけでは損傷を引き起すことができないので、先に述べた定義のエロージョン・コロージョンには含まれない（逆にこの類の腐食をエロージョン・コロージョンと呼び、先に述べた定義によるものをキャビテーション・コロージョンと呼ぶ研究者もある²⁾）。

擦過腐食または摺動腐食 (fretting corrosion) もメカノケミカル現象で、腐食と摩耗の重畳によって生ずる。摩耗は損傷の機構によって凝着摩耗 (adhesive wear)、疲労摩耗 (surface fatigue) および研摩耗または粉体摩耗 (abrasive wear) に大別される。凝着摩耗は大きな力で強く押し付けられた二面の突起部が凝着接合されるために生ずる。力が弱く、突起部が凝着しなくても繰返し押し付けられると、接触部下の深部で生ずるせん断応力のために疲れを生じて疲労摩耗となる。しかし、凝着摩耗、疲労摩耗はそれを生ずる力が衝撃的である必要はなく、そのため前述の定義によるエロージョンには属さない。したがって、腐食と疲労摩耗が重畳して生ずると考えられる擦過腐食 (摺動腐食) はエロージョン・コロージョンには属さないことになる。研摩耗 (粉体摩耗) は摩耗を生ずる粉体 (固体粒子) の挙動によってさらに細分化される。すなわち、エメリー紙のように粉体が固定されている場合と、サンドブラストのように粉体が自由に材料表面に衝突する場合である。ASTM のエロージ

* 〒730 広島市千田町 3 丁目 (Sendamachi-3, Hiroshima 730, Japan)

ョンの定義に挙げられた固体粒子の衝突は後者に相当する。

以上の検討を要約すれば、冒頭に述べた定義はむしろ狭義のエロージョン・コロージョンであろう。これに対してエロージョンを任意の機械的外力による作用と考え、エロージョン・コロージョンをこの外力成分によって腐食が加速される現象と広義に解釈すれば、乱流腐食(引込口腐食)や擦過腐食(摺動腐食)もその範囲に入る。しかし本稿では、むしろ狭義の定義に従ってまずエロージョンについて、ついでそれにコロージョンが重畳した場合について述べる。

1.2 用語の変遷

前節の定義と分類は、エロージョンの定義以外は一私見に過ぎず、この外多くの定義や分類がなされている。これは定義や分類がその基準(例えば浸食の形態、発生機構)によって異なり、また、関連する現象の機構が解明されるにつれて、さらに細分化され変化することを考慮すればむしろ当然であろう。エロージョン・コロージョンの中で特にキャビテーションに関連する定義や用語の意味はあいまいで、いろいろに解釈されている。例えば、キャビテーションは先の ASTM の用語規格¹⁾では“液中における蒸気またはガスを含む気泡の発生・消滅”と定義されているが、ドイツには流体キャビテーション (Flüssigkeitskavitation)、材料キャビテーション (Werkstückkavitation) なる用語があり、後者はキャビテーションに曝された材料が損傷を受けて、外見上海綿状に穴があく現象の意味で用いられている³⁾。また、キャビテーション・コロージョンなる用語もあることは先に述べた。このように用語の意味がいろいろに解釈されている理由は、キャビテーション・エロージョンでは材料の浸食機構・過程が複雑な上、キャビテーション気泡の発生、崩壊、衝撃圧の発生、材料の損傷が瞬時に起る、さらにこの現象ではほとんどの場合エロージョンとコロージョンが重畳していたことによる。したがってキャビテーション・エロージョンに関する研究の当初は、正にエロージョン・コロージョンの研究そのもので、まずエロージョン成分とコロージョン成分を分離することが主題であった。両者の分離が確立されて改めて、重畳の効果すなわちエロージョン・コロージョンが問題となった。

キャビテーションという用語が初めて用いられたのは、1800年代末期に英国の駆逐艦のスクリュープロペラが高速試運転中に壊滅的な損傷を受けたときである。液中で気泡が発生・消滅しただけで金属に損傷を与えるだけの力が生ずるか否かについて、Lord Rayleigh⁴⁾ は1927年に気泡径がもとの1/20まで減少したとき、その周囲に数千気圧の衝撃圧が生ずるという理論解を得た。

しかし、その後の数多くの研究者の意見は必ずしも一致せず、特にキャビテーションによる金属の浸食が機械的作用によるものか、それとも電気化学的腐食あるいは高温融解、瞬間反応などの化学的作用によるものかの論争が続いた。機械的作用が主因と見なす研究者は腐食を受けないガラス、水晶、ペークライト、金などの材料でもキャビテーションによって損傷を受けること、損傷後の金属をX線で検査した結果、明らかに塑性変形が生じていたことなどを根拠にした。これに対して化学的作用を支持する側は、水車羽根や船舶のプロペラのキャビテーション浸食が陰極防食によって完全に防止された報告を根拠とした。

この論争に終止符を打ったのは、両者の内のどちらが正しいというものではなく、いずれの場合も機械的外力因子と化学的因子が共存していて、その内どちらが支配的であるかは、その状況によって異なるという考え方である。Preisner と Tytell⁵⁾ はその割合について明解な見解を示した。彼らは機械的因子と化学的因子が浸食全体に寄与する割合に基づいて、キャビテーション浸食の機構を、1) キャビテーション変形および破壊、2) キャビテーション疲れ、3) キャビテーション腐食に分類した。まず、キャビテーション変形および破壊は、いわゆる迅速試験法として材料の耐キャビテーション・エロージョン性試験に用いられる加速された試験装置(磁歪振動法、後述)の試片に生ずる。さきに述べたガラス、水晶などの損傷例や損傷後の試片をX線で検査した結果、塑性変形を確認した実験例はこの機構に属する。材料表面は大きな力によって短時間で変形したり脱離するので、疲れや腐食は損傷にほとんど寄与しない。この種の機構によるキャビテーション損傷を防止するには、金属表面に過大な陰極電流を流して水素ガスを多量に発生させ、これらの非凝縮性ガス気泡の機械的クッション作用によってキャビテーション気泡消滅に伴う強大な衝撃圧を緩和する以外に方法はない。電流密度 250 mA/cm² の外部陰極電流によって海水中におけるキャビテーション損傷を防止した例が報告されている。

キャビテーション疲れは、キャビテーションによる機械的力が材料の降伏点より十分小さいときに生ずる。浸食発生までには比較的長時間を要するので腐食が浸食速度に影響する割合が大きい。この種の機構によるキャビテーション浸食は船舶のプロペラや水力機械などの実際の機械や装置に多い。浸食を受けた船舶のプロペラに典型的な疲れによる結晶粒内クラックが生じていたことが報告されている。0.1 N KCl 溶液中の軟鋼のキャビテーション浸食が 1 mA/cm² 程度の防食電流によって 70% も減少したという報告もあり、この種の機構では腐食を防止することによって浸食は大幅に減少する。

キャビテーション腐食は、気泡消滅に伴う衝撃圧が非常に小さく、金属自体には機械的力を及ぼさないが、金属表面にある保護皮膜を破壊したり腐食生成物を除去することにより腐食を促進する場合である。この状態での金属の浸食は全く電気化学的なもので、通常陰極防食により完全に防止できる。

以上の見解は現在一般に受け入れられている。すなわちキャビテーション・エロージョンは、ASTM の定義にも述べられた通り純機械的なプロセスであって、腐食が生ずるような環境では、それによって加速される。しかし腐食の影響が顕著に現れるのはキャビテーション強度が低い場合に限られる。

2. エロージョン

2.1 液滴衝突によるエロージョン

液滴の衝突による材料の損傷が問題となったのは、蒸気タービンの高速化が進んだ 1900 年代初頭である。水蒸気から凝縮した水は固定羽根の後縁から小滴となって蒸気に同伴し、高速回転している回転羽根に衝突して損傷をもたらした。現在ではこの種のエロージョンは、雨中を高速で飛行する航空機の窓、レーダードームの失透やヘリコプターの回転翼前端的損傷として現れるので、一般にレインエロージョンとも呼ばれている。損傷の直接原因となる衝突速度は液滴自体の速度ではなく、むしろ回転羽根や航空機など材料側の移動速度である。

液滴が固体表面に衝突したとき生ずる衝撃圧の概算値は、液滴の運動エネルギー（固体表面との相対速度を用いる）が衝突の際に液体の圧縮性によって歪エネルギーに変換されると仮定して算出される。円柱状の液滴を考え、その速度を V とすると円柱の頭部に Δh の厚さをもつ層の単位面積当りの運動エネルギーは $(1/2)\rho_L V^2 \Delta h$ である。衝突によって円柱が固体表面で停止させられると、運動エネルギーは液の圧縮歪エネルギー $(1/2)E_L P^2 \Delta h$ に変換される。ただし ρ_L , E_L はそれぞれ液の密度および圧縮率である。これらのエネルギーを等置すると衝撃圧 P は

$$P = V \sqrt{\rho_L / E_L} \quad (1)$$

液体中での音速 C_L を導入すると、

$$P = \rho_L C_L V \quad (2)$$

さらに固体表面の圧縮性と液滴の衝突角 θ (図 1 参照) を考慮に入れると P は上式によって算出される値より小さくなり^{6,7)},

$$P = \frac{\rho_L C_L V \cos \theta}{1 + (\rho_L C_L) / (\rho_s C_s)} \quad (3)$$

添字の s は固体を表す。 ρC はインピーダンス z と呼ばれ $z_L \ll z_s$ で液滴が表面に直角に衝突する場合は式 (2) と (3) は等しい。水滴の場合 ($z_w = 1.46 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$),

図 1 液滴の衝突速度と衝撃圧

式 (3) に基づく衝突速度と衝撃圧の関係は図 1 のようになる。例えば水滴が 720 m/sec で固体表面に衝突する場合、固体の圧縮性を無視すれば ($z_s/z_w = \infty$), 図 1 より P は約 1050 MN/m², すなわち 107 kg/mm² となる。Brunton⁸⁾ が頭部直径約 3 mm の水ジェットを同じ 720 m/sec でピエゾメーターに衝突させたとき測定された衝撃圧は 94 kg/mm² であった。両者は良く一致している。また、その値は軟鋼の降伏点 (20~30 kg/mm²) を充分超えているので、この速度では 1 回の衝突で軟鋼表面には塑性変形が生ずる可能性がある。

コロージョンの作用が問題となるのは上記の例よりも衝突速度が遅く、多数回の衝突後に初めて損傷が生ずる場合であろう。このような損傷過程を Springer⁷⁾ は図 2 のように類型化した。縦軸は単位面積当りの減量 w , 横軸は単位面積当りの衝突回数 n である。減量が始まるの

図 2 損傷過程の類型化

は n_i 回の衝突の後で、それまでの潜伏期間では減量はない。この期間、固体材料は振りと曲げ応力下にある棒状試片と同じ疲れ挙動をすると仮定して、 n_i に対して次式を与えた。

$$n_i^* = 7 \times 10^{-6} (S/P)^{5.7} \quad (4)$$

ただし、 $n_i^* = n_i (\pi/4) d^2$ 、 d は液滴の直径、 P は式 (3) または図 1 より得られる衝撃圧、 S は材料の疲れに対する抵抗力を代表する値で次式によって算出される。

$$S = 4\sigma_u(b-1)/(1-2\nu) \quad (5)$$

ここで σ_u は極限強さ、 ν はポアソン比、 b はその材料の疲れ挙動を表わす $S-N$ 曲線から得られる物性値である。式 (4) と実験との比較は図 3 に示すように良い結果を得ている。

しかし、 n_i 回以後の損傷速度や 1 回の衝突で生ずる損傷に対しては実験結果と良い一致を示す理論値は得られ

図 3 潜伏期間 n_i^* と S/P の関係

ていない。その理由は、そのような状況における材料の損傷が図 4 に示したように複雑な過程によって生ずるためと考えられる。すなわち、1) 衝突の瞬間、固体表面は液滴の頭部面積に等しい円形面積に圧縮荷重を受ける。この円の外周には半径方向に引張力が働く。脆性材料は引張力に弱いので引張方向に対して直角に、したがって同心円状にクラックが発生するが、圧縮が働く中心部はほとんど損傷を受けない (図 4 (a))。衝突速度が大きければ柔らかい材料は円筒状に打抜かれる。2) 液滴は固体表面に衝突した直後、半径方向に流れ出し固体表面に存在するきずや衝突の際に生じたクラックなどの段に衝突して、主にせん断により破壊する (図 4 (b))。3) 硬い脆性材料では、板の衝突面で生じた圧縮波が固体内を減衰することなく伝播し、その裏面で反射するとき引張力が働く。そのため衝突面の裏側に半径方向のクラックが生ずる (図 4 (c))。

2.2 固体粒子衝突によるエロージョン

ヘリコプターやホバークラフトに用いられているタービンエンジンは 1 時間当たり 1~13 kg の砂を吸込む。そのためコンプレッサの羽根の表面は常に砂粒の衝突によって削られ、条件によっては通常の 10~20% 程度の寿命しかない場合もある。河川水、原油に含まれる土砂によってポンプや配管が浸食を受けた例も報告されている。化学装置に関しては、石油の接触分解に固形流動触媒が導入されてからは、反応器、サイクロン、曲管、スライドバルブなどが大きな損傷を受けるようになった。

固体粒子の衝突に起因するこの種のエロージョンの特色は、2 種類の機構によって材料が損傷を受けることである。第 1 の機構は固体粒子が材料表面に対してほぼ直角に衝突する場合で、損傷面は凹凸が激しく、コンクリート、ガラス、陶磁器などの、硬くてもろい材料に損傷が生じやすい。第 2 の機構は粒子が比較的浅い角度で衝突する場合で、主に切削によって損傷が生ずる。そのため材料表面には引っかききずを生ずるが、クラックは生じない。柔軟く延性に富む材料がこの種の損傷を受けやすい。実際には第 1 および第 2 の機構による損傷が同時に生じていると考えられるが、硬くてもろい材料は第 2 の機構による損傷をほとんど受けない。

P : 圧縮, T : 引張り, S : せん断

図 4 液滴衝突による固体の損傷形態

Bitter⁹⁾ は上述の2種類の機構に対して損傷量を求める式を理論的に導いた。まず第1の機構について、衝突粒子の運動エネルギーが固体表面部の弾性および塑性変形に費やされると仮定し、球形粒子の場合について、それぞれのエネルギー量を Hertz の理論式から求め、損傷量 W_d を次式で与えた。

$$W_d = (1/2)M(V \sin \alpha - K)^2 / \varepsilon \quad (6)$$

ここで、 M : 衝突粒子の総質量、 V : 衝突速度、 α : 衝突角 (図5参照)、 ε : 単位体積の材料を脱離させるに要するエネルギー、 K : 固体表面がちょうど塑性変形を起すような衝突速度で、材料および粒子のヤング率、ポアソン比などの物性から求められる。

また、第2の機構については粒子の水平方向の運動エネルギーの減少が材料成分を脱離させるに要したエネルギーに等しいと仮定して次式を与えた。

$$W_{c1} = \frac{2MC(V \sin \alpha - K)^2}{\sqrt{V \sin \alpha}} \times \left[V \cos \alpha - \frac{C(V \sin \alpha - K)^2}{\sqrt{V \sin \alpha}} \right] \quad (7)$$

$$W_{c2} = (1/2)M[V^2 \cos^2 \alpha - K_1(V \sin \alpha - K)^{3/2}] / \xi \quad (8)$$

ここで ξ は ε と同意義、 K_1 は材料の物性から、 C は材料および粒子の物性から計算される定数である。式(7)は粒子が損傷を与えるプロセスを終了して表面から離れるときまだ表面と平行な速度成分を持っている場合に、式(8)はそれが無い場合に、それぞれ適用される。

柔らかい材料は主に第2の機構で損傷を受けるが、第1の機構による損傷も受けるので全損傷量 W_t は、

$$W_t = W_d + W_{c1} \text{ または } W_t = W_d + W_{c2} \quad (9)$$

式(9)と直径0.3 mmの铸铁ペレットをアルミニウム板に衝突させた実験結果は、図5に示すように良く一致している。図中の α_0 はこれより小さい角度では W_t に式(7)が、それ以上では式(8)が適用される衝突角度であ

る。第1の機構による損傷が最大になる α は 90° であり、一方第2の機構では $20^\circ \sim 30^\circ$ であることがわかる。

ところが Sheldon⁹⁾ が種々の材料に SiC 粒子を 150 m/sec の速度で衝突させた実験によると、粒子平均径を $127 \mu\text{m}$ から $9 \mu\text{m}$ に変えただけで脆性材料の示す挙動は一変し、まるで延性材料のような挙動を示した (図6)。この原因は粒子の大きさの効果を考慮に入っていない Bitter の式では説明できないが、Sheldon と Finnie¹¹⁾ が脆性材料に対して与えた損傷式、

$$W = k r^a V^b \quad (10)$$

を用いればある程度説明できる。式(10)は Bitter が用いたエネルギー収支ではなく、脆性材料の破壊は負荷を受けた材料内部に分布する欠陥に依存するという Weibull¹²⁾ の理論に基づいている。すなわち r は衝突粒子の凸部に接する球の半径で、 a, b は材料内の欠陥の分布状態を表わす Weibull のパラメーター m によって計算される定数、 k は m の外に材料の弾性係数 E 、極限強さ σ_n に依存する定数である。この式によれば W は粒径の a 乗 (a は通常 $3 \sim 4$) に比例するので、粒径が小さくなれば第1の機構による損傷量が急激に減少して衝突角度 α に対する損傷量の挙動が変化することが予想される。しかし Sheldon はむしろ粒子衝突による損傷機構を脆性材料と延性材料に分けて考えることに問題があるのではないかと指摘している。何故なら、これらの損傷には多くの共通点があり、例えば m の増大と共に材料の脆性挙動も増大するにもかかわらず、材料の損傷に対する抵抗を意味する $1/k$ の値は $\sigma_u^2/E^{0.8}$ に近づき、これはキャビテーション・エロージョンに対する延性材料の抵抗 (後述) とほぼ一致すると述べている。

なお、Bitter のエネルギー理論によれば損傷は衝突速度の2乗に比例すべきであるが、実験によれば脆性材料で $0.3 \sim 1.6$ 乗、延性材料で $2.4 \sim 2.7$ 乗に比例する。

2.3 キャビテーション・エロージョン

1.2 で述べた Lord Rayleigh によるキャビテーション衝撃圧の大きさの計算は、液滴衝突の衝撃圧の場合と同様にエネルギー収支より求めたものである。気泡は球形を保ったままでその体積を減ずると仮定し、気泡壁の移動に伴う液全体の運動エネルギーが運動の停止、すなわち気泡の収縮が停止したとき圧縮エネルギーに変換されるとして、球径が $1/20$ までに減少したとき数千気圧の衝撃圧が発生するという計算結果を得た。これに対して Naudé と Ellis¹³⁾ は、気泡は崩壊の際に球形のまま体積を小さくするのではなく、ある不安定要因から気泡内部に向かって液ジェットを生じて崩壊するという理論解を得た。Plesset と Chapman¹⁴⁾ の同様な計算によれば固体壁に付着した直径1 cmの気泡の崩壊過程は図7

図5 損傷量に及ぼす衝突角の影響

図 6 損傷量に及ぼす衝突粒子径の影響 平均粒子径: (a) 127 μm , (b) 9 μm

図 7 気泡の崩壊過程

のよう、同図の J のときの液ジェット速度は 128 m/sec に達し、これは液滴衝突と同様な機構で材料の損傷を引き起すに充分な速度であると述べている。Ivany¹⁵⁾は高速度カメラを用いて図 7 のような気泡の非対称崩壊過程の撮影に成功した。これらを根拠に現在では気泡の非対称崩壊説が有力である。

Erdmann-Jesnitzer と Louis¹⁶⁾はキャビテーションによる材料の損傷を上記の気泡内液ジェットの衝突によるものと考え、これを液滴衝突の場合と対比した。注目すべきは、衝突速度が同一であっても衝突表面を覆う液膜の厚さによってアルミニウム試片に生ずるくぼみの形状大きさは異なった (図 8)。このことは気泡が崩壊する場合、固体表面に対する気泡の位置によって材料に作用する衝撃圧の大きさが異なることを示している。遠藤と西村¹⁷⁾は衝撃圧の大きさ分布を図 9 のように累積ひん度で表わした。図中の (a) の場合、ある硬さの材料に対し

図 8 表面の液膜厚さが損傷に及ぼす影響

図 9 キャビテーション衝撃圧の大きさ分布

て P_p より大きな衝撃圧が塑性変形を生ずる。疲れ破損を生ずる限界の衝撃圧 P_f は P_p より小さいので、材料は同時に疲れによっても損傷を受け、損傷の発生は早く

初期の潜伏期間は認められない。衝撃圧が小さく (b) のような累積ひん度の場合は、 P はその材料の P_p より小さいので 1 回の衝撃では塑性変形は生じなくて、疲れ破損のみを生ずる。この場合は潜伏期があり、(a) に比して腐食の影響が大きいと思われる。

ほとんどの工業材料はキャビテーション衝撃圧と図 9 (b) のような関係にあると思われ、損傷速度の経時変化は図 10 に示すように潜伏期 (期間 1) をもっている。潜伏期の後に損傷速度は急激に増加し最大値に達するとその後は漸減する。このような損傷速度の経時変化は Thiruvengadam ら¹⁸⁾ が初めて見出した。彼らはさらに、縦軸、横軸にそれぞれ最大損傷速度および最大損傷速度に達する時間を基準にした相対損傷速度、相対試験時間をとれば、この関係はすべての材料について同じ形となって重なる、そして最大速度を過ぎた後の損傷速度の減衰が急速な材料ほど、キャビテーション・エロージョンに対する抵抗が大きいと述べた。これに対して松村¹⁹⁾ は材料は初期において延性破壊を、ついで脆性破壊を受ける。各過程に応じて損傷速度対時間の曲線に極大値が現れる。最大値が一つしか存在しないのは、材料特性と試験条件の組合せによって、どちらかの過程が無視できるほど小さくなった場合にすぎないことを明らかにした。

材料の耐キャビテーション・エロージョン性を代表する物性値としては引張強さ、極限強さ、硬さ、降伏点、疲れ限度などいろいろ検討されたが、現在のところ単一の物性値で耐エロージョン性を代表させることはできない。Thiruvengadam²⁰⁾ は材料が破壊されるまでに吸収された歪エネルギーを、その材料の極限強さと伸びから概算し、その値と損傷速度の逆数 (エロージョンに対する抵抗) と比較したところ、図 11 に示すように広い範

図 10 損傷速度の経時変化

図 11 歪エネルギーと体積損傷速度の関係 (振動数: 14 kHz, 振幅: 20 μ m, 試験液蒸留水, 27°C, 試片直径: 15.9 mm).

図 12 磁歪振動法試験装置

囲にわたって比較的良好な相関を得た。

この外、キャビテーション・エロージョンに関する問題として試験方法が挙げられる。一般にキャビテーションを発生させるには流体と物体との相対速度を大きくしなければならないが、多量の流体を動かすには大きなエネルギーを要する。そこで小さな試片を液中で上下振動させて、その表面にキャビテーションを起す、いわゆる磁歪振動法試験装置が開発された。この装置の一例を図 12²¹⁾ に示す (図 10, 11 はこの種の試験装置による)。この方法では試片が小さくて (8~16 mm) 大きな動力を必要としないので、現在各国で広く用いられ、その試験法規格²²⁾ も作られている。ただし、キャビテーションの発生状況が実際の機械・装置の場合と異なるため、材料の受ける損傷の機構が実際のそれと同じであるかどうか

長い間議論された。この問題について松村、津田²³⁾ は、磁歪振動法では振動数、振幅などの試験条件を選ぶことによってむしろ任意の機構で試片に損傷を与えることができることを明らかにした。

3. エロージョンとコロージョンの重量

機械的力と化学的力が同時に作用するとき、材料の受ける浸食はこれら力の大小関係、材料特性およびそれらの組合せによって多様で複雑な影響を受ける。機械的外力が金属のコロージョンに及ぼす影響は弾性変形と塑性変形では異なり、さらに塑性変形でも過去に塑性変形を受けた材料が腐食性環境に置かれる場合と、腐食環境で塑性変形を受ける場合では機構が異なる。逆に腐食性環境が材料の損傷挙動に与える影響としては、吸着による表面エネルギーの低下 (例えば Reh binder 効果など) に起因する機械的性質の劣化が考えられる。

狭義のエロージョン・コロージョンでは影響の多少の差こそあれ、これらのすべてが同時に作用する可能性がある。広義の場合は上記の効果がすべて作用するわけではないが、この外に流速の影響などが加わる。

3.1 広義のエロージョン・コロージョン

流速が増加すると腐食速度は原則として増加する。原因はカソード反応で消費される溶存酸素の供給が増加するためと一般に説明されている。しかし、酸素の供給によって腐食生成物が新たに生じたり、通気差電池の形成が防止されかえって腐食速度が減少することがある。流速が 1 m/sec 以下では、流速変化は直接腐食速度を変えるのではなく、むしろ腐食プロセスを変えるので、その影響は金属と環境の組合せによって異なる。

ところが銅合金、アルミニウム合金、合金鋼などに共通して、静止水中では腐食しなかったものがある流速 (3~10 m/sec) 以上では急激に腐食するようになる。また、系全体ではその流速に達していなくても、管のわん曲部や熱交換器の入口、さらには海水冷却器に詰った貝がらの付近などの二次流を生ずる個所で、材料がえぐり取られるような浸食が生ずることがある。ほとんどの場合、不動態皮膜が存在する条件なので、この皮膜が機械的作用によって破壊されることが主因と考えられた。そのため、この現象をエロージョン・コロージョンと呼ぶこともある。

Loss と Heitz²⁾ はすきま 4 mm の二重円筒 (内筒直径 12 cm) の内壁に試片 (銅、黄銅、鋳鉄) を取り付け外筒を 7000 rpm で回転させ、3% 食塩水中の腐食に対する流速の影響についてつぎの結果を得た。1) ある臨界流速を超えると急激に浸食速度が大きくなる。2) 試験開始直後は流速の影響は無く、長い潜伏期間 (50~100 hr) の後に流速の影響が現れる。3) 流れの乱れのあ

図 13 エロージョン・コロージョン過程

1. 浸食前, 一次皮膜
2. 二次皮膜の成長
3. 物質移動の増大
4. アノード部とカソード部の分離

るところでは, 最初は均一に分布していたアノード部とカソード部が, やがてそれぞれ 1 個所に集合する。4) 試片の分極曲線にはターフェル域が存在する。5) 電極反応の抵抗は腐食速度の急増と共にアノード支配からカソード支配へ移る。6) 試片表面における圧力変動や摩擦力はむしろ小さく, 走査型電子顕微鏡による観察では不働態皮膜が機械的に破壊された痕跡は見出せなかった。

これらの結果に基づいて Loss らはこの種のエロージョン・コロージョンの機構を図 13 のように説明した。

1. 一次皮膜で表面を覆われた金属が環境液と接触する。
2. 一次皮膜は変質して環境に応じた二次皮膜が成長する。皮膜の穴を通しての物質移動は徐々に妨げられる。アノード部とカソード部はまだ均一に分布している。
3. 流れの速い場所の物質移動は他より速いので, アノード反応も速くなり, 穴は大きくなる。金属イオンが溶出し, 皮膜は薄くなる。
4. 浸食が進み, アノード部の物質移動に対する抵抗がさらに減少すると, アノード部とカソード部が完全に分離してエロージョン・コロージョンの状態になる。

結局, 広義のエロージョン・コロージョンの本質は, すきま腐食や孔食と同様の局部腐食であって, 機械的作用による皮膜の破壊が主因でないことを明らかにしている。皮膜の機械的破壊が起るのは上記の例より機械的作用の大きい場合で, 例えばスラリーを輸送する管の浸食²⁴⁾がこれに相当する。

塑性変形を受けた材料の腐食について, 竹本と末沢²⁵⁾は引き抜き加工 (断面収縮率 9.3~40.1%) した軟鋼棒の希塩酸中 (pH 4~2) における腐食試験を行い, つぎの結論を得た。被加工材の腐食速度は焼鈍材より大きい。しかし, 腐食速度に対する加工の影響が現れるのは初速度に限られ, 1) 冷間加工によるフェライトの不均一化, 2) パーライト中のセメンタイトの変化に起因する水素ガス発生型カソード反応の増加, がその主因である。冷間加工による腐食初速度の定量的変化は複雑で, 低 pH 域では環境液中のアニオン種, 濃度, 温度によっ

て, また高 pH 域では錆層中の腐食生成物など, 数多くの因子の影響を受ける。

3.2 狭義のエロージョン・コロージョン

腐食環境下でのエロージョンでは, 材料は大きさに広い分布のある衝撃圧を受けているため, 多様な腐食-機械的外力間の相互作用が生ずる。その上, エロージョンのプロセス自体が加わって現象はさらに複雑になる。例えば金属材料が弾性変形を受けると, 金属内への水素の拡散速度や溶解度 (吸蔵量) が変化し, 水素電極電位が影響を受ける。一方, キャビテーション気泡の崩壊の際に生ずる衝撃圧, あるいはそれに附随して発生する高温によって H_2O が H と O に分解し, H が金属内に吸収されて金属を脆化し損傷を大きくするという見解もある。弾性変形は腐食と金属脆化の両面からキャビテーション浸食に影響を与える可能性がある。このような複雑さのため, 狭義のエロージョン・コロージョンでは具体的なメカニズムを論ずるまでに至っていない。そこで, 量的関係についての報告を二, 三取り上げ, その結果を比較する。

Waring²⁶⁾ らは磁歪振動法キャビテーション試験装置を用いて実験を行い, 分極抵抗法などによってエロージョン・コロージョン下における腐食速度を測定した。それによると軟鋼のイオン交換水中 (腐食の効果は無視できる) における損傷速度は $90 \times 10^{-8} \text{ mg/min}$ であるが, 3% 食塩水中では約 3 倍の $260 \times 10^{-8} \text{ mg/min}$ に増加する。このとき分極抵抗法によって測定された腐食速度は $10 \times 10^{-8} \sim 20 \times 10^{-8} \text{ mg/min}$ であった。すなわち, エロージョンとコロージョンの重量による浸食速度の増加分は $150 \sim 160 \text{ mg/min}$ となる。彼らはこの増加分は腐食性環境による材料の機械的強度の劣化に起因すると考えた。

津田と末沢²⁷⁾は磁歪振動法試験装置を用いて, 希塩酸中のフェライト鉄 (0.014% C) のエロージョンおよびコロージョン量を測定して図 14(a) のような結果を得た。縦軸は試験時間 30 分後の試片減量 [mg] を表わし, 横軸の振幅 $A [\mu\text{m}]$ はキャビテーション強さを代表する。図中の W_E はイオン交換水中の試片減量でキャビテーションによる純機械的損傷量 (エロージョン量) と見なすことができる。 W は同一材料の回転棒腐食試験の結果から推定した純腐食量である。 W はエロージョンと腐食が同時に生じているときの全浸食量で, W_{OE} は両者の重量による試片減量の増加分である。すなわち,

$$W = W_O + W_{OE} + W_E \quad (11)$$

図 14(a) は pH 3 における結果であるが, 液の pH を変えて同じような測定を行うと W_{OE} は振幅 (キャビテーション強さ) に対して図 14(b) のように変化し, これらの線群は次式で表わすことができる。

図 14 (a) W , W_{CE} , W_E , および W_C の振幅による変化 (pH 3)
(b) W_{CE} の pH による変化
(試片: フェライト鉄, 振動数: 10.1 kHz, 試験液: 塩酸溶液)

$$W_{CE} = \gamma [1 - \exp \{-\beta(A - A_0)\}] \quad (12)$$

式中の A_0 は定数, γ は pH の関数で腐食の影響を代表し, β は pH には無関係で, 材料特性に関する定数であることが示された。表現をかえれば W_{CE} は,

$$W_{CE} = f_1(PH) \times f_2(A) \quad (13)$$

と表わされる。この式からは試片減量の増加分はエロージョンとコロージョンの両者に関係していること、式(12)からは振幅が大きい条件、すなわちエロージョンが大きい条件下では、浸食の増加分はコロージョンによって支配されることがわかる。

McGuiness と Thiruvengadam²⁸⁾ は多くの金属材料について最大損傷速度 $R_{\max}$ (図 10 参照), 材料の耐エロージョン性 S_e (破壊するまでに吸収する歪エネルギー), キャビテーションの強さ I_e の間に

$$I_e = S_e \times R_{\max} \quad (14)$$

の関係が成立することを確認した。エロージョンとコロージョンが重畳すると $R_{\max}$ は増加するが, I_e は一定のはずであるから結局 S_e が低下しなければ上式は成立しない。すなわち, 重畳による浸食速度の増加は金属の機

械的性質が腐食性環境によって劣化するためであると結論した。

以上の報告に共通する結果は, 1) エロージョンとコロージョンが重畳すると浸食量は著しく増加する。2) しかし, 純腐食量が急増することはない。3) したがって浸食量増加の主因は, 腐食性環境による材料の機械的性質の劣化であると考えられる。

3.3 今後の研究

狭義のエロージョン・コロージョンに関して, 量的関係はいくらか得られているものの, 浸食量増加に対する材料特性やエロージョン機構の影響は未だ不明である。目下エロージョン機構に関する理論式が, エネルギー収支から具体的なメカニズムに基づくものに変化しつつあるので, やがてこれらの影響が明らかにされるのも遠くないと思われる。この観点より見れば, 最近, 岡田ら²⁹⁾, 津田ら²⁷⁾, 松村ら²⁸⁾が共通して見出した。キャビテーション・エロージョンに対する腐食の影響が試験時間によって異なるという現象は, この方向の研究の糸口となるものと期待される。

引用文献

- 1) Annual Book of ASTM Standards, Part 10 (1975).
- 2) C. Loss & E. Heitz: *Werkstoff und Korrosion*, **24**, 38 (1973).
- 3) F. Erdmann-Jesnitzer & P. C. Borbe: *Archiv für Eisenhüttenwesen*, **38**, 63 (1967).
- 4) Lord Rayleigh: *Philosophical Magazine*, **34**, 94 (1937).
- 5) H. S. Preiser & B. H. Tytell: *Corrosion*, **17**, 535t (1961).
- 6) F. J. Heymann: *J. of Basic Eng., Trans. ASME., Ser. D*, **90**, 400 (1968).
- 7) G. S. Springer: "Erosion by Liquid Impact", John Wiley & Sons (1976).
- 8) J. H. Brunton: "Symposium on Erosion and Cavitation", ASTM STP 307, 83 (1962).
- 9) J. G. Bitter: *Wear*, **6**, 5 (1963).
- 10) G. L. Sheldon: *J. of Basic Eng., Trans. ASME., Ser. D*, **92**, 619 (1970).
- 11) G. L. Sheldon & I. Finnie: *J. of Basic Eng., Trans. ASME., Ser. D*, **88**, 393 (1966).
- 12) W. Weibull: "A Statistical Theory of the Strength of Materials", Ingenior Vetenskaps Akademiens Handlingar, No. 151, 1 (1939).
- 13) C. F. Naudé & A. T. Ellis: *J. of Basic Eng., Trans. ASME., Ser. D*, **83**, 648 (1961).
- 14) M. S. Plesset & R. B. Chapman: Report No. 85-09, Office of Naval Research (1970).
- 15) R. D. Ivany, F. G. Hammitt & T. M. Mitchell: *J. of Basic Eng., Trans. ASME., Ser. D*, **88**, 649 (1966).
- 16) F. Erdmann-Jesnitzer & H. Louis: "Erosion,

- Wear, and Interfaces with Corrosion”, ASTM STP 567, 171 (1974).
- 17) 遠藤吉郎, 西村喜之: 日本機械学会論文集, **38**, 924 (1972).
 - 18) A. Thiruvengadam & H. S. Preiser: *Journal of Ship Research*, **8**, 39 (1964).
 - 19) 松村昌信: 化学工学論文集, **2**, 399 (1976).
 - 20) A. Thiruvengadam: “Erosion by Cavitation or Impingement”, ASTM STP 408, 22 (1966).
 - 21) 寺内喜男, 松浦 宏, 北村 稔: 日本機械学会論文集, **39**, 1086 (1973).
 - 22) Annual Book of ASTM Standards, Part 10 (1974).
 - 23) 松村昌信, 津田 健: 化学工学論文集, **2**, 405 (1976).
 - 24) 例えば J. Postlethwaite, E. B. Tinker & M. W. Hawrylak: *Corrosion-NACE*, **30**, 285 (1974).
 - 25) 竹本幹男, 末沢慶忠: 防食技術, **23**, 78 (1974).
 - 26) S. Waring, H. S. Preiser & A. Thiruvengadam: *J. of Ship Research*, **9**, 200 (1965).
 - 27) 津田 健, 末沢慶忠: 化学工学論文集, **1**, 213 (1975).
 - 28) T. McGuiness & A. Thiruvengadam: “Erosion, Wear, and Interfaces with Corrosion”, ASTM STP 567, 30 (1974).
 - 29) 岡田庸敬, 浅井陽一: 日本機械学会講演論文集, No. 750-13, 37 (1975).