金属材料の耐キャビテーション・エロージョン性評価に 及ぼすマクロセル腐食の影響*

—キャビテーション・エロージョン国際比較試験—

坂本晃大**, 船木 宏**, 松村昌信**

**広島大学工学部

Influence of Galvanic Macro-cell Corrosion on the Cavitation Erosion
Durability Assessment of Metallic Materials*

—International Cavitation Erosion Test—

Akihiro Sakamoto**, Hiroshi Funaki** and Masanobu Matsumura**

**Faculty of Engineering, Hiroshima University

Cavitation erosion tests were carried out on five metallic materials which are the standard materials of the International Cavitation Erosion Test Program which is co-ordinated by Dr. J. Steller, Institute of Fluid-Flow Machinery, the Polish Academy of Science, Gdańsk, Poland. Three kinds of testing apparatus were used : a vibratory unit, a vibratory unit with a stationary specimen, and a water tunnel. In the two vibratory tests, the ranking order of the materials according to their durability to cavitation attack showed a complete coincidence with each other. However, the ranking based on the water tunnel test was different from those of the vibratory units. This was because the damage rate of some materials was suddenly accelerated in the middle of water tunnel test. It was revealed that the sudden increase in erosion rate is caused by the electrochemical corrosion which is enhanced by the activation of the damaged surface in atomic level. The corrosion is further promoted when a macro-cell of corrosion is formed between the cavitation-damaged area (anode) and the undamaged area (cathode) of the specimen surface.

Key words : cavitation erosion, corrosion, diffusion-limited current of oxygen reduction,

1. 緒 言

グダンスクに所在するポーランド科学アカデミー、流体機械研究所の J. Steller 博士によって 1988 年にキャビテーション・エロージョン国際比較試験プログラムが始められた。このプログラムの目的は、選定された 6 種類の基準材料について世界各国の諸研究室で種々の試験装置を用いてキャビテーション・エロージョン試験を行い、それらのデータを集計して材料の耐エロージョン性の評価を比較し試験条件の違いが材料の耐エロージョン

性の評価にどのような影響を与えるか調べ、さらにそれらに基づいて試験基準を策定することである。

著者らもこのプログラムに参加し、測定したデータを既にグダンスクへ送った。目下グダンスクでは集積されたデータの解析が行われている。以下に述べる内容は、その解析とは別に、著者らのデータだけに基いて得られたものである。

キャビテーション・エロージョンの試験法は、既に多種が開発され、材料の耐エロージョン性の評価や、エロージョン損傷機構の研究に用いられている。しかし共通の、しかも多種の基準材料を用いて、異なる試験装置で得られた耐エロージョン性の序列が一致するかどうか

* 第39回 腐食防食討論会、(名古屋, 1992) で発表
** 〒724 東広島市鏡山1-4-1 (1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 724 Japan)

Fig.1 Vibratory units for cavitation erosion tests. (a) With a stationary specimen set on, (b) With a stationary specimen set off, (c) With a stationary specimen and an auxiliary electrode electrically connected together with a zero shunt ammeter in between.

か、特に試験機で得られた序列と現場の実機における成績の序列が一致するかという問題について総合的、定量的な調査はまだ行われたことがない。ただし、この問題については、現場の技術者は経験によって、試験結果と実機での成績は大略一致すると考えているようである¹⁾。本報では、上記の問題点に対して、腐食がどのような影響を及ぼすか検討した。

2. 試験装置および試験材料

試験には3種類の試験装置を用いた。その第一は振動法試験装置で²⁾、直径16mmの円盤状試片を試験液中で振動数20kHz、振幅25μmで振動させてキャビテーションを発生させた(以後これを直接型振動法と呼ぶ)。第二は対向型振動法試験装置で³⁾、前述の直接型振動法の試片をステンレス鋼製とし、その下側に0.4mmの隙間を隔てて同径の試片を静置し、上側の試片を振動(振幅25μm)させてキャビテーションを発生させ、下側の試片の表面にキャビテーション損傷を与えた(Fig.1(a))。ただし、振動によるホーンの熱膨張によって隙間の間隔が変化するのを防ぐため、試験液に冷却水の役目を持たせ、ホーンの中心部の孔(同図の破線)を通じて隙間に注入した。そのためこの試片の中央部にはキャビテーションが生じないので、そこには損傷

は生じない(Fig.3(Ⅱ)参照)。第三はLouisが開発したウォータートンネル法試験装置(WT法)^{4),5)}で、その試験部では40×30mmの矩形ダクトの上下の壁面に半円柱の堰を取り付けて流れを加速し、キャビテーションを発生させた。この試験装置におけるキャビテーション発生機構は、現場のポンプやバルブに生じるキャビテーションの発生機構に近い。試片には振動法のそれと同一形状のものを用いた。

試験液には、振動法ではイオン交換水(非イオン水、伝導率0.2μS/cm)を、WT法では水道水を用いた。

試験材料として、先に述べた国際比較試験の基準材料の内から金属材料の5種を選んで用いた。大略の組成と略称、機械的性質をTable1に示す。

3. 試験結果

試片を一定時間キャビテーションに曝し、その間の質量変化を電子天秤で秤量した。それぞれの試験装置において得られた累積減量と時間の関係をFig.2の(Ⅰ)(Ⅱ)(Ⅲ)に示す。これらの図において縦軸の目盛りは共通であるが、横軸は異なる。すなわち同程度の試片減量を生ずるためには、対向型振動法試験装置(Ⅱ)では直接型(Ⅰ)の2.5倍、WT法(Ⅲ)では(Ⅰ)の25倍の時間を要した。各材料の減量の大小に基づく序列は、

Table 1 Mechanical properties of materials.

materials		composition (%)	mechanical parameters		
			σ _b (MPa)	σ _r (MPa)	Hv
Aluminium	(A)	2.7Mg	208	169	66
Brass	(C)	63.7Cu-36.3Zn	335	110	115
Armco Iron	(F)	0.035C-0.10Mn	380	335	120
Carbon Steel	(S)	0.43C-0.63Mn-0.26Si	419	221	210
Stainless Steel	(SUS)	0.40C-17.6Cr-9.40Ni	605	225	420

Fig. 2 Mass loss of test specimen vs. exposure duration plot for vibratory unit (I), stationary specimen vibratory unit (II) and water tunnel (III).

(I) と (II) では完全に一致しているが、(III) では炭素鋼 (S)、ステンレス鋼 (SUS) の損傷が大きいいため序列は異なっている。従ってこの結果に基づくと、試験装置によって材料の耐エロージョン性の評価は異なると結論せざるを得ない。また、WT 法の結果を現場の実機における成績と見なすと、試験結果と実機の成績は一致しないと断定せざるを得ない。

次に損傷の指標として新たに損傷深さ d (μm) を採用した。すなわち、試片を一定時間キャビテーションに曝した後、表面粗さ計を用いて表面の起伏を測定し、試片上の同一場所における試験前の表面の位置から、その時間の表面までの距離 d (μm) を求めた。(Fig. 3)。損傷深さと時間との関係を Fig. 4 に示す。これらの図において最も重要で、しかも好都合な特徴は、 d vs. t 関係が、潜伏期間が存在するために原点を通らないもののすべて直線を呈したことである。ただし WT 法 (III) では、F, S, SUS が折れ線となった。この折れ点の生じたことが、先の累積減量の測定 (Fig. 2) で WT 法の序列が振動法の序列と異なった原因であると思われる。第二の特徴は、折れ点以前の直線の勾配 (損傷率) に基づく序列は、どの試験装置でも $A > C > F > S > \text{SUS}$ と

なり互いに一致したことである。第三の特徴は、これらの直線を時間 0 へ外挿したとき、縦軸との交点の位置が材料によって定まっていた、試験法に関係なく互いに一致したことである。この点を強調するために、あえて破線ではなく実線で外挿した。それらの点を特性点 D と名付けた。

上記の折れ点以前の挙動に基づけば、材料の耐エロージョン性の評価は試験装置に関係なく一致したことになる。また、試験装置で得られる結果と現場の成績も一致したことになる。

4. 考 察

上記のように試験装置によって、あるいは試験時間によって材料の耐エロージョン性の序列が異なるという不都合な結果が得られた原因は、Fig. 4 (III) の WT 法試験で F, S, SUS に生じた折れ点にある。そこで、この折れ点が生じた原因を追求した。Fig. 3 は各々の試験装置で損傷を受けたアームコ鉄 (F) の試片表面の形状を示している。折れ点が生じた WT 法の試片では、損傷が局部的で比較的広い面積が無傷で残っている。そこで、対向型振動法でこの状態を再現するために試片をず

Fig. 3 Profiles of damaged surface and definition of damage depth d : the length of arrow is damage depth d . (I) Vibratory unit, (II) Vibratory unit with a stationary specimen, (III) Water tunnel.

Fig. 4 Damage depth vs. exposure duration plot for vibratory unit (I), vibratory unit with a stationary specimen (II), and water tunnel (III).

らして非損傷部の面積が大きくなるようにして (Fig. 1 (b)) 試験を行ったところ、 d が約 $40\ \mu\text{m}$ に達した時点の約 330 min で d vs. t 関係に折れ点が生じた (Fig. 5)。

折れ点の出現が非損傷部面の有無に依存する理由は、損傷部と非損傷部の間で腐食のマクロ電池が形成されるためと考えられる。そこで、Fig. 1 (c) に示すように同材で補助極を作り、これと試片を無抵抗電流計を介して電気的に結合し、それらの間に流れるガルバニック電流を測定した。電流は、試験開始直後は試片から補助極へ向かって流れたが、 d vs. t 関係に折れ点が生じた時

Fig. 5 Occurrence of break point in damage depth vs. exposure duration plot in vibratory unit with a stationary specimen of Armco iron set off.

点付近で逆転し、その後は補助極から試片へ向かって流れた。これは、この時点で試片上のアノード反応が活発になったためであると思われる。

試片表面においてアノード反応が活発になる理由を明らかにするため、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて試片断面や試片表面を詳細に観察したが、折れ点前後で割れの状態や損傷表面に明瞭な差異は認められなかった。そこで原子レベルでの表面活性に関係する放射エキソ電子量の測定を行った。エキソ電子は機械加工などによって生じた新しい金属表面 (新生面) から放射されるもので、損傷の活性度の指標である⁶⁾。測定の結果、Fig. 6 に示すように折れ点の出現後は約 30 % ほどエキソ電子の放射量が増加することが認められた。

最後にアームコ鉄 (F) 試片について折れ点前後で分極挙動を測定した。対向型振動法試験装置で d vs. t 関係に折れ点が発生する以前 (300 min) と、発生した後 (600 min) まで損傷を与えた試片の分極曲線を Fig. 7 に示す。この時には前述の補助極は用いていない。カソード分極曲線には折れ点発生前後に差は認められないが、アノード分極曲線では折れ点以前では不動態、折れ点以後では活性溶解の挙動が認められる。

Fig. 6 Measurement of exso-electron emission.

Fig. 7 Polarization curves of Armco iron specimen determined before (300 min) and after (600 min) the break point appearance.

以上の Fig. 5 ~ Fig. 7 の実験結果を総合すると、WT 法試験において、アームコ鉄 (F)、炭素鋼 (S)、ステンレス鋼 (SUS) の d vs. t 関係に折れ点が発生した理由は、Fig. 8 に示したアームコ鉄の模式的内部極化曲線を用いて次のように説明することが出来る。試験開始から折れ点が発生するまでの間では、試片の分極挙動は、 c_1 (カソード分極曲線) と a_1 (アノード分極曲線) で表され、試片は A の状態にあり、その電位は E_1 、腐食電流は i_1 である。すなわちキャビテーション攻撃によって試片表面で塑性変形が進展しても、表面の大部分は酸化皮膜に覆われて不動態である。損傷が進み表面の酸化皮膜が破壊され、さらに原子レベルで表面が活性になると、試片のアノード分極挙動は a_1 から a_2 に変化し、試片の状態は B に移る。すなわち電位は E_2 、腐食電流は i_2 になる。しかし i_2 は比較的小さいのでキャビテーション損傷率には影響は現れない。これは振動法における d vs. t 関係に相当する。ところが試片に非損傷表面が存在するときは、そこがカソードとなる。カソード電流密度 (酸素拡散限界電流密度) は同一でもそのカソードの面積が大きいと実際のカソード電流は大きい。Fig. 8 の横軸は電流密度ではなく電流であるので、結局この場合のカソード分極曲線は c_2 となる。この条件下で、アノード挙動が a_1 から a_2 へ変化すると、試片は A から C へ移ることになる。すなわち腐食電流は、 i_1 から i_3 へと急増する。この腐食の増加はエロージョンを加速して、 d vs. t 関係に折れ点を作る。

Fig. 4 (Ⅲ) の F, S, SUS の試片では、折れ点が出現する時間と d 値に違いが認められる。これは、それぞれの材料が厚さおよび強さの異なった酸化皮膜に覆われ

Fig. 8 Schematic sketch of internal polarization curves of Armco iron before and after the break point appearance.

ているためだと思われる。

WT 法試験で黄銅 (C) やアルミニウム (A) の d vs. t 関係に折れ点が生じなかったのは、これらの金属の耐エロージョン性が低いため、試片全面に損傷が生じてアノード部となり、非損傷部すなわちカソード表面が生じなかったためであると考えた。そこで対向型振動試験装置で試片をずらして非損傷面を作ると、黄銅の d vs. t 関係には折れ点が生じた。しかし、アルミニウムのそれには明確な折れ点が生じなかった。従って、黄銅に WT 法で折れ点が生じなかったのは予測した通り非損傷カソード表面が生じなかったためであると確認された。一方、アルミニウムについては、損傷表面が原子レベルで活性になるプロセスが欠けていたためと思われる。

5. 結 言

本研究では 3 種類のキャビテーション・エロージョン試験装置を用いて、5 種類の金属材料について試験を行い、次の結果を得た。

- (1) 試験初期の結果に基づく、それぞれの試験装置で得られた試験材料の評価は互いに一致し、また実験室における試験結果は、その材料を実際の機械・装置に用いたときの成績とも一致する。しかし、試験後半の結果に基づく、これらはいずれも一致しないことがある。
- (2) その原因は材料や、それが置かれた条件によってはキャビテーション損傷の途中で急激な損傷率の増加が生ずることがあるためである。
- (3) 損傷率急増の原因は、試片の損傷部と非損傷部表面の間でマクロ腐食電池が形成され、大きな腐食電流によって腐食が進行し、これがエロージョンを加速するためである。
- (4) 従って今後の試験法基準では、試片面積に対する損傷部面積の割合を十分高くして腐食の影響を避

けるよう注意すべきである。

このほかにも、この現象はキャビテーション・エロージョン試験に重大な意味を持っている。例えば、キャビテーション・エロージョンに対するインヒビターの影響を調べる試験においては、同一条件下で、同一材料について試験を行っても試験時間によってインヒビターの効果が全く異なる恐れがある。

(Received May 17, 1993)

文 献

- 1) M. G. Fontana & N. D. Greene : "Corrosion Engineering", p 273, McGraw-Hill(1967).
- 2) M. Matsumura : ASTM STP, 664, 434(1979).
- 3) M. Matsumura, S. Okumoto & Y. Saga : *Weirks. und Korros.*, **30**, 492 (1979).
- 4) H. Louis : Dissertation, Technische Universität Hannover (1973).
- 5) 松村昌信, 岡良則, 植田雅也, 矢吹彰広 : 防食技術, **39**, 550 (1990).
- 6) 山本茂之 : 表面, **23**, 557 (1985).