液体金属中のキャビテーション壊食に及ぼす液体金属種及び試験材料の影響

矢田浩基^{*1}, 倉地宏晃^{*2}月森和之^{*1}, 服部修次^{*3}

Effect of Liquid Metal Composition and Test Material on Cavitation Erosion

Hiroki YADA^{*1}, Hiroaki KURACHI, Kazuyuki TSUKIMORI and Shuji HATTORI^{*1} Japan Atomic Energy Agency,
1 Shiraki, Tsuruga-shi, Fukui, 919-1279 Japan

Cavitation erosion tests using a vibratory apparatus were carried out to study the effects of liquid metal composition and test material of different stainless steels and a high chromium steel. The relative temperature was defined as the percentage between freezing and boiling points. At a relative temperature of 14 °C, the erosion rate is 10 to 12 times larger in various lead-bismuth alloys and 2 to 5 times larger in sodium than in deionized water. When SUS304 was exposed to cavitation in PbBi, the surface was work-hardened 20% harder compared with original surface. In deionized water, SUS304 was work-hardened by 5%. Therefore, we can conclude that higher collapse pressure can be estimated to act on the specimen surface in lead-bismuth, as compared with that in water. The erosion rate of stainless steels depends on hardness and Hiraoka's Ni equivalent. Erosion resistance is the highest for SUS304 and decreases in the order, 9Cr-1Mo steel, SUS403.

Key Words : Cavitation and Erosion, Erosion, Hardness, Iron and Steel, Liquid Metal

1. 緒 言

液体金属中のキャビテーション壊食に関する研究は、水中に比べてほとんど進展していない状況にあるが、ナトリウムを冷却材とする高速増殖炉機器の健全性確認や、水銀を使用する核破砕中性子源ターゲット容器の問題⁽¹⁾を解決する点で非常に重要である。Thiruvengadam は、磁わい振動装置を用いてナトリウム中の純チタン⁽²⁾と SUS316⁽³⁾の壊食速度の温度依存性について検討し、純チタンは約 400°C で壊食速度の極大をとり、SUS316 では高温になるほど壊食速度が減少する傾向を示すことを報告している。しかし Thiruvengadam の研究では、最終安定期の壊食速度が使用されており、ASTM で規定されている最大壊食速度と比較できない欠点がある。Garcia と Hammitt⁽⁴⁾は、水、水銀、リチウム、鉛ビスマス中で SUS304 の壊食試験を行うと共に、ナトリウム中の壊食試験については Thiruvengadam の試験結果を引用し、260°C のナトリウム中の壊食速度は 18°C の水中に比べて約 9 倍大きいことを報告している。また、液体金属中の壊食は沸点近傍では熱移動支配であるが、それ以外の温度領域では慣性力支配であることを見出している。Young と Johnston⁽⁵⁾はナトリウム中で圧力と温度を変化させて、コバルト基合金 L-605 の振動キャビテーション壊食試験を行い、壊食速度は圧力の増加と共に増加すること、温度依存性については、ある温度で壊食速度の極大があることを示唆しているが、詳細な傾向については不明である。

服部ら⁽⁶⁾は、液体金属中でキャビテーション壊食試験を行うことができるように、試験装置の開発を行い、鉛ビスマス中とイオン交換水中で壊食試験を行って両試験液中での壊食速度の違いについて検討している。また、

* 原稿受付 2010 年 6 月 14 日

^{*1} 正員, (独) 日本原子力研究開発機構 (〒919-1279 福井県敦賀市白木 1)^{*2} 福井大学大学院工学研究科^{*3} 正員, フェロー, 福井大学大学院工学研究科 (〒910-0017 福井県福井市文京 3-9-1)
E-mail: yada.hiroki@jaea.go.jp

壊食速度に及ぼす液体の種類の影響及び壊食速度の温度依存性について考察し、液体の種類の影響は、試験温度を融点と沸点の間の相対温度で整理した相対温度が同一であれば、各種液体中の壊食速度は液体金属と試験片の密度及び音速を組み合わせた式で評価できること、壊食速度の温度依存性は、液体の飽和蒸気圧の増加によって引き起こされることを報告している。

本研究では、液体金属中キャビテーション壊食に及ぼす液体金属種の影響について検討するため、服部ら⁽⁶⁾が行った鉛ビスマスとは組成の異なる鉛ビスマス中でSUS304 鋼のキャビテーション壊食試験を行った。さらに、次世代高速増殖炉の構造材候補となっている高クロム鋼 9Cr-1Mo鋼やマルテンサイト系ステンレス鋼SUS403 を用いてイオン交換水及び鉛ビスマス中で壊食試験を行い、SUS304 鋼の壊食速度と比較検討した。

2. 試験材料及び試験方法

2・1 試験装置及び試験材料

試験液は、組成の異なる3種類の鉛ビスマス及びイオン交換水を使用した。表1に本研究に用いた各種鉛ビスマスの化学成分を示す。鉛ビスマス系の低融点合金では、Sn, Cd, の添加量に応じて融点が47℃から180℃まで変化する。なお、本論文中的「PbBi」の後の数字は各種鉛ビスマスの融点を表している。表2に各種鉛ビスマスの物理的、機械的性質を示す。なお、各PbBiの融点は自然冷却による熱冷却曲線から、沸点は熱重量測定によりそれぞれ求めた。キャビテーション壊食試験に用いた材料は現在の高速増殖炉のナトリウム配管に使用されているオーステナイト系ステンレス鋼SUS304、マルテンサイト系ステンレス鋼SUS403 及び次世代ナトリウム配管に使用予定の9Cr-1Mo鋼である。各材料の化学成分と機械的性質を表3と表4に示す。SUS403 はマルテンサイト系であるが、素材は受入のままで焼入れ焼もどしはしていない。ブリネル硬さは本研究での測定値であり、ビッカース硬さはSAE J 417b⁽⁷⁾の硬さ換算表に基づく換算値である。

キャビテーション壊食試験装置は、ASTMG32-03⁽⁸⁾に規定されている超音波振動装置と、液体金属を一定の温度に保持する恒温液槽から構成される。図1に試験装置の概略図を示す。

Table1 Chemical composition of lead-bismuth [mass%]

	Bi	Pb	Sn	Cd	In
PbBi-47	44.7	22.6	8.3	5.3	19.1
PbBi-68	50	26.7	13.3	10	-
PbBi-94	50	28	22	-	-

Table2 Physical properties of lead-bismuth

	PbBi-47	PbBi-68	PbBi-94
Freezing Point [°C]	47	68	94
Boiling Point [°C]	654	460	560
Density at 20°C [g/cm ³]	8.86	9.38	9.69

Table3 Chemical composition of test materials [mass%]

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Al
SUS304	0.05	0.33	1.76	0.36	0.22	8.49	18.2	—	—	—	—
SUS403	0.13	0.34	0.52	0.04	0.01	0.31	11.6	—	—	—	—
9Cr-1Mo steel	0.09	0.23	0.37	0.02	0.001	0.18	8.82	0.97	0.2	0.07	0.004

Table4 Mechanical properties of test materials

Material	Tensile strength [MPa]	HB	HV0.2
SUS304	672	180	189
SUS403	781	133	140
9Cr-1Mo steel	623	171	180

Fig.1 Vibratory apparatus

2・2 試験方法

キャビテーション壊食試験は、振動子の増幅ホーンの先端に直径 16mm の試験片を取り付けて壊食試験を行う振動試験片法で行った。振動子の共振周波数は 19.5kHz、ディスク端面の全振幅(peak to peak)は 50 μ m とした。試験液は、液体状に融解した各種鉛ビスマスとイオン交換水を用いた。液体金属種を変化させた試験では、PbBi-47 の試験液温を 55 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C とし、PbBi-68 の試験液温を 75 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, PbBi-94 の試験液温を 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C に保ち試験を行った。また、イオン交換水を 10 $^{\circ}$ C, 25 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C の液温に保ち試験を行った。いずれの試験温度も設定温度の $\pm 2^{\circ}$ C の範囲で制御した。所定時間ごとに試験片を取り外し、鉛ビスマスの試験液を取り除くため、沸騰させたイオン交換水中で洗浄した。その後、アセトン中で超音波洗浄し、精密天秤(感度 0.01mg)で質量を測定した。

試験結果は、「質量減少量」、「質量減少量を材料の密度と壊食面積(直径 16mm の試験片の円の面積)及び試験時間間隔で除して求められる平均壊食深さ速度 (MDER)」で整理した。また、試験後の試験片を切断し、壊食面付近の硬さを微小硬さ試験機で測定した。金属材料種についての試験では、PbBi-68 の温度を 75 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, イオン交換水の温度を 20 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C に保ち試験を行った。

3. 試験結果及び考察

3・1 液体金属種の影響

図 2 は、各試験温度での各種鉛ビスマス中及びイオン交換水中の SUS304 の質量減少量曲線である。PbBi-68 は服部ら⁶⁾の結果である。どの試験液のいずれの温度においても、質量減少量が非常に小さい潜伏期の後、壊食量が急速に増加する最大速度期に至る。PbBi-47 150 $^{\circ}$ C の最大速度期の傾きは、イオン交換水 25 $^{\circ}$ C と比べて約 7 倍である。また、質量減少量曲線の最大勾配部の延長線と時間軸の交点を潜伏期と定義すると、各試験液の 100 $^{\circ}$ C までの試験結果では潜伏期は 1~2 時間であり、150 $^{\circ}$ C の試験では 0.5 時間と短い。

図 3 は、SUS304 の MDER 曲線(平均壊食深さ速度曲線)である。曲線は、初期に急増もしくは緩やかに増加した後ピークに至り、その後、一定もしくは減少する傾向を示す。特に鉛ビスマス中の試験温度 150 $^{\circ}$ C での減少が著しい。PbBi-68 75 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C 及び PbBi-47 55 $^{\circ}$ C の試験結果では MDER が緩やかに増加しているが、それ以外の曲線では初期に急増している。これは、液温が高くなるにつれてキャビテーション気泡の数が増え、壊食が急激に進んだため生じたものであると考えられる。イオン交換水中の MDER は、試験温度が高くなるにつれて大きくなるが、2~10 時間の間ほぼ一定となる。

Fig.2 Mass loss curves (SUS304) (PbBi-68⁽⁶⁾)

Fig.3 MDER curves (SUS304) (PbBi-68⁽⁶⁾)

図4は、SUS304の各試験液中における相対温度とMDERmaxの関係を示したものである。MDERmaxは、各試験温度におけるMDERの最大値を表し、相対温度は試験温度が融点と沸点の間のどの位置にあるのかを示す指標であり、次式のように定義される⁽⁶⁾。

$$\text{Relative temperature} = \frac{\text{Test temperature} - \text{Freezing point}}{\text{Boiling point} - \text{Freezing point}} \times 100 \quad (1)$$

服部ら⁽⁶⁾は、水中のMDERmaxは相対温度50℃(relative)近傍でピークを示す山形の曲線で近似できることを報告しているが、データが不十分であった。今回追加試験を行った60℃の水中の結果を用いると明瞭な山形の曲線となる。今回実験した各種鉛ビスマスのデータで、PbBi-47はPbBi-68とほぼ直線で近似出来るが、PbBi-94の2点で得られる勾配はPbBi-68より低勾配の直線となる。ここで、文献(3)、(5)によるナトリウム中での試験結果が共に相対温度約14℃(relative)であるため、相対温度14℃(relative)で各種液体中のMDERmaxを比較した。MDERmaxは、相対温度14℃(relative)でナトリウム中ではイオン交換水中と比べて約2～5倍、鉛ビスマス中では約10倍大きい。

これまで、さまざまな液体中の壊食速度は、音響インピーダンス $\rho_L C_L$ に対して指数関数的に増加することが報告されている⁽⁹⁾。そのため、液体金属においても音響インピーダンスで壊食速度を整理した。しかし、ナトリウムのデータはWilsonら⁽⁹⁾が行ったヘプタン、ブチルアルコール、ベンゼン、アニソール、アニソン、エチレングリコール、三塩化エタン、四塩化炭素、二臭化エチレン、プロモホルムの結果付近に位置し、指数関数的に増加するが、鉛ビスマスや水銀のように $\rho_L C_L$ が著しく大きい液体金属の壊食速度は整理できない。服部らは、Rayleigh-Plessetの方程式⁽¹⁰⁾、ウォーターハンマによる圧力式を用い、鉛ビスマスや水銀のように音響インピーダンス $\rho_L C_L$ (ρ_L : 液体の密度[kg/m³], C_L : 液体中の音速[m/s]) が著しく大きい液体金属でも液体と同様に整理できるパラメータとして次式を報告している⁽⁶⁾。

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{\rho_L C_L} + \frac{1}{\rho_S C_S} \right) \sqrt{\rho_L}} \quad (2)$$

ρ_S , C_S はそれぞれ固体の密度[kg/m³], 固体中の音速[m/s]である。

図5は、3種類のPbBi中でのSUS304の相対温度14℃(relative)における式(2)とMDERmaxの関係に各文献のデータをプロットしたものである。このパラメータを使用すると試験液の種類に関わらずMDERmaxが両対数でほぼ直線で表示でき、壊食速度は式(2)のパラメータによって整理できることがわかる。

Fig.4 Relationship between MDERmax and relative temperature (SUS304)

Fig.5 Relationship between MDERmax and $\frac{1}{\left(\frac{1}{\rho_L C_L} + \frac{1}{\rho_S C_S} \right) \sqrt{\rho_L}} \sqrt{m/g \cdot s}$

キャビテーション気泡崩壊時には試験片表面に衝撃力が作用し、特にキャビテーションが激しい場合には、試験片が著しく塑性変形して加工硬化することが考えられる。図 6(a), (b)は、PbBi-68 100℃中で 8 時間壊食試験を行った試験片とイオン交換水 40℃中で 10 時間試験を行った試験片の断面写真である。鉛ビスマス中では、激しい壊食により蝸壺状に深く大きなピットが形成されるのに対し、イオン交換水中では小さなピットが多数見られる。図 7 は、試験片表面からの距離と硬さの関係である。各種鉛ビスマス中及びイオン交換水中で壊食試験を行った試験片と、PbBi-68 100℃で 10 時間の腐食試験を行った試験片の断面上の硬さを測定した。測定は試験片の断面で最も深く壊食した箇所から材料の内部方向に向かって行った。各種鉛ビスマス中で壊食試験を行った試験片は、表面から約 30 μ m まで加工硬化しており、母材と比べて約 20%加工硬化している。また、イオン交換水中で試験を行った試験片は、約 20 μ m まで加工硬化しており、母材の硬さと比べて約 5%大きい。従って、イオン交換水中に比べ、各種の鉛ビスマス中においてキャビテーション気泡崩壊圧が大きかったことが推察できる。腐食試験のみでは硬さの変化は見られない。

3・2 試験材料の影響

図 8 にイオン交換水中、図 9 に PbBi-68 中での各種試験材料の質量減少量曲線を示す。両試験液中での質量減少量は SUS304, 9Cr-1Mo 鋼, SUS403 の順で大きくなる。また、水中では液温 40℃で最も壊食量が多くなり、PbBi-68 中では液温が高くなるほど壊食量が多くなる。イオン交換水中での各試験材料の潜伏期は、SUS304 が試験温度に関わらず約 2 時間であり、SUS403 及び 9Cr-1Mo 鋼が試験温度に関わらず約 0.5 時間と短い。また、PbBi-68 中での各材料の潜伏期は、SUS304 の 75℃, 100℃で約 2 時間となり、SUS304 の 150℃, SUS403 及び 9Cr-1Mo 鋼では試験温度に関わらず約 0.5 時間となる。

Fig.6 Partial cross section of erosion

Fig.7 Relationship between hardness and distance from bottom of eroded surface

Fig.8 Mass loss curves (in deionized water)

Fig.9 Mass loss curves (in PbBi-68) (SUS304⁽⁶⁾)

3・1節と同様に得られた腐食試験結果を相対温度と MDERmax の関係について整理したものを図 10 に示す。イオン交換水中において、SUS403 及び 9Cr-1Mo 鋼の近似線は SUS304 と同様に 40℃ 近傍でピーク値を示す山形の曲線となる。また、PbBi-68 中において、SUS403 の近似線は SUS304 とほぼ同程度の勾配となるが、9Cr-1Mo 鋼は SUS304 よりも低勾配の近似線となる。ここで、相対温度 8℃(relative)で比較すると各材料の MDERmax は SUS304 と比べて、9Cr-1Mo 鋼は約 1.3 倍、SUS403 は約 2.3 倍となる。これは各材料の硬さの順に一致する。

図 11 は、平山の Ni 当量⁽¹¹⁾と基準化 MDERmax の関係を示した図であり、そこに服部らによって行われた磁い振動試験における各種ステンレス鋼の結果⁽¹²⁾と、本研究で実施したイオン交換水中 25℃ の試験結果をプロットしたものである。Ni 当量はオーステナイト相の安定度を示すパラメータであり、Ni 当量が 16 以下ではマルテンサイト相 (M phase) が安定、26 以上ではオーステナイト相 (A phase) が安定、その中間ではオーステナイト相が準安定 (Meta stable A Phase) となり、オーステナイト相が冷間加工を受けることで加工誘起マルテンサイト相を生成し易くなり硬さが増大することが知られている。また、基準化 MDERmax とは各試験材料の MDERmax を SUS304 の MDERmax で除して基準化した値である。尾崎ら⁽¹³⁾、服部ら⁽¹²⁾はマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度は Ni 当量が低くなると増加することを報告している。本研究で用いた 9Cr-1Mo 鋼、SUS403 は Ni 当量が SCS3 や SCS5 に比べて相当低く、このため MDERmax が増加したものと考えられる。9Cr-1Mo 鋼、SUS403 を比較すると両者の Ni 当量は、ほぼ同じであるが基準化 MDERmax は SUS403 の方が大きくなっている。SUS403 のような 13Cr 鋼の腐食量は熱処理による硬さの変化に依存することが知られている⁽¹⁴⁾。本研究で用いた SUS403 はビッカース硬さが 140 と低く、熱処理の行われていない焼きなまし材であることから耐腐食性が劣っている。

Fig.10 Relationship between MDERmax and relative temperature

Fig.11 Relationship between MDERmax and Ni equivalent (in deionized water)

図 12 は、イオン交換水中の場合と同様に相対温度 8°C(relative)の PbBi-68 中での基準化 MDERmax の影響と平山の Ni 当量との関係を示したものである。ただし、図中の近似線は図 11 と同じ曲線を用いている。PbBi-68 中においても本研究で用いた試験材料の中で最もオーステナイト相準安定領域に近い SUS304 に比べ、9Cr-1Mo 鋼、SUS403 は、基準化 MDERmax が大きくなっている。しかし、イオン交換水中に比べ SUS304 と 9Cr-1Mo 鋼、SUS403 の基準化 MDERmax の差は小さくなっている。これは、前述の通り、イオン交換水に比べ鉛ビスマスの音響インピーダンスが大きいことに伴い、気泡崩壊圧が増大し、加工硬化が起こる前に大きな衝撃力による損傷（変形、脱落）が起こることから、材料の Ni 当量よりも初期の硬さの影響が顕著に現れたものと考えられる。このように水中及び PbBi-68 中での壊食速度は硬い材料ほど、また加工硬化し易い材料ほど低くなることから、材料の硬さと平山の Ni 当量によって各材料種の MDERmax の傾向をある程度整理、推測できることが分かる。

Fig.12 Relationship between MDERmax and Ni equivalent (in PbBi-68)

4. 結 言

本研究では、各種鉛ビスマスの液体金属中及び各種試験材料を用いて壊食試験を行い、液体金属種の違いによる壊食速度の違いと材料種の違いによる壊食抵抗の違いについて検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 同一相対温度における 3 種類の鉛ビスマス中の壊食速度は、水やアルコール等のその他の液体の音響インピーダンスからある程度推定できる。
- (2) 各種の鉛ビスマス中で SUS304 鋼をキャビテーションにさらすと、約 20 μm の表面層は、キャビテーション気泡崩壊圧を受けていない部分に比べて 20%以上加工硬化する。また、イオン交換水中では、表面層は崩壊圧を受けていない部分に比べて 5%以上加工硬化する。
- (3) 今回用いた試験材料による相対温度 8°C(relative)での水中及び PbBi-68 中の壊食速度は、SUS304 に比べて平山の Ni 当量が低い SUS403 や 9Cr-1Mo 鋼の方が速くなる。本研究で用いた試験材料では、SUS304 が最も耐壊食性に優れ、以下 9Cr-1Mo 鋼、SUS403 の順に劣る。

文 献

- (1) Futakawa, M., Naoe, T., Tsai, C., Kogawa, H., Ishikawa, S., Ikeda, Y., Soyama, H. and Date, H., “Cavitation erosion in mercury target of spallation neutron source”, *Fifth Int'l Symposium on Cavitation (cav2003)*, pp.1-8.
 - (2) Preiser, H. S., Thiruvengadam, A. and Couchman, C. E., III, “Cavitation damage in liquid sodium”, *NASA-CR-54071(TR-235-1)*, *Hydronautics, Inc., Technical Report 235-1*, April 1, (1964).
 - (3) Thiruvengadam, A., Preiser, H. S. and Rudy, S. L., “Cavitation damage in liquid metals”, *Technical Progress Report no. 467-3*, *1 Apr - 31 may 1965*, *NASA-CR-54459 (TPR-467-3)*, *Hydronautics, Inc.*, Jun 30, (1965).
 - (4) Garcia, R. and Hammitt, F.G., “Cavitation Damage and Correlations With Material and Fluid Properties”, *Trans. ASME, J. Basic Eng.*, Vol.89, (1967), pp.753-763.
 - (5) Young, S.G and Johnston, J.R., “Effect of Temperature and Pressure on Cavitation Damage in Sodium”, *ASTM STP*, No.474, (1970), pp.67-108.
 - (6) 服部修次, 井上文貴, 渡士克己, 橋本貴司, “液体金属中のキャビテーション壊食に及ぼす液体パラメータの影響”, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol.73, No.726 (2007), pp.300-306.
 - (7) SAEJ 417b, *Handbook of Japanese Industrial Standards*, (2002), pp.1283-1286.
 - (8) ASTM Designation G32-03, *Annual Book of ASTM Standards*, (2003).
 - (9) Wilson, R.W. and Graham, R., “Cavitation of Metal Surfaces in Contact with Lubricants”, *Conf. Lubrication and Wear*, (1957), pp.707-712, IME, London.
 - (10) Rayleigh, L., “On the Pressure Developed in a Liquid during the Collapse of a Spherical Cavity”, *Phill. Mag. S. 6*, 34 (200), (1917), pp.94-98.
 - (11) 平山俊成, 小切間正彦, “Fe-Cr-Ni 系ステンレス鋼のマルテンサイト変態に対する化学組成の影響”, *日本金属学会誌*, Vol.34, (1970), pp.507-510.
 - (12) 服部修次, 石倉亮平, “キャビテーション壊食データベースの構築とステンレス鋼データの解析”, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol.71, No.708 (2005), pp.1182-1189
 - (13) 尾崎敏範, 石川雄一, 穂山雅男, “海水機器の腐食損傷とその対策”, *Magazine for productive maintenance* (2000), pp.92-97.
 - (14) 岡田庸敬, 服部修次, “キャビテーション壊食 (10) ”, *機械の研究* Vol.50, No.6(1998), pp.699-704.
-