高分子材料の耐キャビテーション壊食性*

服部 修次^{*1}, 伊藤 隆基^{*1}, 森 啓之^{*2}

Cavitation Erosion Resistance of High Polymer Materials

Shuji HATTORI, Takamoto ITOH^{*3} and Hiroyuki MORI^{*3} Department of Mechanical Engineering, University of Fukui,
3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui, 910-8507 Japan

Cavitation erosion and fatigue tests were carried out for high polymer materials; epoxy resin, polypropylene, high-density polyethylene and polyamide 66, and the relationship between cavitation erosion resistances and mechanical properties was examined. Resistance of cavitation erosion for high polymer materials is ranged between half and 30 times in comparison with that for carbon steels. Cavitation erosion for high polymer materials is caused by fatigue as well as metals. As high polymer materials have relatively small acoustic impedance, impact loads applied by collapse of bubbles becomes so small. Therefore, the resistance and incubation period of cavitation erosion for high polymer materials can be evaluated by strain energy in fatigue by taking account of impact energy due to collapse of bubbles.

Key Words: Cavitation Erosion, Fatigue, High Polymer Materials, Damage, Bubble, Fluid Machinery

1. 緒 言

キャビテーション環境下で生じる機器構造部材の壊食を軽減もしくは補修する方法として、金属めっきや肉盛り材料などの金属系の表面被覆の他に、比較的施工の容易な高分子材料がよく使用されている。高分子材料の耐キャビテーション壊食性についてはナイロン^①やポリエチレン^②が優れているとされているが、壊食特性やその定量的評価については明らかにされていない。耐壊食性と機械的性質の関係については破断伸び^③やショア硬さ^④で整理することが試みられているが、かならずしも良い相関がみられない。

本研究では、4種類の高分子材料を対象にキャビテーション壊食試験を行い、壊食量の測定および壊食面の観察から壊食機構を明らかにした。また、キャビテーション気泡崩壊に伴う衝撃力の測定や疲労試験結果から、金属材料の結果と比較検討して、高

分子材料の耐壊食性を定量的に評価した。

2. 試験片および試験方法

2.1 供試材料 試験に用いた高分子材料は、熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂（以下、EP）と熱可塑性樹脂のポリプロピレン（以下、PP）、高密度ポリエチレン（以下、HDPE）およびポリアミド66（以下、PA66）の4種類である。また、比較材には純アルミニウムA1050（以下、Al）および一般構造用圧延鋼SS400（以下、SS）を用いた。表1に各供試材料の物理的および機械的性質を示す。

2.2 キャビテーション壊食試験 壊食試験は磁歪振動装置を用いて静置試験法で行った^⑤。振動子の増幅ホーンの先端に耐壊食性に優れているφ16mmのSUS304ステンレス鋼製のディスクを取付けた。試験片は、25mm×25mm、厚さ3mmの平板で、ディスク先端から1mmを隔てて固定し、キャビテーションに曝した。振動子の共振周波数は19.5kHz、ディスク端面の全変位振幅は50μm一定とした。試験液はイオン交換水を用い、液温は電子恒温装置に循環させて25±1℃に保持した。

* 原稿受付 2004年8月9日。

^{*1} 正員、福井大学工学部 (〒910-8507 福井市文京3-9-1)。^{*2} 正員、(株)神戸製鋼所 (〒651-2271 神戸市西区高塚台1-5-5)。

E-mail: itoh@mech.fukui-u.ac.jp

Table 1 Physical properties (at 25°C) of the test materials and test liquid.

Materials			Density ρ kg/m ³	Elastic modulus E GPa	Acoustic impedance Z Ns/m ³	Vickers hardness HV	Glass temp. T_g °C	Melting point T_m °C	Thermal conductivity q W/(m·°C)
Thermosetting resin	Epoxy resin	EP	1.22×10 ³	1.54	1.37×10 ⁶	21	140	—	0.78
Thermoplastic resin	Polypropylene	PP	0.91×10 ³	1.17	1.03×10 ⁶	8	−10	176	0.18
	High-density polyethylene	HDPE	0.95×10 ³	0.87	0.91×10 ⁶	4	−120	137	0.49
	Polyamide 66	PA66	1.14×10 ³	0.60	0.83×10 ⁶	1	47	267	0.25
Metal	A1050	Al	2.71×10 ³	61.7	12.9×10 ⁶	35	—	660	221.9
	SS400	SS	7.87×10 ³	206	40.3×10 ⁶	113	—	1480	55.8
Liquid	Ion ex. water		1.00×10 ³	2.22	1.49×10 ⁶	—	—	0	0.58

Fig.1 Shape and dimensions of specimen employed in tension and fatigue tests (mm).

試験片は所定時間毎に取り外し、イオン交換水で超音波洗浄した後、真空ポンプで10分間脱水した。壊食量は、質量減少量を直示天秤（感度0.01mg）で測定した。

2.3 引張試験および疲労試験 引張試験および疲労試験に用いた試験片は、平板から図1に示す形状に加工した。高分子材料は吸水率が高いので、試験条件を揃えるために、すべての試験で試験片を25°Cのイオン交換水中に1日浸漬した後、試験を開始した。引張試験はストローク制御で、その速度は1mm/minとした。疲労試験は、常温大気中の下で、電気油圧サーボ試験機を用いて、繰返し速度を5Hz、平均応力零の両振引張／圧縮荷重を負荷して行った。

3. 実験結果および考察

3.1 キャビテーション壊食試験結果 図2に高分子材料の体積減少量曲線を示す。ただし、縦軸の体積減少量 V_L は、質量減少量を材料の密度 ρ で除し

Fig.2 Volume loss curves.

Fig.3 Variation of temperature in specimen by cavitation erosion test as a function of exposure time.

て表した。また、図中には比較材料のAlおよびSSの結果も併せて示す。いずれの材料試験でも、従来から報告されている結果⁽⁶⁾と同様に、壊食量が僅かである一定の潜伏期間を経た後、壊食量が急激に増加する最大速度期に至る過程が見られる。直線の傾きから最大速度期の体積減少速度を求めると、PA66はEPの約1/60で最も良い耐壊食性を示す。また、SSの体積減少速度と比較してもPA66は約1/30で、一般の鉄鋼材料よりも硬さが著しく低いにもかかわらず、耐壊食性は非常に優れている。HDPEについても、PA66に次いで良い耐壊食性を示す。

試験面から深さ0.7mmの位置で、壊食試験時の内部温度 (T_m) を熱電対により測定した。図3は試験時間の増加に伴う T_m の変化を示す。すべての高分子材料の T_m は試験開始後1minまでに急激に増加し、それ以降の試験時間ではほぼ一定となる。しかし、AlおよびSSの T_m は、試験開始直後に若干の増加は見られるものの、2~3℃でほとんど変わらない。高分子材料と金属材料の違いによる T_m の増加量の差は、キャビテーション気泡崩壊圧が繰返し作用すると試験片内部で発熱し、高分子材料では熱伝導率が小さいために蓄熱しやすいためであると考えられる。

高分子材料は温度によって機械的性質が大きく変化するので、種々の温度で引張試験を行なって縦弾性係数 E および引張強さ σ_B を求めた。図4に示すようにいずれの高分子材料でも試験温度の増加に伴い E および σ_B は共に低下するが、その低下の傾向は材料に依存する。また、EPについてはその低下割合が他の材料に比べて小さい。

Fig.4 Variations of elastic modulus and tensile strength as a function of test temperature.

Fig.5 Distribution of impact loads produced by capitation bubble collapse.

3.2 気泡崩壊圧の測定 高分子材料の表面に作用する気泡崩壊圧を、著者らが開発した圧力センサと計測システム⁽⁶⁾を用いて測定した。供試材料を一辺が3mmの立方体に機械加工し、これを直径3mmの受圧棒の上面に瞬間接着剤で接着して、磁歪振動装置で生じる気泡崩壊時に発生する衝撃力を計測した。図5は5minにわたって測定した衝撃力の発生頻度分布を示したものである。どの材料でも、衝撃力の大きさが大きくなるにつれて発生個数は加速度的に減少する。また、高分子材料での最大衝撃力や発生個数はAlやSSに比べて小さいことがわかる。

キャビテーション気泡崩壊圧が水滴や水流の衝突と同様な機構で作用していると考ええると、材料表面に発生する圧力 p は次式で与えられる⁽⁷⁾。

$$p = Z v$$

$$Z = \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1} \quad (1)$$

Z_1 : 液体の音響インピーダンス ($= \sqrt{E_1 \rho_1} = c_1 \rho_1$)

E_1 : 液体の弾性係数, ρ_1 : 密度, c_1 : 音速

Z_2 : 固体の音響インピーダンス ($= \sqrt{E_2 \rho_2} = c_2 \rho_2$)

E_2 : 固体の縦弾性係数, ρ_2 : 密度, c_2 : 音速

v : 水流の衝突速度

すなわち、水中での気泡崩壊による衝突速度 v が一定と仮定すると、衝撃圧 p は $Z (= (1/Z_1 + 1/Z_2)^{-1})$ に比例する。

図6はZと図5で得られた各材料の最大衝撃力の関係を示したものである。なお、それぞれの材料はキャビテーションが作用したとき図3のように温度上昇するので、縦弾性係数は温度上昇を加味して図4から求めたものを用いた。最大衝撃力とZは一本の直線で表され、得られた衝撃力の分布が妥当であることを示している。また、液体の音響インピーダンスは試験液にイオン交換水を用いているので各試験で同じである ($Z_l = 1.49 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$)。したがって、材料表面に作用する気泡崩壊に伴うエネルギーは試験材料の音響インピーダンスの大きさによってのみ決定される。

図7に音響インピーダンスと図5の結果から得られる衝撃力 F_i の頻度分布から求めた衝撃エネルギー相当量 ΣF_i^2 ^{(6),(7)}の関係を示す。なお、 ΣF_i^2 は最大速

Fig.6 Relationship between maximum impact load and acoustic impedance.

Fig.7 Relationship between ΣF_i^2 and acoustic impedance of material.

度期で単位体積壊食させるのに要する衝撃エネルギーである。AlやSSの金属材料のように音響インピーダンスの大きな材料では大きな衝撃エネルギーが作用するが、高分子材料のように音響インピーダンスの小さい材料では材料表面に作用する衝撃エネルギーは小さくなることがわかる。また、衝撃エネルギーと壊食量は比例関係にあることを報告⁽⁸⁾しているので、このように衝撃エネルギーが小さくなることにも起因して、高分子材料の壊食量が小さくなると考えられる。

高分子材料の耐壊食性を衝撃エネルギーを用いて定量的に評価した。ただし、圧力センサの受圧面積と壊食面積は異なるので、図7の衝撃エネルギーを壊食面積当たりに作用するエネルギーに換算した。また、換算した衝撃エネルギーを体積減少速度で除して、単位体積壊食させるのに要する衝撃エネルギーを求めた。この値は材料に与えられる衝撃エネルギーを考慮した各材料の壊食抵抗を示す。壊食抵抗は破壊までに要するひずみエネルギー Ultimate Resilience ($= \sigma_B^2/2E$) と良い相関関係があることが報告⁽⁹⁾されているので、本研究でも同様に図4の引張試験結果から $\sigma_B^2/2E$ を求め、壊食抵抗との関係を示した結果を図8に示す。なお、図中にはAlおよびSSの結果⁽¹⁰⁾も併せて示している。高分子材料の結果では、金属材料の結果に比べてデータのばらつきが大きく、このような静的な強度パラメータではうまく評価できないことがわかる。

3.3 高分子材料の壊食機構 EPおよびPA66の壊食面の様子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した結果を、それぞれ図9および図10に示す。図(a)および図(b)は同一箇所である。図9(a)

Fig.8 Relationship between $\sigma_B^2/2E$ and ΣF_i^2 for a unit material removal.

(a) $t_e = 25$ min (b) $t_e = 55$ min
Fig.9 Micrograph of eroded surface for EP.

(a) $t_e = 1$ h (b) $t_e = 10$ h
Fig.10 Micrograph of eroded surface at for PA66.

Fig.11 Micrograph of dropped particles at $t_e = 70$ min for EP.

はEPの壊食試験時間 $t_e=25$ minの結果で、体積減少曲線では潜伏期に当る。研磨傷に沿ってひび割れが一方方向に発生し、所々で枝分かれして成長している様子も見られる。また、初期の壊食痕も観察できる。体積減少速度がほぼ一定となる $t_e=55$ minの結果(図9(b))では、全面で剥離が生じ、壊食痕も大きくなっている。図示は省略するが、ひび割れにはクレイズが確認された。すなわち、EPの壊食の進展過程は、材料表面の研磨痕に沿ってクレイズが発生し、それに沿ってひび割れが発生・成長して粒子

の脱落が生じる。

図10(a)は、壊食抵抗の最も大きいPA66の $t_e=1$ hの壊食面で、表面は繊維状にむしり取られた延性的な破壊の様相を呈しており、ひび割れも観察される。しかし、表面の脱落はほとんどない。図10(b)の $t_e=10$ hの結果では、壊食面はうろこ状となりひび割れが多数観察される。

各高分子材料の試験途中で脱落粉が混在した試験液から、0.1 μ mの最大透過径をもつ多孔質高分子フィルタでろ過して採取した脱落粉をSEMで観察した。壊食の初期では2~4 μ m程度の小さい脱落粉しか観察されないが、最大速度期になると、どの高分子材料の結果でも図11(一例としてEPの結果を図示)に示すような表面の凹凸が激しく30~50 μ mの大きなものも観察された。

3.1節で述べたように体積減少曲線に潜伏期が存在すること、壊食面や脱落粉に貝殻状の模様やき裂が多数観察されること、さらに定常期では大きな壊食粉が形成されることから、金属材料と同様に高分子材料の壊食も疲労破壊的に進行するものと考えられる。

3.4 疲労試験結果 図12に疲労試験で得られた応力振幅 σ_a と破断繰返し数 N_f の関係(S-N曲線)を示す。EP、PPおよびHDPEでは、S-N曲線の勾配は緩やかであるが、PA66ではその勾配は急激である。高分子材料では破断繰返し数が $10^6 \sim 10^7$ 回でも横軸と水平にならず、徐々に低下している。そこで、各材料について、 $N_f=10^7$ の応力振幅を疲労強度 σ_w とした。 $\sigma_a=10$ MPaの試験の繰返し数の増加に伴う試験片表面温度の変化を測定したところ、どの材料でも繰返し数が 10^4 回付近までに温度が急

Fig.12 Stress-strain curve.

Fig.13 Relationship between $\sigma_w^2/2E$ and ΣF_i^2 for a unit material removal.

激に上昇して、それ以降ではそれほど大きな変化はない。また、試験片温度の上昇量は10～40℃程度で、図3の壊食試験時における温度の上昇量とほぼ一致した。

3.5 壊食抵抗と疲労強度の関係 高分子材料の壊食抵抗と σ_w との関係を定量的に評価した。図12で得られた σ_w を用いて疲労破壊に要するひずみエネルギー相当量 $\alpha_w^2/2E$ を算出し、図8に示した定常期に単位体積壊食させるのに要する衝撃エネルギーを $\alpha_w^2/2E$ で整理し直した結果を図13に示す。高分子材料は金属材料を含めて原点を通る一本の直線で示すことができ、壊食抵抗は材料表面に作用する衝撃エネルギーを考慮すれば疲労強度を用いてうまく整理できることがわかる。

4. 結 言

本研究では、高分子材料のキャビテーション壊食試験による壊食の評価、疲労試験および気泡崩壊圧測定を行い、材料の耐壊食性と機械的性質を対応させた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 鉄鋼材料のSS400と比べると、高分子材料ではPA66のように壊食抵抗が約30倍のものから、EPのように1/2程度のものまであり、耐キャビテーション壊食性は材料によって大きく異なる。

- (2) 高分子材料はキャビテーション環境下において蓄熱しやすいことから、キャビテーション壊食性の評価には、温度上昇による材料の機械的性質の変化を考慮する必要がある。
- (3) 高分子材料のキャビテーション壊食は、金属材料と同様に疲労破壊的な機構で進展する。
- (4) 高分子材料は音響インピーダンスが非常に小さいために、同じインテンシティーの下でも材料に作用する衝撃力が小さくなる。
- (5) したがって、気泡崩壊に伴う衝撃エネルギーを考慮すれば、壊食抵抗は疲労強度から得られるひずみエネルギーで定量的に評価できる。

参 考 文 献

- (1) Lichtman, J. and Kallas, D., Erosion resistance of coatings methods for evaluating erosion (cavitation) damage, *Materials Protection*, 4-40 (1967), 40-45.
- (2) Topchiashvili, M.I., Andrianov, K.A. and Shalnev, K.K., Use of polymeric materials for protection against cavitation erosion, IAHR/AIRH Symposium 1970, Stockholm, (1970), 1-7.
- (3) Lichtman, J.Z., Kallas, D.H., Chatten, C.K. and Cochran, C.E.P., Cavitation erosion of structural materials and coatings, *Corrosion*, 17 (1961), 119-127.
- (4) Heathcock, C.J., Protheroe, B.E. and Heathcock, B.A., The influence of microstructure on the cavitation erosion of materials, Proc. 5th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact, (1979), 63-1.
- (5) 服部修次, 田中雄, キャビテーション壊食に及ぼす液体の空気含有度と蒸気圧の影響, 機論, 68-675, B (2003), 3080-3086.
- (6) Okada, T., Iwai, Y., Hattori, S. and Tanimura, N., Relation between impact load and the damage produced by cavitation bubble collapse, *Wear*, 184 (1995), 231-239.
- (7) 岡田庸敬, 服部修次, キャビテーション壊食(8), 機械の研究, 50-4 (1998), 79-85.
- (8) Hattori, S., Mori, H. and Okada, T., Quantitative evaluation of cavitation erosion, *Trans. ASME, J. of Fluids Eng.*, 120 (1998), 179-185.
- (9) Hobbs, J.M., Experience with a 20-kc cavitation erosion test, *ASTM STP*, 408 (1967), 159-185.
- (10) 岡田庸敬, 服部修次, 水島一寿, 渡辺靖久, 流れ環境中の材料強度評価—キャビテーション壊食と材料の疲労強度の関係, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, B (1994), 395-396.