水中における軟鋼のエロージョン・コロージョンに 及ぼす流速および圧力変動の影響*

南 條 弘^{*1}, 倉 田 良 明^{*2}, 浅 野 修^{*2}
真 田 徳 雄^{*1}, 池 内 準^{*2}

The Effects of Jet Velocity and Pressure Vibration on Erosion-corrosion of Mild Steel in Water

Hiroshi NANJO, Yoshiaki KURATA, Osamu ASANO,
Norio SANADA, and Jun IKEUCHI

An investigation of erosion-corrosion was carried out using an impingement jet apparatus and vibratory water bath. Obtained results were as follows: (1) The mass loss of the damaged material increased with the jet velocity in the range of $V=0-0.5$ m/s, and got the largest at the velocity $V=0.5$ m/s. Then the loss at $V=1.5-6.0$ m/s became as small as that at $V=0$ m/s. The mass loss was proportional to the area of damaged surface. (2) Pitting occurred in the surface of the target material under impingement jet flow. The diameter of a produced pit decreased with increasing the jet velocity, but the depth of the pit was independent on the velocity. (3) The oxidation number of the iron oxide of the corrosion products in the flow was relatively low. (4) The mass loss in pressure vibrating field is larger than that in a static field, and the damage pattern is ununiform compared with that in the static field.

Key Words: Fluid Mechanics, Erosion-corrosion, Damage, Metallic Materials, Mild Steel, Water, Velocity, Pressure Vibration, Jet

1. 緒 言

液体中における金属材料の腐食問題については、主に静止液体中における浸漬試験⁽¹⁾や液体の流速を一定とする流動腐食試験⁽²⁾により研究が進められてきている。しかし、実際に使われている流体機器内の流速は場所によって異なり、圧力変動を伴う。それらの変動の大きさは、流体機器の高性能化とともにますます増大している。一方、液体の流速や圧力変動は腐食性物質の拡散速度や金属表面に形成される保護皮膜(不動態皮膜)の破壊に影響を及ぼす重要な因子である。このため、電気化学的作用による腐食に、流れの機械的作用が重畳されたエロージョン・コロージョンに対する関心が高まってきている。

Schollmaier ら⁽³⁾は、オリフィス後部の二相流中におけるエロージョン・コロージョン損傷量がレイノルズ数とともに増加することを示した。一方、藤井ら⁽⁴⁾は、エロージョン・コロージョンに及ぼす流速の影響が鋼種により異なることを明らかにした。また、松村ら⁽⁵⁾は、腐食電流が圧力変動の大きさに対応すること

を指摘したが、圧力変動場における損傷量および損傷状態については言及していない。このようにエロージョン・コロージョンと流速や圧力変動との関係について若干の知見が得られているが、それらの因子が及ぼす影響は十分解明されたとは言いがたい。

本報では、空中噴流法による流動試験および振動水槽中における圧力変動試験を行い、エロージョン・コロージョンによる損傷量、損傷面積、ピットの平均深さ、試片表面の損傷状態および腐食生成物の成分と流速の関係、さらに、損傷に及ぼす圧力変動の影響を明らかにした。

2. 実験装置および方法

2.1 流動試験 エロージョン・コロージョンは弁や曲管等流れの方向が急変する部分に発生しやすい⁽⁶⁾、中でも流体が材料に垂直に衝突する部位の損傷が最も激しい場合が多い⁽⁷⁾⁽⁸⁾。そこで、空気中で噴流を試片に垂直に衝突させる方法(空中噴流法)を採用した。

試験装置の概略を図1に示した。長さ1000 mm、高さ500 mm、幅500 mmの角形ステンレス水槽中に温度 323 ± 5 Kの水道水を 0.13 m^3 入れた。水道水の主な性状を表1に示した。水槽の底面に気泡や粒子が混

* 昭和63年3月15日 東海支部第37期総会講演会において講演、原稿受付 昭和63年4月20日。

^{*1} 正員、東北工業技術試験所(〒983 仙台市苦竹4-2-1)。

^{*2} 東北工業技術試験所。

入しないようにフィルタを取付けた。最大流量 $4.7 \text{ m}^3/\text{h}$ のポンプで水道水を送り出し、長さ 350 mm のガラス管から噴出させた。流速を内径 15.7 mm のガラス管先端断面における平均流速 V で表し、フロート形流量計および流量調節弁により、 $0.1 \sim 6.0 \text{ m/s}$ に設定した。

試片は水およびアセトンで洗浄脱脂し自然乾燥させた後、精度 0.1 mg の化学てんびんで質量測定した。軟鋼試片 (SS 41) の化学組成を表 2 に示した。試片の形状を図 2 に示したごとく、縦 30 mm 、横 46 mm 、厚さ 2.8 mm の平板とした。試片の両端 8 mm 、側面および裏面を防せい塗料およびセロハンテープで覆い、試験面を $30 \times 30 \text{ mm}^2$ とした。以上の準備終了後、テフロン板で両端を絶縁した試片を噴流の軸に対して垂直にステンレス製のホルダに取付けた。試片とガラス管先端との距離 L は、液体が試験面全面に広がるように、 $V=0.1, 0.2 \text{ m/s}$ のときは $L=1 \text{ mm}$ 、 $V \geq 0.4 \text{ m/s}$ のときは $L=4 \text{ mm}$ とした。試験時間 t は主に連続 20 h であるが、損傷量の時間的変化を調べる際には連続 50 h および 100 h 試験を行った。

試験終了後、試片表面の腐食生成物を採取し、X線回折により成分分析を行った。防せい塗料をアセトンで落した後、密着している腐食生成物をインヒビタとしてキノリンエチオダイドを少量加えた 5% 熱硫酸中で陰極還元して取り除いた。その後、質量を測定した。

2.2 圧力変動試験 図 3 に圧力変動試験装置の

概略を示した。この装置は、試片上で振動数 43 kHz 、全振幅 $150 \sim 500 \text{ kPa}$ の圧力変動を発生する。水道水が $0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 入っているビーカーの底面に試験面を上にして試片を設置した。このビーカーを振動水槽に入れ、恒温水をポンプで循環し、液温を $323 \pm 5 \text{ K}$ に保った。実験中、ビーカー内におけるキャビテーションの発生は認められなかった。また、静止液体中 ($V=0 \text{ m/s}$) における試験は、図 3 の試験装置を用いて圧力変動を与えずに行った。

表 1 水道水の性状

pH	Cl (mg/L)	Residual Chlorine (mg/L)	Electrical Conductivity (kS/m)	Dissolved Oxygen (wppm)
7.9	5.4	0.5	10.3	6.9

表 2 軟鋼試片 (SS 41) の化学組成 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu
0.11	0.27	0.37	0.010	0.014	0.07	0.02

図 2 試片の形状

図 1 流動試験装置の概略

図 3 圧力変動試験装置の概略

3. 実験結果および考察

3・1 流動腐食試験によるエロージョン・コロージョン損傷量の時間的変化 損傷実験を行う場合、試験時間は一つの重要な因子である。図4に流速 $V=0, 0.5, 1.5 \text{ m/s}$ および 6.0 m/s における損傷量の時間的変化を示した。試験時間に関係なく水道水中における軟鋼のエロージョン・コロージョン損傷量は流速 $V=0.5 \text{ m/s}$ において最大となり、その前後の流速ではかなり小さいことがわかった。

3・2 エロージョン・コロージョン損傷量に及ぼす流速の影響 エロージョン・コロージョン損傷量と流速の関係を図5に示した。 $V=0 \text{ m/s}$ における損傷量は約 4 mg であった。流速の増加とともに損傷量が増大し、 $V=0.5 \text{ m/s}$ で最大値 ($ML=76 \text{ mg}$) に達した。以後、損傷量は流速とともに急激に減少し、 $V=1.5 \sim 6.0 \text{ m/s}$ における損傷量はほぼ一定となり、 $V=0 \text{ m/s}$ の場合と同程度であった。

3・3 試片表面の損傷状態 図6に腐食生成物を除去した後の試片表面の損傷状態を示した。図6(a)は $V=0 \text{ m/s}$ の場合であるが、試験面は全面腐食状態を呈した。図6(b)は損傷量が最も大きい 0.5 m/s の場合である。噴流の中心部では多数のピットが重なりあっており、その周囲のピットは比較的一様に分布した。図6(c)は損傷量が激減した 1.5 m/s の場合である。噴流が直接衝突している部分のピットはその周辺のピットよりも大きくなった。図6(d)は 6.0 m/s の場合である。図6(b), (c)と同様に噴流の中央部のピットは周辺部に比べて大きい

図4 流動試験におけるエロージョン・コロージョン損傷量の時間的変化

場合に比べて全体的に小さいピットが見られた。図6より、静止液体中の場合とは異なり、流動場における損傷は、流速に関係なく孔食状となることがわかった。また、ピットの径は流速の増加とともに小さくなった。この流速の影響は同一試片上にも現れる。すなわち、噴流が試片に衝突する際に生じるよどみ点の近傍は低流速域となり、比較的大きなピットが形成された。一方、その外側の領域ではせん断流が中央部に比べて高速となり、小さいピットが形成された。

3・4 腐食生成物と孔食の位置関係 図7に試験終了後の腐食生成物の付着状況と腐食生成物除去後の損傷状態を示した。図7(a)の中央部に白く写って見える部分は赤褐色の腐食生成物である。その中の黒い点は黒褐色の腐食生成物である。図7(b)の白く写って点状にしている部分はピットであり、中央部における

図5 流動試験におけるエロージョン・コロージョン損傷量と流速の関係 ($t=20 \text{ h}$)

図6 試片表面の損傷状態 ($t=20 \text{ h}$)

ピットの位置は図7(a)の黒い点の位置と一致した。付着力が強い黒褐色の生成物はその場に留まるため、ピットの位置とよく一致した。しかし、中央部の赤褐色の生成物の下はほとんど腐食されておらず、全体的に腐食生成物とピットの位置は一致しなかった。このことから、赤褐色の生成物は孔食部より発生するが、付着力が弱い試片に沿ったせん断流により下流に流れ、その一部は流速の小さい下流で試片に付着したものと考えられる。

3.5 損傷面積と流速の関係 3.3節で流動場における損傷は孔食状となることを示したが、本節では、孔食部の損傷面積 AD と流速との関係について検討する。損傷面積は画像処理により、試験面内の孔食部と非損傷部を2色の階調に分け、孔食部の画素を数えることにより求めた。結果を図8に示した。試験面積は 900 mm^2 である。 $V=0.5 \text{ m/s}$ 以下の低流速域では流速とともに損傷面積は増大した。 $V=0.5 \text{ m/s}$ のとき AD は最大値に達し、その後は急激に小さくなった。 $V=3\sim 6 \text{ m/s}$ における損傷面積はほぼ一定(約 30 mm^2)であった。このような傾向は図5の $ML-V$ 曲線と類似しており、図9に示したように損傷量と損傷面

図7 腐食生成物とピットの位置関係 ($t=20 \text{ h}$)

図8 流動試験における損傷面積と流速の関係 ($t=20 \text{ h}$)

積の間には非常に強い正の相関が得られた。このことから、損傷量の増加は損傷面積の増加に直接対応していることがわかった。

3.6 ピットの平均深さと流速の関係 図10に損傷量を損傷面積および試片材料の密度で除して得たピットの平均深さと流速の関係を示した。静止液体中におけるピットの平均深さは $0.5 \mu\text{m}$ であった。流動試験の場合は若干分散しているが、流速に依存せずほぼ一定(約 $13 \mu\text{m}$)とみなすことができた。この原因としては、流動場においてピット内にできる高密度の腐食生成物が、ピット底部への腐食性物質の接近を妨げていることなどが挙げられる。

3.7 腐食生成物の成分分析 図11に $V=0 \text{ m/s}$ と 0.5 m/s の試験で得られた腐食生成物のX線回折パターンを示した。既知の物質のX線回折パターンと対比することにより、静止液体中において発生する腐食生成物の主成分は Fe_2O_3 および FeOOH であることがわかった。静止液体中で発生する赤褐色の腐食生成物は多量の水を含み密度が小さいため、溶存酸素が金属面まで容易に到達し、酸化数の高い物質が生成したものと考えられる。

$V=0.5 \text{ m/s}$ における腐食生成物の主成分は、 Fe_3O_4 であった。これが3.4節で述べた黒褐色の腐食生成物である。また、図7で述べたように赤褐色の腐食生成物も見られることおよび図11(a)の場合と同じ位置に小さいピークがあることから、非晶質の Fe_2O_3 および FeOOH も多少含まれているとみなせる。流動場においては静止液体中にくらべて密度の高い腐食生成物が

図9 流動試験における損傷量と損傷面積の相関関係 ($t=20 \text{ h}$)

ピット内またはその近傍にとどまる。そのため溶存酸素の接近が妨害され Fe_3O_4 ができた。その周囲では水や溶存酸素が十分供給されるため Fe_2O_3 および FeOOH ができた。なお、図 11(b) はその他の流速における腐食生成物の X 線回折パターンと同様であり、流動場における腐食生成物の代表的な X 線回折パターンとみなせる。

3.8 圧力変動場と静止液体中における損傷の対比
本節では、流れの影響がほとんどない圧力変動場で実験することにより、圧力変動のみの影響を明らかにした。次いで流れの中の圧力変動の寄与についても言及した。

図 12 に圧力変動場におけるエロージョン・コロージョン損傷量の時間的変化を示した。このときの損傷量は静止液体中の場合よりも 2~3 倍大きくなった。これは、圧力変動により拡散層の厚さが減少し、材料への腐食性物質の接近が容易になったため、損傷量が増加した。このことから、圧力変動を伴う流れの中でも

図 10 流動試験におけるピットの平均深さと流速の関係 ($t=20$ h)

図 11 腐食生成物の X 線回折パターン ($t=20$ h)

圧力変動はエロージョン・コロージョンを助長するものと考えられる。

図 13 に圧力変動場における試片表面の損傷状態を示した。試片は圧力変動を受けると静止液体中の場合よりも遍在的に損傷された。本圧力変動試験装置によって得られる圧力変動の大きさは試験面上の位置によって異なり、腐食性物質の供給量が異なるため、不均一な損傷状態となったと考えられる。

4. 結 言

水道水中における軟鋼のエロージョン・コロージョンに及ぼす流速および圧力変動の影響を空中噴流法ならびに振動水槽を用いて明らかにした。得たる結果を要約すると次のようになる。

(1) 水道水中における軟鋼のエロージョン・コロージョン損傷量 ML は、流速 $V=0\sim 0.5$ m/s では流速とともに増大し、0.5 m/s のとき最大となる。以後、

図 12 圧力変動場におけるエロージョン・コロージョン損傷量の時間的変化

図 13 圧力変動場と静止液体中における試片表面の損傷状態の対比 ($t=20$ h)

MLは流速の増加とともに急激に減少し、 $V=1.5 \sim 6.0 \text{ m/s}$ における損傷量は $V=0 \text{ m/s}$ の場合と同程度であった。

(2) 流動場における損傷は孔食状であり、生じたピットの径は流速の増加に従って小さくなる。しかし、ピットの平均深さは流速に依存しなかった。

(3) 流動場における損傷量の増加は損傷面積の増加に直接対応した。

(4) 流れによる機械的な作用が要因の一つとなり、酸化数の低い腐食生成物が生じやすかった。

(5) 圧力変動はエロージョン・コロージョン損傷量を増大させた。また、損傷状態は静止液体中に比べ

て平均一であった。

文 献

- (1) 例えば, Sekine, I. and Hirakawa, Y., *Corrosion*, 42-5 (1986), 272.
- (2) 例えば, Tanba, A., *Br. Corrosion J.*, 17-1 (1982), 31.
- (3) Schollmaier, M., ほか 2 名, *Proc. 6th European Symp. Corrosion Inhibit.*, (1985), 545.
- (4) 藤井・ほか 2 名, 防食技術, 31 (昭 57), 637.
- (5) 松村・ほか 2 名, 腐食防食 86, (昭 61), 197.
- (6) 日本機械学会, 腐食と破壊—環境を考慮した設計・対策・評価と事例, (昭 60), 81, 日本工業出版.
- (7) 渡辺・ほか 2 名, 第 33 回腐食防食討論会, (昭 61-10), 376.
- (8) 小林・ほか 2 名, 機論, 53-489, B (昭 62), 1539.