

発表番号 16

海水中におけるキャビテーション・エロージョン・
コロージョン損傷速度の推定法

助成研究者：矢吹 彰広 (広島大学大学院 工学研究科)

共同研究者：松村 昌信 (広島大学大学院 工学研究科)

キャビテーション・エロージョンとは、流体中に生じた気泡が高圧部で崩壊するとき生じる衝撃圧によって材料が機械的に損傷する現象である。流体が海水等の腐食性のものであると、金属材料は電気化学的腐食(コロージョン)の攻撃を同時に受ける。金属材料にエロージョンとコロージョンが重畳して発生する場合は、それらが相互に他を加速するために、材料が受ける被害は単独に作用して引き起こす被害を単純に加算したものよりも大きくなる場合が多い(キャビテーション・エロージョン・コロージョン)。金属材料のキャビテーション・エロージョンの特徴は、材料表面が塑性変形するのみで脱離の生じない潜伏期間を経た後に、材料が脱離することである。本研究では海水環境下でのキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間における材料の表面変形挙動および腐食挙動を調べ、潜伏期間の長さの予測とその間の腐食量を迅速に求める方法を確立した。

キャビテーション・エロージョン・コロージョン試験には対向型振動法試験装置を用いて、40℃に保持された3%食塩水中で行った。供試材にはオーステナイト系ステンレス鋼、黄銅、純銅の3種の材料を用いた。各材料における潜伏期間は表面粗さ計による損傷深さの経時変化から決定した。潜伏期間における材料の表面変形挙動の評価には、表面形状の測定データから算出した表面積増分率を用いた。また、ポテンシオスタットを用いて、キャビテーション下での各材料の分極曲線を測定した。

試験の結果、潜伏期間における表面積増分率の経時変化は、すべての材料においてキャビテーション強さが変化しても同様な挙動を示し、エロージョン挙動の予測において優れた指標であることが確認された。腐食環境はエロージョン損傷を加速すると予測されたが、純銅においては反対にエロージョンを抑制する場合もあった。キャビテーション・エロージョン潜伏期間における分極曲線を測定したところ、液静止、液流動下に比べてキャビテーション下での腐食は大きく、キャビテーションによって腐食は加速されていた。ステンレス鋼においては、キャビテーションが孔食を抑制した。実機におけるキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間については、あらかじめ加速試験によって当該の材料の表面積増分率の曲線を得た後に、実機における表面積増分率を計測することによって、その長さを決定することができる。腐食速度については、キャビテーション下における分極曲線の測定から推定できる。これらの結果から、材料の寿命を迅速に予測できる。

1 4

助成番号 0214

海水中におけるキャビテーション・エロージョン・コロージョン
損傷速度の推定法

助成研究者：矢吹 彰広 (広島大学大学院 工学研究科)

共同研究者：松村 昌信 (広島大学大学院 工学研究科)

1. 研究目的

キャビテーション・エロージョンとは、局所的な沸騰現象によって生じた気泡が高圧部で崩壊するときに生じる衝撃圧によって材料が機械的に損傷する現象である。流体が海水等の腐食性のものであると、金属材料は電気化学的腐食(コロージョン)の攻撃を同時に受ける。金属材料にエロージョンとコロージョンが重畳して発生する場合は、それらが相互に他を加速するために材料が受ける被害は単独に作用して引き起こす被害を単純に加算したものよりも大きくなる場合が多い(キャビテーション・エロージョン・コロージョン)。このような条件下にある金属材料の被害の大きさを推測する技術は機械・装置の設計の際に必要とされている。

金属材料のキャビテーション・エロージョンの特徴は、材料表面が塑性変形するのみで脱離の生じない潜伏期間を経た後に、材料が脱離することである。従来から用いられている材料評価法は脱離開始後の質量損失¹⁾や損傷深さ²⁾を計測する方法であり、これらの方法では材料がある程度脱離した後でないと評価することができない。一方、潜伏期間では、材料の脱離は生じていないが、塑性変形が時間とともに増大し材料の表面形状が変化している。精密な機械・装置においては、質量損失が許されないケース、すなわち潜伏期間の終了時が寿命となる場合も考えられる。筆者らは脱離が生じていない潜伏期間における、材料表面の表面状態の変化を測定し、金属材料の潜伏期間および脱離後の損傷速度を推定する方法を提案した³⁾。この方法によりキャビテーション・エロージョン損傷の迅速な評価が可能となった。

この方法をキャビテーション・エロージョン・コロージョン損傷へ適用するためには、エロージョンとコロージョンの相互作用を考慮することが必要である。この相互作用を表す概念式として、松村らは以下の式を提案した⁴⁾。

$$\dot{W}_t = \dot{W}' + \dot{F}' = \dot{W} + \Delta\dot{W} + \dot{F} + \Delta\dot{F} \quad (1)$$

ここで、 \dot{W}_t はエロージョン・コロージョン速度、 \dot{W}' 、 \dot{F}' はそれぞれエロージョン・コロージョン条件下のエロージョン速度とコロージョン速度である。 \dot{W} はさらに純エロージョン速度 \dot{W} およびエロージョンの増または減速度 $\Delta\dot{W}$ に展開される。 \dot{F}' も同様である。この概念式では、エロージョン・コロージョン条件下でも金属塊として表面から脱離するエロ

ーション成分と、イオンとして溶出するコロージョン成分であると考えている。キャビテーション・エロージョン・コロージョンにおいて腐食環境のエロージョンへの影響は腐食によって形成されたピットが亀裂の起点となって、損傷を加速する場合や、反対に環境中の塩化物イオンの吸着によってエロージョンが抑制されることである⁵⁾。エロージョンが腐食を加速する原因はエロージョンによって材料が変形し、金属活性面が露出され、アノード反応が加速されることや、キャビテーションの攪拌作用で酸素の還元反応などがカソード反応を加速することである。反対に変形によって現れた結晶面によっては、腐食反応が遅くなる場合もある⁶⁾。

本研究では海水環境下におけるキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間について、その期間の長さの予測とその間の腐食量を迅速に求める方法を確立する。エロージョン挙動については、潜伏期間における材料の表面変形挙動の解析を行い、腐食環境の影響を調べる。次に、腐食挙動については、キャビテーション下での分極曲線を測定し、腐食挙動を検討する。さらに、それら相互作用の機構を考察する。最後に、実機におけるキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間の損傷挙動の予測方法を提案する。

2. 研究方法

キャビテーション・エロージョン・コロージョン試験に用いた、対向型振動法試験装置の概略図を Fig. 1 に示す。ホーンの先端に取り付けたステンレス鋼製の円盤状のキャップを、振動数 20 kHz, 振幅 25 μm および 10 μm で振動させて、キャビテーションを発生させ、その下側に隙間 0.4 mm を隔てて静置した試片の表面に損傷を与えた。

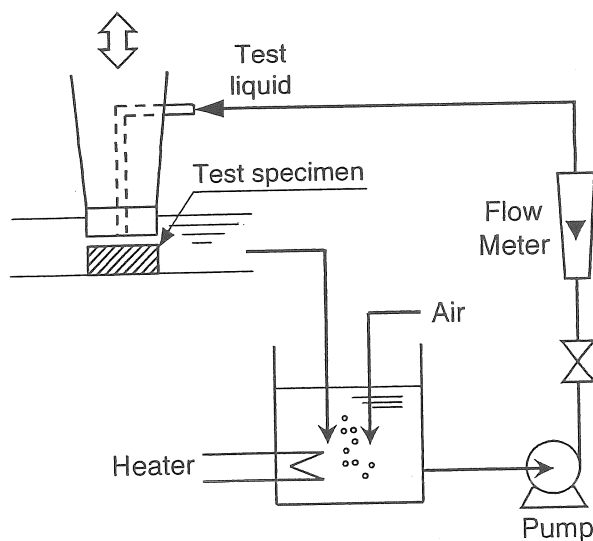


Fig. 1 Schematic diagram of vibratory unit with a stationary specimen.

ただし、振動によるホーンの熱膨張によって隙間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、ホーン中心部の孔の中を流量 0.4 L/min で循環させた。この条件でのノズル出口での流速は 3.3 m/s である。試験液は、3%食塩水およびイオン交換水を用いて、恒温槽で 40℃ に保ち、空気飽和を行った。

供試材には Table 1 に示すオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316)、黄銅(Brass)、純銅(Cu)の3種の材料を用いた。試片は、直径 16 mm の円盤状とし、各試験方法で共通の形状とした。

Table 1 Chemical composition and mechanical property of testing materials.

Material		Chemical composition / %	Hv / GPa
Stainless steel	(SUS316)	0.08C-2.00Mn-1.00Mg-0.045P-0.03S-18.00Cr-14.0Ni-3.00Mo-Fe	2.10
Brass	(Brass)	3.23Pb-0.23Sn-0.20Fe-59.2Cu-Zu	1.25
Pure copper	(Cu)	99.99Cu	1.07

潜伏期間の決定については、触針式表面粗さ計（針先端半径 5 μm）を用いて、キャビテーション試験前と試験後の深さ方向の差である損傷深さ d (μm)を用いて、材料の局所的な損傷挙動を評価し、決定した。また、これまで一般的に用いられてきた質量損失およびそれに基づいて算出された損傷体積の測定を行った。潜伏期間における表面変形挙動の評価には、試験前の表面の長さ L₀、試験後の表面の長さを L₁とし、(2)式で定義される表面積増分率 ΔS(%)を用いた。測定データをコンピュータに取り込み、トレース距離 1 mm について評価を行った。

$$\Delta S = \frac{L_1^2 - L_0^2}{L_0^2} \times 100 \quad (2)$$

キャビテーション下での分極曲線の測定装置を Fig. 2 に示す。試験面以外はマスキングテープで被覆した。対極には白金電極を、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。試験液の条件はエロージョン・コロージョン試験と同じである。試片表面にキャビテーションを発生させ、試片の腐食電位が安定した後に、定常分極曲線の測定を行った。なお、測定は潜伏期間内で完了させた。比較のため、液静止下および流動下の分極曲線も測定した。

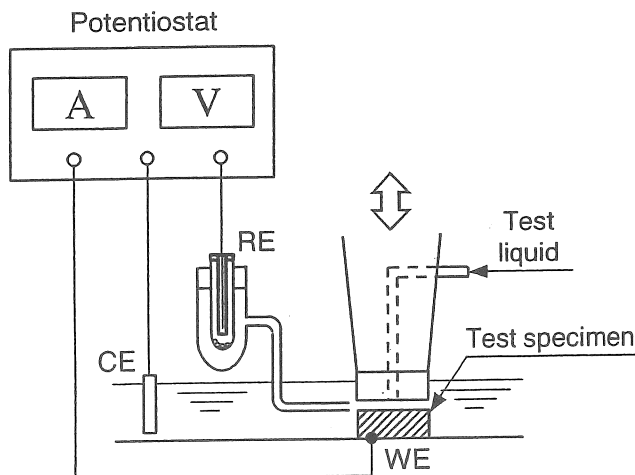


Fig. 2 Set-up for measurement of polarization curve under cavitation.

3. 試験結果と考察

3.1 腐食環境下の潜伏期間の決定

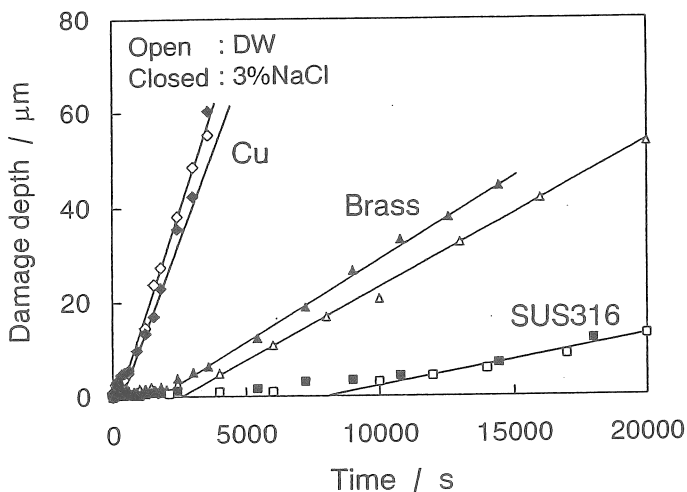


Fig. 3 The relationship between testing time and maximum damage depth in 3%NaCl solution.

対向型振動法試験装置で振幅 $25\mu\text{m}$ に設定して試験を行った場合の、イオン交換水、3%食塩水中における3種の材料の損傷深さの経時変化を Fig. 3 に示す。深さの経時変化を見ると、潜伏期間内でも塑性変形が生じるので、その値は徐々に増加する。しかし、材料脱離後では明らかに傾きの異なる直線となる。この直線と横軸とが交わる時の時間を潜伏期間と決定した。

3%食塩水とイオン交換水における潜伏期間を比較すると、純銅においては予測に反して

潜伏期間は延長された。黄銅においては潜伏期間は短くなった。ステンレス鋼についてはその長さはほぼ同じであった。

3.2 潜伏期間におけるエロージョン挙動

イオン交換水、3%食塩水中での各材料の潜伏期間における材料の表面変形挙動を調べた。対向型振動法試験装置の振幅 $25\mu\text{m}$ における3種の材料の表面積増分率 ΔS の経時変化を Fig. 4 に示す。図中の■は損傷深さ d を用いて決定された潜伏期間を示している。表面積増分率 ΔS については、潜伏期間では時間と共に増加しているが、 ΔS が約 0.2% に達すると、その傾きが増加し、二つの期間に分けることができる³⁾。いずれの材料においても3%食塩水中の挙動はイオン交換水中における材料変形挙動と同様な挙動を示した。すなわち、(1)第一の期間では、直線の傾きすなわち指数が1であり、その変形速度は材料の硬さに依存する。(2) ΔS が約 0.2% に達すると、第二期間に入る。この期間の直線の傾き、すなわち、指数が1以上となるが、その値は材料の加工硬化の関数となる³⁾。これらの結果によると、腐食環境は試験開始直後の初期材料変形から影響を及ぼしている。

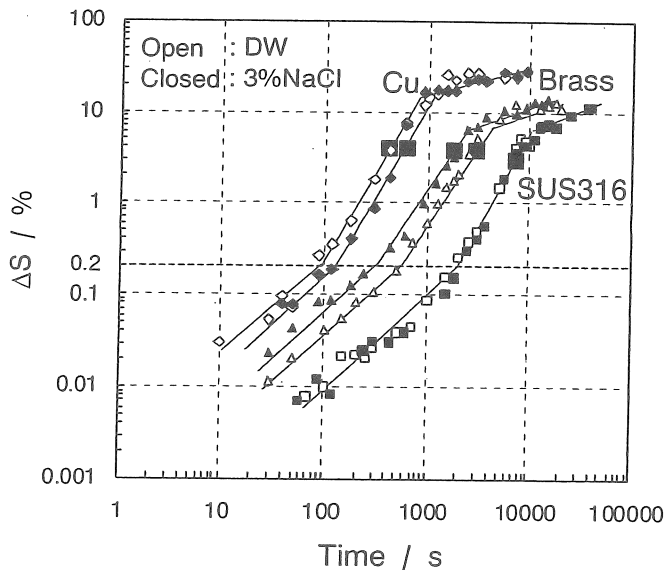


Fig. 4 The relationship between testing time and ΔS in 3%NaCl solution.

キャビテーション攻撃力の影響を調べるため、対向型振動法試験装置の振幅 $25\mu\text{m}$ に加えて $10\mu\text{m}$ で試験を行った。その結果、キャビテーション攻撃力が異なっても、潜伏期間における変形挙動は全く同じ形になった。さらに、潜伏期間が終了するときの ΔS の値も一致した。従って、 ΔS はキャビテーション・エロージョン・コロージョンにおいても有効であることが確認された。この方法を用いれば、初期の材料変形から迅速に潜伏期間を求めることができる。

3.3 潜伏期間における腐食挙動

3%食塩水中における静止下, 流動下およびキャビテーション下での3種類の材料の分極曲線を測定した(Fig. 5)。それぞれの図には, キャビテーション・エロージョン・コロージョン試験における潜伏期間での質量損失から算出した腐食電流を■で示してある。

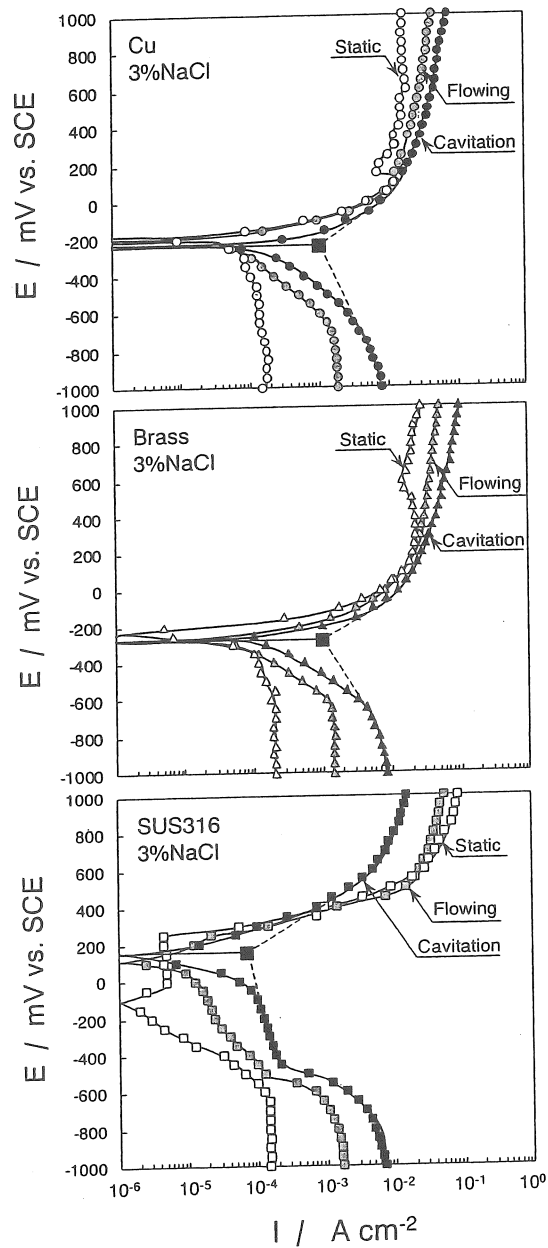


Fig. 5 The polarization curves under cavitation, flowing and static conditions for (a) copper, (b) brass and (c) stainless steel (SUS316).

純銅においてはアノード、カソード分極曲線ともに静止下、流動下、キャビテーション下の順に電流値が増加した。カソード側の電流上昇は流動およびキャビテーションによる溶液の攪拌作用による酸素の拡散促進によるためであると考えられる。アノード側についてはカソード側ほどは上昇しなかった。黄銅については純銅の場合と同様な挙動を示した。ステンレス鋼のカソード分極挙動は純銅、黄銅と同様な順となった。アノード分極曲線については、静止液中では0~250 mVの範囲で不動態域が現れ、約250 mV以上で電流が急激に上昇した。これは孔食によるもので、試験後の表面を観察すると、約50 μm の孔食が認められた。流動下では不動態域は現れなかったが、貴な電位において、静止液中よりも電流値が低くなった。キャビテーション下では、その値はさらに小さくなり、孔食は観察されなかった。

潜伏期間の質量損失から求めた電流量とアノードおよびカソード分極曲線を延長（図中の破線）した点を比較すると、ほぼ一致していることから、分極曲線による腐食速度の予測は可能であると考えられる。

3.4 エロージョン挙動に及ぼす腐食環境の影響

Fig. 4を見ると、純銅、黄銅の材料変形挙動は試験開始直後の第一の期間から腐食環境による影響を受けている。試験開始直後から材料表面に腐食によるピットや皮膜が直ぐに形成されたとは考えにくい。これはイオンの吸着によって、材料表面に引張応力が作用したためと推測される⁹⁾。そこで、環境液の表面張力をTraubeの液数計を用いて、また、試片に対する環境液の接触角を傾斜法を用いて測定したところ、3%食塩水中の界面張力はイオン交換水中のそれと比較して全ての材料で14~28 dyne/cmの引張力が働いていることが確認された。しかし、それらに相関関係は認められなかった。そこで、キャビテーション崩壊圧が材料表面にどのように作用するか検討した。Fig. 6に示すように、キャビテーション直下では材料垂直方向に圧縮応力が作用し(①)、マイクロジェットが当たると、液流が表面に沿って流れるため、表面に塑性流れが生じる(②)。

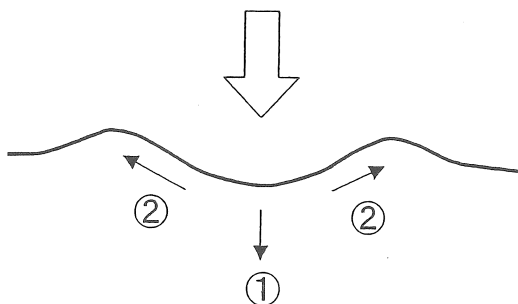


Fig. 6 Deformation of material caused by cavitation attack.

潜伏期間の長さの変化する理由はこの①, ②の変形の割合がそれぞれの材料で異なるからであると考えた。3種の材料における表面特性を代表している, 表面積増分率 0.2%における材料表面の形状を比較したところ, 純銅においては他の材料と比較して起伏が大きく, Fig. 7②の変形が主に生じたと推測される。材料表面の接線方向に引張応力が作用している, 材料表面に生じる塑性流れを相殺し, 変形を抑制するものと考えられる。

3.5 海水環境下でのキャビテーション・エロージョン・コロージョン損傷の予測法

実機におけるキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間およびその期間における腐食速度を迅速に予測する方法を以下に示す。

腐食環境によってキャビテーション・エロージョンの潜伏期間の材料の表面変形挙動は変化しない。さらに, キャビテーション攻撃力が変化しても, 同様の挙動を示す。従って, キャビテーション強度の低い現場でも ΔS は同じ挙動を呈すると期待されるので, 実機の潜伏期間の終了時間は以下の手順で予測することができる。まず, 加速試験によって当該の材料の表面積増分率の挙動を得る。次にその材料で製作された実機の使用前の表面状態と, 使用後のそれとの差から表面積増分率を求めて, それが潜伏期間内の値であれば, そのときの使用時間だけ加速試験で得られた線分を移動する (Fig. 7) ことによって潜伏期間の長さを決定することができる。

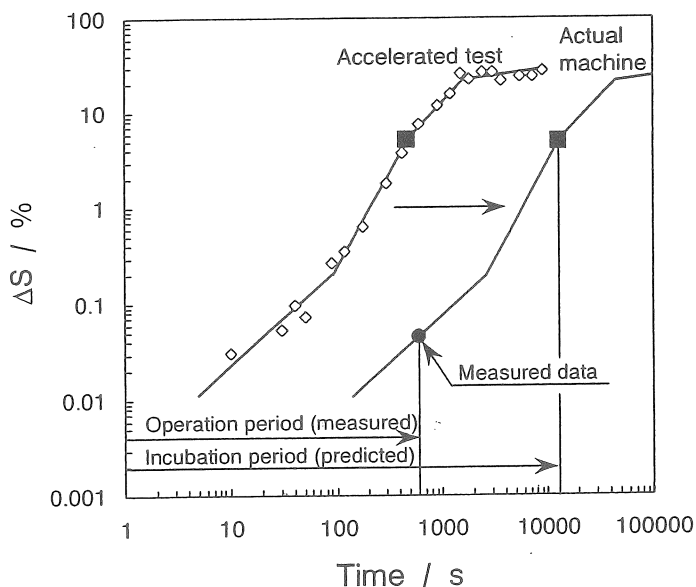


Fig. 7 Prediction of incubation period.

腐食速度に関しては, 実機におけるアノードおよびカソード分極曲線に測定して, それらの線を腐食電位まで延長し, 交った点から求めることができる。材料の許容減肉深さ

と得られた腐食速度から許容深さに達する時間を算出できる。

表面積増分率から求めた潜伏期間と腐食速度から計算した許容深さに達する時間を比較し、期間の短い方が材料の寿命となる。

4. 結論

- (1) 腐食環境はキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間を延長あるいは短縮させる働きがある。その理由は主にイオン吸着による引張力によるものと推測される。
- (2) キャビテーション下では腐食速度は上昇させる。ステンレス鋼においてはキャビテーションによって孔食の発生を抑制する。
- (3) 表面積増分率および分極曲線を測定することによってキャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間とその期間における腐食速度を迅速に予測でき、材料の寿命の推定が可能となる。

5. 今後の方針

- (1) キャビテーション・エロージョン・コロージョンの潜伏期間とイオン吸着の関係を調べる。
- (2) ステンレス鋼においてキャビテーションが孔食の発生を抑制した理由を明らかにする。

6. 文献

- 1) 岡 良則, 松村昌信, 大佐古正明: 防食技術, 34, 234 (1985).
- 2) 松村昌信, 岡 良則, 植田雅也, 矢吹彰広: 防食技術, 39, 550 (1990).
- 3) 野一色公二, 矢吹彰広, 小森 桂, 松村昌信: 材料と環境, 49, 483 (2000).
- 4) M. Matsumura, Y. Oka and M. Yamawaki: Proc. 7th Int. Conf. On Erosion by Liquid and Solid Impact, paper 40, Cambridge (1987).
- 5) 松村昌信, 矢吹彰広, 讚井昭二: 材料と環境, 40, 4814 (1991).
- 6) 岡 良則, 山脇正昭, 松村昌信: 防食技術, 35, 270 (1986).

A method for predicting of cavitation erosion-corrosion damage in seawater

Akihiro Yabuki (Graduate School of Engineering, Hiroshima University)
Masanobu Matsumura (Graduate School of Engineering, Hiroshima University)

Summary

Cavitation erosion is a phenomenon, in which materials are mechanically damaged by an impulsive pressure, which is generated by the collapse of cavities that occur in flowing fluids. As fluids, such as sea water, are corrosive, metallic materials undergo damage by electrochemical corrosion in addition of erosion damage. In a severe environment, erosion and corrosion damage may be accelerated with one another, and the damage to the materials can be larger than the sum of the individual contributions. This is referred to as cavitation erosion-corrosion. A feature of cavitation erosion of metallic materials is the removal of materials after an incubation period during which the material is not removed from the surface, but is deformed. In this study, the surface deformation and corrosion behavior of metallic materials during the incubation period of cavitation erosion-corrosion were investigated in seawater. A method for predicting the length of the incubation period and the corrosion rate during the period was developed.

Cavitation erosion-corrosion tests were carried out in 3%NaCl solution at 40°C using a vibratory unit with a stationary specimen. Deionized water was used for the pure erosion tests. Three types of metallic materials, copper, brass and austenitic stainless steel, were used as test materials. The incubation period of each material was determined from the damage depth obtained with a surface roughness meter. In order to evaluate the deformation behavior of the material surface during the incubation period, the increment of surface area was calculated from surface profile data. In addition, a polarization curve of each material was obtained with a potentiostat.

The following results were obtained. The increment of surface area during the incubation period showed the same shape for each material as well as the intensity of the cavitation attack. This confirms that the parameter is a reliable index for evaluating cavitation erosion-corrosion development. It was expected that a corrosive environment would accelerate erosion damage. However, the use of 3%NaCl environment inhibited the erosion damage of copper. Polarization behavior during the incubation period of cavitation erosion was also investigated. The corrosion rate under cavitation attack was the highest compared to these in static and flowing solutions and, as a result, corrosion damage was accelerated by cavitation. In the case of stainless steel, cavitation inhibited pitting corrosion. The length of the incubation period of cavitation erosion-corrosion for a material in an actual machine can be determined by measurement of the increment of the surface area of the component material in the machine, based on the development of the increment of surface area of the material obtained from an accelerated test. The corrosion rate was predicted from polarization curve measurement under conditions of cavitation. These results can be applied to the rapid prediction of the service life of a material.