

## 腐食性液体中におけるキャビテーション損傷

辻野 智二・水田 貴光\*・井上健次郎

### Cavitation Damage in Corrosive Liquids

Tomoji TSUJINO, Takamitsu MIZUTA\*, and Kenjiro INOUE

(Received September 1, 1997)

Cavitation damage tests in corrosive liquids have been carried out using a vibratory cavitation damage apparatus. The effects of pH value and static corrosion on the mass loss and mass loss rate are made clear. The cavitation clouds and the damage patterns of aluminium and carbon steel in corrosive liquids are observed. Aluminium specimens are violently damaged in a strong alkali liquid. The mass loss of the aluminium specimen at  $t=50$  min is about five times as large as that in distilled water. The mass losses of carbon steel specimens increase noticeably in strong acid liquids. Cavitation damage of carbon steel in acid liquids is promoted by oxidization of the steel surface. Cavitation clouds near the aluminium specimen in a strong alkali liquid develop with the exposure time.

**Key words:** cavitation, cavitation damage, corrosion, erosion, corrosive liquids

#### 1. 緒 言

最近, 流体機器に使われる作動流体としては, ポリマー溶液, 高含水作動油など多様な液体がその対象となっている<sup>1-6)</sup>. 一方, 腐食性液体中における金属材料の腐食・損傷問題は, 主に静止液体中における浸漬試験および一定液流速条件下での流動腐食試験等が行われてきた<sup>7-9)</sup>. しかし, 流体機器中の作動油は, 流速や圧力の変動があるため, 流体機器における金属材料の腐食問題は, 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破壊の影響を受けることが考えられる. 従って, 腐食性液体中におけるキャビテーション損傷においては, 機械的応力による材料の壊食と腐食との相互作用によって, 材料の損傷がより促進されることが考えられる. よって本研究では, 腐食性液体中のキャビテーションによる金属材料の損傷を実験的に究明することを目的とする. ここでは, 振動型キャビテーション装置を用いて強アルカリ性水溶液 (pH11.5~pH12.5 の NaOH 水溶液) から強酸性水溶液 (pH0.5~pH4.6 の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液) の広範な腐食性液中における金属材料の損傷試験を行い, 蒸留水中の場合と比較検討を行う. その結果, 腐食性液中におけるアルミニウムおよび鉄のキャビテーション損傷量の時間的変化, およびキャビテーション損傷量に及ぼす pH 値の影響を明らかにする. また, 腐食性溶液中のキャビティの様相と試験片表面の損傷状態についても検討する.

---

\* 水俣市立袋中学校

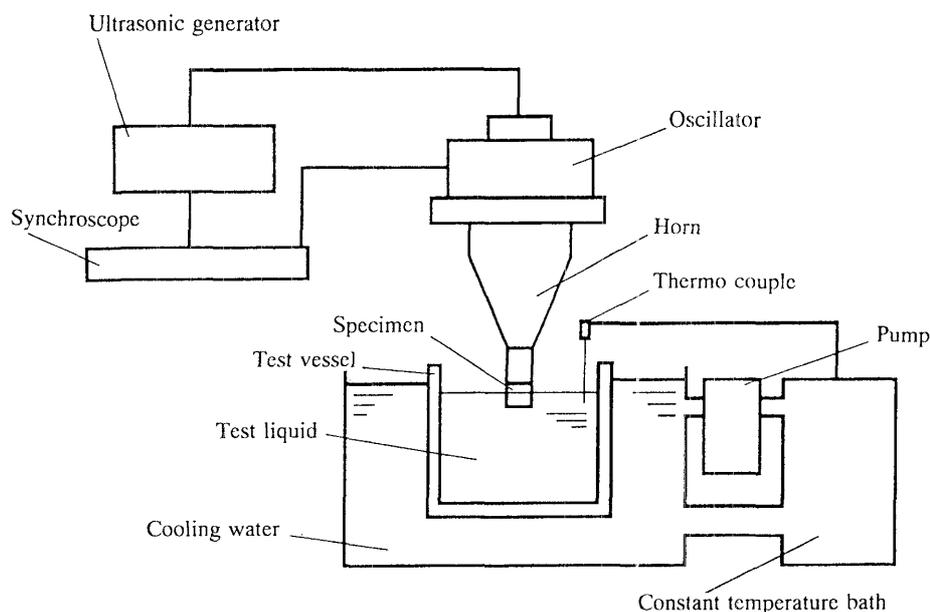


Fig. 1 Schematic diagram of a cavitation damage test facility

## 2. 実験装置と方法

本実験で使用した振動式キャビテーション損傷試験装置の概略を図1に示す。振動子のホーン先端に取り付けた試験片は、供試液体で満たされた試験容器(ガラス製ビーカー、液体容量  $0.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ) 内で超音波振動させキャビテーションを発生させる。超音波振動数は  $f = 19.5 \text{kHz}$  および振動振幅  $A = 38 \mu\text{m}$  である。また、液体温度を一定に保つため、恒温槽内の冷却水をポンプ流量  $Q = 1.13 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{min}$  で試験容器周辺に循環させた。供試液体温度は  $T = 295 \text{K} (\pm 1)$  である。試験片は、アルミニウム (Al-Mg 合金、引張り強さ  $289 \text{MPa}$ ) と鉄 (S30C 機械構造用炭素鋼、引張り強さ  $554 \text{MPa}$ ) である。試験片の形状は既報<sup>2)</sup>と同様、直径  $15.9 \text{mm}$  の円柱で、アルミニウムは高さ  $12 \text{mm}$ 、鉄は高さ  $6 \text{mm}$  である。なお、試験片の表面は機械加工した後、3000番のエメリーペーパーで表面仕上げしている。実験後の損傷量は、電子天秤(精度  $\pm 0.1 \text{mg}$ ) により測定した。また試験中に発生するキャビティの観察は、閃光時間  $4 \mu\text{sec}$  の高速ストロボと同期させた瞬間写真撮影による。本実験で供試液体として用いた腐食性液体は、硫酸溶液を蒸留水で希釈した  $\text{pH}0.5 \sim \text{pH}4.6$  の酸性水溶液、および水酸化ナトリウムを蒸留水で溶解させ希釈した  $\text{pH}11.5 \sim \text{pH}12.5$  のアルカリ性水溶液を用いた。また、比較のために蒸留水中における試験も行っている。なお、本試験片の静止液中における腐食試験も合わせて行った。この静腐食試験では、試験片を供試液体で満たしたビーカー内に静置し、一定時間経過後の損傷量を電子天秤で測定している。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 キャビテーション損傷量

各種腐食性液体中におけるキャビテーション損傷量  $ML$  の時間的变化を図 2(a), (b) に示す。図の横軸は試験時間  $t$ , 縦軸は損傷量  $ML$  を表す。供試液体は, pH0.5, pH4.6, pH11.5 および pH12.5 の各種腐食性水溶液および蒸留水 (pH7) であり, 図 2(a) はアルミニウム試験片および図 2(b)

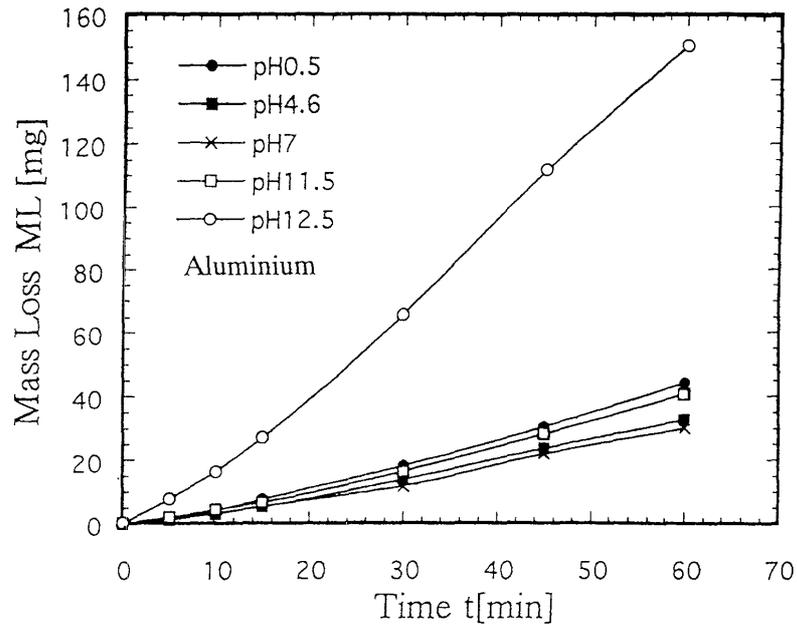


Fig. 2(a) Relation between mass loss  $ML$  by cavitation and test time  $t$  (Aluminium)

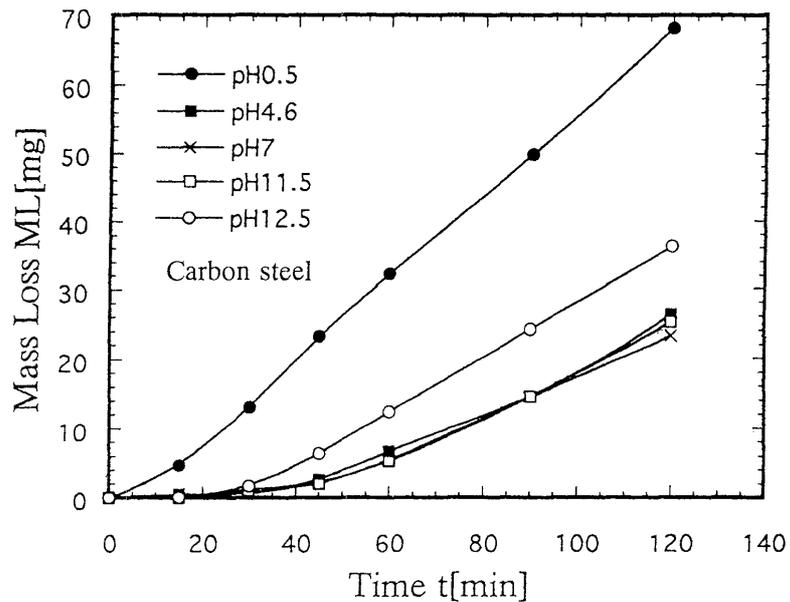


Fig. 2(b) Relation between mass loss  $ML$  by cavitation and test time  $t$  (Carbon steel)

は鉄試験片の結果である。図2(a)より、アルミニウム試験片は強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中で、非常に激しい損傷を起こしていることがわかる。他の液体中においては、 $t=15\text{min}$  までは同程度の損傷量であるが  $t \geq 30\text{min}$  で差が生じており、 $t=60\text{min}$  では強酸性水溶液 (pH0.5) 中で損傷量が比較的大きくなる。また、蒸留水 (pH7) 中では、損傷量が最小となる。 $t=60\text{min}$  における強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中の損傷量は、蒸留水中の約5倍、強酸性水溶液 (pH0.5) 中の損傷量は、蒸留水中の約1.5倍となる。

図2(b)の鉄試験片の場合には、強酸性水溶液 (pH0.5) 次いで強アルカリ性水溶液 (pH12.5)

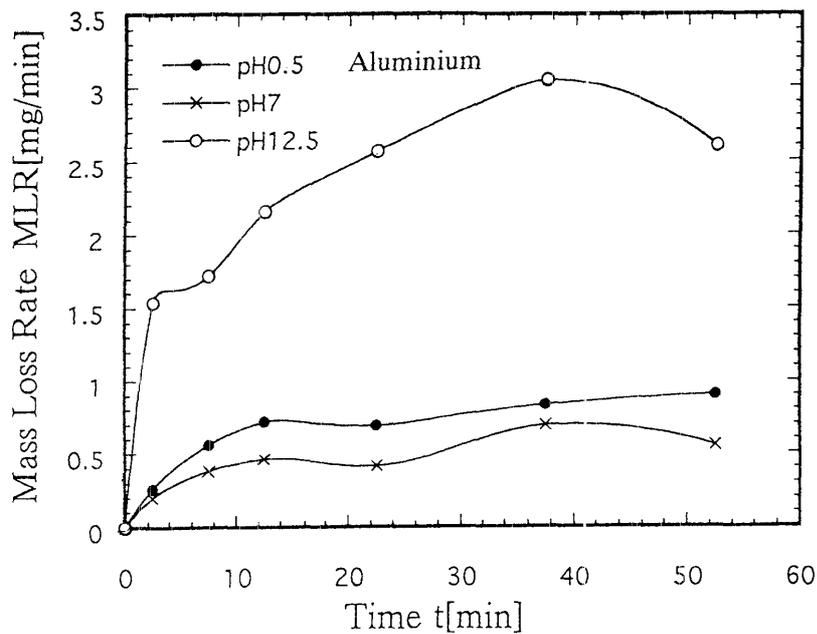


Fig. 3(a) Relation between mass loss rate  $MLR$  by cavitation and test time  $t$  (Aluminium)

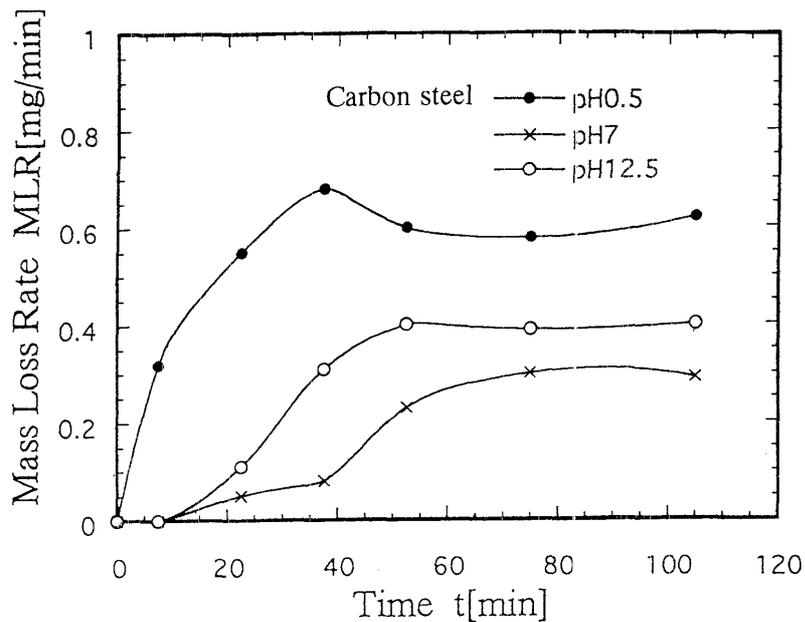


Fig. 3(b) Relation between mass loss rate  $MLR$  by cavitation and test time  $t$  (Carbon steel)

中の順に損傷量が大きくなり、アルミニウムの場合と反対の傾向となる。また、蒸留水中の損傷量は最も小さくなる。  $t=120\text{min}$  において強酸性水溶液 (pH0.5) 中の損傷量は、蒸留水中の約 3 倍、強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中では、蒸留水の場合の約 2 倍に達する。

### 3.2 キャビテーション損傷率

各種腐食性液体中におけるキャビテーション損傷率  $MLR$  と試験時間  $t$  との関係を図 3(a) および(b)に示す。供試液体は、pH0.5, pH12.5 の腐食性水溶液および蒸留水 (pH7) であり、図 3 (a)および(b)は各々、アルミニウム試験片および鉄試験片の場合である。図 3(a)からわかるように、3 種の液体中では、強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中における損傷率が最も大きい。また、この水溶液中では、実験初期から損傷率が高値を示し、 $t=40\text{min}$  で最大となり、以後、減少する傾向を示す。最大損傷率の値は、蒸留水中の約 4.4 倍となる。強酸性水溶液 (pH0.5) 中におけるアルミニウムの損傷率は、蒸留水中より若干大きい程度である。試験初期から  $t=10\text{min}$  までは  $MLR$  値は増加するが、それ以降、 $MLR$  値は、ほぼ一定値を示して、最大損傷率は蒸留水中の約 1.3 倍となる。

図 3(b)中の鉄試験片では、強酸性水溶液 (pH0.5) 中の損傷率が大きく、この水溶液中では、試験初期において、損傷率  $MLR$  が急増し、 $t=37.5\text{min}$  で最大 ( $MLR=0.7\text{mg/min}$ ) になる。この最大損傷率は、蒸留水中の約 2.3 倍となる。また、強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中の損傷率  $MLR$  は、蒸留水中の損傷率より大きくなる傾向となる。この溶液中の損傷率  $MLR$  は、実験初期から  $t=50\text{min}$  まで増加し、最大値 ( $MLR=0.4\text{mg/min}$ ) を経た後、ほぼ一定となる。なお、最大損傷率は、蒸留水中の約 1.3 倍となる。

### 3.3 静腐食による損傷量

図 4 には、静腐食による損傷量  $ML$  の時間的变化を示す。図 4(a)は、アルカリ性水溶液 (pH12.5, 11.5) と酸性水溶液 (pH0.5, 1) の液体中におけるアルミニウム試験片の損傷量の結果であ

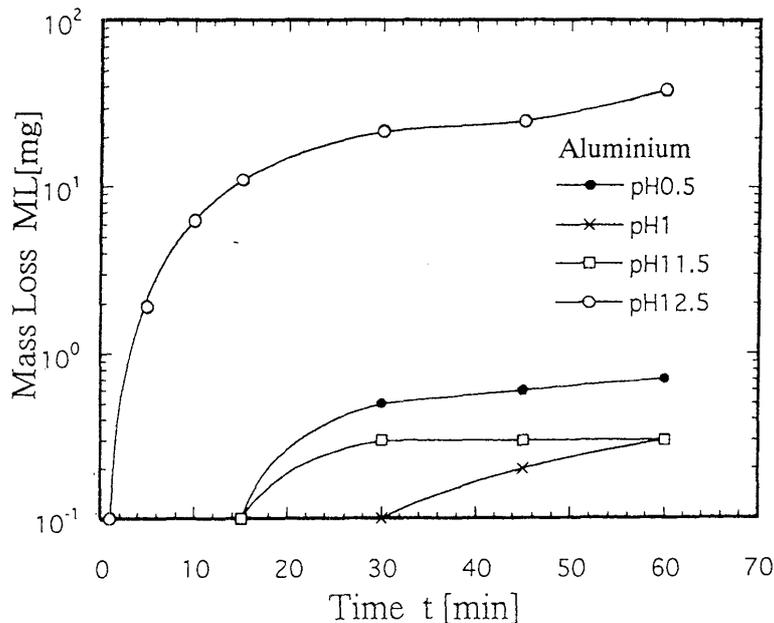


Fig. 4(a) Relation between mass loss  $ML$  by corrosion and test time  $t$  (Aluminium)

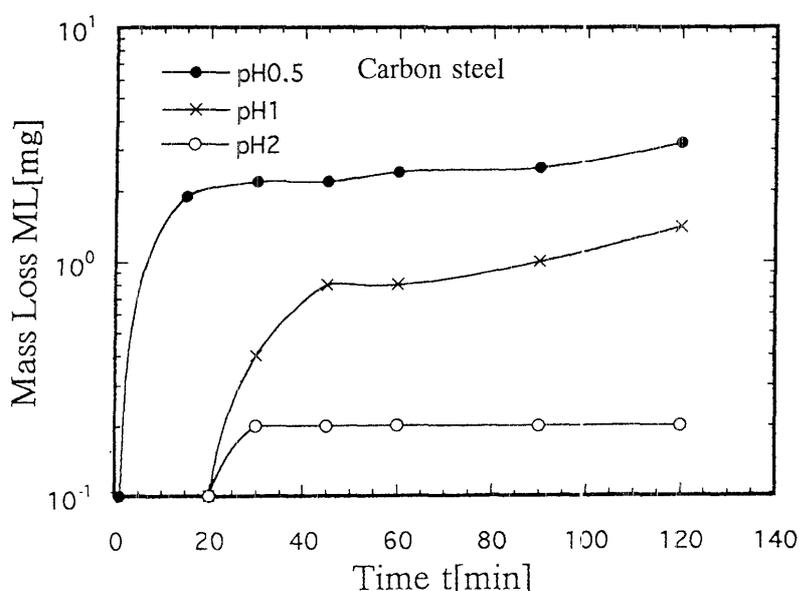


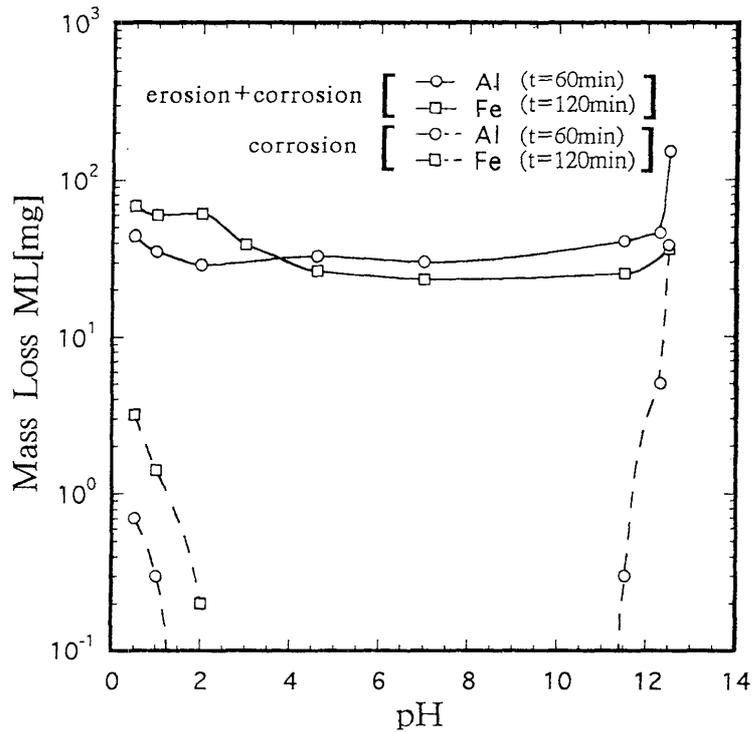
Fig. 4(b) Relation between mass loss  $ML$  by corrosion and test time  $t$  (Carbon steel)

る。図に示す4種の液体中では、強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中における損傷量が最大となる。次いで、pH0.5の強酸性水溶液中、さらにpH11.5のアルカリ性水溶液とpH1の酸性水溶液中の順となる。なお、弱酸、弱アルカリ性水溶液、および蒸留水中では、本方法による腐食は検出されない。この結果と図3(a)のアルミニウムのキャビテーション損傷量の結果を比較すると、どちらの損傷量の結果も強アルカリ性液体 (pH12.5) 中における損傷が著しく大きく、次いで強酸性水溶液 (pH0.5) 中となっている。

図4(b)は酸性水溶液 (pH0.5, 1, 2) 中における鉄試験片の静腐食による損傷量の結果である。図より、酸性度が強いほど損傷量が多いことがわかる。これらの損傷量は、試験開始初期において試験片表面の腐食が進行するため、増加傾向が顕著となる。 $t \geq 40\text{min}$ では、損傷量  $ML$  の値はほぼ一定となり、腐食の進行が抑制される。なお、鉄試験片では、アルカリ性水溶液および蒸留水中では静腐食による損傷は検出されない。

### 3.4 損傷量とpH値との関係

図5には、損傷量  $ML$  と供試液体のpH値との関係を示す。図の横軸はpH値、縦軸は損傷量  $ML$  を示す。図中の○印は、 $t=60\text{min}$ におけるアルミニウム試験片の損傷量、□印は、 $t=120\text{min}$ における鉄試験片の損傷量の結果であり、図中の実線は、キャビテーション損傷量を示し、破線は、静腐食による損傷量を示す。なお、本実験では、実験前後の供試液体にpH値の変化はないことが確認されている。図からわかるように、アルミニウム試験片のキャビテーション損傷量は、当然ながら、蒸留水中で最小になり、酸性およびアルカリ性度が強くなるほど大きくなる。特に、強アルカリ性液体中において著しく大きくなる。このキャビテーション損傷には、機械的な力の作用による材料の破壊と化学的な作用による材料の腐食が組み合わされている。すなわち、強アルカリ性液中では両者の相互作用によって、損傷が促進されたものと考えられる。鉄試験片のキャビテーション損傷量は、強酸性液中で最大となるが、この要因としては、酸性液中による材料表面の酸化腐食の影響により、キャビテーション損傷量が増加したものと言えよう。また、一般に酸性雨として考えられているのpH値範囲、すなわちpH5.6以下<sup>10)</sup>の水溶液に着目すると、鉄

Fig. 5 Effect of pH on mass loss *ML*

試験片に関しては蒸留水中の結果よりも損傷量が大きくなるのがわかる。例えば、pH4.6の液中の損傷量は ( $t \geq 30\text{min}$ )、蒸留水に比して10~20%増加する。

### 3. 5 キャビティの様相と試験片表面の状態

図6、図7および図8には、蒸留水、強酸性水溶液 (pH0.5) および強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中におけるアルミニウム試験片のキャビティの様相と試験片表面の損傷状態を示す。図中(a)、(b)および(c)はそれぞれ  $t=5$ , 30, および 60min である。図6の蒸留水中では、試験片の縁部を除く全面からキャビテーション気泡が現れ、試験片中央下部へ向かって気泡は流れることがわかる。発生する気泡サイズは0.3mm程度である。試験片表面は、キャビテーションの発生が見られない試験片縁は、損傷されない。 $t=60\text{min}$  においては、試験片の中央部で、比較的径の小さなピット、また、その周囲に大きなピットが形成されている。

図7の強酸性水溶液 (pH0.5) 中においては、 $t=5\text{min}$  で蒸留水中と同様、試験片の縁部を除く全面からキャビテーション気泡が現れる。試験片表面も蒸留水中の場合と同様、試験片縁は損傷しない。 $t=60\text{min}$  においては、試験片中央部は小さなピット、その周囲部に40個程度のかなり大きなピットが形成される。また、試験片表面の色が蒸留水中の場合と比べて白くなっており、腐食がより進行していることがわかる。

図8の強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中では、発生したキャビテーション気泡が試験時間の経過に伴って大きくなるのがわかる。初期のキャビテーション気泡の最大直径は0.6mm程度であるが、 $t=60\text{min}$  では最大直径約1.6mmになる。また、初期のキャビティは試験片中央部から下へ向かって流出するが、 $t=60\text{min}$  では、試験片表面全域からより大きなキャビティの発生が観察される。試片表面の色は、中央部で黒くなり、周辺部で白くなっており、試験片縁を除き、試験片

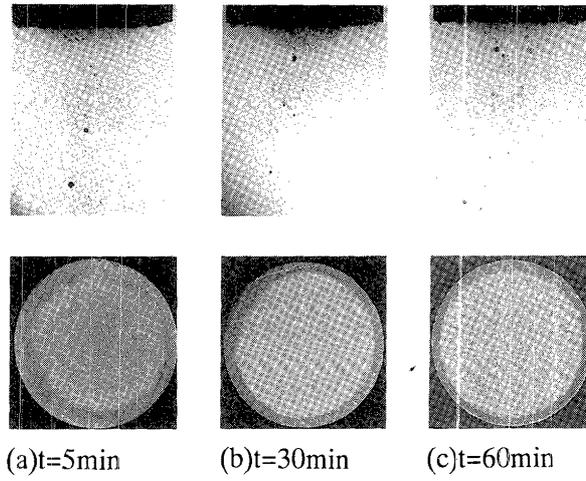


Fig. 6 Cavitation clouds and damage patterns in distilled water (pH7) (Aluminium)

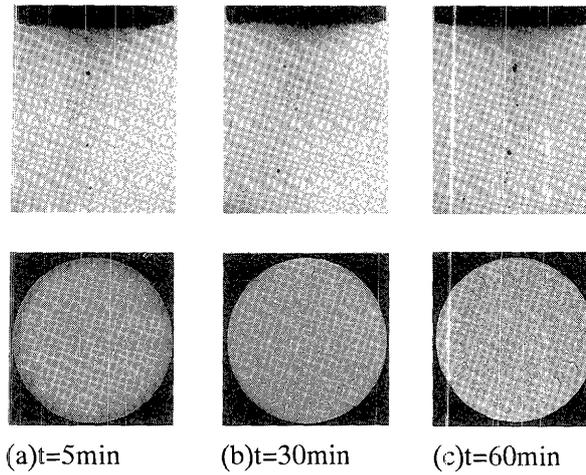


Fig. 7 Cavitation clouds and damage patterns in strong acid liquid (pH0.5) (Aluminium)

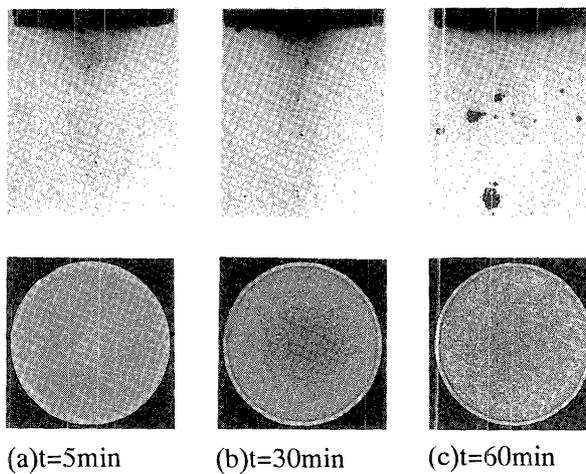


Fig. 8 Cavitation clouds and damage patterns in strong alkali liquid (pH12.5) (Aluminium)

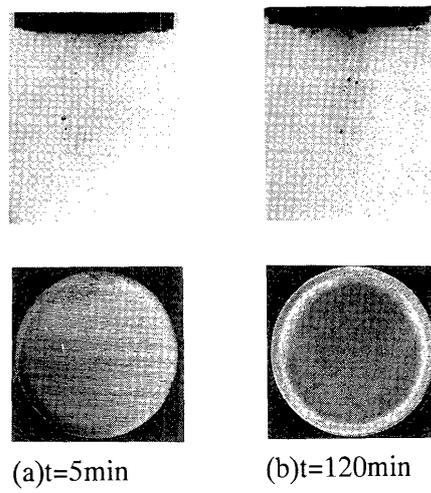


Fig. 9 Cavitation clouds and damage patterns in distilled water (pH0.7) (Carbon steel)

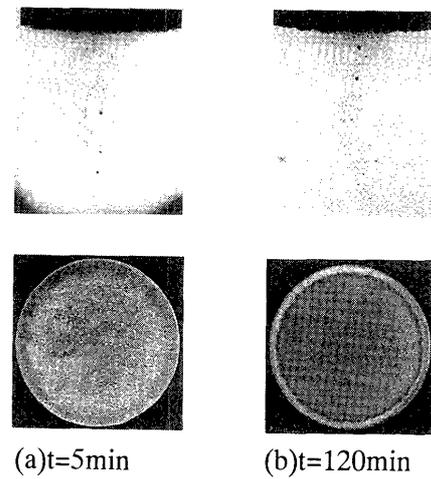


Fig. 10 Cavitation clouds and damage patterns in strong acid liquid (pH0.5) (Carbon steel)

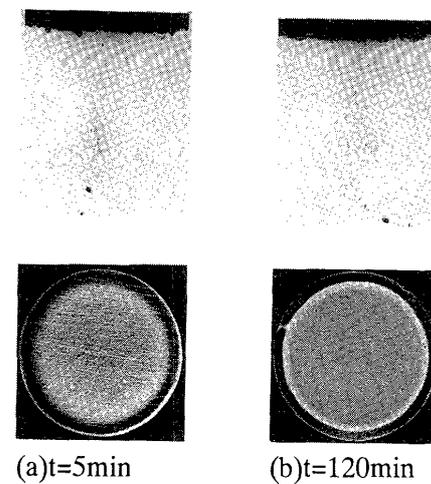


Fig. 11 Cavitation clouds and damage patterns in strong alkali liquid (pH12.5) (Carbon steel)

全域に小さなピットが形成される。なお、強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中の実験では、時間の経過に伴い液体の色が白濁する。

図 9, 図 10 および図 11 には、蒸留水, 強酸性水溶液 (pH0.5), および強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中における鉄試験片のキャビティの様相と試験片表面の損傷状態を示す。各図中 (a) および (b) は、それぞれ  $t=5$  および  $120\text{min}$  である。図 9 の蒸留水中では、 $t=5\text{min}$  において試験片表面の中央部から下部に向かうキャビティが観察される。気泡は最大で直径約  $0.4\text{mm}$  である。 $t=120\text{min}$  でも同様な結果を示す。試験片表面状態は、 $t=5\text{min}$  で中央部の周辺に円環状の模様が現れる。 $t=120\text{min}$  でも、試験片縁は損傷されず、中央部に小さな径のピットが形成されている。強酸性水溶液 (pH0.5) 中のキャビティは、蒸留水中の様相と類似している。試験片表面は、 $t=5\text{min}$  で表面全域が、わずかながら損傷をうけ試験片の表面がまだら模様になっている。 $t=120\text{min}$  では、表面全域が、酸化腐食のため茶色くなり、縁部で細長いピットが形成される。試験片縁部は損傷されないが、この液体中では試験片側面部も損傷されており、また脱落した酸化鉄のため液体の色が茶色く濁っている。

図 11 における強アルカリ性水溶液 (pH12.5) 中のキャビティ様相も、蒸留水中における結果と同様である。試験片表面は、 $t=5\text{min}$  では、蒸留水 (pH7) 中同様、中央の周辺部に円環状の模様が現れる。 $t=120\text{min}$  では、試験片縁部は損傷されないが、中央部に小さな径のピットが形成されている。また、損傷部分の表面は白色となる。

#### 4. 結 言

振動型キャビテーション損傷試験装置を用いて強アルカリ性水溶液 (pH11.5~pH12.5 の NaOH 水溶液) から強酸性水溶液 (pH0.5~pH4.6 の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液) に至る広範な腐食性液中における金属材料の損傷試験を行い、蒸留水中の結果と比較検討を行った。よって、キャビテーション損傷量の時間的変化、キャビテーション損傷量に及ぼす pH 値および静腐食の影響などを明らかにした。また、腐食性液体中のキャビティの様相と試験片表面の損傷状態との関係、および試験片の表面粗さについて考究した。得たる結果を要約すると次のごとくなる。

- (1) アルミニウムは強アルカリ水溶液中で激しく損傷される。 $t=60\text{min}$  でキャビテーション損傷量は、蒸留水の場合と比べて約 5 倍に達する。また、最大損傷率は蒸留水中のその値と比べて約 4.4 倍になる。強アルカリ水溶液中において促進されるアルミニウム表面の静腐食によって、キャビテーション損傷が顕著に増加したものと考えられる。アルミニウム試片のキャビテーション損傷量に及ぼす酸性度の影響は小さい。
- (2) 鉄は強酸性水溶液中でキャビテーション損傷量が著増する。また、強アルカリ水溶液中でもキャビテーション損傷量はかなり増大する。 $t=120\text{min}$  における強酸性水溶液および強アルカリ水溶液中の損傷量は、蒸留水の場合と比べて、各々約 3 倍および 2 倍になる。鉄は、強酸性液中で表面の酸化が進行するため、キャビテーション損傷の増加をもたらしている。
- (3) 酸性雨と同程度の酸性水溶液中における鉄の損傷量は、蒸留水中に比べて 10~20% 増加する。
- (4) 強アルカリ性水溶液中におけるアルミニウム試験片近傍のキャビティは、試験片縁部を除く中央部から発生し、時間の経過とともに成長する。このときの試片表面は、縁部を除き、試片表面全域にわたって比較的大きなピットが多数形成され、供試液体も白濁する。
- (5) いずれの腐食性液体中においても、鉄試験片近傍のキャビティは類似しており、試験片中央

部から下に向かって気泡が流出する。腐食性液体中における鉄試験片も、蒸留水の場合と同様に試験片縁部は損傷を受けない。しかし、強酸性液体中においては、試片側面部にも損傷が現れ、かつ脱落した酸化鉄粒子のために供試液体は茶色く濁る。

本研究の一部は、平成9年度文部省科学研究費補助金（課題番号 09650199）を受けて行ったものである。ここに記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) NANJO, H. SHIMA, A. TSUJINO, T.: Formation of damage pits caused by cavitation in a polymer solution, *Nature*, 320, 516-517, 1986.
- 2) TSUJINO, T. SHIMA, A. NANJO, H.: Effects of various polymer additives on cavitation damage, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, # 200C, 231-235, 1986.
- 3) TSUJINO, T.: Cavitation damage and noise spectra in a polymer solution, *Ultrasonics*, 25, 67-72, 1987.
- 4) 辻野智二, 大橋貴幸: 狭いすき間内におけるキャビテーション損傷に及ぼすポリマー添加の影響, 日本機械学会第73期全国大会講演論文集, 2, 61-62, 1995.
- 5) 辻野智二, 島 章, 及川裕一: 高含水作動油中におけるキャビテーション損傷, 日本機械学会論文集(B), 53, 3493-3497, 1987.
- 6) TSUJINO, T., SHIMA, A. and OIKAWA, Y.: Comparison of cavitation damage in various fire-resistant hydraulic fluids, *Proceedings of the 9th Inter. Sympo, Jet Cutting Tech.*, 651-657, 1988.
- 7) 南條 弘, 倉田良明, 浅野 修, 真田徳雄, 池内 準: 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, 日本機械学会論文集(B), 54, 3082-3087, 1988.
- 8) NANJO, H., KURATA, Y., ASANO, O., SANADA, N. and IKEUCHI, J.: The effects of velocity and pressure vibration on erosion-corrosion of mild steel in water, *Science, Corrosion*, 46-10, 837-842, 1990.
- 9) 南條 弘, 倉田良明, 浅野 修, 真田徳雄: 高速気液二相流中におけるエロージョン・コロージョンに及ぼす気液比の影響, *Zairyo-to-Kankyo*, 40, 395-400, 1991.
- 10) 指宿堯嗣: 酸性雨問題の現状と今後の課題, 日本機械学会誌, 94, 276-280, 1991.