高流速水中におけるポンプ材料の腐食

Corrosion of Pump Materials in High-speed Water Stream

平 田 公 英* 佐 藤 隆 志*
Kimihide Hirata Takashi Satô
大 坪 光 作** 藤 田 憲 次**
Kôsaku Ôtsubo Kenji Fujita

要旨

ポンプの使用状態における金属材料の腐食傾向を明らかにする目的で、試験片にキャビテーションの起こらない状態で0~50m/sの相対流速が得られる密閉式回流形の高流速腐食試験装置を製作した。これにより淡水、3%食塩水および硫化水素、アムモニウムイオンを含む3%食塩水を試験液として数種類のポンプ材料の腐食試験を行ない、腐食量と流速との関係を調べた。その結果、普通鋳鉄、ダクタイル鋳鉄、2% Ni-1% Cr 鋳鉄の腐食量はおおむね各液とも流速が増すほど増加するが、普通鋳鋼は淡水において逆に減少し、ある流速から増加する傾向がある。そのほか、銅合金、ステンレス鋼は概して流速の増加による腐食量の大きな増加はない。各材質の耐食性はステンレス鋼が最も大きく、次いで銅合金、5% Cr-Mo 鋳鋼、普通鋳鋼、2% Ni-1% Cr 鋳鉄、普通鋳鉄の順である。しかし各材質の腐食量は一般に流速が増すほど差も大きくなり、硫化水素、アムモニウムイオンの影響は単独より複合添加のほうが腐食量は多い。また溶存酸素の影響はきわめて大きいことなどがわかった。

1. 緒 言

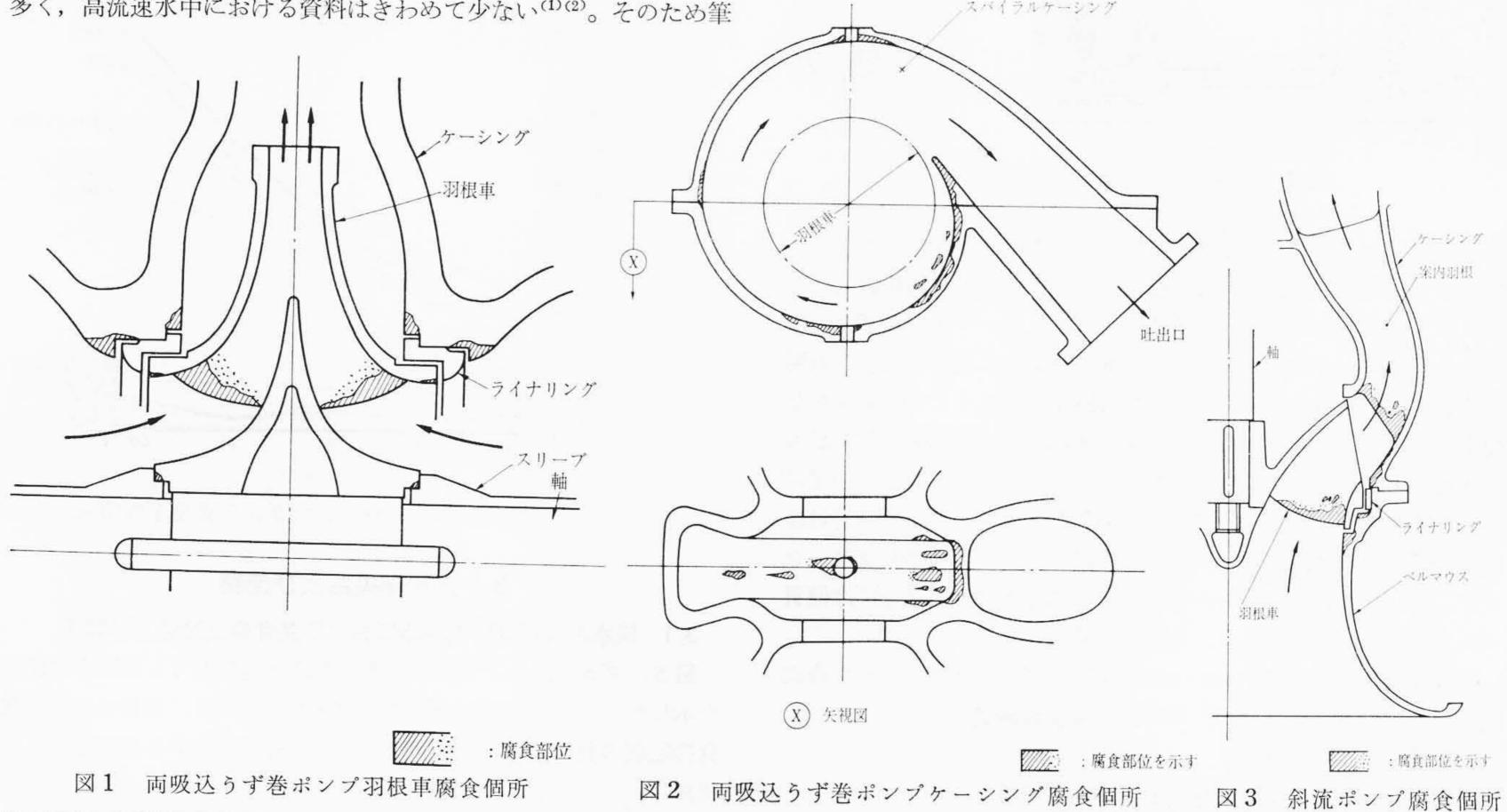
海水に使用されるポンプは、ときにその主要部分である羽根車やケーシングに予想外の腐食を起こし問題となる。この腐食の原因はたとえば「化学的腐食」というような単純な原因である場合はまれで、多くは種々の原因が重畳して起こっていると思われる。腐食現象の起こったポンプを観察すると図1~図3に示すような衝撃流や高速流を受ける部位に著しい腐食現象が見られる。これらの問題の根本的解決は結局材質の変更ということになる場合が多い。かくして海水ポンプの材質選定にはこの種の腐食に起因するポンプ部品の寿命時間を推定することが必要となる。

一方ポンプ材料の耐食性については従来各種の腐食試験によって 検討されているが、静止水中や比較的低流速下の実験によるものが 多く、高流速水中における資料はきわめて少ない⁽¹⁾⁽²⁾。そのため筆 者らは試験片を高流速水中に長時間さらすことができ、しかも高流速にともないがちなキャビテーションの発生を防止し、流速だけの影響を取り出し得る密閉式回流形の高流速腐食試験装置を製作した。これにより各種のポンプ材料について、淡水、3%食塩水および汚染海水を対象とした硫化水素、アムモニウムイオンを含む3%食塩水中において最高50m/sまでの7時間連続腐食試験を行ない、腐食減量から流速と腐食速度との関係を調べ、ポンプ部品の寿命時間推定の一助とすることにした。

2. 実 験 方 法

2.1 試 験 装 置

試験装置の概略を図4に示す。図に見られるように試験液はポン



- * 日立製作所機械研究所
- ** 日立製作所亀有工場

					表 1	試			*	+			(M)			
	化		化	学	学 成		分 (%)				機 械 的 性 質				en TIII <i>b</i>	, /11-
7 21	С	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	そのほか	引張強さ kg/mm²	伸 び %	衝撃値 kg-m/cm ² H _B		熱処理条件		
F C 20	3.56	2.19	0.64	0.098	0.092			Va.		21.0			183	鋳	放	L
F C D55	4.17	2.73	0.26	0.035	0.007					73.4	3.0		255	鋳	放	L
2%Ni-1%Cr 鋳 鉄	3.30	2, 23	0.53	0.076	0.012	2.02	0.96	0.10		31.4			235	鋳	放	L
ニレジスト	3.01	2.15	1.26	0.017	0.016	14.41	2.76	0.90		24.6	2.0	0.45	212	鋳	放	L
S C 46	0.20	0.36	0.66	0.011	0.013	0.27	0.26			52.2	25.0	160	160	950	$C \times 1 \text{ h}$	→炉冷
5%Cr-Mo 鋳 鋼	0.25	0.55	1.01	0.016	0.016	-	5.41		Mo 0.23	84.9	19.6	6.9	235	950°C 650°	$\mathbb{C} \times 4 \text{ h}$ $\times 1.5 \text{ h}$ $\mathbb{C} \times 3 \text{ h}$	→油冷 →油冷
SCS2	0.23	0.80	0.66	0.018	0.021	0.35	12.98			83.4	14.4	2.67	229		×1.5 h ℃×2 h	
S C S 13	0.09	0.47	0.62	0.026	0.019	10.39	17.44			47.1	56.4	24.74	126	1,100	℃×1 h	→水冷
BC2	Fe 0.11	Sn 8.13	Zn 3.96	Pb Tr				89.40		20.8	10.8	2.37	85.7	鋳	放	L
A1 青 銅	Fe 4.56	Ni 0.90	Mn 1.87	Al 9.73				82.46		32.8	4.0	4.19	142	650	℃×1 h	→空冷

				表 2	試	騎	हे	条	件	f :			
試	液	質		淡水			3%	食塩水		H ₂ S 1 ppm 含有 3%食塩水 NH ₄ + 5 ppm 含有 3%食塩水			
	液	温	(℃)	25±	25±1.5		25 =	±1.5		25±1.5			
験	溶存酸素量		(ppm)	5 ±	5±0.5		5 =	±0.5		目標 5, 1, 0			
液	液	量	(1)	約	450		約	450		約 450			
試	験	時間	(h)		7			7		7			
流		ì	東 (m/s)	10, 3	30, 50	10,	20,	30, 40,	50	10, 30, 50			
試	寸	法	(mm)		外	径	7,	内	径	4, 長 さ 15			
試験片	表面	表面研摩度			ı	٨	ŋ	275	紙	氏 No. 02			

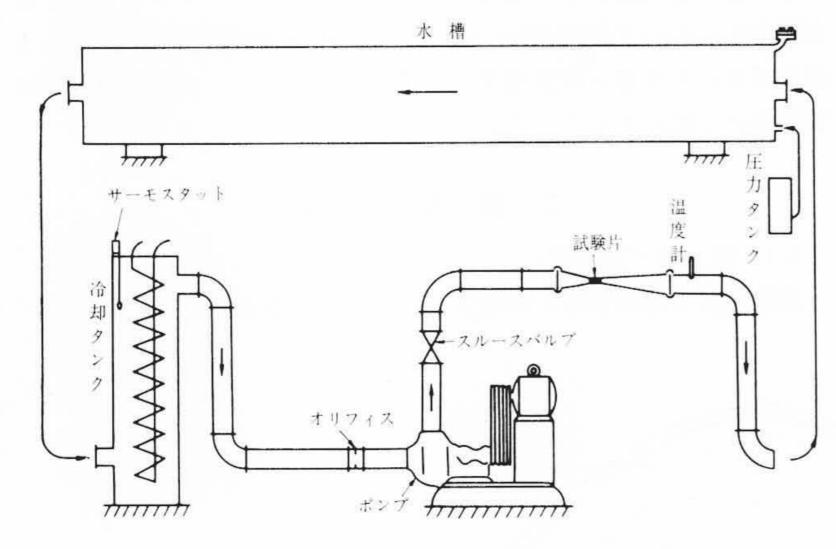


図4 高流速腐食試験装置概略図

プースルースバルブー試験片装入部 \rightarrow 水槽 \rightarrow 冷却タンクーオリフィス \rightarrow ポンプと流れ、大気と接することはない。試験片装入部ではノズルにより流れを絞って流速を大にし、スルースバルブを調節することによって試験片部の流速を $0\sim50\,\mathrm{m/s}$ に変化する。この場合流速を大にすると試験片装入部や管路系内にキャビテーションを発生するが、これを防ぐため、試験流速に応じて管路系全体を最大14.5 kg/cm²(ゲージ圧)にまで加圧する。また試験中液温を一定に保つため、冷却装置をつけて 25 ± 1.5 ℃になるようにした。そのほか試験装置から試験液中への金属の溶出を防ぐため、ポンプケーシング、ポンプ羽根車、管などをはじめ液にさらされる部分には硬質ゴムライニングを施したり、合成樹脂を用いた。

試験片は $7 \text{ mm} \phi \times 15 \text{ mm}$ (内径4 mm) の円筒状で、これを合成 樹脂製の支持具に取り付け、外周部のみを試験液にさらした。

2.2 試 料

試料の化学成分,機械的性質および熱処理条件を表1に示す。

2.3 試 験 条 件

表2に試験条件を示す。

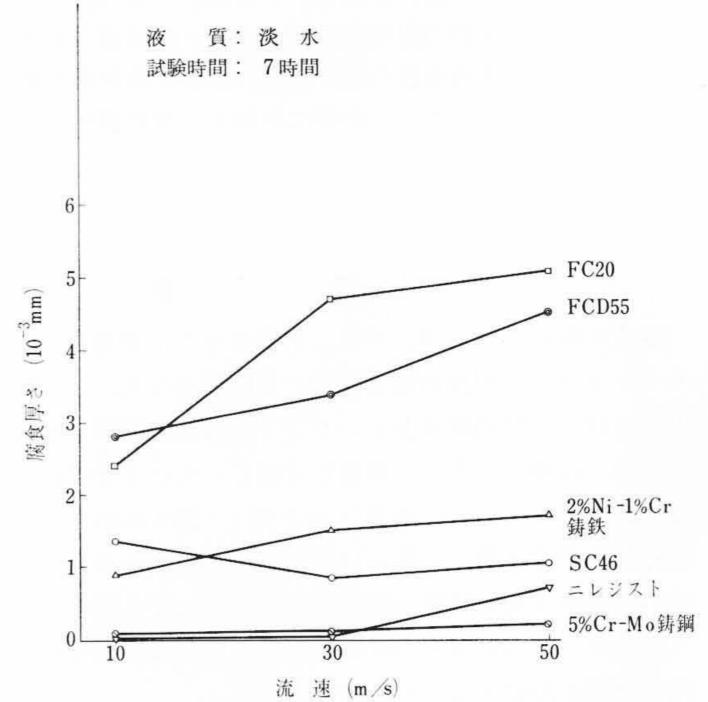


図5 各種材料の腐食厚さと流速との関係

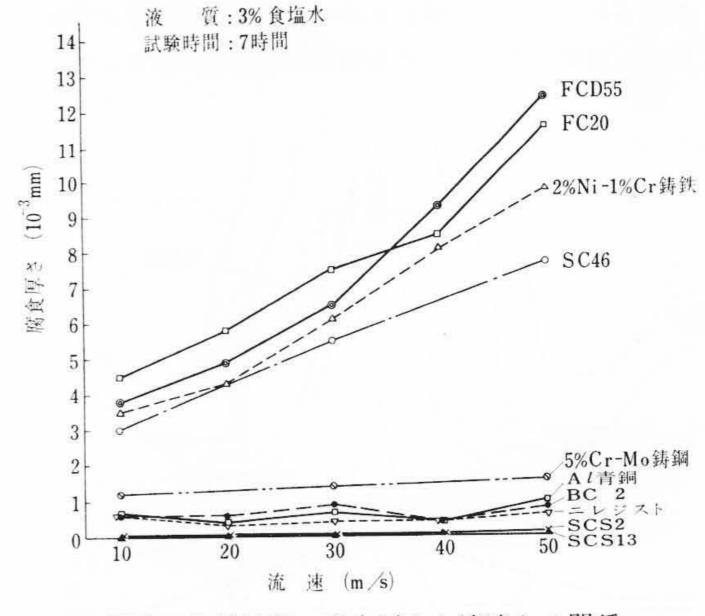


図6 各種材料の腐食厚さと流速との関係

3. 実験結果および考察

3.1 淡水および3%食塩水における腐食量と流速との関係

図5,図6に淡水と3%食塩水における腐食厚さと流速との関係を示した。各図の縦軸に示した腐食厚さは試験後,腐食生成物を腐食抑制剤含有の酸液で洗浄したのちの腐食減量から算出したものである。

まず図5,図6の淡水および3%食塩水の結果から次のことがわかる。

淡水中では

- (1) 一般に鋳鉄系は鋼系に比べ、流速の増加に対する腐食厚さの増加量が大きい。
- (2) 鋳鉄系材料の腐食量は材質によってかなり異なる。すなわち FC 20, FCD 55 に比べて Ni および Cr を含有する合金鋳鉄は耐食性が良い。特にニレジストは供試鋳鉄中最も耐食性が良く, 5% Cr-Mo 鋳鋼と同程度である。
- (3) SC46 は流速が増すに従い,腐食 厚さは逆に減少し,流速の影響が鋳鉄 とは異なった結果をもたらしている。 3%食塩水中では
- (1) 腐食量および流速の増加に対する腐食厚さの増加率は各材質とも淡水に比べて一般に大きい。
- (2) 鋳鉄系はニレジストを除き,流速の増加によって腐食厚さが大きく増加する。しかしニレジストは銅合金程度の腐食量である。
- (3) SC 46 は概して鋳鉄系より腐食 厚さが小さく、各流速で鋳鉄系を若干 上まわる耐食性を示した。
- (4) オーステナイト系ステンレス鋼の SCS 13, マルテンサイト系ステンレス鋼の SCS 2 は 7 時間の試験では腐食量がきわめて少なく,各材料とも腐食厚さに対する流速の影響は明瞭でない。
- (5) 銅合金系も腐食量が少ないので 各材料とも腐食厚さに対する流速の影響があまり明瞭ではないが、概して流 速の増加とともにやや増加する。

以上淡水,3%食塩水の両液における腐食過程を見ると,一般にぜい弱な腐食生成物が作られる場合は流速の変動による腐食量の変化が大きい。すなわち一例として図7,図8に3%食塩水における

FC 20 と SC 46 の外観写真と断面顕微鏡写真を示した。 FC 20 の流速 10 m/s における試験後の試験片表面は黄白褐色の厚い腐食生成物でおおわれていたが、20 m/s になると図のように部分的に金茶色の皮膜となり、局部的な腐食があらわになる。 さらに 30 m/s、40 m/s になると暗金茶色の皮膜が大部分を占め、黒褐色の斑点状腐食も点在するようになる。 50 m/s では全面金茶色の地となり、局部的な腐食は大きく発達する。このように流速が増すと試料の表面は厚くあらい腐食生成物の層から薄い皮膜へと変わる。

図8に示したSC 46においても程度は多少異なるがほぼ同様の傾向が認められる。FC 20は組織的に黒鉛、パーライト、フェライトから成っているが、腐食の発端はパーライト部からで、電位の高い黒鉛が腐食を助長している。SC 46 も写真に見られるようにパーライト部から侵食をうけ、フェライトが後に残る。この傾向は流速が大きいほど強い。Cr, Ni などの成分を含む特殊鋳鉄も黒鉛が存在するため各流速における耐食性は FC 20 より若干良い程度である。しかし地がオーステナイトのニレジストは液中の溶存酸素によってpassive state になりやすく(3)、ほかの鋳鉄とは異なって腐食量は

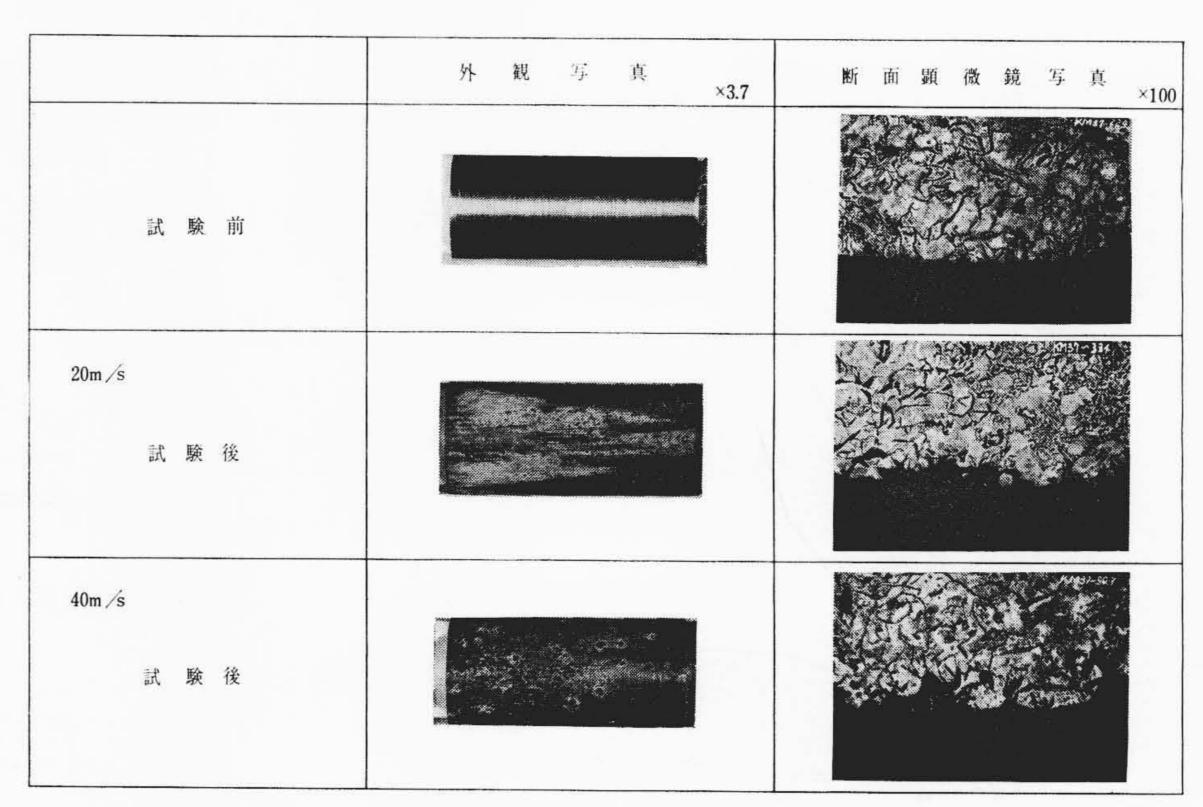


図7 普通鋳鉄の外観および断面顕微鏡写真(3%食塩水)

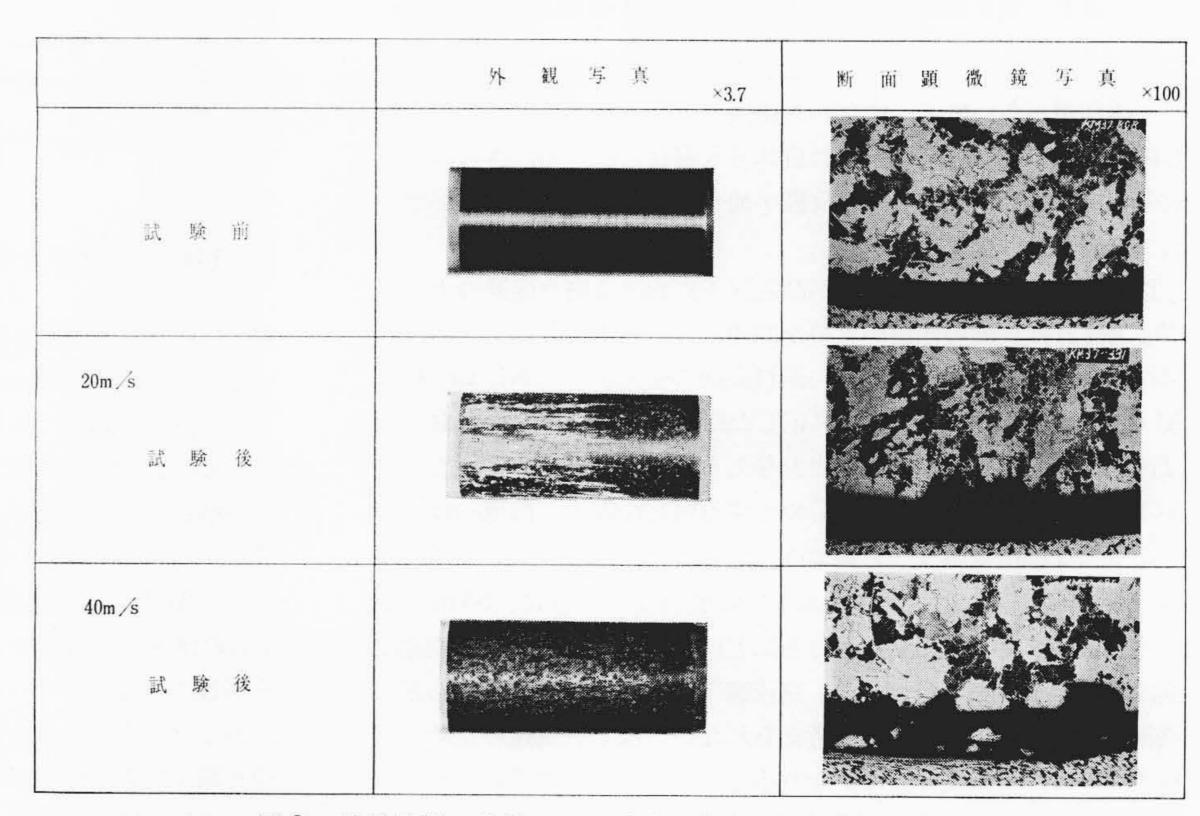


図8 普通鋳鋼の外観および断面顕微鏡写真(3%食塩水)

少ないが、黒鉛が存在するためやはりステンレス鋼より腐食量が 多い。

一般に流速が大になることは金属表面に生成する腐食生成物のハク離をもたらし、金属表面の境界層を薄くして溶存酸素の金属面に対する拡散・供給を容易にする(4)~(6)。一方、多量の Cl⁻ を含む腐食性の 3% 食塩水では FC 20、SC 46 などの表面に生ずる腐食生成物が比較的あらく、金属表面を保護する作用が弱い。そのため流速が大になるほど腐食量を増す。ステンレス鋼は表面の耐食性酸化皮膜を侵す Cl⁻ があっても流速の増大によって溶存酸素の十分な供給をうけて passive state を維持しやすく、腐食の進行が抑制される(3)。淡水では Cl⁻ をほとんど含まないため、流速の増大は鋳鉄系に対しては腐食を促進し、鋼系に対しては、ある流速下では腐食を抑制

しては腐食を促進し、鋼系に対しては、ある流速下では腐食を抑制する効果を示す。 これは鋼系に黒鉛がなく、溶存酸素によってpassive state が強化されるためであろう。

銅合金は清浄海水中ではすぐれた耐食性を有するが、本実験の3 %食塩水においても腐食量が少なく、良好な耐食性を示した。銅合 金はかかる中性溶液中では液中に存在する酸素または酸化剤によっ

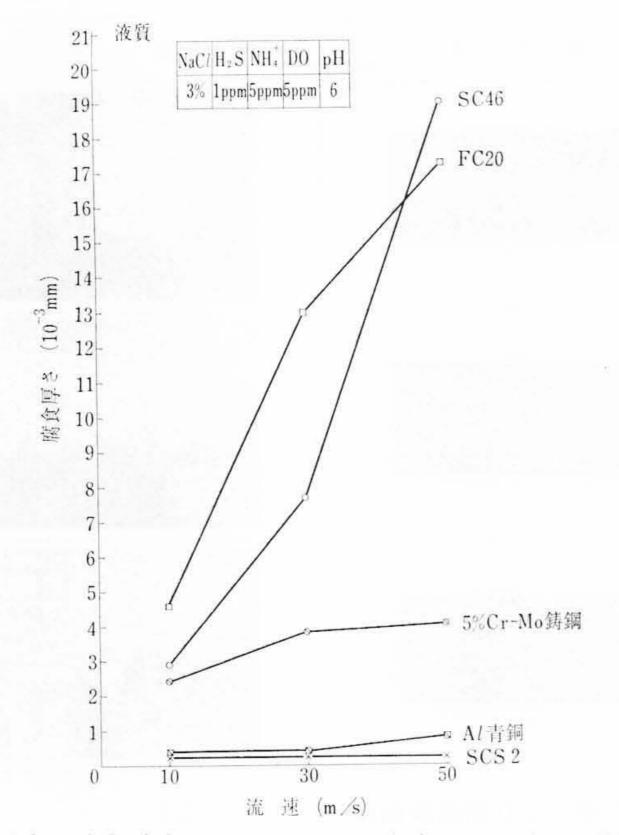


図9 溶存酸素 5 ppm における腐食量と流速との関係

て腐食が進行する⁽⁷⁾。したがって酸素の供給が多く、腐食生成物のハク離作用が多いほど、すなわち流速の大なるほど腐食する。しかし銅は電位の高い材料で、それ自体でも腐食しにくく、さらに合金成分を主とした耐食性の酸化皮膜が地を保護するため、流速が増加しても腐食量は少ない⁽⁸⁾。

以上のように皮膜のハク離が高流速下における腐食促進の大きな因子とすれば皮膜の性質が重要な問題となる。本実験のように、酸素が十分にある酸化性環境下で試料表面に生成される Ni, Cr, Cu, Al などの酸化物や試料成分に応じた耐食性の皮膜が全面をおおえば流速に対しても強い保護作用を与える。しかし場合によってはかかる材料の表面でも Cl をはじめとする腐食性因子や機械的な因子によって皮膜に破壊やハク離が生じ、腐食を促進する。 反面 5% Cr-Mo 鋳鋼やステンレス鋼、あるいは銅合金のように、50 m/s までの各流速に対し、腐食量がほとんど同程度を示した材料の表面皮膜はかなり強いことがわかる。高流速下における腐食のほとんどが機械的な原因によるものとは考えられない。激しい流速のため、試料表面における濃度分極はかなり小さくなり、溶存酸素による復極作用も大になる。要するに常に新しい液が金属面に接するため、液中の腐食性因子の影響は流速が大きいほど大となる。

3.2 H₂S および NH₄ + を含有した 3% 食塩水における腐食

汚染海水を対象とした H_2S , NH_4 ⁺ 含有の3%食塩水の場合については次のような結果が得られた。

試験液は汚染海水中で、しばしば定量される H_2S 1 ppm, NH_4^+ 5 ppm を目標として 3% 食塩水に Na_2S および NH_4Cl を相当量加え、さらに汚染海水がやや酸性を呈し、また H_2S が酸化されて H_2SO_4 となる過程を考慮して硫酸を若干添加し、pH を 6 にしたものである。そのため溶存酸素量は淡水、3% 食塩水の場合と同じ 5 ppm のほかに 1 ppm と Na_2SO_3 を入れて 0 にした場合につき、代表的な試料の腐食傾向を調べた。

図9~図11に試験結果を示す。これらの図から次のことがわかる。 溶存酸素 5 ppm の場合

- (1) SCS 2 を除き、流速が大きいほど、いずれも腐食量が増加する。
- (2) FC20, SC46の腐食量は3%食塩水における腐食量に比べて流速10m/sにおいてはほとんど同程度であるが、流速の増加につれて急激に腐食速度を増す。

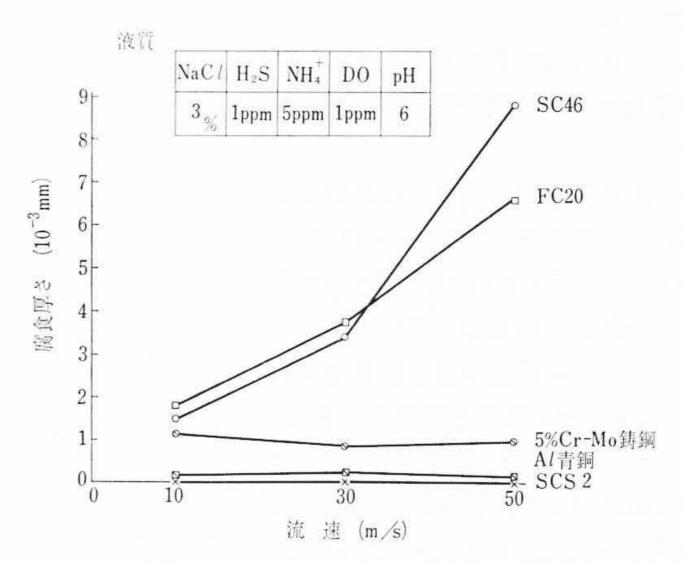


図 10 溶存酸素 1 ppm における腐食量と流速との関係

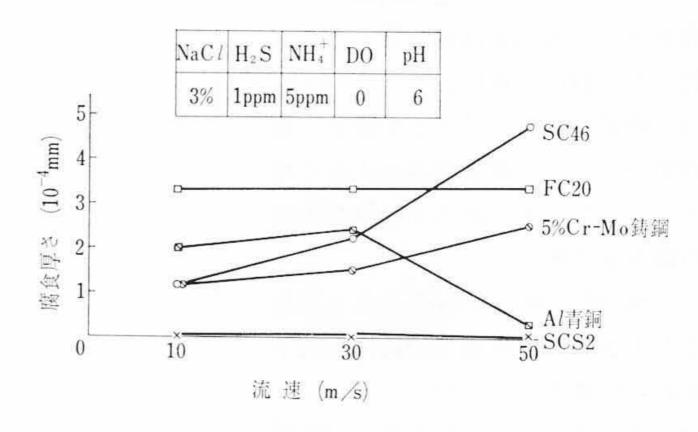
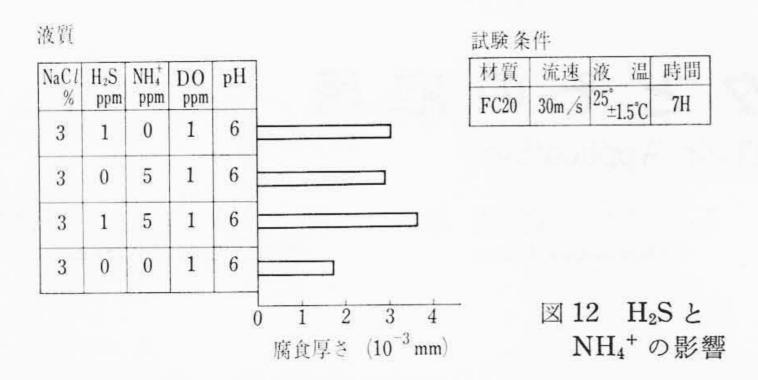


図11 溶存酸素を含まないときの腐食量と流速との関係

- (3) 同じく5% Cr-Mo 鋳鋼は各流速とも約2倍の腐食量を示している。ただし30 m/s と50 m/s における腐食量に差がないことは両液とも同様である。これは溶存酸素による酸化皮膜が還元性成分により容易に還元されるため、3%食塩水の場合より腐食量が増したのであるが、普通鋼より均一性、密着性に富むため、流速が増しても激しい腐食をうけないと考えられる。
- (4) Al 青銅の腐食量は流速 10 m/s, 30 m/s とも同程度であるが, 50 m/s では若干多い。銅合金に対しては液中に腐食を促進する NH_4 が含まれているにもかかわらず,それを含まない液におけるよりも少ない値を示した。これは溶解度の小さい比較的密な硫化銅ができる結果 NH_4 との反応を阻害したと考えられる。腐食生成物の電子回折によっても Cu_2O , Cu_2S が認められている。
- (5) SCS 2 腐食量は非常に少ない。しかし試料の表面状態には若干腐食した形跡が見られる。 H_2S , NH_4 ⁺ の存在によって酸化皮膜にある程度の還元作用を与えたものと考えられる。したがって長い間にはこのような個所を起点として腐食が進行する可能性がある。特に液中の有機物,微生物などが付着しやすいものを含む場合はなおさらである。

溶存酸素 1 ppm の場合

- (1) 溶存酸素 5 ppm の場合に比べ、すべての材質において腐食量が少ない。
- (2) 流速が増すにつれて FC 20, SC 46 の増加量は著しいが、 5% Cr-Mo 鋳鋼, Al 青銅, SCS 2 は各流速ともほぼ同程度の値を示している。これは 5% Cr-Mo 鋳鋼が各流速において試料表面に点食などの異状腐食現象が見られないことや、流速 10 m/s のときに見られる黒ずんだごく薄いあらい表面皮膜が 30,50 m/sと流速の増加につれて密となり、金属面より溶出したり、ハク離される量が少なくなるためと考えられる。Al 青銅は各流速において腐食量が少ない。 表面状況は 10 m/s で点食が若干あり、腐食生成物の量も多いが、30 m/s ではそれが薄くなり、50 m/s では



腐食生成物が多くついている。しかし腐食量は少なく、各流速においてほぼ同じ値である。これは腐食生成物の性質が流速によって異なることを示している。SCS2は各流速において外見上変化なく、腐食量もきわめて少ない。

溶存酸素を含有しない場合

- (1) H_2S , NH_4 ⁺ が共存しても溶存酸素がないと各材質とも腐食量はきわめて少なく、溶存酸素を1 ppm,5 ppm 含有した場合に比べて約1/10のオーダーとなり、流速の増大による腐食量の変化も少ない。
- (2) 7時間の試験中,各試料表面はほとんど地はだそのままの 光沢を示しているが,AI 青銅は全面的に有色皮膜でおおわれて いる。

以上の試験結果から溶存酸素の影響がかなり大きいことがわかる。

 H_2S , NH_4^+ の影響については次のような実験によって調べた。すなわち 3% 食塩水に溶存酸素 を 1 ppm 添加して pH を 6 に調整し、この液に H_2S と NH_4^+ の添加量を変化せしめて FC 20 に対する影響を求めた。その結果を図 12 に示す。 図より明らかなように H_2S 1 ppm, NH_4^+ 5 ppm をそれぞれ単独に添加した場合には、それらを含まない場合より腐食量を増すが、その差は大きくない。しかし両者が共存したときは単独の場合以上に腐食量が増加し、 H_2S と NH_4^+ の相乗効果が認められる。

実際の汚染海水においては液中の有機物の腐敗分解や嫌気性硫酸塩還元バクテリヤの代謝作用などによって NH_4^+ , H_2S などいわゆる還元性の成分を発生し $^{(9)\sim(11)}$ 溶存酸素を欠乏させる結果,ステンレス鋼をはじめ,ほかの材料にも異状腐食を生ずるといわれている。この問題に対し、3% 食塩水,流速 $30\,\mathrm{m/s}$ における溶存酸素 $0\,\mathrm{on}$ 合について実験を行ない,溶存酸素 $5\,\mathrm{ppm}$ の場合と比較して図 $13\,\mathrm{cm}$ に示す結果を得た。すなわち各材質ともその差がきわめて大きく, H_2S , NH_4^+ よりは溶存酸素が腐食促進に大きな役割を演じていることがわかる。しかしながら供試材料中 $SCS\ 2$ のほかは溶存酸素が少ないほど腐食量も少ないが, $SCS\ 2$ は溶存酸素の欠乏により表面はactive となり,液中の腐食性因子によって長時間の試験では腐食の進行が予想される。

ポンプが H₂S, NH₄+ を含有し、溶存酸素が少ない汚染海水にさらされているときは腐食の進行に伴い、金属表面が荒れ、液中の有機物や腐敗分解生成物が付着しやすくなる。このような付着物はおもにスライムとして存在し、時間の経過とともに大きく成長していくが、液に含まれる固形物による衝撃やキャビテーションなどでハク離することも考えられる。しかしポンプが停止状態にあれば成長は進み、流速が増しても比較的丈夫に付着している。今回の実験では時間が短く、液成分の関係上、実際にそれらが付着する現象までとらえることはできなかったが、流速 30 m/s まではあらい腐食生成物が流れに抗して付着している実験例は多い。実際のポンプではこれらの異物のほかにバクテリヤや液中に存在する数多くの腐食因子の影響をうけ、予期以上の腐食の進行を受けることがある。

これらの問題を解決するためには、ポンプが使われている現地の 水における材料の腐食挙動を詳細に検討する必要がある。

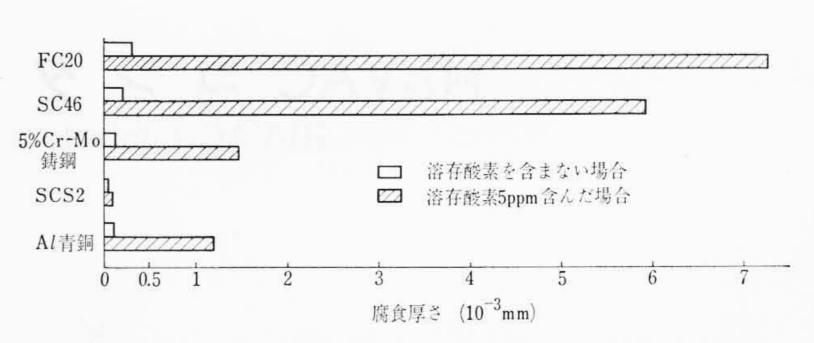


図13 3%食塩水,流速30m/sにおける溶存酸素の影響

4. 結 言

淡水, 3% 食塩水および H_2S , NH_4 ⁺ を含む 3% 食塩水におけるポンプ用金属材料の腐食量と流速の関係を調べた結果,次のことが明らかになった。

- (1) 一般に流速が増すことは金属表面の境界層を薄くするため 金属に対する酸素の供給増加を意味するとともに、機械的作用と して金属表面の腐食生成物に対するハク離作用が大となる。その 結果、液中の化学的腐食因子と相まって金属材料の腐食傾向にか なりの変動を与える。その影響は材質および液質によって異なっ てくる。
- (2) 淡水の場合
- (a) 普通鋳鉄 (FC 20), ダクタイル鋳鉄 (FCD 55) は各流速 において腐食量が多く, しかも流速が増すに従ってほぼ直線的 に増加する。
- (b) 普通鋳鋼 (SC 46) は中程度の腐食量を示し、流速の増加によって腐食量は減少し、ある流速から再び増加の傾向を示す。
- (c) 2% Ni-1% Cr 鋳鉄は腐食量が少なく,流速の増加による腐食量の増加率は小さい。
- (d) 5% Cr-Mo 鋳鋼とニレジストは腐食量が非常に少なく, 流速による変化もきわめて小さい。
- (3) 3% 食塩水の場合
 - (a) 普通鋳鉄,普通鋳鍋は流速が増すほど,腐食厚さも大きく増加する。
 - (b) 銅合金 (BC 2, Al 青銅), ニレジストは概して流速が増加しても腐食量は大きく増加しない。
- (c) ステンレス鋼 (SCS 2, SCS 13) は各流速とも腐食量はき わめて少ない。
- (4) H₂S, NH₄⁺を含む3%食塩水の場合
 - (a) 鋳鉄,鋳鋼,銅合金など供試6種類の金属材料に対する 腐食因子としては,溶存酸素が最も大きく影響する。
 - (b) H_2S , NH_4 ⁺ などの腐食作用はそれぞれ単独では大きくないが、相乗効果による作用は大きい。

以上の基礎的な腐食試験結果は、ポンプ用の金属材料の選択にあたって一つの指針となるものであるが、さらにポンプが使用されている現地の水における腐食試験を行なうことによって、より精度の高いものにしたいと考えている。

参 考 文 献

- (1) H. R. Copson, W. E. Berry: Corrosion Vol. 16, No. 2 p. 86∼92 (1960)
- (2) H. R. Copson: Corrosion Vol. 16, No. 2 p. 123~129(1960)
- (3) 岡本: 防食技術 9, 11 (1960)
- (4) G. K. Akimov: Corrosion Vol. 14, No. 10 (1958)
- (5) M. Stern: Corrosion Vol. 13, No. 11 (1957)
- (6) F. Wormwoll: J. Iron Steel Inst 154 (1946)
- (7) 金属防食技術便覧 (1957)
- (8) W.B. Brooks: Petroleum Refiner Vol. 33, No. 10 (1954)
- (9) 松田, 野中ほか: 神戸製鋼技報 14, 2 (1964)
- (10) 田中: 住友軽金属技報 3, 3 p.55~71 (1962)
- (11) 田中: 住友軽金属技報 3, 3 p.72~89 (1962)