

ガルバニックセルによるスラリー摩耗試験

岩 淵 義 孝*

Slurry Wear Test Using Galvanic Cells

Yoshitaka IWABUCHI

Synopsis : Several kinds of steels were subjected to slurry wear tests using a electrochemically instrumented apparatus which consisted of a rotating cylindrical disc attaching four samples with various Galvanic couples. Each sample were rotated in a slurry of quartz sand (50%) and water. Abrasion behavior was determined by weight loss and observed by scanning electron micrography as functions of hardness and chemistry. The effect of electrochemical behavior on slurry wear could be evaluated by means of various Galvanic couples. Its abrasion depended not only on hardness of steels but also on potential difference between them, so that slurry wear was suppressed by cathodic protection. Abrasion resistance was improved by increasing hardness HRC and chromium content and decreasing carbon content and potential difference E, and the regression equation describing these effects on erosion loss EL was obtained as follows ; $EL = -1.58HRC + 4.65\%C - 4.82\%Cr + 0.073E(mV)$

Key words : wear ; abrasion ; galvanic cell ; cathodic protection ; erosion ; slurry ; electrode potential ; weight loss.

1. 緒言

流体に含まれる固形粒子は摩耗を著しく促進する。したがって、砂、泥等の固形物を含む流体を取り扱う水車、ポンプ、インペラーおよび輸送配管等の機械装置に使用される材料は、苛酷な摩耗を受ける。この摩耗は湿式アブレーション摩耗、スラリー摩耗またはサンドエロージョンと呼ばれ、機械的損傷(エロージョン)と腐食(コロージョン)が複雑に関連した要素を有しており、その機構を解明するためには、両者を独立に考える必要がある。

このような摩耗(以下スラリー摩耗)は圧力が低い引っかけ摩耗であり、流速と摩耗量の関係^{1,2)}、粒子の衝突角度の影響³⁾、エロージョン抵抗係数と硬さおよび金属組織の関係⁴⁻⁶⁾、酸化保護皮膜の効果⁷⁾、腐食と摩耗の相互作用⁸⁻¹⁰⁾などの報告があるが、腐食特性を考慮して、広範囲の組成の実用材料について、系統的に研究した例は少ない^{10,11)}。

そこで本研究では、電気化学的特性の影響を取り入れるため、ガルバニックセルを用いた摩耗試験を行い、スラリー摩耗特性に及ぼす化学組成、硬さならびに耐腐食性の影響を検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材および熱処理条件

供試材はいずれも市販の熱間圧延丸鋼で、機械構造用炭素鋼S35CおよびS55C、機械構造用合金鋼SCM435、マルテ

ンサイト系ステンレス鋼SUS420J2(以下SUS420)、炭素工具鋼SK3、合金工具鋼SKS3およびSKD11の7種類を用いた。化学成分をTable 1に示す。

それぞれの供試材について、直径13mmの受け入れ素材を110mm長さに切断し、焼入れ後、HRC30, 42, 50の3水準の硬さを得るため、焼戻し軟化曲線から設定される焼戻しを行った。各供試材の熱処理条件は次の通りである。

S35C : 1153K×1.8ks O.Q.+823, 663K×3.6ks W.Q.
 S55C : 1123K×1.8ks O.Q.+873, 653, 523K×3.6ks W.Q.
 SCM435 : 1153K×1.8ks O.Q.+893, 673, 423K×3.6ks W.Q.
 SUS420 : 1223K×1.8ks O.Q.+893, 823, 673K×3.6ks W.Q.
 SK3 : 1063K×1.8ks O.Q.+893, 783, 603K×3.6ks A.C.
 SKS3 : 1123K×1.8ks O.Q.+1073, 843, 373K×3.6ks A.C.
 SKD11 : 1323K×1.8ks O.Q.+1093, 903, 868K×3.6ks A.C.

Fig. 1は一例として、S35C, S55C, SK3, SKD11の焼戻し軟化曲線を示す。これよりS35Cの場合、HRC50の硬さを有する試料の作製が難しく、2水準とした。熱処理後、実体

Table 1. Chemical composition of steels used for this study (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V
S35C	0.35	0.20	0.65	0.014	0.012	0.15	—	—	—
S55C	0.52	0.21	0.66	0.025	0.010	0.20	—	—	—
SK3	1.06	0.31	0.96	0.020	0.021	0.43	—	—	—
SKS3	0.95	0.28	1.04	0.018	0.001	0.52	—	0.55	—
SUS420	0.37	0.22	0.54	0.025	0.011	13.30	—	—	—
SKD11	1.43	0.28	0.24	0.021	0.003	11.81	0.84	—	0.23
SCM435	0.34	0.20	0.80	0.011	0.040	1.18	0.15	—	—

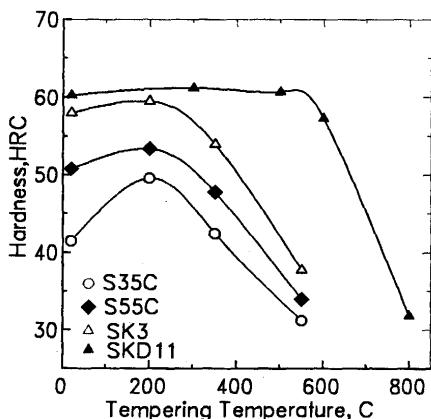


Fig. 1. Temper curves for different steels used for this study.

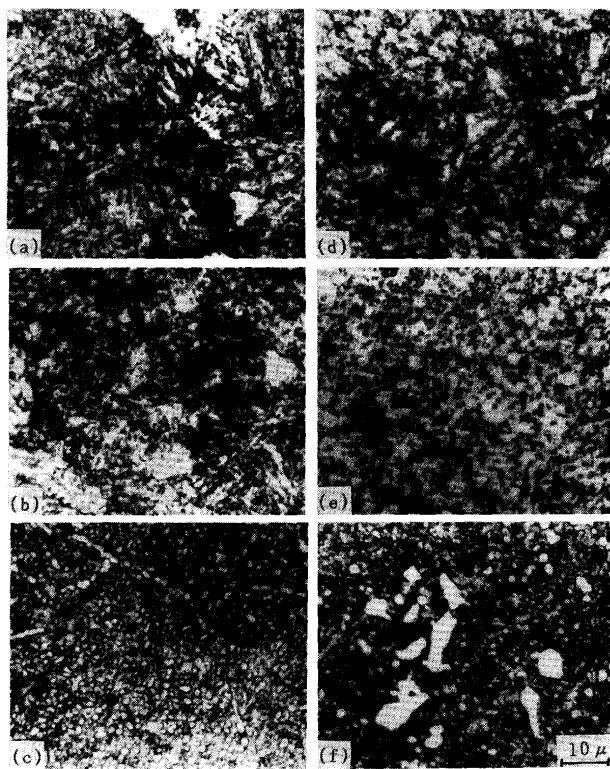


Fig. 2. Optical micrographs of the samples with the hardness level of HRC42. (a) S35C, (b) S55C, (c) SK3, (d) SCM435, (e) SUS420, (f) SKD11.

硬さを確認するため、すべての試料について、試料先端5mmを切断し、断面の硬さをロックウェル硬さ試験機を用いて測定した。Fig. 2にHRC42硬さ水準試料のミクロ組織を示す。いずれも焼戻しマルテンサイト組織であるが、SK3, SKS3, SUS420, SKD11の各試料では球状化した一次炭化物が観察され、特にSKD11の場合は、粗大な未溶解炭化物が認められる。

2・2 スラリー摩耗試験

スラリー摩耗試験装置の概略図をFig. 3に示す。試験片は露出長さが50mm(試験片寸法:φ10×70mm)となるように、

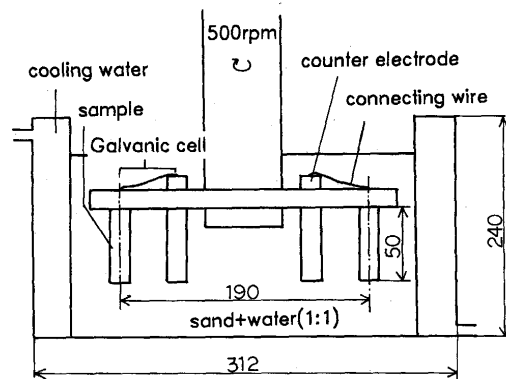


Fig. 3. Apparatus used for slurry wear test using varying Galvanic cells.

回転円板に4本装着し、スラリー中で、1周597mmを500rpmで回転させた。装置円板中心側には、ガルバニックセルを構成する組み合わせ電極である銅、鉛、亜鉛、SUS316ステンレス鋼の4本を装着し、試験中は試験片とそれぞれの組み合わせ電極とを結線して、電気化学的な影響を評価した。円板と試験片はそれぞれ絶縁し、試験前後にテスターを用いてその確認を行った。また、装置容器は試験中の温度上昇を防ぐため、冷却水を流した。スラリーは5号珪砂と0.05M-Na₂SO₄水溶液(pH6.9)を、容積比で1:1に混合したものである。Na₂SO₄はイオン伝導性を改善するために加えた。試験時間は15時間で、砂と水は毎回取り替え、常に同じ条件で試験を行った。摩耗試験後の試料表面は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

各供試材およびガルバニックセルを構成する組み合わせ電極素材の自然電極電位(腐食電位)は、ポテンシオスタットを用い、また供試材と組み合わせ電極との起電力(ガルバニック電位差)はデジタルマルチメータを使用して、それぞれ0.05M-Na₂SO₄水溶液中で測定した。なお、照合電極には飽和甘汞電極(SCE)を用いた。

3. 実験結果

3・1 腐食特性

ガルバニック電位列の異なる金属材料を組み合わせると、両極間の電位差で与えられる起電力が生じ、電流が流れる。各供試材と組み合わせ電極は電解液に浸漬後、起電力の測定を開始すると、それぞれの金属イオン濃度が変化するとともに、酸化皮膜も形成するため、Fig. 4のSK3の例で示されるように、起電力は時間経過とともに変化する。したがって、本研究ではその変化が比較的小さくなる10min後の値を用いた。Table 2は各試料とそれぞれの組み合わせ電極で測定された起電力(電位差)である。ガルバニック電位列からも推測されるように、Cuとの組み合わせで最も電位差が大きく、試料はアノードとなる。一方、Znが組み合わせられた場合、試料がカソードとなりカソード防食されるこ

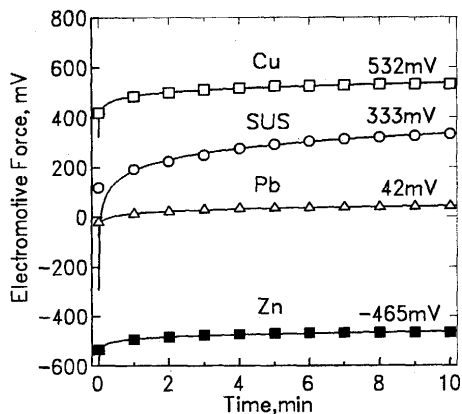


Fig. 4. Elapsed electromotive force in different Galvanic cells for SK3 steels.

Table 2. Electromotive force (Potential) in each Galvanic cell (mV).

Steel	Cu	SUS	Pb	Zn
S35C	517	383	7	-479
S55C	478	347	-4	-497
SK3	532	333	42	-465
SKS3	435	410	26	-456
SUS420	380	245	-148	-603
SKD11	486	391	35	-474
SCM435	323	429	25	-468

となる。また、Pbの場合、ガルバニック電位列が近接しているため、電位差は小さくなる。本研究では、試料側がカソードとなる場合、そのときの電位差を便宜的に負の値で示した。

Fig. 5はポテンシオスタットを用いて、各供試材(硬さHRC42の試料)および組み合わせ電極の自然電極電位(腐食電位)を測定し、それぞれの組み合わせによる腐食電位の差(電極電位差)と、Table 2に示した各ガルバニックセルの起電力(ガルバニック電位差)との関係を示した。このように、各組み合わせで測定される電位差は、表面皮膜などの影響を受けるものの、ガルバニック電位列によって決定されるものと判断できる。

Fig. 6はこのとき流れる電流を、ガルバニック電位差(以後電位)との関係で示した、幾分ばらつきは認められるものの、電流密度Iと電位差Eには(1)式で表される一次相関がある。

$$I(\mu A/cm^2) = 0.156E(mV) - 17.93 \dots\dots\dots (1)$$

Faradayの法則によれば、金属イオンとして溶解する際の反応量mと、その際に流れた電気量との間には比例関係が成立するから、(2)式より平均腐食速度は全電流値Iに換算される。

$$m/t = \text{const} \cdot I \dots\dots\dots (2)$$

したがって、電位差が大きくなると、腐食による損耗量が大きくなると予想される。

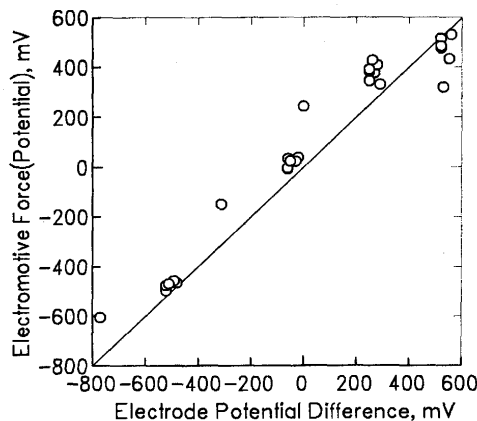


Fig. 5. Comparison of electromotive force (potential) in each Galvanic cell and electrode potential difference between each Galvanic couple measured by potentiostatic polarization.

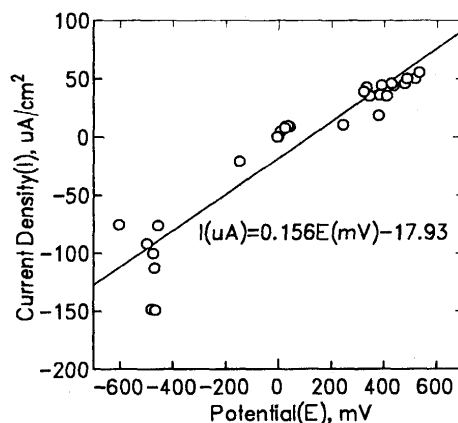


Fig. 6. Relation between potential and current density in different Galvanic cells.

3・2 スラリ-摩耗

それぞれの供試材で3水準の硬さレベルの試料を作製し、Cu, SUS316, Pb, Zuと4種類のガルバニックセルにより、合計12条件のスラリ-摩耗試験を行い、摩耗減量を測定した。Fig. 7は硬さと摩耗減量との関係を、すべての供試材について、Zn組み合わせ電極の場合(カソード防食)と、Cu, SUS316およびPb電極の場合(腐食条件)とに分類して示した。腐食条件では同一硬さレベルでも、鋼種による摩耗量の相違が大きく、両者の関係は明らかでないが、カソード防食条件での試験結果をみると、鋼種による差が小さく、硬さが高くなると摩耗量が少なくなる関係が認められる。Fig. 8はこれらのなかで特徴的なSUS420とSK3についての結果を示した。硬さとの関係をみると、両鋼とも硬さの上昇とともに摩耗減量は低下するが、カソード防食条件では摩耗減量が最も少ない。また両鋼の差がほとんどないことが明らかである。一方、組み合わせ電極が、ガルバニック電位列の貴な金属である場合ほど、腐食減量が多い。

Fig. 9は電位差と摩耗減量の関係である。同一電位レベルにおける摩耗量の相違は、鋼種ならびに硬さの影響として

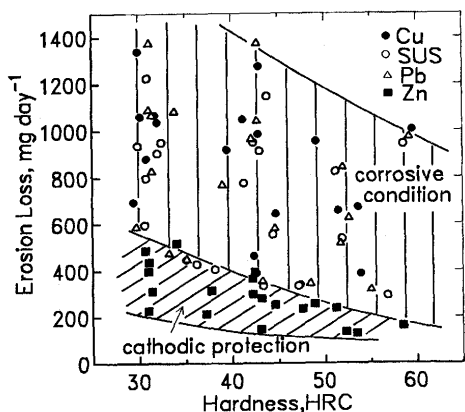


Fig. 7. Relation between erosion loss and hardness of all steels with various Galvanic couples.

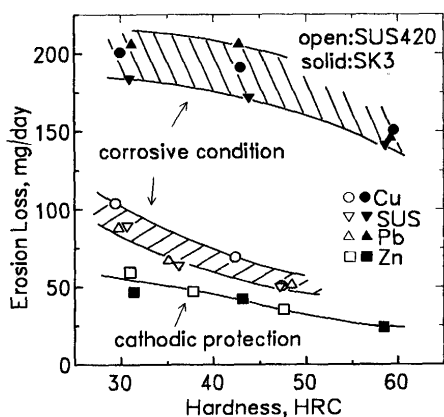


Fig. 8. Effect of hardness on erosion loss for SUS420 and SK3 steels with various Galvanic couples.

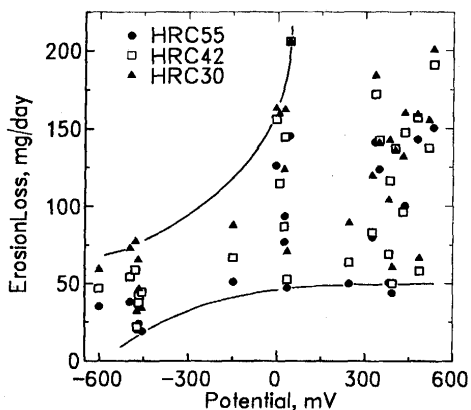


Fig. 9. Relation between erosion loss and potential in various Galvanic cells for all steels with various hardness levels.

みることができるが、負の電位で示されるカソード防食条件では、これらの影響が小さくまた摩耗量自体も少ない。一方、電位が正の腐食条件では、鋼種の影響が大きくなるのがわかる。

3・3 摩耗面の性状

摩耗試験後の試験片外観を観察すると、高Cr含有の

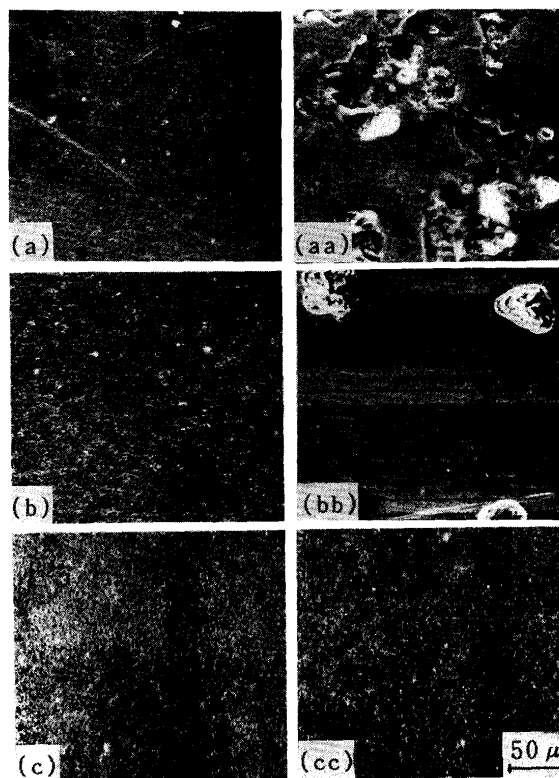


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surface of samples after slurry erosion tests. The samples on the left side are coupled with Zn electrode, and others are with Cu. (a)(aa) SK3, (b)(bb) SCM435, (c)(cc) SUS420.

SUS420およびSKD11は、組み合わせ電極の種類によらず、すべて金属光沢を呈している。特に赤さびが目立ったのはSK3とSKS3であり、いずれも他の試験片よりざらつきが目立った。次いで赤さびが目についた試料はS55CとS35Cで、ざらつきも多少見受けられた。SCM435の赤さびは比較的少なかった。一方、Znとのガルバニックセルの場合は、いずれの鋼種についても、赤さびは観察されなかった。また、試験片の摩耗は回転方向のスラリーに衝突する側で起こり、端面角が激しく、逆に背面側は摩耗が全く生じていなかった。

Fig.10はSK3、SCM435およびSUS420で、CuおよびZnとのガルバニックセルにより、スラリー摩耗試験した試験片で、端面から10mm離れた位置で撮影した摩耗面のSEM写真である。Znでカソード防食された場合、いずれの試料も周辺が盛り上がった微細な衝突痕が観察され、砂粒子の衝突により塑性変形を受け、盛り上がり、細分化されて脱落した様相を呈しており、いわゆる典型的な引っかき摩耗の外観をしている。また、SUS420ではCuとのガルバニックセルで試験した場合も、Znの場合と同様の表面外観を呈している。一方、SK3とSCM435ではCuとのガルバニックセルで試験した試験片には、さび生成物が付着しているのが観察され、その量はSK3で多くなっている。さらに、このさび生成物周辺では局所的に侵食が深くなっている部分

も認められる。

4. 考察

鉄鋼材料の耐摩耗性は、硬さと相関があることはよく知られており^{4,7,10,11}、本研究においてもスラリー摩耗試験の結果は、硬さとの関係で整理すると、Fig. 7, 8 に示したように、硬さの上昇とともに摩耗量が低下するという傾向は認められるが、その他にも、鋼種ならびに電気化学的特性によっても、摩耗量が著しく変化することが明らかとなった。次に、スラリー摩耗特性に及ぼす諸因子について考察する。

スラリー摩耗は腐食を伴って起こるアブレッシブ摩耗であり、さび生成物は砂粒子混合溶液中で表面から取り去られて、常に新しい表面が露出すると考えられる。腐食電位は電気化学的挙動および表面状態の良好な指標となり、高Cr鋼では不動態化しやすく、安定皮膜(例えばCr₂O₃)を形成し貴な電位を示す。腐食電位の測定では、SUS420が-0.33Vと最も貴な電位を示し、SK3が-0.62Vと卑な電位を示した。他の供試材は-0.58V前後と大差なかった。表面皮膜は炭化物の形成などマイクロ組織の影響を受けるため、耐食性をCr含有量のみによって一義的に決定することはできないと考えられる。

Fig.11は硬さがHRC42レベルの試料の摩耗減量を、電位差との関係で整理した。電位差が-500mV前後の値を示し、十分にカソード防食されている場合、摩耗減量は小さく、また鋼種による差も比較的小さい。電位差が大きくなり、腐食が促進される場合、SC35, SC55およびSK3などCr含有量の低い供試材の摩耗量は著しく増加する。Cr含有量が1%程度のSCM435になると、摩耗量が幾分低く抑えられ、さらにCr含有量の高いSKD11, SUS420では、電位差の影響が小さくなっている。Fig.12は電位差が正の値を示し、腐食状態での摩耗量を硬さとの関係で示した。硬さの上昇とともに摩耗量が低下する傾向は、鋼種に関係なく現れている

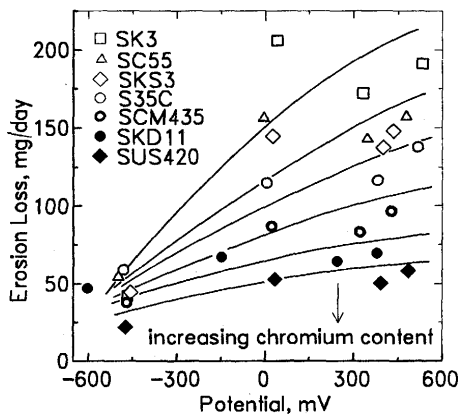


Fig. 11. Relation between erosion loss and potential in various Galvanic cells for different steels on a hardness level of HRC42 indicating the effect of chromium contents on abrasion resistance.

が、Fig.11の傾向と同様に、高Cr鋼ほど摩耗量が少なく、Cr含有量の影響が明らかである。

鋼の不動態化はCr添加により向上し、淡水および酸化性溶液中において、その腐食量はCr含有量の増加とともに減少し、Cr量が約12%以上では実質的に腐食されなくなる。鉄のさび生成物はFe(OH)₂, FeOOH, Fe₂O₃などがあり、pH, 陰イオン濃度, 溶存酸素などにより変化するが、皮膜としての完全性は小さく、また金属表面との接合性も弱いいため、スラリーの衝突によって容易に脱落してしまう。一方、高Cr鋼において生成するクロム酸化物の厚さは高々数10Åと、極めて薄く強固であり、また機械的損傷を受けても容易に形成し、補修され、保護皮膜としての能力を維持する。

Fig.13はS35C, S55CおよびSK3の硬さと摩耗量との関係を示す。これより、Cr含有量の低い3供試材の摩耗量を比較することによって、スラリー摩耗に及ぼす炭素含有量の影響を評価することができる。いずれの場合も、硬さの上

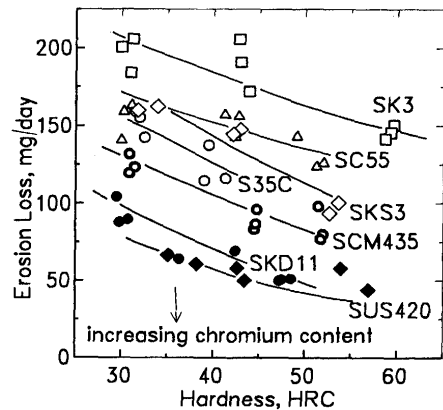


Fig. 12. Relation between erosion loss and hardness in various Galvanic cells without cathodic protection for different steels indicating the effect of chromium contents on abrasion resistance.

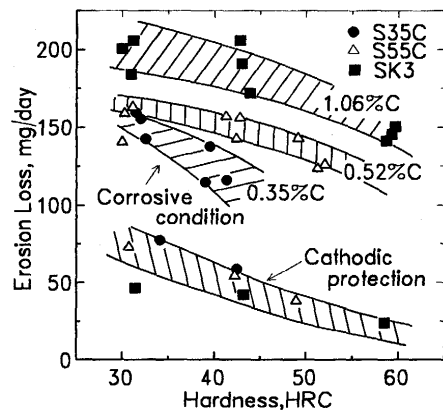


Fig. 13. Relation between erosion loss and hardness in various Galvanic cells for S35C, S55C and SK3 steels with three levels of carbon indicating the effect of carbon contents on abrasion resistance.

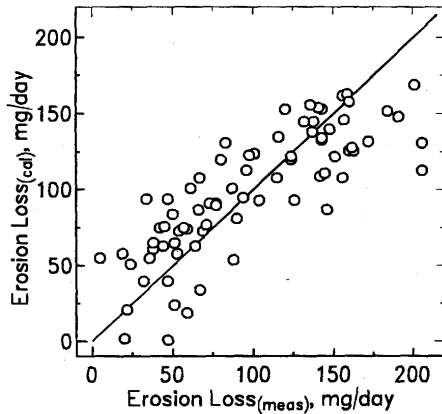


Fig. 14. Comparison of calculated and measured erosion loss indicating somewhat good relation between them.

昇とともに摩耗量は低下するが、電位差と炭素含有量の影響が明瞭に現れている。カソード防食により腐食が起こらない場合、摩耗量に及ぼす炭素量の影響は小さいが、腐食が起こる条件では、炭素含有量が増すと、摩耗量は増加する傾向が明らかである。炭素量が増すと、マトリックスに占める炭化物の体積率が増加する。この炭化物はマトリックス中でカソードとしての役割を果たし、局部電池を形成するため、その周辺部が侵食され、その後のエロージョン過程で金属部を容易に脱落させ、摩耗量が増加するものと推測される。

これらのことから、摩耗量ELを硬さHRC、炭素量、Cr量および電位差Eとの関係で重回帰分析すると、(3)式が得られた。

$$EL(\text{mg/d}) = -1.58\text{HRC} + 4.65\%C - 4.82\%Cr + 0.073E(\text{mV}) \dots\dots\dots (3)$$

Fig.14は実測されたスラリー摩耗量と、(3)式で算出された摩耗量との関係を示したもので、幾分ばらつき(重相関係数は81%)はあるものの、比較的良い一致をしていることがわかる。このように、スラリー摩耗の場合、機械的摩耗に腐食が加わると、さび生成物による損耗の他に、孔食や介在物、炭化物周辺の掘り起こしが生じ、マトリックス金属が容易に脱落することなどによる重畳作用によって、摩耗量は著しく増加するものと推測される。

一方、砂粒子の衝突が繰り返される過程で、硬くて脆い材料では変形能力を超えると、き裂が生じ、各所にできたき裂が連結して摩耗粉となって分離する。このような、スラリー摩耗に及ぼすき裂の発生と伝播の影響について、摩

耗量がシャルピー衝撃エネルギーに関係づけられることを、筆者らは報告¹⁰⁾している。また、SKD11やSKS3ならびにSUS420などのように、未溶解炭化物が多量に分散している鋼種の場合、これらの炭化物の硬さはセメントタイトに比較して、 V_4C_3 では2.9倍、WCでは2.6倍、 Cr_7C_3 で1.4倍であり、相対的硬さおよび分散状態も、スラリー摩耗挙動に影響しているものと考えられ、破壊靱性も含めて、Fig.14のばらつき要因と推測され、今後検討する必要がある。

5. 結言

ガルバニックセルを構成する摩耗試験装置で、各種鉄鋼材料を用いて、砂粒子を含む流体中のスラリー摩耗試験を行い、スラリー摩耗特性に及ぼす化学組成、マイクロ組織ならびに電気化学的性質の影響を調べた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1)ガルバニックセルを構成し、その起電力(電位)を任意に変えることにより、スラリー摩耗における電気化学的性質の影響を評価することができた。

(2)硬さの上昇とともにスラリー摩耗量は低下するが、電位の影響も大きく、電位が小さくなると摩耗量は低下し、カソード防食すると鋼種ならびに硬さの影響は小さくなる。

(3)スラリー摩耗は硬さHRC、電位Eとともに化学組成ではCr量とC量にも依存する。これらを重回帰分析すると、摩耗量ELとの関係で次式が得られた。

$$EL(\text{mg/d}) = -1.58\text{HRC} + 4.65\%C - 4.82\%Cr + 0.073E(\text{mV})$$

終わりにあたり、当時学生として本研究に御協力いただいた加賀常寿および葛西広章の両君と、本学・文部技官小林勲氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 麻生節夫, 菅原 勉, 田上道弘, 後藤正治: 日本金属学会誌, 57 (1993), 312.
- 2) 前川紀英, 岩井善郎, 岡田庸敬: 日本機械学会論文集, (A編)59 (1993), 560, 1144.
- 3) 清水一道, 野口 徹: 鑄物, 66(1994), 489.
- 4) W.A. Stauffer: Metal Progress, 69 (1956), 102.
- 5) J. Dielewijng and K. Bromage: Foundry Trade J., (1969), 3.
- 6) 佐藤隆志, 保坂信義, 清水貞一, 宮崎勢四郎: 鑄物, 40(1966), 509.
- 7) 下平三郎: 日本金属学会報, 10(1958), A191.
- 8) 宇佐美正, 芹田 陽: 鑄物, 49(1975), 731.
- 9) C.H. Pitt and Y.M. Chang: Corrosion-Nace, 42(1986), 312.
- 10) 岩淵義孝, 小林 勲, 竹之内朋夫, 波多野隆司: 鑄物, 64(1992), 273.
- 11) 遠藤 茂, 柿原真一, 長江守康, 宮丸正志, 卯目和巧: までりあ, 33(1994), 453.