

海水中におけるカソード電流を負荷したTi-6Al-4V合金の キャビテーション壊食特性

横田源弘^{1†}, 秋江四郎², 荒木勇雄², 衛藤英次³

Cavitation Erosion Properties of Cathodic Current Charged Ti-6Al-4V Alloy in Seawater

Motohiro Yokota^{1†}, Shirou Akie², Isao Araki² and Eiji Etou³

Abstract : To clarify the effects of cathodic protection and seawater on cavitation erosion, charging the cathodic current of 0-1 A on specimen of Ti-6Al-4V alloy was carried out using a cavitating jet erosion apparatus in tap water and seawater. The results showed the following : (1) Erosion resistance of Ti-6Al-4V alloy in seawater is excellent, as it is in tap water, but the volume loss rate is slightly influenced by seawater. (2) The volume loss rate of Ti-6Al-4V alloy is remarkably affected by the cathodic current. (3) The volume loss rate of Ti-6Al-4V decreases by about 0.7 times in tap water and 0.6 times in seawater compared to that of stainless steel SUS316. (4) Under cathodic protection, the cushioning effect of the protective film of the adhesion product reduces the volume loss, as do the hydrogen gas effect and the anticorrosive effect.

Key words : Cavitation, Erosion, Corrosion, Cathodic protection, Titanium alloy, Seawater

はじめに

チタン材料は優れた耐食性と比強度を有し、高温、低温における優れた特性を併せ持っている。最近、チタン材料の軽量さ、強さ、耐食性の特性を生かし、各種分野で各種構造物や機械に使用されている¹⁾。

例えば、科学的ライザー掘削を目標として、水深4000m級の大水深ライザー材料としてチタン合金の使用が検討されている²⁾。丹羽²⁾は、Ti-6Al-4V合金は海水中において優れた耐食性を有し、疲労き裂伝播特性に及ぼす海水環境の影響はほとんど認められないこと、疲労き裂伝播速度に及ぼす応力比の影響は顕著であること、カソード電位を負荷した海水中では疲労き裂面に電着物が析出し、くさび効

果により疲労き裂伝播速度に遅延効果が認められことなどを明らかにした。

一方チタン合金は耐食性、耐摩耗性にも優れているため、流体機械などでキャビテーション壊食やスラリー摩耗のようなきびしい壊食を受ける部材にも使用され始めている。中尾ら³⁾はTi-Al系金属間化合物のキャビテーション壊食特性を調べ、その壊食率は純チタンの1/20~1/70程度で極めて優れた耐壊食性を示すこと、壊食抵抗は HV^2/E (HV :加工硬化後の硬さ, E :弾性率)をパラメータにすると、一般の金属材料と同様に評価できることなどを明らかにした。また、服部ら⁴⁾はチタン合金のキャビテーション耐壊食性については β 型合金が最も優れ、 $\alpha + \beta$ 型合金、 α 形の純チタンの順に低下することなどを明らかに

2009年6月26日受付。Received June 26, 2009.

1 水産大学校海洋機械工学科 (Department of Ocean Mechanical Engineering, National Fisheries University)

2 水産大学校練習船天鷹丸 (Training Ship Tenyo Maru, National Fisheries University)

3 水産大学校練習船耕洋丸 (Training Ship Koyo Maru, National Fisheries University)

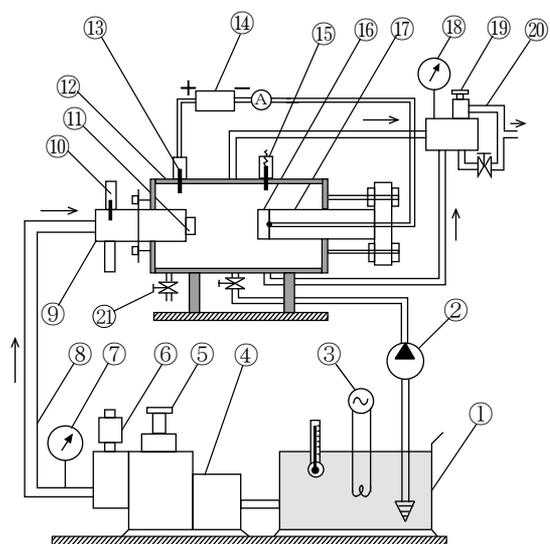
† 別刷り請求先 (corresponding author) : yokota@fish-u.ac.jp

した。望月ら⁵⁾は、海水中における純チタンおよびチタン合金の壊食抵抗と硬さ (HV) は相関を示し、硬さが高くなるほど壊食抵抗が高くなる⁶⁾ こと、海水温度を相対温度で評価すると289~361Kでの壊食速度は振動法および噴流法と同様に増加し、勾配はほとんど同じであることを明らかにした。しかし、今後さらに海洋環境下での使用が見込まれるチタンおよびチタン合金に関する基礎的データは十分に把握されているとは言えない。

そこで、本研究ではTi-6Al-4V合金を供試材とし、水道水中、海水中、ならびにカソード電流を負荷した海水中におけるキャビテーション壊食特性について検討した。なお、チタンが水素を吸収して材料の脆化が生じるのは温度が80°C以上の場合が多い⁷⁾ ことが知られているが、本研究ではこの条件での実験は実施していない。

試験装置および方法

Fig. 1には噴流式キャビテーション壊食試験装置の概略を示す。試験水槽はSUS304製試験水槽⑫(内径80mm, 長さ100mm)とし、側面に取り付けられた透明アクリル樹



- ①Tank ②Feed pump ③Heater and cooler ④Plunger pump
- ⑤Relief valve ⑥Accumulator ⑦Upstream pressure gauge
- ⑧High pressure hose ⑨Nozzle adapter ⑩Pressure transducer
- ⑪Nozzle ⑫Test chamber ⑬Pt. Anode ⑭D.C. Power supply
- ⑮Thermometer ⑯Specimen (cathode) ⑰Specimen holder
- ⑱Downstream pressure gauge ⑲Pressure regulating valve
- ⑳Drain hose ㉑Drain valve

Fig. 1. Cavitating liquid jet apparatus and test loop.

脂製窓からキャビテーションの様相を観察できるようになっている。始めに、タンク①(容積0.2m³)に貯留された試料水を給水ポンプ②を用いて密閉された試験水槽内⑫へ貯水しながら任意の圧力に設定する。次に、三連プランジャポンプ④によって加圧された高圧試料水が、高圧ホース⑧で供試ノズル⑪に導かれ、試験室内に取り付けた試験片⑯に噴射される。壊食試験は、噴流軸に垂直に固定した試験片にキャビテーション噴流を衝突させて行った。また、試験水槽内の静置試験片をカソードとし、白金製のアノードの間に直流動電流電源から一定の電流を流して、カソード電流の効果を調べた。カソード電流値はマルチメータにて常時モニタ出来るようにしてある。壊食による質量欠損量の測定には、分解能0.1mgの直示天秤を使用した。試料水には自然海水および水道水を用い、タンク①に補給しながら実験した。タンク内の試料水は298±1Kに保っている。自然海水および水道水の溶存酸素濃度は飽和状態である。なお、ノズルまわりの周囲圧力(試験水槽内圧力) P_2 は圧力計⑱、噴流の吐出し圧力 P_1 は圧力変換器⑩により常時モニタされている。周囲圧力 P_2 は圧力調節弁⑲により、高速噴流が噴射された場合でもほぼ一定に保持されている。

Fig. 2には円筒ノズルの詳細を示す。ノズルスロート直径 $d=0.49$ mm, スロート長さ $L=2.0$ mmで、材質はサファイヤ製である。ノズルホルダの材質はSUS304である。なお、 $P_1=15.0$ MPa, $P_2=0.1\sim 0.2$ MPaにおける供試ノズルの流量係数 $C_d=0.68$ であった。

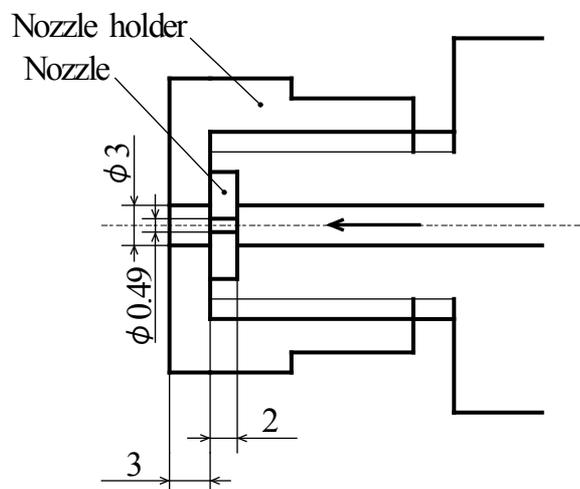


Fig. 2. Test nozzle and holder.

キャビテーション流れの支配パラメータであるキャビテーション係数 σ は、キャビテーション噴流のようなノズル流れの場合は、吐出側圧力 P_1 、液中噴流の下流側圧力（試験水槽内の圧力） P_2 、および、試料液の飽和蒸気圧 P_V から次式のように定義される。

$$\sigma = \frac{(P_2 - P_V)}{(P_1 - P_2)} \approx \frac{P_2}{P_1} \dots\dots\dots(1)$$

なお、本研究のキャビテーション噴流では、 $P_1 \gg P_2 \gg P_V$ であるから式(1)のように簡略化して表すことができる。以下の各実験では最大壊食量を示す $\sigma = 0.014$ で行った⁸⁾。

供試材料の化学成分をTable 1に、物理的・機械的性質をTable 2に示す。供試材料はチタン合金(Ti-6Al-4V)である。なお、ステンレス鋼SUS316も比較材料として実験に供した。試験片は直径27mm、厚さ10mmの円板に機械加工したもので、粗さの影響をなるべく低く抑えるために、試験面は研磨後バフ仕上げにより鏡面に仕上げた。試験片⑩は試験片ホルダ⑪に取り付けられており、所定のスタンドオフ距離（ノズル出口から試験片までの距離） $X = 20\text{mm}$ （最大壊食量を示す位置）に固定している。

試験条件はキャビテーション係数 $\sigma = 0.014$ 、吐出し圧力 $P_1 = 15.0\text{MPa}$ 、下流側圧力（試験水槽内の圧力） $P_2 = 0.2\text{MPa}$ である。カソード電流値 $I = 0\text{A}$ 、 0.1A 、 0.5A および 1.0A が流れるように設定し、所定時間の壊食試験後に試験片を取り外し洗浄した後、直示天秤（分解能 0.1mg ）により質量を測定した。また、試験面の壊食の過程を走査型

電子顕微鏡（SEM）により詳細に観察し、同時に光学顕微鏡による写真撮影を行った。

結果および考察

水道水中ならびに海水中のキャビテーション壊食特性

腐食性の強い海水中のチタン合金の耐キャビテーション壊食性を検討するために、水道水中と同一条件で壊食試験を行った。Fig.3にはチタン合金と参照材料SUS316の体積減少量曲線を示す。海水中の減少量はSUS316が多く、チタン合金は壊食時間15hでSUS316ステンレス鋼の約1/2であった。これらの海水中の減少量曲線は水道水中の

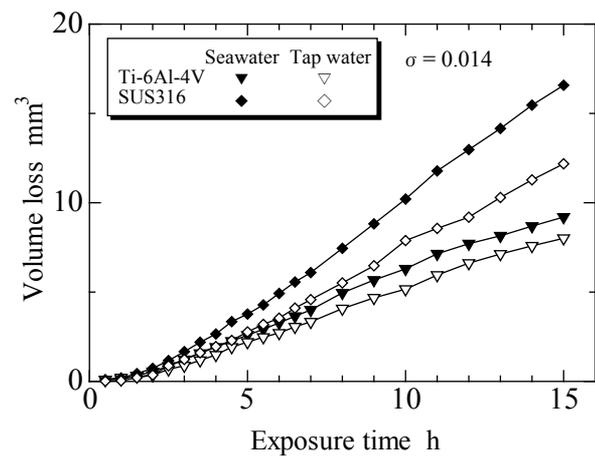


Fig. 3. Volume loss curves.

Table 1. Chemical compositions (mass%)

Material	H	O	N	Fe	Al	V	Ti	
Ti-6Al-4V	0.001	0.11	0.01	0.17	6.69	4.3	Bal.	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS316	0.04	0.49	1.19	0.034	0.019	10.19	16.18	2.04

Table 2. Physical and mechanical properties

Material	Density (g/cm³)	Vickers hardenes (HV)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	0.2% Yield strength (MPa)	Elongation (%)
Ti-6Al-4V	4.32	319	116	986	974	16
SUS316	7.98	193	193	617	284	58

曲線より上回り、壊食時間15hでその差がチタン合金で約16%、ステンレス鋼で約35%多い。チタン合金はステンレス鋼に比べて優れた耐壊食性を示すことが分かった。

体積減少量曲線の挙動をより詳細に検討するために、直線部が横軸と交わる値を潜伏期間、この直線の傾きを最大壊食速度として求めた値をTable 3に示す。なお、潜伏期間は体積減少量が無い初期の期間である。潜伏期では繰返しの衝撃力によって材料表面が塑性変形して凹凸が増加し、やがてき裂の発生、進展と微小粒子の脱落が始まる。どの材料の潜伏期間も海水中の方が水道水中より短く、体積減少量が増大する順に短くなった。そして、海水中と水道水中のSUS316の潜伏期間がそれぞれ1.7hと1.9hであるのに対して、Ti-6Al-4Vがそれぞれ1.3hと1.6hで、チタン合金の潜伏期間は短い傾向を示した。これは磁歪振動装置で行われた水道水中での傾向^{4,9)}と符合する。また、どの材料の最大壊食速度も海水中の方が水道水中より高く、体積減少量の増大する順に高くなった。そして、海水中と水道水中のTi-6Al-4Vの最大壊食速度はSUS316よりもそれぞれ0.57倍および0.67倍になって耐壊食性が良い。磁歪振動装置の壊食試験結果では水道水中のTi-6Al-4Vの最大壊食速度はSUS316よりも約0.8倍である⁹⁾ことから、本結果は妥当な値である。

さらに体積減少量曲線の挙動をより詳細に検討するために、試験時間ごとの体積減少量を試験時間間隔で除して体積減少速度を求めた。Fig. 4にはチタン合金とステンレス鋼の体積減少速度曲線を示す。チタン合金の場合、水道水中、海水中ともに類似の挙動を示し、約1.8時間まで緩やかに増加した後急速に増加して約3時間でピーク値に達し、その後やや減少して最終安定速度期に至った。海水中の値は水道水中より若干高い。一方ステンレス鋼の場合も水道水中、海水中ともによく似た挙動を示し、約5時間後にピークに達した後はほぼ一定値で推移した。海水中になるとピークまでの時間はほとんど変わらないが、ピーク値は水道水中の約1.4倍になって海水の影響が大きいことが

わかった。なお、Suguiら¹⁰⁾はTi-6Al-4V合金の耐壊食性を調べ、体積減少率は材料の異なる18-8ステンレス鋼SUS304に比べて約1/4小さいと報告している。本結果の場合、チタン合金の体積減少率はステンレス鋼SUS316の約1/2であった。SUS316と材料の異なるSUS304の体積減少率が違う理由は、耐孔食性と硬さが相違するためである。すなわち、SUS304に比べて同系のMoを添加したSUS316は耐孔食性に優れ、硬さも高かったために、SUS316の体積減少率が小さくなったと考えられた。

Fig. 5にはチタン合金の壊食試験終了後の壊食面のマクロ写真を示す。海水中、水道水中ともに、内径約2mm、外径約11mmのキャビテーション噴流による典型的なリング状の壊食痕が見られた。いずれの場合も壊食領域の大きさ、断面形状はほとんど変わらなかった。

両液中の壊食機構を明らかにするために壊食面のSEM写真により観察した。Fig. 6には海水中と水道水中のチタン合金のSEM観察写真を軽微な壊食部（リング状の壊食痕周り）と激しい壊食部に分けて示す。まず、リング状壊食痕周辺部を見ると、両環境ともよく似た様相を呈し、破壊モードが粒界・粒内の脆性破壊によることを明示してい

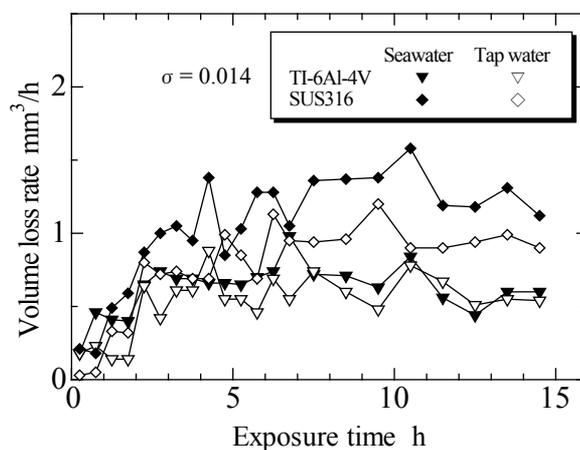


Fig. 4. Volume loss rate curves.

Table 3. Incubation time and maximum erosion rate

	Incubation time (h)		Maximum erosion rate (mm ³ /h)	
	Seawater	Tap water	Seawater	Tap water
Ti-6Al-4V	1.3	1.6	0.71	0.62
SUS316	1.7	1.9	1.24	0.93

る。 $\alpha + \beta$ 型 (α : ちゅう密六方晶, β : 体心立方晶) Ti-6Al-4V合金の壊食過程についてはキャビテーションにさらすと第二相の β 相が脱落し, 次いでマトリックスの α 相が壊食されることが報告されている⁴⁾。 α 相に発生したき裂状の溝は海水の方が水道水より多数生じていた。そして, き裂の進展とともに α 相が脱落していることが伺え

た。海水中と水道水中の破壊の規模を比べると, 海水中の方が大きい。次に激しい壊食付近の様相を見ると, 海水中および水道水中のいずれの場合も似通っていた。そして, 多数の深いき裂とクレータが各所で見られた。壊食面は疲労破面, 塑性変形面, ならびに疲労破壊特有のストライエーションが混在していた。壊食面の凹凸の規模は海水中

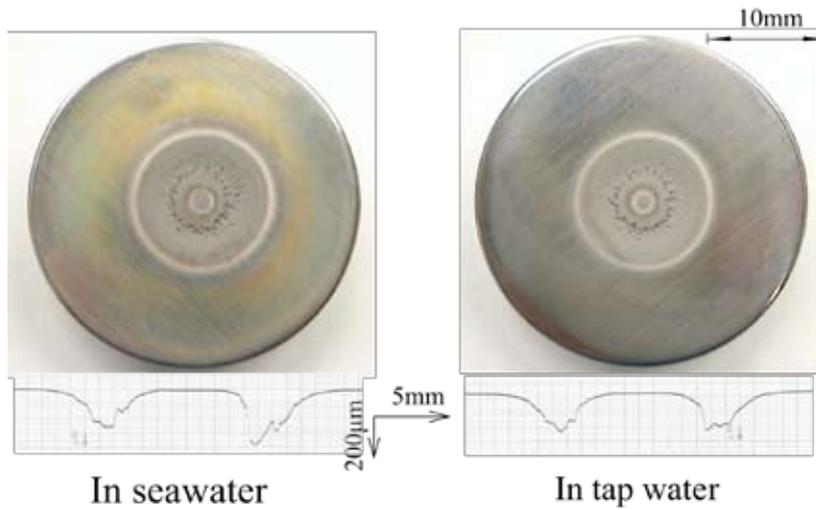


Fig. 5. Aspects of eroded area in seawater and tap water for Ti-6Al-4V ($t=15$ h) .

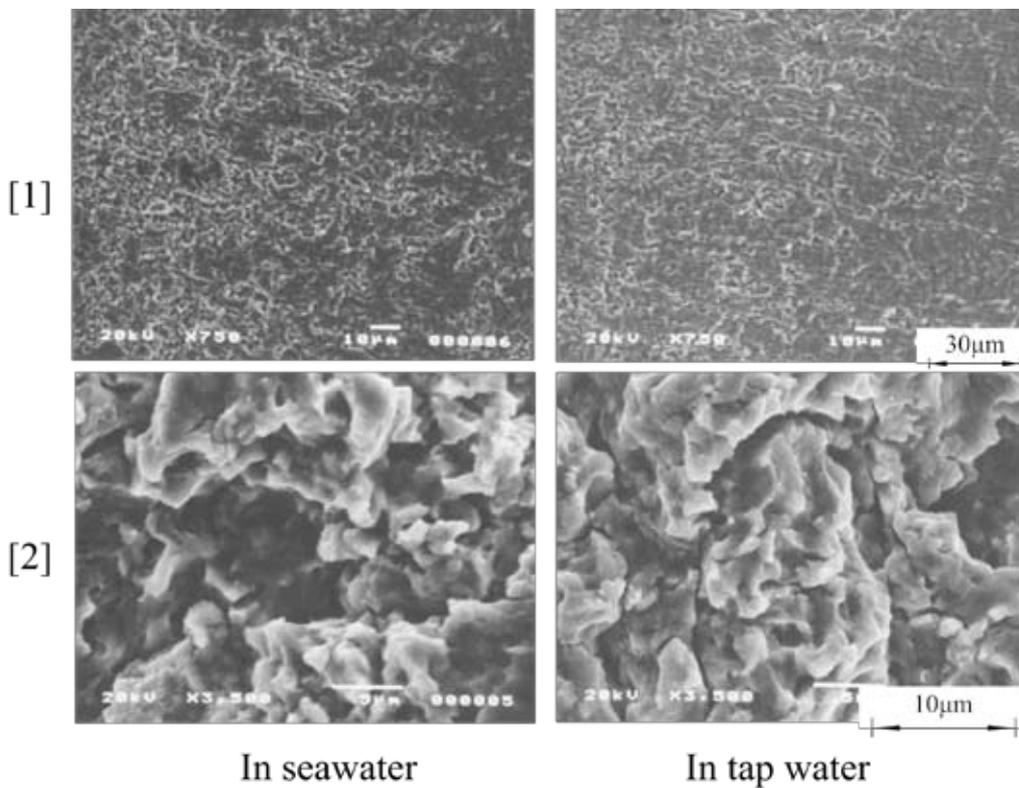


Fig. 6. SEM photographs of the eroded surfaces for Ti-6Al-4V. [1]around the ring-like erosion ; [2]near the point of severe erosion.

の方が水道水中の場合より大きい。

Fig. 3の体積減少量曲線から、チタン合金では海水中になると水道水中に比べて壊食の潜伏期間が短くなること、海水中になると耐壊食性が若干低下することを明らかにしたが、ここではこれらについて壊食面のSEM観察から考えてみる。腐食環境中の金属材料の疲労では、繰り返し荷重によって生まれたすべり帯上に腐食が優先的に作用し、破壊を引き起こすき裂に進展する¹¹⁾ことが知られている。従って、本研究のような海水中のキャビテーション壊食でも、新しく発生したすべり帯に新生面に塩化物イオン(Cl^- イオン)が関与して、水道水中よりも不可逆性のすべり帯を発生しやすくさせたもの⁹⁾と考えられる。すべり帯の発生は表面に凹凸を形成して応力集中箇所となり、また、凸部では気泡崩壊時のジェット速度が加速されて¹²⁾壊食粉を形成して脱落を進行させる。さらに、服部らのSEM写真⁴⁾を見ると、処女面には点在する白色の β 相が平坦なマトリクスの α 相に突き出て、凸部を形成している。表面の凹凸は応力集中箇所になるので、塩化物イオンが関与して β 相の脱落を早めること、 β 相が脱落して発生したき裂の中に腐食液が進入し腐食溶解すること、更に海水の電気伝導度が高いことから電気化学的な腐食が独立して生じるだけでなく、海水中では腐食のために機械的壊食作用も促進される¹³⁾ことも考えられる。このように、海水中のキャビテーション壊食が水道水中に比べて破壊を大きくしたものと考えられる。なお、金属材料のキャビテーション壊食特性は機械的性質の中の硬さと良い相関性を示すことが報告されている⁹⁾。チタン合金とステンレス鋼の壊食量の違いは高硬度の金属材料(Ti-6Al-4Vのビッカース硬さ $HV=319 > \text{SUS316}$ の $HV=193$)ほど壊食されにくいことから説明できる。次に、潜伏期間については、試験片の凹凸は従来、潜伏期間を短くすることが報告されている¹⁴⁾。上述のように、海水中のキャビテーション壊食の方が表面の凹凸を生じさせるため、Fig. 3およびTable 3に示すような水道水中の壊食に比べて潜伏期間を短縮したものと考えられる。

カソード電流を負荷した海水中の壊食特性

Fig. 7にはチタン合金の各カソード電流における体積減少量を示す。明らかに、カソード電流の増加とともに壊食による体積減少量および体積減少速度が大幅に低下し、潜伏期間も長くなった。本試験範囲の場合、カソード電流が0.5A(電流密度 $0.035\text{A}/\text{cm}^2$)で壊食は防止されていた。

カソード定電流保持下の体積減少量が少なくなる理由は、試験片の表面に発生する水素気泡によるクッション効果と気泡崩壊速度が減少するためであると考えられる¹⁵⁻¹⁸⁾。

Fig. 8には、カソード定電流保持下のチタン合金の壊食試験後($t=15\text{h}$)の壊食面のマクロ写真を示す。これらの写真から、カソード電流が大きいほど壊食が著しく軽減し、特にカソード電流 $I=0.5\text{A}$ 以上の場合には試験片には巨視的な壊食はほとんど発生していない。しかし、カソード定電流保持下では壊食周辺部は白色を呈しており、付着物の存在を示唆していた。

そこで、壊食面をSEMにより観察した。Fig. 9には、チタン合金のカソード定電流保持下のSEM写真を壊食が軽微なリング状壊食痕周辺部と激しい壊食部に分けて示す。まず、軽微なリング状壊食痕周辺部を見ると、カソード電流を通さない $I=0\text{A}$ の場合前述のようにき裂の溝が多数発生し、き裂の進展とともに微細粒子の脱落を結果していた。しかしながら、カソード電流が流れると試験片表面は付着物で覆われており、乾燥したことによりそれがひび割れしていた。一方激しい壊食部を見ると、 $I=0\text{A}$ の場合多数のクレータが存在したが、カソード電流の増加とともに壊食は減少し、 $I=0.5\text{A}$ 以上では壊食は防止されていた。また、軽微な壊食部と同様にカソード定電流保持下では付着物である白色生成物が観察された。この付着物は酸化物和マグネシウム析出物(白色生成物)であった⁸⁾。なお、この付着物はエネルギー分散型X線分析装置で確認した結果である。以上のことから、腐食による保護皮膜効果と同様に、本実験のカソード定電流保持下でも付着生成物は体積減少量を少なくした原因の一つとして考えられる。

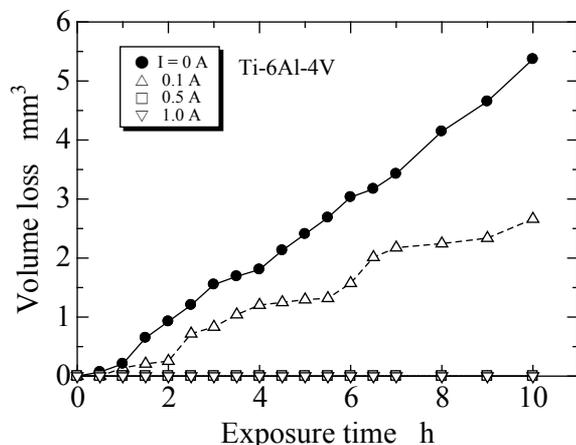


Fig. 7. Volume loss versus exposure time and cathodic current.

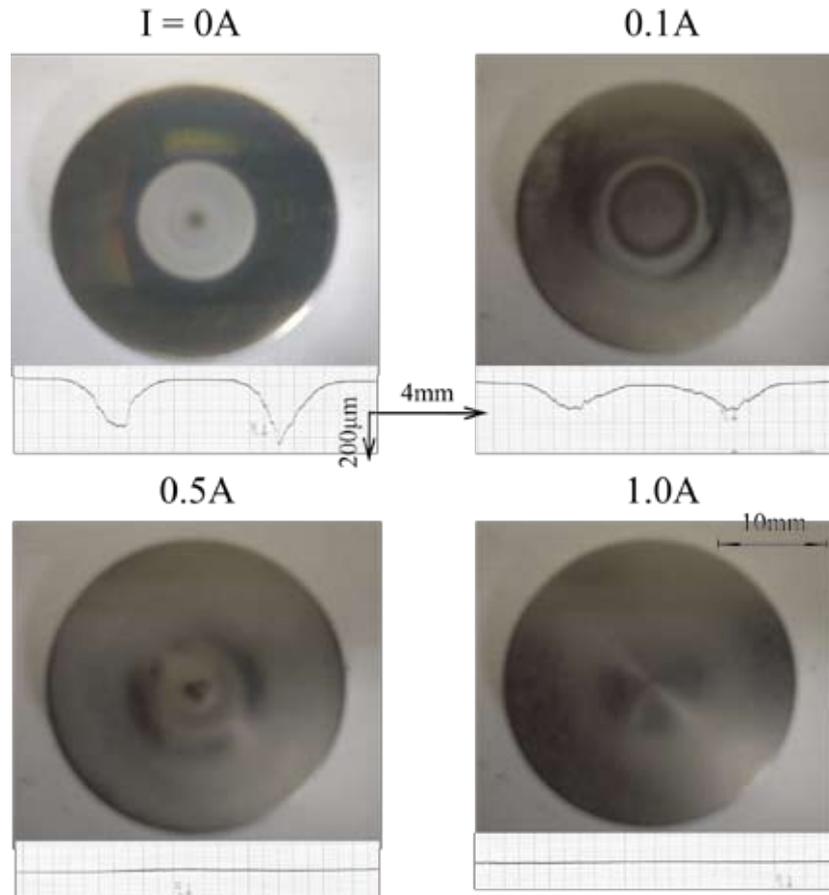


Fig. 8. Aspects of the eroded area under cathodic protection for Ti-6Al-4V ($t=10$ h).

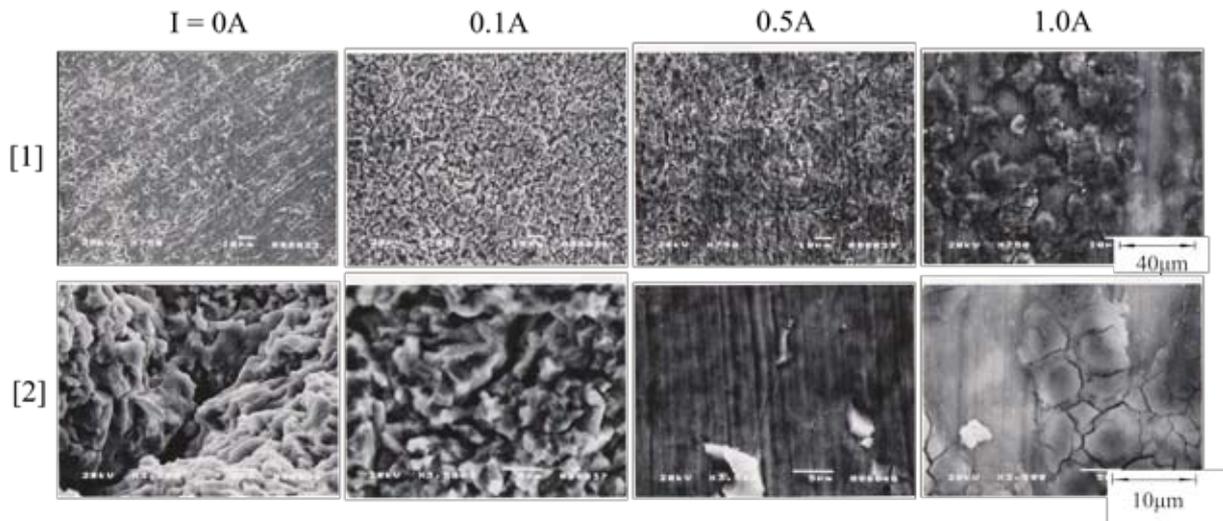


Fig. 9. SEM photographs of the eroded surfaces for Ti-6Al-4V ($t=10$ h).
 [1] around the ring-like erosion ; [2] near the point of severe erosion.

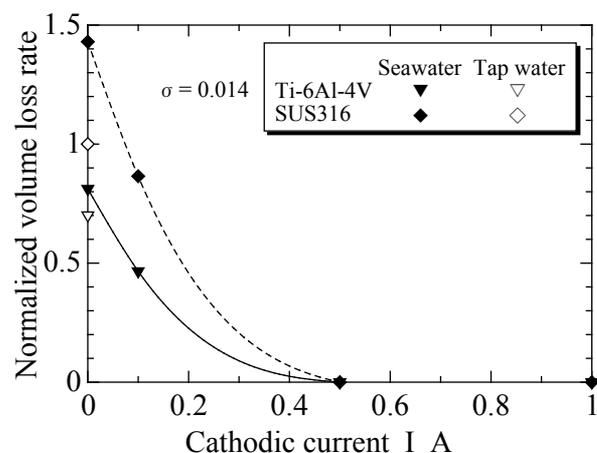


Fig. 10. Relation between the normalized volume loss rate and cathodic current.

壊食抵抗とカソード電流の関係

壊食抵抗とカソード電流による抑制効果について検討する。Fig.10には、海水中のカソード防食下での最大壊食速度とカソード電流の関係を示す。図中、比較のために水道水中におけるSUS316ステンレス鋼の最大壊食速度を1として相対評価してある。SUS316ステンレス鋼と比較すると、水道水中でTi-6Al-4Vの壊食速度は約0.7倍、海水中で0.6倍低下していた。壊食抵抗は最大壊食速度の逆数、すなわち1 mm³を壊食するに要する時間 (h/mm³) で定義すると、カソード電流の増加とともに壊食抵抗は大幅に高くなることが分かった。いずれの材料もカソード電流が0.5A (電流密度0.035A/cm²) 以上で壊食は防止されていた。

おわりに

Ti-6Al-4V合金について噴流式キャビテーション壊食試験を行い、水道水中、海水中、ならびにカソード電流を負荷した海水中におけるキャビテーション壊食特性を検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) Ti-6Al-4V合金は海水中において優れた耐壊食性を示す。壊食速度に及ぼす海水環境の影響が若干認められた。
- (2) 壊食速度に及ぼすカソード電流の影響は顕著である。
- (3) Ti-6Al-4V合金の壊食速度はSUS316ステンレス鋼と比較して、水道水中で約0.7倍、海水中で約0.6倍であることを確認した。
- (4) カソード電流を負荷した海水中では壊食面に電着物が析出し、この保護皮膜効果と発生する水素ガスによるクッション効果により壊食抵抗は向上した。

文 献

- 1) 「金属チタンとその応用」編集委員会編：金属チタンとその応用. 日刊工業新聞社, 東京, 1992
- 2) 丹羽敏男, 田中義久, 高橋一比古, 田村兼吉：海水中におけるカソード電位を負荷したTi-6Al-4V合金の疲労き裂伝播特性. 日マリ学会誌, 41, 291-296 (2006)
- 3) 中尾栄作, 服部修次, 岡田庸敬：Ti-Al系金属間化合物のキャビテーション壊食特性. 機論 (A編), 62, 2130-2136 (1996)
- 4) 服部修次, 前川紀英, 河合良英：チタン合金のキャビテーション壊食. 機論 (A編), 66, 1627-1633 (2000)
- 5) 望月敬美, 横田源弘, 服部修次：海水中の純チタン及びチタン合金のキャビテーション壊食に及ぼす材質及び液温の影響. 機論 (A編), 71, 1574-1579 (2005)
- 6) 横田源弘, 秋江四郎, 林田圭介：海水中の純チタン及びチタン合金のキャビテーション壊食. 水大研報, 58, 23-29 (2009)
- 7) 福沢秀刀：チタンと防食. 防錆管理, 8, 292-300 (2000)
- 8) 横田源弘, 望月敬美, 平 雄一郎, 島崎 渉：海水中噴流式試験におけるキャビテーション壊食に及ぼすカソード防食効果. 日マリ学誌, 44, 310-315 (2009)
- 9) 望月敬美, 横田源弘, 祖山 均, 服部修次：海水中のTB340H純チタンとSUS316Lステンレス鋼のキャビテーション壊食. 機論 (A編), 72, 1370-1375 (2006)
- 10) C. Sugui, M. Suland and L. Shizhuo: Cavitation Damage of Ti-6 Al-4 V Alloy. *W-Ti-Re-Sb* 88, 2, 906-911 (1989)
- 11) 大谷隆一, 駒井謙治郎共編：環境・高温強度学. オーム社, 東京, 86-89 (1984)
- 12) Y. Tomita et al.: Growth and Collapse of Cavitation Bubbles Near a Curved Rigid Boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 466, 259-283 (2002)
- 13) 岡田庸敬, 浅井陽一：キャビテーション・エロージョンにおける腐食の影響. 機論 (第1部), 44, 404-411 (1978)
- 14) 相原彰彦：キャビテーション損傷に及ぼす表面粗度の影響. 電力中央研究所 技術第一研究所報告, Vol. 71074, 1-13 (1972)
- 15) M. S. Plesset : On Cathodic Protection in cavitation Damage. *Trans. ASME, J. of Basic Eng.*, 82, 808-820 (1960)

- 16) 劉 樹 軍, 井小萩利明: キャビテーション壊食に及ぼすカソード防御効果, 機論 (B編), 62, 4015-4019 (1996)
- 17) 望月敬美, 服部修次, 横田源弘: 海水中の銅合金のキャビテーション壊食とカソード防食効果, 機論 (A編), 73, 1065-1071 (2007)
- 18) 横田源弘, 大場利三郎, 山田悟史: 噴流壊食試験におけるキャビテーション・ノイズの挙動, 日本機械学会中国四国支部講演会講演論文集, No.035-1, 139-140 (2003)