

## チタン合金のキャビテーション壊食\*

服部修次\*<sup>1</sup>, 前川紀英\*<sup>1</sup>, 河合良英\*<sup>2</sup>

## Cavitation Erosion of Titanium Alloys

Shuji HATTORI\*<sup>3</sup>, Norihide MAEKAWA and Yoshihide KAWAI<sup>\*3</sup> Fukui University, Faculty of Engineering,  
9-1, Bunkyo 3-Chome, Fukui, Fukui, 910-8507 Japan

Cavitation erosion was studied for various types of titanium alloys and for Ti-6 Al-4 V with various heat treatments. The erosion resistance is the highest for  $\beta$  type alloy and decreases in order of  $\alpha+\beta$  type alloy and pure titanium ( $\alpha$  type). The resistance is macroscopically evaluated in terms of  $HV^2/E$  ( $HV$ : Vickers hardness and  $E$ : Young's modulus), but the erosion proceeds depending on the microstructures. Heat treatments changes the microstructure of Ti-6 Al-4 V drastically. Therefore, annealing at high temperature produces the large second phase and results in the acceleration of the erosion depth, in spite of low mass loss rate.

**Key Words:** Cavitation, Erosion, Titanium Alloy, Microstructure, Heat Treatment

## 1. 緒言

純チタンやチタン合金は軽量で、比強度、比剛性、耐食性に優れていることから、キャビテーションにさらされる部材に使用され始めている。岡田ら<sup>(1)</sup>は、純チタンのキャビテーション壊食はちゅう密六方晶金属特有の波状のうねりが発生し、うねりの山の部分に微小なき裂が生じて小さい壊食粉を形成しながら脱落する特徴のある過程を示すと報告している。Sugui<sup>(2)</sup>らは、 $\alpha+\beta$ 型( $\alpha$ :ちゅう密六方晶,  $\beta$ :体心立方晶)のTi-6 Al-4 V合金の耐壊食性を調べたところ、質量減少率はステライトの約2倍であるが、18-8ステンレス鋼に比べて約1/7と小さいと報告している。一方、Zhouら<sup>(3)</sup>らは、Ti-6 Al-4 V合金の表面に窒化処理やボロン注入処理を施すと、耐壊食性が非処理材に比べてそれぞれ1.6倍、1.2倍向上することを報告している。しかし、一口にチタン合金といっても $\alpha$ 型(ちゅう密立方晶)合金、 $\beta$ 型(体心立方晶)合金および $\alpha+\beta$ 型合金に分けられ、さらに熱処理によっても微視

組織が複雑に変化するるので、結晶構造や組織によって耐壊食性がどのように変化するのか明らかにしておく必要がある。

本研究では、 $\alpha$ 型の純チタン、 $\beta$ 型のTi-15 V-3 Cr-3 Sn-3 Al合金とTi-3 Al-8 V-6 Cr-4 Mo-4 Zr合金、 $\alpha+\beta$ 型のTi-6 Al-4 V合金の合計4種類のチタン合金を用いてキャビテーション壊食試験を行い、結晶構造の違いによる壊食の差異を検討した。また、Ti-6 Al-4 V合金を種々の温度で熱処理して微視組織を変化させた材料のキャビテーション壊食試験を行い、各種熱処理材の壊食について検討した。

## 2. 供試材料および試験方法

供試材料の化学成分を表1に、熱処理条件を表2に示す。純チタンとTi-6 Al-4 Vは受入れのままであるが、Ti-6 Al-4 Vは素材供給時には750°Cで2時間保持後空冷の焼なまし処理が施されていた。 $\beta$ 型合金は $\beta$ 変態点近くの800°Cで溶体化処理した後、強度と延性のバランスがとれる。500°C~510°Cで時効処理を施した。表3は熱処理後の機械的性質を示したものである。純チタンの引張強さは約500 MPaで、 $\beta$ 型合金は純チタンの約2.5倍、Ti-6 Al-4 Vは約2倍の強度を示す。超微小硬さ $Ht$ は二相組織の硬さを測定す

\* 原稿受付 1999年9月24日。

\*<sup>1</sup> 正員, 福井大学工学部(☎910-8507 福井市文京3-9-1)。\*<sup>2</sup> ダイドープレシジョンパーツ(☎509-9132 中津川市茄子川1642-144)。

E-mail: hatori@mech.mech.fukui-u.ac.jp

Table 1 Chemical composition of the materials [mass.%]

Material	Type	N	O	Fe	H	Al	C	V	Cr	Sn	Mo	Zn	Ti
Pure Titanium	$\alpha$	0.01	0.13	0.06	0.01								Bal.
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	$\beta$	0.01	0.12	0.15	0.001	3.5	0.005	14.8	3.4	3.0			Bal.
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	$\beta$	0.17	0.18		0.0033	3.06	0.01	7.4	4.23		4.2	5.1	Bal.
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	0.01	0.017	0.14	0.0009	6.29	0.01	4.17					Bal.

Table 2 Heat treatment of the materials

	Heat treatment
Pure titanium	As received
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	800°Cx0.5h WQ+510°Cx14h AC
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	800°Cx0.5h WQ+510°Cx10h AC
Ti-6Al-4V	As received (750°Cx2h AC)

Table 3 Mechanical properties of the materials

Material	Density g/cm <sup>3</sup>	Young's modulus GPa	Tensile strength MPa	Vickers Hardness HV	Micro-Hardness Ht
Pure titanium	4.49	116	490	206	$\alpha$ :161
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	4.76	113	1297	329	$\beta$ :276
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	4.74	113	1330	334	$\beta$ :282
Ti-6Al-4V	4.32	116	971	270	$\alpha$ :187 $\beta$ :82

るために荷重 0.5 gf で測定した値である。試験片の形状は、純チタンと Ti-6 Al-4 V は直径 30 mm、厚さ 5 mm の円板であるが、 $\beta$  形合金は一辺が 30 mm、厚さ 5 mm の矩形板を用いた。試験面はエメリー紙の 1200 番まで研磨した後、バフ仕上げにより鏡面状に仕上げた。

キャビテーション壊食試験は磁わい振動装置を用いて対向二面形式で行った。増幅ホーンの先端に取付けたディスクからすきま 1 mm 隔てて試験片を対向させて静置し、試験面にキャビテーション壊食を発生させた。振動子の共振周波数は 14.5 kHz で、ディスクの全振幅は 50  $\mu$ m 一定とした。試験液はイオン交換水で、液温は恒温装置により 25 $\pm$ 1°C に保持した。壊食量は所定時間ごとに試験片を取り外し、精密天秤 (感度 0.01 mg) で質量減少量を測定した。壊食面は走査形電子顕微鏡で観察した。

### 3. 試験結果および考察

**3.1 合金の種類と耐壊食性** チタン合金 (純チタンも含む) の質量減少量曲線を図 1 に示す。また、参考材料の SUS 304 の結果も併せて示す。どの材料も質量減少量はわずかな量しか示さない潜伏期の後、直

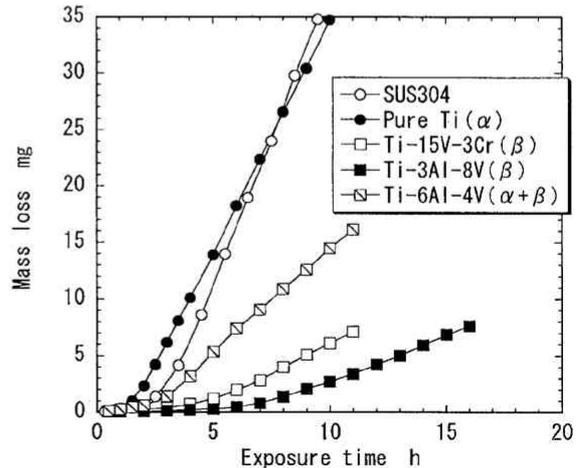
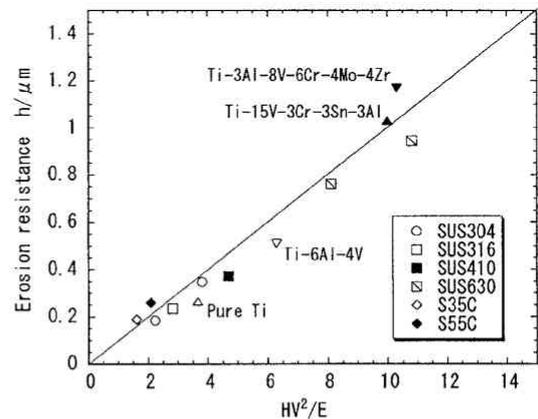


Fig. 1 Mass loss curves

Fig. 2 Relation between erosion resistance and  $HV^2/E$ 

線的に増大する定常期に至る。直線部が横軸と交わる値を潜伏期間とすると、SUS 304 の潜伏期間が 2.5 h であるのに対して、純チタンは 1.5 h、Ti-6 Al-4 V が 2 h で、チタン合金の潜伏期間は短い傾向を示す。定常期の直線部のこう配で単位時間当たりの質量減少量、すなわち質量減少率を定義すると、 $\beta$  型合金の質量減少率は、純チタンの約 4 分の 1、 $\alpha+\beta$  型の合金は約 2 分の 1 になる。各種の鉄鋼材料の結果と比較するために、質量減少率を材料の密度で除して体積減少率に換算した。

図2は、各種金属材料の壊食抵抗(単位面積当りの体積減少率の逆数)と材料の破壊までの弾性ひずみエネルギーに対応する  $HV^2/E$  ( $HV$ :ピッカース硬さ,  $E$ :縦弾性係数)<sup>(4)</sup> の関係を示したものである。純チタンやチタン合金の耐壊食性は鉄鋼材料と同様に  $HV^2/E$  でほぼ評価できることがわかる。

結晶構造の違いによる壊食過程の差異を明らかにするために、壊食面の同一箇所の変化を観察した。 $\alpha$ 型の純チタンについては、既に岡田ら<sup>(1)</sup>が報告しているので図は省略するが、キャビテーションにさらされると波状のうねりが生じ、山の峰に沿って微小なき裂が発生し、次第に枝分かれして種々の方向に進展する。き裂が連結して山の部分から小さい壊食粉となって脱落が進行する。 $\beta$ 型チタン合金の同一箇所の壊食過程の一例を図3に示す。Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金をキャビテーションに1時間さらすと5 $\mu$ m程度のき裂が数多く発生し [図3(a), 矢印], 2時間後にはき裂が交差した箇所で微細な粒子が脱落し、この箇所を核にして3時間後には大きく壊食する。4時間後には

壊食痕同士が合体してさらに大きな壊食痕を形成する。供試材料は粒径が約500 $\mu$ mで粗大化しているので、き裂はサブグレインに沿って発生したのと考えられる。

図4は、 $\alpha+\beta$ 型のTi-6Al-4V合金の壊食過程である。処女面には白色の $\beta$ 相とマトリックスの $\alpha$ 相が観察される。キャビテーションにさらすと1時間後に $\beta$ 相が脱落して $\alpha$ 相に小さなき裂状の溝が発生する [図4(b)]。 $\alpha$ 型である純チタンの耐壊食性が $\beta$ 型のチタン合金よりも著しく劣ることから、Ti-6Al-4V合金でも $\alpha$ 相が最初に壊食されると予想していたが、純チタンのような波状のうねりを生じることなく $\beta$ 相が最初に壊食される。 $\beta$ 型合金は溶体化と時効硬化処理が施されているのでかなり高硬度であるのに対して、Ti-6Al-4Vは焼なまし処理しか施されていないので、 $\beta$ 相が著しく軟らかかったものと考えられる。表1に示すように、 $\alpha$ 相の $H$ 硬さが187、 $\beta$ 相が82で、硬さの低い $\beta$ 相が壊食の起点となっている。2時間後には $\beta$ 相がほぼ完全に脱落して、 $\alpha$ 相に発生し

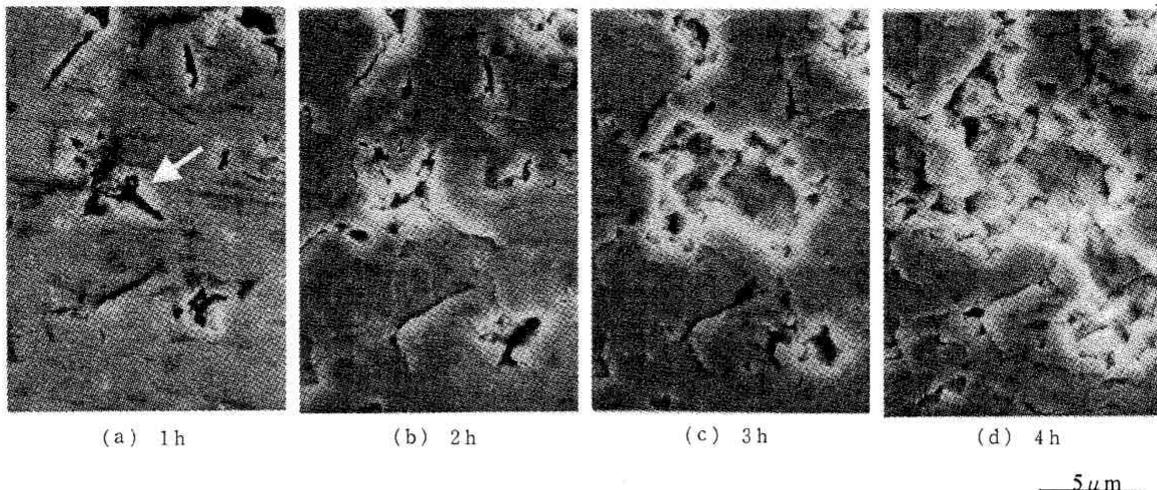


Fig. 3 Scanning electron photomicrographs of eroded surface (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Al)

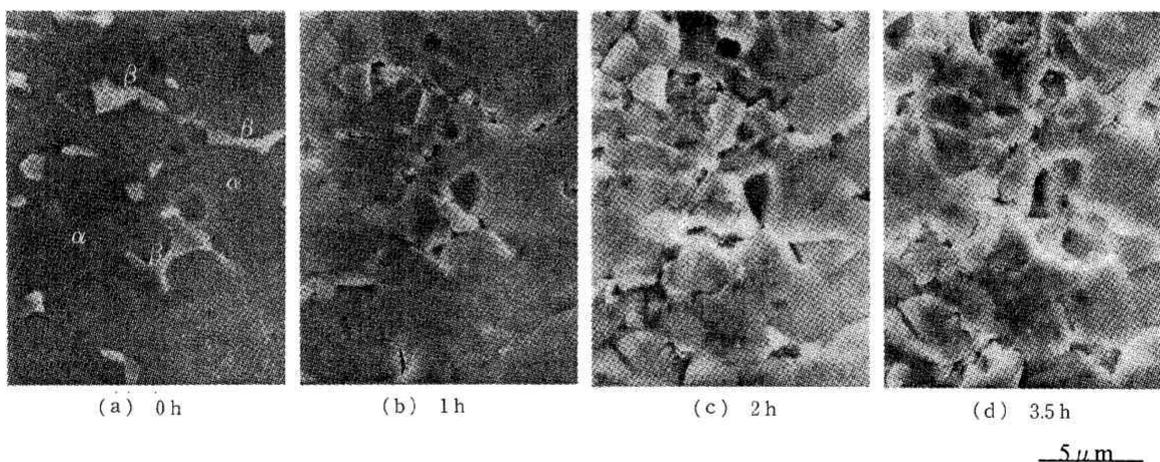


Fig. 4 Scanning electron photomicrographs of eroded surface (Ti-6Al-4V)

たき裂が長くなる [図 4(c)], 3.5 時間後にはき裂の進展とともに  $\alpha$  相が脱落し [図 4(d)], 壊食が加速されて定常期となる。鋳鉄のような二相組織材料では, 点在する黒鉛が壊食の初期に脱落し, 脱落部の応力集中によってマトリックス内で長いき裂が発生して局所的に深い壊食穴を形成するので, マトリックスだけの場合よりも壊食が加速されることが知られている<sup>(4)</sup>。しかし Ti-6 Al-4 V では  $\beta$  相の平均長さが約 3  $\mu\text{m}$  で, 片状黒鉛鋳鉄の黒鉛の平均長さ 60  $\mu\text{m}$  に比べて約 20 分の 1 以下で, 切欠き作用はそれほど顕著でなく, しかもマトリックスの  $\alpha$  相が Al, V の添加による合金化で強化されているので, 二相組織といっても耐壊食性は鋳鉄のように大きく低下しなかったものと考えられる。このようにチタン合金の耐壊食性は, ミクロ的には微視組織の影響を受け, 二相組織材では低強度の相から壊食が順次進行することがわかる。

Table 4 Mechanical properties of the heat treated alloy

Material	Tensile strength MPa	Vickers hardness HV	Micro-hardness
			Ht
750°C AC	971	270	$\alpha$ :187 $\beta$ :82
850°C AC	969	256	
900°C AC		328	$\alpha$ :270 $\beta$ :140
1100°C AC		327	
STA	1147	361	$\alpha$ :340 $\alpha+\beta$ :280

**3・2 Ti-6 Al-4 V 熱処理材の耐壊食性** Ti-6 Al-4 V は熱処理によって組織が大きく変化するので, 種々の組織の材料を用意してキャビテーション壊食試験を行った。供試材の Ti-6 Al-4 V は受入れ状態では 750°C, 2 時間の焼なまし処理 (以下 750°C 材と呼ぶ) が施されていたが, このほかに, 850°C, 900°C, 1100°C でそれぞれ 2 時間の焼なまし処理 (以下 850°C 材, 900°C 材, 1100°C 材) および 950°C, 1 時間の溶体化処理後 540°C で 4 時間の時効処理 (以下 STA 材) を施した合計 5 種類を用意した。

図 5 は各種熱処理材の組織写真である。750°C 材はマトリックスである  $\alpha$  相 (黒色部) の粒界に微細な  $\beta$  相 (白色部) が析出した二相組織で, 850°C 材, 900°C 材と焼なまし温度が高くなるにつれて  $\beta$  相が粗大化する。 $\alpha$  相の面積率は 750°C 材, 850°C 材, 900°C 材でそれぞれ 90%, 78%, 65% である。1100°C 材は,  $\beta$  変態点よりも高い温度で焼なましするために針状の  $\alpha$  相 (黒色部) とその間の  $\beta$  相 (白色部) によって構成される針状組織になる。STA 材は球状の初析  $\alpha$  相 (黒色部) と ( $\alpha+\beta$ ) 相 (灰色部) からなる二相組織である。表 4 に熱処理後の機械的性質を示す。熱処理温度によって各相のミクロな硬さが大きく変化しても  $\beta$  相の含有率, 大きさが変化するので平均値的なビッカース硬さとの相関性はあまりよくない。

図 6 は各種熱処理材の質量減少量曲線である。900°C 材の潜伏期間が 850°C 材に比べて短いのは, 最初

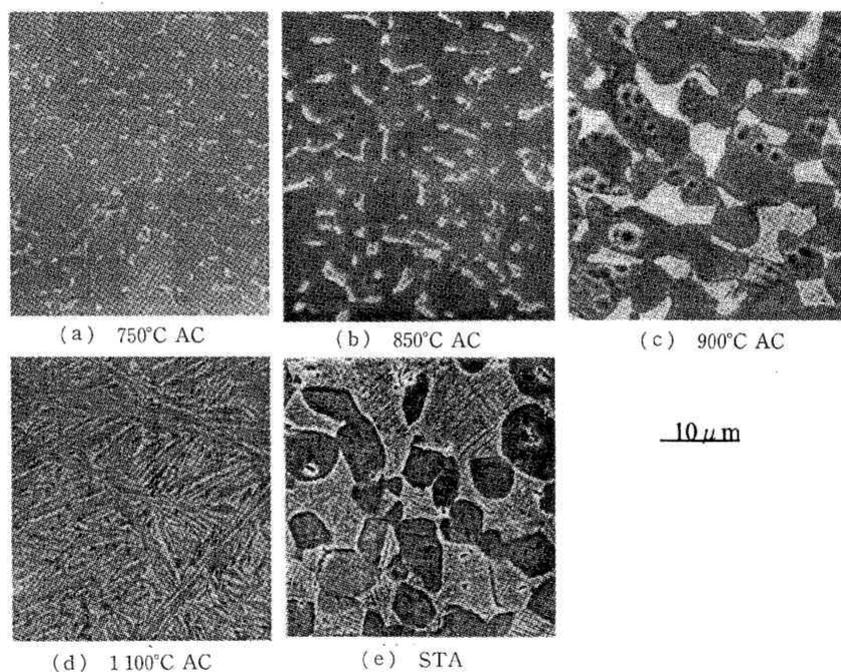


Fig. 5 Scanning electron photomicrographs of microstructures

に壊食される $\beta$ 相が粗大化しているからである。直線のこう配から求めた質量減少率を図中に示す。900°C材では $\beta$ 相が壊食された後は850°C材に比べて壊食速度が小さくなる。これは、 $\beta$ 相の粗大化が影響する以上に、 $\beta$ 相とマトリックスの $\alpha$ 相ともに強化されたためであると考えられる(表4参照)。 $\beta$ 変態点を超えた1100°C材の減少率は900°C材とそれほど変わらない。溶体化後時効処理したSTA材の減少率は各種熱処理材の中で最も小さく、いちだんと耐壊食性が向上する。

750°C材の壊食面の観察結果は、3・1節で述べたが、

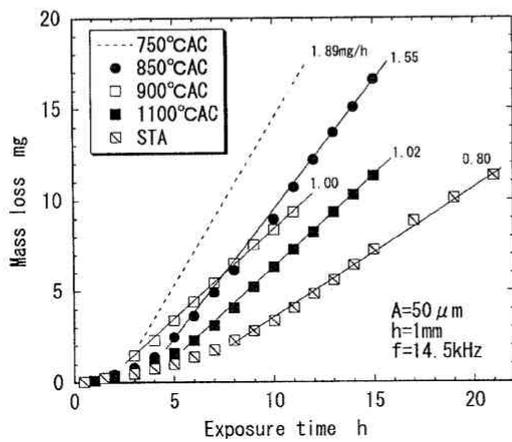


Fig. 6 Mass loss curves (Ti-6 Al-4 V)

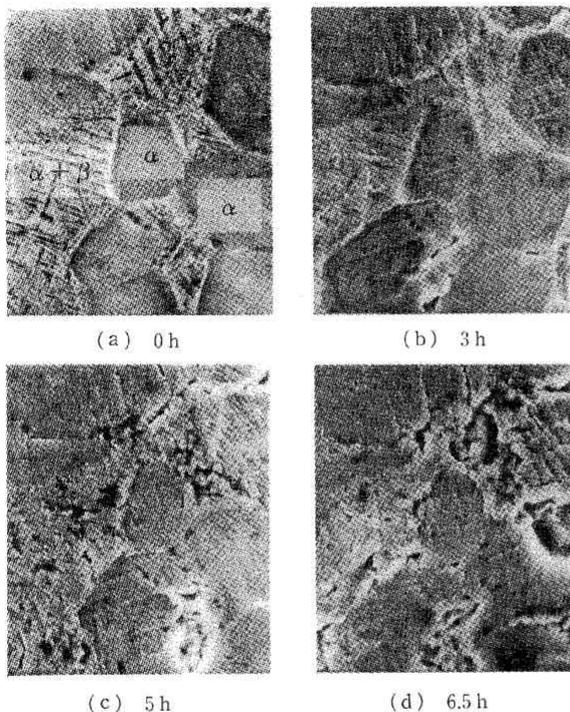


Fig. 7 Scanning electron photomicrographs of eroded surface (STA)

低強度の $\beta$ 相が壊食され、ここを起点として $\alpha$ 相に生じたき裂が進展することにより壊食が加速される過程を示す。850°C材、900°C材は750°C材と同様に低速度の $\beta$ 相から壊食が始まり、次いで $\alpha$ 相内にき裂が発生して壊食が進行する。針状組織の1100°C材も $\beta$ 相から壊食が始まり、針状の $\alpha$ 相にすべりが生じて壊食が加速する。

図7にSTA材の壊食過程を示す。処女面には、球状の初析 $\alpha$ 相と $(\alpha+\beta)$ 相が観察される [図(a)]。試験開始後3時間ほどで二相の境界付近の $(\alpha+\beta)$ 相が壊食されはじめる [図(b)]。5時間を経過すると初析 $\alpha$ 相にすべりが、 $(\alpha+\beta)$ 相に小さなき裂が観察されるようになり [図(c)]、6.5時間後には $(\alpha+\beta)$ 相が脱落し始める [図(d)]。初析 $\alpha$ 相は加工硬化するためすべりが観察されてからはあまり変化が見られない。質量減少率が増加期になっても非常に緩やかなのは、 $(\alpha+\beta)$ 相が壊食されにくい上に、加工硬化した初析 $\alpha$ 相が時間をかけて壊食されるためと考えられる。

3・1節と同様に材料のひずみエネルギー的な意味からTi-6 Al-4 V合金各種熱処理材の $HV^2/E$ とエロージョン抵抗の関係を図8に示す。図中の直線は3・1節で得られた結果を示している。ややばらつきが見られるものの直線関係に従っている。Ti-6 Al-4 V合金各種熱処理材の壊食機構は組織によって大きく異なるが、壊食は純チタンや他のチタン合金、種々の鉄鋼材料と同様に材料の特性値 $HV^2/E$ で評価することができる。

耐壊食性が同じでも局部的に深く壊食される場合には、機器の性能低下や部材の破断につながることもある。図9は一例として質量減少量が約10mgのとき

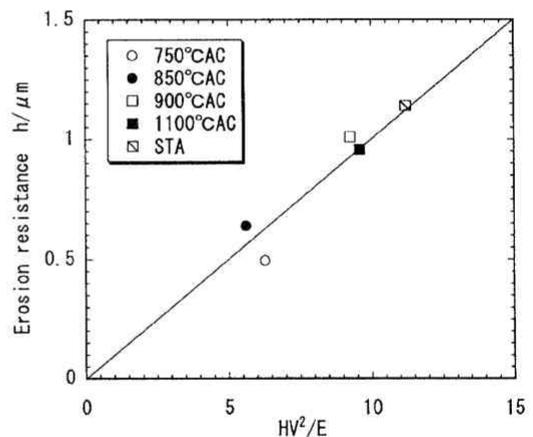


Fig. 8 Relation between erosion resistance and  $HV^2/E$  (Ti-6 Al-4 V)

の表面粗さ曲線である。750°C材、850°C材、STA材では表面の凹凸がほぼ均一で細かく壊食されているのに対し、900°C材、1100°C材は局所的に深く壊食され、熱処理条件によって壊食の凹凸が大きく異なることがわかる。壊食面形成の違いをさらに詳細に検討するために、先に提案した半割り試験片法<sup>6)</sup>を利用した。すなわち、あらかじめ半割にした試験片をジグで固定し、所定の時間キャビテーションにさらした後、ジグを取りはずして試験片断面上の壊食を観察し、これを繰返し行うことによって壊食面の時間的変化を得るものである。図10に各種熱処理材の壊食面形状の変化を示

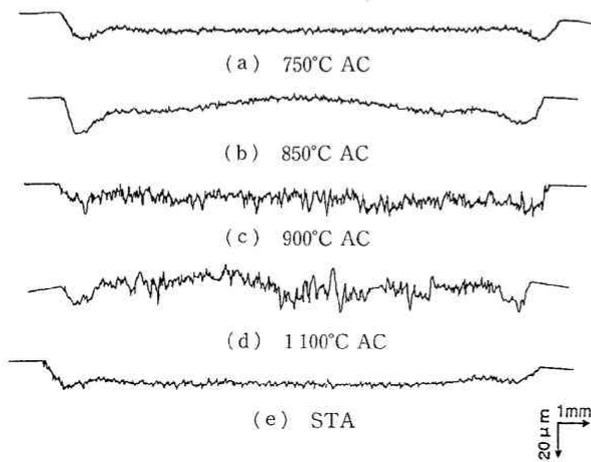


Fig. 9 Surface profiles (mass loss: 10 mg)

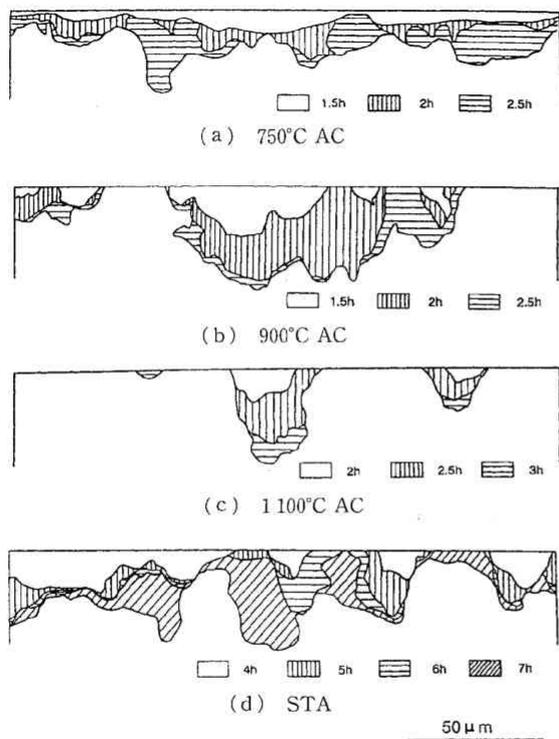


Fig. 10 Variation in eroded surface

す。最大壊食深さが約 30  $\mu\text{m}$  に達する時間は 750°C材と 900°C材では 2.5 時間、1100°C材が 3 時間、STA材が 6 時間で材料によって大きく異なる。750°C材は壊食されやすい  $\beta$  相が細かく点在しているためほぼ一様に壊食される。900°C材は深く壊食される領域とほとんど壊食されない領域に分けられる。 $\beta$  相の粒径が 10~20  $\mu\text{m}$  の大きさに粗大化しているため、 $\beta$  相が脱落した後、脱落箇所には壊食が集中して局所的に深く壊食が進行する。1100°C材は深さ方向に針状晶がのびている結晶粒が優先的に壊食されるが、表面の約 3/5 の領域が壊食されていないことから明らかなように、隣接する方位の異なる結晶粒にはあまり壊食は広がらない。このため、900°C材よりもさらに局所的に壊食が進行する。STA材は初析  $\alpha$  相が壊食されにくいためにあまり壊食されない箇所も存在するが、( $\alpha$ + $\beta$ )相と初析  $\alpha$  相の硬さに大きな差がないのでほぼ一様に壊食される。

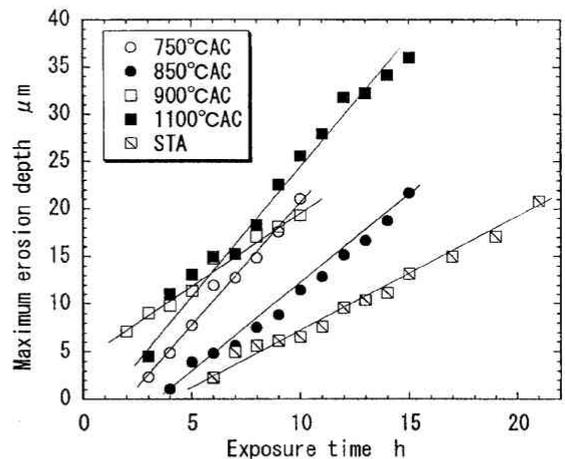


Fig. 11 Variation in maximum erosion depth

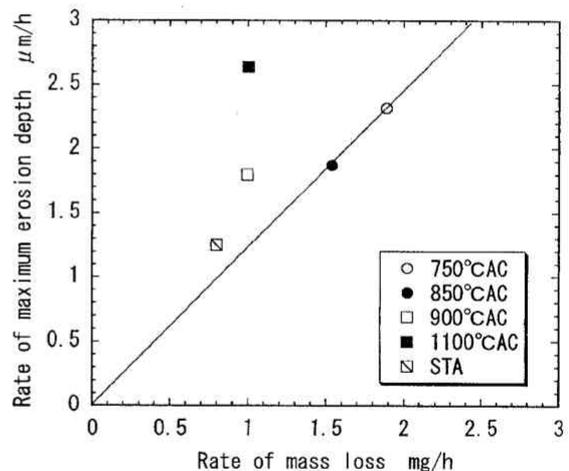


Fig. 12 Relation between rate of mass loss and that of maximum erosion depth

図11は、表面粗さ曲線で壊食部の両端を除いた部分でもっとも深く壊食された箇所の表面からの距離を示したものである。直線のこう配、すなわち、最大壊食深さ率を求めると750°C材、900°C材、1100°C材が大きな値を示す傾向が見られる。図12は図6に示した質量減少率と、最大壊食深さ率の関係を示したものである。図中の直線は原点と実験点の下限界値(750°C材)を通るように引いたもので、実験点が直線から上方へ離れるほど質量減少率の割に深く壊食されることを表している。低い温度で焼なました材料やSTA材では質量減少率に比例して壊食面の凹凸は小さくなるが、900°C材や1100°C材のような高温焼なまし材では質量減少率が小さい割に壊食面の凹凸が大きくなる。

結局、熱処理材の質量減少率も硬さでマクロ的に評価できるが、壊食深さは材料の組織が大きく影響し、第二相とマトリックスの強度差があまりない、STA材のような微視組織が壊食深さの点でも耐壊食性に優れていることが明らかになった。

#### 4. 結 言

チタン合金を用いてキャビテーション壊食試験を行い、結晶構造や微視組織によって耐壊食性がどのように変化するか検討した。

(1) チタン合金の耐壊食性は、 $\beta$ 型合金が最も優

れ、 $\alpha+\beta$ 型合金、 $\alpha$ 形の純チタンの順に低下する。耐壊食性はマクロ的には材料の硬さから求めた $HV^2/E$ で評価できるが、ミクロ的には微視組織の影響を受けて壊食が進行する。

(2) Ti-6Al-4V合金の受入れ材(750°C材)をキャビテーションにさらすと第二相の $\beta$ 相が脱落し、次いでマトリックスの $\alpha$ 相が壊食される。しかし、 $\beta$ 相が小さいために鋳鉄のような耐壊食性の大きい低下は見られない。

(3) 熱処理材でも耐壊食性は硬さで各種鉄鋼材料など同様に $HV^2/E$ で評価できる。しかし、耐壊食性が同じでも壊食深さは材料の微視組織が大きく影響し、第二相とマトリックスの強度差があまりないSTA材のような微視組織が壊食深さの点でも耐壊食性に優れている。

#### 文 献

- (1) 岡田庸敬・ほか2名, 機論, **43**-365, A(1977), 8-16.
- (2) Sgui, C., Suland, M. and Shizhuo, L., *W-Ti-Re-Sb 83*, **2**(1989), 906-911.
- (3) Zhou, K. S. and Herman, H., *Surface Technology*, **18**(1983), 51-62.
- (4) 服部修次, 噴流工学, **15**-2 (1998), 38-45.
- (5) 岡田庸敬・ほか2名, 機論, **49**-438, A(1983), 117-126.
- (6) 岡田庸敬・ほか2名, 機論, **60**-570, A(1994), 563-568.