Ti-Al系金属間化合物のキャビテーション壊食特性*

中尾 栄作^{*1}, 服部 修次^{*2}, 岡田 庸敬^{*2}

Cavitation Erosion of Ti-Al Based Intermetallic Compounds

Eisaku NAKAO, Shuji HATTORI and Tsunenori OKADA

Cavitation erosion of cast and sintered Ti-Al-based intermetallic compounds (Ti-48 Al and Ti-50 Al) was studied using a vibratory apparatus. The erosion resistance of intermetallic compounds is 20 to 70 times higher than that of pure titanium. Cavitation produces wavy undulations on the surface of intermetallic compounds. Microcracks are formed at the tip of the wavy undulations, where material removal occurs. The erosion resistance of sintered intermetallic compounds is slightly higher than that of cast compounds because of their smaller grain size. Ti-Al-based intermetallic compounds contain γ single phase and lamellar phase (γ phase and α_2 phase). The γ single phase is more work-hardened than the lamellar phase due to the accumulation of twinning deformations produced by the repeated action of cavitation bubble collapse pressures. Therefore, the erosion resistance increases with an increase in volume of the γ single phase, that is, the resistance of Ti-50 Al is higher than that of Ti-48 Al. It was concluded that the erosion resistance of intermetallic compounds can be evaluated in terms of HV^2/E , where E is Young's modulus and HV is Vickers hardness after work-hardening due to cavitation.

Key Words: Cavitation Erosion, Nonferrous Metal, Work Hardening, Intermetallic Compounds, Twinning Deformation, Vibratory

1. 緒 言

金属間化合物は室温での伸びがわずか1%程度で非常に脆い材料であるが、高温クリープ特性など高温で優れた強度特性を有するので、高温にさらされる部材に使用されだしている⁽¹⁾⁽²⁾。一方耐食性、耐摩耗性にも優れているといわれている⁽³⁾が、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は全く使用されていない。

キャビテーション壊食は衝撃的に破壊するよりも、すべりの繰返しによってき裂が発生し、疲労破壊的に壊食が進行するといわれている⁽⁴⁾が、金属間化合物は共有結合であるために金属材料に比べてすべりやき裂が発生しにくいはずである。例えば、Ti-Al系金属間化合物の組成はTi-50 at%Al, Ti-48 at%Alが一般的でL1₀型結晶構造のTiAlを有し、変形に対して双晶を形成して転位運動を妨げるために著しく加工硬化するといわれている⁽⁵⁾。また引張りや疲労試験においても双晶や多重すべりが観察され、これらの微視的変形機構が室温での硬化現象と関係があると報告されて

いる⁽⁶⁾。このように金属間化合物は耐キャビテーション壊食に対しても非常に有益な材料であるように思われる。

本研究では、Ti-Al系金属間化合物の組成の異なる鑄造材2種類と焼結材2種類についてキャビテーション壊食試験を行い、壊食面の観察や表面の硬さの測定を通して耐壊食性を定量的に検討した。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料および試験片形状 供試材料は、Ti-48 at%Al(Ti-48 Al), Ti-50 at%Al(Ti-50 Al)のそれぞれ組成の異なる金属間化合物の鑄造材と焼結材で、焼結材はプラズマ回転電極法(PREP法)によって製造された粉末(平均粒径220 μ m)を熱間静水圧加圧焼結法(HIP法)で処理したものである。各素材の化学成分を表1に、室温での機械的性質と粒径を表2に示す。鑄造材ではTiとAl以外の不純物元素の値が未知であるが、焼結材と同様にごく微量であると考えられる。弾性定数、引張強さ、伸びは製造元のカタログデータを引用したが、伸びはTi-48 Al鑄造材を除いて1%以下で極めて小さい。硬さは荷重1.96 N、保持時間30 sで測定したマイクロビッカース硬さである。粒径は金属材料について規定されているJIS G 0552に

* 原稿受付 1995年12月11日。

^{*1} 学生員, 福井大学大学院 (〒910 福井市文京3-9-1)。^{*2} 正員, 福井大学工学部。

準じて測定したものである。鑄造材の粒径は焼結材に比べて約 10~50 倍程度大きい。

図 1 は金属間化合物の光学顕微鏡による組織写真である。図 1 (a) は Ti-48 Al 鑄造材で、 γ 单相(白い部分)とラメラ組織(層状組織)の二相組織で平均粒径は 69 μm 、 γ 单相の面積率は 10% 程度である。ラメラ組織は 1 μm 程度の極めて薄い板状の α_2 相 Ti_3Al と γ 相 TiAl が層状に配列した組織である。図 1 (b) は Ti-50 Al 鑄造材で平均粒径は Ti-48 Al 鑄造材に比べて

約 5 倍大きいために低倍率で写真撮影してある。Ti-48 Al 鑄造材と同様二相組織で、 γ 单相の面積率は 20% である。図 1 (c), (d) は焼結材の結果で、組織は鑄造材のように明りょうでないが、結晶粒が著しく小さいことがわかる。 γ 单相の面積率は電子顕微鏡の高倍率で測定したところ Ti-48 Al で約 12%, Ti-50 Al で約 20% であった。

素材の形状は、鑄造材の Ti-48 Al は直径 10 mm の丸棒、Ti-50 Al は 14 mm の角棒、焼結材の両材は直径 28 mm の丸棒で供給元によって異なるが、試験片はいずれもワイヤカットで厚さ 3 mm に切断して使用した。切断した試験面はエメリー紙の #1200 で研磨後、鏡面状になるまでバフ仕上げした。

2.2 実験装置および実験方法 キャビテーション壊食試験は、ピエゾ振動装置を用いて対向二面形式で行った⁽⁷⁾。すなわち、振動子の先端に耐壊食性に優れたステンレス鋼のディスク(直径 8 mm)をねじ込んで取付け振動させ、これとすきま 1 mm 隔てて試験片を対向させて静置し、試験面に壊食を発生させた。振動子の共振周波数は 20 kHz で、ディスク端面の全振幅(peak to peak)は 50 μm 一定とした。試験液はイオン交換水を用い、液温は恒温装置により $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した。壊食量は所定時間ごとに精密天秤(感度 0.01 mg)で質量減少量を測定したが、表 2 の比重を用いて体積減少量に換算し、さらに壊食面積で除した単位面積当たりの体積減少量(以下では単に体積減少量と呼ぶ)を求めて整理した。壊食面は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、壊食面形状はタリサーフあらさ計で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 体積減少量曲線 Ti-Al 系金属間化合物と比較材の純チタンの体積減少量曲線を図 2 に示す。純チタンは初期の 0.5 時間はあまり壊食しないが、それ

Table 1 Chemical compositions [wt.%]

Material	Ti	Al	Fe	Si	N ₂	O ₂	H ₂
Cast Ti-48Al	Bal.	33.80	Unknown				
Cast Ti-50Al	Bal.	36.13					
Sintered Ti-48Al	66.08	33.10	≤0.02	≤0.08	0.011	0.266	0.0003
Sintered Ti-50Al	64.03	35.04	≤0.02	≤0.08	0.021	0.279	0.0004
Pure titanium	Bal.		0.06		0.01	0.13	≤0.001

Cast Ti-48Al contains small amount of manganese and boron

Table 2 Mechanical properties and grain size

Material	Density g/cm ³	Young's Modulus GPa	Tensile strength MPa	Elongation %	Vickers hardness HV	Grain size μm
Cast Ti-48Al	3.80	184	550	2.2	310	69
Cast Ti-50Al	3.76	182	264	0.8	327	334
Sintered Ti-48Al	3.85	177	523	0.75	367	4
Sintered Ti-50Al	3.80	177	474	0.61	327	7
Pure titanium	4.49	116	490	26	192	37

(a) Cast Ti-48 Al

(b) Cast Ti-50 Al

(c) Sintered Ti-48 Al

(d) Sintered Ti-50 Al

Fig. 1 Microstructure of intermetallic compounds

Fig. 2 Volume loss curves

以後急激に壊食が進行して減少量曲線は急こう配で直線的に増大する。金属間化合物でも 0.5 時間までは純チタンとそれほど変わらないが、その後減少量曲線は緩やかに増加して、10 時間後から大きなこう配で直線的に増大する。これは、10 時間前後までは多数の気泡崩壊圧のために変形して加工硬化するだけであるが、これ以後き裂が発生して定常的に壊食が進行するためである。直線部のこう配は純チタンの $1/20 \sim 1/70$ 程度と小さく耐壊食性は極めて優れている。

単位時間当たりの体積減少量すなわち体積減少率曲線で示すと図 3 のようになる。いずれと初期に $0.2 \sim 0.8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2/\text{h}$ の大きな値を示すが、その後急速に減少して $0.03 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2/\text{h}$ 程度の値になる。5 時間後から再び増加して、12 時間前後から一定値を示す傾向が認められる。Ti-48 Al 鑄造材の減少率が他の 3 種類の材料に比べて 3 倍程度大きくなっているのは、静的な伸びを改善するために Mn, B 等の第三元素が添加されているためで、詳細については後述する。定常期の他の 3 種類の材料を比較すると、

Fig. 3 Volume loss rate curves

Ti-50 Al の焼結材(■印)の減少率は鑄造材(●印)の 77%に、また焼結材同志では Ti-50 Al(■印)は Ti-48 Al(□印)の 67%に低下していて製造法や化学成分の差によって耐壊食性が異なることがわかる。金属間化合物の体積減少率は壊食の初期以後から定常状態にわたって極めて小さな値を示す期間が続くが、純チタンのような一般の金属材料には見られない現象で、以下に述べるように Ti-Al 系金属間化合物特有の組織や機械的性質の影響によるものと考えられる。

3.2 壊食面の観察 金属間化合物と純チタンの壊食機構を比較するために各材料の壊食面の同一箇所を走査型電子顕微鏡で所定時間ごとに観察した。図 4 は比較材料の純チタンの壊食面の变化である。著者の一人⁽⁸⁾が既に報告したように、壊食試験を開始すると極めて早い時期から $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度の間隔でうねりが波状的に発生し、0.5 時間後には図 4 (b)に示すようにうねりの山の部分(白い部分)から $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の大きさの粒子が脱落したと考えられる多数の壊食ピットが生じる。0.75 時間後になると、山の部分からどんどん脱落が始まり壊食部が拡大する。図 4 (d)は図 4 (c)の山の部分を高倍率で観察したものであるが $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の微細なき裂が生じサブグレイン単位で粒子が脱落しているのがわかる。

図 5 は金属間化合物の一例で、Ti-50 Al 鑄造材の結果である。図 5 (a)は 0.25 時間後の壊食面で変化はほとんど認められないが、図中矢印部分には初期に衝撃的に発生したと思われるピットが見られる。3 時間も壊食試験をすると図 5 (b)に示すように純チタンと同様に $10 \mu\text{m}$ 程度の間隔でうねりが生じ、山の部分に壊食ピットが多数発生する。ラメラの間隔は $1 \mu\text{m}$ 程度であるのでラメラ組織全体あるいは γ 単相組織が変形して、うねりの山の部分から壊食が生じたものと

(a) 0.1 h ($0.017 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2$) (b) 0.5 h ($0.032 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2$) (c) 0.75 h ($1.022 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2$) (d) High mag. of (c)

Fig. 4 SEM photomicrographs of eroded surface for pure titanium

(a) 0.25 h ($0.046 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2$) (b) 3 h ($0.189 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2$) (c) 20 h ($1.218 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{mm}^2$) (d) High mag. of (c)

Fig. 5 SEM photomicrographs of eroded surface for cast Ti-50 Al

考えられる。純チタンに比べてうねりの数はやや多いが、発生に6倍近い長時間を要している。さらに図5(c)の20時間後では細かい粒子単位での脱落が発生し、小さな壊食ピットがかなり広範囲にわたって観察される。体積減少量は純チタンの0.75時間のときとほぼ同じ値である。壊食ピットが写真上部の領域に偏在しているのは、壊食されやすい結晶粒と壊食されにくい結晶粒が存在するためである。しかし、壊食部を高倍率で観察[図5(d)]しても純チタンのような微細なサブグレイン単位のき裂はほとんど観察されない。金属間化合物ではき裂の進展速度が速い⁽⁹⁾ ために、き裂が発生すると微細な粒子となって短時間に脱落するため、壊食面にき裂が残存しにくかったためと考えられる。焼結材の結果は紙面の都合上省略するが、初期にTi-50 Al 鑄造材同様に衝撃的にピットが発生する。結晶粒が小さいためにうねりは観察しにくい、鑄造材と同様にうねりを生じて山の部分から脱落が進行するものと考えられる。

このように、金属間化合物は、純チタン同様うねりが生じて表面が大きく塑性変形し、山の部分から細かい粒子単位で脱落するが、進行速度は非常におそいことが耐壊食性の向上につながっている。

3.3 壊食面形状の変化と硬さの変化 キャビテーションによる壊食面の塑性変形の状態を調べるために、壊食面の中心を通る半径方向にタリサーフあらさ計で壊食面形状を測定した。図6は各材料について測定した結果で、純チタンは1時間後、金属間化合物は6時間後の壊食面の形状である。あらさ曲線の半径方向の倍率が低いので凹凸は図4や図5の一つ一つのうねりと対応していないが、純チタンは1時間キャビテーションにさらすと5 μm 程度の一様な凹凸が発生する。Ti-50 Al 鑄造材でも、純チタン同様5 μm 程度の

Fig. 6 Profiles of eroded surface

凹凸が発生するが、場所によって偏って存在しているのは、図5の観察結果と対応している。また、処女面の形状をあらさ計で測定した後、所定時間ごとに処女面と同一箇所を通るように壊食後の形状を求め両端の壊食していない部分を重ねてみるといずれの材料も処女面より上に突出している部分があり、大きく塑性変形したことを示している。金属間化合物は引張荷重ではγ相の粒内へき開破壊によって破断する⁽¹⁰⁾ ために伸びが0.6~2.2%と極めて小さいが、キャビテーションによる気泡崩壊圧のような圧縮荷重では大きく変形するものと考えられる。

組織による壊食速度の違いを調べるために、Ti-50 Al 鑄造材をエッチングし、γ単相とラメラ相を通るようにあらさ計で水平方向を高倍率で壊食面形状の変化を測定した。図7(a)は組織写真で、あらさ計は図中の直線の位置で所定時間ごとに測定した。図7(b)はあらさ曲線を示したもので、キャビテーション試験

前でもエッチングによるラメラ組織の起伏のために $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の凹凸が見られる。1 時間後には γ 相で $3\ \mu\text{m}$ 程度の凹凸が発生するが、ラメラ組織では $2\ \mu\text{m}$ 程度である。2 時間後にはラメラ組織にも大きな凹凸が生じ、両組織とも処女面から上に突出している箇所があり、大きく塑性変形している様子がわかる。しかし、6 時間を経過するとラメラ組織に見られる凹凸は、いずれも処女面より下になり、定常的な壊食が進行し始めている。体積減少率が一定値を示す 12 時間後には、ラメラ組織は一様に $3\ \mu\text{m}$ 程度壊食されているのに対して、 γ 相では、処女面から下の部分の領域の面積はほとんど変わらない。このように、ラメラ組織は γ 相に比べて壊食されやすく、図 5 (c) に示す壊食はラメラ組織のうねりの山の部分から生じたものと考えられる。

エッチングした試験面について組織ごとのピッカース硬さを測定して加工硬化の様子を調べた。図 8 は Ti-50 Al 鋳造材の γ 単相とラメラ組織の硬さを所定時間ごとに 50 回ずつ測定した平均値の変化を示している。どちらも初期から急激に加工硬化するが、2 時間経過後からはほとんど一定値になる。 γ 相の硬さは処女面

の 2 倍以上になるが、ラメラ組織は γ 相より 20% 程度小さい。Ti-Al 系金属間化合物は室温疲労においても応力繰返しによって硬化する⁽⁶⁾ ことが報告されている。キャビテーション壊食においても気泡崩壊による衝撃力の繰返し作用によって加工硬化するが、 γ 単相組織よりもラメラ組織のほうが若干加工硬化しにくい分だけ壊食量が大きくなったものと考えられる。

図 9 は試験開始 30 分後に γ 相の一部で観察された双晶変形を示したものである。このような双晶変形は、Ti-Al 系金属間化合物を引張試験や疲労試験した場合にも報告されている⁽⁶⁾。キャビテーション壊食で硬化が著しいのは、 γ 相のいたところで双晶変形が生じてすべり変形を妨げるのが原因と考えられる。

Ti-Al 系金属間化合物では γ 相とラメラ組織で加工硬化の程度が異なるが、各材料について所定時間ごとに無差別に壊食面 50 箇所の平均硬さの変化を求めると図 10 のようになる。 γ 相の含有量の多い Ti-50 Al のほうが Ti-48 Al に比べて加工硬化が著しいことがわかる。また Ti-50 Al では焼結材のほうが鋳造材に比べて硬さが大きい、加工硬化率はそれほど変わらず結晶粒が微細化している分だけ大きくなったものと考えられる。Ti-48 Al 鋳造材があまり加工硬化しな

Fig. 7 Variation in eroded surface, depending on γ -phase and lamellar microstructures

Fig. 8 Variation in Vickers hardness (Cast Ti-50 Al)

(a) Optical photomicrograph (b) Schematic
Fig. 9 Deformation twin, generated by cavitation

かったのは、第三元素の添加によるもので、大きくすべり変形しているラメラ組織やラメラ組織と γ 相の界面で著しく壊食が観察される。なお、観察結果については紙面の都合上省略する。

通常の金属材料をキャビテーションにさらすと最初に大きな衝撃力によって初期ピットが生じ比較的大きな壊食率を示すが、同時に小さな衝撃力によって表面が加工硬化を受けいったん体積減少率は減少する。その後、すべり線に沿って発生したき裂から壊食が進行して初期の壊食率よりも大きな壊食率となる⁽¹¹⁾。一方、同様に金属間化合物でも初期に大きな壊食量を示すと同時に加工硬化を受けるが、通常の金属材料に比べて加工硬化が極めて大きく、き裂が発生しにくくなるために壊食の進行速度は、かなり長時間停滞した後、定常期に入っても低い壊食率を示すことがわかる。

3・4 Ti-Al 系金属間化合物の耐キャビテーション壊食性評価 通常、金属材料の耐キャビテーション壊食性は、材料が破壊するまでのエネルギー的な意味から $HB^2/2E$, $\sigma_B^2/2E$ (HB : プリネル硬さ, σ_B : 引張強さ, E : 弾性定数) などと関連づけて評価するほうが、単独の機械的性質と関連づけて評価するよりもよい相関関係が得られると言われている⁽¹²⁾。

そこで、本研究に用いた金属間化合物についても同様な評価を試みた。図 11 はこの結果を示したもので、縦軸は壊食抵抗(定常期の体積減少率の逆数)、横軸は HV^2/E (HV : ビッカース硬さ) でビッカース硬さは試験前の値を用いた。標準材料として SUS 304 を選び他の材料を相対評価してある。図 11 中には著者らの研究室で試験した各種ステンレス鋼の結果のほかに、耐キャビテーション壊食材料を開発するために Ni や Co を種々の割合で含有させたオーステナイト系ステンレス鋼の結果⁽¹³⁾(図 11 中 ◆ 印) も同時に示してあ

る。図 11 中の直線はこれらの実験点の上限値と下限値を示したものである。Ti-Al 系金属間化合物の壊食抵抗は、キャビテーション試験前の HV を用いて評価すると各種のステンレス鋼のばらつきの範囲を大きく上回って耐キャビテーション壊食性に優れていることがわかる。しかし、キャビテーション試験後の加工硬化した値を用いると、図 11 中の+印で示すように、ステンレス鋼の上限値を通る直線上に位置するようになる。なお、ステンレス鋼の硬さは初期硬さの 2~4 割程度上昇するだけである。このように、Ti-Al 系金属間化合物の耐壊食性は加工硬化後の HV^2/E で整理すると、ステンレス鋼など一般の金属材料と同様に評価することができる。

4. 結 言

本研究では金属間化合物の中でも、軽量の耐熱材料として開発が進められている Ti-Al 系金属間化合物のキャビテーション壊食試験を行い、その壊食機構を明らかにし、耐壊食性の評価について検討して次のような結果を得た。

(1) Ti-Al 系金属間化合物の定常期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。また、純チタンのような一般の金属材料には見られないような、初期から定常状態にわたって極めて小さい壊食量を示す期間が続く。

(2) Ti-Al 系金属間化合物の壊食は、鋳造材、焼結材ともに初期に微小な壊食ピットが数多く発生し、次にうねりが生じその山の部分から細かい粒子単位で脱落が進行する。いったんき裂が発生すると進展速度

Fig. 10 Variation in Vickers hardness

Fig. 11 Relation between normalized HV^2/E and normalized erosion resistance

が速く脱落するまでの時間が短いので、純チタンの壊食過程で生じるような微細なき裂は残存しない。また、焼結材の壊食量は鑄造材より小さくなる。

(3) 金属間化合物では γ 相が気泡崩壊圧の繰返し作用によって双晶変形が蓄積して著しく加工硬化するので、 γ 単相組織はラメラ組織よりも若干耐壊食性に優れる。各材料の加工硬化による硬さの上昇量はTi-50 AlのほうがTi-48 Alよりも大きく、耐壊食性もそれに付随して向上する。

(4) Ti-Al 系金属間化合物の壊食抵抗(体積減少率の逆数)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。

文 献

- (1) 例えば、松田謙治・ほか2名、*軽金属*, **44**-11 (1994-11),

601-603.

- (2) 例えば、坂根政男・ほか2名、日本材料学会第29回高温強度シンポジウム, (1991-11), 1-5.
 (3) 山口正治・馬越佑吉, *金属間化合物*, (1984), 171-173, 日刊工業新聞社.
 (4) 例えば、遠藤吉郎・西村喜之, *機論*, **38**-309, 1(1972), 924-932.
 (5) 山口正治・馬越佑吉, *金属間化合物*, (1984), 42-45, 日刊工業新聞社.
 (6) 上野明・ほか3名、日本材料学会第7回破壊力学シンポジウム, (1993-9), 1-5.
 (7) 岡田庸敬・服部修次, *機論*, **56**-527, A(1990), 1617-1622.
 (8) 岡田庸敬・ほか2名, *機論*, **43**-365, 1(1977), 8-17.
 (9) 例えば、下平益夫・山口弘二, 日本材料学会第40期学術講演会前刷, (1991-5), 119-121.
 (10) 戸梶恵郎・ほか3名、日本材料学会第223回疲労部門委員会研究討論会資料, (1994), 7-14.
 (11) 岡田庸敬・機械の研究, **41**-1 (1989), 16-22.
 (12) Hobbs, J. M., *ASTM Spec Publ*, **408**(1967), 159-185.
 (13) Simoneau, R., ほか4名, *7th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact*, (1987), 1-8, 32.