各種環境下におけるTi-6Al-4V合金の 疲労強度へのフレットングの影響

丸山 典夫*・角田 方衛*・中沢 興三*

Effect of Fretting on Fatigue Strength of a Ti-6Al-4V Alloy under a Number of Environments

Norio MARUYAMA, Masae SUMITA and Kozo NAKAZAWA

Synopsis : Differences in the effect of fretting on fatigue behaviors of annealed and STA heat treated Ti-6Al-4V alloys, whose β phase volume is 15% and 60%, respectively has been studied under a number of environments and discussed in relation to differences in friction coefficient, main crack initiation site at the fretted area, paring of micro cracks by pad, crack growth rate, corrosion pit initiation site and microstructures.

The saturation of fretting fatigue damage occurs beyond a certain number of fretting cycles. The ratio of the smallest number of fretting cycles to the fretting fatigue life for the saturation to occur in air is more than 90% , and that in pure water is about 50% in the STA alloy, but in the annealed alloy that in chloride-containing methanol is almost 0%. The fretting fatigue strengths are lower than the fatigue strengths in air, synthetic sea water, etc. However, in chloride-containing methanol, the fretting fatigue strength is the same as the fatigue strength in the annealed alloy, but the former is higher than the latter in the STA alloy,

Key words : Ti-6Al-4V ; fretting fatigue ; STA heat treatments ; in synthetic sea water ; in chloride-containing methanol ; corrosion pit.

1. 緒言

チタン合金は軽くて強く、耐食性に優れているので、海洋構造物材料、原子力発電機器材料、航空・宇宙構造物材料、医療材料などとして先端材料分野での需要が期待されている¹⁾。しかしながら、チタン合金は、摩耗強度が低い、摩擦係数が高い、焼き付けを生じやすいなどトライボロジー特性が他の金属材料に比べて劣る。

フレットング疲労とは摩耗と繰返し応力が同時に作用する材料表面に微小き裂が発生し、伝播して破壊に至る現象である。フレットング疲労破壊はボルト締結部、タービンロータはめあい部、ワイア、人工股関節など各種機械要素で生じる。大気中の金属材料のフレットング疲労の耐久限度応力は、一般に通常疲労の耐久限度応力に比べて半減する²⁾。

フレットング疲労下ではパッド接触部およびき裂発生後のき裂先端で、新生面が常時環境にさらされる。最近、Ti-6Al-4V合金は0.9%NaCl水溶液中で一度不動態皮膜が破れるとその修復には約8 minを要することが明らかになった³⁾。したがってフレットングと腐食が同時に作用する条件下のチタン合金の疲労特性を把握しておくことはチタン合金の信頼性を高めるために必要である。

本報告は、上記のことを考慮して、熱処理条件の異なる

2種類のTi-6Al-4V合金を用いて、通常疲労試験およびフレットング疲労試験を大気中、イオン交換水中、CH₃OH中、LiCl-CH₃OH溶液で行い、疲労強度へのフレットングおよび環境の影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2・1 対象材料

Ti-6Al-4V合金(Ti-6.34%Al-4.11%V-0.14%Fe-0.020%O-0.007%N-0.008%C)を使用した。同合金に次の2種類の熱処理が施された。

(a)940℃で2 h保持後水冷、さらに540℃で5 h保持後空冷(以後STA材と記す)。

(b)750℃で1 h保持後空冷(以後Anneal材と記す)。両材の機械的性質をTable 1に示す。

2・2 フレットング疲労試験

(1)フレットング疲労試験およびパッドの形状は別報⁴⁾に記したので省略する。

Table 1. Mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy.

	0.2% P.S.(MPa)	T.S.(MPa)	El.(%)	R.A.(%)
STA	1006	1104	14.5	29.5
Anneal	926	984	16.0	28.5

(2) 試験機は±10tの電気油圧型疲労試験機を用いた。パッドの押付け力は試験機本体の油圧源から分岐した。フレットング疲労試験法は別報⁴⁾と同様である。

(3) 試験片表面およびパッド接触面は0番エメリー紙で研磨した後アセトンで脱脂した。試験中のパッドと試験片間の摩擦力はパッド側面中心部に貼ったひずみゲージより求めた⁴⁾。

(4) 応力比Rは0.1, (引張—引張)応力波形はサイン波として負荷モードは軸荷重とした。

(5) パッドと試験片間の押付け力pは20および50MPaとした。

(6) 環境

- (a) 室温大気(基準環境)
- (b) 人工海水(28°C, 空気飽和)
- (c) イオン交換水(28°C, 空気飽和)
- (d) CH₃OH(28°C, 空気飽和)
- (e) 0.6M LiCl-CH₃OH(28°C, 空気飽和)

無負荷の場合環境(d)下ではチタン合金は不働態皮膜を形成するが、環境(e)下では皮膜は破れピットを形成する⁵⁾。

3. 結果

3・1 疲労強度

Anneal材の20Hzにおける各種環境下の通常疲労強度をFig. 1に示す。大気中の10⁷回疲労強度は230MPaである。人工海水中およびイオン交換水中の疲労強度は大気中の疲労強度とはほぼ等しい。CH₃OH中の10⁷回疲労強度は125MPa, そしてLiCl-CH₃OH溶液中の10⁷回疲労強度は105MPaである。

STA材とAnneal材の疲労強度をFig. 2に示す。大気中も疲労強度は高応力振幅側ではSTA材が高いが、低応力振幅側では逆にAnneal材の方が多少高くなる。CH₃OH中では疲労強度はAnneal材と比べてSTA材の方が低応力振幅側で多少高くなる。LiCl-CH₃OH溶液中では疲労強度はSTA材の方が低い。10⁷回疲労強度は、Anneal材では105MPaそして

Fig. 1. Effect of environments on plain fatigue.(Anneal)

Fig. 2. Effect of heat treatment and environments on plain fatigue.

STA材では50-60MPaである。

3・2 フレットング疲労強度

押付け力pが20MPaにおける大気中のフレットング疲労強度をFig. 3に示す。フレットング疲労強度は通常の疲労強度に比べて高応力振幅では等しいが、低応力振幅側で著しく低下する。フレットング疲労強度はSTA材とAnneal材ではほぼ同じであり、10⁷回強度は約130MPaである。

押付け力50MPaにおけるSTA材の人工海水中のフレットング疲労強度と通常疲労強度をFig. 4に示す。通常疲労強度は大気中と人工海水中で変わらない。人工海水中のフレットング疲労強度は大気中の強度に比べて全寿命域で低い。10⁵回で約100MPa, そして10⁶回で約20MPa低い。

STA材のイオン交換水中のフレットング疲労強度をFig. 5に示す。

併記されている大気中のS-N曲線⁶⁾⁷⁾において、パッド押付け力20MPaの寿命は押付け力50MPaの寿命に比べて短い。一方、イオン交換水では、20Hzおよび1 Hzの場合ともに、押付け力20MPaの寿命は押付け力50MPaの寿命に比べて約1桁長い。イオン交換水中において繰返し速度の寿命への影響に関しては押付け力20MPaの場合、1 Hz下の寿命は20 Hz下の寿命に比べて長い。押付け力50MPaの場合、20Hz

Fig. 3. Fretting fatigue in air.

Fig. 4. Plain fatigue and fretting fatigue in synthetic sea water (S.S.W.). (STA)

Fig. 5. Fretting fatigue in pure water. (STA)

のイオン交換水中の寿命は大気中の寿命に比べて大きな相違は見られないが、1 Hz下では短い。一方、押付け力20MPaの場合、大気中の寿命に比べて著しく長くなる。

Anneal材のLiCl-CH₃OH溶液中のフレット疲労強度と通常疲労強度をFig. 6に示す。フレット疲労強度は通常疲労強度に比べて低応力振幅側で多少低いが、全般的には両強度の相違はごくわずかである。同図に併記されている大気中の傾向とは著しく異なる。

STA材の場合、LiCl-CH₃OH溶液中のフレット疲労

Fig. 6. Plain fatigue and fretting fatigue in LiCl-CH₃OH. (Anneal)

Fig. 7. Plain fatigue and fretting fatigue in LiCl-CH₃OH.

疲労強度と通常疲労強度をFig. 7に示す。Anneal材の結果を併記する。LiCl-CH₃OH溶液中ではSTA材のフレット疲労強度は通常疲労強度に比べて高く、長寿命側で2倍に達する。

なお応力振幅200MPaの寿命は文献⁸⁾から引用したものである。

3・3 摩擦係数

各種環境下の摩擦係数 μ を応力振幅 σ_a の関数としてFig. 8にSTA材の例を示す⁸⁾。 μ はSTA材とAnneal材で変わらず、 σ_a の増加とともに増加する。 μ はイオン交換水中で最も高く、CH₃OHあるいはLiCl-CH₃OH溶液中で最も低い。摩擦応力 f は $f=\mu p$ であるから、 μ への環境の影響と f への環境の影響と同意義である。

3・4 疲労寿命へのフレット損傷の影響

使用した環境中で摩擦係数 μ が最も高いイオン交換水中および最も低いLiCl-CH₃OH溶液中で疲労寿命へのフレット損傷の影響を調べるために $\sigma_a=164$ MPa, $p=50$ MPaである繰返し数だけフレット疲労試験後パッドを取り外し通常の疲労試験に移行する試験を行った。その結果をFig. 9に示す。大気中における同じ試験条件下の結果⁶⁾を同図に併記する。LiCl-CH₃OH溶液中ではFig. 7に示したよ

Fig. 8. Friction coefficient as a function of stress amplitude under a number of environments. (STA)

Fig. 9. Effect of fretting period cycles on total life cycles.

○: Air, △: Water, ■: LiCl-CH₃OH

うにSTA材はデータのばらつきが大きいので、Anneal材を用いた。縦軸はフレッティング疲労繰返し数にその後の疲労繰返し数を加えた繰返し数(N_t),そして横軸はフレッティング繰返し数(N_f)である。 $N_t = N_f$ の破線上の実験点はフレッティング疲労試験結果を、そして $N_f = 0$ に対する縦軸上の実験点は通常の疲労試験結果を示す。 $\sigma_a = 164$ MPaにおいて大気中およびイオン交換水中では疲労寿命は 10^7 回以上であるが、LiCl-CH₃OH溶液中では約 10^5 回である。しかしながら、フレッティング疲労寿命は3種類の環境間で大きな相違はなく、 $1 \sim 4 \times 10^5$ 回である。フレッティング損傷が飽和する下限界のフレッティング疲労繰返し数(N_f^*)が、大気中およびイオン交換水中では存在する。イオン交換水中の場合、 N_f^* は 7×10^4 回であり、純フレッティング疲労寿命 $N_t = (N_f)$ は約 1.5×10^5 であるので N_f^*/N_t は約50%である。大気中の場合、この比は約90%以上であり、フレッティング損傷が飽和する時期は相対的に遅い。これに対してLiCl-CH₃OH溶液中では N_f^* は0に近く、見かけ上試験開始直後から、フレッティング損傷は飽和している。

4. 考察

4.1 通常疲労強度と環境

各種液体環境下で疲労破断した試験片表面の破断個所近辺をSEMで観察した。その結果、人工海水中およびイオン交換水中では腐食の証拠は観察されなかった。LiCl-CH₃OH溶液中では、Fig.10(a)および(b)に示すように、腐食ピットが観察された。STA材において腐食ピット数は多く、その大きさは大きく、Fig.11に示すように、き裂はピット底から発生していた。Anneal材ではピット数は少なく、その大きさは小さかった。CH₃OH中では、STA、Anneal材ともにFig.12にSTA材の例で示すようにピットはほとんど観察されなかった。

STA材およびAnneal材のCH₃OHおよびLiCl-CH₃OH溶液中の疲労き裂伝播速度(da/dN)を測定した結果、 $R = 0.1$,

Fig. 10. Specimen surface of plain fatigue near the initiation site of fracture in LiCl-CH₃OH.

(a) STA ($\sigma_a = 88$ MPa, $N_f = 3.8 \times 10^5$ cycles)

(b) Anneal ($\sigma_a = 107$ MPa, $N_f = 3.6 \times 10^5$ cycles)

Fig. 11. Crack initiation at corrosion pit in LiCl-CH₃OH (STA).

$\sigma_a = 88$ MPa, $N_f = 3.8 \times 10^5$ cycles

Fig. 12. Specimen surface of plain fatigue near the initiation site of fracture in CH₃OH (STA).

$\sigma_a = 188$ MPa, $N_f = 8.8 \times 10^5$ cycles

20Hz下では da/dN は大気中の da/dN とほぼ同じであった。

上述のようにCH₃OH中におけるSTA材とAnneal材の通常疲労強度の低下に関して腐食ピットと da/dN は関与していない。この環境中では無負荷の場合チタン合金の不動態皮膜は安定である²⁾。しかし繰返し応力下で局所的に塑性変形を生じるときの皮膜の安定性は不明である。き裂発生に先立つすべりや固執すべり帯(Persistent Slip Band)の形成、あるいは微小き裂挙動にこの環境が影響を及ぼしていると考えられるが、詳細は不明である。

LiCl-CH₃OH溶液中でSTA材およびAnneal材の疲労強

度が CH_3OH 中の疲労強度より低いのは腐食ピットの存在が関係している。繰返し荷重下では不働態皮膜の安定性はFig. 10に示したように組織に依存している。STA材の皮膜は定性的にはAnneal材の皮膜に比べて不安定で破壊しやすい。STA材とAnneal材は化学組成は同じである。しかし、両者間で熱処理条件が異なるので、組織が異なり、それにともなう化学組成の不均一性にも相違が生じてくる。腐食ピット形成の両試料間の違いは、この組織の違いに依存していると思われる。STA材は、初析 α および微細な α が析出した β から成り、 β 相の割合は約60%である。一方Anneal材は初析 α と α 界面に存在するフィルム状 β から成り、 β 相の割合は約15%である。 α 相はhcp構造であり、 β 相はbcc構造である。本試料の平均V含有量は4.11%である。Vは β 安定化元素である。そこでSTA材の α および β 相のV量をエダックスを用いて調べた結果、 β 相中のV濃度は $6\% \pm 1\%$ 、そして α 相中のV濃度は $2\% \pm 0.5\%$ であった。

4・2 フレッシング疲労強度と環境

フレッシング疲労強度に影響を及ぼす因子として、

- (a) 摩擦係数,
- (b) パッド接触部におけるき裂発生箇所,
- (c) パッド接触部の摩耗速度,
- (d) 腐食ピット挙動,
- (e) き裂伝播速度,

などが考えられる。

摩擦係数が大きいほどフレッシング疲労寿命は短い。一般に、フレッシング疲労では、主き裂は損傷面内の外端部付近で発生する場合が多い。しかしフレッシング条件によっては、損傷面中央部に応力集中を生じるような損傷形態となり、この場合には主き裂の起点は中央部で、寿命も著しく低下する現象が認められている⁶⁾⁷⁾。したがって主き裂が中央で発生したことは、中央部で応力集中を生じるような損傷形態であったことが示唆され、寿命も低下したと推測される。摩耗粉が損傷部に凝着するほど(摩耗量が少ないほど)寿命は短い。腐食ピットの寿命への影響はピットがどこに発生するかによって異なる。き裂伝播速度は速い方が寿命が短い。

(1) 人工海水中のフレッシング疲労強度

応力比0.1, 20Hzの場合人工海水中の da/dN は大気中の da/dN に比べて $5\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 以下の低 ΔK 域において数倍高い⁹⁾。これは荷重が繰返されるごとにき裂先端で新生面が形成され、それが活性化したアノードとなり、その他の不働態表面がカソードとなり、溶存酸素還元によるpassive-active cellを形成、アノード溶解が進行するためであると考えられた。一度新生面が生じるとそれが修復されるのに数分を要し³⁾、その間にアノード溶解が進行し、有効応力拡大係数が、高くなると考えられる。しかし、 $\Delta K > 5\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ となり da/dN が速くなると da/dN へのアノード溶解の影響はほとんどなくなる。Fig. 4に示したように平滑試験片の通常疲労寿命

はき裂発生寿命により、律速され、そのき裂発生に対して人工海水は影響を及ぼさないためと考えられる。

一方、人工海水中のフレッシング疲労強度は大気中のフレッシング疲労強度に比べて全般に低い。これは、フレッシング疲労においては全寿命に対するき裂伝播寿命の占める割合が大きく、そのき裂伝播速度が海水中では加速されていることが考えられるが、前述したように人工海水中の da/dN の加速は $\Delta K < 5\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ でしか生じないので、これが主原因ではない。パッド接触部におけるき裂発生箇所は、大気中では端部に近いのに対して、人工海水中では中央部であり応力集中が生じる。したがって、人工海水中では、き裂発生と初期の da/dN が相対的に加速される。これが人工海水中でフレッシング疲労強度が低下する原因である。人工海水中の摩擦係数は大気中の摩擦係数に比べて全般に低く、人工海水中のフレッシング疲労強度低下に対しては負の寄与しかしていない。

(2) イオン交換水中のフレッシング疲労強度

前報⁹⁾において、イオン交換水中ではパッド接触部の損傷は著しいが、接触部への摩耗粉の凝着は少なく、摩耗粉として脱落し、このことがフレッシング疲労寿命に対して延命効果を有していると考えた。すなわち、パッド接触部でマイクロき裂がたとえ発生しても摩耗によって研削されるので、伝播可能なき裂長さに達するまでの繰返し数が小さくなると考えられる。Fig. 5に示した大気中とイオン交換水中のフレッシング疲労寿命の相違の押付け力および繰返し速度依存性は上述のマイクロき裂の摩耗による研削の強弱⁸⁾、パッド接触面の応力集中の大小および摩擦力の大小により説明できる。イオン交換水中では主き裂発生位置はすべてパッド接触部中央であるのに対して、大気中では $p = 20\text{MPa}$ の場合接触部中央そして $p = 50\text{MPa}$ の場合、接触部端部である⁷⁾。イオン交換水中の摩擦係数は大気中の摩擦係数に比べて約10%高い。(Fig. 8 参照) き裂伝播速度は両環境間ではほぼ同じである。イオン交換水中で、 $p = 20\text{MPa}$ のフレッシング疲労寿命が $p = 50\text{MPa}$ の寿命より長いのは(Fig. 5 参照)摩擦力が前者において小さいのが主原因である。また、1Hzのフレッシング疲労寿命が20Hzより長いのは前者において摩擦係数(摩擦力)が低いことおよびパッド接触面の摩耗量が多いことによる⁸⁾。

(3) $\text{LiCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中のフレッシング疲労強度

金属表面が全面腐食を生じるような環境下では大気中におけると同様にフレッシング疲労強度は通常疲労強度より低い²⁾¹⁰⁾。ところが $\text{LiCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中では、Anneal材のフレッシング疲労強度は通常疲労強度とほぼ同じであった(Fig. 6 参照)。そして同溶液中でSTA材のフレッシング疲労強度は疲労強度に比べてばらつきは大きいかなり高い値を示した。

$\text{LiCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中ではチタン合金の不働態皮膜は不安定であるので⁹⁾、繰返し応力下では皮膜は局所的に破壊す

Fig. 13. Fretted surface in LiCl-CH₃OH (STA).
 $\sigma_a=130\text{MPa}$, $P=50\text{MPa}$, $N_f=2.63 \times 10^6$ cycles

る。破壊された個所がアノード、残りの部分がカソードとなり、passive-active cellを形成するとともに、高い応力が繰返し作用するので、より深い鋭いピットへと成長していく¹¹⁾。そしてあるピット底でき裂が発生、伝播して破壊に至る。これに対してフレッティング疲労下では応力が繰返されるたびにパッド接触部で皮膜は破壊されて新生面が生じるので、その新生面がアノード、パッドが接触しない不動態皮膜部分がカソードとなってcellを形成する。その結果、新生面以外では腐食ピットを形成するのが困難になる。LiCl-CH₃OH溶液中でフレッティング疲労により 1.3×10^6 回で破断した試験片表面上にはFig.13に示すように腐食ピットは全く存在しない。Fig.10(a)とは対照的である。ところがパッド接触部の新生面上で発生しようとするピットはそこで生じる摩耗粉によって繰返しのたびに研削されるのでき裂発生源となるピットに成長することができないと考えられる。これはイオン交換水中においてパッド接触部で微小き裂が摩耗粉によって研削される際に期待される効果と同じ効果である。前報⁸⁾で述べたようにLiCl-CH₃OH溶液中ではパッド接触面は他の環境下の接触面に比べて相対的にミクロの凹凸が顕著であり、摩耗により剥離した部分が凝着しやすい。このような個所では微小ピットがすべて研削されることは限らない。試験片によっては微小ピットが研削されることがなく、そのまま成長してき裂になることが考えられる。これがこの環境下でフレッティング疲労寿命のばらつきが大きい原因である。

5. 結論

組織の異なる2種類のTi-6Al-4V合金を用いて、疲労へのフレッティングおよび試験環境への影響を応力比0.1で調べた。結果は次の通りである。

(1) STA材(β 相の割合60%)およびAnneal材(β 相の割合

15%)の大気中の 10^7 回疲労強度は約230MPa、そしてフレッティング疲労強度は約130MPaである。

(2) STA材の人工海水中の疲労強度は大気中の疲労強度とはほぼ同じである。しかし人工海水中のフレッティング疲労強度は大気中のフレッティング疲労強度に比べて20-30%低い。 10^7 回近くで約20MPa低い。

(3) STA材のイオン交換水中の疲労強度は大気中の疲労強度とはほぼ同じである。しかしイオン交換水中のフレッティング疲労挙動はパッド押付け力および繰返し速度の影響を著しく受け、繰返し速度が遅い方が寿命は長くなる。また、同溶液中では押付け力が大きい方が寿命は短い。

(4) STA材およびAnneal材のCH₃OH中、20Hzの 10^7 回疲労強度はともに約130MPaである。LiCl-CH₃OH溶液中20Hzの 10^7 回疲労強度はSTA材では50-60MPa、そしてAnneal材では約105MPaである。

(5) STA材のLiCl-CH₃OH溶液中の20Hzのフレッティング疲労強度は全般に通常疲労強度より高い。その傾向は長寿命側で著しく、 10^6 回では約2倍になる。Anneal材の同溶液中のフレッティング疲労強度(20Hz)は通常疲労強度(20Hz)とはほぼ同じである。

(6) 以上の各種環境下の疲労およびフレッティング疲労挙動は、摩擦係数、フレッティング接触面における主き裂発生位置、パッドによるマイクロクラックの研削、き裂伝播速度、腐食ピット発生の相違あるいは微視組織の相違と関連づけて説明できる。

(7) フレッティング損傷が飽和する繰返し数の破断繰返し数に対する割合は、環境により著しく異なる。STA材の場合、その割合は大気中では90%以上、イオン交換水中では約50%である。そしてAnneal材のLiCl-CH₃OH溶液中ではほとんど0%である。

文 献

- 1) チタン21世紀へ(社)チタニウム協会編), (1992)
- 2) R.B.Waterhouse: Fretting Fatigue, ed. by Waterhouse, (1981), p.163 [Applied Science Publishers LTD. LONDON]
- 3) 森田真史, 中村伸之, 塚本行雄, 笹田 直: 生体材料, **10**(1992), p.209
- 4) 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫, 河部義邦: 鉄と鋼, **74**(1988), p.725
- 5) D.B.DAWSON: Metall. Trans. A, **12A**, (1981), p.791
- 6) 丸山典夫, 角田方衛, 中沢興三: 鉄と鋼, **76**(1990), p.262
- 7) K.Nakazawa, M.Sumita and N.Maruyama: ASTM STP 1159, (1992), p.115
- 8) 丸山典夫, 角田方衛, 中沢興三: 鉄と鋼, **77**(1991), p.290
- 9) 角田方衛, 丸山典夫: 鉄と鋼, **74**(1988), p.1854
- 10) K.Nakazawa, M.Sumita and N. Maruyama: Proceedings of EVALMAT 89, ISIJ, (1989), p.151
- 11) 丸山典夫, 角田方衛, 堀部 進: 鉄と鋼, **73**(1987), p.356