3%NaCl 水溶液中における Al-Li 合金の疲労挙動[†]

戸 梶 恵 郎* 小 川 武 史*

Fatigue Behaviour of Aluminum-Lithium Alloys in 3%NaCl Solution

by

Keiro TOKAJI* and Takeshi OGAWA*

Rotating bending fatigue tests have been conducted in a 3%NaCl solution using under-aged, peak-aged and over-aged materials of two aluminum-lithium alloys, 2090 and 8090. Detailed observations on corrosion pit, fatigue crack initiation and growth have been made, and the results obtained were compared with those of conventional aluminum alloys, 2024 and 7075. The corrosion fatigue strength of Al-Li alloys significantly reduced when compared with the fatigue strength in laboratory air, but was independent of aging condition. However, the peak-aged material showed relatively higher sensitivity to corrosion environment than the other aged materials. In comparison with 2024 and 7075 alloys, Al-Li alloys exhibited better corrosion fatigue strength. It was found that the corrosion fatigue process in Al-Li alloys consisted of corrosion pit initiation and growth, and fatigue crack initiation and subsequent growth. The density and size of corrosion pits in Al-Li alloys were much higher and smaller, respectively, than those in 2024 and 7075 alloys, and the configuration was extremely irregular. Corrosion fatigue cracks initiated from such corrosion pits and then grew. The crack growth of Al-Li alloy was enhanced in 3%NaCl solution at both low and high K_{max} regions, due to corrosion dissolution and crack coalescence, respectively. Furthermore, the crack growth resistance of Al-Li alloys was almost the same as that of 7075 alloy, but was higher than that of 2024 alloy.

Key words : Corrosion fatigue, Al-Li alloy, Aging condition, 3%NaCl solution, Corrosion pit, Crack initiation, Crack growth

1 緒 言

Al に Li (密度 0.53 g/cm^3) を添加すると、密度が低下し、弾性率が向上することが知られている^{1),2)}。そのため、Al-Li 合金は高比強度および高比弾性率の性質を有し、次世代航空機用材料として注目されている。

著者らはこれまでに、2種類の Al-Li 合金 2090 および 8090 相当材について、まずピーク時効材の疲労強度特性をアルミニウム合金 2024 および 7075 (以下、従来合金) との比較のもとに検討し³⁾、続いて疲労強度に及ぼす時効条件の影響⁴⁾について評価してきた。その結果、これらの材料の欠点である低延性は、時効条件の制御によって大きく改善されることはないが、ピーク時効材の疲労強度は従来合金よりも優れており、疲労強度の観点からは、上記 Al-Li 合金が従来合金に替わる航空機材料として適用できる可能性を指摘した。しかし、航空機材料では、大気中の疲労強度のみならず腐食環境中の疲労強度も問題となること、また Li はアルカリ金属の中でも最も水との反応性が高い活性元素であることなどから、腐食疲労も含めた環境誘起

破壊に対する特性を十分評価しておくことが必要である。ところが国内においては、Al-Li 合金の疲労^{3),6)}などの力学的特性に関する研究は緒についた段階であり、環境誘起破壊に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。

そこで本研究では、腐食環境中における Al-Li 合金の疲労挙動を調べる目的で、時効条件を変えた2種類の Al-Li 合金 2090 および 8090 相当材を用いて、3%NaCl 水溶液中で回転曲げ疲労試験を行った。腐食ピット、疲労き裂発生、成長挙動および破壊機構の詳細な観察を行い、従来合金 2024 および 7075、および大気中^{3),4)}の結果のもとに Al-Li 合金の腐食疲労特性について検討した。さらに、得られた結果から、Al-Li 合金の航空機材料としての実用化の可能性についても考察した。

2 材料および実験方法

2・1 材料および試験片

供試材は前報と同様の AA 規格の Al-Li 合金 2090 および 8090 相当材であり、それらの化学成分を

[†] 本報を「Al-Li 合金の疲労特性の評価に関する研究 (第3報)」(Study on Fatigue Properties of Aluminum-Lithium Alloys, III) とする。また、前報は材料 40巻451号444頁 (1991年) に掲載済である。

原稿受理 平成4年6月18日 Received June 18, 1992

* 正 会 員 岐阜大学工学部機械工学科 〒501-11 岐阜市柳戸, Dept. of Mech. Eng., Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-11

Table I. Chemical compositions (wt. %) of Al-Li alloys.

Alloy	Li	Si	Fe	Cu	Mg	Zr	Ca	K	Na
2090	2.12	0.022	0.05	2.65		0.14	0.0004	<0.0001	0.0002
8090	2.40	0.027	0.05	1.17	0.88	0.14	0.0003	<0.0001	0.0002

Table II. Chemical compositions (wt. %) of conventional Al alloys.

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
2024	0.13	0.24	4.57	0.63	1.65	0.01	0.09	0.02
7075	0.14	0.27	1.70	0.04	2.60	0.18	5.70	0.02

Table I に示す。これらの合金は、鋳造（真空溶解炉）→均質化処理（793K, 24 h）→鋳肌部数 mm 外削→押出（673K, 押出速度：約 1 m/分）の製造工程を経た後、直径 13 mm の丸棒材として納入されている。また、比較材として使用した市販のアルミニウム合金 2024-T4 および 7075-T6511 の化学成分を Table II に示す。

Al-Li合金には、大気中 793K・30 分保持後水冷の溶体化処理を行い、続いて室温に一日放置後 448K で、2090 合金に対しては 12 時間（亜時効：以下 UA 材）、60 時間（ピーク時効：PA 材）、250 時間（過時効：OA 材）、また 8090 合金に対しては 12 時間（UA 材）、60 時間（PA 材）、384 時間（OA 材）の時効処理を施した^{3),4)}。Table III に機械的性質を示す。

Table III. Mechanical properties.

Alloy		Proof stress $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Tensile strength σ_b (MPa)	Elongation ϕ (%)	Reduction of area ψ (%)
2090	UA	366	402	4	4
	PA	433	479	3	4
	OA	279	365	6	8
8090	UA	440	454	2	1
	PA	466	493	1	3
	OA	385	470	3	3
2024		419	551	11	13
7075		610	659	6	11

UA: Under-aged, PA: Peak-aged, OA: Over-aged

上記の熱処理後、直径 8 mm、平行部 10 mm の平滑試験片を機械加工により製作した。機械加工後、表面をエメリー紙で 2000 番まで研磨し、さらに電解研磨を施して実験に供した。

2.2 試験環境および試験方法

疲労試験には、容量 98 N・m の小野式回転曲げ疲労試験機（繰返し速度：約 33 Hz）を使用した。試験環境は蒸留水を溶媒とした 3% NaCl 水溶液で、容量 10 リットルの貯水槽から 30°C 一定に保たれた恒温槽を通じて、アクリル樹脂製の腐食槽に導き、約 740

cc/hr の割合で試験片直上より滴下させ、循環して使用した。なお、溶液の pH は 5.5~6.0、溶存酸素量は 7.82~8.22 ppm である。

き裂の発生の確認および成長の観察は、所定の繰返し数で試験機を一時停止し、アセチルセルロースフィルムを用いて、試験片平行部表面のレプリカを採取する方法によった。このような腐食環境中におけるレプリカの採取は、腐食疲労寿命に影響を及ぼすことが考えられるが、結果的にはその影響はほとんど認められなかった。き裂長さは、試験片軸に垂直な方向への投影長さとし、画像処理装置を援用して光学顕微鏡により測定した。き裂深さ a は、表面き裂長さ $2c$ の測定からアスペクト比 $a/c=1$ を仮定して求めた。また、応力拡大係数は白鳥の解析結果を用いて、き裂の最深点で評価した。破面観察には、走査型電子顕微鏡を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 腐食疲労強度

3% NaCl 水溶液中における Al-Li 合金および従来合金の S-N 曲線を大気中の結果と比較して Fig. 1 に示す。2090 および 8090 合金のいずれの時効材も、大気中と比べて腐食疲労強度は著しく低下するが、各時効材および両合金間の差異はみられない。また、従来合金と比較すると、疲労寿命 $N_f=10^5 \sim 10^6$ 回の範囲において、Al-Li 合金の疲労強度がいくらか優れているようである。図からも明らかのように、大気中の疲労強度は時効条件によって異なった⁴⁾から、環境感受性は時効条件に依存することになる。そこで、大気中の疲労強度に対する 3% NaCl 水溶液中の疲労強度の比を、繰返し数 $N=10^5$, 10^6 および 10^7 回について調べた結果を Fig. 2 に示す。両合金とも、3% NaCl 水溶液による各時効材の疲労強度低下は、寿命の増加に伴って大きくなり、その程度は PA 材が他の時効材よりも大きい。すなわち、PA 材が相対的に 3% NaCl 水溶液の腐食疲労に対する感受性が最も高く、UA 材や OA 材は低いと言える。また Al-Li 合金のいずれの時効材の環境感受性も、従来合金よりもやや優れているようである。

Fig. 1. S-N diagrams in 3%NaCl solution.

3・2 疲労過程の観察

3・2・1 巨視的破壊様相 Fig. 3 に 3%NaCl 水溶液中における巨視的破壊様相を示す。両合金とも、基本的には大気中と同様に、時効条件にかかわらずせん断型の破壊が支配的であった。このことから、3% NaCl 水溶液中においても、後述するき裂発生点近傍を除いた巨視的破壊機構は、 δ' 相の変形特性に強く支配されていると思われる。また、図からは明瞭では

Fig. 2. Relative reduction of fatigue strength in 3%NaCl solution.

ないが、試験片表面の腐食状況は、いずれの合金においても PA 材が最も顕著となる傾向がみられた。

3・2・2 腐食ピット 試験片表面の観察から、Al-Li 合金の腐食疲労過程は、従来合金と同様に腐食ピットの発生、成長とピットからのき裂発生およびそれに続く成長から成ることが確認された。Fig. 4 に両合金の OA 材において観察された腐食ピットの例を示す。図から明らかなように、ピットの形状はきわめて不規則である。大崎⁸⁾らは、3.5%NaCl 水溶液中における静腐食下で孔食の挙動を 8090 合金の UA 材、PA 材および OA 材について調べ、UA 材では粒界腐食、PA 材ではデインプル状腐食、OA 材では粒界・粒内全面デインプル状孔食となることを明らかにしている。また大西⁹⁾らも同様の研究において、OA 材では δ 相の選択的溶解が粗大なピットの発生をもたらすことを指摘している。しかしながら、本研究の場合、

Fig. 3. Macroscopic fracture appearances of Al-Li alloys in 3%NaCl solution ($\sigma=120$ MPa).

Fig. 4. Examples of corrosion pits (Arrow indicates axial direction of the specimen).

Fig. 5. Corrosion pit density in 3%NaCl solution ($\sigma=120$ MPa, $N=1.2 \times 10^5$).

ピットの発生形態の時効条件依存性は不明確であった。腐食疲労の場合、上記の金属学的な腐食ピット発生要因に加えて、 δ' 相の塑性変形特性に起因した特定のすべり面へのすべりの集中によって生じたすべり帯が、ピットの優先的な発生箇所となると考えられる。Al-Li合金の各時効材および従来合金について、 $\sigma=120$ MPa, $N=1.2 \times 10^5$ 回におけるピットの発生状況を調べた結果を Fig. 5 に示す。縦軸は単位面積当たりのピット数である。従来合金と比較して、いずれの Al-Li 合金もピットの発生がきわめて多いことがわかる。図からは必ずしも明確ではないが、OA 材のピット密度が他の時効材よりも高い傾向にある。

Fig. 4 に示したように、腐食ピットの形状は不規則であるが、それを円形に置換え、寸法の分布を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。両合金とも時効条件にかかわらず、ピットの直径分布はほぼ対数正規分布に従っており、全体的に UA 材のピットが寸法の大きいほうに分布している。しかし、従来合金と比較すると Al-Li 合金のピット寸法はかなり小さい。

以上の腐食ピットに関する観察結果 (Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6) から、Al-Li 合金では、腐食ピットは従来合金よりも不規則な形状で、密度が高く、かつその寸法が小さく分布することが明らかになった。

3・2・3 疲労き裂の発生と成長

Fig. 7 に 2090 合

(a) 2090 alloy.

(b) 8090 alloy.

Fig. 6. Distributions of corrosion pit diameter in 3%NaCl solution ($\sigma=120$ MPa, $N=1.2 \times 10^5$; log-normal probability paper).

金および 8090 合金の 3%NaCl 水溶液中における主き裂のき裂長さ $2c$ と繰返し数 N の関係を示す。き裂発生に注目すると、2090 合金では各時効材間でほとんど差異はないが、8090 合金では PA 材が最も遅く、ついで OA 材、UA 材となっている。また、従来合金と比較すると、Al-Li 合金のき裂の発生は少なくとも 2024 合金よりは遅くなる傾向にある。このような疲労き裂は、合金の種類や時効条件にかかわらず、腐食ピットから発生した。一例として、8090 合金におけるき裂発生状況を Fig. 8 に示す。前述したような著しく不規則な形状のピットからき裂が発生していることがわかる。上述したき裂発生寿命の大小と巨視的腐食

Fig. 7. Crack growth curves in 3%NaCl solution ($\sigma=120\text{ MPa}$).

様相, ピットの寸法および分布などとは必ずしも直接対応しないが, これはき裂発生がピットの寸法や分布のみならず, その形状の不規則さの程度, すなわち応力集中の程度に強く依存するためと考えられる。

Fig. 7 の 3%NaCl 水溶液中のき裂成長曲線における大気中との顕著な相違は, $2c=0.5\text{ mm}$ 程度までの挙動にあり, 大気中に比べて曲線が著しく立ち上がっている。これは後掲の Fig. 10 における加速されたき裂成長速度に反映されているが, 腐食ピットからのき

Fig. 8. Crack initiation from corrosion pits ($\sigma=120\text{ MPa}$; Arrow indicates axial direction of the specimen).

Fig. 9. Macroscopic crack growth appearances of 2090 alloy in 3%NaCl solution ($\sigma=120\text{ MPa}$; Arrow indicates axial direction of the specimen).

裂発生に続くき裂寸法の小さい領域では, 後述するように腐食溶解の影響に基づいている。試験片表面における巨視的き裂成長様相を 2090 合金について Fig. 9 に示す。3%NaCl 水溶液中におけるき裂は, 大気中と同様に荷重軸に対して傾いて成長しており, 巨視的なき裂形態に及ぼす環境の影響は認められない。しかし, き裂成長経路を詳細に観察すると, 屈曲や分岐は大気中よりも著しく (例えば, Fig. 9(a)), き裂の合体も多い。き裂は内部方向にも傾いて成長しており, その結果として後掲の Fig. 11 に示すようなせん断型の破壊を生じている。

Fig. 10. Relationships between crack growth rate and maximum stress intensity factor in 3%NaCl solution.

Fig. 10 に 2090 合金および 8090 合金の深さ方向のき裂成長速度 da/dN と最大応力拡大係数 K_{max} の関係を示す。図中のバンドは大気中の成長特性のばらつき帯を示している。図から明らかなように、両合金とも、時効条件にかかわらず da/dN - K_{max} 関係は類似した傾向を示している。すなわち、 $\Delta K < 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ では、 da/dN は K_{max} に無関係にほぼ一定となるか、またはわずかな K_{max} 依存性を示す。この挙動は主としてき裂の分岐やき裂の干渉などに基づくものと思われる。き裂発生に続く K_{max} の小さい領域においては、3%NaCl 水溶液中の da/dN - K_{max} 関係は、大気中のばらつき帯よりもさらに上方に位置しており、初期のき裂成長が大気中よりも加速していることを示している。これは前述したように、き裂が腐食ピットを起点としており、腐食溶解の影響を顕著に受けたためと考えられる。一方 K_{max} の大きい領域では、き裂は急速に成長し、再び大気中より加速する傾向を示すが、これはき裂の合体に起因している。なお、成長挙動に及ぼす時効条件の影響は、ばらつきのため必ずしも明瞭ではないが、2090 合金では UA 材と PA 材が同程度の成長抵抗を示し、OA 材が幾らか悪いようである。また 8090 合金では、PA 材と OA 材の成長抵抗が同程度で、UA 材がやや劣っている。従来合金との比較においては、Al-Li 合金の成長抵抗は 2024 合金よりは優れ、7075 合金とはほぼ同程度である。

3・3 破面観察

一例として、2090 合金 PA 材の SEM によるき裂発生点近傍の破面観察結果を Fig. 11 に示す。図(a)は試験片表面（模式図における枠内）、図(b)は破面に垂直な方向からの破面様相である。すでに述べてきたように、き裂は腐食ピットを起点として発生するが、図(a)から明らかなように、き裂発生に続く初期のき裂成長領域の破面は、荷重軸に対して垂直である。すなわち、3%NaCl 水溶液中では、腐食ピットからのき裂発生に続いて垂直型でき裂が成長し、その後せん断型に移移する。この観察結果は、き裂発生直後から試験片軸に対して傾斜して成長した大気中の結果とは明確に異なる。さらに図(b)から、その領域は黒く変色

Fig. 11. SEM micrographs at crack initiation site of peak-aged 2090 alloy in 3%NaCl solution.

Fig. 12. SEM micrograph of fracture surface of peak-aged 2090 alloy, showing evidence of corrosion dissolution.

しており、Fig. 12 に示すように腐食溶解の痕跡が認められる。すなわち、腐食溶解のき裂成長に及ぼす影響が顕著であったことを示しており、このことは Fig. 10 に示した初期の成長速度の加速挙動と符合する。なお、以上の観察結果は 2090 合金の他の時効材や 8090 合金についても同様であった。

以上 Al-Li 合金の疲労挙動、すなわち腐食ピット、主き裂の発生および成長挙動に及ぼす腐食環境の影響について検討してきた。本研究で得られた腐食疲労強度と前報までの大気中の結果を併せて考えると、Al-Li 合金、なかでもピーク時効材は、腐食環境において相対的に高い環境感受性を有するものの、絶対的な強度は他の時効材や従来合金と同程度であり、かつ大気中の疲労強度は従来合金よりも優れることから、従来合金の代替材料として考慮されることができよう。

4 結 言

本研究では、2 種類の Al-Li 合金 2090 および 8090 の亜時効材 (UA 材)、ピーク時効材 (PA 材) および過時効材 (OA 材) を用いて、3% NaCl 水溶液中で回転曲げ疲労試験を行い、疲労挙動に及ぼす腐食環境の影響について検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) いずれの合金においても、腐食疲労強度は大気中に比べて著しく低下し、時効条件には依存しない。また、従来合金との比較では、疲労寿命が $10^5 \sim 10^6$ 回の範囲で Al-Li 合金のほうがやや優れている。

(2) 腐食環境による疲労強度の相対的低下は、いずれの合金においても PA 材で最も大きく、環境感受性が高い。

(3) Al-Li 合金の腐食ピットは、密度が高く、かつその寸法が小さく分布 (対数正規分布に従う) し、疲労き裂は時効条件にかかわらず、これらのピットを起点として発生する。き裂発生挙動とピットの寸法や分布などとは、直接対応しないが、これはき裂の発生がピットの形状の不規則さの程度、すなわち応力集中の程度に強く依存するからである。

(4) 合金の種類および時効条件にかかわらず、低 K_{max} 領域では、き裂成長速度は K_{max} に無関係にほぼ一定となるか、わずかな K_{max} 依存性を示す。特に、き裂発生に続く初期の成長は大気中よりも加速するが、これは腐食溶解に起因している。一方、高 K_{max} 領域においても顕著な加速を示すが、これはき裂合体に基づいている。

(5) 腐食ピットからの発生に続く初期のき裂成長は、垂直型であるが、その後せん断型に移移する。この挙動は発生直後からせん断型で破壊が生じた大気中の結果とは異なっている。

最後に、本研究の遂行にあたり、文部省科学研究費 (一般研究 (c): 課題番号 01550057) の援助を受けた。記して謝意を表す。また、材料をご提供いただいたメーカーに対して感謝するとともに、本研究を卒業研究の一部として協力された当時岐阜大学学生大野 薫君に感謝する。

(平成 3 年 5 月 22 日 日本材料学会第 40 期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 古川 稔, 美浦康宏, 根本 実, 日本金属学会報, **23**, 172 (1984).
- 2) 宇野照生, 平野清一, 住友軽金属技報, **29**, 47 (1988).
- 3) 戸梶恵郎, 小川武史, 加藤容三, 材料, **39**, 400 (1990).
- 4) 戸梶恵郎, 小川武史, 藤村 一, 材料, **40**, 444 (1991).
- 5) 張 荻, 佐治重興, 堀 茂徳, 軽金属, **36**, 436 (1986).
- 6) 下河利行, 角田義秋, 浜口泰正, 日本材料学会第 1 回機械・構造物の強度設計, 安全性評価シンポジウム前刷集, p. 6 (1987).
- 7) 白鳥正樹, 三好俊郎, 酒井義明, 張 光栄, 日本機械学会論文集, A-53, 779 (1987).
- 8) 大崎修平, 里 達雄, 高橋恒夫, 軽金属, **38**, 264 (1988).
- 9) 大西忠一, 伊藤太一郎, 軽金属, **38**, 276 (1988).