Al-Zn-Mg 系合金の溶接部の応力腐食割れに 及ぼす Cu の影響†

上 門 正 樹* 岡 崎 章 三**
清 重 正 典** 辻 本 和 司***

The Effect of Copper Addition on Stress Corrosion Cracking in Welds of Al-Zn-Mg Alloys

by

Masaki UEKADO*, Shozo OKAZAKI**, Masanori KIYOSHIGE**
and Kazushi TSUJIMOTO***

An investigation was made on the effect of small amount of Cu on the stress corrosion cracking in welds of Al-Zn-Mg series A7N01 alloys. The environments used were 3.5% NaCl solution, 36g/l CrO₃ + 30g/l K₂Cr₂O₇ + 3g/l NaCl solution and atmospheric exposure.

The results obtained are as follows:

The weld heat affected zone has higher susceptibility to stress corrosion cracking than the other position. Stress corrosion cracking fracture principally occurs in the weld heat affected zone about 0.5 ~ 2 mm far from the weld bond.

The addition of Cu increases strongly the resistance to stress corrosion cracking in aged alloys. Especially the addition of Cu increases the initiation time of stress corrosion cracking, but does not improve so effectively the resistance to crack growth rate da/dt corresponding to region II. From the practical point of view, it is necessary to add a small amount of Cu (less than 0.2%) to avoid stress corrosion cracking in aged welds of A7N01 alloy.

Key words: Stress corrosion cracking, Al-Zn-Mg alloys, Welds, Cu addition, Aging

1 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金である A7N01 合金は、溶接構造用材料として広く用いられており、最近特に大型構造物の軽量化をはかるため、強度部材としてこの系の合金の使用が増加している。

Al-Zn-Mg 系合金の実用化にあたって重要な問題として応力腐食割れがあげられる¹⁾⁴⁾。この系の合金の溶接部の内、溶接熱影響部は溶接金属からの距離に応じてそれぞれ異なった熱履歴を受けるため非常に複雑な金属組織となり、特に応力腐食割れ感受性に対して各位置により違ったレベルになっている²⁾。また、実構造物材では時効等による経年変化によって応力腐食割れ感受性が低下する場合も考えられる。

この系の合金は、当初主として溶接性の観点から Cu を含まない合金が使用されていたが、最近⁴⁾は溶接施工技術の向上もあり Cu を添加した合金も使用されつつある。一般的にこの系の合金の耐応力腐食割れ性は Cu 添加によって改善されることが知られている^{5)~8)}。しかしながら、この系の合金の溶接部特に溶接熱影響部が時効による経年変化を受けた時、Cu を添加することにより耐応力腐食割れ性がどのように異なるかという点については十分明らかにされていない。

そこで、本研究では時効した A7N01 合金溶接部の応力腐食割れに関して、特に Cu 添加の影響について検討したので報告する。

2 実 験 方 法

Table 1. Chemical compositions of A7N01 alloys. (wt%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr	Ti	V
A	0.10	0.23	0.01	0.45	1.18	0.22	4.68	0.16	0.07	0.01
B	0.08	0.22	0.18	0.43	1.12	0.22	4.36	0.16	0.06	0.01
IIS A7N01-T5	≤0.30	≤0.35	≤0.20	0.02~0.7	1.0~2.0	≤0.30	4.0~5.0	≤0.25	≤0.20	≤0.10

† 原稿受理 昭和62年4月3日 Received Apr. 3, 1987

* 川崎重工業(株)技術研究所 明石市川崎町, Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kawasaki-cho, Akashi

** 正 会 員 川崎重工業(株)技術研究所 明石市川崎町, Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kawasaki-cho, Akashi

*** 川崎重工業(株)車両事業本部 神戸市兵庫区, Rolling Stock Group, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Hyogo-ku, Kobe

Table II. Welding conditions of A7N01 alloys.

Welding process	Electrode wire	Numbers of pass	Welding current (A)	Arc voltage (V)	Welding speed (mm/min)	Interpass temperature	Groove shape
Automatic MIG welding	A5356WY 1.6mm	1	230	24	400	R.T	
		2	240	28	300		

供試材は、市販の Al-Zn-Mg 系 A7N01-T5 合金押出形材 (10⁴ mm) であり、その化学組成を Table I に示す。用いた合金は、Cu を添加していない合金 A と JIS 規格の範囲内で Cu を添加した合金 B の 2 種類である。これらの合金は、Table II に示すように電極ワイヤに A5356WY を用い、自動 MIG 溶接を行って溶接継手材を製作した。これらの合金の母材および溶接材の機械的性質を Table III に示す。なお、溶接材の引張試験片の形状を Fig. 1 (a) に示す。

応力腐食割れ試験は、Fig. 1 (b) (c) に示す試験片を用いて定ひずみ四点支持曲げ試験および WOL 試験を行った。これらの試験には溶接継手材より採取した母材および溶接材 (溶接部を含む) の試験片を用いた。

Table III. Mechanical properties of A7N01 alloys.

Alloy	Sample		$\sigma_{0.2}$ (kgf/mm ²)	σ_B (kgf/mm ²)	ϵ (kgf/mm ²)
A	Base metal	L direction	22.4	31.4	19.0
		LT direction	21.9	31.5	21.3
	Welding joint		17.7	27.5	6.0
B	Base metal	L direction	28.0	36.6	18.0
		LT direction	28.5	36.3	19.0
	Welding joint		19.7	26.7	5.3

Fig. 1. Dimensions of tensile test and SCC test specimens (mm).

また、溶接後溶接材の試験片を最高 90°C までの温度で所定時間時効を行った試験片 (以下時効材と呼ぶ) も作製し実験に供した。試験片の表面は、湿式 1200 番ペーパーで研磨仕上げした。

応力腐食割れ試験雰囲気は、3.5% NaCl 水溶液 (30 ~ 90°C)、クロム酸混合水溶液 (36 g/l CrO₃, 30 g/l K₂Cr₂O₇, 3 g/l NaCl, 100°C) および大気暴露雰囲気 (常温) である。

定ひずみ四点支持曲げ試験では、0.2% 耐力以下の応力に相当するひずみを負荷して試験し、応力腐食割れき裂発生までの時間を求めた。き裂は、拡大鏡 (×50) で観察し、長さ約 20 μm のき裂が認められた時間を応力腐食割れき裂発生時間とした。一方、応力腐食割れき裂伝ば試験では、WOL 試験片を用い、応力腐食割れ標準試験法⁹⁾に準じて、疲労予き裂を付与した後、K₁₀=120 kgf/mm^{3/2}を負荷しき裂が停止するまで試験を行った。

3 実験結果および考察

3・1 溶接部の時効特性

A7N01-T5 合金 (合金 A, 合金 B) の溶接後 2 週間経過した時の溶接部近傍の硬さ分布を Fig. 2 に示す。合金 A, 合金 B ともに溶接金属部の硬さは小さいが、ボンド部近傍の溶接熱影響部は母材より硬さが大きくなっている。また、母材との境界付近では軟化域が生じており、合金 A と比べて合金 B の方がその程度は

Fig. 2. Hardness distribution of A7N01 alloy welds.

Fig. 3. Hardness-aging time curves of A7N01 alloys aged at 90°C and 70°C.

少ない。これらの溶接材を 90°C および 70°C で時効した時の母材および溶接熱影響部（溶接ボンドより 1.5 mm 離れた位置）の硬さ変化を Fig. 3 に示す。合金 A, 合金 B とともに溶接熱影響部では時効時間とともに硬さは上昇し, 90°C 時効では 100 日でピークに達する。これらの硬さの変化は合金 A, 合金 B でほとんど差は認められない。また, 温度が 70°C では 90°C 時効と比べてピークに達する時間が長くなっている。母材については, いずれの合金も硬さの変化はほとんど認められず, これはすでに母材が T5 処理されているためと考えられる。

3・2 応力腐食割れき裂発生

合金 A の溶接材を 3.5% NaCl (30 ~ 90°C) 中で定ひずみ四点支持曲げ試験した結果を Fig. 4 に示す。温度 30°C では 10^4 時間までき裂は認められなかったが, 温度が上昇するほどき裂発生時間は短くなる。しかし, 低応力側では, ほとんど差はなく応力腐食割れ下限界応力値 σ_{th} (7 kgf/mm²) も温度による影響は認められなかった。合金 A, 合金 B の母材, 溶接材および時効材を 3.5% NaCl (30°C) 中で定ひずみ四点支持曲げ試験した結果を Fig. 5 に示す。いずれの合金も負荷応力レベルにかかわらず 10^4 時間までき裂の

Fig. 4. Effect of solution temperature on crack initiation time of Alloy A welds in 3.5% NaCl.

Fig. 5. Applied stress versus crack initiation time of A7N01 alloys in 3.5% NaCl (30°C).

発生は認められなかった。そこで, 溶接材および時効材を 3.5% NaCl (90°C) 中で定ひずみ四点支持曲げ試験した。その結果を Fig. 6 に示す。合金 A では, 応力腐食割れき裂を生じたが, Cu を添加した合金 B では所定の試験時間でき裂は認められず, Cu 添加の効果が認められる。合金 A の高応力レベルでは溶接材と比べて時効材のき裂発生時間は短く, 時効時間 50, 100 日の時効材でもっともき裂発生時間が短い。高応力レベルでは, Fig. 3 に示した時効曲線と比較すると, き裂発生時間と時効による硬化とに相関性があるが, 低応力レベルでは時効時間によってほとんどき裂発生時間には差はなく, 下限界応力値 (7 ~ 8 kgf/mm²) もほとんど変らなかった。これは, 低応力レベルでは試験中に過時効状態になったため割れ感受性に差がなくなったものと考えられる。

また, クロム酸混合水溶液 (100°C) 中で同様の定ひずみ四点支持曲げ試験した結果を Table IV に示す。合金 A, 合金 B とともに溶接材ではき裂は発生せず, 時効材では合金 A のみき裂が認められた。合金 A では時効時間 50, 100 日の時効材でもっとも応力腐食割れのき裂発生時間が短くなる傾向が認められた。

つぎに, 合金 A, 合金 B の母材, 溶接材および時

Fig. 6. Applied stress versus crack initiation time of A7N01 alloys in 3.5% NaCl (90°C).

Table IV. Results of SCC test of A7N01 alloys
in a salt-chromate solution.
(36g/lCrO₃, 30g/lK₂Cr₂O₇, 3g/lNaCl, 100°C)

Alloy Aging	A			B		
	17	13	9	17	13	9
As welded	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
90 °C	20 day	×	×	×	○ ○	○ ○
		30 40	60 180	360		
	50 day	×	×	×	○ ○	○ ○
		20 25	30 60	30 90		
100 day	×	×	×	○ ○	○ ○	○ ○
		10 10	20 25	30 40		
200 day	×	×	×	○ ○	○ ○	○ ○
		10 20	20 120	120 240		

○ No crack (360 min.)

× Cracks (a number : crack initiation time, min)

効材の大気暴露下における応力腐食割れ試験結果を Fig. 7 に示す。大気暴露下においても合金 A では応力腐食割れき裂を生じたが、合金 B ではき裂は認められていない。合金 A では溶接材にき裂は生じていないが、時効材でき裂が発生しており、50, 100 日の時効材でもっとも応力腐食割れき裂発生時間が短くなっている。この 90°C×50 日および 100 日時効材の下限界応力値は 7 kgf/mm² 程度である。このように大気暴露下における応力腐食割れき裂発生傾向は前述した二つの促進試験結果 (3.5% NaCl, クロム酸混合

Fig. 7. Applied stress versus crack initiation time of A7N01 alloys in atmospheric exposure.

水溶液) と良く一致している。

合金 A の時効材 (90°C×100 日時効) の各種雰囲気下における応力腐食割れき裂発生状況を Fig. 8 に示す。いずれの雰囲気下においても試験片の表面に孔食が認められ、それを起点として応力負荷方向に直角にき裂が発生している。合金 A の時効材の 3.5% NaCl 水溶液 (90°C) 中におけるき裂の断面の光学顕微鏡観察結果を Fig. 9 に示す。試験片の溶接熱影響部では、多数の溝状の孔食が認められ、これらの一部より応力腐食割れき裂を生じている。合金 B では、合

(a)(b) 3.5%NaCl solution (90°C).

(c)(d) Salt-chromate solution (100°C).

(e)(f) Atmospheric exposure.

Fig. 8. Crack initiated at corrosion pits of Alloy A (Aged 90°C × 100 day, σ : 17kgf/mm²).

Fig. 9. Microstructure showing stress corrosion cracking in 3.5% NaCl solution of Alloy A (as welded, $\sigma : 17\text{kgf/mm}^2$).

(a) 3.5%NaCl solution (90°C).
(b) Salt-chromate solution (100°C).
(c) Atomospheric exposure.

Fig. 10. Fractographs showing the area near stress corrosion cracking initiation of Alloy A (Aged 90°C × 100 day, $\sigma : 17\text{kgf/mm}^2$).

合金 A のような溝状の孔食は比較的小さい。また、合金 A の時効材 (90°C × 100 日時効) の各種雰囲気下における応力腐食割れき裂の起点部近傍の破面を Fig. 10 に示す。いずれも粒界割れを呈しており、これらの雰囲気下での破壊形態は類似している。

3・3 応力腐食割れき裂伝は

合金 A, 合金 B の溶接材の 3.5% NaCl 水溶液 (90, 70°C) 中における K_I - da/dt の関係を Fig. 11 に示す。温度 90°C では、合金 A と合金 B の領域 II のき

Fig. 11. SCC growth-rate versus stress intensity of A7N01 alloy welds.

裂伝は速度はほとんど差はないが、下限界応力拡大係数 K_{ISCC} は合金 A が $23.1\text{ kgf/mm}^{3/2}$ で合金 B が $53.0\text{ kgf/mm}^{3/2}$ となり、合金 B の方が大きい値を示す。つまり、Cu を添加することによりき裂が伝はしはじめる K_I 値は大きくなるが、いったんき裂が進展しはじめると Cu の添加にかかわらずほぼ同じ伝は速度を示す。また、合金 A に関する試験温度の影響については、領域 II のき裂伝は速度は 90°C と比べて 70°C では小さくなるが、 K_{ISCC} は 90°C の場合 $23.1\text{ kgf/mm}^{3/2}$ で 70°C の場合 $19.3\text{ kgf/mm}^{3/2}$ となり、ほとんど差はなかった。

つぎに、合金 A の溶接材および時効材の 3.5% NaCl 水溶液 (90°C) 中での K_I - da/dt の関係を Fig. 12 に示す。時効材では時効時間による K_{ISCC} , da/dt はほとんど変わらないが、溶接材では K_I 値に依存しない領域 II のき裂伝は速度の範囲が広い。これは、溶接材の場合、試験温度が 90°C と高く試験中に時効が進行し、領域 II のき裂伝は速度が低下せずに進展したものと考えられる。

なお、大気暴露下での試験 (2×10^4 時間) では、まだき裂が停止していないので、あくまで参考値ではあるが、3.5% NaCl (90°C) の場合と同様合金 B の方が合金 A より大きな K_{ISCC} を示すようである。

3・4 応力腐食割れに及ぼす Cu 添加の効果

Fig. 12. SCC growth-rate versus stress intensity of Alloy A.

応力腐食割れに及ぼす Cu 添加の影響は、特に応力腐食割れき裂発生に関与しており、その発生寿命を著しく改善させることが明らかとなった。

応力腐食割れのき裂は、主として溶接ボンドより 0.5 ~ 2mm 離れた位置で生じており、硬さ分布からして最高硬さ付近に相当している。そこで、溶接ボンドより 1.5 mm 離れた位置の金属組織を調べた。薄膜による透過型電子顕微鏡写真を Fig. 13 に示す。巨大な粒子は、Fe, Si 等の不純物元素および Cr, Mn, Zr 等の微量添加元素による不溶性化合物と考えられ

る。溶接のままの状態では合金 A と比べて合金 B では結晶粒界にすでに析出物が生じているのが認められる。90°C×20 日時効材では、GP ゾーン以外に結晶粒界に η 相 (MgZn_2) が析出し、粒内では微細な η' 相が認められ、結晶粒界近傍に無析出帯 PFZ が生じている。合金 A と比べて合金 B の方が、粒界および粒内析出物は大きい。90°C×100 日時効材では、合金 A と合金 B の差はさらに大きくなっており、特に結晶粒界の析出物の大きさが合金 A と比べて合金 B の方が大きく、比較的密な分布状態になっている。

従来より応力腐食割れに及ぼす金属組織として結晶粒界析出物、PFZ、粒内析出物等について研究されているが、応力腐食割れ感受性との関係は必ずしも明確にされていない。本研究結果からすると PFZ の幅は、90°C×100 日時効材で合金 A は 600 Å、合金 B は 700 Å 程度でそれほど大きな差は認められなかった。

応力腐食割れのき裂発生状況の観察によると、孔食のような局所的な腐食がき裂発生の起点になっていることから、少なくともき裂発生に関して腐食溶解が支配的に作用していると思われる。通常、この種の合金では結晶粒界には η 相が析出し、これは電気化学的に卑な析出物であり、粒界近傍は逆に固溶 Zn 量が少なくなるため粒内と比べて貴になる。合金 A では、結晶粒界の析出物が溶解されやすいことによりき裂発生を助長したものと考えられる。一方、合金 B は 3.5% NaCl 水溶液 (90°C) 中で合金 A と比較して粒界に沿った溝状の孔食が少ないことから、Cu を添加

(a) Alloy A as welded. (b) Alloy A aged at 90°C for 20 day. (c) Alloy A aged at 90°C for 100 day.
(d) Alloy B as welded. (e) Alloy B aged at 90°C for 20 day. (f) Alloy B aged at 90°C for 100 day.

Fig. 13. Transmission electron micrographs in heat affected zone (1.5 mm from bond) of A7N01 alloys.

すると粒界の析出物にも Cu が移行することにより,¹²⁾ 粒内との電位差が小さくなり粒界の選択的な腐食傾向が少なくなるためき裂発生が抑制されたものと考えられる。

4 結 言

A7N01-T5 合金溶接部の耐応力腐食割れ性に及ぼす Cu 添加の影響について検討した結果, 次のことが明らかとなった。

(1) 時効の影響を受けなければ, Cu を添加しない合金でも耐応力腐食割れ性に問題はないが, 時効を受ける場合には Cu を添加した合金の方が耐応力腐食割れ性が著しく改善される。

(2) 時効材に関して Cu 添加の改善効果は, 応力腐食割れき裂発生に寄与しており, き裂伝ばの下限界応力拡大係数 K_{Isc} は Cu を添加した合金の方が大きい, 領域Ⅱのき裂伝ば速度は Cu 添加によってもほとんど差は認められなかった。

(昭和62年3月13日 腐食防食部門委員会第137回例会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄, 高島 章, 住友軽金属技報, **16**, 60 (1975).
- 2) 圓城敏男, 黒田敏雄, 材料, **29**, 617 (1980).
- 3) J. M. Truscott, V. E. Carter and H. S. Campbell, J. Inst. Metals **99**, 57 (1971).
- 4) 村上陽太郎, 防食技術, **26**, 245 (1977).
- 5) J. Busby, J. F. Cleave and R. L. Cudd, J. Inst. Metals, **99**, 41 (1971).
- 6) 宮木美光, 平野正和, 神戸製鋼技報, **26**, 80 (1976).
- 7) 当摩 建, 高橋憲昭, 竹内 庸, 軽金属, **33**, 377 (1983).
- 8) 斎藤寿雄, 田中孝一, 軽金属, **22**, 403 (1972).
- 9) 学振129委員会, “応力腐食割れ標準試験法” (1985).
- 10) A. J. Cornish and M. K. B. Day, J. Inst. Metals, **99**, 377 (1971).
- 11) N. Ryum and K. Barrdseth, J. Inst. Metals, **96**, 92, (1968).
- 12) B. C. Peter, J. Inst. Metals, **99**, 354 (1971).
- 13) K. G. Kent, J. Inst. Metals, **97**, 127 (1969).
- 14) H. A. Holl, Corrosion, **23**, 173 (1967).
- 15) 宮本 学, 村上陽太郎, 日本金属学会誌, **37**, 394 (1973).