鋼の液体金属ぜい化に関する基礎的研究 (第1報)*

—液体金属の侵入挙動—

小川宏隆**, 大森 明***, 吉田 亨**, 岡本郁男***, 荒田吉明***

Study on Liquid Metal Embrittlement of Steels (Report 1)*

—Penetration Behavior of Liquid Metals—

by Hirotaka Ogawa** Akira Ohmori*** Tohru Yoshida** Ikuo Okamoto*** and Yoshiaki Arata***

The effect of penetration of liquid metal on the flow stress and fracture properties in LME of carbon steels by Cd-5Zn, Cd-50Zn and pure Cd was studied. Using smooth and notched specimens, experiments were conducted just above the melting points of the embrittlers, at 350°C, and crosshead rate in a tensile test was 5 mm/min.

It is shown that apart from the reduction in ductility, the stress-strain curves are slightly altered due to the grain boundary penetration of liquid metals. The results of tensile test with notched specimen also indicate that for the occurrence of LME, the stress or load has to exceed a critical value. Moreover, the mean penetration length of liquid metal at fracture could be estimated, assuming that the fracture stress of steel with liquid metal equals to the ultimate stress (i.e. actual stress) without liquid metal. The data suggest that LME can be evaluated by the mean penetration length.

1. 緒 言

通常, 延性金属および合金が引張応力 (外部応力または残留応力) 下で, ある液体金属と接触することによりぜい性的な挙動を示すことは古くから認められ, 液体金属ぜい化 (Liquid Metal Embrittlement, LME)¹⁻³⁾ として知られている。しかし, この現象については, 現在まで多くの研究結果⁴⁾ が報告されているが,

- 1) 液体金属の存在による直接的な観察が容易でない。
- 2) 扱っている液体金属の融点が比較的高い。
- 3) 再現性のある実験方法が確立していない。
- 4) 固-液界面での安定なぬれ (金属的接触) が必要である。

などの条件から, 現象の究明に系統性を欠き, 定説もないようである。また, 従来, 主として非鉄金属材料について, 固体金属と液体金属との組み合わせで生じる LME の有無またはその選択性に着目されてきたが, 必ずしもその結果は一致していない。一方, 鉄鋼材料についてはこれらの研究結果も少なく, 上記同様に不一致が

認められる。特に, 工業的によく利用される鋼と溶融 Zn との組み合わせについても, Gender⁵⁾ や渡辺⁶⁾ は LME が起こらないとしているのに対して田中ら⁷⁾ や菊地⁸⁾ は発生するとしている。また, 同様な研究とし Radeker⁹⁾ も各種 2 元系液体金属と鋼の組み合わせで LME を観察し, Cd-8% Zn と Cd-37% Zn 2 元系液体金属による軟鋼のぜい化を報告している。しかし, 後者のぜい化を観察した研究も LME 感受性の評価および液体金属の侵入挙動は明らかでない。

したがって, 筆者らは上記 4 点を考慮して各種炭素鋼 (平滑材あるいは切欠き材) を Cd-Zn 2 元系液体金属環境中で引張試験し, LME 感受性および液体金属の侵入挙動について明らかにしたので報告する。なお, Cd-Zn 2 元系液体金属を使用したのは, 主に, 試験温度を下げるためである。

2. 実験方法

2.1 供試材料および試験片

実験に供した材料はアームコ鉄, SS 34, SS 41, S 25-C および S 45 C の 5 種類で, 各材料の化学成分および試験片形状をそれぞれ Table 1 と Fig. 1 に示す。アームコ鉄と SS 34 は板厚 16 mm のものをロール方向に, また SS 41, S 25 C そして S 45 C は棒 (φ19) からそれぞれ試験片を採取した。これらを Fig. 1 に示す形状およ

*原稿受付 昭和57年5月17日 (昭和56年秋季全国大会にて発表)

**正 員 名城大学理工学部 Member, Faculty of Science Technology, Meijyo University

***正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute of Osaka University

Table 1 Chemical compositions of carbon steels

Materials	C	Si	Mn	P	S
Armco Iron	0.028	0.004	0.007	0.003	0.001
SS 34	0.066	0.030	0.290	0.015	0.014
SS 41	0.139	0.220	0.460	0.021	0.022
S 25 C	0.280	0.220	0.450	0.020	0.024
S 45 C	0.470	0.230	0.660	0.020	0.019

Fig. 1 Dimensions of tensile test specimens, (a) smooth specimen, (b) notched specimen

び寸法に旋削加工したものを試験片(平滑あるいは切欠き)とした。なお、旋削加工後、加工による残留応力を除く目的で、 10^{-3} torr 以上の真空中で 600°C に 1 hr の加熱保持を行い徐冷した。また、引張試験に先だち 800 番エメリー紙で研磨し、その後アセトンで超音波洗浄により脱脂した。

液体金属としては、Cd(純度99.9%, 融点 332°C)と Zn(純度99.9%, 融点 419°C)を用いて Cd-5 at% Zn(融点約 310°C)と Cd-50 at% Zn 合金(融点約 310°C)の2種類を用いた。フラックスは NH_4Cl -52 mol% Zn- Cl_2 を使用した。

破面の観察は約 2% H_2SO_4 水溶液を用いて液体金属を取り除き、その後 NaHCO_3 水溶液中で中和して行なった。

2.2 実験装置について

引張試験にはインストロン型引張試験機(容量 10 to-

Fig. 2 Diagrammatic arrangement of testing apparatus used for LME

n)を用いた。LME 実験装置の概略を Fig. 2 に示す。試験片には、クロメル-アルメル熱電対をその中央と中央下 12 mm の2カ所にパーカッション溶接し、またそれに鋼製の円筒型容器を取り付け(底部をアルミナセメントで密封)て、これに液体金属合金(約 15 g)とフラックスを同時につけた。このようにした試験片を実験装置のジグに取り付けた。試験片の加熱は電気炉(割型)により行ない、あらかじめ約 15 min. で試験片温度(350°C)になるように炉内の温度を調整した。なお、引張試験は実験温度に到達直後に行ない、クロスヘッド速度は 5 mm/min である。

3. 実験結果と考察

3.1 LME の予備的検討

LME 実験に先だち、あらかじめ純 Cd、Cd-5 Zn 合金、Cd-50 Zn 合金そして純 Zn の鋼板上のひろがり試験(JISZ 3191)を行ない、ぬれ性を確認した。その結果、Cd-Zn 合金が低温(約 350°C)で最も良好なひろがりを示すことが認められた。なお、Fe の Cd への溶解度は 400°C で 2×10^{-4} wt.% 程度²⁾と極めて少なく、その2元系状態図も見あたらないようである。したがって、Cd の Fe への反応は少ないものと予想される。

以下に比較のため、空气中、フラックス中および液体金属(Cd-5 Zn と純 Cd)環境中での応力-ひずみ曲線を Fig. 3 に、またそれらの破断時マクロ写真を Fig. 4

Fig. 3 Effect of LME on stress-strain diagrams

Fig. 4 LME photographs of Fig. 3, (a) left- Cd-5 Zn liquid alloy, (b) middle- pure Cd, (c) right- without liquid metal

に示す。なお、これらは0.139%炭素鋼(平滑材)の例である。図中(a)(b)は Cd-5 Zn 液体金属合金と純 Cd 環境中のものであり、(c)は空気中の破断写真である。図より、フラックス中の応力-ひずみ曲線は空気中とほとんど同じであり、フラックスの存在による有意差は認められなかった。純 Cd 液体金属環境中では、ひずみは減少するが公称破断応力は空気中の引張強度に近く、また Cd-5 Zn 液体金属環境中と比較しても純 Cd 中では LME の程度は少ない。

上記2種類の液体金属によるぜい化で共通していることは、破断にいたる前から素材の応力-ひずみ曲線よりわずかなずれが生じ、破断することである。すなわち、破断前の応力-ひずみ曲線は素材のそれと同一曲線をた

どることが LME の特徴の1つとする Nicholas らの報告と異なることも詳細な実験から観察された。一方、破断した試験片のマクロ写真については、フラックス中および空気中では局部的に収縮し延性破壊するが、液体金属環境中の平滑材は平行部にいたるところで同時に液体金属の侵入が進むために、Fig. 4 から明らかなように不規則な破壊となる。Cd-5 Zn 液体金属環境中では、その傾向はより顕著である。

以上のように、平滑材では不規則な破壊となり、侵入の特性を明確にすることは困難であるため、次に上記と同じ組み合わせの切欠き材の応力-荷重時間との関係を Fig. 5 に示す。LME の傾向は平滑材と同様であるが、予想されたように、切欠き底部で選択的にすべて破断したために侵入特性を明らかにすることが容易と考えられた。

Fig. 5 Effect of LME on stress-time diagrams

これらの引張試験から、純 Cd に5% Zn を添加した環境中での LME は顕著であり、また切欠き試験片においてはその破壊位置が選択できそして LME の再現性も極めて高かった。そこで、以下にこの切欠き試験片を用いて、液体金属の侵入挙動について検討する。

3.2 液体金属の侵入特性について

各種炭素鋼による切欠き材の応力-時間曲線を空気中および Cd-5 Zn 液体金属環境中についてもとめた実験結果を Fig. 6 に示す。図から、液体金属存在下での LME 感受性は炭素量が多くなると高い傾向を示す。

切欠き材についても前述同様に液体金属環境中では、すべての炭素鋼に素材自身と比較して応力-時間曲線にずれが認められる。そこで、この原因を明らかにするために、荷重後約 25 Sec. でクロスヘッドを停止後試験片(0.066%炭素鋼)を取出し、軸方向に平行に研磨し液体金属侵入の有無を検討した1例を Fig. 7 に示す。図よ

Fig. 6 Effect of LME on stress-time diagrams of various carbon steels

Fig. 7 Typical photomicrograph of grain boundary penetration of 0.066% carbon steel by Cd-5Zn liquid alloy

り、切欠き先端部から、フェライト結晶粒界に沿う Cd-5 Zn 液体金属の侵入が認められることより、上記の平滑材および切欠き材の引張試験に生じた曲線のずれは液体金属の侵入による有効断面積の減少に原因があるものと推察された。

ここで、液体金属の侵入特性を詳細に検討するため、最大侵入長さと同平均侵入長さに注目した。破断前にクロスヘッドを停止し、試験片の軸方向に垂直な切欠き底部で光学顕微鏡により観察した場合、液体金属の侵入状態は Fig. 8 のようであった。a 図は切欠き底部（外周）から不規則に液体金属の結晶粒界侵入している状態を模式

Fig. 8 Schematic views of penetration in bottom of notched specimen,
(a) left—maximum penetration length,
(b) right—mean penetration length

的に示す。なお、本研究において、外周から法線方向（内向き）に液体金属の到達した長さのうち最大なものを最大侵入長さとした。さらに、a 図より紙面上の各法線について液体金属が到達した長さを連続的に結び（b 図参照）、プランメータを用いてその面積を測定し、平均侵入長さ（液体金属が平均的に到達するものと見なした長さ）をもとめた。

Fig. 9 は上記の方法によりもとめた最大侵入長さ (L_{PM}) と平均侵入長さ ($\bar{L}_P$) を 0.28% 炭素鋼と 0.47% 炭素鋼のそれぞれについて時間変化に対して示したものである。いずれの炭素鋼も侵入開始時期は負荷後約 10 sec. であった。また、侵入長さと同負荷時間との関係では 2 つの過程（すなわち、侵入のゆるやかな第 1 過程と急速な第 2 過程）に分けられる。第 1 の過程は 0.47% および 0.28% 炭素鋼ではそれぞれ約 15 sec. と 19 sec. までであり、それ以上では第 2 過程が生じている。これらの第 2 過程（急速な液体金属の侵入）の開始時期と Fig. 6 に示した応力—時間曲線のずれが生じる時期とは良好な一致が認められる。そこで、この液体金属侵入の特性をより明らかにするために、クロスヘッドを第 1 過程および第 2 過程のところで停止し、そのままの状態で破断まで放置した実験結果（0.47% 炭素鋼）の 1 例を Fig. 10 に

Fig. 9 Relation between maximum and/or mean penetration length and loading time

Fig. 10 Effect of penetration on stop of crosshead

示す。図より公称応力が 35 kg/mm^2 以上とそれ以下とでは LME の進行に著しい差が生じていることが認められ, 34 kg/mm^2 以下 (第1過程) では 30 min. 保持しても破断しなかった。以上の事実より, LME には急激に液体金属の侵入を生ずる限界応力の存在が認められ, Fig. 9 で示した第2過程の開始応力との良い一致が示され, 急速な LME はある応力以上で生ずる事実が実証された。

3.3 侵入挙動の破断特性からの評価

破断試験片の破面観察は, 破面に付着した液体金属の除去後に行なった。Fig. 11 は各種炭素鋼 (0.066% C, 0.28% C および 0.47% C) の Cd-5 Zn 液体金属環境中の破面マクロ写真の1例である。図中下部のスケッチは液体金属侵入部 (ぜい性部) を斜線で, 残りの延性部分を空白にて示したものである。この延性部分は, Fig. 6 中で応力が急激に低下するところから生ずる延性破壊であるが, 液体金属侵入部分は応力軸に垂直であり, 巨視的には平面と見なすことができる。したがって, Fig. 8 に示したと同様な手順で破断時平均侵入長さの実測が可能である。

Fig. 11 Typical fracture surface appearances of various carbon steels deposited with Cd-5Zn liquid alloy and then chemically removed

一方, 液体金属環境中では応力-ひずみ (時間) 曲線について, 液体金属の侵入により素材の曲線からずれを生じ, 最大荷重 (応力) を経過して破断したためにこの最大荷重から破断時平均侵入長さがもとめられるものと考えられる。以下にその方法を示す。

“液体金属環境中の破断応力は素材の引張強さ (真応力) に等しい” と見なすことにより, 未侵入部面積 S は次式であらわすことができる。

$$S = \frac{P_{\max}}{\sigma} \quad \dots\dots(1)$$

σ : 真応力

$P_{\max}$: 液体金属環境中の最大荷重

したがって, 未侵入部平均半径 $\bar{r} = \sqrt{S/\pi}$ であるので, 平均侵入長さ L_P は

$$L_P = r_0 - \bar{r} \quad \dots\dots(2)$$

r_0 : 試験片半径

ともとめられる。

そこで, 各種炭素鋼/各種液体金属環境との組み合わせで生ずる破断時平均侵入長さを, 破面から実測した場合と上記算定によりもとめた場合とについてそれぞれの値を Table 2 に示した。表より, 平滑材および切欠き材共にほぼ両者の一致が認められ, 液体金属環境中の破断応力は素材の引張強さ (真応力) と見ることができる。

したがって, このような炭素鋼の LME においては試験片の断面積がある一定な荷重を支えきれなくなったときに破断することとなり, 液体金属の侵入によるぜい性部がどれだけ速く, またどれだけ生ずるかが重要となり, 最終の破断は単なる延性破壊と考えることができる。

3.4 LME の評価方法について

Kamder ら²⁾は液体金属と接触していない固体金属の原子間力を σ_0 , せん断応力 τ_0 であらわし, また液体金属環境中のそれぞれを σ , τ , として, $\sigma/\tau < \sigma_0/\tau_0$ となる場合に LME が発生するとしている。また, Mclean¹⁰⁾ や Eborall ら¹¹⁾は固-液界面エネルギー (γ_{S-L}) と結晶粒界エネルギー (γ_{GB}) の力学的なつり合いから $\gamma_{S-L} - \gamma_{GB}$ なる量で LME を評価しようとしている。しかし, 両者は LME の発生および有無の説明に力点が置かれており, また後者においては, 特に, 応力下では γ_{GB} が変化することが予想されるので LME 感受性の評価に使えないと思われる。一方, Rostoker ら¹⁾は多くの参考文献を引用して, 破断のび (ひずみ), 破断時間, 破断強度, 断面減少率 (絞り) 等によって, 従来の強度試験の整理方法により LME を評価している。しかし, LME は液体金属の接触により生じた固体金属の強度あるいは延性の減少である¹²⁾ので, 素材の材料特性と液体金属環境下の材料特性とを同時に含んだ量でぜい化を評価することが好ましい。そこで, 本研究はこれらを同時に含む破断時平均侵入長さを用いることにより LME の評価を行なった。3.3 節でも述べたように, この量はどのような速度で液体金属が侵入し, 母材自身の支えきれなくなる荷重に到達するかを意味し, そしてそれは素材の材料特性 (引張強さ) と液体金属環境中の最大荷重とにより決まる。そこで, この破断時平均侵入長さを使って各種炭素鋼/各種液体金属環境の組み合わせで LME の感受性を評価した結果を Table 2 に示す。表から明らかに, 液体金属環境下の荷重だけでは材料が異なるときには LME 感受性が評価し得ないが破断時平均侵入長さはそれが統一的に評価できるという点でより有効的である。また, このような評価に基づいて, 高炭素鋼ほど LME 感受性は高く, Cd に Zn 添加量の多いものは

Table 2 Results of tensile tests for LME

C %	Specimen	Liquid Metals (at.%)	Max. Load (kg)	Mean Penetration Length (mm)	
				Calculated	Measured
0.066	Smooth	95Cd-5Zn	897	0.464	0.461
	Notched	50Cd-50Zn	680	0.542	0.523
0.280	Smooth	95Cd-5Zn	1200	0.508	0.555
	Notched	50Cd-50Zn	810	0.634	0.686
0.470	Smooth	95Cd-5Zn	1348	0.710	0.682
	Notched	50Cd-50Zn	930	0.711	0.701
0.028	Smooth	95Cd-5Zn	785	0.831	0.835
	Notched	95Cd-5Zn	891	0.327	0.301
0.139	Smooth	Pure Cd	1074	0.488	0.491
	Notched	95Cd-5Zn	1302	0.331	0.202
		Pure Cd	735	0.616	0.620
		Pure Cd	1110	0.186	0.167

どより LME は顕著な傾向を示す。

4. 結 言

各種炭素鋼について、Cd-Zn 2 元系液体金属環境中で引張試験を行ない、LME 感受性および液体金属の侵入挙動などの基礎的な LME 特性を調べ、検討した。得られた結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 液体金属環境中の応力一ひずみ曲線と素材の応力一ひずみ曲線との間には、液体金属の結晶粒界侵入によりずれが生じる。
- 2) 限界応力以上の応力では、結晶粒界侵入は連続的に生じ、材料は破壊する。
- 3) LME 感受性は破断時平均侵入長さによって評価できる。
- 4) 液体金属環境中での破断応力は、素材の引張強さ(真応力)に等しい。

5) 本研究の実験方法および液体金属/固体金属の組み合わせによって、LME 発生の高い再現性が期待できる。

最後に、本研究にご助言をいただいた名城大学理工学部杉浦晋平講師に感謝の意を表します。また、本研究費の一部は文部省科学研究費によったことを記し謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) W. Rostoker, J.M. McCaughey and H. Markus: Embrittlement by Liquid Metals, Reinhold, New York, (1960), pp. 1-162
- 2) M.H. Kamdar: Embrittlement by Liquid Metals, Progress in Materials Science, Vol. 15, (1973), pp. 289-374
- 3) 市之瀬: 液体金属中での金属の破壊, 金属学会会報, Vol. 8, No. 4, (1968), pp. 235-242
- 4) Nicholas, M.G., Old, C.F. and Edwards, B.C.: A Summary of the Literature describing Liquid Metal Embrittlement, AERE-R 9199, (1978), pp. 1-74
- 5) Gender, R.: The Penetration of Mild Steel by Brazing Solder and Other Metals, J. Inst. Metals, 37, (1927), pp. 215-221
- 6) 渡辺: はんだ脆性の基礎的考察, ぶれいず, No. 33, (1976), pp. 23-27
- 7) 田中, 福永: 溶融金属中における軟鋼のぜい化, 材料, Vol. 18, (1969), pp. 411-417
- 8) 菊地: 液体亜鉛による鋼のぜい化について, 材料, Vol 29, (1980), pp. 181-186
- 9) W. Radeker: Der interkristalline Angriff von Metallschmelzen auf Stahl, Werkstoffe und Korrosion, 24, (1973), pp. 851-859
- 10) D. Mclean: Grain Boundaries in Metals, Oxford at the Clarendon Press (1957), pp. 99-100
- 11) R. Eborall and P. Gregory: The Mechanism of Embrittlement by a Liquid Phase, J. Inst. Metals, 84, (1955-56), pp. 88-90
- 12) The ASM Committee on Failure by Mechanical-Environmental Processes, Metals Handbook, Vol. 10, 8th Edition, (1975), pp. 228-229

すみ肉溶接ルート部の曲げ疲れ限度に関する破壊力学的考察*

田村 英樹**, 青木 満***, 小林 真人***

Fracture Mechanics Approach to Fatigue Limit at Roots of Fillet Welded Joints under Pulsating Bending*

by Hideki Tamura** Mitsuru Aoki*** and Masato Kobayashi***

When fillet welded joints with lack of penetration is subjected to bending, the compressive part of

*原稿受付 昭和57年5月31日(昭和57年度春季全国大会にて発表)

**正 員: 神鋼電機(株)研究部 Member, Research and Development Laboratory, Shinko Electric Co., Ltd.

***正 員: (株)神戸製鋼所構造研究所 Member, Structural Engineering Laboratory, Kobe Steel Ltd.