

〈總說〉

液相金屬 脆性的 機構와 原因

邊 秀 一
韓國科學技術院 材料工學科

A Review of Mechanisms of Liquid Metal Embrittlement

Su-Il Pyun

Korea Advanced Institute of Science and Technology

1. 緒論

수증기가 古典의 發電所에서 熱傳達媒質(heat transfer mediums)로 사용되었지만 原子力 發電所에서 있을 수 있는 高溫, 高壓에서는 취급하기가 困難하다. 그래서 最近에 原子力 發電所에서 Al, Bi, Pb, Mg, Na, Sn, Zn 와 같은 液相金屬(liquid metals)이 熱傳達媒質로 사용되고 있다. 이와 같은 液體狀態의 金屬을 取扱하는데 사용되는 材料選定에 問題가 되고 있다.

雰圍氣중의 해로운 成分이 金屬表面에 吸着(adsorption)함으로써 表面 energy를 낮게 하여 表面金屬 原子 사이의 結合力(cohesive bonds)를 弱화시키는 과정이 어떤 應力破壞(stress cracking) 또는 破壞(cracking)의 일반적이고, 基本的인 機構라고 생각한다면 이 model에 屬하는 現象으로써 물에 의한 유리의 非電氣化學的 破壞; 有機液媒에 의한 plastics의 非電氣化學的 破壞; 有機媒質; 液相 金屬(liquid metal embrittlement(LME)); 粒界에 偏析된 微量의 非金屬(temper embrittlement(TE))과 수소에 의한 金屬의 非電氣化學的 破壞(hydrogen embrittlement (HE); hydrogen-induced cracking (HIC); 또는 hydrogen-induced stress corrosion cracking(HISCC)); 應力和 電解質에 의한 金屬의 電氣化學的 破壞(stress corrosion cracking(SCC))등을 들 수 있다.

α -brass, Cu, Al, Ag 등 fcc 金屬 또는 Zn 과 같은 hcp 金屬이 Hg, Ga 또는 Hg-Ga 溶液, Bi 등 液相 또는 熔融金屬에 접촉되었을 때 原來的 延성이 급격하게 감소되고 脆성이 생기기 된다. 이런 延性-脆性轉移는 온도의 증가에 따라 현저하게 나타난다. 液相金屬이 金屬材料內에 浸透해 들어가는 경우에는 外部의 應力없

이도 脆性破壞(多結晶의 경우 粒界脆性破壞, 單結晶의 경우 劈開破壞(cleavage fracture)도 가능하다)를 유발시킨다. 보통 不活性의 雰圍氣에서 延성을 나타내는 Al 合金과 같은 材料가 Hg 분위기에서 脆성을 나타내고, 脆性龜裂傳播速度가 50—500cm/s 가 된다고 알려져 있다. 이런 現象을 液相金屬 誘起脆性(liquid metal embrittlement(LME))이라 한다.

燒戻脆性(temper embrittlement(TE)), 水素脆性(H E), 液相金屬 脆性(LME)과 같은 脆性現象을 설명하는데 表面 energy와 凝集力(cohesive force)의 개념을 이용하는 것이 보통이다. A. S. Tetelman 등¹⁾은 上記한 3가지 現象 모두에 凝集力 弱화 model(decohesion theory)을 提出하였고, R. A. Oriani²⁾는 不純物 原子가 凝集力(inter-atomic bonding)에 주는 영향을 表面 energy에 주는 영향으로부터 分離하려고 하였지만 주로 HE를 decohesion theory로써 설명하였다. 비슷하게 C. J. McMahon³⁾과 E. D. Hondros⁴⁾는 粒界偏析과 그에 따른 粒界 energy 감소가 燒戻脆性에서 粒界脆性破壞를 조장한다고 하였다. 그러나 最近에 M.P. Seah⁵⁾는 이와 같은 燒戻脆性的 개념에 도전하여 母體原子와 脆성을 일으키는 原子크기의 差異에 의하여 脆성이 생긴다고 하였다. 그러나 이 model을 LME까지 延張하지 않았다.

이와 같이 LME는 TE, HE, SCC, 분위기에 의한 유리 또는 plastics의 脆性破壞 現象과 함께 기초과학과 工業적 見地에서 매우 흥미있는 分野이다. 그럼에도 不拘하고 그의 機構와 kinetics에 대하여 연구자에 따라 서로 다른 입장을 취하고 있다.

그래서 本稿에서는 最近까지 알려진 LME 현상을 整理, 分析하여 그 原因을 體系化시키려 한다.

2. LME 에 대한 두가지 models.

LME 에 대한 機構는 液相金屬이 어떻게 龜裂成長을 도와 주는가, 즉 液相金屬이 어떻게 作用하여 龜裂의 成長에 필요한 破壞 energy, γ_f , 를 減少시키는가 하는 問題로 歸着된다. 材料內의 地域을 龜裂의 表面 또는 液界와 格子區域으로 나누어 보면 各 地域에 液相金屬이 存在할 수 있고 그 液相金屬原子가 龜裂成長을 도와준다고 할 수 있다. 이러한 觀點에서 문헌에 나타난 LME 를 分類하면 위에서 暗示하였듯이

(1) 吸着誘起 表面 energy 減少說(adsorption-induced reduction in surface energy model)과

(2) 吸着誘起 凝集力弱화說(adsorption-induced reduction in bond strength model ; decohesion theory)로 나누어 생각할 수 있다.

(1). 表面 energy 減少說

材料의 粒界나 表面에 異物質原子가 吸着하게 되면 表面 energy 가 낮아 진다. 多結晶 金屬이 다른 液相金屬에 의하여 濕潤(wetting)되면 液相金屬이 固體-液體 界面 energy 를 낮추고, 液體金屬이 粒界로 浸透해(penetrates) 들어갈 수 있다. 즉 Fig. 1 에서 표시한 바와 같이 $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$ 는 각각 表面 energy 를, A, B, C 는 각각 界面角을 나타낸다. 만약에 $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_S$ = 表面 energy 이고, $\gamma_C = \gamma_{gb}$ = 粒界 energy 를 나타내고, C 를 表面홈(surface groove) 또는 粒界(grain boundary; gb) 에 대한 二面角 또는 接觸角(dihedral angle or contact angle)이라면 $\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos C/2$ 가 되며 γ_{gb} 는 γ_s 와 C 값으로 부터 결정할 수 있다. 만약에 液相金屬과 같은

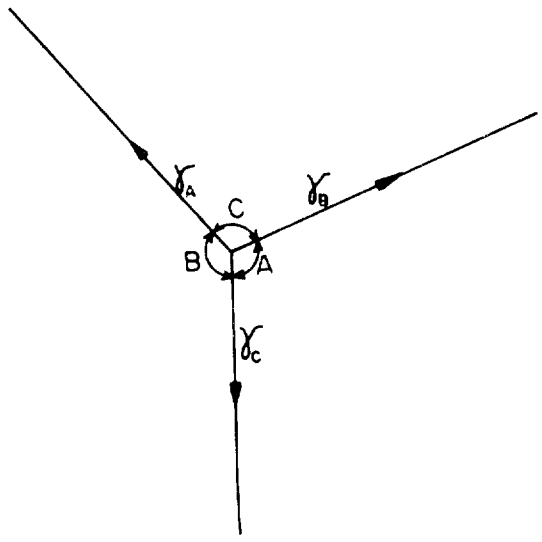


Fig. 1. Relation between surface tensions and angles.

第二相이 吸着하게 되어 $2\gamma_s \leq \gamma_{gb}$ 이면 液相金屬의 接觸角이 0 이 되며 第二相이 粒界사이에서 얽은 막을 形成하여 완전히 wetting 하게 되어 粒界로 浸透해 들어간다. 만약에 $2\gamma_s > \gamma_{gb}$ 가 되면 接觸角이 0 이 되지 않는다. 그렇게 되더라도 第二相이 粒界로 어느 정도 浸透해 들어간다. 이와 같은 생각은 아주 간단한 model 로써 肯定的 意味에서 LME 현상을 설명할 수 있고, 肯定的 側面에서 液相凝結(liquid-phase sintering)에 의한 cermet(金屬 film 에 의하여 結合된 亞微粒子的 集合體) 製造過程을 이해할 수 있다.

水素脆性 現象을 설명하는데 吸着說의 model^{6,7)}과 마찬가지로 液相金屬이 吸着⁺되면 兩相金屬의 表面 energy 가 낮아져 그에 따라 破壞 energy 가 낮아지기 때문에 脆性現象이 나타난다고 한다^{8,9)}. 吸着過程이 發熱反應(exothermic reactions)이므로 Le Chatelier's 原則에 의하여 溫度가 增加함에 따라 吸着反應이 어려워지고 따라서 吸着되는 量이 減少하게 되는 意味한다.

M. H. Kamdar 의 分析結果¹⁰⁾에 의하면

$$\sigma_p(\text{blunted crack}) = (E \rho \gamma / 4c)^{1/2} \dots\dots\dots(1).$$

여기서 σ_p = 龜裂을 傳播하는데 필요한 應力 ; E = Young 의 彈性係數 ; $\rho \gamma$ = blunted 龜裂을 傳播하는데 필요한 energy, ϕ_p ; ρ = 龜裂先端에서 曲率半徑, R_1 , / 原子間 距離, a_0 , 의 比率(物理的으로 次元이 없는 量) = R_1/a_0 ; c = 龜裂길이를 各各 意味한다. 兩相金屬의 자기 자신의 증기에 대한 表面 energy, γ_{sv} , (Fig. 1 에서 γ_C 에 해당함)와 固相金屬의 液相金屬에 대한 界面 energy, γ_{sl} , (Fig. 1 에서 γ_A 또는 γ_B 에 해당함)을 고려하면, “龜裂傳播에 대한 脆性係數(coefficient of embrittlement for crack propagation)”, η_p , 는 液相金屬이 있을 때의 龜裂傳播 energy/液相이 없을 때의 energy 에 대한 比率로 定義된다. 즉 $\eta_p = \phi(\text{liq})/\phi$. 실제로 固相의 表面 energy 는 1 J/m² 의 order 를 갖고 脆性이 없는 延性의 金屬에 대한 ϕ_p 값은 1kJ/m² 의 order 를 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 塑性 blunting 係數, ρ , 는 10³ 정도 된다. 이 係數는 bulk 金屬의 성질을 나타내며 溫度, 伸延率과 降伏強度의 函數가 된다. 따라서 γ 의 자그만 變化가 擴大되어 破壞 energy 에 대한 큰 영향을 준다. 固相金屬 表面에 있는 液相金屬이 塑性變形에 아무런 影響을 주지 않는다고 假定한다면 ρ 는 變化되지 않고 $\eta_p = \gamma_{sl}/\gamma_{sv}$ 가 된다. 그래서 이 方法에 의하면 어떤 固相에 있는 어떤 液相이

註 LME 와 HE 의 差異點으로써 液相金屬 原子는 龜裂先端에 吸着되고(adsorption), H 는 proton (H⁺)의 형태로 吸收된다(absorption)고 主張하는 說도 있고, LME 와 HE 의 類似性으로써 H도 또한 液相金屬과 마찬가지로 吸着된다는 意見도 있다.

脆性能率(the embrittling efficiency)는 주어진 液相이 界面 energy를 낮게 하면 할수록, 그에 따라 커진다. 더욱이 이 model은 彈性材料의 破壞範圍內에서 국한되어 있으므로, LME는 古典的 脆性破壞의 特性을 나타낼 것이다. 즉 이 model에 의하면 破壞 energy는 γ_{SL} 에 比例하고 彈性伸延 energy(elastic strain energy)를 放出함으로써 劈開龜裂이 생기게 된다.

Table 1은 Zn에 대한 여러 液相 金屬의 wetting 實驗結果를 보여 주고 있다. Zn을 脆性化시키는 金屬은 非脆性化시키는 金屬보다 훨씬 界面 energy를 낮추어 준다. 단 모두 η_p 값이 비슷한 Cd와 Pb는 例外로 한다. 왜냐하면 Cd와 Zn은 서로 反應하기 때문에 이 系에서는 眞正한 意味의 平衡狀態의 값을 얻지 못한 것으로 생각된다. 界面 energy와 脆性舉動을 서로 관련시켜 보면 LME의 吸着誘起表面 energy減少說이 正當하다고 생각할 것이다. 게다가 界面 energy로부터 計算한 脆性係數는 脆性破壞되는 試片의 破壞 energy와 直接 관계가 된다. 불행하게도 이와 같은 破壞 energy에 대한 data가 별로 알려져 있지 않다. 그러나 A. R. C. Westwood 등¹¹⁾에 의하면 Zn單結晶의 破壞 energy는 $90 \pm 10 \text{ mJ/m}^2$ 이고, Hg와 Ga이 있을때 各各 53 ± 8 과 $42 \pm 13 \text{ mJ/m}^2$ 의 값을 나타내고 있다. 이 값에 의하면 $\eta_{Hg} = 0.589$, $\eta_{Ga} = 0.467$ 이 되어 Table 1의 結果와 一致하지 않는다. 아마도 A. R. C. Westwood 등¹¹⁾에 의한 破壞 energy의 絕對值가 不正確하기 때문일 것으로 생각된다. 이렇게 推測하는 根據으로써 Zn혼자 있을 때의 값, 90 mJ/

m^2 이 zero-creep 測定으로 부터 決定된 문헌의 값, 830 mJ/m^2 , 보다 1 order 낮은 값을 나타내기 때문이다. 따라서 좀더 현실적으로 생각하면 두개의 서로 독립적 實驗結果로부터 計算한 脆性效果의 比率를 比較해 보는 것이다. 破壞 energy의 값으로 부터 $\eta_{Ga}/\eta_{Hg} = 0.793$ 이고, 界面 energy 값으로 부터 0.659가 된다. 이 두값은 서로 無關한 實驗結果로 부터 얻어진 값이고, 이 둘이 서로 一致하는 것을 보면 LME 表面 energy減少說을 뒷받침해 주는 것이라 생각된다. Table 1의 結果로부터 脆性化 液相金屬의 能率이 Ga, In, Sn, Hg, Pb의 順으로 減少하고 있음을 알 수 있고, 이에 다른 機械的 試驗結果 역시 이 경향을 따를 것으로 豫測할 수 있다.

脆性現象이 固相-液相의 金屬界面에서 시작되기 때문에 界面을 energy 側面에서 고려해야 하는게 當然한 일일 것이다. 그럼에도不拘하고 이와 같은 熱力學的方法은 脆性機構를 原子나 分子의 크기로 觀察하는데 자세한 정보를 제공해 주지 않는다. 實際로 이 model의 虛點으로써 塑性變形에 의하여 행해진 일이 表面 energy보다 보통 1~3 order의 크기를 갖기 때문에 吸着에 의한 表面 energy減少는 전체적으로 보아 破壞 energy에 크게 영향을 주지 못할 것이다.

(2) 吸着誘起 凝聚力弱化說(adsorption-induced reduction in bond strength model; decohesion theory)

上記한 表面 energy減少說의 적용범위가 제한되어 있으므로 무엇보다 우선 龜裂先端 바로 또는 부근에서의 液相金屬의 吸着效果에 주의를 集中해 보자. 이런 觀點에서 보면 龜裂先端 바로 또는 부근에서 液相金屬 原子, B,의 吸着(chemisorption)으로 인한 局部的 原子間 結合力的 弱化에 의하여 脆성이 생긴다는 것이다.¹⁰⁻¹²⁾ Fig. 2에 表示된 龜裂을 생각하면 龜裂傳播는 B의 吸着(chemisorption)으로 인하여 弱化된 A-A₁, A-A₂等型의 結合이 계속하여 切斷됨으로써 일어난다. B 原子가 龜裂先端으로 부터 충분히 멀리 떨어진 滑走面(slip plane)을 가로 지르는 結合強度(bond strength)에 영향을 주어 龜裂로부터 轉位(dislocation)의 運動을 容易하게 할 수는 없을 것이다. 이와 같은 理由에서 龜裂先端 近處의 滑走面 위에서 轉位를 움직이는데 必要한 剪斷應力, τ , 가 B 原子가 存在함으로써 크게 달라지지 않아야 된다. 따라서 脆性化物質의 吸着으로 인하여 σ/τ 의 比率이 減少하게 된다. σ/τ 의 比率이 減少함에 따라 龜裂이 延性剪斷(ductile shear)보다는 劈開(cleavage)로 傳播하게 되는 傾向이 增加하게 된다.

Fig. 3에 表示한 potential energy-分離距離 圖에서

Table 1. Interfacial Energies and Coefficients of Embrittlement Calculated from Sessile Drop Experiments, after Old¹⁾

Embrittling Metals	Temperature °C	θ (degrees)	Energies (mJm ⁻²) γ_{LV}	γ_{SL}	$\eta_p = \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{SV}}$
Hg	13	10	498	340	0.41
Ga	104	33	718	228	0.27
In	250	15	544	293	0.35
Sn	256	15	544	305	0.37
Pb	370	24	468	402	0.48
Non-Embrittling Metals					
Na	232	123	191	967	1.16
Bi	295	32	378	509	0.61
Cd	362	43	570	413	0.50

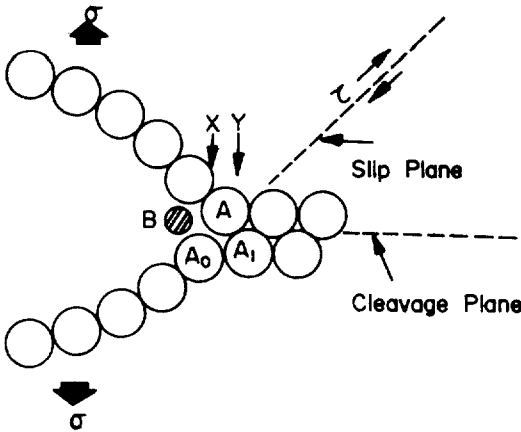


Fig. 2. Illustrating (schematic) displacement of atoms at the tip of a crack. The bond A-A₀ constitutes the crack tip and B is liquid metal atom.

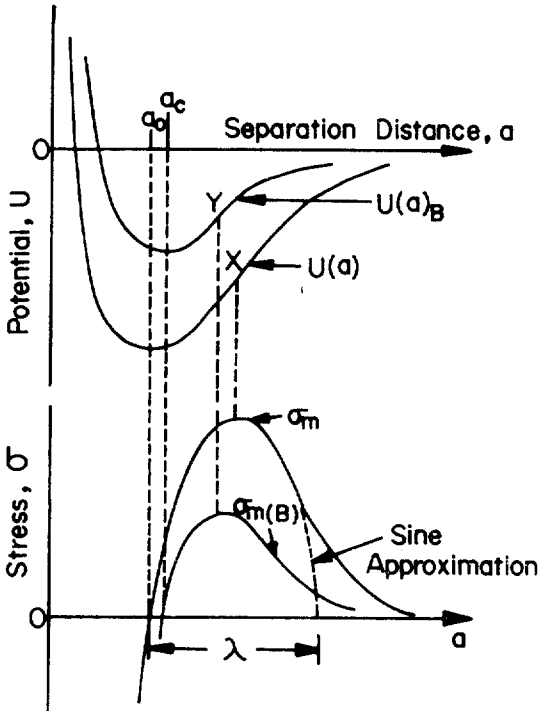


Fig. 3. Schematic potential energy, $U(a)$ and $U(a)_B$, and resulting stress, $\sigma(a)$ and $\sigma(a)_B$, versus separation distance curves for bonds of type A-A₀ (Fig. 2) in the absence and presence of chemisorbed atom B. For spontaneous chemisorption of B, $a_c = a_0$. For strain-activated chemisorption, $a_c > a_0$, after Westwood and Kamdar¹¹.

$U(a)$ = 原子間 結合 energy 를 表示하고, a_0 = 破斷面을 가로 지르는 原子사이의 平衡距離를 나타낸다. 原子 A 와 A₀ 사이를 分離시키는 데 必要한 應力, $\sigma (= dU/da)$ 는 $\sigma = 0 (a = a_0)$ 에서 $\sigma = \sigma_{max}$ ($U(a)$ 곡선의 變曲點, X, 에 該當) 까지 變化된다 (X 點은 Fig. 2 와 Fig. 3 에 各各 表示하였음). 따라서 龜裂先端에서 作用하는 引張應力의 크기, σ_{max} , 가 A-A₀ 結合을 깨트리는데 必要한 應力이 된다. 實際 應力 curve $\sigma(a)$ 는 거의 sine 曲線의 半波長, λ , 에 該當되기 때문에

$$\sigma_{max} = (E\lambda/\pi a_0)$$

가 成立된다. A-A₀ 結合을 깨트리는데 行해진 일이 結合이 깨트리진 후 破斷面의 表面 energy, γ , 와 같다면

$$\sigma_{max} = (E\gamma/a_0)^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

가 成立된다.

그다음 假定이 液相金屬原子 B (原子 또는 分子狀態의 水素와 같은 蒸氣相 또는 元素狀態의 gas 를 B 原子라고 생각해도 좋다)가 龜裂先端에서 A-A₀의 結合力 (the strength of the bond A-A₀)을 減少시킨다고 한다. 吸着過程은 機械的 試驗에 必要한 時間보다 훨씬 빨리 순간적으로 일어나던지 또는 A 와 A₀ 원자가 어떤 臨界分離距離, a_c , 까지 伸延된 直後에 비로서 일어난다. 이와 같은 過程이 일어날 때 생기는 電子의 再排列結果로써 A-A₀ 結合이 弱化하게 된다. 그래서 그에 對應하는 energy 는 $U(a)_B$ 로 表示된다. 外部應力이 점점 增加하여 A-A₀ 結合에 作用하는 應力이 減少된 破壞強度, $\sigma_m(B)$ 를 넘으면 結合이 깨지고 龜裂이 Y 點으로 傳播하게 되고 (Y 點 Fig. 2 와 3 에 各各 表示되었음) B 原子가 새로이 形成된 表面에 吸着하게 된다. 이와 같은 過程이 試片이 破壞될 때까지 反復하게 된다. 吸着된 原子와 金屬表面사이 相互作用에 대한 理論的 考察과 外部應力없이 弱化되는 表面結合에서의 吸着으로 因한 電子의 分布變化를 檢査할 수 있는 實驗的 方法等이 아직 잘 알려져 있지 않다.

다른 方法은 위의 (2)式에서 $\sigma = \sigma_{max}$ 에 關聯되는 어떤 特殊한 固體의 劈開面 (cleavage plane)에서 우선 引張 表面 energy, γ , 를 決定하는 것이고, 그 다음 液相金屬이 있을 때 γ 가 減少되는 것을 증명하는 것이다. 이와 같은 分析은 M. H. Kamdar¹⁰에 의하여 試行되었으며 위의 (1)式으로 주어진다. 즉

$$\sigma_p = (E\rho\gamma/4c)^{1/2}$$

여기서 주의할 것은 龜裂傳播 energy, ϕ_p 가 直接 表面 energy, γ , 와 關聯되는 것이지 表面 energy (γ) + 塑性變形 弛緩 energy (p)의 總으로 생각하는 것이 아니다. 만약 $\phi_p = \gamma + p$ 이고, 보통 延性的 金屬에서 처럼 $p > \gamma$ 이면, 얼마나 ϕ_p 의 크기가 試驗雰圍氣에 따라 크게 영

향을 받을지를 보여주는 게 어렵다는 것을 알게 된 것이다.

B 원자에 의하여脆性化되면 A-A₀ 결합만이 영향을 받는 것이지 결코龜裂先端的의 曲率半徑은 영향을 받지 않는다. 이것은脆性係數를 定義할 수 있는 가능성을 나타낸다. 즉脆性係數는脆性化物質이 있을 때의龜裂先端에서 結合을 깨는 데 吸收되는 energy를脆性化物質이 없을 때의 energy에 대한比率로 定義한다. 즉

$$\eta_p = \phi_{pA(B)} / \phi_{pA} = \gamma_{A(B)} / \gamma_A, \rho = 1 \dots \dots \dots (3).$$

金屬內的龜裂을 傳播하는 데 포함되는 총 energy, ϕ_p 는 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$\phi_p = (\eta_p \rho \gamma) \dots \dots \dots (4)$$

여기서 η_p 와 ρ 는獨立的인比率; η_p =雰圍氣變數; ρ =塑性變形弛緩變數를各各 나타낸다. (3)式과 (4)式에서原子크기로 보면 날카롭고, 塑性變形에 의하여 무더어진龜裂에 대하여 決定된係數, η_p ,가 1보다 적으면 즉 $\gamma_{A(B)} < \gamma_A$ 또는 $\phi_{pA(B)} < \phi_{pA}$ 이면脆性이 소위液相金屬誘起凝集力弱화說에 의하여 일어난다고 볼 수 있다.

A. R. C. Westwood 등¹¹⁾, J. J. Gilman¹³⁾과 R. K. Govila 등¹⁴⁾은 DCB(double cantilever beam)試片을 이용하여劈開龜裂을 만들어 이온結合, 共有結合 및 金屬間結合의單結晶의劈開面에서龜裂傳播에 필요한 energy를測定하였다. 이렇게實驗的으로 決定된 ϕ_p 값은理論的으로 구한¹⁵⁾劈開表面 energy 값과 잘一致한다. 따라서 이方法에 의하여龜裂先端에液相金屬이存在할 때單結晶에서劈開表面 energy를測定할 때 사용하여도 무방하다고 볼 수 있다.

A. R. C. Westwood 등¹¹⁾은 Fig. 4에表示한 DCB試片을 써서 ϕ_p 를測定하였다. 이 때 다음과 같은式으로 부터 ϕ_p 를計算하였다:

$$\phi_p = (6F^2 L_0^2 / EW^2 t^3).$$

여기서 F=이미 -196°C에서 만들어진龜裂길이, L₀를傳播하는 데 必要한 荷重; W와 t=試片의 넓이와 두께를各各意味한다. Zn에 대하여測定한 ϕ_p 값이 온도에 無關하고 90±10 erg/cm²이 되며 이것은理論的으로¹⁵⁾ 구한 Zn의基底面(basal plane)의劈開表面 energy 값, 85erg/cm²와 잘一致한다. 이 값은 Zn의基底面의劈開에 대한 진짜破壞表面 energy, 즉 $\gamma(Zn)$ 으로 생각할 수 있다. 액체 Hg이龜裂先端에 있으면 ϕ_p 는 53±8erg/cm²로減少하게 된다. Zn-Hg雙의脆性係數, $\eta_p(Zn-Hg) = \phi_p(Zn-Hg) / \phi_p(Zn)$ ($\rho=1$)는 0.61±0.12가 된다. 이 값은液相 Hg가 있을 때 Zn에서龜裂을 생기게 하는데(to initiate a crack)必要的한 energy(50±3 erg/c n²)와 同等하다. 이 것은龜裂

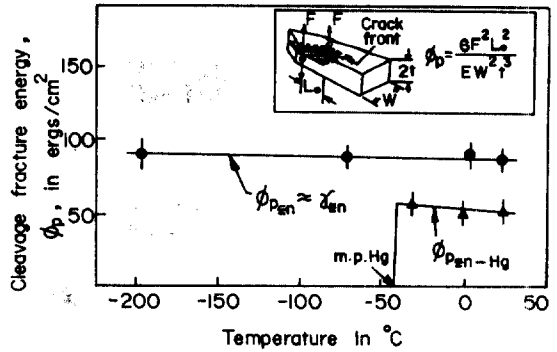


Fig. 4. Effects of temperature and liquid mercury environment on the cleavage crack propagation energy, ϕ_p , for the (0001) planes of zinc. The inset shows the formula and type of specimens used to determine ϕ_p , after Westwood and Kamdar¹¹⁾.

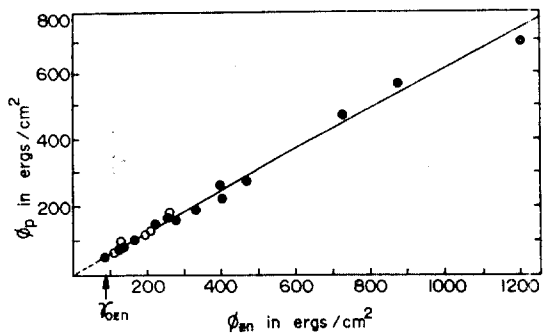


Fig. 5. A comparison of the fracture energy involved in the propagation of a plastically blunted crack in air, ϕ_p , Zn, and in mercury, ϕ_p , Zn-Hg, from a double propagation experiment. A line of slope 0.61 is drawn through the data, after Westwood and Kamdar¹¹⁾.

形成과 傳播가 基底面에서 일어나고, 이것이 또한 破斷面을 가로 질러 Zn-Zn의 結合을 깨트리는 過程을 內包하고 있는 것으로 理解될 수 있다.

Ga 속에서 Zn을 이용하여 비슷한 實驗을 試行한 結果 $\phi_p(Zn-Ga)$ 이 42±13erg/cm², η_p 가 0.48±0.17을 얻었다. 이 것으로 보아 Ga이 Hg보다 더 심한脆性을 야기시킨다.

위의 實驗結果로부터 Hg나 Ga이 있을 때測定한 ϕ_p 값이 Zn의基底面에 대한 γ 값보다 적은 것으로 보

아도 LME의 吸着誘起 凝集力 弱화說이 옳다고 主張 할 수 있다.

A. R. C. Westwood 등¹¹⁾은 위와 비슷한 實驗을 하여 龜裂先端에서의 塑性變形 blunting이 龜裂傳播에 주는 영향을 조사하였으며 不活性 氬圍氣와 Hg 분위기에서 ϕ_p 와 η_p 를 決定하였다. Fig. 5에 $\phi_p(\text{Zn-Hg})/\phi_p(\text{Zn})=0.61\pm 0.07$ 의 關係를 表示하였으며 기울기가 0.61이 되도록 直線을 그었다. 그래서 塑性變形的으로 무던 龜裂에 대하여 $T=25^\circ\text{C}$ 일 때 $\eta_p(\text{Zn-Hg})=0.61$ 이며 원자크기의 날카로운 龜裂에 대하여 구한 값과 같았다. 이 結果로 미루어 보아 $\rho>1$ 일 때에도 (3)式이 成立됨을 알 수 있고 塑性變形에 의하여 무던 龜裂의 境遇에도 脆性은 吸着誘起 凝集力 弱化說에 의하여 일어난다는 것을 알 수 있다. 그래서 龜裂先端에서 凝集力 弱化때문에 液相金屬이 있을 때 무던 龜裂을 傳播하는데 必要한 應力集中(stress concentration)은 不活性 氬圍氣에서 보다 더 낮은 값을 나타낸다. 비슷한 理由를 塑性變形이 항상 脆性에 앞서 일어나는 大部分의 脆性 變에 쉽게 적용할 수 있다.

3. 結 論

最近 文獻에서 LME 原因으로써 두 가지 models(表面 energy 減少說과 凝集力 弱化說)을 提案하고 있다. 그런데 後者の 타당성을 널리 認定하고 있다. LME는 HE(HIC 또는 HISCC), SCC 등과 같은 다른 脆性現象과 함께 병행하여 유사하게 취급할 수 있다.

References

- 1) A. S. Tetelman and S. Kunz, Tech. Rept. on Contract DAHC-04-69-C-0008, UCLA (1973), cited by C. F. Old "Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials", Intern. Conf. Univ. of Surrey, 4-7 April 1977 edited by P. R.

- Swann, F. P. Ford and A. R. C. Westwood, organized by The Metals Soc., p. 191/200.
- 2) R. A. Oriani, Conf. on SCC and HE in Iron-Base Alloys, UNIEUX-Firming, (June 1973), cited by C. F. Old loc. cit.
- 3) C. J. McMahon Jr., Conf. on the Mechanics and Physics of Fracture, Cambridge, (Jan. 1975) cited by C. F. Old loc. cit.
- 4) E. D. Hondros, *ibid.*
- 5) M. P. Seah, Proc. Roy. Soc., **A349** (1976) 535, cited by C. F. Old loc. cit.
- 6) N. J. Petch and P. Stable, Nature, **169** (1952) 842/843.
- 7) N. J. Petch, Phil. Mag., **1** (1956) 331/337.
- 8) W. Rostoker, J. M. McCaughey, and M. Markus, "Embrittlement by Liquid Metals", New York, Reinhold (1960), cited in Ref. 9.
- 9) H. Nichols and W. Rostoker, Acta Met., **9** (1961) 504/509.
- 10) M. H. Kamdar, Embrittlement by Liquid Metals, Prog. Matls. Sci., **15** (1973) 289, cited by C. F. Old loc. cit.
- 11) A. R. C. Westwood and M. H. Kamdar, Phil. Mag., **8** (1963) 787, cited by C. F. Old loc. cit.
- 12) N. S. Stoloff and T. L. Johnston, Acta Met., **11** (1963) 251/256.
- 13) J. J. Gilman, J. Appl. Phys., **31** (1960) 2208, cited by M. H. Kamdar, in the same as cited Ref. 1.
- 14) R. K. Govila and M. H. Kamdar, Met. Trans., **2** (1970) 1011, cited by M. H. Kamdar loc. cit.
- 15) J. J. Gilman, "Fracture", Ed. B. L. Averbach, D. K. Felback, G. T. Hahn and D. C. Thomas, John Wiley and Sons, New York (1959).