粒界微細組織の設計・制御による多結晶材料の高性能化

渡邊 忠雄*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 11 (2002), pp. 507-513

Development of high performance polycrystalline materials
by engineering grain boundary microstructures

Tadao WATANABE*

Keywords: structure-dependent boundary properties, grain boundary microstructure, grain boundary character distribution (GBCD), grain boundary connectivity, grain boundary design and control, grain boundary engineering

1. 緒 言

1960年代初頭から行われてきた金属双結晶試料を用いた、粒界移動、粒界すべり、粒界腐食、粒界破壊などの粒界現象、粒界物性の粒界性格・構造依存性に関する基礎的系統的研究が、最近では粒界の電氣的・磁気的特性に対してもなされてきている。これらの粒界の構造と性質に関する基礎的研究から得られた知識を土台として、金属、金属間化合物、半導体、セラミックスなど種々の多結晶材料での新しい機能の発現、高性能化を目指して、粒界微細組織の制御による高性能材料の開発研究が、著者らのグループをはじめカナダの研究グループを中心に積極的に展開され^{1)~4)}、最近では世界的な広がりを見せてきている。これは最近10年間の多結晶材料における微細組織解析技術、とくに Orientation Imaging Microscope (OIM) のような計算機支援走査電顕結晶方位解析装置のめざましい進歩によるもので、多結晶材料の個々の結晶粒の方位解析に基づく微細集合組織 (Microtexture) 解析ばかりでなく、本稿で注目する「粒界性格分布 (Grain Boundary Character Distribution, GBCD)」、 「粒界連結性 (Grain Boundary Connectivity)」の定量的評価が極めて迅速に行えるようになったことによる^{5),6)}。このような「粒界微細組織解析装置」の開発に伴い、著者が1980年代初頭に提案した、「粒界微細組織の設計・制御に基づく高性能材料開発」すなわち「粒界工学的手法による高性能材料の設計・開発」^{1),7)}が、いよいよ「粒界工学に基づく材料開発の新しい手法」として実用段階に至ったと判断される。これまで結晶粒径すなわち粒界密度のみに注目して、粒界の性格・構造の違いを無視した多結晶材料のバルク機能・性能の理解と発現・制御が、「粒界性格・構造に依存した粒界物性」と、「粒界性格分布と粒界連結性など新しく導入された微細組織因子」^{8),9)}を手がかりに、「粒界微細組織の定量評価と制御」に基づいた材料設計・開発のアプローチへと新たな展開を見せ

てきている。

2. 粒界性格・構造に依存した粒界物性の重要性

粒界は結晶粒内部に比べて原子配列が乱れ、エネルギー的に高く、一般に金属学的現象が優先的に起こり、多結晶材料の力学的、電磁氣的、物理化学的機能とそれらの性能に決定的に影響する。図1は、Fe-17Cr-0.5Sn (mass%) 合金多結晶の粒界3重点における3つの粒界の腐食度の違いを示しており、多結晶材料中に存在する粒界の腐食挙動が、粒界によって非常に異なることを具体的に示している¹⁰⁾。粒界1が最も腐食されやすく、逆に粒界3が腐食されにくいことがわかる。それぞれの粒界に対応する粒界二面角の大きさから粒界

図1 Fe-17%Cr-0.5%Sn (質量%) 合金多結晶における粒界三重点近傍での粒界腐食度のちがい¹⁰⁾。粒界1が腐食しやすく、粒界3が腐食しにくいことに注目。

* 東北大学大学院工学研究科 機械知能工学専攻 機械材料設計学分野 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉01)。Laboratory of Materials Design and Interface Engineering, Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Aramaki-Aza-Aoba, Sendai-shi, Miyagi 980-8579).

受理日:平成14年7月31日

エネルギーの低い粒界で腐食が起こりにくいことがわかる。すなわちこれは粒界腐食度の違いが粒界性格・構造に依存した粒界エネルギーに起因していることを示している。これまで粒界の諸性質の粒界性格・構造依存性を定量的に調べるために双結晶試料を用いた実験的研究が一般になされてきており、この種の基礎的研究が粒界微細組織の設計・制御による高性能多結晶材料の開発に不可欠である。

ところで、粒界性格 (Grain Boundary Character) は、隣接する2つの結晶粒の相対方位関係から結晶幾何学的方法によって記述することができる¹¹⁾。隣接する2つの結晶粒の相対的回転の共通回転軸と粒界面との幾何学関係により、共通回転軸が粒界面内に含まれる場合は傾角粒界、粒界面に垂直の場合はねじれ粒界と呼び、粒界面内に含まれず垂直でもない場合は、混合粒界と呼ぶ。一方、粒界面の方向を考慮せず、単に共通回転軸まわり回転角、すなわち粒界方位差のみに注目して、粒界方位差が 15° 以下の低角度粒界 (L)、特殊な対応方位関係にある低 Σ 対応粒界 (Σ)、 15° 以上の高角度粒界ではあるが特殊な相対方位関係をまったく持たない高角度ランダム粒界 (R) の3種類のタイプに便宜的に分類される⁹⁾。実験的には隣接する2つの結晶粒の方位解析をもとに相対方位関係を求め、上に述べた粒界性格の分類に従って粒界性格決定を行う。1990年代初頭までは主に走査電顕-エレクトロン・チャンネルングパターン (SEM-ECP) 法を用いて約 $5\mu\text{m}$ 以上の結晶粒径の多結晶材料に対して行われた。最近では先に述べた計算機支援結晶方位・粒界性格解析装置のOIM (Orientation Imaging Microscope) を組込んだ走査電子顕微鏡を用いることにより、解析が迅速に行え、サブミクロン粒径の多結晶材料の粒界性格分布を定量的・統計的に解析できるようになった。さらにFE-SEMを用いることにより、結晶粒径が 50nm までの多結晶材料に対しても、粒方位分布、粒界性格分布が得られ、性格の異なる粒界の幾何学配置、すなわち粒界連結性を実験的に求められる。

粒界物性の粒界性格・構造依存性は、注目する粒界物性の粒界方位差依存性から明らかにされる。図2は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角粒界を含む亜鉛双結晶での粒界すべりの粒界傾角依存性を示している¹²⁾。粒界傾角が 15° 以下の低角度粒界と 57° 付近の $\Sigma 9$ 対応粒界で粒界すべりが起こりにくく、それ以外の粒界方位差をもつ高角度ランダムがすべりやすいことが知られる。粒界すべりは粒界力学特性の一つとして多結晶材料の高温変形および高温破壊に重要な役割を果たし、超塑性発現の主要な機構である。双結晶試料における粒界の諸性質と粒界性格・構造との関連は、粒界移動、粒界腐食、粒界すべり、粒界破壊など粒界の熱的および力学的性質などに主に関連して1960年代から調べられてきたが、最近では機能材料の特性発現にかかわる粒界の電子的特性、磁気的特性、光学特性などに関しても調べられてきている^{13), 14)}。

3. 粒界微細組織の定量評価の方法

3.1 定量評価に用いる新しい組織因子：粒界性格分布、粒界連結性

単相あるいは多相の多結晶材料は多くの結晶粒の集合体であり、隣接する2結晶粒の間には内部界面である結晶粒界さらには異相界面が存在する。多結晶材料の機能および性能が、個々の結晶粒の方位分布、すなわち結晶集合組織に強く

図2 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角亜鉛双結晶における粒界すべり量の粒界傾角依存性¹²⁾。

依存することは磁性材料でよく知られており、さらに多結晶材料の強度や破壊にかかわる力学特性が結晶粒径に強く依存することも1950年代から知られている。ところで結晶における磁壁、転位の運動、クラックの伝播に対する結晶粒界の影響、相互作用が、粒界の性格・構造に強く依存することが明らかにされてきている。さらに、著者によって導入された新たな微細組織因子の粒界性格分布 (Grain Boundary Character Distribution, GBCD) が、多結晶材料のバルク特性の理解および制御に不可欠であることが実証された。結晶粒径 (粒界密度) だけでなく、粒界性格分布および粒界連結性という2つの新しい組織因子が高性能多結晶材料の開発のための粒界微細組織の設計・制御にかかわる重要因子であることが明らかにされてきている^{2), 8), 9)}。

多結晶材料における粒界微細組織の定量的・統計的評価には、(1) 粒界密度 (平均粒径)、(2) 粒界性格分布、(3) 粒界連結性、(4) 粒界三重線分布、(5) 粒界面分布、(6) 粒界面方位分布、(7) 粒界化学組成分布、などの組織因子にかかわる統計的データが必要とされる。しかし最近ようやく粒界性格分布および粒界連結性が材料設計開発において考慮されはじめたばかりであり、今後、粒界微細組織の解析データの蓄積がなされて、後で述べるような粒界微細組織の制御が効果的になされ、高性能または新しい機能の発現が可能になると予想される。

図3は平均粒径が $1.1\mu\text{m}$ の炭化けい素 ($\beta\text{-SiC}$) 多結晶試料のSEM観察(a)およびOIMによる結晶方位および粒界性格の解析結果(b)を示している^{5), 6)}。OIM解析において個々の結晶粒の色の違いは下のステレオ基本三角形に示された結晶方位の違いに対応している。粒界微細組織として、特殊粒界の対応粒界 ($\Sigma 1 \sim 29$) の存在頻度が比較的高く (35%) 特に $\Sigma 3$ 対応粒界の存在頻度 (22.3%) は、ランダム多結晶体に対する $\Sigma 3$ 対応粒界の存在頻度の理論値 (1.75%) に比べ約13倍も高い。このような粒界微細組織の解析をもとに、多結晶セラミックス $\beta\text{-SiC}$ の粒界酸化脆性の制御、耐磨耗性向上に関する研究が著者の研究室で進められてきている。

図3 β -SiC 多結晶 (0.5 mass% B 添加材, 2373 K, 40 MPa, ホットプレス) のOIMによる粒界微細組織解析^{5),6)}。(a) SEM組織, (b) OIMによる粒方位・粒界性格分布の解析結果。

図4 多結晶体における破壊様式と粒界性格分布との関連 (ランダム粒界(R)が連結して存在すると典型的な粒界脆性破壊 (Bの経路)を生じる)¹⁾。

異なる性格の粒界が、多結晶材料中にどのような頻度でどのように連結して存在するかによって、多結晶材料のバルク特性が大きく影響される。たとえば、粒界破壊に起因する粒界脆性は、「粒界破壊応力の低い高エネルギーのランダム粒界がどのような頻度でどのように連結しているか」によって支配される。図4は二次元多結晶体の異なる破壊様式を模式的に示しており¹⁾、多くのランダム粒界が連結している多結晶材料では、破壊が典型的な粒界破壊様式で起こり、顕著な粒界脆性を示す。これに対して破壊抵抗の大きな低エネルギーの低角度粒界および低 Σ 対応粒界が高頻度で存在する多結晶材料では、粒界クラックの伝播が起こりにくく、破壊は粒界破壊と粒内破壊の複合様式で起こり延性を示すことになる。このことは顕著な粒界脆性で知られている金属間化合物、高融点金属の粒界脆性制御でこれまで実証されている²⁾。

3.2 粒界性格分布に影響する因子

多結晶材料の粒界微細組織を記述する最重要因子の粒界性格分布 (GBCD) が、どのような材料内的因子および材料作製プロセスにかかわる外的因子に影響されるかを明らかにすることは、本稿のテーマである多結晶材料の高性能化の鍵となる。そこでこれまでに明らかにされていることを簡単に紹介する。

実用材料の作製プロセスとして、凝固、焼結、加工熱処理、蒸着、非晶質からの結晶化など多くの方法がこれまで開発されてきている。多くの金属材料は溶解凝固後の加工熱処

図5 加工熱処理によって作製された金属多結晶の粒界性格分布と平均粒径との関係⁹⁾。粒径が大きくなるほど低 Σ 対応粒界 ($\Sigma 1 \sim 29$) の頻度が低下し、逆にランダム粒界の頻度が増加する一般的傾向がある。急冷凝固によって作製された Fe-6.5 mass % Si 合金薄帯多結晶では、対応粒界の頻度の粒径依存性が逆の傾向を示す。

理法、または急冷凝固・焼なまし法によって粒界微細組織を制御される。とくに加工熱処理法はこれまで結晶粒径の制御の主要な方法として広く用いられてきた。しかし粒界性格分布と粒径との関連を系統的に調査した基礎的研究は、最近まで著者ら⁹⁾および Wyrzykowski と Grabski¹⁵⁾の研究を除いて見当たらない。図5は低 Σ 対応粒界の存在頻度と平均粒径との関連を、金属および合金多結晶について調べたこれまでの研究結果を示している¹⁶⁾。図に示されるように、加工熱処理法で作製されたバルク多結晶試料では、低 Σ 対応粒界の存在頻度が平均粒径とともに減少する傾向が見られ、言い換えると、結晶粒径が小さくなるほど低エネルギーの低 Σ 対応粒界の存在頻度が増加し、少なくとも平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の多結晶体では粒界がほぼ100%低 Σ 対応粒界であることが知られる。このことはこれまで見出されている微細粒多結晶材料の優れたバルク特性の発現の機構解明の重要な手がかりとなる。しかし、材料作製プロセスが異なり急冷凝固・焼なまし法によって作製された Fe-6.5 mass % Si 合金薄帯の場合には、粒界性格分布の粒径依存性が、加工熱処理法によって作製された場合とまったく異なることが図から知られる。このように多結晶材料の粒界性格分布が、材料作製プロセスに強く依存することが示されているが、他の作製プロセスでどうなるか系統的研究は現在でも見当たらない。加工熱処理法で作製された純アルミニウム多結晶では、加工前の単結晶板の板面方位によって加工再結晶で形成される多結晶試料の粒界性格分布が、図6に示されるように大きく異なることが、20年も前に明らかにされており¹⁷⁾、また含まれる不純物元素の種類によっても粒界性格分布が、図7に示されるように大きく影響されることが明らかにされている¹⁸⁾。これは粒界微細組織形成に重要な役割を果たしている粒界移動に、不純物元素の粒界偏析が大きく影響することによると理解される。粒界移動速度が粒界性格・構造に強く依存することは広く知られており、これに粒界偏析がさらに影響を及ぼし、

図6 圧縮変形を受けたアルミニウム単結晶の再結晶組織における粒界性格分布¹⁷⁾。単結晶初期粒方位によって、粒界性格分布が異なる。

図7 帯溶融アルミニウムの再結晶組織における対応粒界存在頻度に対する溶質添加の影響¹⁸⁾。

粒界移動と粒界偏析の粒界性格・構造依存性の重畳効果が、実際の加工熱処理における粒界微細組織形成を支配していると考えられる。

3.3 粒界偏析度の粒界性格・構造依存性：粒界偏析図

合金元素または微量不純物元素の粒界偏析は、粒界微細組織の形成ばかりでなく多結晶材料の性能、使用環境下での性能の劣化、破壊に大きく影響する。粒界偏析に粒界性格・構造がどのように影響するかは1980年初頭から注目されてきているが系統的研究は極めて少ない。そこで粒界性格・構造に依存した粒界偏析度（粒界富化率）を大まかに推測しうる、著者らが提案した粒界偏析図（Grain Boundary Segregation Diagram）を紹介する^{19),20)}。粒界偏析度が偏析元素の最大固溶度（固溶限）に依存し、固溶限の小さい元素ほど粒界偏析しやすいことが、Seah と Hondros によってオージェ分光分析法(AES)を用いた実験的研究で実証されている²¹⁾。一方、著者らによって粒界偏析度の粒界方位差依存性がFe-Si, Fe-Sn 合金双結晶試料の単一粒界で AES を用いて調べられ、低角度粒界、対応粒界における粒界偏析度が低いのに対して、

図8 異なる固溶限をもつ元素の粒界偏析度の粒界構造依存性を予測する“粒界偏析図”¹⁹⁾。

ランダム粒界で粒界偏析が顕著に起こることが明らかにされた¹⁹⁾。これらの知識を基に図8の粒界偏析図が提案された。粒界偏析に対して高角度ランダム粒界で敏感であるのに対して、低エネルギー粒界の低角度粒界および低 Σ 対応粒界は粒界偏析に鈍感と言える。このことから多結晶材料の粒界脆化、粒界腐食、粒界析出など、不純物元素の粒界偏析に起因する材料問題の解決の糸口が、粒界偏析図を手がかりに粒界微細組織の制御によって解決される可能性がある。アルミニウム、鉄鋼材料など広範囲に使用されている材料のリサイクルに伴う微量不純物元素の蓄積に起因する材料問題の粒界微細組織制御による解決は今後の課題である。

3.4 粒界微細組織の形成における粒界構造変態の重要性

材料特性を支配している微細組織の形成が、多くの場合に拡散支配の現象によることから、材料作製プロセスの多くは原子の拡散が顕著に起こる高温で行われる。隣接する2結晶粒の結晶幾何学的相対方位関係で規定される粒界性格に対して、粒界での原子配列によって決まる粒界構造は、温度、圧力など粒界が置かれる外的環境によって、いわゆる粒界構造変態(Grain Boundary Structural Transformation)を起こし、粒界構造変態によって粒界物性・現象に大きく影響される²²⁾。高温で起こる粒界移動、粒界すべり、粒界偏析など粒界現象の温度依存性がしばしば特定な温度で変化するのは粒界構造変態によると解釈されている。たとえばアルミニウム多結晶試料の高温応力サイクル試験で、図9に示されるように、変形中に粒界移動しにくい粒界の頻度が、ある温度以上で急激に低下することが見出されているが、これは高温で安定な粒界構造をもつ粒界が粒界構造変態を起こしたことによると理解されている²³⁾。ところで粒界構造の熱的安定性は粒界構造に依存し、低エネルギー粒界ほど熱的安定性が高く、構造変態を起こす臨界温度がより高温に存在することが知られている¹²⁾。多結晶材料が性格・構造の異なる粒界を含み、それらの粒界の熱的安定性が異なることは、ある温度に置かれた一つの多結晶試料で起こる粒界現象に対しても、粒界によって高温粒界構造と低温粒界構造にそれぞれに依存した挙動を示すことが予想される。著者はこれまでも多結晶材料における高温粒界現象の粒界移動・粒成長、粒界すべり・粒界破壊が極めて不均質に起こる理由に、本来の粒界構造依存性に加えて粒界構造変態の影響の重畳効果の可能性を指摘し

図9 アルミニウム多結晶の高温応力サイクル下での不動粒界の密度の温度による変化²³⁾ ($T = 550 \text{ K} \approx 0.59 T_m$ 以上で粒界が動きやすくなることに注目)。

てきたが²⁴⁾，一般にはあまり考慮されてきていない。しかし粒界構造変態の多結晶のバルク特性・挙動に対する影響は，多結晶材料の初期粒界微細組織のOIMによる定量評価を土台に，粒界微細組織のより精密な制御を今後可能にするものと期待される。

4. 粒界微細組織制御の高性能多結晶材料開発への応用

4.1 Al-Li 合金の超塑性発現

金属間化合物，セラミックスなどの難加工材料における超塑性の発現が，塑性加工の分野で注目されており，超塑性の機構としては粒界すべりが最も重要な変形機構として知られている。ところで粒界すべりが高角度ランダム粒界で起こりやすく，逆に特殊低エネルギー粒界で起こりにくいことが知られており^{12), 25)}，粒界すべりを主要変形機構とする超塑性であれば，粒界すべりを起こしやすいランダム粒界の高頻度の導入が望ましい粒界微細組織の制御方向と考えられる。図10にはAl-Li合金の高温変形に伴う粒界微細組織の変化を，変形の異なる段階でOIMを用いて調べた結果が示されている²⁶⁾。またそれぞれの変形段階に対応する粒界微細組織が図11に示されている。逆極点図の変化から知られるように変形前のシャープな<110>集合組織をもち高頻度の低角度粒界(L: 55%)からなる粒界微細組織が，ピーク応力に対応した変形後ランダム方位分布を示し，低角度粒界が粒界すべりの容易なランダム粒界に置き換えられている。このことは超塑性の発現にランダム粒界の存在が不可欠であることを証明しているものである。しかしランダム粒界は粒界すべりによって粒界破壊の優先的な場所ともなり，多くのランダム粒界が連結していると粒界クラックをいくつもの粒界に沿って伝播させ粒界脆化を生じることになる。したがってAl-Li合金での超塑性発現の要件は，適度の頻度のランダム粒界と低角度粒界および対応粒界からなる最適粒界微細組織の導入といえる。

4.2 Ni-基合金の粒界酸化脆性制御

高温酸化雰囲気中で材料が使用される場合に起こる酸化，特に粒界酸化は粒界破壊を助長し酸化脆性を引き起こすので高

図10 Al-Li(2091)合金における高温変形に伴う粒方位分布および粒界性格分布の変化²⁶⁾。

図11 Al-Li(2091)合金における高温変形に伴う粒界微細組織変化のOIMによる解析²⁶⁾。

温材料開発において重要な課題となっている。これまで粒界酸化脆性制御に対して基本的な方法は，ほとんど見当たらず，最近材料表面へのセラミックスコーティングの方法が試みられてきている。しかし著者らは，多結晶高温材料の粒界酸化脆性の制御が粒界工学的手法によって可能であることを，最近の研究によって実証できたのでこれを紹介する。実用高温材料の中心であるNi基合金，Fe基合金に注目して，Ni-40at%Fe合金における個々の粒界の酸化に対する粒界性格，酸素分圧の影響および多結晶試料の酸化脆性に対する粒界性格分布，粒界連結性の影響を調べ，粒界工学的手法による粒界酸化脆性制御の新しい方法を提案した^{27), 28)}。図12に示されるように低 Σ 対応粒界ほど粒界での酸化が起こりにくいものに対して，正確な対応方位関係からの許容最大ずれ角(Brandon値)を示した波線より上に示されたランダム粒界では，顕著な粒界酸化が起こることが明らかにされ，さらに酸素分圧が低いほど粒界性格依存性が顕著であることが明ら

図12 Ni-40at%Fe合金における粒界酸化度の粒界性格依存性²⁷⁾: (a)希薄酸素雰囲気, (b)純酸素雰囲気。

図13 多結晶における表面からの粒界酸化の進行に対する粒界性格分布および粒界連結性の影響を示す模式図²⁸⁾。

かにされた²⁷⁾。また粒径および粒界性格分布を系統的に変えた試料の粒界酸化脆化試験により、同じ粒径でも酸化しやすいランダム粒界の頻度を低くすることにより、破壊強度が大きくなることが見出された。粒界酸化脆性に対する粒径、粒界性格分布および粒界連結性の影響に着目した、粒界酸化脆性の制御は、図13に模式的に示されるように、粒径を小さくし高頻度に低Σ対応粒界を導入して、ランダム粒界の頻度を抑制することにより粒界酸化脆性を粒界工学的手法によって制御することが実証された²⁸⁾。粒界酸化脆性の粒界工学的手法による制御が、他の合金系に対しても適用しうるかどうかが興味深いことである。

4.3 高性能太陽電池用ポリシリコンの粒界微細組織制御

クリーンエネルギー源として注目されている太陽電池に用いられているポリシリコン中に存在する粒界は、光照射によって発生した電子と正孔の再結合サイトとして働き、太陽電池の効率を非常に低下させる。そのためこれまで粒径の非常に大きな凝固ブロックから切出したポリシリコン薄膜が一般に用いられてきている。最近、著者らによって電子と正孔の

図14 高純度 (5N) P型多結晶シリコンにおける粒界EBICコントラストの温度依存性。粒界の性格および温度によって粒界EBICコントラストが大きく変化する¹⁴⁾。

図15 高純度 (5N) P型多結晶シリコンにおける性格の異なる粒界での粒界EBICコントラストの温度依存性。Σ3対応粒界の電気的活性度が特に低く、ランダム粒界で高くなる傾向が見られるが、いずれの性格の粒界でも100 K付近にピークを示す¹⁴⁾。

再結合度に対する粒界性格および温度の影響に関して、電子ビーム誘起コントラスト法 (EBIC) を用いて、以下に示される重要な知見が得られた。図14は高純度 (5N) P型ポリシリコンの性格の異なるいくつかの粒界に対して、電子と正孔の再結合度 (電気的活性度) を常温から50 Kの温度範囲で観察した結果である^{14), 29)}。Σ3対応粒界では再結合に起因するEBICコントラストが生じにくい。しかし、このような性格の粒界でも、温度の低下に伴い相対的な電気的活性度が増す。これに対して、転位からなる低角度粒界、高Σ対応粒界、ランダム粒界は全温度範囲で再結合の優先的なサイトとして働くことが知られる。図15は粒界の電気的活性度に対する粒界性格および温度の影響を示しており、いずれの性格の粒界でも温度100 K付近にピークを示し、温度の上昇に伴い活性度が低下する傾向が見られる。しかし低下の度合いが粒界性格によって異なり、常温ではランダム粒界、高Σ対応粒界の電気的活性度が高くなる。これらの結果からポリシリコンを用いた太陽電池の高性能化には、存在する粒界の性格

および粒界幾何学配置の制御が、使用環境温度の考慮とともに不可欠であり、今後の高性能太陽電池用ポリシリコンの開発に対して、粒界微細組織の制御を土台とした粒界工学的アプローチが不可欠であることが明らかである。

5. 21世紀における粒界工学的手法による高性能多機能材料の開発

粒界が本来もっている多様な機能・性質を生かして、望みの機能をもった高性能材料を設計・開発しうることが実証されてきている。たとえば本質的に脆性であると考えられていた金属間化合物、高融点金属、セラミックスの脆性が粒界微細組織の制御により、優れた破壊靱性を発現し、または超塑性の発現により加工性をも向上できることが明らかにされてきている。従来の大型の機械構造物から、最近は大きさが数mm以下のマイクロマシン、電子デバイスを作製するために優れた力学的特性ばかりでなく、優れた電子的あるいは磁氣的機能などをも併せもった材料が必要とされてきている。機械の寸法が小さくなるほど材料の微細組織の不均質性は材料の機能・性能に決定的に影響する。多結晶材料において粒界は不均質性の第一の源であり、その不均質の度合が粒界微細組織によって多様に変化しうるとはすでに述べた。粒界の性格・構造、特性、幾何学配置の多様性は新しい機能の発現の源として制御によって利用しう。さらに最近注目されている超微細粒材料および粒径がサブミクロン以下のナノ結晶材料においては、材料のバルク特性に及ぼす粒界の影響は極めて重要になり、粒界の制御なくして材料設計・開発は成し得ないと言える。本稿で先に述べた「粒界微細組織の解析技術」の最近の進歩は、ナノ結晶材料の粒界解析をも容易に可能としており、21世紀における材料開発において粒界工学をさらに発展させうると期待される。1960年代から粒界・界面の基礎的研究分野で多くの優れた成果を生み出してきたわが国の研究者・技術者が、粒界・界面工学の分野で世界に活躍しうる21世紀と予想される。

6. 結 言

著者が1980年代初頭に提案した「粒界設計・制御に基づく高性能多結晶材料開発のための粒界工学的手法」が、最近の計算機支援結晶方位粒界解析装置の開発によって、急速に発展している様子を紹介した。「粒界性格分布と粒界連結性の組織因子の定量評価」を土台とした粒界微細組織の解析が容易になったことから、粒界工学的手法による高性能先端材料の開発が、これまでの構造材料から機能材料をも含めてさらに発展してゆくものと予想される。最後に、これまで「粒界設計・制御に基づく高性能多結晶材料開発」の実現に協力された共同研究者に心から感謝する。

参 考 文 献

- 1) T. Watanabe: Res Mechanica, **11** (1984), 47.
- 2) T. Watanabe and S. Tsurekawa: Acta Mater., **47** (1999), 4171.
- 3) K. T. Aust and G. Palumbo: Proc. Intern. Symp. on Advanced Structural Materials, ed. by D. S. Wilkinson, Pergamon Press, (1989), 215.
- 4) G. Palumbo, E. M. Lehigh and P. Lin: J. of Metals, **50** (1998), No. 2, 40.
- 5) 連川貞弘, 渡邊忠雄: 電子顕微鏡, **36** (2001), 169.
- 6) 渡邊忠雄: まてりあ, **40** (2001), 617.
- 7) 渡邊忠雄: 日本金属学会報, 「粒界設計に基づく材料開発」, **22** (1983), 95.
- 8) T. Watanabe: Materials Science and Engineering, **A176** (1994), 39.
- 9) T. Watanabe: Textures and Microstructures, **20** (1993), 195.
- 10) T. Watanabe, M. Takazawa and H. Oikawa: Proc. 8th Intern. Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Pergamon Press, (1988), 1357.
- 11) 渡邊忠雄: 日本金属学会報, **19** (1980), 253.
- 12) T. Watanabe, S. Kimura and S. Karashima: Philos. Mag., **A49** (1984), 845.
- 13) K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996), No. 6, 1669.
- 14) S. Hamada, K. Kawahara, S. Tsurekawa, T. Watanabe and T. Sekiguchi: Mater. Res. Soc. Proc., **586** (2000), 163.
- 15) J. W. Wyrzykowski and M. W. Grabski: Philos. Mag., **A53** (1986), 505.
- 16) T. Watanabe: J. de Phys., **46** (1985), C-4, 555, T. Watanabe: Proc. 4th Intern. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena, Japan Inst. Metals, (1999), 99.
- 17) T. Watanabe, N. Yoshikawa and S. Karashima: Proc. 8th Intern. Conf. on Textures of Materials, **1** (1981), 609.
- 18) R. V. Belluz and K. T. Aust: Met. Trans., **6A** (1975), 219.
- 19) T. Watanabe, S. Kitamura and S. Karashima: Acta Metall., **28** (1980), 455.
- 20) P. Lejcek and S. Hoffman: Interface Science, **1** (1993), 163.
- 21) M. P. Seah and E. D. Hondros: Proc. Roy. Soc., **A335** (1973), 191.
- 22) K. T. Aust: Progress in Materials Science, Chalmers Anniversary Volume, Pergamon Press, (1981), p49.
- 23) V. Raman, T. Watanabe and T. G. Langdon: Acta Metall., **37** (1989), 705.
- 24) T. Watanabe: Key Engineering Materials, **171-174** (2000), 237.
- 25) T. Watanabe: Materials Science and Engineering, **A166** (1993), 11.
- 26) S. Kobayashi, T. Yoshimura, S. Tsurekawa and T. Watanabe: Mater. Sci. Forum, **304-306** (1999), 591.
- 27) S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsurekawa and T. Watanabe: Acta Mater., **47** (1999), 1163.
- 28) S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsurekawa and T. Watanabe: Properties of Complex Inorganic Solids, Kluwer Academic/Plenum Pub., (2000), p. 27.
- 29) Z. Wang, S. Tsurekawa, K. Ikeda, T. Sekiguchi and T. Watanabe: Interface Science, **7** (1999), 197.