鋼の高温粒界ぜい化

藤井利光*

1. はじめに

高温ぜい化という用語は極めて広い意味を持つと思われるが、小文では高温粒界ぜい化に限定する。高温粒界ぜい化に関する用語法は統一を欠いており、ぜい化、ぜい性、または割れが随意に用いられて混乱のもととなっている。たとえば、クリープぜい化と焼もどしぜい化はぜい化の起る温度域は似通っているが、後者は低温ぜい性を意味しているのに対して前者はぜい化温度域でのぜい性を意味しており、破壊機構が全く異なっている。このことは周知のはずであるが、不純物偏析など粒界性状の影響を論じる段になると、破壊機構の差異を考慮しないで両者を混同短絡する傾向も見られるので注意を要する。小文では両者の区別を強調するために低温ぜい性に対して高温ぜい性という語を用い、ぜい化とぜい性を区別して用いる。高温ぜい化とは高温での処理によってもろくなることの総称であり、そのうち高温での処理中に応力が付加されたときもろいことを高温ぜい性と称することにして、高温での処理が原因して低温で応力が付加されたときもろくなる低温ぜい性と区別する(後者の場合はぜい化温度ではもろくない)。

高温粒界ぜい化の因子としては、粒界性状の変化のほかに第2相の粒界析出や粒界付近の金属組織の変化が考えられ、粒界性状変化が主因の場合でも脇役として他の因子がからんでいる。一方高温ぜい性の研究では割れ生成の段階を凍結することが困難なので、粒界性状の役割に関しては直接的証拠に乏しく、第2相の粒界析出に注目が集まっている。小文では広義の粒界として粒界析出物と粒界付近の組織も含める。

2. 高温ぜい性

鋼の金属組織は γ - α 変態で大きく変る。変態前の粒

界はオーステナイト粒界のみであるが、変態後は旧オーステナイト粒界の外にラス境界やバケット境界が存在し、変態途中または変態後に多数の炭化物が粒界に析出する。従って変態前と後の高温ぜい性は区別して考えた方がよい。

(1) 熱間ぜい性——凝固点から A_1 変態点まで

この温度では白熱ぜい性と赤熱ぜい性が古くから知られており、前者は粒界に生じたFeSを含む共晶やCu, Sn, Asなどの溶融相の薄膜が原因であり、後者は粒界に析出したFeSやFeOまたは A_3 変態が原因であるとされている⁽¹⁾。これらは鋼を熱間に加熱して加工する際のぜい性であるが、近年鋼の連続鋳造化に際して問題となった鋳片割れは溶融凝固から冷却途中のぜい性である。鈴木ら⁽²⁾⁽³⁾は丸棒試験片を通電加熱で溶融凝固した後の引張試験結果(いったん室温まで冷却して再加熱したものではない)から3つのぜい性域を見出した(図1)。

I領域は融点付近で樹枝状晶間の未凝固相が関与したぜい性である。鋳片内部割れの破面形態は柱状樹枝状晶の上を液相が覆った様相を呈しており、I領域ぜい性の典型例である。P含有量の高い鋼ではオーステナイト粒界に低融点のリン化物⁽⁴⁾の液相が残存してより低温までI領域が広がり、再加熱材の白熱ぜい性に相通じる。鋳片の表面縦割れ⁽³⁾や溶接金属の高温割れもこのぜい性と考えられる。

II領域のぜい性⁽²⁾⁽³⁾は低炭素鋼では1473~1173 Kの温度域で現われ、ひずみ速度が高いほど延性低下が著し

図1 鋼の熱間ぜい性温度域、

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所主任研究員
Grain Boundary Embrittlement of Steels at Elevated Temperatures; Toshimitsu Fujii (Fundamental Research Lab, Nippon Steel Corp. Kawasaki)
Keywords: steel, elevated temperature, grain-boundary embrittlement, intergranular fracture, brittleness, surface segregation, grain-boundary segregation, grain-boundary precipitation
1982年12月22日受理

い。再加熱材では加熱温度が低いと延性低下が小さく、また溶融凝固後引張試験開始までの保持時間が長いと延性は回復する。このぜい性はS, Oの含有量に敏感でありまたMn/S比が高いと起りにくいので、赤熱ぜい性に相通じる。延性低下はオーステナイト粒界に微細に分散析出した(Fe, Mn)Sまたは(Fe, Mn)Oを起点にした延性粒界破壊による。また上述の延性回復は析出物の凝集粗大化のためと考えられ、後述の過熱ぜい化にも相通じる。

III領域のぜい性は1173~973 Kの温度域で現われ、ひずみ速度が低いほど著しい⁽²⁾⁽³⁾⁽⁵⁾(図2)。この温度域では炭素鋼の γ - α 変態が起るが、両相共存温度域の広い0.4%C以下の鋼(Si-Mnと含Nb)やオーステナイト単相のNi鋼でぜい性が現われるのに対して、電解鉄や0.4%C以上のSi-Mn鋼とフェライト単相の高Cr鋼では現われないので話は複雑である。溶融凝固後の冷却速度が遅いとこのぜい性は軽減するが完全には消滅しない(図3)。粒界破面にはすべり線と微細なディンプル模様が観察され、その底に微細な硫化物や酸化物が存在することから(図4)、粒界すべりや粒界にフィルム状のフ

図2 III領域ぜい性のひずみ速度依存性。(20%Ni鋼)

図3 III領域ぜい性に及ぼす冷却速度の影響。(0.12%C-0.38%Mn-0.06%AlN鋼)

図4 III領域ぜい性の粒界破面上のディンプル((a) (b))とすべり線((c) (d))。(0.12%C-0.38%Mn-0.06%Al鋼)

ェライトが生成することによる粒界へのひずみ集中、粒界に微細分散した析出物を起点としたキャビティ生成によってこのぜい性が起ると考えられている⁽⁵⁾。起点となる析出物としてMn(S, O)などが考えられているが、Al添加の効果については報告に不一致が見られる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。連続铸造铸片の表面横割れやコーナー割れはこのぜい性によると考えられる⁽³⁾。

再加熱材の過熱ぜい化は高温加熱後の冷却途中の高温ぜい性⁽⁷⁾または冷却後の低温ぜい性⁽⁸⁾として現われる。これは硫化物の析出に関係すると考えられているが、鋼中MnSの溶解度積⁽⁹⁾は式(1)で表わされる。

$$\log([Mn][S]f_s^{Mn}/a_{MnS}) = -9020/T + 2.929 \quad (1)$$

ここに a_{MnS} はMnSの活量、 f_s^{Mn} は相互作用係数である。固溶SはMn含有量が低いほど、また加熱温度が高いほど多くなるが、冷却途中で微細な硫化物としてオーステナイト粒界に再析出する。Mnを含有しない鋼を1573 Kに過熱後1173 Kまで急冷して高速で引張ると延性が低下し、1173 Kに保持するにつれて延性が回復する⁽⁷⁾。しかしMn含有鋼では急冷直後よりも数秒保持後の方が延性低下が著しい。この差異は硫化物の再析出過程の速度の差異によると考えられ、硫化物がオーステナイト粒界に微細に分散析出すると、それを起点にしてキャビティが生成しやすくなって延性が低下するが、保持時間が長くなると硫化物が凝集粗大化するので、延性が回復すると考えられる。

Al と N の含有量の高い鋼では 1273 K 以下のオーステナイト域でぜい性が現われることがあり⁽¹⁰⁾, A_1 点以下で微細な AlN を析出させた後オーステナイト域で加工すると延性低下が著しい⁽¹¹⁾. このぜい性は微細な AlN が凝集してオーステナイト粒界に析出したやや粗い AlN によると考えられ, より高温で AlN を溶体化後冷却したときにはこのぜい性は現われない⁽¹⁰⁾. AlN ぜい化は低温ぜい性としても現われる^{(11) (12)}.

(2) A_1 点以下のぜい性

熱間ぜい性は主として鋼材の製造工程で問題となるのに対して, A_1 点以下のぜい性は鋼材の加工または使用の際に問題となる. A_1 点以下の旧オーステナイト粒界ではラス境界や炭化物などが割れ発生起点となり得るので, 熱間で析出した硫化物や窒化物が必ずしも主役を演じるとは限らないであろう. また A_1 点は融点の約 55% の温度に相当するので, A_1 点以下ではキャビティの生成に塑性変形⁽¹³⁾が重要な役割を演じると考えられる.

Tipler ら⁽¹⁴⁾は低合金鋼のクリープ試験中のキャビティ生成率は不純物の多い鋼の方が大きい[†]と報告しているが, それが不純物のどのような状態によるかは不明である.

鋼材を溶接する際に生じる残留応力を除去するために 900 K 付近の温度で応力除去焼なまし処理(溶接後熱処理, 再熱処理, SR 処理)を施すことがしばしばある. しかし Cr, Mo, V などの 2 次硬化元素を含有する鋼では応力緩和が緩微であるために, 溶接熱で粗大化した粒界に SR 割れ⁽¹⁵⁾を生じやすい. SR 割れは旧オーステナイト粒界に沿ったすべりに起因すると考えられている⁽¹⁶⁾が, キャビティの核生成前に粒界すべりが起るという明確な証拠はないようである. 著者ら⁽¹⁷⁾がベイナイト組織の低合金鋼で粒界のセメンタイトを起点に生成したキャビティを観察した結果では, 粒界から粒内へと長く伸びたセメンタイトは直線的であり, 特に粒界近傍に歪集中した形跡は認められなかった. 溶接熱サイクル再現処理後 873 K 付近での高応力短時間クリープ試験を中断して低温で破壊した試験片の粒界破面には, 図 5 に示すように S が著しく偏析している部分があり^{(17) (18)}, P は S と逆位相的に分布している. 溶接熱サイクル再現処理後無負荷で焼もどしたときには P が 1.5% 未満で S が 1% 未満しか認められないのに対して, 高応力短時間クリープ中には最高 28% の S および最高 4% の P の偏析が生じる(いずれも原子%). この差異を粒界偏析におよぼす負荷の影響と見なすのは熱力学的に到底無理であり, 後者はキャビティないしは粒界き裂の表面への偏析と結論される. この鋼に Ce, Zr^{(17) (18)}, あるいは Ca⁽¹⁹⁾を添加して

図 5 短時間クリープ粒界破面の SEM 像とオージェ像の対応. (Ni-Cr-Mo 鋼: 0.73%Mn)

図 6 短時間クリープ破断時間に及ぼす冷却途中保持温度の影響. (Ni-Cr-Mo 鋼: 0.73%Mn)

S を溶接熱にも安定な硫化物として固定すると SR 割れは抑制される. また図 6 に示すように, 溶接熱サイクルの冷却途中で MnS を再析出させる処理を施すとクリープ破断が起りにくくなり⁽¹⁷⁾, 既述の過熱ぜい化とは逆の傾向を示す. そのとき粒界破面上の S の偏析は局在化する. 従って再析出 MnS の役割はもしあったとしても第 1 義的ではなく, キャビティ表面への固溶 S の偏析の影響の方が卓越すると結論される. 高杉ら⁽²⁰⁾は低ひずみ速度高温引張試験でも S の表面偏析によって延性が低下するとしている.

新谷ら⁽²¹⁾は粗大な MnS を起点としたキャビティ生成はクリープ温度によらないが, 炭化物を起点としたキャ

[†] 光学顕微鏡観察結果. すなわちかなり粗大化したキャビティについての観察.

ビティ生成はクリープ温度に依存するとしている。一方 Cane⁽²²⁾は 1623 K で 3.6 ks (1 h) 加熱後空冷して焼もどした低合金鋼では、長時間クリープで生じた粒界破面上のディンプルに MnS または (Mn, Cr) S 粒子が対応することを報告している。このディンプルが生成期のキャビティに対応するか、またクリープ寿命がこれらの硫化物によって低下するかどうかは明らかでないが、上述の粒界偏析 S は長時間クリープ中には硫化物として析出すると考えられる。そのときには粒界の P[†]役割が問題となろうが、クリープぜい性に及ぼす P の影響についての報告には不一致が見られる⁽²³⁾⁽²⁴⁾。それについてはまた後で触れる。

キャビティの生成機構についての理論的モデルは数多いが⁽²⁵⁾、ここでは不純物偏析の影響に関して私見を述べる。クリープぜい性や SR 割れの初期段階ではキャビティの生成が緩徐に進行するから、キャビティ表面での自己拡散がその形状を球面レンズ形に近付けると考えられる。キャビティの先端角 θ は表面エネルギー γ_s と粒界エネルギー γ_B とのつり合いにより、 $\theta = \arccos(\gamma_B/2\gamma_s)$ となる。キャビティの半径が a のとき表面積 S 、体積 V 、および自由エネルギーの増分 ΔG_r はそれぞれ次式で与えられる。

$$S = 4\pi a^2 / (1 + \cos \theta) \quad (2)$$

$$V = (2\pi/3) a^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) / \sin^3 \theta \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \pi a^2 \left\{ \frac{4}{1 + \cos \theta} \right\} \gamma_s - \gamma_B \\ &= 2\pi a^2 \gamma_s (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) / \sin^3 \theta \quad (4) \end{aligned}$$

式 4 の $\{ \}$ の値はキャビティが扁平なときには 2 に近付き、球形に近いときには 4 に近づく。一方、キャビティ生成の駆動力となる自由エネルギーの減分は前者の場合には Griffith 理論の型となり、後者の場合には核生成の古典論の型になる。

後述するように発生期のキャビティは球形の方に近いと考えられ、そのときには式 (3) に示した体積が重大な意味をもつ。キャビティ成長に伴う体積の増加は半径 a の 2 乗に比例して加速度的に増大し、それだけの物質が塑性変形抵抗に逆らって移動しなければならない。臨界半径は $a_c = 2\gamma_s \sin \theta / \sigma$ 、自由エネルギー障壁は $\Delta G_c = V_c \sigma / 2$ と表わされるが、ここで応力 σ は負荷応力そのものではなく上述の変形抵抗を差し引いた実効応力と考えるべきである。2 次硬化元素は変形抵抗を増して実効応力を減少させる一方、応力緩和も抑制するから、クリープぜい性を抑制する効果があるが SR 割れに対しては両刃の剣となると考えられる。実際 SR 割れに及ぼす 2 次硬化元素の影響は複雑である⁽¹⁵⁾。

不純物偏析がキャビティの先端角 θ に及ぼす影響を説明するために、純鉄における P の偏析を例にとりて図 7

図 7 キャビティの先端角：(a) 不純物偏析のない場合、(b) 表面偏析のみの場合、(c) 表面と粒界に偏析した場合。

に示す。キャビティ先端角 θ は P の偏析が無視できるときには 79° であるのに対して、キャビティ表面の P 偏析が飽和しているときには 70° になると考えられる⁽²⁶⁾。これによって同一半径のときの体積 V は 20%、 V_c 従って ΔG_c は 87% 減少する。更に応力集中係数が 35% 増大することによる実効応力の増加を考慮すると、 V_c 、 ΔG_c は更に減少し、成長に必要な体積増加も容易にすると考えられる。S の表面偏析も同様の効果を及ぼすと考えられる。Mn 含有量の低い鋼では溶接熱によって式 (1) に相応する固溶 S が生じ、 A_1 点以下に加熱されると旧オーステナイト粒界に偏析する。キャビティが生成するとその表面に粒界拡散^{††}によって S が著しく偏析するので、それがキャビティの核生成成長を助長すると考えられる。

図 7 (c) に示すように P の粒界偏析が飽和に達しているときには θ は 80° となって偏析のないときにほぼ等しい。 V_c 、 ΔG_c は 81% 減少するが、同一半径のときの V はむしろ 3% 増大する。P の表面偏析によって核生成は助長されるが、成長に関しては偏析のないときと同等になる。従って S の固溶が無視できる鋼では P の偏析レベルが重要であり、極低 P 鋼に比べて低 P 鋼はクリープぜい性を起しやすいが、低 P 鋼に比べて高 P 鋼はクリープぜい性を起しにくいことも考えられる。SR 割れが P によって助長されるという報告⁽²⁸⁾もあるが、加熱温度が低過ぎるように思われる。

3. 低温ぜい性

熱間ぜい性の項で述べた過熱ぜい化や AIN ぜい化は低温ぜい性にも現われる。Mn 含有量が 0.6% 以下の超高強度鋼を 1423 K 以上に過熱して焼入焼もどし処理を施すと、延性粒界破壊によって低温靱性が劣化する⁽⁸⁾。焼入れまでは粒界破壊が起りにくい、その理由はき裂先端の塑性域が小さいので伝播経路は粒界を通らないためと考えられる。熱間ぜい性と異なり、S 含有量の比較的低い鋼の方に低温ぜい性は顕著に現われる。その理由として S 含有量の高い鋼では過熱されても溶け残る粗大な MnS が靱性劣化の主因であること、オース

† 上述の MnS 再析出処理によって P 偏析の最高値は 4% から 10% へと増大する。

†† S の粒界拡散距離⁽²⁷⁾は 873 K、60 s で 0.4 mm、3.6 ks (1 h) では 3 mm におよぶ。

テナイト粒が高純度鋼より細かいために再析出した粒界 MnS がまばらになることなどが考えられている。

AIN は細粒化や B の活用を助けて強度靱性を向上させることが知られているが、Al と N の含有量の高い鋼では熱間加工の加熱温度が十分高くないと靱性が劣化することがある⁽¹²⁾。その原因は AIN の溶体化が不十分だと粒界にやや粗大な AIN が密に分布するためであり、加熱温度を高くして十分に溶体化すればこのぜい性は現れない。実験室的には過熱後急冷して 1373 K に保持したときに最もぜい化する⁽¹¹⁾が、実際の製造工程ではそのようなことは起らない。このぜい化は破面遷移温度のみならずセルフエネルギーも劣化させる。

焼もどしぜい性が P, As, Sb, Sn など不純物元素によることは古くから知られ、近年オーグジュ分析によってこれらの元素の粒界偏析が確認された。このぜい性については多くの調査報告⁽²⁹⁾や研究報告⁽³⁰⁾があるので詳述は避け、下記の点を指摘するにとどめる。粒界破壊ではき裂先端の塑性変形による応力集中の低下とき裂伝播に要する塑性仕事 γ_P が重要な因子と考えられるが、前者はあまり注目されずもっぱら後者に関心が集まっている。 γ_P は単位面積の粒界にそってその周辺での塑性変形なしに割れを起すに要するエネルギー γ に比例するとされ⁽³¹⁾ ($\gamma_P = k\gamma$)、粒界偏析は γ を低下させ従って γ_P を低下させるから粒界破壊が起ると考えられている。しかし、 γ_P は金属組織に依存するので比例定数 k は定数ではない。実際単純炭素鋼では P が粒界偏析してもぜい化は起らない⁽³²⁾。また図 8 に示すように、低合金鋼を長時間焼もどすときには当初 P が偏析してもぜい化はあまり進まず、偏析の進行が緩徐になってからぜい化が顕著になる。このぜい化は粒界(および粒内)に微細炭化物が析出することによって γ_P が低下し応力集中は高くなるためと考えられる。更に、Si は焼もどしぜい性を助長することが知

られているが、Si の分布は粒界から粒内へと厚く分布しており、それが微細炭化物と同様の効果を及ぼすと考えられる⁽³³⁾。

溶接構造物を SR 処理したときに靱性が劣化することがある。用語が紛らわしいが SR ぜい化は既述の SR 割れとは全く異なる現象であり、母材も SR 処理によってぜい化する。SR ぜい化は焼なまし温度での炭化物析出によるぜい化と焼なまし後徐冷する間に生じる焼もどしぜい化とを包含した用語であり、必ずしも粒界ぜい化に限らない。

低温焼もどしぜい性も粒界ぜい化に限らず、また場合によってぜい化温度も機構も異なる⁽⁷⁾ので、紙数の都合もあり省略する。

4. おわりに

以上多少専断的で偏った記述内容となったきらいもあるが、鋼の粒界ぜい化に関しては須藤の解説⁽⁷⁾を、鋳片割れ⁽³⁾や溶接割れ⁽¹⁵⁾の実用面についてはそれぞれの解説を参照されたい。鋼の高温ぜい化に関して実用的な面からの研究報告は数多いが、ぜい化機構については単なる推定にとどまっているものが多い。一方電子顕微鏡や状態分析法を駆使した研究報告では、観察測定結果を単なる状況証拠として示すに過ぎないものが多い。それが真の原因かどうかを詰めるためには、図 3, 6~8 に示したような実験条件との組み合わせの工夫が必要であろう。

文 献

- (1) たとえば、市山 正：鉄鋼製造法第 4 分冊，日本鉄鋼協会編，丸善，(1972)，265。
- (2) 鈴木洋夫，西村 哲，山口重裕：鉄と鋼，**65** (1979)，2038。
- (3) 鈴木洋夫，中村 泰：日本金属学会会報，**18** (1979)，748。
- (4) 黒澤文夫，田口 勇，谷野 満，鈴木洋夫，松本龍太郎：日本金属学会誌，**45** (1981)，72。
- (5) 鈴木洋夫，西村 哲，今村 淳，中村 泰：鉄と鋼，**67** (1981)，1180。
- (6) 山中和夫，寺崎富久長，大谷泰夫，小田光雄，吉原正裕：鉄と鋼，**65** (1979)，1410。
- (7) 須藤 一：鉄と鋼，**67** (1981)，696。
- (8) T.J.Baker: *Sulfide Inclusions*, Ed. by J.J.de Barbadillo et al., ASM, Metals Park, Ohio, (1975)，135。
- (9) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: J.Iron Steel Inst., **180** (1955)，349。
- (10) 長谷部茂雄：鉄と鋼，**46** (1960)，1284。
- (11) 中村 素，雑賀素規，深川宗光：鉄と鋼，**55** (1969)，S365。
- (12) 関野昌蔵，土生隆一，宮田政祐：私信，(1969)。
- (13) D.A.Miller, W.J.Plumbridge and R.A.Bartlett: Metal Sci., **15** (1981)，413。
- (14) H.R.Tipler and B.E.Hopkins: Metal Sci., **10** (1976)，49。
- (15) たとえば，金沢正午，武田鉄治郎：日本金属学会会報，**18** (1979)，425。

図 8 等温ぜい化処理による破面遷移温度の上昇 $\Delta FATT$ と粒界 P 濃度 C_B^P の関係：等温保持時間の影響。(2¼Cr-1Mo 鋼)

- (16) 内木虎藏, 岡林久喜, 桑 亮一: 溶接学会誌, **33** (1964), 719.
- (17) 藤井利光, 山本広一, 上野正勝: 鉄と鋼, **67** (1981), 1523.
- (18) 渡辺利光, 山本広一, 南雲道彦, 上野正勝: 鉄と鋼, **61** (1975), S730.
- (19) 大野恭秀, 岡村義弘, 矢野清之助, 藤井利光, 山本広一: 鉄と鋼, **67** (1981), 1777.
- (20) 高杉隆幸, D.P.Pope: 私信 (1981).
- (21) N.Shinya and S.R.Keown: Metal Sci., **13** (1979), 89.
- (22) B.J.Cane and C.J.Middleton: Metal Sci., **15** (1981), 295.
- (23) たとえば安彦兼次, D.P.Pope: 鉄と鋼, **64** (1978), S311.
- (24) たとえば高松利男, 乙黒靖男, 塩塚和秀, 橋本勝邦: 鉄と鋼, **65** (1979), 851.
- (25) たとえば R.Raj and M.F.Ashby: Acta Met., **23** (1975), 653.
- (26) M.P.Seah and E.D.Hondros: Proc. Roy Soc., **335** (1973), 191.
- (27) M. Aucouturier, T. Araki, T. Rosso, et P. Lacombe: Mem.Scient. Rev. Met., **65** (1968), 255.
- (28) 井川 博, 中尾嘉邦, 中村 稔: 溶接学会誌, **49** (1980), 136.
- (29) たとえば, 鋼中微量元素の偏析と粒界ぜい化, 鉄鋼基礎共研微量元素の偏析部会編, 日本鉄鋼協会, (1976).
- (30) たとえば, 粒界の偏析と鋼の諸性質, 日本鉄鋼協会, (1979).
- (31) J.J.Gilman: *Fracture*, Ed. by B.L.Averbach et al., John Wiley & Sons, N.Y., (1962), 187.
- (32) 南雲道彦, 井上 泰, 山本広一: 文献 (30), 111.
- (33) 井上 泰, 山本広一, 南雲道彦: 鉄と鋼, **62** (1976), S287.

随 想

粒 界 研 究 へ の 提 言

多結晶材料は、古くは製造が簡単で、その価格も低いことが大きい利点(というよりもそれしか出来なかった)であったが、粒度と方位分布を制御することによって機械的性質を始めとする材料物性を向上させる分野が重要となってきた。簡単に考えると、多結晶体は結晶粒の方位分布を均一にすると均質材料になると考えられるし、各結晶粒を加工によって硬化させるとますます材質は均一となるはずである。ところが、実際には結晶粒相互の拘束によって不均質性が強調される場合が多く、その原因の解明は単結晶に比してむしろ困難であるとされていた。しかし、最近多結晶体の変形機構が解明されるにつれて、この原因も次第に明らかとなり、結晶粒度を数 μm 以下にすることによって変形の不均一性を極めて効果的に抑制できることも明らかとなってきた。すべての破断はこの不均一変形に直接原因がある関係上、このことは材料学上極めて大きい意義をもち、ある意味では新しい材料の開発ともいえる画期的な効用を発揮する。いわゆる超塑性(従来のものは疑粘性と呼ぶべきだろうが)現象もこの条件を利用することによってより効果的に起すことができるであろう。

一方では、極めて速い粒界拡散を用いる分野も重要であり、それによって上述の材料の均質化と共に、物性の制御を効果的に行うことができる。この場合にも粒界表面積を大きくする超微粒多結晶体は重宝であり、極めて迅速に材料の固溶体化とか、析出物などの均一分布を可能とする。この手法は、材料の機械的性質はもちろんのこと、物理的、化学的性質も大幅に制御する可能性が強い。

く、しかも粒界がいわゆるアモルファス材料に比して熱的に安定であることから、かなりの範囲でアモルファス材料にとって代る可能性が強い。そのような場合には、超微粒多結晶材料は製作費の点でも、容積の大きい材料が容易に得られる点でも夢多い材料となるであろう。

粒界の今ひとつの熱的性質に粒界移動がある。この現象を用いた手法は、従来深絞り性とか磁気的性質などの方位依存性を制御する目的で多用されてきたが、上述のように溶質原子を添加することによってさらに微妙な制御が可能となり、また特徴ある粒成長によって思い切った異方性を強調した多結晶体の開発も興味深い。そのようにして、固体内拡散で効率よく特定方向に制御された複合材料が容易に製作される日も遠くはないであろう。また、この範ちゅうに属する新しい分野としては、焼結時または放射線損傷時に形成される気孔またはボイドと呼ばれるものの除去がある。この手法は、現在の原子力エネルギー用材料などにおける放射線洩れ除去の外科的手法としてはもちろん、将来の核融合炉材料の設計にも欠くことができない重要なものである。また、セラミックス材の高品質化などにも威力を発揮する手法である。

今後の材料科学は、既存材料の改良と、全く新しい材料の開発に分かれるであろう。前者では異種原子をも含んだ格子欠陥の制御が、また後者では種々の極限条件を用いた原子間結合力の制御が主流となるであろう。粒界は格子欠陥の集合体でもあり、その制御は上述のように新材料の開発にまで発展する可能性を含んでいるので、前者の主流となり得る可能性が強い。さらにこの分野は、結合力制御と同じく極限条件を可能とする諸装置の出現によって急速に進歩することはもちろん、最近進歩の著しい応力下の粒界挙動とか材料への熱伝達の制御などの研究によって急速に発展することが期待され、夢多い分野といえることができる。

(大阪大学工学部 藤田広志)