粒界設計にもとづく材料開発

渡 辺 忠 雄*

1. 緒 言

材料開発に際し、材料の基地の強度を高めるほど、粒界破壊に起因する脆化が起り、粒界の存在を無視できなくなってくる。しかし粒界は材料の諸性質に対して益にも害にもなりうるものであり、これまでは粒界の害の方が前面に出てきて、その対策に振り回されてきたように思われる。最近、エレクトロセラミックスの分野において、粒界を積極的に制御することによって、粒界の存在を益とする努力がなされてきている⁽¹⁾⁽²⁾。このような積極的姿勢こそが、これからの材料開発においてとられるべきであると思う。

金属粒界の諸性質と構造に関する基礎的研究は、最近10年間にめざましい発展を遂げ、多くの重要な知見が得られてきている⁽³⁾⁽⁴⁾。これらの基礎的研究の成果は、粒界のもつ重要性、多様性、および可能性を明らかに示しており、今や、我々はこれまでに得られた基礎的知識を、材料開発に如何に応用するかという段階にきている。そこで本稿では、粒界の構造と諸性質に関する最近の基礎的研究の成果が示唆する、1つの新しい材料開発の方策としての「粒界設計にもとづく材料開発」についてのべることにする。

2. 粒界のもつ重要性、多様性および可能性

金属およびセラミックス中に存在する粒界(異相界面も含む)は、2次元的な面欠陥であり、その構造の多様性を反映して粒界の諸性質も多様に变化しうる。多結晶材料の諸性質が加工熱処理によって多様に变化しうるのは、まさにこのような粒界が関与していることによるものであり、粒界は多結晶材料の諸性質の源とも言える。とくに鉄鋼材料では、熱処理に伴う相変態に粒界および異相界面が重要な役割を果たしており、他の材料にくらべて界面が寄与する機会が多いため、熱処理によって材

料の性能を多様に調整しうることになる。多結晶体の物理的、化学的、機械的性質は含まれる粒界の影響を受ける。その影響の仕方、および度合が、材料中に存在する粒界の密度、粒界の幾何学的形状、形態、配置、粒界の化学組成、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おり、粒界は多面的な影響をもち、あらゆる多結晶材料に共通した材料構成要素(material constituent)とさえみなすことができる。

3. 材料開発の諸問題に係る粒界現象

材料の製造、加工工程または使用中に起こる粒界破壊に起因する脆化は、材料開発における大きな障害となっている。このような脆化には、いくつかの粒界現象が係りあって問題の解決をさらに難しくしている。図1は、

図1 材料脆化の種類と粒界現象との関連。

主に構造材料としての金属材料開発において問題となっている、種々のタイプの脆化と粒界現象との関連を模式的に示している。矢印の向きは影響を及ぼす方向を示しているが、粒界偏析、粒界拡散が多くの場面に顔を出してくる。粒界破壊に起因する材料脆化の問題を解決するには、どのような粒界現象が関与しているかを確認し、それらの粒界現象の特徴を明らかにすることによって、脆化問題解決の糸口が得られるものと考えられる。これまで、粒界は、そのジャジャ馬ぶりを発揮して、種々のタイプの脆化をひきおこして材料設計者を困らせてきた。馬を上手に御するには、馬の性質をよく知り、馬に対して愛情をもつことが不可欠である。不都合な性質を抑え、優れた性質、秘められた可能性をひき出して生か

* 東北大学助手：工学部金属材料工学科
Materials Development by Grain Boundary Design ;
Tadao Watanabe (Faculty of Eng. Tohoku Univ. Sendai)
Keywords : grain boundary design, grain boundary structure
control, intergranular fracture control
1982年12月7日受理

し用いてやるのが愛情である。そこでつぎに、粒界がどのような性質をもち、どのような挙動を示すのか、これまで粒界研究者が愛情と忍耐とをもって行なってきた基礎的研究をいくつか紹介する。

4. 粒界の性格・構造†に依存する粒界現象

粒界の諸性質、挙動に関する基礎的研究では、しばしば双結晶試料を用い、粒界の性格を規定する幾何学的パラメーター⁽⁵⁾である粒界方位差角と粒界の向きを系統的に変化させて実験が行なわれる。粒界の諸性質と粒界の性格・構造との関連については、すでに詳細な解説⁽⁶⁾⁽⁷⁾が出されており、ここではとくに材料開発で重要と考えられる粒界現象について紹介する。

(1) 粒界拡散

粒界拡散は広い温度範囲にわたって原子の移動を可能にすることから、粒界偏析、析出、移動、沁り、高温破壊など多くの粒界現象に関与する。図2は、Al<110>傾角粒界でのZnの粒界侵入深さの粒界方位差依存性⁽⁸⁾を示している。高角度範囲にある対応粒界($\Sigma 3$, $\Sigma 11$)で粒界拡散が起こりがたく、また粒界拡散に異方性が存在し、粒界回転軸に平行な方向への拡散が、垂直な方向にくらべて速かに起こることが知られる。粒界拡散の基礎的研究は、実用材料であるオーステナイト鋼(16%Cr-14%Ni)の双結晶を用いても行なわれており⁽⁹⁾、<001>傾角粒界に対して拡散速度の粒界方位差依存性、および図3に示される粒界拡散の異方性が見出されている。粒界回転軸に垂直な方向にくらべ、平行な方向への拡散が数倍も速かに起こり、その度合が傾角に依存する角度範囲と、依存しない角度範囲が存在することが知られる。

図2 アルミニウム<110>傾角粒界におけるZnの粒界拡散(Herbeuval ら, 1973)。

† 構造という場合は原子配列まで規定されていることを意味する。

図3 オーステナイト鋼(16%Cr-14%Ni)の<001>傾角粒界におけるFe⁵⁹の粒界自己拡散の異方性(Assassa ら, 1975)。

(2) 粒界偏析、粒界析出

不純物または溶質原子の粒界偏析が粒界結合力を低下させ、粒界破壊を促進させて脆化をひきおこすことが知られている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。粒界偏析が粒界の性格・構造に依存するであろうことは古くから指摘され⁽¹²⁾、いくつかの定量的実験⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾によって、粒界偏析度が粒界方位差に依存することが見出されているにもかかわらず、粒界の性格・構造の影響がごく最近まで無視されてきた。しかし最近のオージェ電子分光分析法(AES)を用いての基礎的研究からも、粒界偏析度が粒界方位差⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、粒界面方位⁽¹⁷⁾、に強く依存することが明らかにされ、粒界偏析に対する粒界の性格・構造の影響は無視できないものとなってきた。粒界によって偏析度が異なり、そのため粒界偏析による粒界結合力の低下が、偏析度の大きい粒界で著しくなることは、このような粒界が、多結晶材料の粒界破壊におけるクラック形成の優先的場所になりうることを示唆している。粒界破壊に対する粒界の性格・構造の直接的な影響だけでなく、このような粒界偏析を介しての間接的な影響も無視できない。

粒界析出の形態、析出の度合も粒界の性格・構造に強く依存することが知られている。Fe-Si 合金双結晶を用いた実験⁽¹⁸⁾により、粒界析出相の形態が粒界方位差に依存し、これの増加に伴い粒界に沿っての優先的な成長が増すことが明らかにされている。粒界析出の様子が粒界面の方向に強く依存することは、これまで透過電顕観察法を用いて詳しく調べられており⁽¹⁹⁾、Al-Cu 合金双結晶の<100>傾角粒界では、粒界の非対称性が増すにつれてθ'粒界析出相の長さ、幅ともに減少することが

報告されている⁽²⁰⁾。粒界析出においては、しばしば粒界転位が析出の優先的な場所として重要な役割を果たしているようである⁽²¹⁾⁽²²⁾。Al-Cu 合金では、粒界析出物の密度が低角度粒界および対応粒界で大きいことが報告されている⁽²³⁾。

(3) 粒界腐食

粒界腐食に関しては、これまで系統的な研究がなされてきている。図 4 は、ごく最近報告された Nb 双結晶の $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界の、70% HNO_3 -30% HF 溶液による粒界腐食での腐食深さの粒界方位差依存性⁽²⁴⁾を示している。 $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ 対応方位およびその近傍の方位関係をもつ粒界での腐食が起こりがたいことが知られる。

図 4 ニオブ双結晶の $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界における 70% HNO_3 -30% HF による粒界腐食深さの粒界方位差依存性 (Qian および Chou, 1982)。

図 5 ステンレス鋼双結晶における $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界の H_2SO_4 による粒界腐食の粒界方位差 θ および粒界方向 ϕ 依存性 (Froment, 1975)。

とくに $\Sigma 17$ 対応粒界の場合、高角度粒界でありながら低角度粒界よりも粒界腐食が起こりがたいことは注目すべきことである。低エネルギー粒界が粒界腐食を起こしがたいことは他の金属でも認められており^{(25)~(27)}、かなり普遍なことであると思われる。

粒界腐食は粒界方位差だけでなく、粒界の向きにも強く依存する。図 5 は、ステンレス鋼の $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界⁽²⁶⁾に対して、粒界腐食深さの粒界方位差 (θ) および粒界の向き (ϕ : 対称方向からのズレ角) 依存性を示している。同じ方位差の粒界でも、粒界の向き ϕ によって粒界腐食深さが異なる。とくに注目すべきことは、粒界の非対称度が増すと、腐食深さが減少する場合と、逆に増加する場合とがあることである。粒界方位差が大きい粒界では、非対称度が増すと腐食が起こりやすくなる。Al の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界で、図 6 に示されるような非常に興味ある粒界腐食の異方性が見出されている⁽²⁸⁾。粒界腐食の方向が粒界回転軸に平行か、あるいは垂直であるかによって全く異なる粒界方位差依存性が見出され、粒界回転軸に平行な方向への腐食が低角度粒界で極めて起こりやすいことが知られる。

(4) 粒界破壊

粒界破壊は材料の脆化をひきおこす直接的な原因であり、どのような性格・構造の粒界が破壊しやすく、または逆に破壊に対して大きな抵抗をもつかを調べることは、実的な面からも非常に重要なことである。図 7 は、最近報告されている Mo 双結晶の $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界

図 6 アルミニウム双結晶における $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の加圧熱水による粒界腐食の粒界方位差依存性 (Boos および Goux, 1974)。

図7 Mo 双結晶の $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界の破壊応力, 破断歪の粒界方位差依存性 (Brosse ら, 1981)

図8 Zn $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角粒界およびねじれ粒界の液体 Ga による破壊における粒界破壊応力の粒界方位差依存性 (Watanabe ら, 1982).

図9 Zn $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角およびねじれ粒界の液体 Ga による破壊における破断歪の粒界方位差依存性 (Watanabe ら, 1982).

の常温での粒界破壊応力および破断歪の粒界方位差依存性を示している⁽²⁹⁾。 $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界では低角度の粒界が、また $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界では低角度および対応粒界 ($50.5^\circ/\Sigma 11$, $109.5^\circ/\Sigma 3$) が大きな破壊強度を示す。とくに注目すべき点は、大きな粒界破壊応力を示した対応粒界、または低角度粒界が他の粒界にくらべて大きな破断歪を示したこと、すなわち、より大きな延性をもっていることである。同様な、粒界破壊応力および破断歪の粒界方位差依存性が、Zn の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角、およびねじれ粒界の液体 Ga による破壊において見出されている⁽³⁰⁾。図 8, 9 に示されるように粒界破壊応力、破断歪が、低角度および $\Sigma 9$ 対応粒界で大きい値をとっている。

図10 Fe-0.8 mol% Sn 合金の高温クリープにおける粒界破壊と粒界性格との関係。温度 973 K, 応力 29.4 MPa, 応力軸は水平方向 (Watanabe, 1982)。

る。また、低角度あるいは対応粒界で、一定の速度でクラックを伝播させるに必要な力が大きくなることが、Al の $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界の Hg-3%Ga による粒界破壊で観察されている⁽³¹⁾。

高温粒界破壊においても、破壊挙動が粒界の性格に強く依存し、低角度^{(31)~(34)}または対応粒界⁽³⁵⁾では高角度ランダム粒界にくらべて、破壊がおこりがたいことが明らかにされている。これは、高温粒界破壊に重要な役割を果たしている粒界迂りが、低角度または対応粒界でおこりがたい^{(36)~(40)}ことから説明されている^{(34)~(35)}。図 10 は、Fe-Sn 合金多結晶に含まれる粒界の性格を、予めエレクトロン・チャンネルリング・パターン (ECP) 法で決定した後、高温クリープ試験を行ない、粒界破壊のしやすさと粒界の性格との関係を調べたもので⁽³⁵⁾、対応粒界 (Σ 値で示してある) では高角度ランダム粒界 (R の記号で示されている) に比べて粒界迂りが起こりがたく、そして粒界破壊も起こり難いことが知られる。

以上みてきたように、種々の粒界現象のうち材料脆化と関係する粒界偏析、腐食、拡散、破壊が、低角度または対応粒界で起こりがたいことが明らかにされている。また、いくつかの粒界現象で興味ある異方性が見出されている。

5. 粒界設計にもとづく材料開発の基本的考え

多結晶材料の諸性能に対する粒界の影響は、性能の向上をもたらすものと、逆に性能の低下をもたらすものに分けられる。もし、性能の低下をもたらす粒界の影響を極力抑制し、性能の向上をもたらす粒界の影響を増大させる目的で、望ましい影響を与えるる粒界の多結晶における存在頻度を材料製造過程で高めるか、あるいは、その後の処理によって、不都合な粒界を望みのものに変えることができれば、同一素材、組成の多結晶材料

の諸性能を改善でき、さらには、新しい性能をもつ材料を開発できるのではないかと考えられる。

(1) 粒界設計のための粒界要件

「粒界設計にもとづく材料開発」を行なうためには、多結晶体中に存在する粒界を制御する手懸りとなる粒界要件 (Grain Boundary Requirements), すなわち、粒界制御に際しての目安となるものを設定することが必要である。粒界設計のための粒界要件として一応、次のようなものが考えられる。(i) 粒界性格分布, (ii) 粒界方位差分布, (iii) 粒界面方位分布, (iv) 粒界長さ分布, (v) 粒界 2 面角分布, (vi) 粒界析出物密度分布, (vii) PFZ 幅分布, (viii) 粒界配置安定度, (ix) 粒界性格・構造安定度。これらは、いずれもほぼ実験的に決定されると考えられ、これらのパラメータを用いて、種々異なる処理を受けた多結晶材料の諸性質を整理することにより、性能の向上をもたらす粒界配置、粒界構造の設計がなされ、それによって実際の粒界制御が試みられることになる。現在、多結晶体の諸性質とこれらのパラメータとの関連をみた基礎的研究がほとんどなく、今後の課題である。

(2) 粒界制御

いくつかの粒界要件を手懸りに、望みの性能に対して設計された多結晶体の粒界配置、粒界構造が、実際の材料での粒界制御によってえられることになる。粒界制御の種類としては、表 1 に示したようなものが考えられる。これらのうちいくつかは、すでに経験的に用いられている。今後とくに注目すべき方法は、粒界性格・構造制御であり、たとえば、粒界破壊を起こしにくい低角度粒界または対応粒界の存在頻度を高めることによって、または、破壊しやすい性格の粒界の構造を変化させて破壊に対して抵抗力の大きい粒界へと変えることによって、粒界破壊による脆化をさけ、延性に富んだ材料の開発が可能になるのではないかと考えられる。

表 1 粒界設計における粒界制御の種類。

粒 界 制 御 の 種 類	制 御 内 容	応用例または可能性
(1) 粒 界 密 度 制 御 (Grain Boundary Density Control)	結晶粒径	変形破壊強度の向上 細粒化による延性向上 電磁氣的性質の向上
(2) 粒 界 幾 何 学 制 御 (Grain Boundary Geometry Control)	特定方向 (応力、磁場など) に対する粒界方向、粒界 2 面角分布	クリープ破壊強度の向上 超伝導性の向上
(3) 粒 界 形 態 制 御 (Grain Boundary Morphology Control)	粒界析出物の形状、密度、大きさ、粒界フェセット長さ、密度	粒界腐食の抑制 クリープ破壊強度の向上
(4) 粒 界 化 学 組 成 制 御 (Grain Boundary Chemistry Control)	粒界偏析度、PFZ 空孔濃度	焼戻脆化防止、 粒界腐食の抑制
(5) 粒 界 性 格 ・ 構 造 制 御 (Grain Boundary Character-Structure Control)	界面の種類、粒界性格分布、 粒界構造、粒界方位差分布	破壊強度、延性の向上、 材料性能の精密制御 新しい性質の開発

6. 粒界設計のための基礎資料—粒界性格分布

多結晶中にどのような性格の粒界が、どのような頻度で存在し、その存在頻度にどのような因子が関与しているかを明らかにすることが、粒界制御技術の開発のために不可欠である。ところで、一般の多結晶金属材料における粒界性格分布に関する報告は少なく^{(41)~(44)}、系統的な研究は極めて少ない。

最近、著者らは⁽⁴⁵⁾板面方位の異なる Al 単結晶板を常温で圧縮変形し、焼鈍して得た再結晶組織での粒界性格分布を ECP 法を用いて調べている。図 11 にその結果が示されている。粒界を $\Sigma 3 \sim \Sigma 29$ までの対応粒界、低角度粒界、および高角度ランダム粒界の 3 つに分類し、それぞれの存在頻度を調べてみると、対応粒界が約 20~30% の範囲で存在し、前歪量の増加に伴い増加する傾向が認められる。一方、低角度粒界とランダム粒界の存在頻度は単結晶板(マトリックス)の初期方位および前歪量に強く依存し、 $\langle 111 \rangle$ 方位に近い試料 3 および 4 では、前歪量が 60% から 80% と増加すると、低角度粒界の存在頻度が急激に低下し、これに代ってランダム粒界が急激に増加する。著者ら⁽⁴⁶⁾は、また、Fe-3%Si の再結晶組織での粒界性格分布の温度依存性を調べているが、約 1330~1640 K の焼鈍温度範囲において、 $\Sigma 3 \sim \Sigma 29$ までの対応粒界の存在頻度が、温度の上昇に伴い約 15% から 10% へと系統的に低下することを見出している。Belluz と Aust⁽⁴⁷⁾は微量の不純物を意図的に加えた Al 単結晶の加工再結晶組織での粒界性格分布を求め、図 12 に示されるように、対応粒界の存在頻度が Sn の微量(10 ppm)

図 11 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 (Watanabe ら, 1981)。

図 12 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 (Belluz および Aust, 1975)。

の添加によって、20% から 50% に急激に増加することを明らかにしている。

金属および合金の再結晶組織での粒界性格分布に、マトリックスの方位、変形量、焼鈍温度、不純物の種類および量のほかに、どのような因子が影響を及ぼしうるかを明らかにし、粒界性格分布に関する法則を見出すことが必要である。そしてさらに、粒界性格分布の既知な多結晶の諸性質を調べ、性質と粒界性格分布との間の定量的関係を見出すことが、今後の粒界設計のために不可欠である。

7. 粒界設計のための今後の基礎的研究

“粒界設計にもとづく材料開発”の具体的方策は、まだ確立されていないが、ケイ素鋼板などの製造で築き上げられてきた再結晶集合組織の制御技術は非常に参考になる。再結晶集合組織をもった材料が、低角度粒界または対応粒界のような規則粒界を比較的多く含むことが知られており、粒界設計に 1 つの示唆を与えてくれる。これまでに蓄積された再結晶集合組織制御に関する膨大な基礎研究の成果が利用できるのではないかと考えられる。しかし再結晶集合組織形成における粒界の役割については、未だ不明の点が多く、たとえば、再結晶過程でしばしば観察される粒成長、粒界移動の異方性が再結晶集合組織の形成に関係あると考えられているが、なぜこのような粒成長、粒界移動の異方性が生じるのか明らかでない。これに対する 1 つの答えが最近えられている。Fe-3%Si の再結晶過程でみられる粒成長の異方性が、図 13 に示されるように、粒界構造の点から面一致粒界と呼ばれている粒界の存在に関連していることが明らかにされている⁽⁴⁸⁾。このように、粒界制御に係る粒界現象を粒界の性格・構造との関連に注目して理解を深めてゆけば、粒界を我々の意にかなうように制御できる日が訪れるのではないかと期待される。

図 13 SEM-ECP によって示された Fe-3%Si の 2 次再結晶における $\{110\}$ 面一致粒界の移動による粒成長の異方性. ほぼ $\{110\}$ に平行な方向に粒界は移動しやすい(Watanabe, 1982).

8. 結 言

最近, より優れた性能, あるいは新しい機能をもった材料が要求される反面, 資源の枯渇が大きな問題となってきた。このような時代こそ, 粒界のもつ重要性が十分に認識され, 粒界の多様性と可能性を活用した材料開発が進められるべきと思われる。これまで, 材料開発をしばしば阻止してきた粒界破壊に起因する材料脆化の問題は, 粒界の性格・構造までを考慮した粒界の制御, 破壊の制御によって問題解決の糸口が見出されるのではないかと期待される。粒界の構造と諸性質に関する基礎的知識が体系化され, いよいよ“粒界設計にもとづく材料開発の時代”が始まろうとしており, これはまた“粒界工学(Grain Boundary Engineering)”の開始でもある。粒界研究者と材料設計者とが互いに知恵と知識を出し合って, これから展開すべき時代である。

「愛と意欲は偉大な仕事への両翼である」(ゲーテ)。

文 献

(1) *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, Amer. Cer. Soc., (1981).
 (2) セラミックス, **16**(1981), No.6, 431.

(3) *Grain Boundary Structure and Properties*, Academic Press, (1976).
 (4) *Grain Boundary Structure and Kinetics*, ASM, (1980).
 (5) 渡辺忠雄: 日本金属学会会報, **19**(1980), 253.
 (6) H.Gleiter and B.Chalmers: Progress in Mater. Sci., **16**(1972).
 (7) 文献(3), p.139.
 (8) I.Herbeuval, M.Biscondi and C.Goux: Mem. Sci. Rev. Met., **70**(1973), 39.
 (9) W.Assassa, P.Guiraldenq, L.Beaunier and M.Froment: J.Phys. (Paris), **36**(1975), C4-225.
 (10) J.P.Hirth: Phil. Trans. Roy.Soc. Lond., **A295**(1980), 139.
 (11) R.J.Asaro: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., **A295**(1980), 151.
 (12) J.H.Westbrook: Met. Rev., **9**(1964), 415.
 (13) W.R. Thomas and B.Chalmers: Acta Met., **3**(1955), 17.
 (14) H.Nakae and K.Tagashira: Trans. JIM, **14**(1973), 15.
 (15) T.Watanabe, T.Murakami and S.Karashima: Scripta Met., **12**(1978), 361.
 (16) T.Watanabe, S.Kitamura and S.Karashima: Acta Met., **28**(1980), 455.
 (17) S.Suzuki, K.Abiko and H.Kimura: Scripta Met., **15**(1981), 1139.
 (18) S.Toney and H.I.Aaronson: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 909.
 (19) D.Vaughan: Acta Met., **16**(1968), 563.
 (20) B.Forest and M.Biscondi: Metal Sci., **12**(1978), 202.
 (21) E.Furubayashi: Trans. ISIJ, Suppl., **11**(1971), 1245.
 (22) R.Gronsky and P.Furrer: Met. Trans., **12A**(1981), 121.
 (23) J.Lecoze, M.Biscondi, J.Levy and C.Goux: Mem. Sci. Rev. Met., **70**(1973), 397.
 (24) X.R.Qian and Y.T.Chou: Phil. Mag., **A45**(1982), 1075.

- (25) O.P.Arora and M.Metzger : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1205.
- (26) M.Froment: J.Phys. (Paris), **36**(1975), C4-371.
- (27) U.Erb, H.Gleiter and G.Schwitzgebel : Acta Met., **30**(1982), 1377.
- (28) J.Y.Boos and C.Goux : Localized Corrosion, NACE-3, (1974), 556.
- (29) J.B.Brosse, R.Fillit and M.Biscondi : Scripta Met., **15**(1981), 619.
- (30) T.Watanabe, S.Shima and S.Karashima: Proc. AIME symposium on Liquid and Solid Metal Embrittlement, (1982), 印刷中.
- (31) J.A.Kargol and D.L.Albright : Met. Trans. **8A**(1977), 27.
- (32) R.C.Ku and T.L.Johnston: Phil. Mag., **8**(1963), 231.
- (33) A.J.Mountvala and G.T.Murray : Phil. Mag., **13**(1966), 441.
- (34) T.Watanabe and P.W.Davies : Phil. Mag., **37A**(1978), 649.
- (35) T.Watanabe : Met. Trans. A, 印刷中.
- (36) M.Biscondi and C.Goux : Mem.Sci. Rev. Met., **65**(1968), 167.
- (37) P.Lagarde and M.Biscondi : Mem. Sci. Rev. Met., **71**(1974), 121.
- (38) T.Watanabe, M.Yamada, S.Shima and S.Karashima : Phil. Mag., **40A**(1979), 667.
- (39) B.Michaut, A.Silvent and G.Sainfort : Mem. Sci. Rev. Met., **71**(1974), 527.
- (40) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima : Phil. Mag., **44A**(1981), 1239.
- (41) Y.Ishida : Trans. ISIJ, **11**(1971), 1240.
- (42) P.R.Howell, A.R.Jones and B.Ralph: J.Mater. Sci., **10**(1975), 1351.
- (43) H.Shimizu, N.Koyama and Y.Ishida : Textures of Materials, II (1978), 421.
- (44) Y.Ishida, M.Mori, A.Arimoto and M.Onoe : Textures of Materials, I (1981), 601.
- (45) T.Watanabe, N.Yoshikawa and S.Karashima : Textures of Materials, I (1981), 609.
- (46) T.Watanabe, Y.Kawamata and S.Karashima : 投稿予定.
- (47) R.V.Belluz and K.T.Aust : Met. Trans., **6A**(1975), 219.
- (48) T.Watanabe : Phil. Mag., A, 印刷中.

実験ノートから

粒界破壊のモレキュラーダイナミックス —Fe-P 偏析粒界—

コンピュータ・シミュレーションは今や「鉄鋼の結晶粒界がリン偏析でなぜ脆化するか」という、巻頭で辛島先生が指摘されている応用的研究へもその領域をひろげつつある。図は Pak-Doyama の Morse ポテンシャル⁽¹⁾を用いて計算した鉄の $\Sigma 5$ 傾角粒界で、小さい丸で示されているのが粒界偏析したリン原子である。橋本⁽²⁾によると、リン原子が鉄原子のつくる三角ブリズム (capped trigonal, 図参照) の中央部にとじこめられた構造がエネルギー的にもっとも安定で、回転軸が異なるほかの粒界でも生ずることの多い配列単位である。グリーン関数法による結合計算⁽³⁾では、三角ブリズム構造の結合は強固な反面、これと周囲の鉄原子との結合は弱くなっている。この粒界に図(a)の破線のように切りこみを入れて、この線上で結合を人工的にたち切って、つぎに水平方向に 100 MPa の引張応力を印加したとき、分子動力学的手法により個々の原子の運動を追跡したのが図(a), (b), (c)で、それぞれ 2×10^{-12} s, 3×10^{-12} s, 4×10^{-12} s, 経過したときの原子配列を示したものである。このモデルでは

左右の側面を 1 体にして張力をかけているので、格子転位の粒界からの発生を抑えてしまっているから、そのまま直ちにこの粒界が脆性破壊するとは結論できないが、もし脆性的に粒界破壊が進行するとすれば、どのような経路で断面を形成するかが類推できる。もともと三角ブリズムを断ち割ってそこの結合をゼロにした場合は別として、一般には破面はリンを含む鉄原子の三角ブリズムの周囲をぬって進行している。これはリン偏析による鉄鋼の粒界脆化が三角ブリズムの外側の強度低下に由来するという、上述の推論を支持するものである。

今後、種々の結晶粒界、さまざまな偏析元素に対して転位放出まで含めてシミュレーションを行い、粒界脆化の機構を原子尺度で検討するあたらしいフラクチャーメカニクスを樹立することを我々は志向している。

文 献

- (1) H.M.Pak and M.Doyama : J.Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo, **E30**(1969), 111.
- (2) M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto, M.Doyama and T.Fujiwara : Scripta Met., **16**(1982), 267.
- (3) 橋本 稔 : 日本金属学会会報, **22**(1983), 158.

(東京大学生産技術研究所 森 実 石田洋一)

図 リン偏析した鉄結晶粒界の破断シミュレーション ((a), (b), (c) は本文参照).