結晶界面の性格・構造と性質の関連の 材料設計への応用

渡 辺 忠 雄*

1. 緒 言

最近の材料科学工学および先端工業技術の急速な進歩に伴い、新しい視点に立った材料設計・開発が社会から要求されてきている。材料の種類も金属材料から、セラミックス、半導体、高分子材料と多様になり、高性能多機能材料、極限環境での使用に耐えうる材料、望みの新しい機能をもつ材料の設計・開発、部品の極微小化に伴う材料性能・信頼性の向上の要求など、材料設計・開発に対する要求は一層厳しくなっている。このような最近の先端材料設計・開発の状況において、結晶粒界や異相界面など結晶界面の重要性が認識され、材料設計・開発において結晶界面の設計・制御が注目され、先端材料の設計開発の一つの大きな流れになりつつある⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

これは、1960年代後半から高まった結晶界面の構造と性質に関する実験的・理論的基礎研究が、1980年代に急速に発展し、多くの新しい知見が得られ、材料の機能の発現、性能の向上における結晶界面の重要な役割・影響が明らかにされて、結晶界面を主役にした材料設計・開発の考えが出されるに至ったこと、結晶界面に関する基礎的研究が分析から総合の段階に入り、界面構造・性質および材料機能・性能への影響の予測が次第に可能となり、いよいよ結晶界面科学工学として材料設計・開発への応用の可能性が見えてきたことによると思われる。それと同時に、これまで無視あるいはおざなりにされてきた結晶界面に係わる問題が、厳しい材料設計・開発の要求の中で避けて通れない事が明らかになったことにもよると考えられる。

著者は先に「粒界設計に基づく材料開発」の考えを提案し⁽⁴⁾⁽⁵⁾、その考えに従った材料設計・開発の基礎的研究を

展開してきている。金属、セラミックス、半導体などを素材とした工業材料の大部分は、多結晶材料であり多くの結晶粒界または異相界面を含んでいる。結晶界面は多結晶材料の性質・挙動に影響を及ぼし、単結晶材料とは異なる性質・挙動を示す。また、異種素材の複合による複合材料、多層膜材料の多くの異相界面を含み、これらの界面の存在が機能・性能を決定している。結晶粒界または異相界面は、性格・構造が多様性に富み、それを反映して結晶界面の性格・構造と界面性質の関連も多様性を示す。これに加えて材料中での結晶界面の空間的幾何学配置の多様性が結晶界面の影響の多様性を一層高めている。結晶界面が材料構成元素と同様に、材料機能を発現させるために不可欠な要素であり、しかも通常元素とは異なり、界面の性格・構造に依存してその影響の方法および度合いが多様に変化することは、材料設計において多くの可能性を提供しうる。結晶界面の性格・構造と性質の関連に関する最近の基礎的知識を土台にした結晶界面科学工学(Interface Science and Engineering)は、結晶界面の性格および原子的構造、界面固有の性質、結晶界面の存在形態、界面の性格・構造と材料プロセスとの関連、結晶性材料の性質に対する結晶界面の影響などについて体系化された知識を提供し、早晚、結晶界面科学工学が一つの有力な学問として材料設計・開発に寄与するものと考えられる。このことは、1970年代から最近まで出版されている結晶界面に関する集録および国際会議の会議録から推察される⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。

ところで、材料設計において対象となるものの大きさと関連学問との間には、図1に示されるような序列体系が考えられる⁽¹⁰⁾。結晶界面の設計・制御に基づく材料設計・開発においては、材料中に存在する重要な組織要素である結晶界面に注目し、個々の結晶界面の特性を生かしながら、同時に界面間の相互作用および幾何学的配置の影響をも考慮した。すなわち、材料を一つのシステムと考えてその機能・性能を考える、いわゆるシステム工学的手法を取り入れた多結晶材料または広い意味での複合材料の材料設計をめざしている。最近の計算機シミュレーションを取り入れた多結晶材料の性質・挙動のモデリングはこのようなシステム工学の考えを含んだ結晶界面設計制御工学的手法

* 東北大学助手；工学部材料物性学科
Applications of Interfacial Design and Control to
Materials Design; Tadao Watanabe (Department of
Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku
University, Sendai)

Keywords: materials design, grain boundary design, grain
boundary structure and properties, grain boundary character
distribution, interface science and engineering

1991年11月25日受理

図1 材料設計における対象物モデルの大きさの序列体系⁽¹⁰⁾.

の材料設計・開発への応用を可能としている。個々の結晶界面の固有の性質をシステムとしての材料の機能・性能に如何に有効に生かし用いるかということが、材料設計における新しいアプローチを必要としている点である。これまで定性的のみ考慮されてきた結晶界面の構造・性質の影響に関する議論が、最近の界面構造と性質の相関に関する定量的かつ系統的な実験あるいは理論的研究により、材料設計の中に取り入れられる段階に至ったことは、材料科学工学の新しい展開である。

2. 個々の結晶界面の性質は界面の性格・構造にどのように依存するのか

結晶界面の性格・構造と性質の相関については、1960年代から最近まで、性格の既知な粒界(または異相界面)を含む双結晶試料を用いて系統的かつ定量的基礎研究がなされ、粒界の物理化学的性質(粒界偏析、粒界腐食、粒界移動、粒界電気抵抗など)、力学的性質(粒界すべり、粒界変形、粒界破壊など)について多くの基礎的知識がこれまでえられてきており⁽⁶⁾⁽¹¹⁾、本特集においても他の著者によって詳しく論じられているので、ここでは要点のみを簡単にふれることにする。

多結晶材料に含まれる個々の粒界の性格・構造が一般には同じでないことが、図2に見られる粒界三重点で交わっている3つの粒界の腐食の度合いの違いから推察される⁽¹²⁾。粒界1, 2, 3の順序で粒界腐食が起こり難くなっており、それぞれ粒界に対応する粒界二面角の大きさから(100° , 110° , 150°)、粒界エネルギーの低い粒界では腐食が起こり難いことを示している。粒界の性格・構造と性質との相関を定量的に調べるためには、性格の既知な粒界を含む幾何学的形状の明確な双結晶試料を用いた実験的研究が一般になされる。

たとえば、図3は多結晶材料の高温変形および破壊、超塑性に重要な役割を果たしている粒界すべりの粒界方位差依存性を、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 対称傾角粒界を含む亜鉛双結晶試料を用いて異なる温度の下で調べた結果を示している⁽¹³⁾。粒

図2 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⁽¹²⁾。

図3 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角亜鉛粒界での粒界すべり量の粒界傾角依存性⁽¹³⁾。

界すべりが粒界方位差に強く依存し、低角度粒界または低 Σ 対応粒界のような低エネルギー粒界において起こり難いことが知られる。また粒界のタイプが異なると粒界方位差に関係なく粒界すべりが起こらないことも明らかにされている⁽¹⁴⁾。多結晶材料の高温変形破壊においては、このように粒界すべりのし易さの異なる多くの粒界が関与して全体の変形または破壊特性・挙動を決定している。しかし実際の多結晶材料にどのような性格の粒界が、どのような頻度で、どのような空間幾何学的配置をとって存在しているのか、それを予測しうる知識体系は未だ確立されていない

い、個々の粒界の性格・構造と性質の相関に基づいて、多結晶体のバルクの性質・性能を予測・設計するためには、ミクロとマクロの橋渡しをなす以下に紹介するような組織因子が必要となる。

3. 個々の粒界の性質と多結晶体のバルクの性質・性能とを結び新しい組織因子

(1) 粒界性格分布 (Grain Boundary Character Distribution, GBCD)

多結晶材料では性格・構造の異なる(それに対応して異なる粒界エネルギーをもつ)粒界が、材料の種類、製造プロセスなどに依存した空間幾何学配置を取って存在しているものと予想される。粒界が関与する多結晶材料のバルクの性質・挙動は、含まれる粒界の性格(粒界のタイプ、粒界方位差などで定義される)、すなわち低エネルギー粒界か高エネルギー粒界か、さらにそれぞれのタイプの粒界の存在頻度、空間的幾何学配置の影響を受けると予想される。著者は十年前程に、多結晶の粒界に係わる性質・挙動を定量的に議論するために、多結晶体に存在する粒界の性格および存在頻度を表す新しい組織因子、すなわち粒界性格分布 (Grain Boundary Character Distribution, GBCD) を導入し、走査電顕-エレクトロン・チャンネルリングパターン (SEM-ECP) 法を用いて実験的に決定してきている。

図4は粒界性格分布の決定の一例として、モリブデン板状単結晶を圧縮加工後に熱処理して作製された多結晶試料

図4 単結晶の加工熱処理によって作製されたモリブデン多結晶での粒界性格分布(初期方位; (110), 加工度82%, 焼鈍条件; 1873 K, 7.2 ks)⁽¹⁵⁾。

の粒界性格分布の様子をしめしている⁽¹⁵⁾。著しい成長により粗大化した結晶粒が高角度の一般ランダム粒界(Rで示されている高エネルギー粒界)に囲まれているのに対して、未発達な小さな結晶粒が点線で示されている低角度粒界に囲まれている傾向のあることが知られる。これは再結晶過程において粒界移動によってひきおこされる粒成長が、周囲の粒界の性格および分布と関連してどのように粒組織を形成するのかという、多結晶体における粒界が関与する粒成長現象における粒界の役割の意味深さを示している。

新しい組織因子の粒界性格分布は、最近その重要性が次第に広く認識され、再結晶、粒成長、応力腐食割れ、破壊過程、破壊靱性、脆性-延性遷移、超塑性、超伝導など粒界が関与する多結晶体の性質、挙動、金属学的現象の定量的議論に取り入れられてきている⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾。種々の方法で作製される実際の多結晶材料の粒界性格分布が、どのような因子によって支配され、粒界が関与する性質・現象にどのように係わっているのかを明らかにすることが、今後の「粒界設計・制御に基づく先端材料の設計・開発」に必要であり、この種の基礎的系統的研究が著者らによってこれまで種々の多結晶材料を用いて行われてきており、その成果が纏めて報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。実際の結晶性工業材料の多くは、融体からの凝固、加工熱処理、焼結、蒸着などのプロセスによって作製されるが、多結晶材料の性質・機能・性能が微細組織に依存することから、同じ材料に対しても作製プロセスが異なり形成される微細組織が異なると、最終的に得られる材料の性質、性能が異なることになる。微細組織の最も重要な構成要素である粒界の設計・制御を中心にした材料設計・開発をめざす著者らの研究において、粒界性格分布に関する基礎的研究が、材料作製プロセスとの関連のもとで系統的になされて来た理由がここにある。以下に簡単に最近の研究結果を紹介する。

単結晶の加工熱処理によって作成された多結晶体では、粒界性格分布が単結晶の初期方位、加工度、焼鈍条件に依存することが明らかにされている⁽¹⁷⁾。加工熱処理によって作成される多結晶体の場合、加工前の素材が単結晶(単結晶的)または多結晶であったかは、粒界性格分布の制御の点から重要なことである。一般に加工熱処理によって作成された金属および合金多結晶体では、粒界性格分布と平均粒径との間に、図5に示されるような相関が認められる⁽¹⁵⁾。すなわち平均粒径が小さくなるにつれて、多結晶体中に存在する低角度および低 Σ 対応粒界(低エネルギー粒界)の存在頻度が高くなる傾向がある。また、より高温で焼鈍された多結晶試料では低角度および低 Σ 対応粒界の存在頻度が低くなる傾向がみられる。粒界性格分布と粒径との間に見出された相関は、多結晶材料の諸性質の粒径依存性を、従来のように単に粒径依存性として見るのではなく、粒界性格との関連で考えることの大切な事を示唆している。粒径そのものは単に粒界の密度を表す幾何学的

図5 金属および合金多結晶体における対応粒界の頻度と平均粒径との関係⁽¹⁵⁾。

パラメータで、粒界の性格および分布については何らの情報も持っていない。

次に最近注目されている急冷凝固法によって作製された多結晶材料における粒界研究の一例として、融体から急冷凝固および焼鈍された Fe-6.5 質量% Si 合金多結晶薄帯の粒界性格分布に関する研究結果⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾を紹介する。急冷凝固のまま、あるいは顕著な粒成長の起こらない条件で焼鈍された微細粒試料は(平均粒径 10~50 μm)、粒方位がランダム分布を示し、粒界性格分布はランダム多結晶体に対して理論的に予想されている値に近い値をとる。これに対して十分に焼鈍され顕著な粒成長を起こした粗大結晶粒試料(800 μm)では、図 6 に示されるように、低角度粒界および特定の Σ 値をもつ低 Σ 対応粒界が高頻度で出現することが観察された。白抜きの棒グラフで示されているのが、ランダム多結晶体に対して理論的に予想された値である。

ところで高頻度で出現した低 Σ 対応粒界の Σ 値は、実は焼鈍によって形成された集合組織のタイプと関係してい

図6 急冷凝固焼鈍された Fe-6.5 質量% Si 合金薄帯中に存在する対応粒界の頻度の Σ 値との関係⁽²⁰⁾。

ることが明らかにされた。集合組織の形成と関連して特定の Σ 値を持つ低エネルギーの対応粒界が優先的に、しかも高頻度で導入されうること、そして低エネルギー粒界の頻度と Σ 値との間に、逆 3 乗根の実験則が成立することが見出され、これは、粒界性格分布の制御に基づく多結晶材料の機能・性能の設計・制御の点から非常に重要な知見であり、特定の性格の粒界を多結晶体中に選択的に導入しうることが実証された。また、本質的に脆性材料と考えられていた Fe-6.5 質量% Si 合金が、急冷凝固および焼鈍によって高い延性をもつようになる原因が、粒界破壊に対して大きな抵抗をもつ低エネルギー粒界の高頻度の導入によることも明らかにされた⁽¹⁹⁾。これは多結晶材料の粒界脆性の制御が粒界性格分布の制御によって可能であることを示す具体例である。良く知られている高融点金属、金属間化合物、セラミックスの脆性が粒界の設計・制御によって制御されるかどうかは、非常に興味深いところである。最近、平野ら⁽²¹⁾⁽²²⁾によって、これまで本質的に脆いとされていた金属間化合物の Ni₃Al 多結晶試料が一方凝固によって作製されることによって、B を添加せずに 50% 以上の延性を示すことが報告されており、この事実、粒界設計・制御による粒界脆性の制御が金属間化合物においても可能であることを示唆しているものと思われる。集合組織をもつ多結晶体が高頻度の低エネルギー粒界を含む傾向のあることは、著者らによって実験的に確かめられている⁽²³⁾。また強磁性材料である Fe-Co 合金多結晶試料の粒界性格分布が磁場中での焼鈍により、磁場の強さと共に系統的に変化することが著者らによって最近見出されている⁽²⁴⁾。

(2) 粒界三重線 (Grain Boundary Triple Lines)

粒界が多結晶体中で互いにどのように連結して空間幾何学配置を取っているのか、それに関してどのようなトポロジ的、結晶学的およびエネルギー的な法則があるのかを明らかにすることは、粒界界面設計・制御の観点から非常に重要な課題である。粒界三重線は多結晶あるいは断面観察では三重点として観察される。このような粒界三重線あるいは三重点が、多結晶体において種々の金属物理学的現象のおこる優先的な場所として働くことが古くから知られている⁽²⁵⁾。しかしながら、Smith の先駆的な業績にもかかわらず、ごく最近まで粒界三重線の性格・構造と性質の相関は等閑視されてきた。ごく最近 Palumbo, Aust は高純度ニッケル多結晶体での粒界三重点での陽極酸化皮膜の破壊と粒界腐食の観察から、粒界三重点に腐食に対して敏感なものと敏感でないものがあることを見出し、これら二種の粒界三重点が Bollmann が粒界構造の面から提案していた⁽²⁶⁾ U 型および I 型の粒界三重線に対応することを明らかにした⁽²⁷⁾。

図 7 に彼らの観察したニッケル多結晶試料における、U 型および I 型粒界三重点での粒界腐食の様子が示されて

図7 ニッケル多結晶の異なるタイプの粒界三重点での粒界腐食の様子⁽²⁷⁾。U型において顕著な粒界腐食が起こることに注目すべき。

いる。交わっている3つの粒界の構造転位の配列が、粒界三重線において他の粒界内の転位と釣り合いが得られない場合、粒界三重線はU型と定義され、余分の歪み場を持ち物理化学的に活性な場所として働くことになる。Palumboらは、この新しい知見をもとに、粒界設計・制御に基づく多結晶材料の応力腐食割れの制御の可能性を提案している⁽²⁸⁾。これまで粒界三重線が再結晶、相変態、腐食など多くの金属物理学的現象において重要な場所と認められていながら、それらの現象の理論的解釈にその重要性を十分に発揮できなかったのは、粒界性格・構造との関連を無視してきたことによると考えられる。今後、粒界三重線または粒界三重点は先に述べた粒界性格分布と関連づけて用いられ、多結晶材料の粒界が関与する微細組織および性質・性能の理解を進めるものと期待される。

(3) 粒界クラスターおよび集合組織(Grain Boundary Cluster and Texture)

多結晶体における粒界破壊、粒界拡散、粒界腐食など、粒界がクラックおよび物質移動の特別な経路となる金属学的現象においては、どのような性格の粒界が、どのような距離にわたって連結しているかということが重要となる。たとえば、粒界破壊を起こし易い高エネルギーのランダム粒界(Rで示されている)が高頻度で互いに連結して多結晶中に存在すると、図8に模式的に示されている経路Bに見られるように、粒界クラックの伝播が止められることなく進行し、多結晶体は典型的な粒界破壊による脆性を示すことになる⁽⁵⁾。このような多結晶体において、性格また

図8 多結晶体における破壊様式と粒界性格分布との関連⁽⁵⁾。ランダム粒界(R)が連結して存在すると典型的な粒界破壊による脆性破壊を生じる。

は性質の同じ粒界が一つの粒界三重線だけでなく、隣接するいくつかの粒にわたって長範囲に連結して集合体(クラスター)を形成する場合とそうでない場合とでは、粒界の役割、影響には差異が生じてくると予想される。粒界クラスターの重要性は多結晶材料の力学的性質ばかりでなく、電子材料における電気抵抗、酸化物超伝導セラミックスの臨界電流密度のような超伝導特性を決定する、粒界性格分布と関係した組織因子として検討されてきている⁽²⁹⁾。粒界クラスターは粒界性格分布の局所的な偏りであり、一つの多結晶体に対する平均的な粒界性格分布とともに、粒界が関与する多結晶体の性質・性能をより定量的に議論し、予測するのに必要な組織因子と考えられる。今後、粒界性格分布の場所的周期性または揺らぎの問題⁽³⁰⁾として検討されう。

多結晶体を構成する結晶粒の方位分布がある特定の方位近くに偏る、いわゆる集合組織が存在すると、高頻度の低角度粒界の存在が予想されるが、この他にある特定の低 Σ 対応粒界のような高角度低エネルギー粒界も高頻度で導入されることを先にのべた。このことは、粒界クラスター、集合組織、高頻度の低エネルギー粒界の存在が、互いに関連し合っていることを示唆している。最近、集合組織と粒界性格分布の相関が注目され⁽³¹⁾、実験的⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽³²⁾および理論的研究⁽³³⁾がなされてきている。集合組織をもつ多結晶材料が特異な性質・性能を示すことは知られているが、このような特異な性質・性能を新たに粒界という面から見直すことによって、今後の粒界設計・制御に基づく材料設計に、これまで蓄積されてきた集合組織に関する知見が生かされるものと期待される。

4. 結晶界面設計の材料設計への応用に関する最近の研究

(1) 粒界性格分布に依存する性質・挙動のモデリング

本質的にその性格・構造に依存する粒界の性質を利用して、多結晶体に望みの機能・性能を持たせようとする場合、粒界性格分布は設計・制御可能な重要な組織因子とな

る。これまで多結晶材料の機能・性能の設計・制御において、このような因子は全く考慮されておらず、そのため、粒界に係わる多結晶材料の性質・挙動を十分に理解し、予測することが出来なかったものと考えられる。以下に示すように、粒界性格分布という新しい組織因子を用いることによって、粒界に係わる金属学的現象のモデリングから多結晶体の性質・挙動を説明し、予測することができる。このようなモデリングによる材料性能・機能の予測は粒界設計に基づく材料設計に重要な指針を与えてくれる。

(2) 粒界脆性制御のための破壊靱性および脆性-延性遷移のモデリング⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾

著者らは、多結晶体の破壊靱性および脆性-延性遷移に対する粒界性格分布の影響を予測するために、次に示すような多結晶体の破壊過程のモデリングをおこなった。2次元多結晶モデルでは六角形網目の粒界配置を考え、3次元多結晶モデルでは空間を隙間なく充填しうる14面体多角形の粒からなる多結晶体を考えている。いずれのモデルにおいても、破壊様式として粒界破壊と粒内破壊とが起こりうると考え、それぞれの破壊様式に従ってクラックが伝播する場合の破壊靱性を、粒界性格分布とくにクラックの優先的な形成、伝播を生じる高エネルギーのランダム粒界の頻度、または破壊に対して大きな抵抗をもつ低エネルギー粒界の頻度との関連に注目してとめた。多結晶体が主に粒界破壊を生じる場合には、破壊経路はジグザグとなり破面は粒界面に対応したファセットからなる。これに対して破壊が主に粒内破壊によって起こる場合、破壊経路は比較的平面的であり、破面は均一平滑な様相を示す。実際の多結晶体の破壊は抵抗の最も小さい経路に沿って起こり、異なる破壊経路をとる多結晶体の破壊過程に対して破壊靱性が導きだされる。粒界破壊は垂直引張応力によって生じるので、応力軸に対して垂直に近いランダム粒界の存在頻度、逆に破壊抵抗の大きい低エネルギー粒界の存在頻度が破壊靱性に関係してくる。実際の多結晶体では異なる性格の粒界が、必ずしもランダムに分布しているとは限らず、とくに集合組織をもつ多結晶体では非ランダム分布をとることも考えられ、解析ではこのような分布状態の違いの影響も調べられている。

次に、より一般的な3次元多結晶体に対する解析から得られた重要な結果を簡単に紹介する。等軸的(アスペクト比 $\alpha=1$)結晶粒からなり、ランダムな粒界性格分布をもつ3次元多結晶体に対して求められた結果が図9に示されている。破壊靱性値が含まれている低エネルギー粒界の全存在比率 f とともに単調に増加すること、そしてその増加の度合いが粒界破壊と粒内破壊それぞれに対する靱性値の比 G_T/G_I が大きい程、すなわち粒界がより脆い材料ほど f の増加による破壊靱性の増加が顕著であることが知られる。低エネルギー粒界の導入による破壊靱性の改善効果が粒界脆性の激しい材料ほど顕著であることが明らかにさ

図9 ランダム多結晶体の破壊靱性に対する低エネルギー粒界の存在比率の影響と、脆性-延性遷移⁽³⁵⁾。

れた。一方、粒内破壊と粒界破壊に対する靱性の比率 G_T/G_I が小さくなると、 f の増加に伴い破壊様式が粒界破壊から粒内破壊へと変化し、脆性-延性遷移の起こることが見出された。また結晶粒の形状効果に関しては、アスペクト比 α の値が大きくなる程、結晶粒の形状が応力軸方向に伸びているほど、破壊靱性のレベルは高く、低エネルギー粒界の頻度が増加することにより脆性-延性遷移が起こりやすくなることが知られる。低エネルギー粒界の導入の効果は結晶粒が応力軸に垂直な方向に伸びている場合に最も顕著であり、予想を裏付けるものである。

以上の解析結果は多結晶体の粒界脆性を制御するために、破壊抵抗の大きい低エネルギー粒界の頻度をどのように増加させ、またどのような幾何学的配置をさせるべきかということに対して一つの指針を与えている。一方向凝固材料および強い集合組織をもつ材料のような、粒界の幾何学配置が方向性をもつ多結晶材料の、破壊靱性に対する粒界性格分布の影響の議論に有益な手懸りとなりうる。

(3) 微細組織制御のための粒成長現象のモデリング⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾

多結晶材料の機能の発現・性能の向上は、特定の製造プロセスと熱処理との組合せにより、望みの性質・性能を生じうる微細組織を導入するのが一般的手法である。これに伴う基本的な金属学的現象は新しい結晶粒の形成と粒成長である。先端材料開発の要求の中で、微細組織の高度な制御が要求され粒成長現象の重要性に対する認識が一段と高まり、粒成長を単一のテーマとした国際会議⁽¹⁵⁾が初めて開かれるに至った最近の状況である。

粒成長は見方を変えと、新しく形成される粒を囲む粒界の形成とその後の移動であると言える。すでに確立され

ていることながら、粒界の形成は粒界の性格・構造と関連した粒界エネルギーの問題であり、粒界移動は粒界の性格・構造に強く依存し、とくに多結晶体においては他の粒界との幾何学的関係にも依存する。これまで粒成長は粒径およびその分布をパラメータとした現象論的な議論に基づいてなされ、粒界の性格・構造を本格的に取り入れた議論はごく最近まで全くなされなかった。しかし最近の計算機シミュレーションによる粒成長のモデリングにおいて、粒界の性格・構造、粒界性格分布の影響の考慮がなされはじめてきており⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、また実験的にも多結晶体における粒成長、微細組織形成が粒界の性格およびその分布との関連で調べられてきているので⁽¹⁵⁾⁽³²⁾、簡単に紹介したい。

加工された単結晶の再結晶、融体あるいは非晶質状態からの結晶化などに際して、どのような性格・構造の粒界が形成されるか、よく知られていない。しかし核形成後の粒成長は成長粒を囲んでいる粒界の移動によって支配されているので、存在する粒界の性格と分布に強く依存することが予想される。Grest ら⁽³⁶⁾は異なるエネルギーをもつ傾角粒界のみを含む多結晶体を考え、粒界間の粒界エネルギーの違いを系統的に変化させた場合の、粒成長および粒組織形成の影響を計算機シミュレーションによって調べている。その結果、粒界エネルギーの差が大きくなるほど、粒組織の不均一性が増すこと、また未成長の小さな粒が低角度粒界に囲まれる傾向のあることを見出している。柴柳ら⁽³⁷⁾は移動度の異なる 2 種類の粒界を異なる比率で含んだ多結晶体での粒成長の計算機シミュレーションから、粒成長に及ぼす初期粒界性格分布の影響を調べ、粒成長における粒界性格の興味ある役割について考察し、粒成長に伴う粒界性格分布の変化の可能性を明らかにしている。この種の基礎的研究は粒成長のみならず組織の安定性、不安定性にも関連しており、異常粒成長の機構の解明とともに、粒成長に関する今後の重要な課題であると考えられる。粒成長の問題は高温材料のような過酷な環境で使用される材料の微細組織の変化、不安定性による材料性能の劣化、信頼性の低下の問題の解決の糸口を与えるものである。

5. 粒界設計に基づく材料設計の今後の課題

個々の粒界の性格・構造と性質の相関に基づき、多結晶材料のバルクの性質・性能を設計・制御するために、粒界に係わる新しい組織因子が導入された。粒界性格分布と多結晶体のバルクの性質・性能との関連が明らかにされつつある。粒界性格分布の既知な多結晶試料を用いての、バルクの性質・性能の実験的研究は、最近の計算機を組込んだ結晶方位解析、粒界性格分布解析など微細組織解析装置の発達により、ますます容易になってきている。粒界の性格・構造と性質に関する基礎的知識と新しい視点にたった粒界設計を両輪とする材料設計は今後、定量的な実験的研究と理論的研究に支えられて展開されることが必要である。

種々の方法による粒界の性格・構造の変化に伴う性質の変化は未だ十分に明らかにされておらず、これは粒界設計に不可欠な情報である。

また粒界の電磁氣的、光学的性質と界面の性格・構造との相関については、未だ十分な基礎的研究がなされておらず、今後の機能材料の粒界設計に対し緊急な課題である。

6. 結 言

粒界および異相界面など結晶界面の設計・制御に基づく材料設計・開発に大きな期待がよせられている。脆性材料の強靱化、粒界脆性破壊の制御は、最近の先端構造材料の設計・開発における基本的要求であり、先端機能材料としての超電導材料、電磁気材料、エネルギー変換材料としての光電材料などに対し材料設計・開発における結晶界面の役割は、今後さらに増えこそすれ、減ることはないと思われる。先に述べたごとく、材料設計・開発のための結晶界面科学工学は今まさに生まれようとしている段階である。生み出すものの苦しみが新しい学問の創造の喜びにとって変えられる時が近いと期待する。

「この世において、時の至った考えほど力強いものはない」

(ヴィクトル・ユーゴ)

文 献

- (1) R. Raj and S. L. Sass (ed.): *Interface Science and Engineering* '87, J. de Phys., **49**(1988), Colloq. C5
- (2) M. H. Yoo, W. A. T. Clark and C. L. Briant (ed.): *Interfacial Structure, Properties, and Design*, Materials Research Society, MRS, (1988), vol. 122.
- (3) J. A. Cornie, (ed.): *Engineered Interfaces in Composites*, MRS Bulletin, **16**(1991), 27.
- (4) 渡辺忠雄: 日本金属学会会報, 「粒界・相界面」特集号, **22**(1983), 95.
- (5) T. Watanabe: *Res Mechanica*, **11**(1984), 47.
- (6) G. A. Chadwick and D. A. Smith (ed.): *Grain Boundary Structure and Properties*, Academic Press, (1976).
- (7) H. J. Leamy, G. E. Pike and C. H. Seager (ed.): *Grain Boundaries in Semiconductors*, Proc. MRS symposium, vol. 5, North-Holland, (1982).
- (8) Y. Ishida (ed.): *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, The Japan Institute of Metals, Supplement to Trans. JIM., vol. 27 (1986).
- (9) J. A. Pask and A. G. Evans (ed.): *Ceramic Microstructure '86: Role of Interfaces*, MRS., vol. 21 (1987).
- (10) J. J. Eberhardt, P. J. Hay and J. A. Carapenter, Jr.: *Computer-Based Microscopic Description of the Structure and Properties of Materials*, Ed. by J. Broughton et al., MRS., vol. 63 (1986), 191.
- (11) M. Rühle, et al (ed.): *Proc. Intern. Conf. on the Structure and Properties of Internal Interfaces*, J. de Phys., **46**(1985), C4.
- (12) T. Watanabe, M. Takazawa and H. Oikawa: *Proc. 8th Intern. Conf. on Strength of Metals and Alloys (ICSMA-8)*, Pergamon Press, (1988), 1357.
- (13) T. Watanabe, S. Kimura and S. Karashima: *Phil. Mag.*, **A49**(1984), 845.

- (14) T. Watanabe, M. Yamada and S. Karashima: *Phil. Mag.*, **A63**(1991), 1013.
- (15) T. Watanabe: *Proc. Intern. Conf. on Grain Growth in Polycrystalline Materials*, Trans. Tech. Pub., (1992), in press.
- (16) K. T. Aust and G. Palumbo: *Proc. Intern. Symp. on Advanced Structural Materials*, Ed. by D. S. Wilkinson, Pergamon Press, (1989), 215.
- (17) T. Watanabe: *Materials Forum*, Anniversary vol. 11 (1988), 284.
- (18) T. Watanabe: *Materials Science Forum*, **46**(1989), 25.
- (19) T. Watanabe, H. Fujii, H. Oikawa and K. I. Arai: *Acta Metall.*, **37**(1989), 941.
- (20) T. Watanabe, K. I. Arai, K. Yoshimi and H. Oikawa: *Phil. Mag. Letters*, **59**(1989), 47.
- (21) T. Hirano: *Acta Metall. Mater.*, **38**(1990), 2667.
- (22) T. Hirano: *Scripta Metall. Mater.*, **25**(1991), 1747.
- (23) T. Watanabe: *Proc. 9th Intern. Conf. on Textures of Materials (ICOTOM-9)*, Societe Française de Metallurgie, (1991), in press.
- (24) T. Watanabe, Y. Suzuki, S. Tanii and H. Oikawa: *Phil. Mag. Letters*, **62**(1990), 9.
- (25) C. S. Smith: *Trans. AIME*, **175**(1948), 15.
- (26) W. Bollmann: *Phil. Mag.*, **A49**(1984), 73.
- (27) G. Palumbo and K. T. Aust: *Proc. Intern. Symp. on Advanced Structural Materials*, Ed. by D. S. Wilkinson, Pergamon Press, (1989), 227.
- (28) G. Palumbo, R. J. King, K. T. Aust, U. Erb and P. C. Lichtenberger: *Scripta Metall. Mater.*, **25**(1991), 1775.
- (29) C. S. Nichols and D. R. Clark: *Acta Metall. Mater.*, (1991), in press.
- (30) T. Watanabe: *Chemistry and Physics of Fracture*, Ed. by R. H. Latanision and R. H. Jones, NATO ASI series, No. 130, Martinus Nijhoff Pub., (1987), 92.
- (31) H. J. Bunge and H. Weiland: *Textures and Microstructures*, **7**(1988), 231.
- (32) J. Harase, R. Shimizu, Y. Nakayama and N. Takahashi: *Materials Forum*, **14**(1990), 276.
- (33) A. Garbacz and M. W. Grabski: *Scripta Metall.*, **23**(1989), 1369.
- (34) L. C. Lim and T. Watanabe: *Scripta Metall.*, **23**(1989), 489.
- (35) L. C. Lim and T. Watanabe: *Acta Metall. Mater.*, **38**(1990), 2597.
- (36) G. S. Grest, D. J. Srolovitz and M. P. Anderson: *Acta Metall.*, **33**(1985), 509.
- (37) 柴柳敏哉, 高谷英明, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **54**(1990), 650.

界面制御雑感

「結晶界面の特集号の頁に若干の隙間ができたので埋め草記事を書かないか」と I 先生からお電話をいただいたのでこれを機会に、今、流行りの結晶粒の微細化や界面制御について日頃考えていることを纏めてみることにした。一口に組織微細化や界面制御と言っても、研究開発分野によってその認識に大きな違いがある。構造用金属材料を素材として扱っている人達にとっては結晶粒の μm オーダーの微細化が課題であるが、その界面の構造を自由に制御すること…例えば、結晶粒界を実用的に $\Sigma 3$ や $\Sigma 11$ 等対応粒界のみからつくると言うこと…はほとんど不可能に近い。したがって、このような結晶粒微細化は界面制御とは言い難い。しかも、構造材料の結晶粒微細化にはコスト面や実用上の問題から自ずと限界があり、極端な微細化は無意味になる可能性が大きい。何故なら、せっかく微細な組織を作っても拡散接合や溶接などの加工工程において熱履歴を受け組織の粗大化が生じ、それによって性能の限界が決まってしまうケースが多いからである。これに対し、最近の非晶質金属の結晶化過程を利用した軟磁性材料の開発等は nm オーダーの微細結晶組織が研究の対象となっており、その界面に存在する非晶質層の存在が特性を支配しているとの報告もあるので一種の界面制御と言えよう。

一方、人為的に界面を制御と言う場合は、平坦な表面に何等かの処理を施し、それによって新しい機能を付与することが多いようである。この界面制御と呼ばれている技術分野自身、極めて広く、これも一まとめには論ずるこ

とはできない。例えば、クラッド材料や鋼材の鍍金や蒸着等によって耐食性の向上を図るもの、イオン注入、溶射や浸炭・窒化など表面の硬さや耐摩耗性等の特性変化を図るもの等、どちらかと言えば従来から広く適用されていた分野に属するものから、人工超格子など原子レベルで界面構造の完全性を追求し磁気特性や電気的性質において従来全く予想できなかった新しい機能を引き出そうとする先端技術まで種々雑多である。特に MBE による GaAs の成長などに適用されるアトミック・レイヤー・エピタキシーなどは芸術的とも言える精密技術である。面白いのはこれらすべてに共通するのが、人為的に制御したもののかどうかに関わらずエピタキシャル成長であり、それは無意識に製造されている金属・合金でも表面の酸化や相変態・析出などにおける異相界面で常に生じていること、また、この界面の原子レベルでの構造の完全性が材料の機能を十分に発揮させるかどうかを支配していることである。したがって、界面構造と言う切口から各種の材料を見直すという試みは極めて有意義なことであり、高分解能電子顕微鏡による構造像の観察や電子論的な界面構造解析は大きな研究分野となっている。ただ、如何なる機能を期待するかは界面制御以前の問題であり、材質とともに界面構造の設計に依存し、種々の研究分野に跨るものである。その意味で今後ますます学際的な界面研究が重要になるように思われる。