

# 討25 粒界偏析および粒界破壊の粒界性格・構造依存性

東北大学工学部

渡辺忠雄

1. 緒言 金属材料は一般に多結晶体で用いられ、多くの粒界を含んでいる。金属材料の物理的、化学的、力学的諸性質が粒界の影響を受けることが知られている。とくに金属材料中に含まれる溶質元素または微量不純物元素が粒界に偏析することによって、金属材料の諸性質が大きく変化する。金属材料は粒界破壊が起こることによって非常に脆化するが、粒界偏析は材料の脆化に密接に関連していると考えられており、粒界偏析が関与した鉄鋼材料の脆化は、今後、解決されねばならぬ重要な課題である<sup>(1)</sup>。ところで最近の、粒界の構造およびその諸性質に関する実験的または理論的研究により、粒界現象が粒界の性格・構造に大きく依存することが明らかにされている<sup>(2,3)</sup>。一方で粒界偏析と粒界破壊との関連が益々に論じられてきているが<sup>(4-7)</sup>、これを粒界構造と関連づけて検討しているような議論は未だなされていない。そこで、ここではまず粒界偏析と粒界破壊が粒界の性格および構造にどのように依存するかを最近の双結晶を用いた研究結果を中心に紹介し、これらの知識が今後の材料設計にどう生かされるかを考えてみたい。
2. 金属材料中に含まれる粒界と異相界面 金属材料中に含まれる内部界面は、粒界(Grain boundary)と異相界面(Interphase boundary)の2種類に大きく分けられる<sup>(8)</sup>。粒界または異相界面の性格および微視的原子構造は、界面の両側の結晶の相対方位差、原子面のずれによって異なる。粒界の場合には、2つの結晶粒の相対方位差の大小によって、低角度粒界(Low-angle boundary)と高角度粒界(High-angle boundary)とに分けられ、さらに高角度粒界の中でも特定の結晶方位関係にある規則粒界として、対称粒界(Coincidence boundary)および面一致粒界(plane matching boundary)が存在する。特定の結晶方位関係にない一般の高角度ランダム粒界(Random boundary)は、規則粒界と転位配列からなる低角度粒界とが重畳した構造をとっていると考えられている<sup>(9)</sup>。異相界面はマトリックスと析出物との界面、一方向凝固合金における相界面、複合材料における相界面として実用材料中に多く含まれ、ledge構造と転位配列とが重畳した構造をとると考えられている<sup>(10)</sup>。
3. 粒界偏析の粒界性格・構造依存性 材料中に含まれる溶質元素あるいは不純物元素は、粒界に偏析することによって粒界エネルギーを低下させ、また結晶中での弾性歪エネルギーを低下させることによって系全体のエネルギーを低下させることができる。粒界偏析が粒界の性格・構造に依存するであろうということは、これまでにしばしば論じられ<sup>(11,22)</sup>、粒界硬化<sup>(13)</sup>、粒界腐蝕<sup>(14,15)</sup>、粒界エネルギーの測定<sup>(16)</sup>から、これを支持する間接的証拠がえられてきたが直接的証拠は示されなかった。ごく最近になって、粒界断面のオーージェ電子分光分析から粒界偏析の異方性がCu-Bi合金で見出され<sup>(17)</sup>、また粒界によって偏析の様子が異なることが明らかにされ<sup>(18)</sup>、このようなことが粒界偏析の粒界性格・構造依存性を示唆しているものと考えられた。しかしながら従来の粒界偏析の研究は多結晶試料を用いて行われ、粒界偏析を測定した粒界の性格・構造が明らかでなく、粒界偏析挙動と粒界の性格・構造との関連を議論できる直接的な実験結果がえられなかった。ごく最近、性格の既知な粒界を含むFe-Si合金<sup>(19)</sup>およびFe-Sn合金双結晶<sup>(20)</sup>を用いたオーージェ電子分光分析法によるあるいはSnの粒界偏析の研究から、粒界偏析度が粒界方位差、とくに粒界の傾角成分に依存し、粒界方位差と共に大きくなることを直接的な実験によって明らかにされた。また、粒界硬度の測定結果との対比から対応粒界では粒界偏析が起こりにくいこと、さらに粒界偏析度の粒界方位差依存性は、粒界偏析度の入るFe-Sn合金系で大きく異なることが明らかにされた。ほかに、焼結実験の技術を用いた粒界エネルギー

測定に関する興味ある実験結果をもとに、粒界偏析の粒界構造依存性に対する検討がなされている。<sup>(21)</sup>

#### 4. 粒界破壊の粒界性格・構造依存性

4-1. 粒界腐蝕、応力腐蝕割れ: 双結晶試料を用いた粒界破壊の研究としては、粒界腐蝕、応力腐蝕割れに関するものが比較的詳細に行なわれている。Boos および Gowx<sup>(22)</sup> は Al 双結晶において粒界腐蝕速度が粒界傾角に大きく依存すること、同じ傾角の粒界においても腐蝕方向が粒界の回転軸と平行な場合、垂直な場合にくらべて大きくなるという粒界腐蝕の異方性を見出している。また対応粒界では粒界腐蝕が起りやすいことが明らかにされ、このことは他の研究者によっても確かめられている。<sup>(23)</sup> 粒界腐蝕が粒界方位差だけでなく、腐蝕方向にも依存することは注目すべきことである。一定応力下での応力腐蝕割れに対する破断時間が、粒界方位差に依存して、方位差が大きくなるにつれて破壊が起りやすくなることが Al-Cu 合金双結晶で見出されている。<sup>(24)</sup> 粒界腐蝕および応力腐蝕割れが対応粒界で非常に起りにくいことは、ステンレス鋼<sup>(25)</sup>、インコネル<sup>(25)</sup> のような実用合金においても認められている。

4-2. 液体金属による粒界破壊: これまで、Al 双結晶の  $\langle 110 \rangle$  傾角粒界の Sn-20wt.%Zn による粒界破壊<sup>(26)</sup>、Zn 双結晶の  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  傾角または  $\langle 110 \rangle$  傾角粒界の Ga による破壊の粒界方位差依存性が調べられている。これらの研究から液体金属による粒界破壊挙動が粒界方位差に大きく依存し、傾角範囲 ( $0 < 30^\circ$ ) では粒界破壊応力が粒界方位差と共に低下すること、また、対応粒界では粒界破壊応力、や粒界でのクラック進展応力が大きくなることが明らかにされている。

4-3. 高温粒界破壊: 高温においては粒界シリが起り、粒界に何らかの不規則なもの(たとえば、粒界析出物、粒界のまがり、段、変形によって生じた ledge)があると、粒界シリに伴ってこのような場所に応力集中が起り、粒界面に働く引張垂直応力が粒界の結合力よりも大きくなると粒界破壊を生じる。高温粒界破壊に重要な役割を果たす粒界シリが、粒界の性格・構造に依存することは、Al 双結晶<sup>(28,30)</sup>、Zn 双結晶<sup>(31,32)</sup>、Cu 双結晶<sup>(33)</sup>、ステンレス双結晶<sup>(34)</sup> を用いた系統的な研究によって明らかにされており、とくに対応粒界およびそれに近い粒界では粒界シリが起りやすいことが知られている。Cu 双結晶の高温クリープ粒界破壊に関する研究<sup>(35)</sup> より、粒界破壊に粒界シリが決定的な寄与をなし、粒界シリを起しにくい粒界では破壊が起りにくいことが確かめられた。高温変形に際しては、しばしば粒界移動も起るが、粒界移動は一種の緩和過程であり、これによって粒界並位の応力集中は除去される。したがって粒界移動が顕著に起ると高温粒界破壊は起りやすくなる。<sup>(36)</sup> 低積層エネルギーの合金でよく観察される  $0.5T_m$  並位の中間温度脆性は、粒界移動が起りやすいことと関連していると考えられている。<sup>(37)</sup> 対応粒界において粒界シリが起りやすく、逆に粒界移動が起りやすいという事実は注目すべきことである。

4-4. 異相界面破壊: 異相界面も粒界と同じく偏析を生じ、また高温では界面シリ<sup>(38,39)</sup> を起して、空洞形成の優先的な場所となりうる。<sup>(41)</sup>  $\alpha/\beta$  黄銅においては、 $\alpha/\beta$  異相界面が  $\alpha$  相または  $\beta$  相の粒界にくらべて高温破壊を起しやすいたことが報告されている。<sup>(42)</sup> 異相界面破壊は多くの多相実用合金ではとくに重要であるが、これまで異相界面破壊に関する基礎的研究、とくに異相界面の性格・構造に関連づけようとする研究はほとんどなされていない。多相合金の高温超塑性現象が異相界面シリ<sup>(43)</sup>、異相界面偏析と関連していると考えられており、今後、異相界面偏析、界面シリ、破壊に関する系統的な研究が望まれる。複合材料とくに一方が凝固共晶合金の高温強度特性は異相界面シリに大きく依存しているのではなかろうかと考えられる。

5. 粒界破壊に及ぼす粒界偏析の影響: あらゆる種の元素が粒界に偏析することによって粒界の結合力が低下するため粒界破壊が起こりやすくなると考えられている。合金鋼では周期律表におけるIV~VI族の元素(Tb: Si, Ge, Sn, Vb: P, As, Sb, Vb: S, Se, Te)が顕著な脆化をひきおこすことが知られており、これらの元素は鉄鋼中に微量不純物元素としてしばしば含まれているものである。粒界偏析が粒界破壊に影響を及ぼす機構についてこれまでいろいろ考えられている<sup>(4,5,7,9)</sup>。いつかの機構によっても、粒界破壊に及ぼす粒界偏析の影響の度合は粒界における偏析の程度に依存する筈であり、粒界偏析度が偏析元素の固溶度<sup>(10)</sup>および粒界の性格・構造に依存することは先にのべた。顕著な脆化をひきおこすことが知られているCuに対するBi, Mnに対するSは固溶度が非常に小さく、粒界偏析度が大きい元素である。ところで、性格の既知な個々の粒界に対して、粒界偏析度と粒界破壊応力との関連を明らかにするような直接的な証拠はまだみあたらない。

6. 粒界設計(Grain Boundary Design). 粒界が材料の諸性質に影響を及ぼす度合は、含まれる粒界の密度、粒界の幾何学的形態、粒界の化学組成、粒界構造に依存することが次第に明らかになってきている。材料の種々の性能に及ぼす粒界の影響には、性能の向上をもたらすものと逆に低下をもたらすものがある。もし性能の低下をもたらす影響をできるだけ抑制し、そして性能の向上をもたらす影響を積極的にたかめることができれば、同じ素材、組成からなる多結晶材料の諸性能を改善でき、さらには、これまで知られていないような性能を有する材料の開発ができるのではないかと期待される。このように材料中に含まれる粒界を制御して、目的にかつた性能の材料を得るという粒界設計にもとづいた材料設計は、将来の材料設計の重要な方策の一つになりうるのではないかと考えられる。つぎに粒界設計の基本的原理として考えられるものを列挙してみる。

- (1). 粒界密度制御(Grain size effect), (2). 粒界の幾何学制御(Inclination effect, Grain shape effect)
- (3). 粒界形態制御(faceting, ledge, 粒界析出), (4). 粒界の化学組成制御(粒界偏析, 脱析出物(PF's))
- (5). 粒界構造制御(Low-angle, coincidence, Near-coincidence boundariesの導入)

上記に示した種々の粒界制御(Grain boundary control)方法の中で、今後とくに注目すべきものは、粒界構造制御であり、これまでに知られていない限り、特異な粒界挙動を示す対称粒界の存在は材料の性能向上に対して非常に有利と考えられ、したがって積極的にこのような粒界を多結晶材料中に導入することによって、新しい材料の開発が可能かも知れない。集合組織をもつた材料の特異な優れた性能は、このような考えに対する一つの示唆を与えてくれる。

## 7. 結言

粒界偏析および粒界破壊に関する最近の研究から、金属材料の脆化に対して重要な役割を果たしていることが指摘されている粒界偏析が、粒界の性格・構造に依存すること、また、脆化の直接原因となる粒界破壊も同じく粒界の性格・構造に依存することが次第に明らかになってきていることを示した。このような観察された粒界偏析、粒界破壊の粒界性格・構造依存性において、粒界偏析、粒界破壊がとくに低角度粒界、対称または近似対称粒界で起こりがたいことから、このような性格・構造の粒界を積極的に多結晶材料中に導入するという粒界設計にもとづいた材料設計が、今後の高性能材料の設計の一方向として考えられる。

## 参考文献

- (1). 鉄鋼基礎共同研究会、微量元素の偏析部会調査報告書(1976年2月)、“鋼中微量元素の偏析と粒界脆化”
- (2). "Grain Boundary Structure and Properties," ed by G. N. Chadwick and D. A. Smith, Academic Press (1976)
- (3). 石田洋一; 表面, 12 (1975), 645-656, “結晶粒界の構造と諸性質”

- (4). M. P. Deah; *Surf. Sci.*, 53(1975), 165-212. "Interface Adsorption, Embrittlement and Fracture."
- (5). C. J. McMahon, Jr., *Grain Boundaries in Engineering Materials*, Claitor's Pub. (1975), 525-552, "Strength of Grain Boundaries in Iron-base Alloys in Metallurgy."
- (6). 鈴木洋夫; 鉄鋼, 13(1975), 319-327, "鉄鋼材料の粒界破壊と不純物偏析"
- (7). C. L. Briant and S. K. Banerji; *Intern. Metals Rev.*, (1978), No. 9, 164-199, "Intergranular Failure in Steel; the Role of Grain Boundary Composition."
- (8). K. R. Kinsman and H. I. Harrison; *Metallography*, 7(1974), 361-396, "Structure of Crystalline Interfaces."
- (9). J. P. Hirsh; *Met. Trans.*, 3(1972), 3047-3067, (10). G. Garmery and C. G. Rhodes; *Met. Trans.*, 6A(1975), 2207-2216
- (11). J. H. Westbrook; *Met. Rev.*, 9(1964), 415-471, "Segregation at Grain Boundaries."
- (12). K. T. Aust; *Can. Met. Quart.*, 13(1974), 133-143, "Selective Segregation at Grain Boundaries."
- (13). J. H. Westbrook and K. T. Aust, *Acta Met.*, 11(1963), 1151, (14). P. R. Krahe and M. Guttman; *Metallography*, 7(1974), 5, (15). T. Ogura, C. J. McMahon, Jr., H. C. Feng and V. Vittek; *Acta Met.*, 9(1978), 1317.
- (16). H. Gleiter; *Acta Met.*, 18(1970), 117, (17). B. D. Powell and D. P. Woodruff; *Phil. Mag.*, 74(1976), 169.
- (18). A. Joshi; *Scripta Met.*, 9(1975), 251, (19). T. Watanabe, T. Murakami & S. Karashima; *Scripta Met.*, 12(1978), 241.
- (20). 清田, 北村, 幸島; 日本金属学会昭和53年秋期大会予稿集(1978年10月), 99, 冶金学会年会報告集(1978年6月), 18.
- (21). H. Sautter, H. Gleiter and G. Bäro; *Acta Met.*, 25(1977), 467
- (22). J. Boos and C. Goux; *Proc. the U. R. Evans Conf. on Localized Corrosion*, (1971), NACE, 421.
- (23). M. Fromenti; *J. de physique*, 36(1975), C4-371.
- (24). 昆, 大谷; 日本金属学会誌, 37(1973), 289, 917.
- (25). 佐藤, 昆, 辻川, 久松; 日本金属学会昭和53年春期大会予稿集(1978年4月), 131.
- (26). 大槻, 水野; 結晶粒界とそれらに付随する諸現象シンポジウム, (1974年7月), 予稿集, 33.
- (27). J. A. Kargol and D. L. Albright; *Met. Trans.*, 8A(1977), 27.
- (28). 清田, 嶋, 幸島; 日本金属学会昭和53年秋期大会予稿集(1978年), 93, 95.
- (29). M. Biscondi and C. Goux; *Mem. Sci. Rev. Metallurg.*, 65(1968), 167.
- (30). P. Lagarde and M. Biscondi; *Can. Met. Quart.*, 13(1974), 245.
- (31). 清田, 山田, 嶋, 幸島; 日本金属学会昭和52年春期大会予稿集(1977年), 91.
- (32). T. Watanabe, N. Kuriyama and S. Karashima; *Proc. 4th. Intern. Conf. on the Strength of Metals and Alloys*, Nancy (1976), 383.
- (33). P. Lagarde and M. Biscondi; *Mem. Sci. Rev. Metallurg.*, 71(1974), 121.
- (34). B. Michaut, A. D'Évent and G. Rainfort; *Mem. Sci. Rev. Metallurg.*, 71(1974), 527.
- (35). T. Watanabe and P. W. Davies; *Phil. Mag.*, 37A(1978), 649.
- (36). C. W. Chen and E. S. Machlin; *Trans. AIME*, 218(1960), 177.
- (37). G. B. Brook and W. E. Duckworth; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A282(1976), 413.
- (38). W. C. Johnson and H. B. Swann; *Met. Trans.*, 8A(1977), 553.
- (39). 高杉, 和泉; 日本金属学会誌, 42(1978), 1089, (40). D. Brandlet, M. Suery and B. Eberhardt; *J. de physique*, 36(1975), C4-281, (41). G. L. Dunlop, E. Shapiro, D. M. R. Taplin and J. Came; *Met. Trans.*, 4(1973), 2089.
- (42). T. G. Langdon; *JM Archives*, 2(1977), 329, (43). J. H. Gilman; *Trans. AIME*, 199(1977), 103, 244.
- (44). J. R. Low, Jr., *Trans. Met. Soc. AIME*, 245(1969), 2487.
- (45). M. P. Deah and E. D. Hondros; *Proc. Roy. Soc.*, A335(1973), 191.