

粒界工学

—オーステナイト系ステンレス鋼への適用を例として(I)

～粒界の性格と挙動～

粉川博之*

1.1 はじめに

通常の金属材料は多くの結晶粒が集まった多結晶体である。図1.1⁽¹⁾に泡模型で2次元的な原子配列を示すように、個々の泡を原子とすると、結晶粒内部は原子が規則正しく密に配列しているが、結晶粒と結晶粒の境界である結晶粒界(以後「粒界」と呼ぶ)は原子の並びが不規則に乱れており隙間の多い配列になっている。このため多結晶体の破壊や腐食のような劣化損傷は、粒界を起点に発生し粒界に沿って伝搬することがしばしばある。したがって、粒界の劣化現象が材料全体の特性を決める場合が少なくない。

一方、粒界での原子配列に関する幾何学的性格・構造に関する基礎研究から、すべての粒界がかならずしも図1.1のように不規則な原子配列をとるのではなく、原子が規則的に配列し隙間の少ない低エネルギー構造の特殊な粒界が存在することが明らかになった⁽²⁾。通常の粒界が高エネルギー構造を有して、粒界劣化現象を引き起こし易いのと比べて、そのような低エネルギー構造の特殊粒界は、粒界劣化現象が起こり難いこともわかってきた⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。その特殊粒界の代表例として、対応(Coincidence Site Lattice: CSL)粒界が挙げられる⁽²⁾。それに対して、高エネルギー構造を有する通常粒界はランダム粒界と呼ばれる。多結晶材料中に対応粒界のような低エネルギー粒界を高頻度に導入することで、粒界劣化現象を引き起こし易いランダム粒界の頻度を減らし、ランダム粒界のネットワークを不連続にすることで粒界劣化現象を抑制できる可能性がある⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。そこで、図1.2にその概念図を示すように、材料中の対応粒界(灰色線)の頻度を高め、ランダム粒界(黒色線)の連結性を壊すことで、粒界劣化現象の発

生・伝搬を抑制し、多結晶材料の特性を向上させることを意図する技術として、「粒界工学(Grain Boundary Engineering: GBE)」⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾が発展してきた。「粒界工学」という言葉は様々な広い意味で用いられることがあると思うが、ここでは上記の意味での「粒界工学」の入門講座として、第1回目にその基礎「粒界の性格と挙動」を、第2回目にその適用「粒界劣化現象の抑制」を、オーステナイト系ステンレス鋼に適用した著者らの研究結果を用いて説明する。

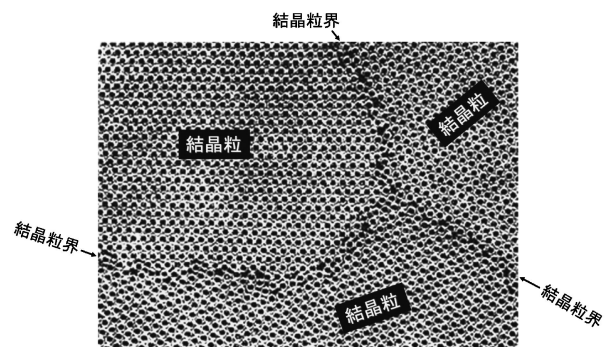


図1.1 泡模型による結晶粒と粒界の原子配列⁽¹⁾。

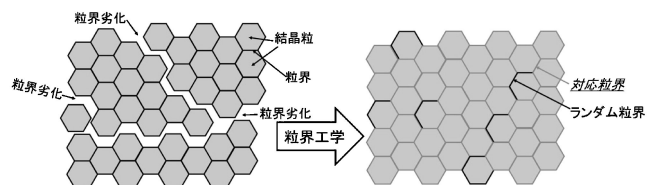


図1.2 粒界工学による材料特性の向上の概念図。

* 東北大学教授；大学院工学研究科材料システム工学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Grain Boundary Engineering —Application to Austenitic Stainless Steels (I)～Character and Behavior of Grain Boundaries～; Hiroyuki Kokawa (Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: grain boundary engineering, coincidence site lattice, austenitic stainless steel, grain boundary character
2012年9月19日受理

1.2 対応粒界

図1.3は、対応粒界での原子配列の例として1964年 Brandon らの論文⁽¹⁰⁾に描かれた模式図である。体心立方結晶中にある一つの粒界(ABCD)とそれに隣接する上下2つの結晶粒の原子配列を丸印で示している。2つの結晶粒はいずれも(110)結晶面が紙面に並行で、紙面に垂直な両結晶粒に共通の[110]結晶方向を回転軸として約50.5°相対的に回転した結晶方位関係にある。白丸も黒丸も同じ原子であるが、黒丸の原子は粒界の存在に関係なく、2つの結晶粒に共通した大きな超格子を形作っている。すなわち、黒丸の原子は上下2つのいずれの結晶粒においても正規の結晶格子位置に存在することになるため、粒界のA-BやC-D部分にある黒丸の原子は、粒界位置にあるにもかかわらず両方の結晶格子位置にあるため、通常(図1.1)に比べて粒界での原子配列は規則的で乱れや隙間が非常に少ない粒界構造になっている。この黒色の原子位置を対応格子点と呼び、黒色の原子より形作られる格子を対応格子と呼ぶ。そして、粒界に隣接する2つの結晶粒が対応格子を形成する場合にその粒界を対応粒界と呼ぶ。図1.3の2次元原子配列では11個の原子に対して1個の対応格子点が現れるが、紙面に垂直方向に1原子面隔てた紙面に平行な原子面で見ても、少し全体が平行移動するものの、図1.3と同じ原子配列が得られるので、3次元的にも11個の原子に対して1個の対応格子点が現れる。結晶格子の単位胞の体積に対する対応格子の単位胞の体積の割合の逆数を Σ 値と定義されことから、図1.3の場合を、 $\Sigma 11$ の対応格子と呼び、両結晶粒の結晶方位関係(あるいは $\langle 110 \rangle$ 軸周りに約50.5°の回転関係)を $\Sigma 11$ の対応方位関係、そこにできる粒界を $\Sigma 11$ の対応粒界と呼ぶ。

図1.3のような対応方位関係は、幾何学的に多くの回転軸と回転角度の組み合わせで出現する。例えば、体心立方晶や面心立方晶を含む立方晶では、表1に示すように $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ の結晶方向軸まわりの回転で、 Σ 値が3~19の

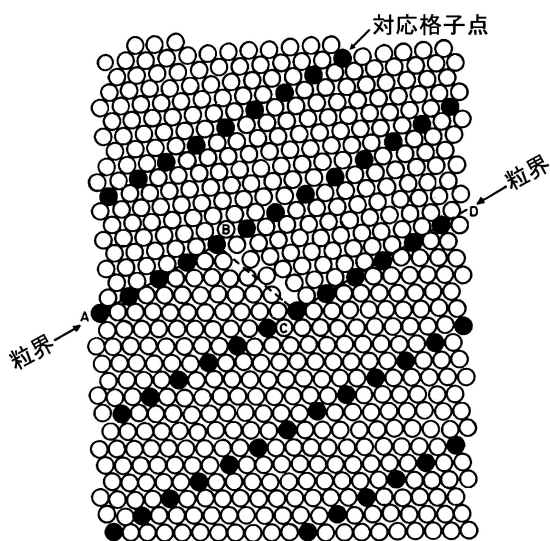


図1.3 体心立方結晶における[110]軸回りに約50.5°の回転関係をもつ $\Sigma 11$ 対応粒界の2次元原子配列⁽¹⁰⁾。

場合だけでも対応格子がたくさん存在する。立方晶では Σ 値は奇数をとる。 $\Sigma 13a$ や $\Sigma 13b$ のように Σ 値にa, bがついているのは、 Σ 値は13で同じでも対応格子の形が異なる場合があるので、それらを区別するためである。 Σ 値が小さいほど対応格子点密度は高くなり、 $\Sigma 1$ は単結晶を意味する。 Σ 値が大きくなると対応格子点密度が下がり、低エネルギー粒界としての性格が弱まって行くと考えられることから、 Σ 値が29以下を対応粒界とし、それを超える場合はランダム粒界とすることが多い。また、 Σ 値が29以下でも、粒界での結晶方位関係が正確な対応方位関係からあまりずれていない場合を対応粒界としている。そのずれは粒界に隣接する結晶粒間の結晶方位関係を表す回転行列と正確な対応方位関係の回転行列のずれを表す回転行列の回転角度 $\Delta\theta$ で示され、対応粒界としての粒界構造を維持できる許容ずれ角度の最大値 $\Delta\theta_c$ として Brandon が提案した基準式 $\Delta\theta_c = 15/\Sigma^{1/2}$ (度)⁽¹¹⁾がよく使われる。これは単結晶($\Sigma 1$ 対応粒界)からのずれ角度15°までを小角度粒界として通常転位導入で単結晶が維持されることに類似して、正確な対応粒界の粒界構造からのずれを粒界転位(DSC(displacement shift complete)転位⁽¹²⁾)がある程度まで補って対応粒界構造を維持すると仮定し、その許容最大ずれ角度 $\Delta\theta_c$ が Σ 値に依存して減少する式で表したものである。以上のように、 Σ 値が29以下の対応方位関係からのずれ角度が $\Delta\theta_c$ 以下の場合を対応粒界とし、それ以外をランダム粒界とすることが多い。

しかし、粒界での原子配列は、隣接する2結晶粒の相対結晶方位関係のみではわからず、粒界面の向きや位置などに依存するが、微小領域の高分解能観察など特殊な場合を除けば、通常一般のバルク多結晶材料の粒界面を原子サイズレベルで3次元のかつ統計的に把握する実験の手だては、現時点ではまだない。そのような理由もあって、隣接結晶粒の結晶方位関係が対応方位関係にある粒界を対応粒界と呼ぶことが多い。ただ、対応方位関係にある場合には、粒界が対応格子点密度の高い面を含む確率が高いと考えられる。例えば図1.3の粒界は、対応格子点密度が高く原子配列が規則的で乱れが少なく隙間が少ないA-B部分とC-D部分の間に、対応格子点密度があまり高くないB-C部分を含むようなステップ形状を採っているが、このように対応方位関係にある粒界は低エネルギー原子配列部分を含むようにたどる微小なステ

表1 立方晶の対応方位関係($\Sigma = 3 \sim 19$)と回転軸/回転角の組み合わせ。

$\langle 100 \rangle$		$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$	
22.62°	$\Sigma 13a$	26.53°	$\Sigma 19a$	27.80°	$\Sigma 13b$
28.07°	$\Sigma 17a$	38.94°	$\Sigma 9$	38.21°	$\Sigma 7$
36.87°	$\Sigma 5$	50.48°	$\Sigma 11$	46.83°	$\Sigma 19b$
53.13°	$\Sigma 5$	70.53°	$\Sigma 3$	60.00°	$\Sigma 3$
61.93°	$\Sigma 17a$	86.63°	$\Sigma 17b$	73.17°	$\Sigma 19b$
67.38°	$\Sigma 13a$	93.37°	$\Sigma 17b$	81.79°	$\Sigma 7$
112.62°	$\Sigma 13a$	109.47°	$\Sigma 3$	92.20°	$\Sigma 13b$
118.07°	$\Sigma 17a$	129.52°	$\Sigma 11$	147.80°	$\Sigma 13b$
126.87°	$\Sigma 5$	141.06°	$\Sigma 9$	158.21°	$\Sigma 7$
143.13°	$\Sigma 5$	153.47°	$\Sigma 19a$	166.83°	$\Sigma 19b$
151.93°	$\Sigma 17a$			180.00°	$\Sigma 3$
157.38°	$\Sigma 13a$				

ップやファセット形状で全体の粒界エネルギーを下げる事が可能だと考えられる。実際、粒界に関わる多くの現象で、対応方位関係にある粒界が、ランダム粒界と比較して特別な挙動を示す実験結果が少なからず得られている。

1.3 粒界の性格と挙動

上述のように、個々の粒界は幾何学的に異なった原子配列をとっていて、異なった個性を有するものと考えられるが、粒界劣化現象に影響を及ぼす粒界の性格として、大きく「対応粒界」と「ランダム粒界」に分類できる。粒界の性格は、隣接する2結晶粒の相対結晶方位関係と粒界面結晶方位で決められるが、前述のように、バルク多結晶材料の粒界面の3次元的に把握が実験的に困難なこともあって、ここでは対応方位関係を有する粒界を「対応粒界」、それ以外を「ランダム粒界」と呼ぶことにする。以下に、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食を例に、粒界の性格と挙動を調べた実験結果⁽³⁾⁻⁽⁵⁾を示す。

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐熱耐食材料として優れ、発電や化学プラントなどで非常に過酷な環境で使用されるが、粒界腐食や粒界型応力腐食割れなどの粒界劣化現象の克服が大きな課題として残されている。例えば図1.4⁽³⁾⁻⁽⁵⁾に示すようなSUS304オーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食(ウェルドディケイ)などがその典型として挙げられる。溶接時の熱履歴で、クロム炭化物が粒界析出し粒界近傍にクロム欠乏が生じる鋭敏化現象に起因する粒界腐食である⁽¹³⁾。図1.4の粒界腐食領域の個々の粒界に着目すると、すべての粒界が同様に腐食しているのではなく、深く溝状に腐食されている粒界もあれば、ほとんど腐食が認められない粒界もある。このように粒界によって腐食の程度が異なることには、個々の粒界の性格が関与していると考えられる。図1.5はウェルドディケイ領域にある粒界三重点の写真で、(a)光学顕微鏡(OM)、(b)走査電子顕微鏡(SEM)で同じ部分を示す。GB1の粒界はほとんど腐食が見られないが、GB2の粒界とGB3の粒界はともに深く溝状に腐食されている。各粒界に隣接する結晶粒間の結晶方位関係の解析結果から、GB1は対応粒界($\Sigma 5$)、GB2とGB3はランダム粒界と判定された。同様な観察をウェルドディケイ領域の数多くの粒界に対して行った結果、対応粒界は腐食され難く、ランダム粒界は腐食され易い傾向にあった。図1.6に同ウェルドディケイ領域の粒界の透過電子顕微鏡(TEM)写真を示すが、結晶方位関係の解析結果、析出の見られない(a)の粒界は対応粒界($\Sigma 9$)で、たくさんの析出物の見られる(b)の粒界はランダム粒界と判定された。同様な観察をウェルドディケイ領域の数多くの粒界に対して行った結果、対応粒界はクロム炭化物が析出し難く、ランダム粒界には析出し易い傾向が認められた。

図1.7はクロム炭化物析出温度の1000 Kで種々の時間高温保持後水焼き入れしたSUS304オーステナイト系ステンレス鋼中の多くの粒界をTEM観察して、粒界の性格と粒界クロム炭化物析出の有無との関係を整理した結果⁽⁵⁾である。各粒界の結晶方位関係に最も近い $\Sigma 29$ 以下の対応方位関係の

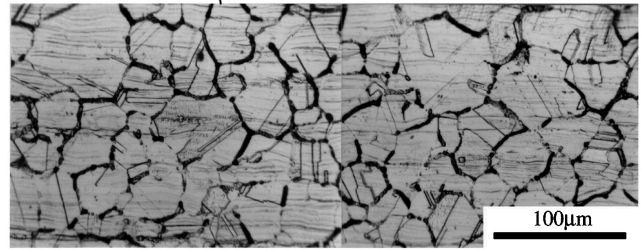
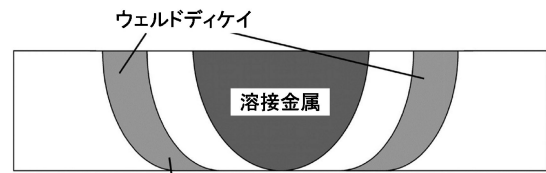


図1.4 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食(ウェルドディケイ)⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

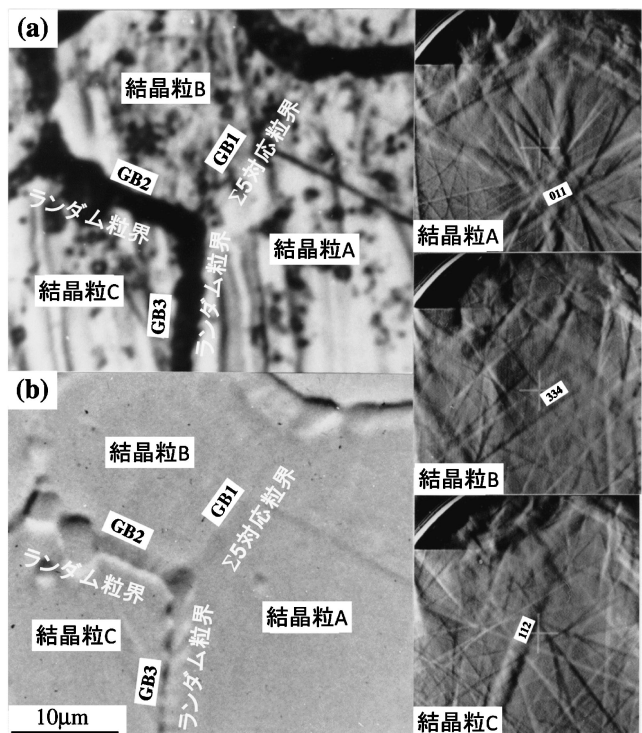


図1.5 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼ウェルドディケイ領域における粒界の性格と粒界腐食⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

Σ 値を横軸に取り、縦軸にその対応方位関係からのずれ角度 $\Delta\theta$ が取ってある。各粒界へのクロム炭化物析出の有無の臨界線を1000 Kでの保持時間 t ごとに実線で示してあり、図中の各臨界線の右上側では粒界析出し、左下側では粒界析出が見られない。臨界線は保持時間の増加とともに左下方向に移動し、粒界析出領域が広がって行く。各臨界線はおおまかに $\Delta\theta/\Delta\theta_c$ に比例して引くことができ、臨界線の $\Delta\theta/\Delta\theta_c$ の値は t の増加とともに減少している。すなわち、粒界へのクロム炭化物析出は鋭敏化温度での保持時間の増加とともに顕著になるが、対応方位関係の Σ 値およびずれ角度 $\Delta\theta$ が小さいほど生じ難く、対応粒界はランダム粒界に比べて鋭敏化し難く粒界腐食し難いと考えられる⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。その理由は、高エ

