

材料の明日を拓く

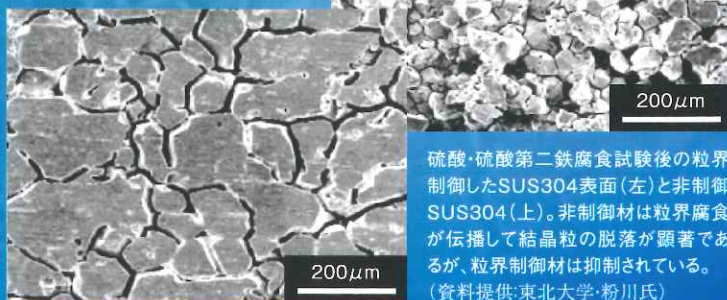
表面・界面の制御・評価技術

界面制御によって創られる 新たな材料の機能

共存する2相の境界である「界面」。

材料の多様化と複合化が進むことによって、さまざまな材料の界面における相互作用の研究が重要となってきた。

これまでの材料設計・開発のアプローチとは異なる視点からの研究開発も進められており、界面制御によって新たな機能が生まれる可能性も秘めている。



硫酸・硫酸第二鉄腐食試験後の粒界制御したSUS304表面(左)と非制御SUS304(上)。非制御材は粒界腐食が伝播して結晶粒の脱落が顕著であるが、粒界制御材は抑制されている。
(資料提供: 東北大学・粉川氏)

新たな視点から進む界面制御へのアプローチ

とある材料開発の研究棟の片隅には、なぜか水槽が設置してある。水槽の中にいるのは大きく成長したアワビだ。実はこのアワビは高靱性複合材料の研究試料である。

アワビの貝殻は落としても、ハンマーで叩いてもそうそう割れない。貝殻の成分は炭酸カルシウムであり、つまり脆いセラミックスで構成されている。アワビの貝殻を完全に壊すには、一般の炭酸カルシウムを壊すときの数千倍のエネルギーが必要となる。脆い材料を用いながら、なぜ強靱なのか。貝殻の積層構造の界面の研究が行われている。

近年、増加している多種多様な異種材料の複合・接合は異相界面を導入することとなり、不均質構造(ヘテロ構造)の制御が材料設計・開発の新たなアプローチとなりつつある。研究しつくしても解決しない課題には、従来と異なる視点や発想が必要となる。最近ではバイオメティクス(生物模倣)と呼ばれる、自然界における生物の機能・構造から、新しい材料開発のヒントを得ようというユニークな研究が行われている。

アワビの貝殻は構造がシンプルなこともあり、長く研究対象となってきたが、その高靱性化機構を明らかにし、ナノオーダーの領域で破壊挙動を制御できれば、強度と靱性を両立させた材料を実現できる可能性があるという。

アワビの貝殻(真珠層)の構造は、厚さ200~700nmの炭酸カルシウム(アラゴナイト)プレートが、軟らかい有機相を間にはさみながら2000枚程度重ねられた有機/無機複合材料となっている。貝殻の高靱化機構は複数のメカニズムが破壊の各段階で働く複雑なもので、なかには人工の複合材料でもみられる高

靱化機構もあるが、それが人工材料より2桁小さいスケールで発現することが特徴である。また人工材料と大きく異なる点は、貝殻の積層構造の界面がすべるほどすべり抵抗が増すことである。その機構は解明されていないが、プレート表面の凹凸によるすべり抵抗、または粘弾性の有機相によるすべり挙動の制御が指摘されている。

貝殻のような微細構造を均一かつ緻密に形成することは困難であるが、貝殻の特徴をヒントに金属を使用して積層材料を試作するなど、応用が進められている。またナノオーダーの積層構造は熱的、電氣的、磁氣的に優れるため、多分野での応用が期待されている。

接合界面を制することで広がる材料の可能性

複合材料の材料設計においては、材料同士が接する「接合界面」の制御が重要となる。身近にある製品や構造物のほとんどは、同種または異種材料の組み合わせで成り立っており、接合部では接合前のマイクロ構造が失われていることが多く、局部的に性質が低下している場合がある。そのため接合部や接合界面での構造や性質の解析、評価等が重要になっている。

溶融溶接よりも残留応力や変形量が小さい摩擦攪拌接合(FSW)は、アルミニウム等の低融点金属を対象に進められてきたが、最近になって鉄鋼材料等の高融点金属を対象とした研究が国内外で活発に行われている。鉄系材料への適用の鍵は高融点金属用FSWツールの開発である。鉄系材料の場合、FSW接合時にツールが摩耗し、ツール材が攪拌部内に残存して、基材の鋼合金成分と化学反応を引き起こす場合がある。例

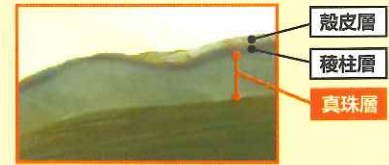


●アワビの貝殻

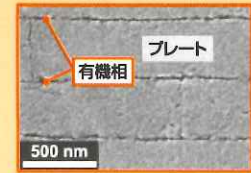
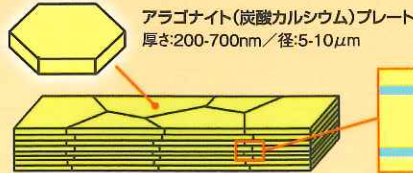
光ってみえるのは光の波長と同程度の薄い板を重ね合わせたときにみえる干渉色で、真珠と同じ積層構造になっている。

●アワビの貝殻の構造

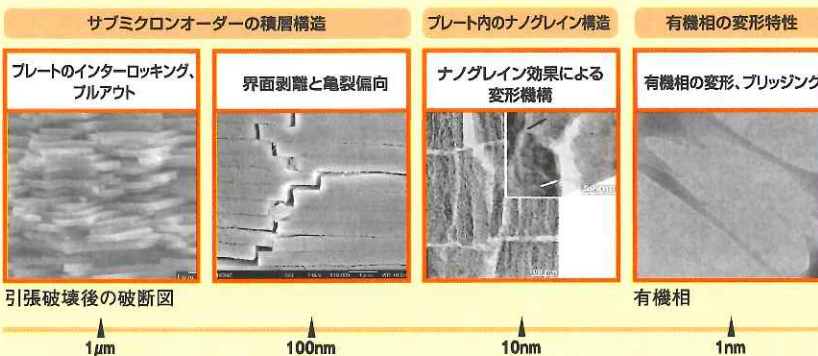
アワビは自らの養分で貝殻を作るわけではなく、有機相という粘液を表面に分泌すると、その上に海水に含まれた炭酸カルシウムが析出する。それを繰り返して積層構造をつくっている。



真珠層

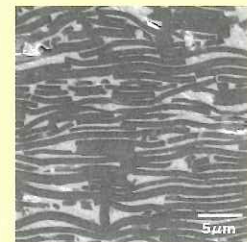


●アワビの貝殻真珠層の階層的な高靱化機構

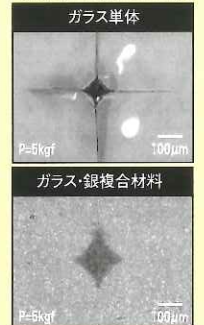


●人工的に界面に金属を配した積層材料

貝殻の特徴をヒントに、有機相の代わりに銀、アラゴナイトの代わりにガラスを用いた積層材料が試作された。



亀裂の導入と破壊挙動の観察



資料提供: (独)物質・材料研究機構・垣澤氏

例えばPCBN(多結晶立方晶窒化ほう素)ツールにて得られたステンレス鋼FSW部ではツール摩耗残存物がステンレス鋼マトリックスと反応し、著しい耐食性劣化を引き起こす反応生成物が形成されることがわかっている。そのため接合界面の組織と特性等の解析、評価等が行われるなど、鉄系材料やTi合金へのFSW適用の期待が高まっている。

結晶界面に着目した材料開発

鉄鋼材料の結晶粒に注目すると、ここにも界面が存在する。粒界である。鉄鋼材料は結晶粒が多数集まった多結晶体でできているが、隣り合う結晶粒の原子の列がどのような角度で接

しているかによって、その性格・構造は多様に変化し、さまざまな粒界・界面物性が発現する。これが材料全体の物性に大きな影響を及ぼす。

粒界の影響は、材料の性能向上をもたらすものと性能の低下をもたらすものがあり、そこで性能低下をもたらす粒界の影響を抑制し、性能向上に寄与する粒界の影響を増大することができれば、材料特性を向上させ、さらには新しい機能を持つ材料開発の可能性さえ秘めている。しかし実際の材料中にどのような性格・構造の粒界がどのような頻度で、どのような幾何学配置で存在しているかは近年まで十分解明されていなかった。

1980年代初頭から「粒界性格分布」と呼ばれる組織因子が導入され粒界への理解が早まった。これは、異なる性格をもつ粒界の存在頻度を統計的に表すものである。1990年代後

半にカナダの研究者らがこの粒界性格分布の制御を通じて、耐応力腐食割れや耐クリープ特性が向上することを実証し、「粒界工学」(Grain Boundary Engineering, GBE)という研究分野が確立された。

近年、高分解能電子顕微鏡法による原子直視観察や第一原理計算などの手法によって、粒界の研究は著しく進展した。特にEBSD (Electron Back Scatter Diffraction) 法は、電子線回折

●FSW点接合した試験片の断面



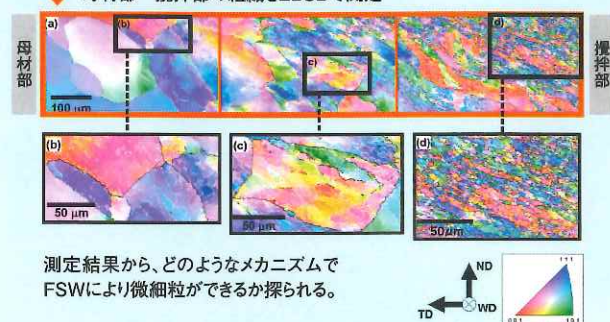
写真提供: 東北大学大学院工学研究科

EBSD測定結果の例

摩擦攪拌した純鉄の断面写真



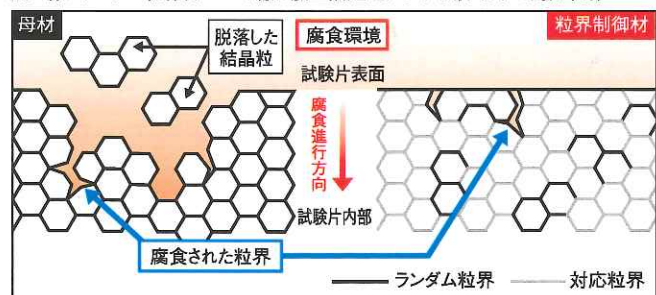
母材部～攪拌部の組織をEBSDで測定



資料提供: 東北大学大学院工学研究科

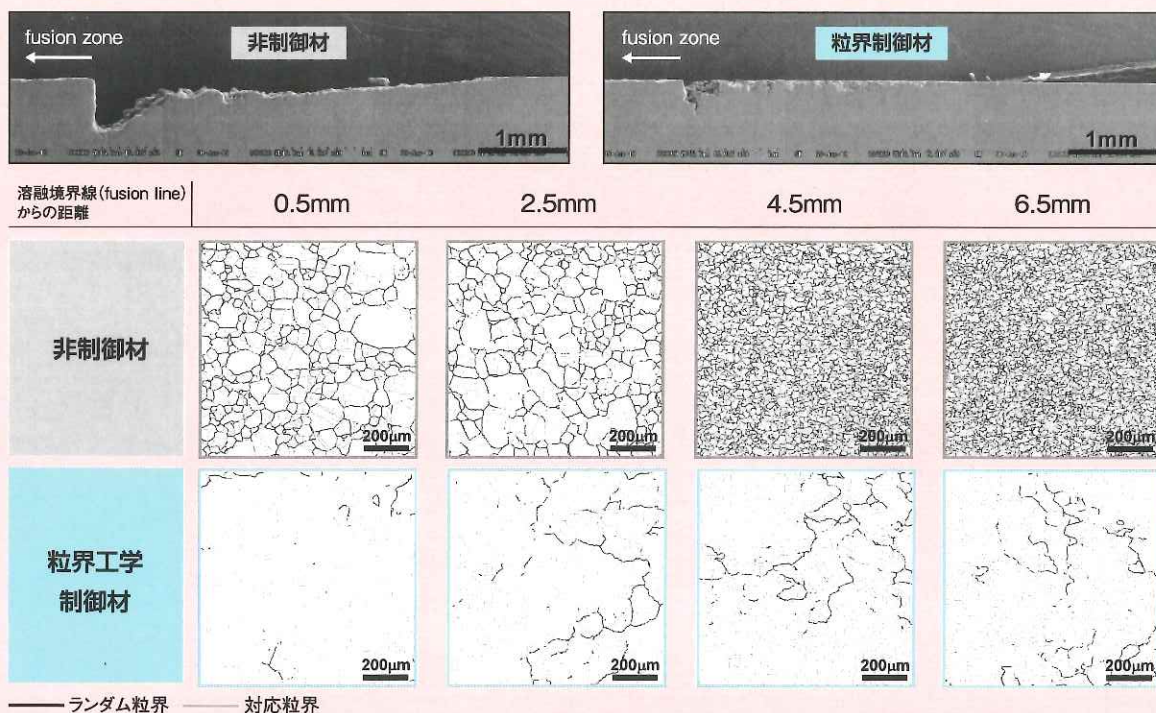
粒界制御による粒界腐食抑制のメカニズム(模式図)

黒い線はランダム粒界、グレーの線は加工熱処理によって導入された対応粒界



粒界制御によるオーステナイト系ステンレス鋼ナイフラインアタックへの抑制効果 — 硫酸-硫酸第二鉄腐食試験

ランダム粒界(黒い線)が多く存在する材料は腐食が大きい。対応粒界(グレーの線)が多く存在する材料では腐食が抑制されている。



資料提供: 東北大学・粉川氏

法によって容易にかつ広い領域の結晶情報を得ることができ、得られた情報から、粒界の基礎的研究が進められている。

粒界性格を制御して粒界劣化現象を抑制

金属の結晶の内部は原子が規則正しく密に並んでいるが、粒界では原子配列が乱れている。そのため材料の腐食や割れが粒界で生じることが多いことが知られている。化学・原子力プラントなどに使用されるオーステナイト系ステンレス鋼の溶接熱影響部における粒界腐食(ウェルドデケイ)はその典型例である。

ここで重要なことは、すべての結晶粒界で腐食が起きるわけではなく、ほとんど腐食を起こさない粒界も存在するというのである。調べてみると、腐食を起こす粒界は原子の隙間が多く高エネルギーであり、腐食を起こしにくい粒界は原子の隙間が少なく低エネルギーとなっている。高エネルギー粒界(ランダム粒界と呼ぶ)は、Cr炭化物の成長が速く、Cr欠乏、鋭敏化、粒界腐食が生じ易い。一方、低エネルギー粒界(対応粒界と呼ぶ)はCr炭化物の成長が遅く、Cr欠乏、鋭敏化、粒界腐食が生じ難い。

そこで粒界の原子配列を隙間の少ない構造に変え、対応粒界密度を増加させ効率的に分布させることで、粒界劣化現象を抑制する研究が進められている。オーステナイト系ステンレス鋼に

対する粒界工学制御では、加工熱処理によって材料に高い対応粒界密度を導入し、その結果、制御材は優れた耐粒界腐食性を示すことが確認されている。この他にもナイフラインアタックや過不働態腐食等のオーステナイト系ステンレス鋼の粒界劣化現象も粒界性格を制御することによって抑制できることが確認されている。さらに対応粒界は粒界すべりも生じ難いことが報告され

ており、高温クリープ粒界破壊に対しても粒界制御による破断抑制が期待できる(詳細は本文●ページ参照)。

実用材料への適用はこれからであるが、これまでの材料開発において未解決であった課題や、あるいは、これまでにない機能を持つ材料の開発において、結晶界面に着目した研究は、新たなアプローチとして注目されている。

界面現象をナノスケールで計測 共振すり測定法の開発とナノトライボロジーへの応用

界面にはさまざまな相互作用が働いているが、極小の世界ではどのような現象が起こっているのだろうか。ナノスケールの世界での摩擦・潤滑特性等に関わる研究はナノトライボロジーと呼ばれている。研究が進むにつれて明らかになった現象もあり、その研究動向が注目されている。

2つの表面間に挟まれた液体は、表面間距離がナノメートルレベル以下で減少すると、表面との相互作用や分子運動の制限(閉じ込め効果)により、バルクとは著しく異なる特性を示すことが知られている。このようなナノ空間中の液体の特性や構造を理解することは、精密化・高性能化が求められている先端技術において重要となっている。

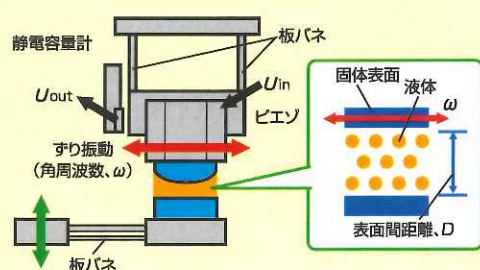
東北大学多元物質科学研究所・栗原研究室では、ナノ空間中の液体の特性を調べるために、共振すり測定法を開発した。この方法では、2つの固体表面間に挟まれた液膜の厚み(表面間距離、 D)をマイクロメートルから接触までサブナノメートルの精度で変えながら、片方の表面を平行にすり振動させ、その時の振幅・共振周波数(共振カーブ)を測定する。共振カーブから液体試料のトライボロジー特性、粘性、構造化などを評価することができる。さらに測定対象を広げるため、不透明な表面についても測定可能なツインパス型表面力装置を開発しており、今後さまざまな分野への応用が期待される(詳細は本文●ページ参照)。

共振すり測定法を用いて以下のような知見が得られている。

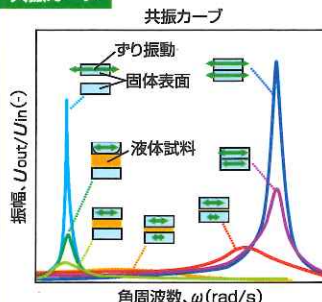
● 固体表面間に存在する水や水溶液の分子レベルでの挙動の研究は、生体内での摩擦・潤滑や多くの自然現象における水の役割を解明する上で重要である。雲母表面間のNaCl水溶液について共振すり測定を行ったところ、雲母表面間の水は、 $D=1\text{nm}$ 以下において粘度が上昇するが(バルク水の $10^2\sim 10^4$ 倍)、潤滑特性も保っていることを観測した。これは、生体内での関節の潤滑が水によってなされていると考えられていることから興味深い知見である。

● 液晶に色素を添加した色素-液晶2成分系を潤滑油-添加剤2成分系のモデルとして、雲母表面間でのナノトライボロジー特性について評価を行った。色素-液晶2成分系では、 $D=5\text{nm}$ 付近において、液晶のみの場合には観測されなかったスティックスリップ現象が観測された。これは、色素が存在することで、すり振動によるすべりが起こり易くなるためと考えられる。

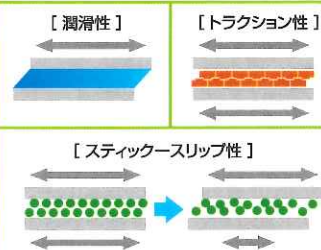
共振すり測定の様式図



共振カーブ



共振すり測定によりわかる
ナノトライボロジー特性



資料提供: 東北大学・栗原氏