

材料の破壊メカニズムを原子レベルで解明

1. 発表者

幾原 雄一（東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 教授）
柴田 直哉（東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 教授）
栃木 栄太（東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 助教）
近藤 隼（京都大学構造材料元素戦略研究拠点 特定助教）

2. 発表のポイント

- ◆透過電子顕微鏡（TEM）を用いた応力印加その場観察法（注1）により、材料の強度を支配する結晶粒界（注2）の破壊現象を原子レベルではじめて解明した。
- ◆アルミナ（ Al_2O_3 ）の粒界に偏析したジルコニア（Zr）層（アルミナージルコニア添加系）を対象に研究を行い、結晶粒界に偏析（注3）した3原子層の非常に薄い偏析層の中心を亀裂が進展し、破壊が進行していく現象を直接解明した。
- ◆種々の材料の粒界破壊のメカニズムが解明され、破壊しにくい材料の開発につながる事が期待できる。

3. 発表概要

一般に用いる材料は多結晶として用いられる場合が多く、その強度は結晶粒界の強度に左右されています。したがって、材料開発の現場では、種々の第二元素を添加し、粒界に第二元素を偏析（注1）させることで、材料強化を行う手法がとられています。しかし、粒界がどのように破壊し、偏析元素がどのような役割をしているかが現在においても原子レベルではよく分かっておらず、材料設計のための基本的な要素がブラックボックスになっていました。

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構の幾原雄一教授、柴田直哉教授、栃木栄太助教および京都大学構造材料元素戦略研究拠点の近藤隼特定助教のグループは、透過型電子顕微鏡法（TEM）を用いたナノスケールの応力印加その場観察（図1）を行うことで、偏析粒界を進展する亀裂をリアルタイムで可視化することにはじめて成功しました（図2）。従来、亀裂の伝播はエネルギー最小となるように粒界に沿って直線的に破壊するものと考えられており、粒界破壊エネルギーの計算など材料設計に必要なパラメータは、破壊が粒界に沿って直線的に生じることを仮定して解析されてきました。しかし、偏析粒界における亀裂伝播過程を詳細に解析した結果、亀裂は偏析層の中をジグザグに進展することが判明しました。図3の原子分解能走査透過型電子顕微鏡像（注4）示すようにアルミナ粒界には原子レベルで3層のジルコニウム偏析層が存在します（図3）。これをその場破壊させると片側の結晶には2層のジルコニウム層が残り、もう一方の結晶にも2層のジルコニウム層が残ります（図3）。この結果は、亀裂がジルコニウム偏析層の真ん中をジグザグに進展したことを示しています。このような破壊形態はこれまでに予想されなかったことですが、その場破壊実験によりはじめて明らかとなりました。このジグザグ破壊のエネルギーを第一原理計算（注5）した結果、この破壊形態がエネルギー的にも低いことが判明しました。本結果は、粒界に偏析する元素の種類によって材料強度が異なることを示唆しています。本研究結果は粒界の材料強度特性への影響に関して基礎的

知見を与え、今後、粒界制御により同一材料でも高強度な構造材料を創製するための設計指針に繋がる重要な成果となります。

本研究は、本研究は、科学研究費補助金・特別推進研究(JP17H06094)および文部科学省元素戦略プロジェクト構造材料元素戦略研究拠点の助成のもと行った研究成果であり、日本時間5月8日(水)午後6時(英国時間:8日(水)午前10時)に英国科学誌「Nature Communications(ネイチャー・コミュニケーションズ)電子版で公開されました。

4. 発表内容

<研究の背景と経緯>

構造材料は製品の形状を保持するために用いられる材料であり、製品が変形・破壊しないために強度が要求されます。一般に用いる多結晶材料の強度は、結晶粒界の強度と密接に関係しており、添加元素を粒界に偏析させることで多くの高強度材料が作製されてきました。しかし、なぜ粒界偏析が粒界強度を向上させ、粒界破壊が原子レベルでどのように生じるのかについては分かっていませんでした。この要因として、粒界の偏析構造自体がナノスケールの構造であり、偏析粒界を進展する亀裂の様子を直接捉えることが極めて困難であったことが挙げられます。

<研究の内容>

本研究チームは、TEM内で材料に応力を印加しながら観察を行う応力印加その場観察法の一つであるTEMナノインデンテーション法(図1)を用いて、ナノスケールの構造である亀裂と粒界の動的現象をリアルタイムで可視化し、亀裂が偏析粒界を伝播する素過程およびそのメカニズムの解明を試みました。その結果、アルミナ-ジルコニア添加系の材料ではジルコニア偏析層の真ん中を亀裂がジグザグに進展することがはじめて解明されました。本結果は、破壊が必ずしも従来考えられてきた直線的な粒界破壊に起因するのではなく、系によっては複雑な破壊経路をとることを示唆しており、偏析粒界の存在が材料強度に与える影響を考える上で基礎的知見となると考えられます。これら一連の結果は、偏析元素により粒界を制御することで、材料強度の向上を図ることができることを示しており、今後の高強度構造材料創製の設計指針を与える重要な成果となります。

<社会的意義・今後の展望>

ものづくりには高い強度を有する構造材料が必要不可欠であり、小さなデバイスから大きな建造物まで莫大な量の構造材料が用いられています。このため、さらに高度なものづくりを実現するには、限りある資源のもとで高強度な構造材料を開発することが必須課題です。本研究では、これまで不明であった偏析粒界の存在が亀裂の進展に与える影響の起源が明らかとなり、粒界を制御することで材料強度を制御できる可能性が示されました。今後、「どのような元素を粒界に偏析させれば材料強度を向上させるのか」が解明されることが期待されるとともに、希少元素の添加や材料そのものを代替することなく高強度な構造材料の創製が期待されます。

5. 発表雑誌

雑誌名: Nature Communications 電子版

論文タイトル: Direct observation of atomic-scale fracture path within ceramic grain boundary core
(粒界破壊の原子レベル直接観察)

著者: Shun Kondo, Akihito Ishihara, Eita Tochigi, Naoya Shibata, and Yuichi Ikuhara

DOI番号: 10.1038/s41467-019-10183-3

アブストラクト URL : <https://www.nature.com/articles/s41467-019-10183-3>

7. 問い合わせ先

<研究について>

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構
教授 幾原 雄一 (イクハラ ユウイチ)

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構
教授 柴田 直哉 (シバタ ナオヤ)

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構
助教 栃木 栄太 (トチギ エイタ)

京都大学構造材料元素戦略研究拠点
特定助教 近藤 隼 (コンドウ シュン)

<報道について>

東京大学大学院工学系研究科 広報室
E-mail : kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp

8. 用語解説 :

注1 : 透過電子顕微鏡 (TEM) 応力印加その場観察法

透過電子顕微鏡内で試料に応力を印加し、動的な構造変化を直接観察する方法。透過電子顕微鏡は高い分解能を有しているため微細構造解析に適しており、通常は静的な構造観察が主である。本手法では、特殊な試料ホルダーを用いて TEM 内で試料への応力印加を可能にすることで、変形・破壊などの外部応力により引き起こされる動的現象を動画として捉えることができる。本研究では特に TEM ナノインデンテーション法を用いた。TEM ナノインデンテーション法は TEM 内で試料に針状の圧子 (インデンター) を挿入し、局所的な応力を印加することが可能である。

注2 : 結晶粒界

多結晶体において結晶粒同士の境界に形成される面上の格子欠陥。多結晶体は原子が規則正しく並んでいる結晶粒とそのつなぎ目にあたる粒界で構成される。粒界を挟んだ両側の結晶粒は結晶方位が異なっている。また、粒界には結晶粒内とは異なる原子構造を形成している。

注3 : 偏析

上記結晶粒界に添加元素が集積することをいう。結晶粒界に偏析した元素は材料を強くしたり弱くしたりする役割がある。

注4 : 原子分解能走査透過型電子顕微鏡法 (atomic-resolution scanning transmission electron microscopy, atomic-resolution STEM)

0.1 ナノメートル（1 億分の 1 センチメートル）程度まで細く絞った電子線を試料上で走査し、試料により透過散乱された電子線の強度を解析し、試料中の原子を直接観察する技術。

注5：第一原理計算

実験データや経験的パラメータを入力せずに原子構造や電子状態の計算を行う手法。シュレディンガー方程式を解くにあたり、多体系では計算時間が大きくなるため、効率の良い近似法が用いられることも多い。例として、ポテンシャル等の物理量を電子密度の関数として記述する密度汎関数法が知られている。

9. 添付資料

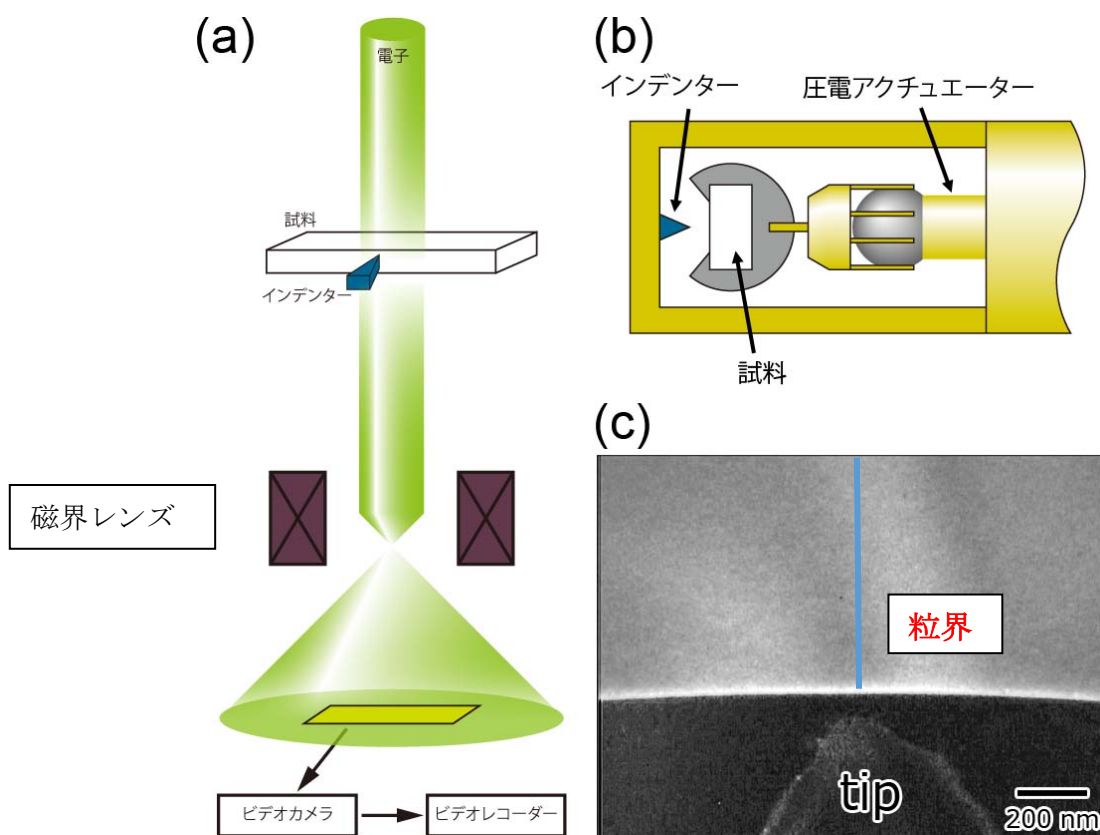


図1 透過電子顕微鏡 (TEM) による応力印加その場観察法の概要

(a) TEM ナノインデンテーション法および(b)それに用いた特殊試料ホルダーの模式図。試料を透過した電子線は磁界レンズによって拡大され結像される。この像を TEM 用ビデオカメラにて動画として記録することで応力下での動的な現象をリアルタイムで可視化することが可能となる。(b)に示したように、固定されたダイヤモンド製の圧子 (tip:インデンター) を、試料中の粒界に平行に押しつけることで応力を印加する。(c) 実際に撮影されたインデンテーション直前の像。下部の三角形のコントラストがインデンターであり、上部が試料である。

粒界破壊説明図 & nanoindentation 図面

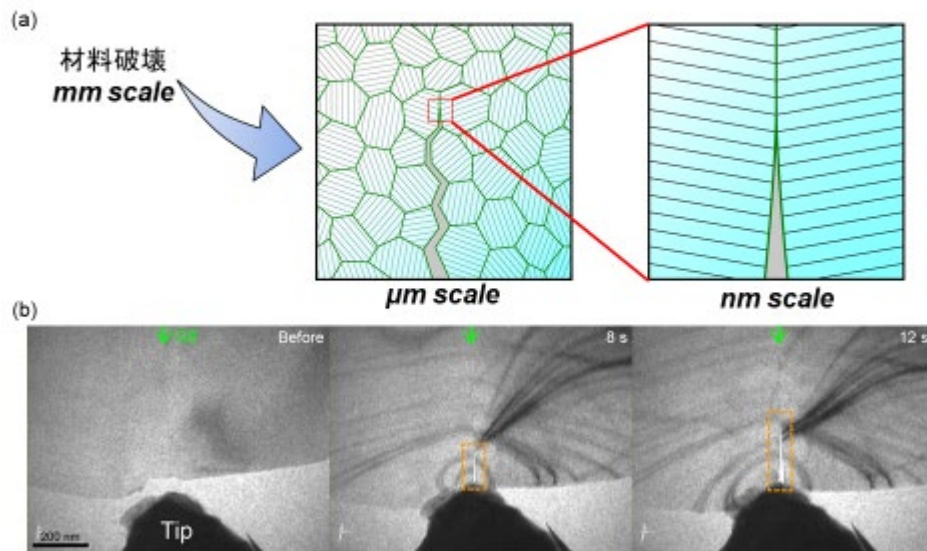


図2 多結晶と粒界破壊の模式図とナノインデンテーションその場粒界実験の場観察結果（ビデオのキャプチャー像）

(a) 材料は多結晶で構成されており、多数の粒界が存在する。粒界をナノインデンテーションで破壊させる模式図。(b) その場観察実験の様子。ナノインデンテーションにより粒界に沿って破壊が起こっている様子が分かる。

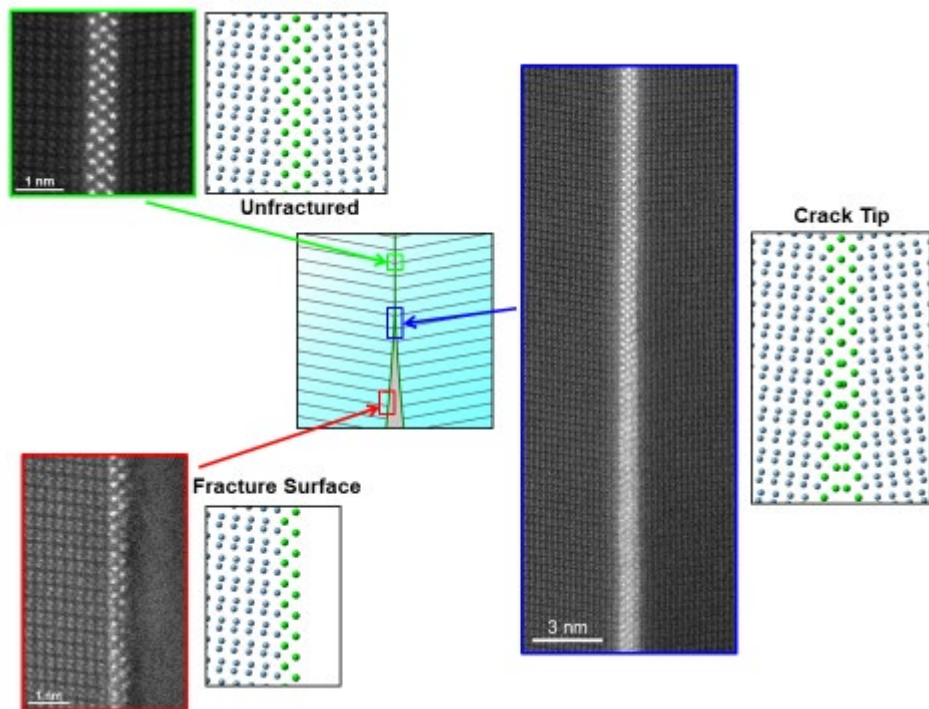


図3 Zrが偏析した粒界のSTEM像と各模式図。

粒界にはZr原子が3層になって偏析している（模式図の緑丸。）この粒界に沿って粒界破壊を行うと、3層の真ん中で破壊し、割れた各結晶の表面にはZr原子2層が残る。