

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760532

研究課題名(和文)機能性セラミックス材料における変形破壊ダイナミクスの動的ナノ計測

研究課題名(英文)In-situ study of deformation and fracture dynamics of functional ceramics

研究代表者

陳 春林 (Chen, Chunlin)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助手

研究者番号：50614989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：破壊の起源を理解することは材料科学の重要な課題である。TEMその場インデンテーション法と最先端の顕微鏡を併用し、セラミックスにおける微細構造の進展と破壊メカニズムの研究を行った。4H-SiCのナノインデンテーションでは塑性変形は起こらず転位も放出されなかったが、微小き裂が発生し(0001)面に沿って進展した。応力を緩和すると、き裂先端に転位が形成され、き裂面のダングリングボンドの再結合による修復が起こった。また、c-BNの粒界が力学特性に及ぼす影響を調べた。9と3粒界は酸素を捕獲しやすく、粒界の接合エネルギーを大幅に下げc-BNの強度を著しく低下させることが示された。

研究成果の概要(英文)：Understanding of origin of materials fracture is the key point to prevent their damages, and also is an important subject of materials science. Through a combined study of in-situ TEM nanoindentation and advanced microscopy, we investigate the microstructure evolution of ceramics during nano-deformation, and study the mechanism of materials fracture.

There is no obvious plastic deformation during the nanoindentation of 4H-SiC. The emission of dislocation also cannot be seen. A micro-crack is formed and propagates along on the (0001) crystal plane. After unloading, dislocations are observed at the tip of the crack. It suggests that the dangling bonds on the surfaces of crack rebound and the healing of crack take place. Effects of grain boundaries on the mechanical properties of cubic BN have been studied. It is found that Sigma9 and sigma3 GBs of cubic BN are inclined to trap oxygen, which lowers the GB adhesion energies significantly, and greatly reduces the hardness of cubic BN.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：表面 界面 粒界物性 動的ナノ計測 変形破壊力学

1. 研究開始当初の背景

構造・機能セラミックスは環境・エネルギー・バイオ・医療・デバイスなど多岐にわたる分野において不可欠な実用基盤材料として、その重要性が社会的要求の多様化にともない広く認識されている。しかしながら、セラミックス材料の信頼性(強度特性, 寿命予測, 材質劣化, 環境順応性)については実用化に向けて最重要であるが未だ解決すべき課題が山積している。米国政府の「The economic effect of fracture in the United States」レポートにおいて「破壊に伴う事象にかかるコストが国民総生産の約4%」と報告され、現代社会における材料信頼性が如何に重要かがわかる。この材料信頼性の向上の実現には、特に金属材料に比べて脆性なセラミックス材料において強度や変形破壊に起因するダイナミクスの素因子(発現メカニズム)を微細組織(格子欠陥, 粒界構造, 不純物分布)さらには原子構造や化学状態(電子状態)と関連づけて材料設計・プロセス技術を制御できるかが鍵となっている。

材料における変形破壊ダイナミクスに関する研究は、「材料強度学」(材料の力学的挙動を統括した学問)の一部として取り扱われてきた。具体的には、巨視的(マクロ領域)観点からは材料力学・連続体力学・構造強度学、さらに社会的観点で発展させた安全・信頼性工学も含まれ、一方の微視的(ミクロ領域)観点から固体物理学, 材料組織学が基軸となり、幅広い分野から構成される。しかし、さらなるダウンサイズ領域である原子・ナノ領域の極微視的「材料強度学」に至っては塑性変形機構(結晶転位論)程度であり、原子ナノレベルき裂発生からマクロレベル損傷破壊に至る変形破壊ダイナミクスの諸現象について学術と工学の両面からも十分に体系化されていない。その理由の一つは、原子・ナノオーダーでの材料の力学計測技術の欠如であった。

2. 研究の目的

本研究では、TEM その場インデンテーション法を用いて実用セラミックス材料における変形破壊ダイナミクスをナノ計測し、材料破壊に直結するプロセスゾーン近傍の動的挙動「き裂生成進展・転位運動・応力誘起相転移・粒界相互作用」を解析する。さらに原子構造計測と理論計算を駆使して「変形破壊ダイナミクスと原子構造・電子状態の相関」を明らかにし、材料設計・高信頼化の指針構築に向けた極微視的「材料強度学」の新学術体系化を目論む。

3. 研究の方法

本研究では、ナノレベルで試料位置制御が可能なピエゾ素子駆動による最新のナノインデンテーション法を用いることで、セラミックス材料における極微小域変形破壊のTEM その場観察が可能となった(図1)。この手法を用いてセラミックス中の塑性域(応力集中域)「プロセスゾーン」を起源とする変形破壊ダイナミクスに関する諸現象を探索していく。プロセスゾーンとは、「転位」「き裂(クラック)」「構造体積変化(応力誘起相転移)」の発生源で微小な塑性変形域であり、セラミックスの変形破壊ダイナミクスや力学特性を理解する上で鍵を握る重要サイトとして知られている。

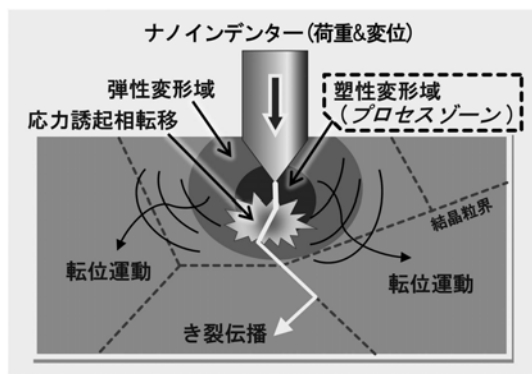


図1 ナノインデンテーション法によってセラミックス中に生じる変形破壊ダイナミクスの諸現象

4. 研究成果

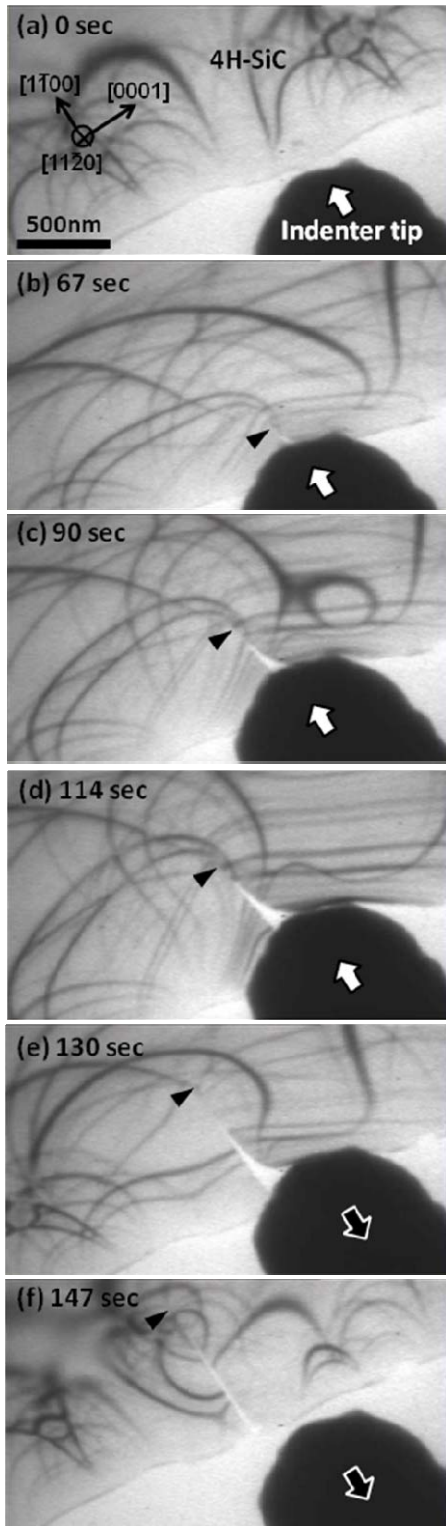


図 2. ナノインデンテーション実験で撮影された明視野TEM連続画像. (a)–(d) 応力印加によるき裂形成と伝搬過程. (e)–(f) 応力緩和によるき裂の修復過程

(1). ナノインデンテーション法による4H-SiCの微細構造の変形を、TEMによりその場観察を行った。図2に示されるように、応力を印加する過程で明らかな塑性変形は見られなかった。これは4H-SiCなどのセラミックスは常温で脆性を示すためである。また、転位の放出も確認されなかったが、67秒間の応力印加後、微小き裂が生じた。さらに応力を加えると、き裂は直線状に進展した。き裂の進展方向は(0001)面に対し垂直であり、き裂は(0001)面内に生じたことが分かる。130秒後からの応力緩和の過程で、き裂の修復が起こった。

ナノインデンテーション法による実験後、き裂の状態を明視野像で観察した。図3に見られるように、き裂は初め曲線に沿って進展し、次いで直線状に進展した。これはき裂が容易劈開面(4H-SiCでは(0001)面)に到達したためと考えられる。図3bに示されるように、き裂は2つの部分に分けられる。1つはき裂領域であり、もう1つは矢印で示される転位領域である。き裂領域は、応力緩和の過程で原子結合が修復されなかった部分であり、転位領域は修復が起こった部分である。

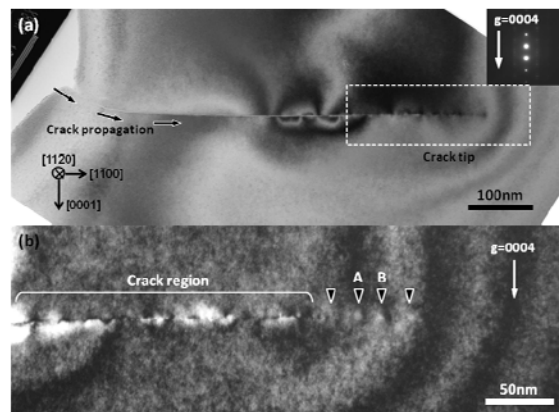


図 3. ナノインデンテーション法により形成されたき裂のTEM明視野像

(2). き裂先端の転位を HRTEM により観察した. 図 4 に示されるように, き裂先端部分のき裂進展方向に転位が形成された. ナノインデンテーション実験中に転位は放出されなかったため, 転位はき裂修復の際に生成したと考えられる. き裂面のダングリングボンドが再結合し, き裂先端には多数の転位が形成された.

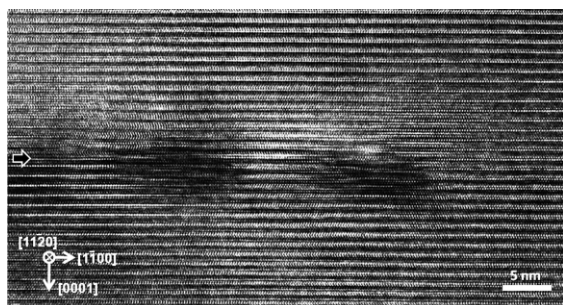


図 4. ナノインデンテーションにより, き裂先端に発生した転位の HRTEM 像

(3) 粒界における不純物の偏析がごく少量であっても, 多結晶材料では特性変化が起こることが多い. 最先端の TEM による観察と第一原理計算による原子構造計算を組み合わせ, 立方晶窒化ホウ素(c-BN)の $\Sigma 9$ および $\Sigma 3$ 粒界は酸素を捕獲しやすく, バルクのバンドギャップにおけるフェルミ準位に特徴的な電子状態が誘起され, 粒界エネルギーを著しく低下させることが示された. このような酸素偏析による粒界強度の低下は, 結晶粒間の電荷輸送の低下とイオン結合に近い粒界の性質によるものだと考えられる.

本研究は, TEM ナノインデンテーション計測(動的観察), 原子構造計測(静的観察)と電子状態計算(理論)を併用して, 困難であったナノ変形破壊ダイナミクスを明らかにする新しい試みである. 実験的にはダイナミクスの実時間観察や原子分解能走査透過電子顕微鏡技術を駆使した原子結合領域でき裂部の直接観察を行う. これは第一原理を利用した計算モデル構築に不可欠である.

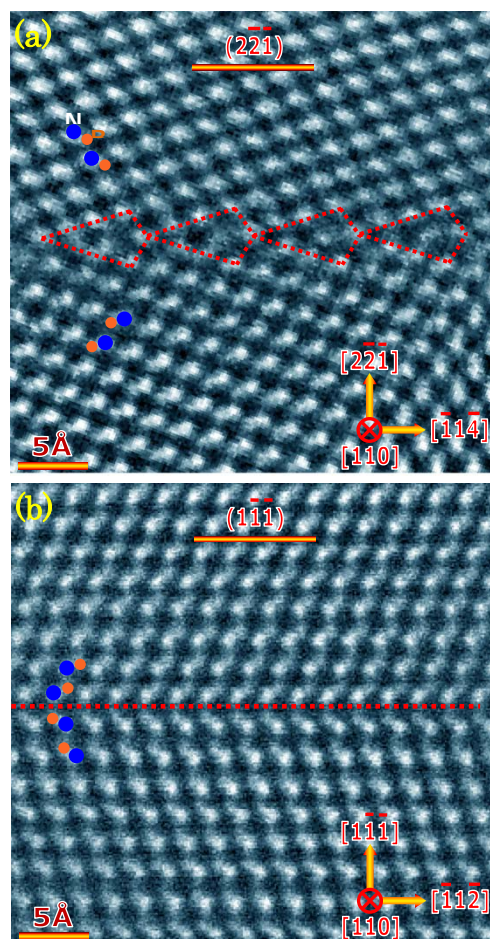


図 5. c-BN 粒界の原子構造 (a) $\Sigma 9$ 粒界 (b) $\Sigma 3$ 粒界

この実験と理論の相補的な解析により, 電子(量子)論的観点からも「ナノ変形破壊ダイナミクスの本質」を学術的に理解することが可能である. 工業面においても高信頼性の材料開発やプロセス技術への材料学的提案が可能であり, 実用材料の設計やプロセスの指針構築につながる成果が得られると確信する. 本研究のような基礎的研究は, 大学など特定研究機関しかできず, 産業界へ貢献できる研究内容が特徴である.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Chunlin Chen, Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Tetsuya Tohei, Yoshiro

- Takano, and Yuichi Ikuhara, "Fluorine in shark teeth: Its direct atomic-Resolution imaging and strengthening function", *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 2014年, 1543-1547. 查読有, DOI: 10.1002/anie.201307689
2. Chunlin Chen, Shuhui Lv, Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Naoya Shibata, Takashi Taniguchi, and Yuichi Ikuhara, "Oxygen segregation at coherent grain boundaries of cubic boron nitride", *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 102, 2014年, 91607. 查読有, DOI: 10.1063/1.4795300
3. ChunLin Chen, Rong Huang, Zhongchang Wang, Naoya Shibata, Takashi Taniguchi, Yuichi Ikuhara, "Microstructures and grain boundaries of cubic boron nitrides", *Diamond & Related Materials*, 32, 2013年, 27-32. 查読有, DOI: 10.1016/j.diamond.2012.11.011
4. H. Huang, C. L. Chen, Z. C. Wang, Y. P. Li, G. Y. Yuan, "Effect of pretreatment and annealing on microstructure and mechanical properties of Mg-1.5Zn-0.25Gd (at%) alloys reinforced with quasicrystal", *Mater. Sci. Eng. A*, 581, 2013年, 73-82. 查読有, DOI: 10.1016/j.msea.2013.06.003
5. S. H. Lv, M. Saito, Z. C. Wang, C. L. Chen, S. Chakraverty, M. Kawasaki, Y. Ikuhara, "Atomic-scale structure and electronic property of the $\text{La}_2\text{FeCrO}_6/\text{SrTiO}_3$ interface", *J. Appl. Phys.* 114, 2013年, 113705. 查読有, DOI: 10.1063/1.4821795
6. H. Huang, G. Y. Yuan, C. L. Chen, W. J. Ding, Z. C. Wang, "Excellent mechanical properties of an ultrafine-grained quasicrystalline strengthened magnesium alloy with multi-modal microstructure", *Materials Letters*, 107, 2013年, 181-184. 查読有 DOI: 10.1016/j.matlet.2013.06.006
7. Y. Chen, T. Liu, C. L. Chen, W. Guo, R. Sun, S. H. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, Z. C. Wang, "Synthesis and characterization of CeO_2 nano-rods", *Ceramics International* 39, 2013年, 6607-6610. 查読有, DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.01.096
8. H. Huang, G. Y. Yuan, Z. C. Wang, C. L. Chen, W. J. Ding, "Effect of icosahedral quasicrystalline fraction and extrusion ratio on microstructure, mechanical properties, and anisotropy of Mg-Zn-Gd-Based Alloys", *Metal. Mater. Trans. A* 44A, 2013年, 2725-2734. 查読有, DOI: 10.1007/s11661-013-1609-y
9. Y. Chen, T. M. Liu, C. L. Chen, R. Sun, S. H. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, Z. C. Wang, "Facile synthesis of hybrid hexagonal CeF_3 nano-disks on CeO_2 frustum pyramids", *Materials Letters*, 92, 2013年, 7-10. 查読有, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.10.068
10. Y. Chen, T. Liu, C. L. Chen, W. Guo, R. Sun, S. H. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, Z. C. Wang, "Hydrothermal synthesis of ceria hybrid architectures of nano-rods and nano-octahedrons", *Mater. Lett.* 96, 2013年, 210-213. 查読有, DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.069
11. Y. Chen, T. Liu, C. L. Chen, W. Guo, R. Sun, S. H. Lv, M. Saito, X. Peng, S. Tsukimoto, Z. C. Wang, "Impact of NaF mineralizer on cerium-containing nanoparticles synthesized by hydrothermal process", *Physica E* 48, 2013年, 181-186.

査読有, DOI: 10.1016/j.physe.2013.01.006

[学会発表] (計 6件)

1. C. L. Chen, Z. C. Wang, M. Saito, T. Tohei, Y. Takano, Y. Ikuhara, “TEM Investigation of Microstructure of Shark Enameloid”, The 1st East-Asia Microscopy Conference (EAMC-1), 2013年10月15日, Chongqing, China.

2. C. L. Chen, S. H. Lv, Z. C. Wang, M. Saito, S. Tsukimoto, N. Shibata, T. Taniguchi, Y. Ikuhara, “Segregation of oxygen at coherent cubic boron nitride grain boundaries”, iib2013, XIV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, 2013年06月24日, Halkidiki, Greece.

3. C. L. Chen, M. Saito, Z. C. Wang, T. Tohei, Y. Takano, Y. Ikuhara, “Atomic-Level Characterization of the Enameloid of Shark teeth”, The 69th Annual Meeting of the Japanese Society of Microscopy, 2013年05月21日, 大阪.

4. ChunLin Chen, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara, Tetsuya Tohei, Yoshiro Takano, “Microstructural Characterization of the Enameloid of Shark teeth”, 日本セラミックス協会, 2013年03月17日, 東京工業大学.

5. C. L. Chen, Z. C. Wang, S. H. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, T. Taniguchi, “Microstructures and grain boundaries of cubic boron nitrides”, The Joint Symposium on Intercommunity, Platform and Characterization 2013, 2013年02月27日筑波.

6. C. L. Chen, Z. C. Wang, R. Huang, S. Tsukimoto, N. Shibata, T. Taniguchi, Y. Ikuhara, “Microstructure and Mechanical Property in HP-sintered Cubic Boron Nitrides”, 日本セラミックス協会, 2012年09月20日, 名古屋大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

陳 春林 (CHUNLIN CHEN)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構

・助手

研究者番号: 50614989