

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889015

研究課題名(和文) 高分解能TEM法とその場機械試験による粒界結合強度の評価

研究課題名(英文) Investigation of grain boundary strength by high resolution transmission electron microscopy and in situ mechanical test

研究代表者

栃木 栄太 (Tochigi, Eita)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50709483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では原子レベルでの粒界破壊現象を探求するため、原子分解能透過型電子顕微鏡法とその場機械試験法とを併用した実験的手法の開発と基礎的データの収集を行った。Zr添加アルミナ¹³粒界の透過型電子顕微鏡その場ナノインデンテーション試験を行った結果、粒界に沿った亀裂の進展が見られた。さらに、原子分解能走査透過型電子顕微鏡により粒界破面を観察したところ、両破面上に数原子層のZr原子が残存していることが確認された。このことより、Zr添加アルミナ¹³粒界の破壊はZrの偏析層内で起こることが明らかとなった。また、本実験手法は原子レベルでの粒界破壊現象を探求するために有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：To investigate grain boundary fracture phenomena at the atomic level, we developed experimental techniques using atomic-resolution transmission electron microscopy (TEM) and in situ TEM mechanical test, and we collected some preliminary experimental data. An alumina¹³ grain boundary doped with Zr atoms was fractured by in situ TEM nanoindentation. It was observed that a crack propagated along the grain boundary. Further, the fracture surfaces were observed by atomic resolution scanning TEM. Zr atoms were seen to remain over a few layers on the fracture surfaces. This indicates that the crack propagates within the Zr layers segregated at the grain boundary. In addition, the experimental techniques used in this study are shown to be effective to investigate grain boundary fracture phenomena.

研究分野：材料科学

キーワード：粒界 アルミナ 破壊 ドーパント 透過型電子顕微鏡 その場機械試験

1. 研究開始当初の背景

セラミックス材料は多結晶体として使用されることが多く、その特性は結晶粒同士の継ぎ目である結晶粒界に強く依存する。一般的に構造用セラミックスでは、材料強度の向上を目的として、希土類元素を中心とした添加剤が付加されたものが実用に供される。このような添加元素(ドーパント)は粒界に偏析する傾向が強いことが知られており、粒界でのドーパント近傍の化学結合状態の変化が粒界強化機構に寄与していると考えられている。このようなドーパントによる粒界強化は、高温クリープ特性を向上させる一方で粒界脆化を引き起こし粒界破壊の原因となる等、実用上の課題が依然として多く残っている。構造用セラミックスのさらなる性能向上のためには、粒界方位やドーパント種を適切に選択し、上記のような相反する機械特性を高度に制御する必要がある。しかし、粒界方位やドーパント種の組み合わせは膨大であり、実験を網羅的に行うには限界があることは想像に難くない。従って、ドーパントによる粒界の化学結合状態の変化に関する基礎的理解を進め、粒界とドーパントを利用した材料設計の指針を得ることが極めて重要である。

粒界破壊においては結合強度が弱い原子結合が支配的であると考えられる。従って、弱い原子結合を特定することが粒界の破壊強度を理解する上で本質的に重要である。近年では、透過型電子顕微鏡法(TEM)の技術革新により、粒界の原子構造やドーパント分布を同定可能になっている。しかし、原子の結合状態の解析は理論計算によるものが主であり、特に結合強度に関しては実験的なアプローチは極めて少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、ドーパントの有無に着目しセラミックス粒界の破壊現象を支配する弱い原子結合を実験的に特定し、粒界強度の起源を原子レベルで理解することを目指す。従って、微視的レベルでの粒界破壊実験および構造解析技術が必須である。本研究期間においては将来的な研究の発展性を鑑みて一連の実験手法の確立を主要な目的とした。

3. 研究の方法

(1)粒界設計と構造解析

理想的なモデル粒界を作製するために双結晶法を用いた。これは一組の高精度に切り出された単結晶試料を高温にて熱拡散接合することで双結晶を得るものである。本研究においては主にアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)を対象とし単一の粒界を含む双結晶を作製した。また、接合時に金属元素をコーティングした単結晶を用いることでドーパントを添加した粒界を作製した。

作製した双結晶を機械的に切断、研磨したのちアルゴンイオン研磨により薄膜試料へ

と加工した。次いで透過型電子顕微鏡(TEM)により粒界微細構造の解析を行った。また、粒界原子構造の解析には高分解能 TEM 法および走査型 TEM 法を適用した。

(2)TEM その場機械試験による微小亀裂導入法の検討

種々のその場観察用 TEM 試料ホルダーを用い TEM 内において試料に荷重を負荷することにより粒界への微小亀裂導入を試みた。荷重負荷の方法として、インデンテーション法、圧縮試験法、引張試験法等を検討した。

(3)Zr 添加粒界の TEM その場破壊実験と粒界破面の原子構造解析

Zr 添加アルミナ $\Sigma 13$ 粒界を作製し、TEM その場ナノインデンテーション法によって粒界の破壊実験を行った。さらに、走査型 TEM 法により粒界破面の原子構造を詳細に解析した。

4. 研究成果

(1)粒界設計と構造解析

破壊実験に用いる粒界の選定

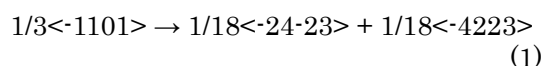
アルミナ $\Sigma 13$ 粒界、 $\Sigma 31$ 粒界、小角粒界に希土類元素を中心としたドーパントを偏析させ、TEM により原子構造解析を行った。種々の粒界のうち、Zr を偏析させたアルミナ $\Sigma 13$ 粒界には 3 原子層の Zr 偏析層が認められ、粒界破壊時において亀裂の進展経路が容易に判別でき、本研究における実験手法の評価に適するという結論に至った。

アルミナにおける $1/3\langle -1101 \rangle$ 転位の分解構造の同定(雑誌論文[1])

小角粒界の解析において次のような興味深い結果が得られたので報告する。

図 1 はアルミナ(0001)/ $\langle 1-100 \rangle 2^\circ$ 小傾角粒界の高分解能 TEM 像である。矢印を付した箇所に転位構造が観察されている。それぞれの転位は 2 本の部分転位へと分解しており、部分転位間に積層欠陥を伴った構造を取っていることがわかった。

図 2 は転位対のコア部分の走査型 TEM 像である。対を成す転位は(0001)面上に約 2.3nm の幅で分解していることがわかる。TEM 観察の結果を踏まえ、第一原理計算により(0001)面上の積層欠陥を解析したところ、この積層欠陥はこれまで報告されていないものであることが分かった。実験および計算結果を総合し、本粒界に見られた転位の分解反応は次式で表されるということが結論付けられた。



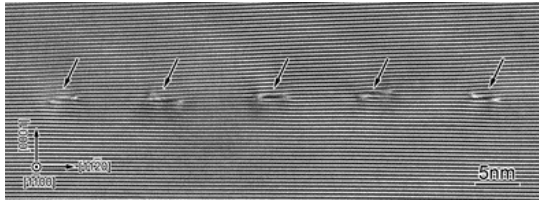


図 1 アルミナ(0001)/ $\langle 1\cdot100 \rangle 2^\circ$ 小傾角粒界の高分解能 TEM 像。5 つの転位対が観察されている。

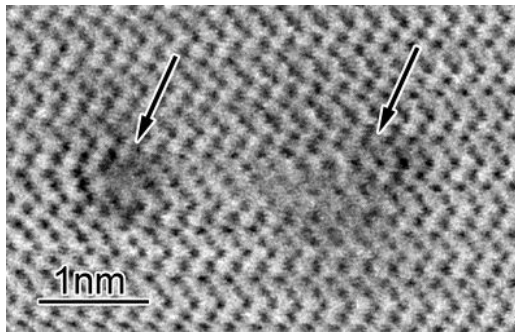


図 2 転位対のコア原子構造の走査型 TEM 像

(2)TEM その場機械試験による微小亀裂導入法の検討

TEM その場機械試験法の選定

TEM 内にて実現可能な機械試験法としてインデンテーション法、圧縮試験法、引張試験法等が挙げられる。本研究では双結晶の粒界破壊現象を観察と原子レベルでの解析を組み合わせる点で考慮し、荷重負荷領域を制御できるナノレベルで制御可能なインデンテーション法が適すると判断された。実際に予備的なその場ナノインデンテーション実験を行い、局所的な過重負荷が実現していることを確認した。

クォーツナノピラーの TEM その場圧縮試験 (雑誌論文[2])

TEM その場機械試験法を検討する上での研究の一環として行われたクォーツ($\alpha\text{-SiO}_2$)ナノピラーの TEM その場圧縮試験に関する研究について報告する。

本実験は収束イオンビーム法によりクォーツナノピラーを作製し、TEM その場圧縮試験法を用いて変形組織を観察するとともにその機械的応答を計測したものである。

図 3 はクォーツナノピラーの TEM その場圧縮実験時に撮影された動画のキャプチャー像である。(a)は圧縮試験前、(b-e)が荷重負荷時、(e-h)が荷重除荷時に対応している。また、図 4 は圧縮試験時に計測された変位と応力の関係を示す。図中のアルファベットは図 3 のそれらと対応している。(b)において変位-応力曲線が不連続となっており、これに対応する TEM 像を見ると特徴的な組織が矢印 1 の付近から生成し、荷重の負荷とともにナイ

フ状の組織へと成長していく様子が観察されている。さらに矢印 2 の付近から 2 つめのナイフ状の組織が形成していることが確認できる(図 3d, e)。また、これらのナイフ状の組織が除荷に伴い収縮、矢印 3 付近にて消滅している。詳細な解析の結果、このナイフ状の組織は Dauphiné 双晶と呼ばれる機械的雙晶である可能性が高いことが分った。

本実験においてナノピラーの長軸は $\{1011\}$ 面にほぼ垂直であり、この方向は最もヤング率の高い方向に対応している。Dauphiné 双晶の方位関係より、ナノピラーの長軸方向はヤング率の最も低い方向に反転する。つまり Dauphiné 双晶が形成された場合、変形抵抗が低下すると考えられる。図 4 の b において応力の応答が不連続となり、曲線の傾きが 20%程度低下している。これは変形抵抗の減少を示しており、上記の考察を支持する。

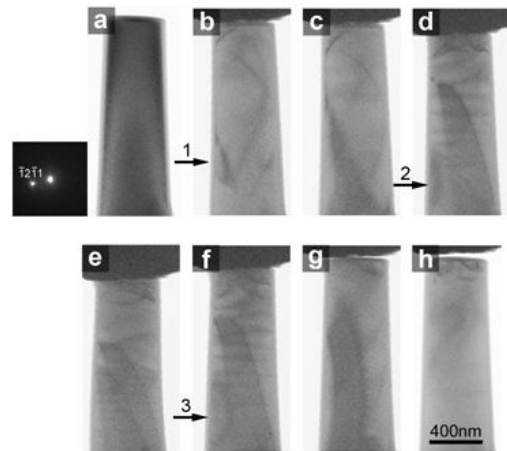


図 3 クォーツナノピラーの圧縮実験。(a)圧縮試験前、(b-e)荷重負荷時、ナイフ状の特徴的な組織が生成、成長している。(e-h)荷重除荷時。ナイフ状の組織が収縮、消滅している。

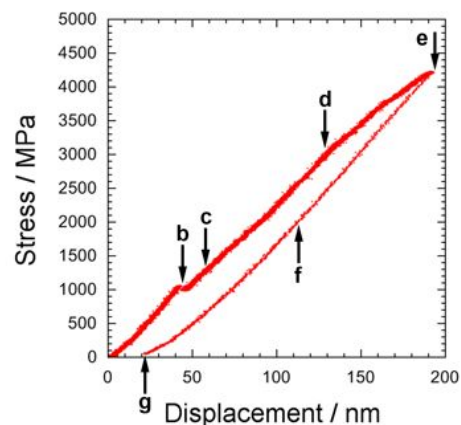


図 4 ナノピラー圧縮試験中に得られた変位と応力の関係

(3) Zr 添加粒界の TEM その場破壊実験と粒界破面の原子構造解析

TEM その場破壊実験(雑誌論文[3])

図5はTEM その場ナノインデンテーション法によりZr添加アルミナ $\Sigma 13$ 粒界を破壊する状況を示している。図下部にインデントチップ、上部に試料が観察されており、粒界は▼で示した位置に図上下方向に向かって存在している。この後インデントチップを粒界近傍に挿入したところ、粒界と平行に亀裂が伝播したことが確認された。これは粒界部分が粒内部分に比べ強度が弱いことを示唆している。

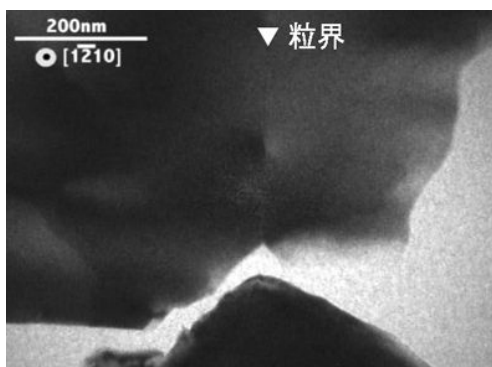


図5 Zr添加アルミナ粒界のTEM その場ナノインデンテーション実験

粒界破面の原子構造解析

TEM その場インデンテーション実験によって破壊した粒界の破面を原子分解能走査型TEMによって解析した結果、両破面上にZr原子の残存が確認された。このことから粒界の亀裂の進展経路は3原子層に渡って形成されていたZr層内であったことが示唆された。

以上の結果より、ドーパント添加粒界の微小亀裂の導入にはTEM その場ナノインデンテーション法が有効であり、走査型TEMを活用することにより粒界破面の構造と亀裂の進展経路を原子レベルで解析することが可能であることが分った。また、Zr添加アルミナ粒界で得られた知見は、アルミナにおける粒界破壊強度を考察する上で重要なものである。

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4件)

[1] Eita Tochigi, Atsutomo Nakamura, Teruyasu Mizoguchi, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, “Dissociation of the $1/3\langle 1101 \rangle$ dislocation and formation of the anion stacking fault on the basal plane in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *Acta Materialia*, **91**, (2015) 152-161. 査読あり

DOI: 10.1016/j.actamat.2015.02.033

[2] E. Tochigi, E. Zepeda-alarcon, H-R. Wenk, A. M. Minor, “In situ TEM observations of plastic deformation in quartz crystals”, *Physics and Chemistry of Minerals*, **41**, (2014) 757-765. 査読あり
DOI: 10.1007/s00269-014-0689-6

[3] A. Ishihara, S. Kondo, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, “Observations of crack propagation along a Zr-doped alumina grain boundary”, *Microscopy*, **63**, (2014) i20-i21. 査読なし

DOI: 10.1093/jmicro/dfu064

[4] E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, “The structure of screw dislocations in an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bicrystal with a low-angle twist grain boundary”, *AMTC Letters*, **4**, (2014) 8-9. 査読なし, 参考URL:

<http://www.congre.co.jp/amtc4/jp/papers01.html>

[学会発表](計11件)

[1] Eita Tochigi, Atsutomo Nakamura, Teruyasu Mizoguchi, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara,

“Structural Characterization of a Stacking Fault on the (0001) Plane of $\alpha\text{-Alumina}$ ”, MRS Spring Meeting & Exhibit, April 22, 2014, San Francisco, California, USA.

[2] Eita Tochigi, Yuki Kezuka, Atsutomo Nakamura, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, “The Structure of Screw Dislocations in an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Bicrystal with a Low-angle Twist Grain Boundary”, AMTC4, May 8, 2014, ACT CITY HAMAMATSU, Aichi, Japan.

[3] 栃木栄太, Eloisa Zepeda-ararcon, Hans-Rudolf Wenk, Andrew M. Minor, “透過型電子顕微鏡その場圧縮試験によるクオーツの DAUPHINÉ 双晶の動的観察”, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014年7月19日, 福島大学, 福島県.

[4] 栃木栄太, 中村篤智, 柴田直哉, 幾原雄一, “TEM その場機械試験法によるセラミックスの微視的変形の動的観察”, 日本機械学会2014年度年次大会(招待講演), 2014年9月8日, 東京電機大学, 東京都.

[5] 栃木栄太, “アルミナセラミックスにおけるすべり転位の分解反応と積層欠陥”, 日本金属学会2014年秋期講演大会, (第24回日本金属学会奨励賞受賞講演), 2014年9月26日, 名古屋大学, 愛知県.

[6] 石原聡仁, 近藤隼, 栃木栄太, 柴田直哉, 幾原雄一, “Zr 偏析アルミナ粒界の破面のSTEM観察”, 日本金属学会2014年秋期講演大会, 2014年9月25日, 名古屋大学, 愛知県.

[図書](計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栃木 栄太 (TOCHIGI, Eita)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：50709483

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：