

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14463

研究課題名（和文）STEM直接観察に基づいた粒界移動の原子論的メカニズムの解明

研究課題名（英文）Atomistic grain boundary migration mechanism studied based on direct STEM observation

研究代表者

馮 斌 (Feng, Bin)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任准教授

研究者番号：20811889

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：粒界移動現象はバルク材料の微細組織形成や力学特性などの材料特性を支配することが報告されているが、その原子レベルメカニズムは不明であった。本研究では、研究代表者らが独自開発した走査透過型電子顕微鏡（STEM）をベースとした粒界移動直接観察法を用いて、さまざまなセラミックス材料の粒界移動過程を原子レベルにて直接観察することで、その素過程を明らかにした。具体的には、双結晶法を用いて多様な材料の対称傾角粒界やドーパント添加モデル粒界を作製し、これらの粒界移動直接観察を行った。その結果に基づいて、粒界原子構造やドーパント効果が粒界移動に及ぼす影響を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでブラックボックスであったセラミックス粒界の移動過程を実験的に原子レベルで解明した。その結果、粒界移動が粒界の原子構造に強く依存することが明らかになった。整合性の高い粒界では、粒界原子多面体構造の逐次変化によって移動が進行する。一方、整合性の低い粒界では、粒界移動中に構造が変化せず、界面欠陥の形成を伴う移動メカニズムで進行することが判明した。さらに、Tiなどの不純物の偏析が粒界移動を妨げる効果があることも明らかになった。これらの知見を活用することで、今後高性能セラミックス材料の設計に大きく貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Grain boundary migration has been reported to govern material properties such as microstructure formation and mechanical characteristics of bulk materials. However, its atomistic mechanism remains unclear. In this study, we employed a direct observation method of grain boundary migration using a scanning transmission electron microscope (STEM) developed by our research group, to directly observe the grain boundary migration processes at the atomic level in various ceramic materials, and thereby elucidating the fundamental grain boundary migration mechanism. We fabricated symmetrical tilt grain boundaries and doped model grain boundaries in various materials using the bicrystal method, and performed direct observations of their grain boundary migration. Based on these results, we clarified the impact of grain boundary atomic structures and dopant effects on grain boundary migration.

研究分野：セラミックス界面工学

キーワード：粒界移動 原子分解能直接観察 セラミックス STEM

## 1. 研究開始当初の背景

粒界移動現象は材料科学において重要な課題であり、材料の微細組織の形成を支配するのみならず、様々な特性にも直接関連していることが報告されている。例えば、実用のセラミックスや金属材料の多くは原料粉末(結晶粒子)を焼結して作成されている。この過程において、結晶粒子が集積すると同時に、結晶粒同士の間には粒界と呼ばれる原子スケールの欠陥が形成され、さらに粒界が移動することにより最終的には多結晶体として合成される。粒界は材料の巨視的な特性に決定的な役割を果たすことが報告されていることから、高機能材料を設計するには材料中の粒界を制御することが重要であり、その鍵は焼結過程に粒界がどのように移動して安定な粒界構造を形成するかにある。さらに粒界移動は材料の巨視的な特性の微視的の根源とも知られており、高温クリープ特性や耐放射特性に大きく影響することが報告されている。従って粒界移動の本質的メカニズムが解明出来れば、材料特性の向上のみならず、材料合成に最適な焼結条件を見出すことが可能になり、粒界制御による合理的かつ効率的な高機能材料設計が可能となる。しかし、粒界移動に関する原子論的研究は理論計算による予測に留まっており、その原子論的メカニズムは未だに不明であった。

近年、研究代表者は電子ビーム照射と原子分解能観察走査透過型電子顕微鏡(STEM)を高度に融合した観察法を開発し、電子顕微鏡内にて粒界移動を精密に制御することで、アルミナ( $Al_2O_3$ )粒界移動過程の原子レベル直接観察に成功した。本手法を多様な材料のモデル粒界に展開することで、粒界移動現象の一般則を探求し、その原子レベルのメカニズムを解明することが期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが開発してきた原子分解能粒界移動観察法を多様な材料におけるモデル粒界へと展開させ、粒界移動過程における原子構造を直接観察することで、粒界原子構造および異種元素偏析と粒界移動挙動の相関性を解明し、これまで理論予測に留まっていた粒界移動メカニズムを原子レベルにて解明することを目標とする。

## 3. 研究の方法

本研究ではまず粒界方位関係を高度に制御できる双結晶法を用いて、多様なモデル粒界を作製する。 $Al_2O_3$ 、イットリア添加  $ZrO_2$  (YSZ)、 $SrTiO_3$  などセラミックス材料において、粒界の回転軸、傾角、粒界面などを制御することで、多結晶体中に形成されると考えられる様々な方位関係のモデル粒界を系統的に作成する。一連の粒界を対象に、STEMを用いてそれらの移動過程を原子レベルにて直接観察し、粒界原子構造-粒界移動挙動相関性を探索する。さらに、本研究では不純物が偏析した  $Al_2O_3$  粒界を作成し、原子レベルにて粒界移動過程を直接観察し、無添加粒界の結果を比較することで、異種元素偏析が粒界移動に及ぼす影響を解明し、異種元素添加による微細組織形成の本質を探究する。

## 4. 研究成果

本研究では、まず整合性が異なる  $Al_2O_3$  粒界を作製し、粒界原子構造-粒界移動挙動相関性を探索した。整合性の高い 7 粒界では、粒界エッジの原子列が特定の方向に向かってシャッフルすることで、粒界の移動が発生する。この際、粒界は常にその構造ユニットを変化させながら移動することが観察された。整合性の低い 31 粒界の移動過程では、その一部が 7 粒界と同様に、粒界エッジ部分の原子が特定の方位にシャッフルすることで粒界移動が発生するが、粒界移動前後で粒界構造は変化しないケースも観察された。この場合、移動した粒界と移動していない粒界の間には界面欠陥(disconnection)の形成が確認された。

次にこのような粒界原子構造依存性の起源について解析した。本研究では、粒界原子構造の幾何学に基づき、形成される可能性がある disconnection のバーガスベクトル(図1)と相対エネルギー差を計算し、実験結果と比較した。その結果、disconnection エネルギーが低い場合において、粒界移動中に disconnection が形成され、粒界の原子構造は変化しない。一方 disconnection エネルギーが高い場合、disconnection は形成されず、原子カラムシャッフリングにより粒界構造が変化しながら移動することが明らかになった。以上の結果から、粒界移動は粒界原子構造に強く依存することが結論付けられる。

また、本研究では異種元素偏析が粒界移動に及ぼす影響について研究を行った。本研究では不純物としてTiを選択し、パイクリスタル法を用いてTiが偏析した  $Al_2O_3$  モデル粒界を作製した。無添加粒界で用いた電子線照射条件を適用して粒界移動の励起を試みたが、粒界移動は発生しなかった。この結果から、ドーパント偏析は粒界移動を妨げる効果があると考えられる。この原

因を解析するため、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて粒界の化学組成を解析した。図 2 にその結果を示す。Ti は粒界コアを含む約 1nm 幅にわたり偏析が発生しており、さらに予想外の不純物として Ca の偏析が観察された。このような粒界コアにおける Ti 偏析は、Al 原子の移動の障壁となり、粒界移動を妨げていると考察できる。

最後に、本研究では SrTiO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> および YSZ モデル粒界を作製し、電子線照射による粒界移動直接観察を試みた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒界移動観察の電子線照射条件と観察条件を用いて観察を行った結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外での酸化物では粒界移動が発生しなかった。そのため、さらに加速電圧や電流量を系統的に変化させ観察を繰り返した。その結果、SrTiO<sub>3</sub> では結晶が非常にダメージしやすく、実験中に試料が破壊された。一方 CeO<sub>2</sub> と YSZ は電子線照射に鈍感であり、電子線照射条件に依存せずダメージが低いことが確認された。以上の結果から、異なるセラミックス材料における粒界移動挙動を議論するにはさらなる研究が必要であり、材料ごとに適した電子線照射条件を探索し、粒界移動を誘起する必要があることが示唆された。

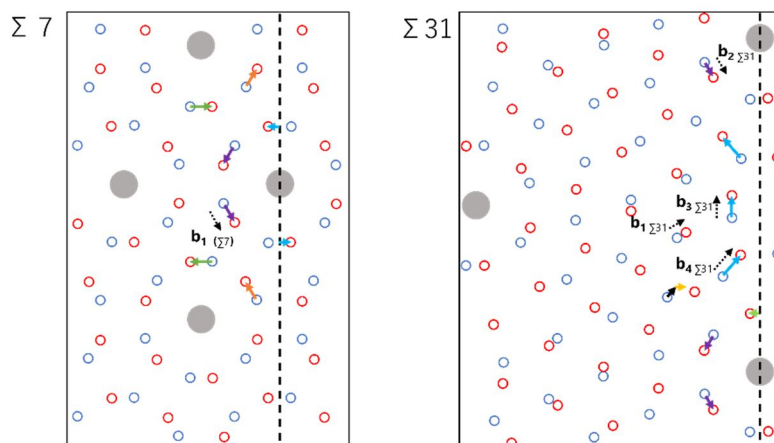


図 1. 7 と 31 粒界におけるダイクロマティックパターン。図中赤いスポットと青いスポットは、それぞれ左側と右側結晶の Al 原子位置に対応し、グレーのスポットは対応格子に対応する。さらに、各粒界で形成される可能性がある disconnection のパターンを矢印で示す。

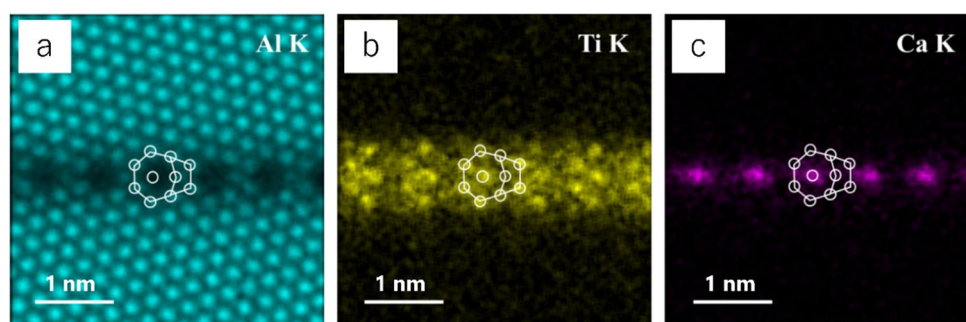


図 2. チタンを添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 粒界における原子分解能元素マッピング。(a) - (c) はそれぞれ Al、Ti、Ca のマッピングに対応する。

参考文献：

1. B. Feng, J. Wei, N. Shibata, Y. Ikuhara. "Atomistic grain boundary migration in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *International Journal of Ceramic Engineering and Science*, 5, e10169 (2023)
2. C. Yang, B. Feng, N. Shibata, Y. Ikuhara. "The effect of annealing atmospheres on the segregation behaviors in Ti-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain boundary" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 131, 608-612 (2023)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yang Chuchu, Feng Bin, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 131
2. 論文標題 The effect of annealing atmospheres on the segregation behaviors in Ti-doped -Al2O3 grain boundary	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 608 ~ 612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yang Chuchu, Feng Bin, Futazuka Toshihiro, Wei Jiake, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 44
2. 論文標題 The atomic and electronic band structures in Ca/Si-doped and Ca/Si/Ti-doped Al2O3 grain boundaries	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1005 ~ 1011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yang Chuchu, Feng Bin, Wei Jiake, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 181
2. 論文標題 Dopant-impurity interactions on grain boundary segregation in alumina	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 58 ~ 62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2023.08.066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Feng Bin, Hoshino Sena, Miao Bin, Wei Jiake, Ogura Yu, Nakamura Atsutomo, Tochigi Eita, Matsunaga Katsuyuki, Ikuhara Yuichi, Shibata Naoya	4. 巻 131
2. 論文標題 Direct observation of intrinsic core structure of a partial dislocation in ZnS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 659 ~ 664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23065	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Feng Bin, Wei Jiake, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 5
2. 論文標題 Atomistic grain boundary migration in Al2O3	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Ceramic Engineering & Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ces2.10169	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Feng Bin, Wei Jiake, Ishikawa Ryo, Seki Takehito, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 61
2. 論文標題 Crystal Defect Core Studied by Advanced Electron Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 640 ~ 644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.61.640	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 馮 斌, 魏 家科, 柴田 直哉, 幾原 雄一	4. 巻 57
2. 論文標題 Al2O3粒界移動の原子レベル直接観察	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 654 ~ 657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 馮 斌	4. 巻 57
2. 論文標題 先端電子顕微鏡法による格子欠陥機能起源の解明と材料設計	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 472 ~ 474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計22件(うち招待講演 8件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Bin Feng, Chuchu Yang, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Grain boundary segregation in oxide ceramics studied using atomic-resolution STEM EDS
3. 学会等名 The International Conference on Sintering 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bin Feng, Jiake Wei, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Observation of grain boundary migration in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at atomic scale
3. 学会等名 IAMNano2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bin Feng, Jiake Wei, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomic grain boundary migration in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> studied by STEM
3. 学会等名 International Workshop on Scanning Transmission Electron Microscopy and Related Techniques (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 馮 斌, 中出 博暁, 栃木 栄太, 太田 裕道, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 TEMその場観察を用いたジルコニアセラミックス強靱化機構の解明
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 馮 斌, 村上 竜平, 松井 光二, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 超高速高温焼結法による3YSZの創製
3. 学会等名 一般社団法人粉体粉末冶金協会2023年度春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 馮 斌
2. 発表標題 STEMを用いたセラミックス欠陥原子構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会年会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomic structure and chemistry of ceramic grain boundaries studied using atomic-resolution STEM-EDS
3. 学会等名 The 15th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies & 13th International conference on high-performance ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Impurity diffusion and segregation in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GB studied by STEM
3. 学会等名 International Symposium on Electron Microscopy & Materials Science (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomic structure and chemistry of ceramic grain boundaries studied using STEM
3. 学会等名 Annual Chinese Microscopy Society Meeting 2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomic structure and chemistry of ceramic grain boundaries investigated by atomic-resolution STEM
3. 学会等名 Peking University 'Boya M-Talents' National Doctoral Academic Forum of Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上竜平, 馮斌, 松井光二, 柴田直哉, 幾原雄一
2. 発表標題 超高速高温焼結法によるジルコニアセラミックスの創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田幹大, 馮斌, 柴田直哉, 幾原雄一
2. 発表標題 YSZ非対称粒界偏析の原子分解能観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第78回学術講演会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 松田幹大, 馮斌, 柴田直哉, 幾原雄一
2. 発表標題 YSZ非対称傾角粒界における偏析構造の解析
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mikihiro Matsuda, Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomic scale observation of solute segregation at YSZ asymmetric grain boundaries
3. 学会等名 The 4th East Asia Microscopy Conference(EAMC4) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤大貴, 馮斌, 則武賢信, 菱田智子, 柴田直哉, 幾原雄一
2. 発表標題 STEM を用いた MgO添加 AlN 積層欠陥の構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daiki Kato, Bin Feng, Yasunobu Noritake, Tomoko Hishida, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomic structural analysis of Inversion Domain Boundary in MgO-doped AlN
3. 学会等名 MS&T22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 馮 斌, 中出 博暁, 栃木 栄太, 太田 裕道, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 その場TEM観察を用いたジルコニア強靱化メカニズムの解明
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Bin Feng, Hiroaki Nakade, Eita Tochigi, Hiromichi Ohta, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Investigation of phase transformation toughening mechanism in zirconia ceramics by in-situ TEM observation
3. 学会等名 The 4th East-Asia Microscopy Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 馮 斌, 村上 竜平, 松田 幹大, 松井 光二, 柴田 直哉, 幾原 雄一
2. 発表標題 超高速高温焼結法によるジルコニアセラミックスの創製
3. 学会等名 学振124委員会第170回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jingyuan Yan, Bin Feng, Naoya Shibata, Peng Gao, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Phonon measurement of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grain boundaries using STEM-EELS
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Chuchu Yang, Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Atomistic Segregation Behaviors of Ti in Al2O3 Grain Boundaries
3. 学会等名 MRS fall meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Chuchu Yang, Bin Feng, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Investigation of Ti segregation behaviors in Al2O3 grain boundaries
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関