

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14466

研究課題名（和文）転位組織を反映させたデータ同化型結晶塑性解析手法の開発

研究課題名（英文）Development of data assimilation method for crystal plasticity analysis reflecting dislocation microstructures

研究代表者

井原 史朗 (Ihara, Shiro)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：60909745

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノスケール3次元その場観察手法の開発に取り組むと共に、金属の引張その場観察を通して破壊過程に関する重要な知見を得た。前者では加熱その場観察により、ナノ粒子焼結を3次元で捉えるという、世界初の試みに成功した。後者では、独自に試料作製法を考案し、き裂進展過程を解析することで、き裂先端における非晶質化が生じていることを解明した。このように、ナノスケールにおける観察手法や破壊挙動に関する知見を得ることで、計算科学との連携による高度な解析技術への展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノスケールにおける3次元その場観察は例が極めて少なく、ナノ粒子の焼結現象を捉えた例は世界初となる。これによって、ナノ材料の動的挙動を詳細に解析できるものと期待される。また、本研究で得られたナノスケールにおける破壊現象の直視観察結果は破壊モデルの構築にあたって重要な知見になると考えられ、上記3次元その場観察と組み合わせることで更なる展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a nanoscale 3D in-situ observation method and obtained important knowledge about the fracture process through in-situ tensile observation of metals. In the former, we succeeded in a world first in capturing nanoparticle sintering in three dimensions through in-situ heating observation. In the latter case, we devised a unique sample preparation method and analyzed the crack propagation process, revealing that amorphization occurs at the crack tip. By analyzing the crack propagation process, it was clarified that amorphization occurs at the crack tip. By gaining knowledge about observation methods and fracture behavior at the nanoscale in this way, it is expected that this knowledge will be applied to advanced analytical techniques in combination with computational science.

研究分野：金属材料

キーワード：走査透過電子顕微鏡法 その場観察 3次元観察

1. 研究開始当初の背景

金属の破壊に関する知見は種々報告されているが、変形から破壊に至る過程を詳細にモデル化することは困難であり、ナノスケールにおける観察と計算科学とが融合することによって破壊予測の精度向上が見込まれる。ナノスケールにおける観察では、透過電子顕微鏡 (TEM) によるその場観察や3次元観察は今や確立された技術となっており、金属材料中の転位組織が負荷によって変化する様相を詳細に捉えられると期待される。一方、TEM 内その場観察と3次元観察とを組み合わせた観察手法は例が極めて少なく、本手法を始めに確立する必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、まず TEM による3次元その場観察手法を確立させることを目的とした。転位組織における同観察では、集束イオンビーム加工による試料への微小転位ループの導入が顕著であり、実施が困難であったため、まず、モデルケースとして Cu ナノ粒子の焼結過程を対象とした。次に、金属の引張その場観察への適用を試みた。その過程で、破壊中にき裂先端でナノスケールの非晶質化が生じるという、興味深い現象が見られたため、その追究を行った。

3. 研究の方法

Cu ナノ粒子の焼結過程に関しては、図1に示すように、酸化を抑えるために大気非暴露システムを採用した。Ar ガスで満たしたグローブボックス内で、エタノールに分散させた Cu ナノ粒子を MEMS チップ上に滴下し、ホルダ (メルビル製) の先端を軸内に格納することで、大気に曝すことなく TEM 鏡筒内へと試料を輸送した。本研究での加熱条件を図2に示す。電子線照射による試料汚染を防ぐために初めに 200°C に設定し、その後、所定の温度 (PT) に上げることで焼結を進行させた。3次元再構成のための像取得は焼結が進行しない 200°C に設定して行い、全部で 18 の時系列データを取得した。撮像においては、Titan-Cubed G2 (FEI 製) を加速電圧 300 kV、HAADF-STEM モードで用い、プローブ電流を 2 pA と、限りなく低い電流値に設定した。連続傾斜像取得後の3次元再構成手順のフローチャートを図3 (a) に示す。本研究では像取得後の3次元再構成手順のフローチャートを図3 (a) に示す。本研究では、電流

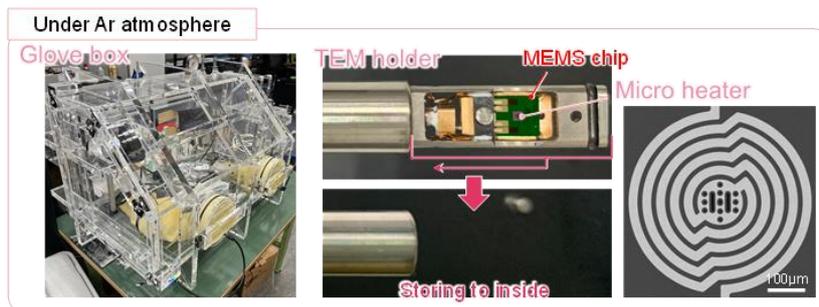


図1 大気非暴露システムおよび加熱機構¹⁾

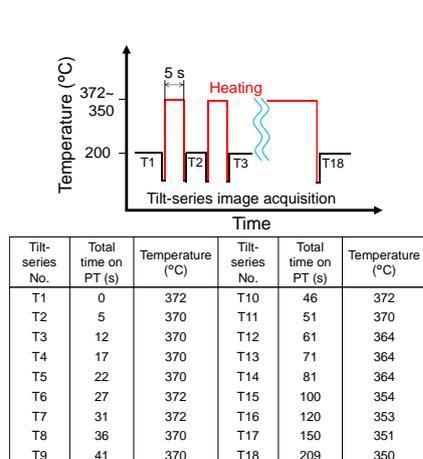


図2 加熱履歴の概要¹⁾

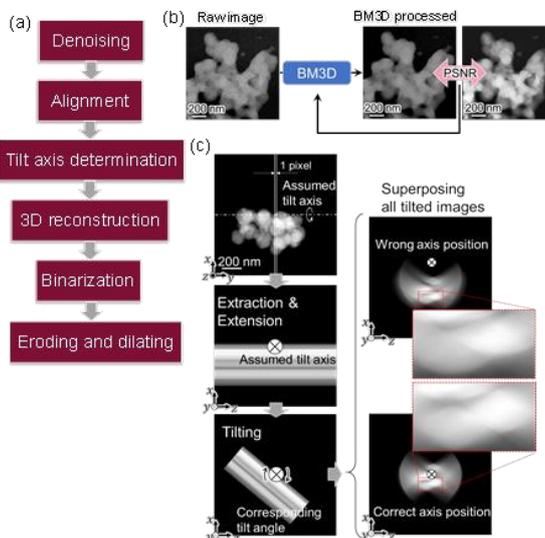


図3 3次元再構成手順。(a)フローチャート、(b)BM3Dの最適化、(c)傾斜軸の位置決定。¹⁾

値を限りなく抑えているためノイズが顕著となったため、BM3D と呼ばれるノイズフィルタを用いた。このフィルタを使用するにあたってパラメータを選定する必要があるが、図 3 (b)に示すように、あるパラメータで処理した画像と 50 枚重ねた同視野の画像との PSNR を計算し、最も高い PSNR を示したパラメータを採用した。なお、本画像は傾斜像取得とは異なる視野で取得している。このような処理の後に、ドリフト補正を Matlab 搭載の image registration tool で行った。その後、傾斜軸の位置を決定する必要があるが、これには単純逆投影と呼ばれる、電子線照射方向とは逆の方向に像を投影するという、簡易的な 3 次元再構成を利用した。すなわち、図 3 (a) に示すように、STEM 像を電子線照射方向（紙面垂直方向）へ引き伸ばし、撮像時の傾斜角度分だけある傾斜軸周りで回転させ、その操作を連続傾斜像内の全ての像で行い重ね合わせることで、明瞭な形状を得ることは困難であるものの、短い計算時間でナノ粒子の 3 次元像を得られる。本研究では、STEM 像中央の粒子の断面形状が最も円に近い形状を示す傾斜軸の位置を採用した。以上のような画像処理を経て、圧縮センシングを搭載した再構成ソフトウェア ISER（システムインフロンティア）を用いて 3 次元再構成を行った。再構成後は大津の二値化および膨張収縮処理を行って粒子と背景との区別および粒子断面の適切な復元を図った。

引張その場観察に関する試料準備方法を図 4 に示す。(100) 方向を向いた SUS316L 単結晶 (FCC) に対して縦 1mm × 横 3mm × 厚さ 0.1mm の薄板となるようにワイヤソーによるカット、および機械研磨を行った。日本電子製イオンスライサによって長手方向中央部の縦の長さが約 0.5mm になるまで Ar+イオンエッチングした後、エッチングしていない反対側の面に対して、集束イオンビーム装置 (Helios 5 Hydra および Versa3D (Thermo Fisher Scientific 製)) を用いておおよその寸法が縦 5 μ m × 横 5 μ m × 厚さ 100nm となる薄膜化領域を作った。一部が薄膜化された試料を、熱硬化性樹脂を用いて引張その場観察用のカートリッジに固定した。観察には FEI 製 Titan cubed G2 を加速電圧 300kV で用いた。試料は引張その場観察用ホルダーである Mel-build 製 straining and tomography (SATO) ホルダーに搭載した。TEM および走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察を併用し、変形前、き裂進展開始時、およびき裂進展後の組織観察を行った。

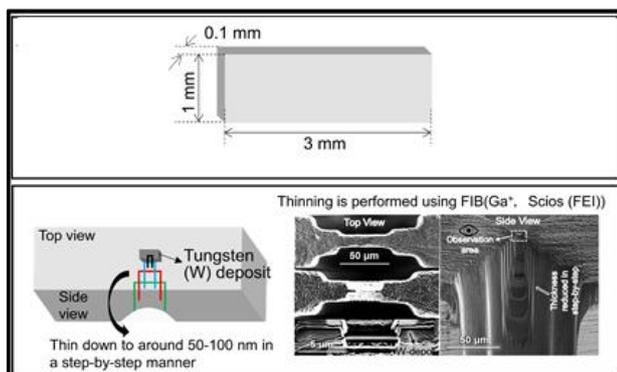


図 4 SUS316L の試料準備方法

4. 研究成果

4. 研究成果

Cu ナノ粒子焼結過程の 3 次元観察結果を図 5 に示す。同図に示す通り、加熱に伴って粒子間距離が縮まると共に、ネックが形成されて成長していることがわかる。粒子同士は重なって複雑であるものの、図 6 に示すように、断層像を見ていくことによってネック長さおよび重心間距離を定量評価することができる。一部の粒子ペアについてネック半径および重心間距離をプロットした結果を図 7 に示す。同図ではモデルケースとして、球同士が接近した時の重なり部分を、等価な体積を有する円柱に置き換えた場合のネック半径および重心間距離の関係も記載している。図 7 では、ネック成長に伴う粒子間距離の減少という、モデルケースでも示されている

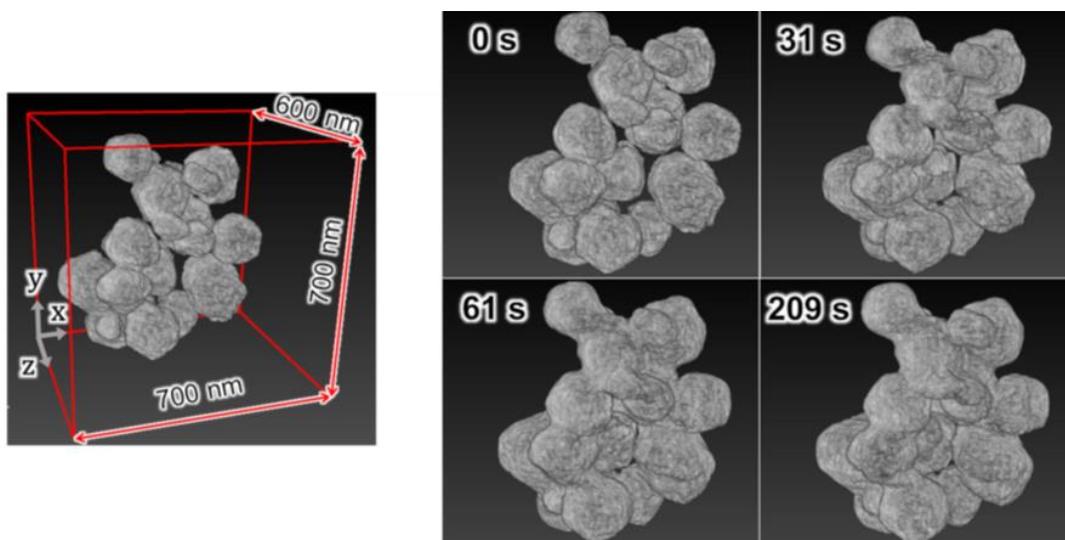


図 5 Cu ナノ粒子焼結過程の 3 次元像 1)

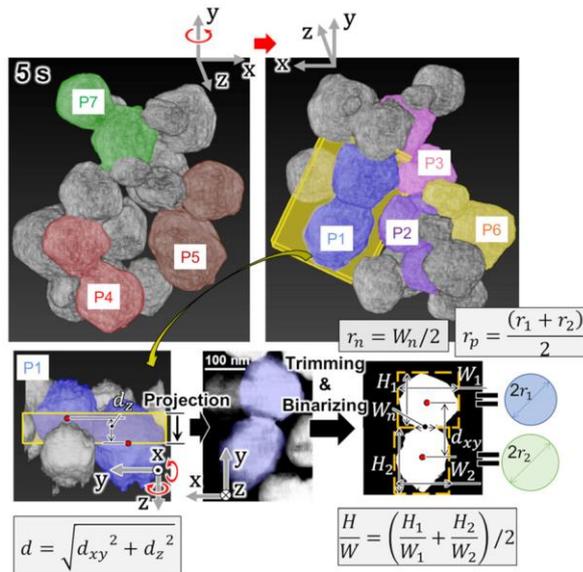


図6 断層像を基にしたネック測定.¹⁾

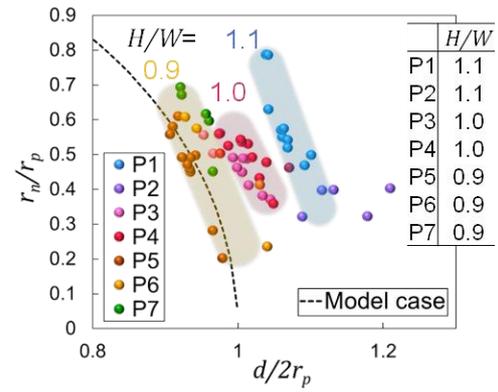


図7 重心間距離 d およびネック半径 r_n の関係.¹⁾

このような緻密化はアスペクト比 H/W ごとに同じような

傾向を見ることができ、 H/W の大小関係がそのまま d の大小関係に反映されるということの表れである。このように、本研究で考案した手法によって、ナノ粒子焼結過程を定量化でき、3次元その場観察における先駆的な成果と言える。

引張その場観察に関しては、き裂進展が開始した時点において、図8(a)に示した領域でEELSスペクトルを取得した所、図8(b)に示すように、き裂先端部においてプラズモンピークの低エネルギー側への遷移が見られた。一般的にプラズモンは価電子密度を反映していることから、低エネルギー側への遷移は質量密度の減少と相関していると考えられる。き裂周辺でのピークの遷移の分布を可視化するために、図8(c)に示すようにプラズモンピークの分布を求めた。同図より、ピークの遷移はき裂先端に沿って段階的に生じていることがわかる。このことから、き裂進展の過程は連続的な過程であり、破壊が進行する、しないだけでなく、その中間状態があることを示唆している。ピークの遷移に破壊の過程が表れるとすると、本結果はEELSによって破壊の状態を定量化し得るということを示している。なお図8(c)では、図8(b)に示したスペクトルマップに対して 4×4 のビニング処理を行った後、プラズモン領域においてガウシアン関数をフィッティングさせることでピーク値を求めている。プラズモンピークの遷移が生じた領域を詳細に調べるため、図9(a)に示すように原子分解能でのTEM観察を行っ

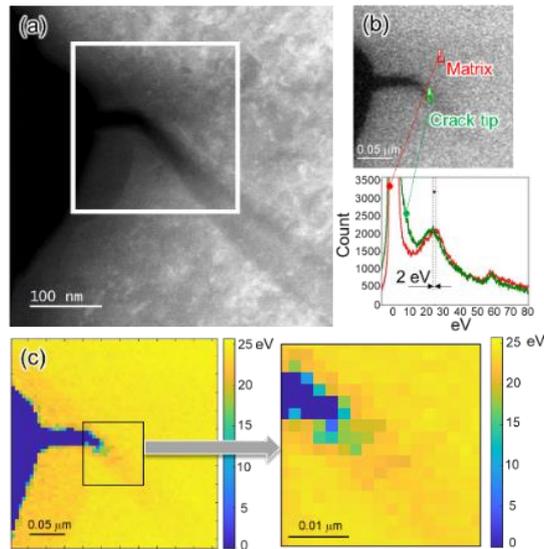


図8 (a)き裂進展が開始した時のADF像。(b)EELSスペクトルマップ。(c)プラズモンピークマップ。

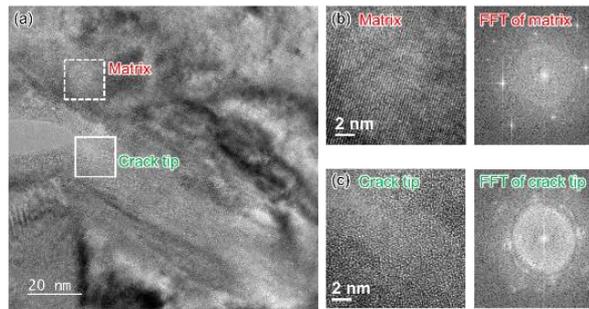


図9 (a)高分解能TEM像。(b)母相における高分解能TEM像およびFFTパターン。(c)き裂先端における高分解能TEM像およびFFTパターン。

た. 図9 (b)に示す通り, き裂が進展しない領域では結晶性が保たれており, FFT (Fast Fourier Transfer) パターンにも FCC に対応したスポットが強く現れている. 一方, き裂先端においては図9 (c)のように全体的に非晶質化しており, FFT パターンにおいては Bragg 反射に起因すると考えられる回折スポットも現れているが, 非晶質の特徴であるハローリングが顕著に出ている. すなわち, 上述したプラズモンピークの低エネルギー側への遷移はこの非晶質化と密接に関係していると言える. このように, 金属の破壊過程におけるナノスケールでの挙動に関して重要な知見が得られており, 3次元観察や計算機シミュレーションとも組み合わせることで, 変形から破壊に至る過程の解明につながることを期待される.

引用文献

- 1 S. Ihara, M. Yoshinaga, H. Miyazaki, K. Wada, S. Hata, H. Saito and M. Murayama: *Nanoscale*, **15** (2023) 10133-10140.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ihara Shiro, Yoshinaga Mizumo, Miyazaki Hiroya, Wada Kota, Hata Satoshi, Saito Hikaru, Murayama Mitsuhiro	4. 巻 15
2. 論文標題 <i>In situ</i> electron tomography for the thermally activated solid reaction of anaerobic nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 10133 ~ 10140
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3NR00992K	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 -

1. 著者名 Hata Satoshi, Ihara Shiro, Saito Hikaru, Murayama Mitsuhiro	4. 巻 73
2. 論文標題 <i>In-situ</i> heating-and-electron tomography for materials research: from 3D (<i>in-situ</i> 2D) to 4D (<i>in-situ</i> 3D)	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 133 ~ 144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfae008	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 井原 史朗、斉藤 光、波多 聡、村山 光宏	4. 巻 51
2. 論文標題 透過電子顕微鏡による金属ナノ粒子焼結のその場3次元観察	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 n/a ~
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.19009/jjacg.51-1-03	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 井原史朗, 斉藤光, 木原孝太郎, 村山光宏
2. 発表標題 EELSおよび4D-STEMを用いた結晶性金属材料の引張その場観察における破壊過程の解析
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井原史朗, 斉藤光, 木原孝太郎, 村山光宏
2. 発表標題 結晶性金属材料におけるき裂進展過程のナノスケール解析
3. 学会等名 日本材料学会第8回材料WEEK
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井原史朗, 根北翔, 加来公子, 斉藤光, 村山光宏
2. 発表標題 高分子材料のTEM内引張その場観察およびEELSによる破壊状態解析
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Ihara, H. Saito, M. Yoshinaga, H. Miyazaki, K. Wada, S. Hata, and M. Murayama
2. 発表標題 Four-dimensional electron microscopy for sintering behavior of anaerobic nanoparticles
3. 学会等名 IMC20 Satellite Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Ihara, H. Saito, M. Yoshinaga, H. Miyazaki, K. Wada, S. Hata, M. Murayama
2. 発表標題 In-situ electron tomography for thermally activated solid reaction of anaerobic nanoparticles
3. 学会等名 IMC20 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井原史朗, 義永瑞雲, 佐藤俊介, 池内みどり, 斉藤光, 村山光宏
2. 発表標題 その場加熱電子線トモグラフィ観察によるCu ナノ粒子焼結過程の解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第79回学術講演会
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