

セラミックス粒界移動のメカニズムを原子レベルで解明 ～粒界構造制御による新しい材料設計指針へ～

1. 発表者

幾原 雄一（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 教授）
柴田 直哉（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 教授）
石川 亮（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 特任准教授）
馮 斌（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 特任准教授）
魏 家科（東京大学 大学院工学系研究科附属総合研究機構 客員研究員）

2. 発表のポイント

- ◆原子分解能を有する最先端走査透過型電子顕微鏡（STEM）（注1）と電子ビーム照射（注2）を組み合わせ、セラミックスにおける粒界移動の素過程を原子レベルで初めて明らかにしました。
- ◆粒界移動（注3）が粒界における原子構造多面体の逐次変化により移動するという新しいメカニズムにより進行することが分かりました。
- ◆今回提案の電子ビーム照射による粒界移動の原子レベル観察法は、さまざまな材料系への応用が可能であり、粒界制御に立脚した新規高機能セラミックスの創成に向けた展開が期待されます。

3. 発表概要

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の幾原雄一教授、柴田直哉教授、石川亮特任准教授、馮斌特任准教授および魏家科客員研究員のグループは、原子分解能を有する最先端の走査透過型電子顕微鏡（STEM）（注1）を用い、電子ビーム照射（注2）により、粒界移動（注3）を促進し、粒界近傍の原子がダイナミックに動く様子を原子レベルで初めて明らかにしました。 α - Al_2O_3 （アルミナ）に代表されるセラミックスは、一般に焼結により作製されますが、焼結過程は結晶粒子が接合するとともに、粒界（結晶粒子が接合した箇所）の移動により粒径が大きくなります。セラミックスの粒径や粒界構造は材料強度や機能特性と密接に関係していますが、これまでどのような素過程で粒界が移動するのかが分かっていませんでした。本研究では電子ビーム照射とSTEMを組み合わせた手法により、粒界がエネルギーの高くなった結晶粒子の方向へ移動することを見出し、粒界移動過程を直接観察することに成功しました。粒界移動の過程では、粒界が周囲の原子から構成される多面体（構造ユニットと呼ぶ）の逐次変化により移動するメカニズムを初めて明らかにしました。粒界移動の原子レベルでのメカニズム解明されたことにより、粒界を制御した高性能セラミックス材料の創成が期待できます。

本研究成果は、日本時間1月12日（火）午前1時（英国時間：11日（月）午後4時）に英国科学誌「*Nature Materials*」で公開されました。

本研究は名古屋大学の松永克志教授のグループとの共同研究による成果であり、主に科学研究費補助金である特別推進研究「原子・イオンダイナミックスの超高分解能直接観察に基づく新材料創成」（研究課題番号 17H06094）の助成を受けて実施されました。

4. 発表内容

<研究の背景と経緯>

粒界移動現象は材料科学において重要な課題であり、材料微細組織の形成を支配するのみならず、機械特性などの諸特性とも直接関連していることがしばしば報告されています。例えばセラミックスは一般に粉（結晶粒子）を焼き固めて作製します。これを焼結と言いますが、焼結した粒子間には必ず粒界が存在し、これがセラミックスの機械的特性や機能特性と密接に関係しています。したがって、セラミックスの特性を向上させるには粒界構造の制御が必要であり、その鍵は焼結過程中に粒界がどのように移動して粒界構造を形成するかにあります。さらに粒界移動は材料の巨視的機械特性や耐放射線特性の微視的根源とも知られています。これまでの40年に余る研究で、粒界の原子構造自体は電子顕微鏡法により解明されてきましたが、粒界の動的な挙動、すなわち、焼結時や高温荷重下で粒界がどのように移動するのか、その原子論的メカニズムは不明のままでした。これは、原子分解能での電子顕微鏡観察の機械的安定性が問題であり、高温下、あるいは、負荷過重下での粒界移動を原子レベルで観察することが不可能でした。しかし、粒界の移動を原子レベルで明らかにし、粒界の原子構造を制御することが可能になれば、材料の機械特性の向上のみならず、最適な焼結条件（温度、荷重、雰囲気など）を見出すことが可能になります。その条件を見出せば、焼結体においても粒界構造を制御でき、優れた特性を有したセラミックス材料の創出が期待できます。

<研究の内容>

今回、幾原教授の研究チームはアルミナセラミックスを対象に粒界移動の原子レベルの観察に取り組みました。図1にセラミックスの焼結と粒界原子構造の模式図を示します。セラミックスはミクロンオーダーの小さな結晶粒子（粉）を焼き固めて作製（焼結）しますが、粒子が成長しながら（粒成長）他粒子と合体し、その境界には粒界が形成されます。図1に粒界を拡大した原子構造を示しますが、粒界では原子が多面体の構造を形成していることが分かります。焼結中にこの粒界がどのようにして移動するかを観察する必要がありますが、通常の方法では原子レベルの動的挙動を安定に観察することがこれまで不可能でした。そこで同グループは、原子分解能走査透過電子顕微鏡法と電子ビーム照射法を高度に組み合わせ、粒界移動を原子レベルで観察することに成功しました。図2にその模式図を示します。粒界を形成する片方の結晶粒子に電子ビームを照射するとその結晶粒子のエネルギーが上昇し、粒界はそちらの方向へ移動します。この方法では、試料の一部にのみ電子ビームを照射するため、粒界移動のような原子レベルでの動的な現象も非常に安定に観察することが可能となります。図2には本実験の模式図と得られた原子分解能電子顕微鏡像を示していますが、粒界がうねりながら動いている様子が分かります。図3は今回の実験で得られた30秒ごとの粒界の移動を示す原子分解能電子

顕微鏡像です。電子顕微鏡写真中の白い点はアルミニウム原子に相当しますが、粒界移動の様子が原子レベルで観察できることが分かります。図4に粒界移動の原子レベルでの模式図を示します。原子からなる多面体構造を有した粒界の原子配列がその形を逐次変化させながら移動している様子が分かります。AからBの位置へ移動する開始時と終了時の間に、中間状態となる多様の粒界構造が出現します。この中間の構造も今回の実験により初めて見出されました。実際が多結晶では種々の結晶方位の粒界があることから様々な中間状態となる粒界構造の存在が予測されます。

<社会的意義・今後の展望>

本研究はこれまでにブラックボックスであった粒界移動過程を実験的に解明し、材料科学領域において極めて重要な基礎知見を与える結果となります。今回の発見により、粒界は移動中にその原子構造を種々変化させていることが判明しました。また移動過程で出現する粒界はこれまでに知られていなかった未知構造を有していることも明らかになりました。これら一連の構造群から最適な粒界構造を見出し、目的とする粒界が形成されるプロセス条件を選択することは、優れた特性を有する次世代セラミックス材料の設計および創出につながると期待されます。さらに、このような新たな「粒界構造制御」といった視点からのボトムアップ式材料設計を行うことで、他の多様な材料系への応用も期待できます。

5. 発表雑誌

雑誌名 : *Nature Materials*

論文タイトル : Direct imaging of atomistic grain boundary migration

著者 : Jiake Wei, Bin Feng, Ryo Ishikawa, Tatsuya Yokoi, Katsuyuki Matsunaga, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara

DOI : 10.1038/s41563-020-00879-z

6. 問い合わせ先

東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構

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 附属総合研究機構

特任准教授 馮 斌 (フウ ビン)

東京大学大学院工学系研究科 附属総合研究機構

特任准教授 石川 亮 (イシカワ リョウ)

< 報道担当 >

東京大学大学院工学系研究科 広報室

7. 用語解説

注1：走査透過型電子顕微鏡法（STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy）

0.1 nm 以下に細く絞った電子線を試料上で走査し、試料により散乱、もしくは試料を透過した電子線の強度分布を解析し、試料中の原子配列を直接観察する手法。今世紀に入り収差補正技術が開発され、現在の空間分解能は0.04 nm にまで達している。

注2：電子ビーム

電子顕微鏡の電子銃から発生する電子線のこと、数 nm 以下に細く絞ることができる。任意の位置に照射し、照射された領域のエネルギーを上げることが可能となる。

注3：粒界移動

粒界とは、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から構成される。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、粒界は結晶粒内とは異なる原子構造を形成している。高温下、負荷応力下でこの粒界は移動するが、これを粒界移動と呼ぶ。

8. 添付資料：

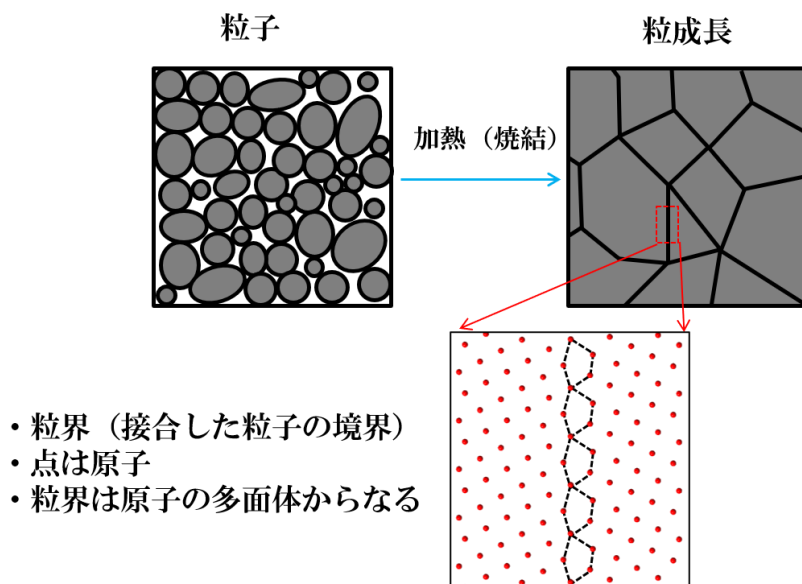


図1 セラミックスの焼結と粒界原子構造の模式図

セラミックスはミクロンオーダーの小さな粒子を加熱（焼結）することで作製しています。焼結の際には粒子同士が接合し、その境界には原子の多面体で構成されている粒界が形成されます。更に粒界が移動することによって、粒子のサイズが大きくなり、粒成長が進行しセラミックスができます。

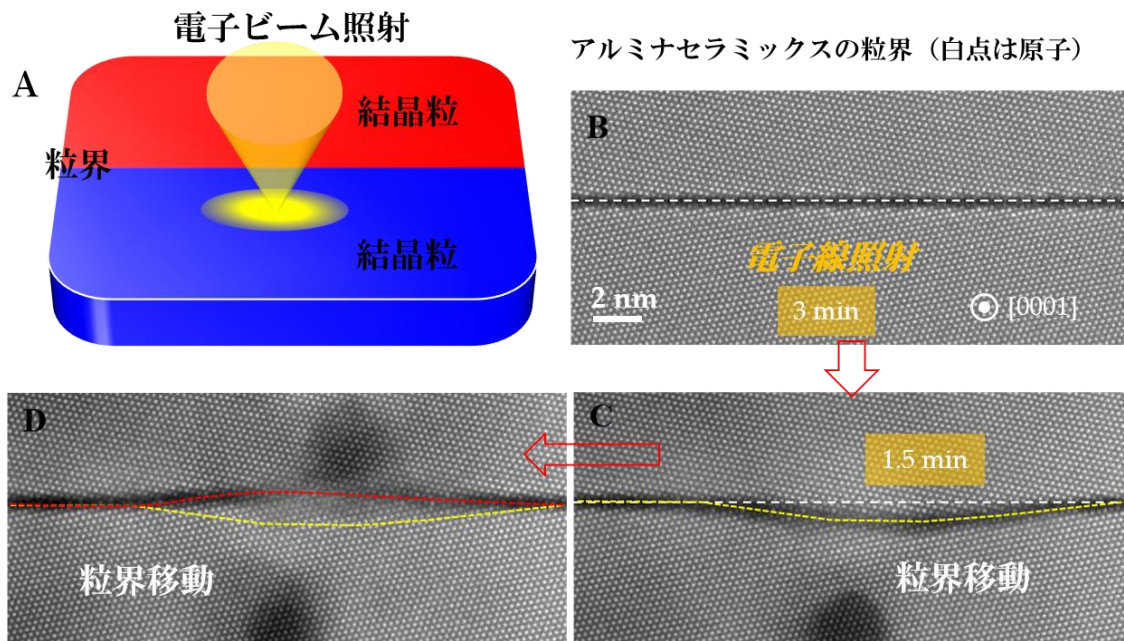


図2 電子ビーム照射による粒界移動

A. 本研究手法の模式図。B. 粒界を形成する一つの粒子に電子ビームを照射すると、照射された粒子のエネルギーがあがりその方向に粒界が移動する(図C)。粒界移動の方向は照射領域を制御することで制御することが可能である(図C, D)。

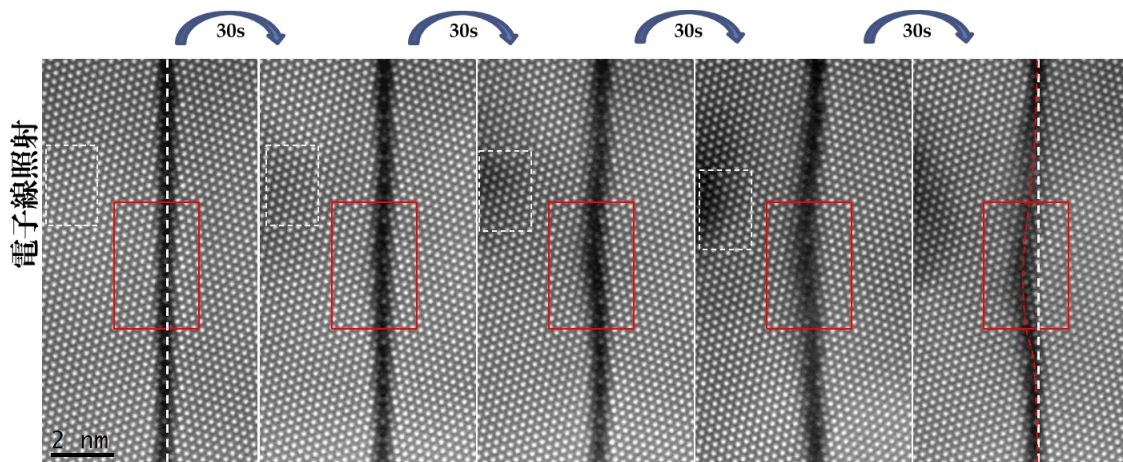


図3 粒界移動過程の原子構造

本実験で得られた30秒ごとの粒界の移動を観察した原子分解能電子顕微鏡像を示す。電子顕微鏡写真中の白い点はアルミニウム原子に相当し、原子レベルにて粒界移動の過程が直接観察された。

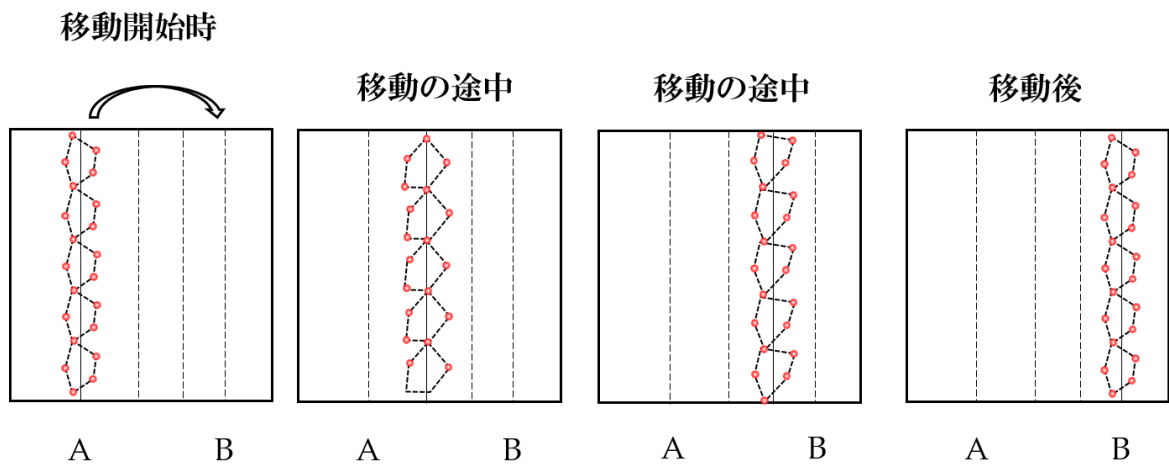


図4 原子スケールでの粒界移動過程

AからBの位置へ粒界が移動するメカニズムの模式図。粒界が位置AからBへの移動する際、多面体構造を複雑に変化させながら粒界は移動することがはじめて明らかにした。