

令和3年10月27日

報道関係者各位

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

金属が破壊する瞬間に出現する不思議な原子配列を発見

- ・金属銅の破壊に伴う原子構造の変化を、放射光を用いてナノ秒（10億分の1秒）の時間分解能で計測
- ・2つの分析法を併用することにより、破壊の瞬間の精密な原子構造がわかった
- ・破壊する瞬間に、「近接する原子間の構造は大きく乱れているのに、数100個の原子列全体では結晶の特定方位での配列が揃っている」という不思議な原子配列状態が出現することを発見。破壊メカニズムの理解と制御に重要な知見

【概要】

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構（KEK）物質構造科学研究所の丹羽尉博技師、高橋慧博士研究員、一柳光平研究員、阿部仁准教授、木村正雄教授、European XFEL 佐藤篤志 シニア・サイエンティストからなる研究グループは、レーザー衝撃による金属銅の破壊に伴う原子構造の変化を、放射光^{*1}を用いた X線吸収分光^{*2}と X線回折^{*3}を併用して調べ、破壊する瞬間に不思議な原子配列が出現することを初めて見いだしました。

レーザー照射された銅は時間とともに、(i) 弾性変形（時間 $t=0\sim 20$ ナノ秒）、(ii) 塑性変形（ $t=20\sim 50$ ナノ秒）を経て、(iii) 近接する原子間の構造は大きく乱れているのに、数100個の原子列全体では結晶の特定方位での配列が揃っているという不思議な原子配列状態（“short-range-disorder-only” state と命名）（ $t=50\sim 320$ ナノ秒）が出現し破壊に至ることが本研究により明らかになりました。

本研究のアプローチ法および得られた情報は、社会インフラ構造材料として信頼性が求められる 金属系材料の破壊メカニズムの理解と制御に重要な知見を与える（工学的的重要性）とともに、従来の材料科学分野ではほとんど例の無い 不思議な原子配列状態（“short-range-disorder-only” state）を見いだした（学術的重要性）という両点で今後の展開が期待できます。

この研究成果は、10月26日に Materials Science & Engineering A に掲載されました。
(DOI: 10.1016/j.msea.2021.142199)

=== 金属の破壊の瞬間

金属は社会インフラを支える構造材料として広く使われており、長期使用においても高い信頼性が求められます。そのため、様々な条件での変形挙動に関する多くの研究が行われてきました。特に、電子顕微鏡を用いた様々な研究により金属の変形前後の微細組織や結晶構造が詳細に調べられ、金属をゆっくり変形したときには転位*4と呼ばれる「局所の原子配列のずれ」が材料内を移動し、結果として大きなスケールでの原子配列の変化（変形）が生じることがわかっています。

しかし、金属内をき裂が伝搬して破壊するときのメカニズムは未だに不明な点が残されています。これは、き裂先端の局部には応力が集中した特殊な状態になり（図1）、さらにそのき裂先端が非常に早い速度（銅の中ではおよそ 5×10^3 m/s）で材料中を伝播するため、材料中のどこかで突然起こる破壊の瞬間を観察するのが非常に困難なためです。例えば、電子顕微鏡での観察の時間分解能は最短で数ミリ秒程度であり、さらに電子を透過させるために薄膜（約 $0.1 \mu\text{m}$ 以下）にする必要があるため破壊挙動が実際の材料と異なるという問題もあります。

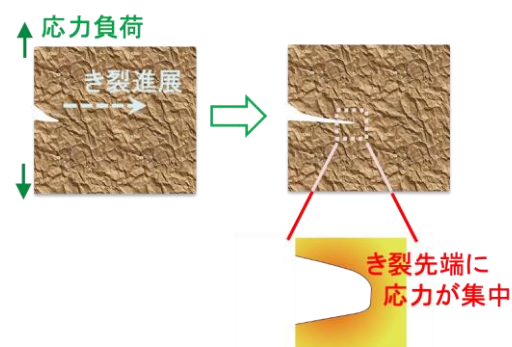


図1 破壊の瞬間の
き裂の伝搬（模式図）

最近、放射光とレーザーを組み合わせた計測手法や分子動力学計算による研究も報告されていますが、レーザー照射直後（変形初期の数ナノ秒（ns））の状態に関するものがほとんどです。

このように破壊の瞬間を直接観察した報告（特にナノスケールでの原子構造に関する情報）が無いため、そのメカニズムがわかっていませんでした。そこで、研究グループでは放射光を用いた相補的な2つの計測手法とレーザーを組み合わせる新たな観察法を開発し、金属の破壊の瞬間の原子配列構造の観察に挑戦しました。

=== 最適の手法と時間帯で観察する

研究グループはレーザー衝撃によりき裂先端の状態を模倣・再現できると考えました。また今までの報告を詳細に調べ、破壊の瞬間を捉えるには「数～数100 nsの時間領域」がポイントと考えました。高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所のPF-AR（Photon Factory Advanced Ring）はこの時間領域で破壊という不可逆反応を数ナノ秒の時間分解能で観察するのに最適な放射光施設です。

破壊の直前には、転位密度が大きくなり結晶が大きく乱れる可能性があります。そこで、X線吸収分光*2により銅原子に近接する原子間の構造を捉えます。X線回折*3により銅原子の数100個オーダー全体としての原子配列の構造を捉えます。これら相補的な2つの計測手法を併用することにより、破壊される瞬間にどのような構造になっても観察できる体制を整えました（図2）。

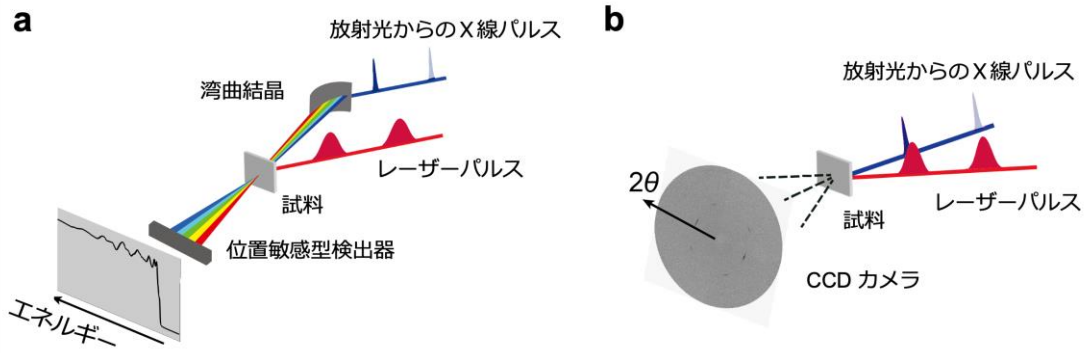


図2 本研究での計測手法

レーザー照射後の時間を変えて、X線吸収分光 (a) および X線回折 (b) により試料の原子配列の変化を観察する

=== レーザー照射～破壊に至る銅金属のナノ構造変化

レーザー照射後の時間 (t) を変えて X 線吸収分光および X 線回折を行うことにより、レーザー照射された銅のナノ構造の変化を明らかにすることに成功しました (図 3)。時間とともに、銅金属のナノ構造状態が、(i) 弾性変形 (時間 $t = 0 \sim 20$ ns)、(ii) 塑性変形 ($t = 20 \sim 50$ ns) を経て、(iii) 近接する原子間の構造は大きく乱れているのに、数 100 個の原子列全体では結晶の特定方位での配列が揃っているという不思議な原子配列状態 (“short-range-disorder-only” state) ($t = 50 \sim 320$ ns) が出現し破壊に至ることが本研究により明らかになりました。

(i) の弾性変形状態、(ii) の塑性変形状態が起こることは、今までの研究からも推測されており、一部動的な直接観察もされていました。しかし、(iii) の “short-range-disorder-only” という状態が出現することは、初めて確認されました。

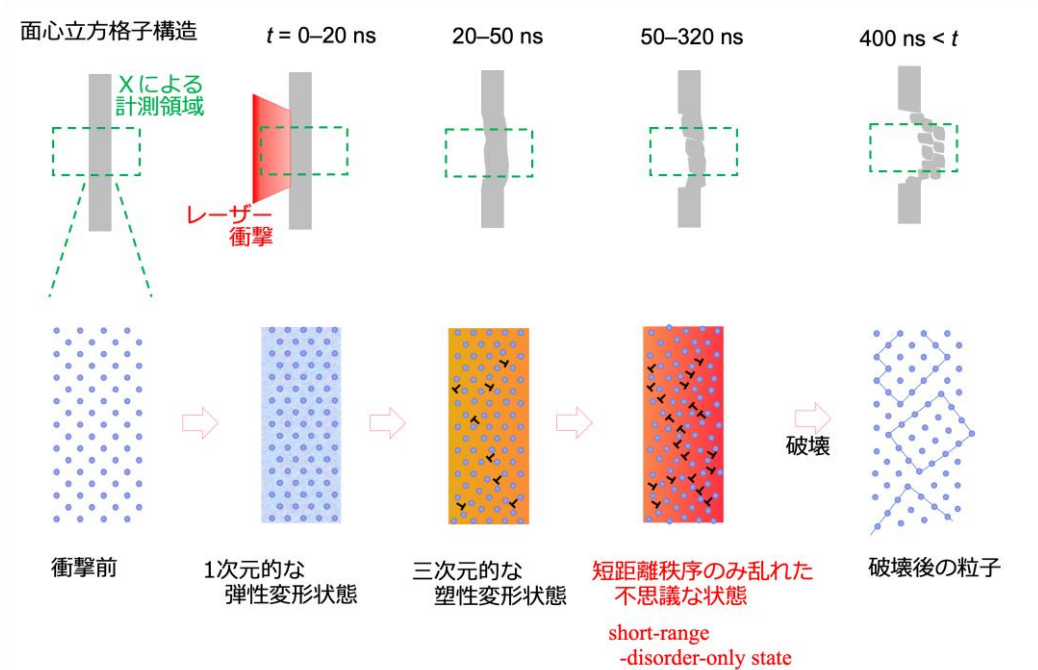


図3 レーザー衝撃による銅金属の破壊挙動

(上段) マクロの様子

(下段) ナノレベルの原子構造 銅原子を●、転位を L で示している。

=== 明らかになった不思議な構造

一般に金属は常温では結晶とよばれる構造になっています。これは「近接する原子間のスケールでの構造」も「数100個の原子列全体スケールでの構造」も同じように規則正しく配列した構造です。これに対して、金属を溶融して急冷する等特殊なプロセスを施すと、後者の「全体的な配列構造」は乱れますが、前者の「近接する原子間の配列構造」は保たれたままです。更に高温で金属が融けた状態になってはじめて両方の配列構造が乱れた状態になります。こうした3つの状態^{5*}は広く知られており、「近接する原子間の構造」は最後まで乱れない基本的な構造である、という金属の常識になっていました。

今回破壊の直前に出現した構造は、今まで報告例が無かった第4の状態です。「近接する原子間の構造は大きく乱れているのに、数100個の原子列全体では結晶の特定方位での配列が揃っている」という意味で、従来の考えからすると不思議な原子配列状態（“short-range-disorder-only” state）です。

この不思議な原子配列を実験結果に基づいて再現し原子モデルで示しました（図4）。破壊前の銅金属は、赤線の交点に原子が規則正しく配列しています（図4b）。それに対して、破壊直前には、(111)面に平行な面の原子が赤線の交点位置からずれて、近接する原子との間に大きな歪み（約10%）が生じています（図4a 上図）。しかし、(111)面に垂直な方向から見ると数100個の原子列全体としては配列して(111)面を形成しています（図4a 下図）。

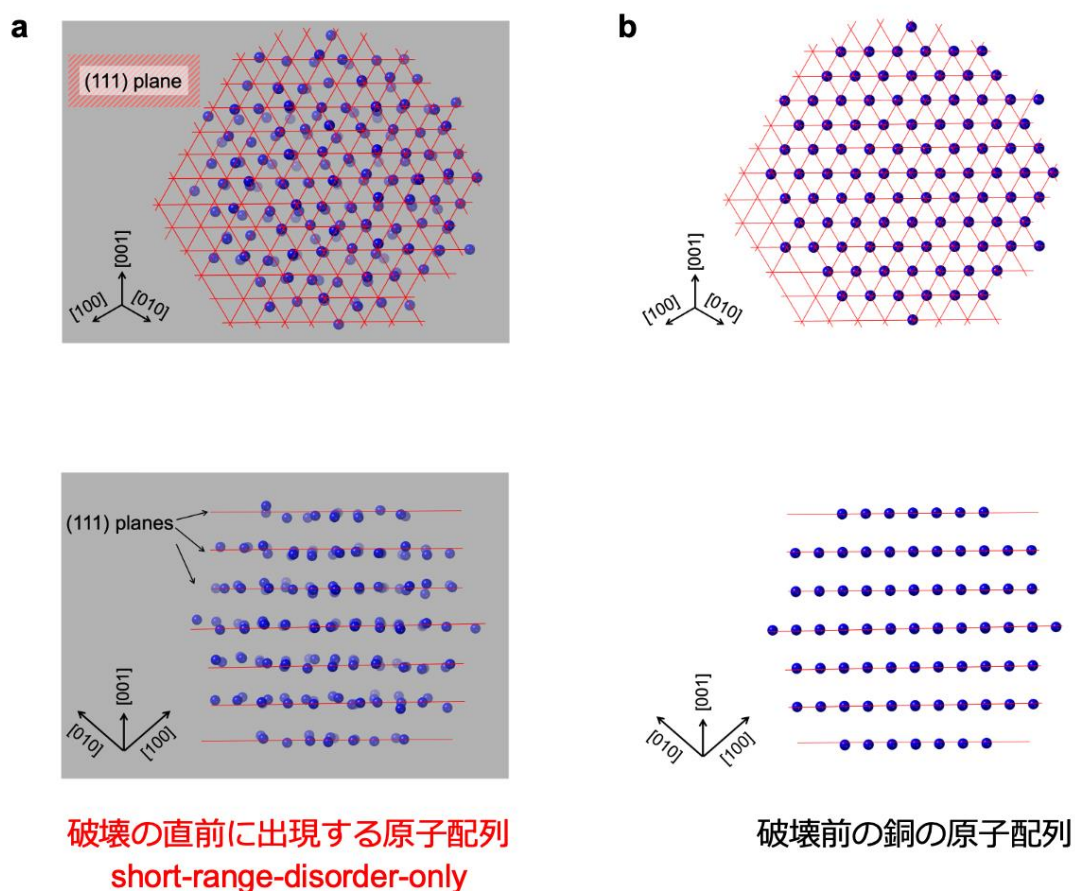


図4 金属銅の破壊直前の原子配列構造 (a) および衝撃前の構造 (b)
上段および下段はそれぞれ(111)面に平行、垂直な方向から見た構造。
赤線は目安線。

このような不思議な状態が現れたのは、金属ならではの理由があると考えられます。前述したように金属は転位が移動することで変形しますが、レーザー衝撃のように短時間に大きな変形が生じる場合には限られた領域で一度に多くの転位が生成すると考えられます。それにより大きな歪みが生じるのですが、転位の発生する方向は結晶の特定方向に限られます。つまり特定の方位のズレを抑えながら、近接する原子間に大きな歪みが発生するというメカニズムにより、図4で示す不思議な状態が出現したと考えています。

=== 今後の展開

本研究により明らかになった銅金属の不思議な原子配列は、破壊に至る瞬間の構造に相当すると考えられます。こうした情報は、社会インフラ構造材料として信頼性が求められる金属系材料の破壊メカニズムの理解と制御に重要な知見を与えます（工学的的重要性）。例えば、添加元素や熱処理でこうした構造を発生しにくくする等の工夫をすることが可能でしょう。

また、2つの計測手法を併用して原子配列の変化をナノ秒の時間分解で計測する手法は、破壊だけでなく、原子の拡散を伴う様々な現象（例えば、相転移）の観察に広く適用できます。これにより本研究で明らかになった様な新たな原子配列が見つかり、それを利用した材料特性の高度化につながるかもしれません（学術的重要性）。

< 論文情報 >

タイトル： Unique atomic structure of metals at the moment of fracture induced by laser shock

著者： Yasuhiro Niwa, Kei Takahashi, Tokushi Sato, Kouhei Ichiyonagi, Hitoshi Abe, Masao Kimura*

掲載： *Materials Science & Engineering A*（2021年10月26日）

DOI： 10.1016/j.msea.2021.142199

本研究は以下の支援を受けて実施されました。

- ・総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「革新的構造材料」（管理法人：JST）（ユニットD66およびD72）
- ・JSPS 科研費（JP 17K18999, 17H04820, 19H00834, 20H02028, 20H02046）
- ・高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験課題 2014G067, 2015S2-002, 2015S2-006, 2016S2-001, 2019S2-002

【用語解説】

*1. 放射光

光速近くまで加速された電子の軌道が磁場で曲げられるときに生じる強力な光。高精度でのX線分光やX線回折実験などの光源として利用される。

*2. X線吸収分光

材料にX線を照射した際、X線のエネルギーによりその吸収率が変化することを利用して材料中の特定元素の状態を調べる手法。材料を構成する元素に特有のエネルギー付近で特に吸収スペクトルが大きく変化することを利用して、当該元素の

原子に隣接する原子との配列情報、つまり原子数個分程度の距離の構造（＝短距離秩序）がわかる。（用語解説、3つの状態^{5*}参照）

*3. X線回折

結晶性材料にX線を照射した際、特定の方向にX線が散乱されることを利用して材料の状態を調べる手法。数100個の原子が規則正しく配列している構造（＝長距離秩序）がわかる。（用語解説、3つの状態^{5*}参照）

*4. 転位

金属結晶を変形させたとき結晶構造の一部に生じる原子配列のズレを転位と呼ぶ。結晶内に生じた転位が移動することにより金属が変形する（図5）。金属が比較的小さな力で変形するのは、転位の移動というメカニズムによる。

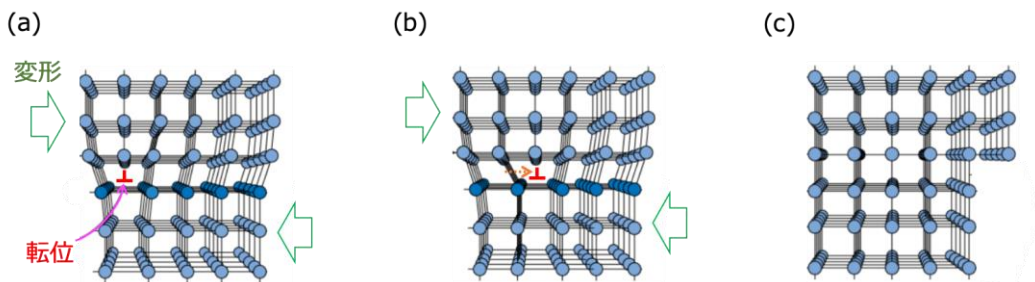


図5 金属の変形メカニズムの模式図

力が加えられると結晶内の転位が移動し（(a)→(b)）、最終的に全体が変形する（(c)）

*5. 3つの状態

原子配列がどの程度規則正しく並んでいるかを表現するのに、材料科学分野では、(a) 原子数個分程度の距離の構造（＝短距離秩序）、(b) 数100個の原子が規則正しく配列している構造（＝長距離秩序）が基準として使われる。

この基準で3つの状態を分類したのが図6である。今回、発見された不思議な配列構造は、右下の第4の状態、すなわち、長距離秩序は高いのに短距離秩序が低いという状態に相当する。

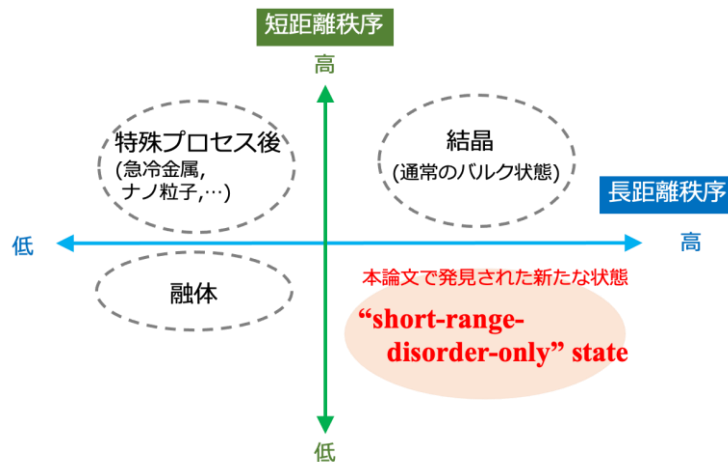


図6 原子の秩序構造から分類した金属の原子配列構造