

金属が破壊する瞬間に出現する特異な構造

丹羽尉博¹, 高橋慧², 佐藤篤志³, 一柳光平⁴, 阿部仁¹, 木村正雄¹

¹物質構造科学研究所, ²計量計画研究所, ³European XFEL⁴高輝度光科学研究センター

Unique atomic structure of metal as the origin of fracture

Yasuhiro NIWA¹, Kei TAKAHASHI², Tokushi SATO³, Kohei ICHIYANAGI⁴,
Hitoshi ABE¹, Masao KIMURA¹

¹Institute of Materials Structure Science, ²The Institute of Behavioral Sciences

³European XFEL, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute

Abstract

金属の破壊の起点に関する基礎的な知見を明らかにするため、銅のレーザー衝撃破壊をX線吸収微細構造(XAFS)を用いて時分割に観察した。破壊から117 ns以降において、局所的にのみ無秩序で、長距離には秩序的な構造を保った特異な状態が存在していることを明らかにした。これは高密度の転位が形成され絡み合い(tangling)と推測され、亀裂の先端周辺など微小な領域でのshort-range-disorder-only stateは破壊の起点になると考えられる。

1. はじめに

金属は橋、建物、自動車、飛行機、ロケットなどインフラ材料として広く用いられている。このため、それらの破壊のプロセスを理解することは、機械的特性の制御や構造材料の安全マージンを設計するのに極めて重要である。0.1~1.0 s⁻¹のような遅いひずみ速度でひずみを増加させて機械的加重をかけると、一般的な金属は転位の形成とその移動により、弾性変形から塑性変形へ静的に変化することが広く知られている。しかし、塑性変形が進んだ高密度の転位が存在する条件下では、転位観察に最も有用なツールである透過型電子顕微鏡(TEM)は、各転位の応力場が重なり転位の情報を得ることができない。さらに塑性変形が進んで破壊に至る瞬間については、10⁶ s⁻¹を超える高いひずみ速度に相当する動的変化でありミリ秒以内に構造変化が進行すると予想され、そのメカニズムについては明らかになっていない。この動的過程のメカニズムを理解することは、破壊がいつ、どのように開始し、進行するかという基本的な問いに答え、材料の安全マージンの設計に必要な要素である。本稿では、破壊の瞬間の原子レベルでの構造変化を観察することにより、破壊の起点(トリガーサイト)に関する基礎的な知見を明らかにするため、銅のレーザー衝撃破壊を波長分散型XAFS(Dispersive XAFS: DXAFS)を用いて時分割に観察した実験について述べる。

2. 不可逆な反応を計測するためのXAFSシステム

系が変化する過程を捉える時間分解計測は様々な計測手法で用いられている。しかしながら金属の破壊に代表されるような繰り返しが不可能な単発現象である不可逆反応は、極短時間で進行するうえに現象(破壊)が始まるタ

イミングも予測できないことが多く、その現象は完全に理解されていない。このような不可逆反応を計測するためには、狙った時間の状態を一度に計測するシステムが求められる。これを解決するため、我々はPF-ARから得られる1パルスのX線のみでXAFS計測が可能なシングルショットのDXAFSシステムを既に開発し、PF-AR NW2Aに導入している[1]。本研究では強制的に金属破壊を生じるトリガーとして高強度パルスレーザーを用い、そのレーザーパルスとシングルショットDXAFSシステムを同期することで、破壊発生から任意の時間後のXAFSスペクトルの測定を実現した。Fig. 1にシングルショットDXAFSシステムの概要図を示す。破壊を誘起するNd:YAGレーザーのパルス幅(半値全幅)は約10 nsである。パルスレーザーの繰り返し周波数に合わせて、PF-ARのバンチ周回信号(794 kHz)を9.46 Hzに分周したものを全ての機器の基準信号とした。分周した基準信号をデジタル遅延パルス発生器(DG645, Stanford Research Systems)を経てパルスレーザー、レーザーシャッター、検出器それぞれの駆動のトリガーとして入力することで、これら全てがPF-ARのX線パルスと同期したシステムを構築した。パルスレーザーは基準信号をフラッシュランプのトリガーとして9.46 Hzで常に発振する。このためレーザーの下流にレーザーシャッターを設け、測定開始の信号を受けた時のみレーザーを1パルス切り出すように工夫した。これによりレーザー照射から所定の時間が経過した時刻でのXAFSスペクトルが測定可能になった。X線パルスとレーザーパルス間の遅延時間はDG645で設定した。

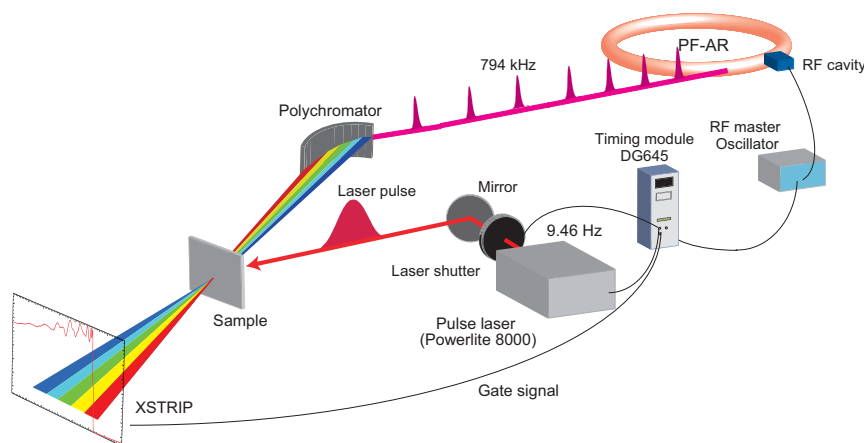


Figure 1 Schematic of the system combining laser and DXAFS for the observation of irreversible processes, with synchronized PF-AR bunch orbiting signal, delayed pulse generator, laser, laser shutter, and detector.

3. XAFS 振動は消失するが XRD ピークが存在する不思議な状態

Fig. 2 にレーザー照射後の各遅延時間における吸収端ジャンプ量で規格化した銅の XAFS スペクトル (a), 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動 (b), EXAFS 振動および EXAFS 振動を $k = 0.315 \sim 0.9 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得られた動径構造関数 (c) を示す [2]。破線は通常の方法で得られたスペクトル, 実線が DXAFS で得られた時間分解スペクトルである。動径構造関数 (c) 中の点線は Cu-Cu の最近接相互作用を考慮しカーブフィッティングした際の計算値を示す。XAFS スペクトル, EXAFS 振動, 動径構造関数のいずれも, レーザー照射から 27 ns まではスペクトル形状にはほぼ変化がなく, その局所構造 (short-range order : SRO) は, 理想的な面心立方格子 (fcc) 構造を維持したままであることを示している。しかし 47 ns では EXAFS 振動に若干の変化が現れ, 動径構造関数の最近接 Cu-Cu に由来する 0.22 nm のピークが維持されたまま第三近接以降の 0.3 nm 以上のピーク強度が著しく低下した。さらに, レーザー照射後 117, 317 ns では XAFS スペクトルの振動がほぼ消失した。この際, 銅の規格化前の吸収端ジャンプ量は, レーザー照射前後で変化がなかった。EXAFS スペクトルのカーブフィッティングにより各遅延時間での構造パラメータを求めた結果, 銅の配位数と Debye-Waller 因子は遅延時間によらずそれぞれ約 12 および約 $0.0076 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ であった。一方で最近接距離はレーザー照射後 7 ns で 0.254 nm から 0.252 nm と 0.002 nm (約 0.7%) 短くなり, その後 14~17 ns で 0.254 nm と回復した後に 20~47 ns では再び減少に転じ, ほぼ線形変化するという傾向を示した。これはレーザー照射により 7 ns で格子が圧縮され, その後 14 ns にかけて圧縮が解放され元の結合距離に戻った後に 20 ns から破壊のきっかけとなる変化が始まったと推測される。PF-AR NW14A において時間分解 X 線回折 (XRD) で得られた銅の XRD パターンを Fig. 3 に示す [2]。DXAFS と同様のシングルショット XRD

ができるシステムの概要については文献を参考にされたい [3, 4]。XRD パターンにおいて $2\theta = 22.1^\circ$ および 25.5° のピークはそれぞれ fcc 構造を持つ銅の 111 および 200 からの回折である。レーザー照射から 5 ns 後に $2\theta = 22.1^\circ$ および 25.5° いずれのピークも高角度側にシフトし, 7 ns で元に戻り, その後 10 ns まではピーク位置は変わらない。その後 18 ns 以降でいずれのピークも低角度側にシフトしているが, これはレーザー照射によって試料が X 線光軸上に検出器に向かって吹き飛ばすことによってカメラ長が短くなったことが要因である。ピーク位置から格子定数を求め体積を算出すると, 5 ns では体積で約 1.1% 圧縮され, その後 7 ns で緩和し, 10 ns まではそのまま状態を維持したと考えられる。20 ns 以降全ての時間においてでは XRD パターンは明瞭なピークが存在しており, 半値幅もほぼ一定であることから, 局所 (SRO) では破壊が生じ XAFS スペクトルに変化が現れているが, 銅全体の非晶質化や結晶子サイズには大きな変化がなかったことを示している。このような DXAFS および XRD の結果は, 銅の変形の後期 (>117 ns) で, 原子の Long-range order (LRO) が維持されている間に, 局所的には原子が著しく無秩序な状態を経て反応が進行していることを示している。このような「短距離のみ無秩序で長距離秩序を保った状態 (short-range-disorder-only state) はこれまで報告がなく, 単純な非晶質やナノ粒子状態とは本質に異なる状態と考えられる。

4. 破壊の起点となる特異な構造 ~ short-range-disorder-only state ~

レーザー照射で破壊された試料をシリカエアロゲル [5] を用いて回収し, その回収試料を XAFS や TEM で分析した結果, 破壊された銅は最終的に数 nm のナノ粒子になることが明らかになった [2]。ここまでの考察によりレーザー照射された銅は破壊される過程において, レーザー照射から 117 ns および 317 ns で, XAFS では局所構造の乱れ (変化) が確認されたが, XRD では明確な長距離秩序

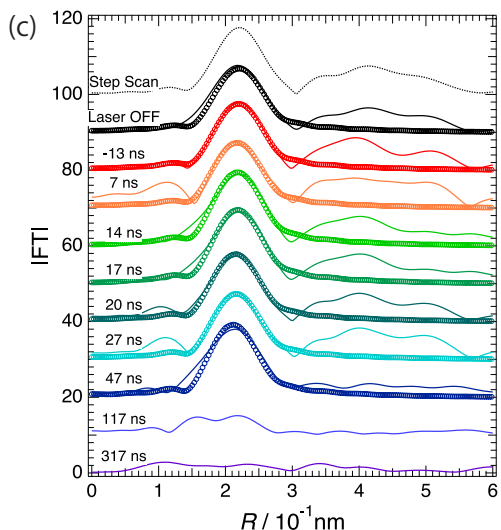
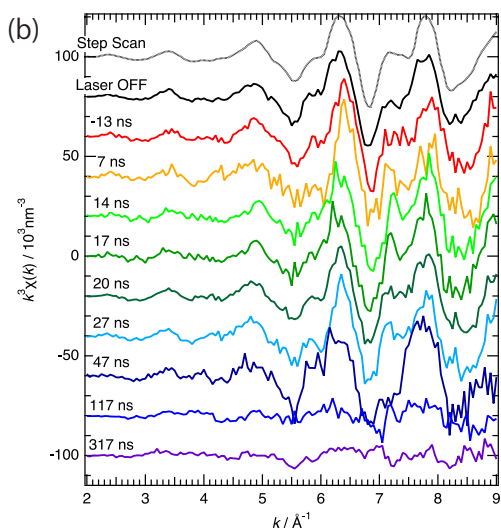
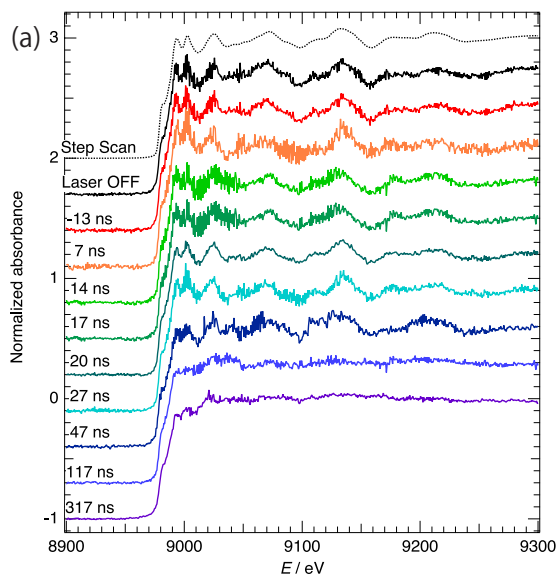


Figure 2 EXAFS spectra (a), EXAFS oscillations (b) and radial structure functions (c) of copper at each delay time. The dashed lines are for steady-state copper obtained by the step-scan measurement. Solid lines in the radial structure functions (c) are experimental values, and dotted lines are calculated values obtained by curve fitting for the Cu-Cu nearest-neighbor interaction.

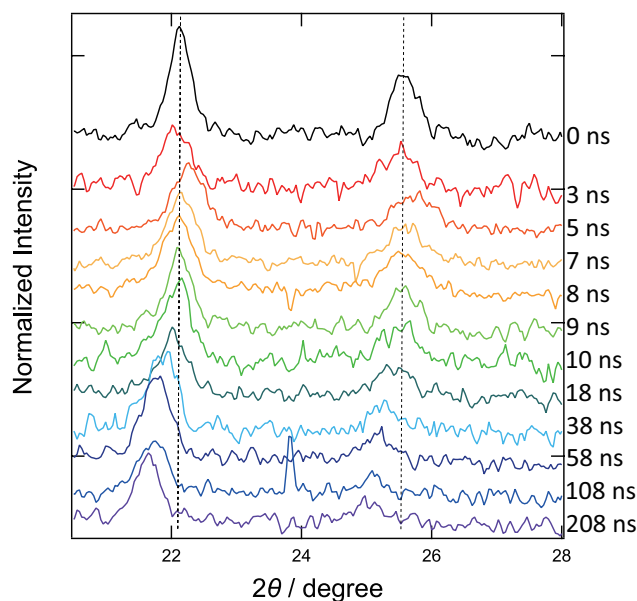


Figure 3 XRD patterns of copper at each delay time by time-resolved XRD.

が保たれているという一見すると矛盾するような結果が得られた。これはすなわち、局所的にのみ無秩序な構造状態が存在し、長距離には秩序的な構造を保った状態（short-range-disorder-only state）であることを意味している。そこで原子構造が局所的かつ不均一に乱れている不均一構造モデルを構築し、そのモデルでの XAFS および XRD を FEFF8[6-8] およびオリジナルのソフトウェアでそれぞれ計算した。fcc 構造で配列する銅原子すべてを最近接結合距離（0.255 nm）に対して 1~10% 三次元的にランダムに変位させ、そのモデル構造の XAFS および XRD を計算した。この操作を 50 回繰り返しそれぞれのスペクトルを積算した。考慮した原子数は 177 個であり、これは第九配位圏まで含むクラスターに相当する。XRD パターンの計算では格子定数および反射面はそれぞれ 3.615 Å, (111) とし、X線波長は時間分解 XRD 測定と同条件の 15.5 keV を用いた。計算した銅の XAFS スペクトルと XRD パターンを Fig. 4 に示す [2]。Fig. 4(a) は Step Scan および DXAFS で測定した各遅延時間における XAFS スペクトルと、0~10% の三次元的な変位を考慮したモデル構造の FEFF による計算スペクトルである。(b), (c) はそれぞれ実験で得られた各遅延時間における XRD パターンおよび 0~10% の三次元的な変位を考慮したモデル構造を元に計算した XRD パターンである。計算で得られた XRD ピークとの比較のため、実験で得られた XRD パターンのピーク位置はレーザー照射のない通常の銅のピーク位置にオフセットさせ、ピーク強度を規格化した。ランダムに変位した XAFS スペクトルでは変位量の増加と共にスペクトルの振動構造が消失し、実験データを再現した。同様にランダムな変位を考慮し計算で得られた XRD の規格化ピークは変位の量を変化させてもほとんど変化がなく、実験で得られた XRD の結果と良く一致した。

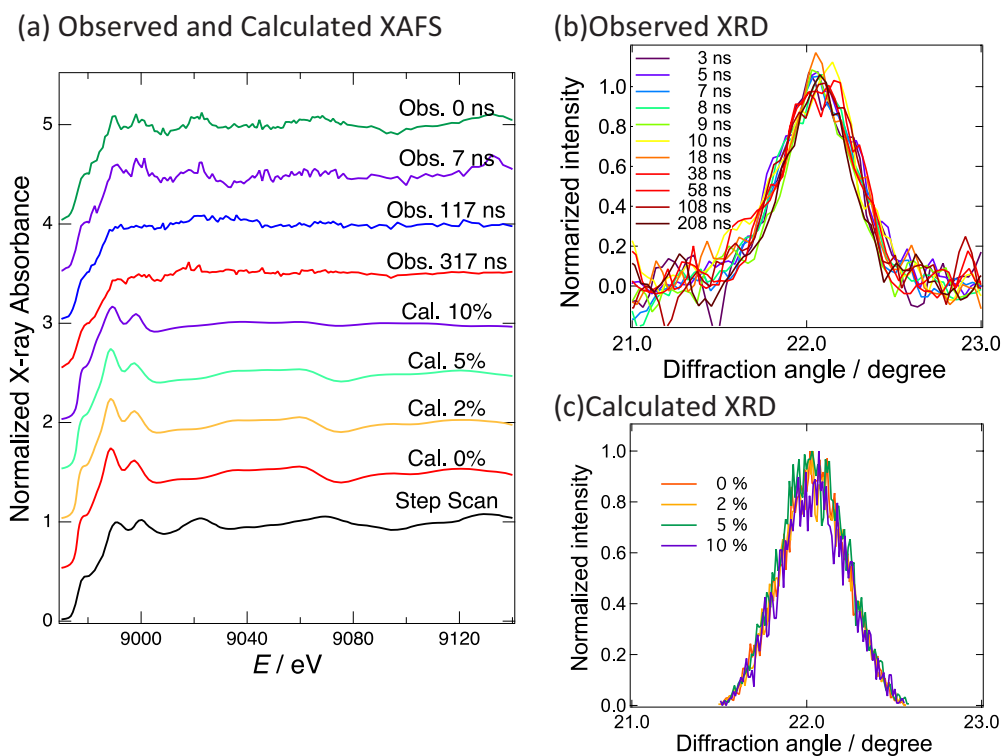


Figure 4 Comparison of calculated and experimental XAFS and XRD results for copper. (a) XAFS spectra obtained by DXAFS, calculation and Step Scan, showing XAFS spectra at each delay time for DXAFS and at 0~10% random displacement of the atomic structure for calculation. (b) XRD patterns obtained experimentally at each delay time. (c) XRD patterns at 0~10% random displacement of the atomic structure.

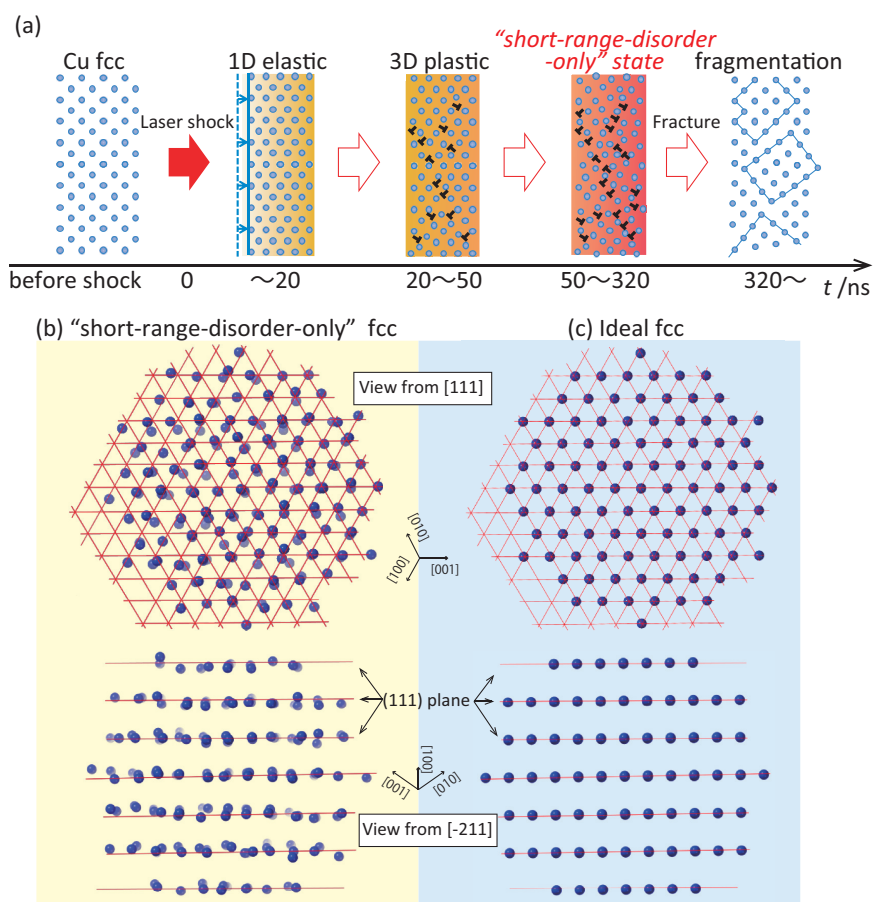


Figure 5 (a) Structural changes in copper during fracture. Conceptual diagram from laser irradiation to fracture and fragmentation, and atomic structure of the short-range-disorder-only state (b) and ideal fcc structure (c) viewed from the [111] and [-211] directions, respectively.

Fig. 5 に銅のレーザー照射から破壊、微粒子化に至る過程の概念図と、short-range-disorder-only state の原子構造を示す [2]。Fig. 5(b), (c) の上段と下段はそれぞれ [111] および [-211] 方向から見た原子構造である。いずれも上段の図は紙面に垂直な連続する三層の銅原子のみ表示してあり、手前から濃青、青、薄青色で示した。(b) は 10% 変位した short-range-disorder-only state での fcc 構造を示し、(c) は理想的な fcc 構造を表している。実験と計算で得られた XAFS スペクトルを比較すると、レーザー照射後 317 ns のスペクトルは 10% 変位したそれとよく一致していることから、317 ns では Fig. 5(b) に示すような約 10% の局所的な変位のみが生じた状態であると考えられる。これらの結果から銅は 117 ns 以降では局所的に不均一に無秩序な状態だが、LRO を保った状態 (short-range-disorder-only state と定義) であると言える。塑性変形中、局所的に不均一で無秩序な状態は {111} や {100} 面など、積層欠陥エネルギーの低い面で発生し、速いひずみ速度 (10^6 s^{-1}) を伴う変形によって生じる双晶の形成や高密度転位のすべりによって加速される [9, 10]。その後、高密度の転位が形成され絡み合い (tangling)、非常に不均一なひずみ場が生じる。これが破壊の瞬間の直前に生じる short-range-disorder-only state の要因と考えられる。本研究で明らかになったこの状態は高密度の転位が形成され、原子が fcc 構造での元の位置から変位するという MD シミュレーションの結果と一致する [11, 12]。この状態は単に各原子がランダムに変位しているのではなく、fcc 構造の重心位置を保って動いているところに大きな特徴がある。静的な無秩序 (static disorder) の重なりであれば fcc 構造の重心位置を保つことはなく、真にランダムな構造になる。このような特徴的な状態をとるのは、金属結合の特質だと考えられる。金属の塑性変形では転位の高密度化による原子構造変化がランダムに進行するのではなく、方位依存性を有する。これは金属が金属結合による積層構造を有しており、積層欠陥を作るエネルギーが大きく最密面を保つ力が働いているためである。以上のことを踏まえると、銅のレーザーによる破壊は次のようなプロセスで進行していると結論できる (Fig. 5(a))。

0~20 ns fcc 構造の銅が ~20 ns で一軸圧縮により一次的に弾性変形
 20~50 ns 三次元の塑性変形 (転位形成) が起こり、{111} や {100} 面など積層欠陥エネルギーの低い面で局所的かつ不均一に無秩序な状態を形成
 50~320 ns 転位密度が高くなりそれらのもつれ (tangling) によって、short-range-disorder-only state が発生
 320 ns ~ 微粒子化、ナノ粒子化

5. まとめ

本研究で得られた結果は、材料の安全マージンの設計や金属の寿命を予測するために必要な破壊のトリガーサイトに関する基本的な情報を与えるものである。short-range-

disorder-only state は金属学でこれまで言われていた高密度での転位のタングル状態を初めて直接観察したのではないかと期待される。また short-range-disorder-only state すなわち高密度転位タングル状態が破壊のトリガーサイトとなっていると結論づけた。この知見により、short-range-disorder-only state の形成を制御するアプローチによって、長寿命、高耐性の金属材料の開発が可能になると期待される。

謝辞

本研究で実施した放射光実験はフォトンファクトリーの優先課題 2013PF-22, 一般共同利用実験課題 2014G067, 2015S2-002, 2015S2-006, 2016S2-001, 2019S2-002, あいちシンクロトロン光センターの 201405092 で行われました。

本研究の一部は SIP 国プロ (戦略的イノベーション創造プログラム :Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program) 「革新的構造材料 (KEK 代表: 木村正雄教授)」の援助のもとで進められました。

引用文献

- [1] Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyangi, K. Takahashi and M. Kimura, High Pressure Research, **36**, 471 (2016).
- [2] Y. Niwa, K. Takahashi, T. Sato, K. Ichiyangi, H. Abe and M. Kimura, Materials Science and Engineering: A, **831**, 142199 (2022).
- [3] S. Nozawa, S. Adachi, J. I. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyangi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara, Journal of Synchrotron Radiation, **14**, 313 (2007).
- [4] K. Ichiyangi, T. Sato, S. Nozawa, K. H. Kim, J. H. Lee, J. Choi, A. Tomita, H. Ichikawa, S. Adachi, H. Ihee and S. Koshihara, Journal of Synchrotron Radiation, **16**, 391 (2009).
- [5] M. Tabata, I. Adachi, T. Fukushima, H. Kawai, H. Kishimoto, A. Kuratani, H. Nakayama, S. Nishida, T. Noguchi, K. Okudaira, Y. Tajima, H. Yano, H. Yokogawa and H. Yoshida, 2005 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, **2**, 816 (2005).
- [6] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims and H. Hung, Physical Review B **65**, 104107 (2002).
- [7] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, Physical Review B **58**, 7565 (1998).
- [8] A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii and J. J. Rehr, Physical Review B, **67**, 115120 (2003).
- [9] M. A. Meyers, F. Gregori, B. K. Kad, M. S. Schneider, D. H. Kalantar, B. A. Remington, G. Ravichandran, T. Boehly and J. S. Wark, Acta Materialia, **51**, 1211 (2003).
- [10] B. Y. Cao, D. H. Lassila, M. S. Schneider, B. K. Kad, C. X. Huang, Y. B. Xu, D. H. Kalantar, B. A. Remington and

M. A. Meyers, *Materials Science and Engineering: A*, **409**, 270 (2005).

[11] E. M. Bringa, K. Rosolankova, R. E. Rudd, B. A. Remington, J. S. Wark, M. Duchaineau, D. H. Kalantar, J. Hawreliak and J. Belak, *Nat Mater*, **5**, 805 (2006).

[12] V. Dupont and T. C. Germann, *Physical Review B*, **86**, 134111 (2012).

(受付：2022年12月1日)

著者紹介

丹羽尉博 Yasuhiro NIWA



高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所 放射光実験施設
助教
総合研究大学院大学 高エネルギー
加速器科学研究科 物質構造科学専攻
助教

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: yasuhiro.niwa@kek.jp

略歴：2005年立命館大学大学院理工学研究科博士後期課程退学，2005年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 研究員，2009年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 技術職員，2021年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設 特別助教。博士（理学）。

最近の研究：時間分解 XAFS，X線顕微分光を用いた時間構造解析による材料の機能発現 / 劣化の起源解明。

趣味：クルマいじり，ドライブ。

佐藤篤志 Tokushi SATO



Senior scientist
Single Particles, Clusters, and
Biomolecules and Serial Femtosecond
Crystallography (SPB/SFX)
European XFEL GmbH, Holzkoppel 4,
22869 Schenefeld, Germany
e-mail: tokushi.sato@xfel.eu

略歴：2009年東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻博士課程修了，2009年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 博士研究員，2014年 Center for Free-Electron Laser Science (CFEL), Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) 博士研究員，2020年 European XFEL GmbH Scientist, 2022年 European XFEL GmbH Senior scientist 博士（理学）。

最近の研究：Time-resolved study using pulsed X-ray source

一柳光平 Kouhei ICHIYANAGI



高輝度光科学研究センター 放射光利用
研究基盤センター 回折・散乱推進室
〒679-5198

兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

e-mail: kichiyanagi@spring8.or.jp

略歴：2006年東京工業大学大学院 総合理工学研究科物質科学創造専攻，

2006年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 博士研究員，2009年東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻 助教，2014年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特任准教授，2022年高輝度光科学研究センター 放射光利用基盤研究センター 研究員。

最近の研究：微小単結晶構造解析法の開発，衝撃破壊

趣味：オートバイ

阿部仁 Hitoshi ABE



高エネルギー加速器研究機構 物質構造
科学研究所 放射光科学第二研究系
准教授

総合研究大学院大学 高エネルギー

加速器科学研究科 物質構造科学専攻
准教授

茨城大学 大学院理工学研究科 理学野

准教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: hitoshi.abe@kek.jp

略歴：2008年3月東京大学大学院 理学系研究科博士課程修了，2008年4月慶應義塾大学 理工学部化学科 助教，2010年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授。博士（理学）。

最近の研究：表面敏感な硬X線分光法の開発，XAFSを用いた食品科学。

趣味：マラソン，トライアスロン（娘の誕生以来お休み中）。

高橋慧 Kei TAKAHASHI



一般財団法人 計量計画研究所 データ
サイエンス室 研究員

〒162-0845 東京都新宿区市谷本村町

e-mail: ktakahashi@ibs.or.jp

略歴：2014年千葉大学大学院融合科学研究科博士後期課程修了，2014年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 博士研究員，2017年青山学院大学 理工学部 化学・生命科学科 助教，2020年一般財団法人 計量計画研究所 データサイエンス室 研究員。博士（理学）。

木村正雄 Masao KIMURA



高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学第二研究系
教授（材料科学研究部門長）

総合研究大学院大学 高エネルギー
加速器科学研究科 物質構造科学専攻
教授

〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: masao.kimura@kek.jp

略歴：1987年3月京都大学工学研究科修士課程 修了，
1993年4月同研究科博士（工学），1987年4月新日本製
鐵（株）第一技術研究所，1993年6月米国 Northwestern
Univ., Dept. Mater. Sci. Eng. 客員研究員，1995年6月新日
本製鐵（株）先端技術研究所，2013年10月より現職。

最近の研究：X線顕微鏡による材料不均一反応観察（電池，
構造材料，鈳物）。DXAFSによる不可逆反応の時分割観察
表。

趣味：山を歩くこと 走ること，サイクリング。