

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560657

研究課題名（和文） 擬多面体近似による結晶性材料中の微細な粒子の形状についての理解

研究課題名（英文） Understanding of small particles shapes in crystalline materials with a pseudo-polyhedral approximation

研究代表者

尾中 晋 (ONAKA SUSUMU)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：40194576

研究成果の概要（和文）：

結晶性の微細な粒子の形状は、丸い角と多面体状のファセットをあわせ持つ場合が多い。粒子がこのような形状になる理由を議論する場合、その形状を簡単な式で記述することができる。擬多面体は多面体と球のあいだの形状を表現できる立体図形である。角が丸く、低指数結晶面のファセットを持つ粒子形状を擬多面体近似によって解析し、形状変数を含む簡単な数式でその形状を表現するための方法を述べる。本研究では立方晶構造の粒子を考察の対象にしている。粒子の形態を評価するうえで、擬多面体近似が極めて有用な幾何学的ツールであることが示されている。

研究成果の概要（英文）：

Small crystalline particles are often formed comprising near-polyhedral shapes with round edges. When near-polyhedral shapes are analyzed and discussed, it is convenient if these shapes can be expressed by equations with simple parameters. Pseudo-polyhedra are solids expressing various shapes between those of polyhedra and spheres. The pseudo-polyhedral-shape approximation is used in this study to consider the morphology of small crystalline particles. Various near-polyhedral shapes composed of crystallographically low-index planes are described using a simple equation with shape-related parameters. Cubic crystal structure particles are treated in the present study. It is shown that the pseudo-polyhedral-shape approximation is a useful geometrical tool for evaluating the morphology of small crystalline particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			0
年度			0
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：表面・界面・粒界物性 マイクロメカニクス, 組織制御

1. 研究開始当初の背景

金属や合金の微細な粉末や析出物は、多面体状ではあっても頂点や稜(辺)の角部は丸みをおびていることが多い。本研究では、角が丸みをおびた多面体に近い形状を擬多面体(Pseudo-polyhedron)と呼ぶことにする。図1はCu母相中に孤立析出したAg粒子の電子顕微鏡写真である。同一粒子について、電子線入射方向を[001], [011], [111]と変えて観察してみると、電顕写真とその下に実線で示す粒子の正射影形状例からもわかるように、Ag粒子の三次元形状が、右の模式図に示されるような{111}で囲まれた八面体に近い形状、{111}擬八面体形状であることがわかる。また、このAg粒子の形状は粒子の大きさによっても変化し、図1に示す粒子より小さい数nm程度の大きさの粒子の場合、その形状はより球形に近くなる。

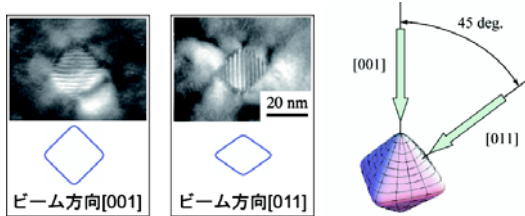


図1 Cu中のAg粒子の観察例と対応する粒子形状

何かを理解するためには先ずその何かを記述することが必要である。析出粒子が擬多面体、つまり、丸みをおびた角を持つ多面体形状を持つ原因を理解するためにも、その様な形状を統一的に近似し、記述する数式が必要になる。このような考え方から、本研究では、多面体状ではあっても角が丸みをおびている形状を有す金属や合金の微細な粉末や析出物について、その形状を簡単な式によって定量的に記述し、それらの特徴を数値化することが重要と判断した。

2. 研究の目的

種々の擬多面体形状を記述できる式を導出し、その式で描くことができる形状の特徴をまとめること、これが本研究の第一の目的である。金属や合金の微細な粉末や析出物の形状を近似する幾何学的なツールとして、本研究で導出した式の有用性を示すこと、これが第二の目的である。材料組織の制御とそれによる材料設計を行ううえで材料組織の形の定量化は重要であり、この点に本研究で得られた知見の工学的価値がある。

3. 研究の方法

結晶性の微細な粒子の形状理解に関する本研究の独創的なアイデアは、擬多面体近似により粒子形状を記述することにある。擬多

面体近似が、球と多面体のあいだの形状をどのように描くことができるかは、球と正八面体のあいだの形状を例として、以下の図2により示すことができる。

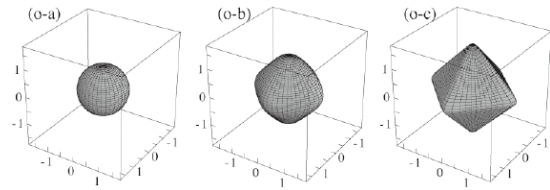


図2 球と正八面体のあいだの形状を与える擬多面体。擬多面体近似により、左側の図に示される球から右側の図に示される正八面体に極めて近い形状まで、真ん中の図の形状を含め、角が丸く多面体に近い種々の形状を角の丸みを示す変数を持つ単一の式によって表現することができる。

4. 研究成果

本研究により、擬多面体形状を与える式として、従来のもの(Onaka, Phil.Mag.Lett., 86(2006), pp.175-183)とは異なる、より直感的に理解しやすい式を得た。この式は、三つの変数 a , b そして p を含む式であり、6個の{100}, 12個の{110}, 8個の{111}で構成される多面体と球とのあいだの種々の形状を表現することができる(Onaka, Symmetry, 4(2012), pp.336-343)。

三つの変数 a , b そして p のうち、変数 p は球と多面体のあいだの度合いを決める変数であり、 $p=2$ のときに球、 $p \rightarrow \infty$ で多面体を与える。また、変数 a と b は、 $p \rightarrow \infty$ で与えられる多面体が、どのような多面体であるかを決定する変数である。変数 a と b の変化に伴う多面体形状の変化は、図3のようになる。

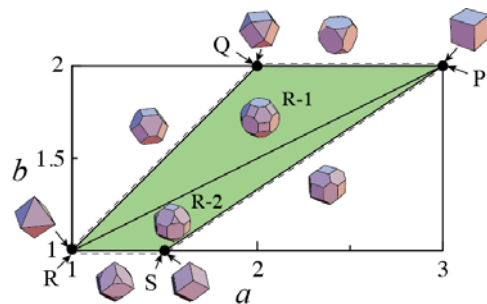


図3 変数 a と b の変化に伴う多面体形状の変化(緑色の四角領域)。この図において、例えば、点 $P(a=3, b=2)$ は{100}立方体、点 $R(a=1, b=1)$ は{111}正八面体、そして点 $S(a=1.5, b=1)$ は{110}十二面体を示している。それらのあいだの形状を含め、6個の{100}, 12個の{110}, 8個の{111}で構成される種々の多面体形状がこの図の緑色の四角領域に表現されている。

図3において、緑色の四角形領域の辺上の点は、それに対応する変数 a と b の値が、 $p \rightarrow \infty$ のときに、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、そして $\{111\}$ のうちの2種類の面で構成される多面体を与えることを意味する。例えば、点Pと点Rのあいだに位置している点Q ($a=2$, $b=2$) は、 $\{100\}$ 立方体と $\{111\}$ 正八面体を組み合わせた $\{100\}$ - $\{111\}$ 十四面体を示している。これに対し、緑色の四角形領域内部の点は、6個の $\{100\}$ 、12個の $\{110\}$ 、8個の $\{111\}$ を組み合わせた二十六面体（領域 R-1 および R-2）となることを示している。

つまり、三つの変数の組、 (a, b, p) によって、種々の擬多面体形状が表現できる。以下の図4にその例を示す。

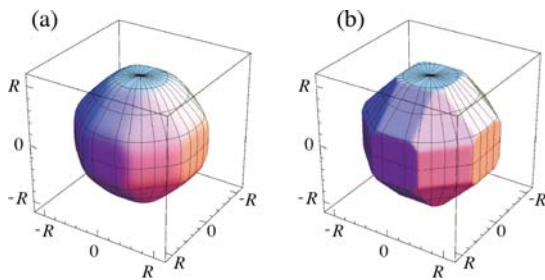


図4 変数 p の変化に伴う $\{100\}$ - $\{111\}$ - $\{110\}$ 多面体形状の変化. (a)と (b)において、変数 a と b の値は、 $a = \sqrt{3}$ 、 $b = \sqrt{2}$ と固定されているが、(a)では $p = 20$ 、(b)では $p = 100$ と異なっており、 p の値の増加に伴い角の丸みが失われ、より多面体に近い形状へと変化していることがわかる。

導出された擬多面体の式は、実際に観察された金属微粒子の形状を良く近似するものとなる。図5と6にその結果を示す。

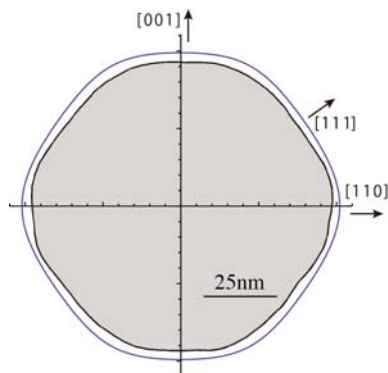


図5 薄墨を付けた内側の形状は、Menon と Martin (1986) が電子顕微鏡で $[1\bar{1}0]$ より観察した Ni 微粒子の形状。その外側の曲線は、 $(a, b, p) = (1.69, 1.59, 9.0)$ の場合に擬多面体近似が与える形状。擬多面体近似が与える形状は Ni 微粒子の形状と良く一致する。

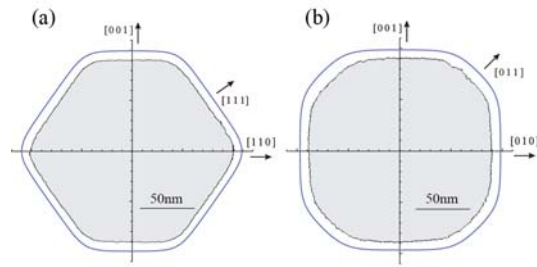


図6 薄墨を付けた内側の形状は、Kimoto と Nishida (1986) が電子顕微鏡で観察した Al 微粒子の形状。同一の粒子を (a) $[1\bar{1}0]$ から、(b) $[100]$ から観察した結果。どちらの観察結果も、外側の曲線が示す擬多面体近似が与える形状、 $(a, b, p) = (1.68, 1.72, 14.4)$ の場合、と良く一致する。

図5と6に示すように、超球近似は実際に観察される金属や合金の微細な粒子の形状を良く再現している。これは、本研究で導出した擬多面体の式が、金属や合金の微細な粒子の形状を考察するうえで、有用な幾何学的ツールであることを示している。

表面エネルギー密度の異方性が既知の場合、表面エネルギー支配のもとでの粒子の平衡形状はウルフの方法で与えられることが知られている。そこで、Break-Bond モデルによって得られる表面エネルギー密度の異方性について、ウルフの方法が与える粒子平衡形状が、擬多面体近似で再現できるかどうかについての検討を行った。その結果、図5と6に示されるようなファセットが明瞭で、表面エネルギー密度の異方性が比較的大きな場合には、ウルフの方法が与える粒子平衡形状が擬多面体近似で良く再現されることがわかった。しかし、表面エネルギー密度の異方性が小さく、粒子形状が球に近い場合、擬多面体近似の精度が低下することがわかった。

表面エネルギー密度の異方性が小さい場合の精度低下問題への対応を含め、有用性が示された擬多面体近似のさらなる改良を今後も継続して行っていきたい。これは、材料組織の制御とそれによる材料設計において、材料組織の形の定量化が重要であることによる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Miyazawa, M. Aratake and S. Onaka, Superspherical-shape approximation to

describe the morphology of small crystalline particles having near-polyhedral shapes with round edges, *Journal of Mathematical Chemistry*, 50(2012), pp.249-260, 査読有.
DOI: 10.1007/s10910-011-9909-1

② T. Miyazawa, Y. Ozawa, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato, Morphological and crystallographic characteristics of incoherent octahedral Co precipitates in Cu matrix, *Materials Transactions*, 53(2012), pp.893-901, 査読有.
DOI: 10.2320/matertrans.M2011335

③ S. Onaka, Superspheres: Intermediate shapes between spheres and polyhedra, *Symmetry*, 4(2012), pp.336-343, 査読有.
DOI: 10.3390/sym4030336

[学会発表] (計 3 件)

① T. Miyazawa and S. Onaka
Growth behavior of Ag precipitates in a Cu matrix,
Tokyo Tech – EPFL Joint Workshop 2011, Chateau-d'Oex, Switzerland, (2011. 3.13-16).

② 宮澤知孝, 小澤雄太, 宮嶋陽司, 藤居俊之, 尾中 晋, 加藤雅治
Cu母相中に析出した非整合Co粒子における予測される平衡形状からのずれ,
日本金属学会, 第147回秋季大会, 2011年11月7日—9日, 沖縄コンベンションセンター, 沖縄.

③ T. Miyazawa, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato,
Shape and elastic state of nano-sized Ag precipitates in a Cu-Ag single crystal,
International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries and Materials 2010 (iib 2010), Mie, Japan, (2010. 6.27-7.2)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾中 晋 (ONAKA SUSUMU)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号 : 40194576

(2) 研究分担者

加藤 雅治 (KATO MASAHARU)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号 : 50161120

藤居 俊之 (FUJII TOSHIYUKI)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授
研究者番号 : 40251665