

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560690

研究課題名(和文) 合金中に析出する擬多面体状粒子における形状の由来

研究課題名(英文) Origin of particle shape of pseudo-polyhedral precipitates in alloys

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)：微量な Ag を含む Cu 合金など、適当な組成の合金を高温域で保持すると、固体内拡散で合金を構成する原子が移動し、析出物と呼ばれる粒子が形成される。この析出物の形状や大きさは材料における種々の性質を支配するため、どういった機構により析出物の形状や大きさが決定されているかを解明することは、工業的にも学術的にも極めて重要である。本研究は、合金中に析出する擬多面体形状(多面体に近いものの丸い角を持つ形状)の析出物を観察し、その形状が何によって決まっているかを明らかにした研究である。

研究成果の概要(英文)：When certain alloys such as a Cu alloy containing small amount of Ag are kept at high temperatures, particles called precipitates are formed in solid alloys due to the operation of diffusion of constituent atoms. Since shape and size of precipitates control various properties of alloys, studies to consider physical mechanisms determining the factors are important from both engineering and academic points of view. In the present study, systematic experiments have been made to observe pseudo-polyhedral precipitates having shape close to polyhedron with round corners. The results obtained give us fundamental knowledge on the origin of precipitate shapes in alloys.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：表面, 界面, 析出物, 平衡形状, 擬多面体, 微粒子

1. 研究開始当初の背景

材料や物質の形状と幾何学における概念としての形(例えば球や立方体)が異なることは無論である。しかし、そもそも両者は見

た目もかなり違っている場合がほとんどで、合金中の析出粒子でも、その形状が概ね多面体状であっても稜(辺)は丸みをおびていることが多い。稜(辺)が丸みをおびた多面体

に近い形状は擬多面体と呼ばれる。

例えば、図1はCu母相中に析出した母相と整合なCo-Cr合金粒子の電子顕微鏡写真であるが、粒子の形状は球と母相と粒子の{111}で囲まれた立方体とのあいだの形状となっていることがわかる。また、このCo-Cr合金粒子の形状には粒子寸法依存性が現れ、小さな粒子ほど球形に近く、大きな粒子ほど立方体に近くなる。これらの特徴はNi基の耐熱合金に含まれている析出粒子形状における特徴とも共通している。

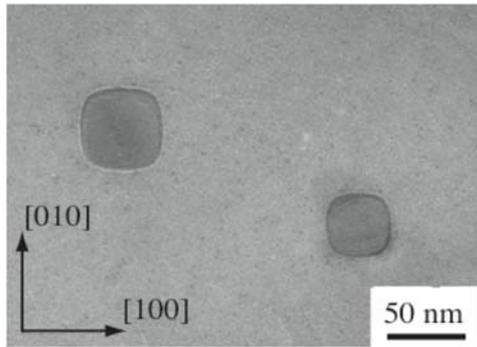


図1 Cu中のCo-Cr粒子のTEM写真

このような粒子の擬多面体形状とその寸法依存性の原因としては、粒子の形状が複数の異なる因子の影響を同時に受けて決まっている点をあげることができる。例えば、ある因子の影響のみを考えると球が、別な因子の影響のみを考えると立方体がエネルギー的に最も安定な粒子形状である場合、それらの因子の影響を同時に受ける際には粒子の形状は球と多面体のあいだの形状、擬多面体になるであろう。実際、図1に示したCu中に析出したCo-Cr合金粒子についても、粒子の形状とその寸法依存性は、粒子/母相間の界面エネルギーおよび粒子/母相間のミスフィットひずみを原因とする弾性ひずみエネルギー、そしてそれらの結晶方位依存性(異方性)をあわせて考えるエネルギー論によって理解されていた。

2. 研究の目的

母相と粒子がともに結晶性である場合、粒子が擬多面体形状となる合金系はいくつかは知られてはいた。しかし、その形状の詳細には不明の点が多く、これらの形状を決めている因子、例えば、弾性ひずみエネルギーや界面エネルギーの粒子形状依存性、粒子形状の熱力学安定性や平衡形状に至る変化の速度論といった事柄には解明すべき点が多く残されている。

材料組織には複雑な形状が現れることも多く、その由来についての定量的な理解はなかなか困難なことが多い。そこで、粒子形状をはじめとする材料組織に見られる種々

の形状を球や多面体といった極めて単純な形状に近似して扱うこともあるが、そのような極端な単純化は、材料組織の背景にある材料物性に対する理解には寄与しない場合が多い。そこで、本研究では、擬多面体という形状に関するより高次の特徴を取り入れた考察を種々の析出粒子を含む合金について広範に行うことにする。このような考察は、材料組織の成り立ちと材料組織の背景にある材料物性に対するより良い理解を与えてくれるものにとどまらず、材料組織の制御とそれによる材料設計に関する確かな指針を与えてくれるものとなる。

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。擬多面体についても、それについての議論を行うためには、先ず、擬多面体の形状とその球から多面体への変化を連続的に記述する数式が必要になる。この数式については、研究代表者が既に、球と種々の多面体のあいだの形状を与える一般式として導いている数式を用いることができる(S. Onaka, Phil. Mag. Lett., 86, pp.175-183, 2006. 尾中 晋, 数学セミナー, 日本評論社, 45巻, 6月号, pp.54-58, 2006.)。これらの文献に示されている一般式は、初等的な形式ながら高い普遍性を持っている。この式が与える形状の遷移を、図2に球から1) 正四面体、2) 立方体、3) 正八面体への変化を例として示した。

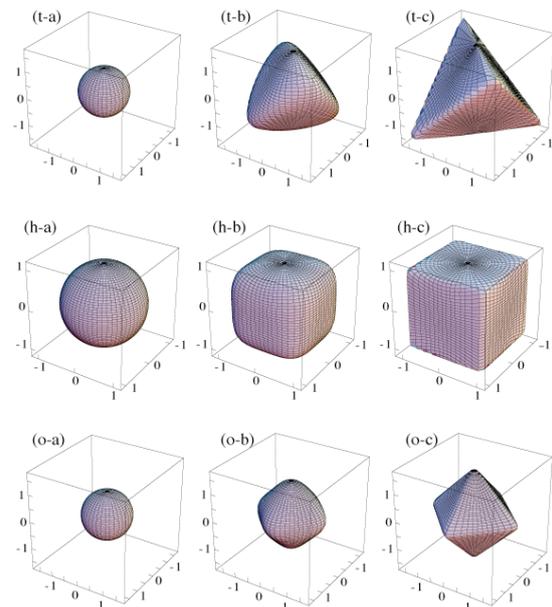


図2 正四面体、立方体、そして正八面体と球のあいだの形状を与える擬多面体

3. 研究の方法

まず、擬立方体についての実験と解析を発展させ、Cu中のAg粒子に関する考察を行う。Cu中のAg粒子は、その寸法が数十nm程度以

下の場合には、形状が{111}擬八面体となる可能性が指摘されており、まず、透過型電子顕微鏡による観察でこの粒子形状に関する系統的な観察を行う。

マイクロメカニクスにおける介在物問題とは、ミスフィットひずみ (eigen ひずみ) を持つ介在物と呼ばれる領域が物体中にある場合に、それがもたらすひずみ・応力の変化を評価する問題である。介在物の形状はひずみ・応力の変化に影響を及ぼす因子の一つであり、介在物形状が{111}擬八面体である場合について介在物がもたらす弾性ひずみエネルギーを系統的に計算する。

以上、得られた知見を統合し、Cu 中の Ag 粒子に関して、擬多面体的形状とそれを決定している因子に関する総合的な考察を尾中が行う。

4. 研究成果

(1) Cu-Ag 合金における Ag 粒子の形状に関する研究で得られた成果

結晶粒内での Ag 粒子の析出を観察するため、Cu-6mass%Ag 合金の単結晶を育成した。730°Cで24時間の溶体化処理の後、水焼き入れを行い、その後、450°Cで種々の時間保持する時効処理を行い、透過型電子顕微鏡にて Ag 粒子の観察を行った。図3に観察結果の一例を示す。

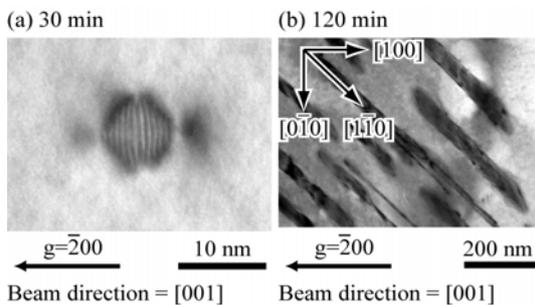


図3 Cu 母相中の Ag 粒子の電顕像

図3 (a)は、時効時間が30minと短く、時効初期における粒子寸法が10 nm程度の場合の Ag 粒子の形状を示している。この写真は Ag 粒子の等軸的な正射影を示しているが、実際に、3つの異なる方向、図3 (a)の[001]に加え、[111]と[011]、から同一粒子についての形状観察を行った結果、直径が10 nm程度の大きさの Ag 粒子は、{111}面で構成される正八面体に近く、角が丸みをおびた{111}擬八面体形状を持つことがわかった。しかしながら、粒子の成長に伴い粒子には形状変化が起こり、図3 (b)に示すように、時効時間が120minと長く、個々の粒子の体積が図3 (a)のような場合と比較して顕著に増加している場合、粒子形状は[110]方向に伸びた棒状になることがわかった。

(2) ナノ (nm) 程度の寸法を持つ Ag 粒子の形状について得られた成果

図3 (a)には、10 nm程度の直径を持つ Ag 粒子が{111}擬八面体形状を持つことを示した。しかし、さらに粒子寸法が小さい場合、Ag 粒子はもっと球形に近い形状を持っていた。この、時効初期、直径で数 nm から10 nm程度までの Ag 粒子の成長に伴う形状変化、球から{111}擬八面体への形状変化は、粒子の弾性変形状態とも関連していた。これは、図3 (a)の Ag 粒子内部に観察されるモアレ縞の観察とそれによる粒子内部での弾性ひずみ測定から得られた知見である。

つまり、

① 直径で数 nm の Ag 粒子: 球に近い形状で、Ag 粒子は弾性的にひずんでいる。

② 直径で10 nm の Ag 粒子: {111}八面体に近い形状で、Ag 粒子内部の弾性変形は、粒子寸法がもっと小さい場合に比較して小さい。

そもそも、Cu 中に析出する Ag 粒子は、Cu と Ag がともに面心立方構造であるため、母相の Cu と Cube-on-cube の方位関係を持つ。しかしながら、Cu と Ag の格子定数は12%も Ag のほうが大きい。そこで、もし、Cu 母相と Ag 粒子の界面が整合ならば、格子定数の差額を弾性的な変形で適合するため、Ag 粒子は弾性的に変形する。しかし、もし、Cu 母相と Ag 粒子の界面に周期的な結晶欠陥が配列し、その界面が非整合になれば、格子定数差を補償するための大きな弾性変形は不要になるものの、界面そのものの欠陥としてのエネルギーは高くなってしまう。

上記のようなエネルギー考察を行った結果、ナノ (nm) 程度の寸法を持つ Ag 粒子の形状観察から得られた成果は以下のようにまとめることができる。

直径で数 nm の Ag 粒子が球に近い形状となる理由は、この場合は Cu 母相と Ag 粒子の界面が整合で Ag 粒子が弾性的にひずんでいるため、弾性エネルギーの粒子形状依存性より、弾性エネルギーを最小にする粒子形状が球形であることによる。一方、直径で10 nm の Ag 粒子が{111}八面体に近い形状になる理由は、この場合は Cu 母相と Ag 粒子の界面が非整合で Ag 粒子が弾性的にひずんでおらず、Cu 母相と Ag 粒子間の界面エネルギーの界面方位依存性より、界面エネルギーの総和を最小にする粒子形状が{111}八面体であることによる。

(3) 擬多面体形状を持つ微粒子についての理論的考察から得られた成果

擬多面体は、角の丸い多面体形状を評価、解析するための幾何学的ツールである。そこで、このツールの有用性を示すために、微粒子の平衡形状を予測するための理論的な計算を行った。

① 多面体形状における加算的評価

擬多面体形状を与える数式は、その極限形として（角がとがった）多面体を記述する数式になる。このように多面体を記述する数式において、二つの多面体を加算するような数式で、それらの多面体を組み合わせた形状の記述ができることを示した。つまり、下図において、左辺の立方体と正八面体の組み合わせで右辺の切頂十六面体を作ることができる。

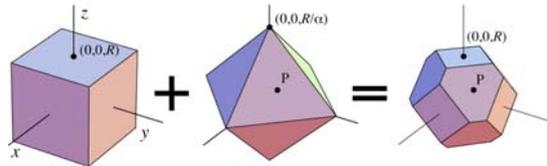


図4 左辺の立方体と正八面体を組み合わせて作る右辺の切頂十六面体

この場合、本研究の成果、雑誌論文の②に詳しく記されているが、これらの多面体の形状を記述する数式も和に類似したかたちで示すことができる。

② Broken-bond model による微粒子平衡形状の評価

微粒子における界面エネルギーの結晶方位依存性を Broken-bond model の結果を使って取り入れる場合、微粒子形状の球形から平衡形状へ至る形状変化を擬多面体を喜寿する数式を用いて描画した。結果は下図である。

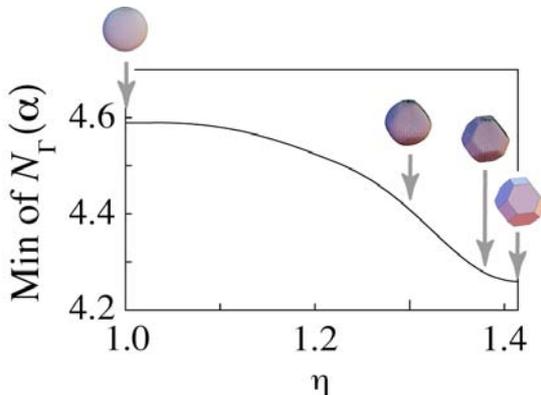


図5 横軸 η は球から多面体への連続的な粒子の形状変化を示す指標、縦軸はその様な形状変化の際に粒子が持つ表面エネルギーの値。

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 S. Onaka, Deformation Behavior and Str

ess States of a Diffusional Creeping Polycrystal with Bimodal Grain-size Distribution, Archives of Mechanics, 2010 (印刷中), 査読有り.

② S. Onaka, Geometrical Analysis of Near Polyhedral Shapes with Round Edges in Small Crystalline Particles or Precipitates, Journal of Materials Science, 43, 2680-2685, 2008, 査読有り.

[学会発表] (計5件)

① T. Miyazawa, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato, Shape Transitions of Ag Precipitates during Aging in Cu-Ag Single Crystals, ISPlasma2010, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications, 2010年3月7日, 名古屋, 名城大学.

② 小澤雄太, 宮澤知孝, 藤居俊之, 尾中晋, 加藤雅治, 溶体化処理後連続時効によりCu母相内に析出したCo粒子の形状, 日本金属学会, 第145回秋季大会, 2009年9月15日, 京都, 京都大学.

③ 宮澤知孝, 加藤雅治, 藤居俊之, 尾中晋, Cu-Ag合金単結晶に孤立析出したAg粒子の時効による形状変化, 日本金属学会, 第145回秋季大会, 2009年9月15日, 京都, 京都大学.

④ 尾中 晋, 材料組織における形の由来: 球と多面体のあいだの形状を持つ合金中の微粒子, 日本鉄鋼協会, 材料の組織と特性部会自主フォーラム「鉄鋼材料の結晶界面制御と特性」, 2008年1月4日, 宮城県大崎市幸雲閣.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾中 晋 (ONAKA SUSUMU)
東京工業大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号: 4 0 1 9 4 5 7 6

(2) 研究分担者

加藤 雅治 (KATOU MASAHARU)
東京工業大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号: 5 0 1 6 1 1 2 0

藤居 俊之 (FUJII TOSHIYUKI)
東京工業大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号: 4 0 2 5 1 6 6 5