

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390029

研究課題名(和文) 物理的な意味を持つ超球近似による結晶性ナノ粒子の形状解析

研究課題名(英文) Shape analysis of crystalline nanoparticles with superspherical approximation having physical meanings

研究代表者

尾中 晋 (ONAKA, Susumu)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：40194576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性ナノ微粒子や合金中の結晶性ナノ析出物粒子の平衡形状は、低指数の結晶面で取り囲まれ、丸い角を持つ多面体と球のあいだのかたちになることがある。表面・界面エネルギー密度等の物性の異方性を考慮したエネルギー論が、このような析出物形状の由来を物理的に評価する手法になる。しかし、その評価の妥当性を検討するためには、立方体と球とのあいだという析出物の形状を代数的に記述することが有効になる。本研究では、種々の多面体にいたる超球形状を考察して材料組織解析に応用するため、球と多面体のあいだの形状を定量的に評価するための種々の指標を導出した。

研究成果の概要(英文)：Crystalline nanoparticles or nanoprecipitates in alloys often have near polyhedral shapes composed of low-index planes and round corners. Energy consideration discussing anisotropic properties such as anisotropic surface/interface energy densities could reveal physical reasons of such shapes. However, to discuss the validity of the energy consideration, it is efficient to derive algebraic formulas to reproduce the near polyhedral shapes. In the present study, various extended superspheres are formulated and measures to characterize the near polyhedral shapes are obtained.

研究分野：材料科学

キーワード：ナノ粒子 析出物 平衡形状 エネルギー論 超球

1. 研究開始当初の背景

合金中の結晶性ナノ析出物粒子の平衡形状は、低指数の結晶面で取り囲まれ、丸い角を持つ多面体と球のあいだのかたちになることがある。図1はこのような形状のナノ析出物粒子を示す電子顕微鏡写真であり、多方向からの観察を行うと、Cu母相中に析出したCo-Cr合金粒子の形状が、母相の{100}で囲まれた立方体と球のあいだのかたちになっていることがわかる。

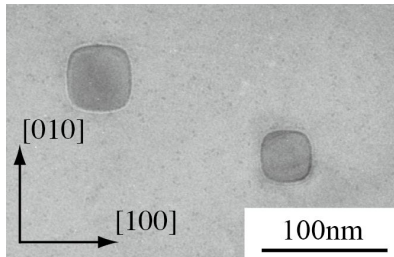


図1 時効処理で析出したCu母相中のCo-Cr粒子を示す電子顕微鏡写真。

表面・界面エネルギー密度等の物性の異方性を考慮したエネルギー論が、このような析出物形状の由来を評価する手法になる。しかし、その評価の妥当性を検討するためには、立方体と球とのあいだという析出物の形状を定量的に記述することが必要になる。そこで、研究代表者らはこれまで、このような形状を表現できる超球と呼ばれる空間図形に注目して考察を行ってきていた。

2. 研究の目的

(1) 超球と呼ばれる空間図形を物理的な意味を含めて材料組織解析に応用するため、球と多面体のあいだの形状を定量的に評価するための指標を導出する。

(2) これまでの超球を記述するための式を、より多様な形状に適用可能で、かつ、物理的な意味がより明確になるように、新しい変数を導入して拡張する。

3. 研究の方法

(1) 本研究の研究代表者らがこれまでに導出してきた超球形状を記述する代数的表現とそれについての解釈を改良する。

(2) 超球形状を記述する代数的表現に含まれる変数の変化が形状変化に及ぼす影響を考察することにより、それらの変数に物理的な意味を与える。

4. 研究成果

本研究で得られた成果は、学会発表と論文出版によって公開してきた。代表的な成果について以下に記す。

(1) 球と多面体のあいだの形状を与える超

球についての多面体度の尺度の提案

超球の基本形は、球と立方体のあいだの形状を与える立方体型超球にある。この形状は、 x - y - z 直交座標系を使って以下の式によって与えられる。

$$|x/R|^p + |y/R|^p + |z/R|^p = 1. \quad (1)$$

ここで、 R は超球の寸法因子である。左辺の指数 p が形状因子で p の値が2から増加するに従って、この式が与える形状は球から立方体へと変化する。立方体形状は、 p の値が無大のときに達成される。 $p=8, R=1$ のときの立方体型超球の形状を図2に示す。

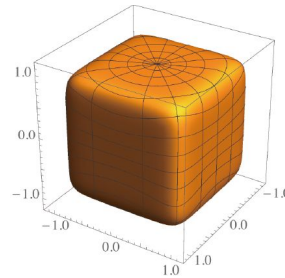


図2 式(1)が与える立方体型超球の形状例： $p=8, R=1$ のとき。

形状因子 p は2から無限大までを範囲とするため扱いにくい。そこで、 p と以下の関係にある η が p の代わりに使われてきている。

$$\eta = \sqrt{2} \cdot 2^{(-1/p)},$$

$$\eta = 1 \text{ when } p = 2, \eta = \sqrt{2} \text{ when } p \rightarrow \infty.$$

立方晶構造の物質を念頭に置けば、立方体型超球は{100}で構成される多面体(hexahedron)である。これ以外に、球から{111}で構成される正八面体(octahedron)、{110}で構成される菱形十二面体(dodecahedron)などにいたる超球を定式化できる。また、これら{100}、{111}、{110}の全てで構成される二十六面体、例えば斜方立方八面体(rhombicuboctahedron, RCO)にいたる超球も定式化できる。このような超球形状は、立方晶構造の母相のなかに析出する立方晶構造の析出物の形状として、実際にしばしば観察されている。そこで、それらの形状を理解することは材料組織の理解のためにも必要になる。

以上の各種の超球は球と多面体のあいだの形状であるので、それら各種の超球で、形状因子である p や η の変化に伴い、どのように球から多面体に変化するかを定量的に評価したい。この評価の尺度としては、Steinitz数の三乗根 N を利用できる。この N とは、立体図形の体積を V 、表面積を A として以下の

$$N = A / V^{2/3}.$$

で与えられ、超球の場合のように形が変化する立体図形については、体積一定のもとでの表面積の変化の指標になる。つまり、球は体積一定のもとで表面積が最小の空間図形で

あるので、超球の球から多面体への形状変化は、球の場合の値、約 4.84 からの N の値の増加となる。

種々の超球について、球から多面体への N の値の変化を規格化して示す Π を以下の様に定義した。

$$\Pi = \frac{N(\eta) - N(\text{sphere})}{N(\text{polyhedron}) - N(\text{sphere})}$$

この Π は、種々の超球について、多面体度をあらわす好適な指標と言える。図 3 は、立方体、正八面体、菱形十二面体、そして斜方立方八面体にいたる超球について、形状因子 η と多面体度 Π とのあいだの関係を示す図である。この図に示されているように、形状因子 η が一定であっても、種々の超球で多面体度 Π の値は大きく異なる。多面体になったときの面の数が多い超球ほど、 η の値の増加に伴う多面体度 Π の値の増加は遅れる。つまり、球から多面体への形の遷移は、多面体の面の数が増えるほど遅くなる。よって、形状因子 η を種々の超球について、一般的な多面体度の尺度とみなすことはできない。

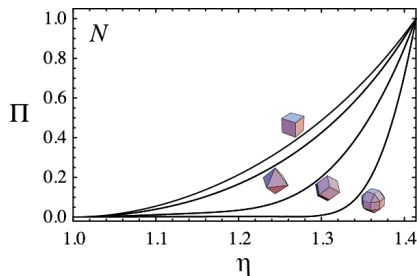


図 3 立方体、正八面体、菱形十二面体、斜方立方八面体にいたる超球についての形状因子 η と多面体度 Π とのあいだの関係。それぞれの結果には多面体時の形状を添えた。

本来の Steinitz 数 S は、これまでに述べてきた N の三乗である。

$$S = N^3 = A^3 / V^2$$

この S とそれを規格化した Ξ 、

$$\Xi = \frac{S(\eta) - S(\text{sphere})}{S(\text{polyhedron}) - S(\text{sphere})}$$

を使っても、図 4 のように、図 3 とほぼ同じ結果が得られることは興味深い。

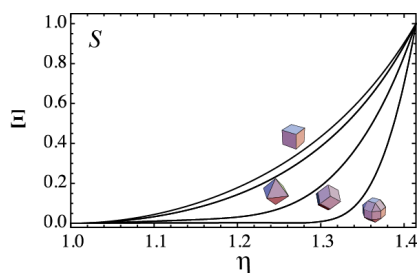


図 4 形状因子 η と Ξ とのあいだの関係。

図 5 は、立方体 (hexa)、正八面体 (octa)、菱形十二面体 (dodeca)、そして斜方立方八面体 (RCO) にいたる超球の形状を多面体度 Π の値で整理して比較した図である。それぞれの形状の下には括弧内に二つの数字が示されているが、それらは各超球の形状に対応する形状因子 p (左) と η (右) の値である。これらよりも、同じ値の Π であっても、面の数が多い超球ほど p と η の値が大きくなるのがわかる。

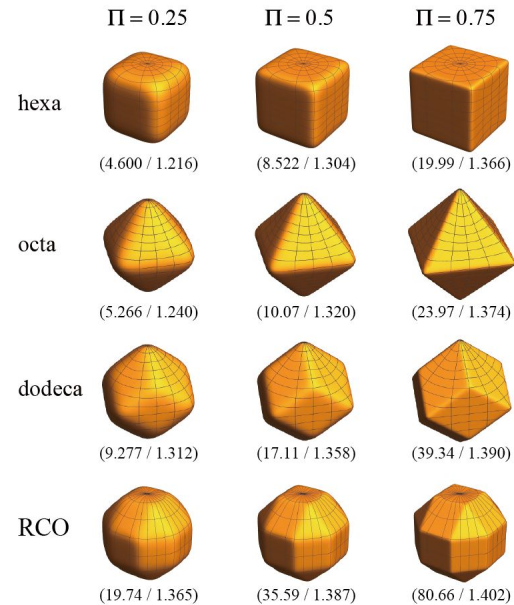


図 5 立方体、正八面体、菱形十二面体、そして斜方立方八面体にいたる超球の形状を多面体度 Π の値で整理した結果。

多面体度 Π の応用例を図 6 に示す。この図は単純膨張型のミスフィットひずみを持つ整合析出物について、立方晶における弾性係数の異方性がもたらす弾性ひずみエネルギーの析出物形状依存性を、種々の超球形状について示す結果である。この図の横軸が多面体度 Π であり、種々の超球形状における球から多面体への変化を合理的に表現できている状況がわかる。

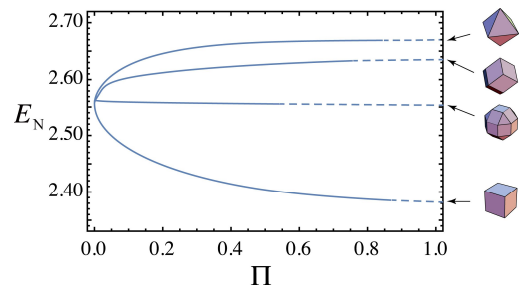


図 6 ミスフィットひずみを持つ整合析出物がもたらす弾性ひずみエネルギーの析出物形状依存性を示す結果。形状が球から種々の多面体へと変化する場について、多面体度 Π と規格化された弾性ひずみエネルギー E_N の関係を示している。

(2) 超球形状を記述する代数的表現に含まれる変数への物理的な意味付け

超球は球と多面体のあいだの形状であるが、実際に観察される微粒子形状の中には、図5に示した形状とは異なる特徴を示すものもある。その特徴とは、多面体的なファセットと球面の一部を同時に持つ以下の図7のような形状である。

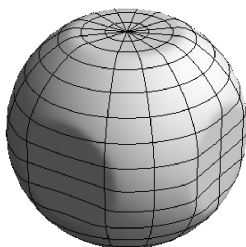


図7 多面体的なファセットと球面の一部を同時に持つ形状。この形状は、従来の超球形状の拡張版である。

本研究以前の超球形状は、図5に示したような、 $\{100\}$, $\{111\}$ そして $\{110\}$ という低指数面とそれらのあいだの丸みを帯びた角部を表現するために適した形状になっている。これに対し、本研究ではじめて提案する図7の形状は、 $\{100\}$, $\{111\}$ そして $\{110\}$ という低指数面の表面エネルギー密度の状況に加え、それら以外の高指数面の表面エネルギー密度の値を表現し得るものとなっている。すなわち、まず、高指数面の表面エネルギー密度の値をほぼ一様な値とみなす。そして、それらが微粒子等の平衡形状に及ぼす影響、つまり、低指数面のあいだの形状が球面となる様子が図7に示されている。

図7に示されている超球形状により、以下の因子を扱うことができる。

- ・ $\{111\}$ と $\{100\}$ の表面エネルギー密度の比
- ・ $\{110\}$ と $\{100\}$ の表面エネルギー密度の比
- ・ 低指数面近傍での表面エネルギー密度のカスピの深さ
- ・ 高指数面と $\{100\}$ の表面エネルギー密度の比

上記のうち、四番目、最後の因子が超球形状の拡張によって得られたものである。

(3) 本研究の成果は、この成果報告書の後半にも記載しているように、以下の定期刊行物に論文(査読有)として掲載された:

S. Onaka, *Nanomaterials*, vol.6 (2016), 27 (doi:10.3390/nano6020027). この論文についての査読者のコメントは以下の通りであり、本研究における超球考察のオリジナリティが評価されている状況を知ることができる。

#1 The present paper deals with shape transition for coherently embedded particles. The approach used is original since the author proposes to treat

the subjected by using the supersphere equation. The supersphere equation has been applied to various polyhedral shaped nanoparticles .

#2 The paper offers a novel tool to describe the shape transition due to elasticity strain energy and deserves to be published in present form.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

S. Onaka, Extended Superspheres for Shape Approximation of Near Polyhedral Nanoparticles and a Measure of the Degree of Polyhedrality, *Nanomaterials*, 査読有, Vol.6, 2016, pp.27-34.

DOI:10.3390/nano6020027

〔学会発表〕(計2件)

宮澤知孝, 宮嶋陽司, 尾中 晋, ファセットを持ち角が丸い金属微粒子の超球近似による記述, 日本金属学会秋期講演大会, 2013.9.18, 金沢大学(石川県・金沢市).

尾中 晋, 超球: 角が丸く多面体に近い形状(球と多面体のあいだの形状), 強さと変形のサイエンス研究会, 2016.4.12-13, ホテル一の坊(宮城県・松島町).

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

“材料中の析出物の形状についての考察及びその発展”

http://kamonohashi.iem.titech.ac.jp/onaka_folder/onaka/supersphere/supersphere1.html

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

宮嶋陽司 (MIYAJIMA, Yoji)

東京工業大学・総合理工学研究科・助教
研究者番号: 8 0 5 0 6 2 5 4