

3. 金属材料のプロセスと組織制御 —合金の熱処理—

3.1 拡散変態の種類

相変態 (phase transformation) とは、合金 (すなわち系) 中に存在する単独あるいは複数の相が、異なる相 (あるいは複数の相) に変化することを意味する。相変態の多くは、活性化された原子の移動すなわち拡散 (diffusion) によって起こる。これを拡散変態 (diffusional transformation) と呼ぶ。本講義では、合金における固相に焦点を絞り、状態図を用いて高温からの冷却中に起こる拡散変態を考える。

図 3.1 に、種々の拡散変態経路を示す。(a)の変態経路は析出 (precipitation) と呼ばれる。状態図(i)において、ある組成の系 (合金) が $\alpha$  単相域から $\alpha + \beta$  相域まで冷却され (図 3.1(a)の(i)中の矢印の方向)、その後温度保持されたとする。その場合、 $\alpha$ 相は過飽和な B 原子を含む相となる。これを過飽和固溶体 (supersaturated solid solution) と呼ぶ。その系は平衡に近づく (系の自由エネルギーを最小値にする) ため、 $\alpha + \beta$  相に変化する。これは、 $\alpha$ 母相 ( $\alpha$ -matrix) から $\beta$ 相粒子が析出することに対応する。

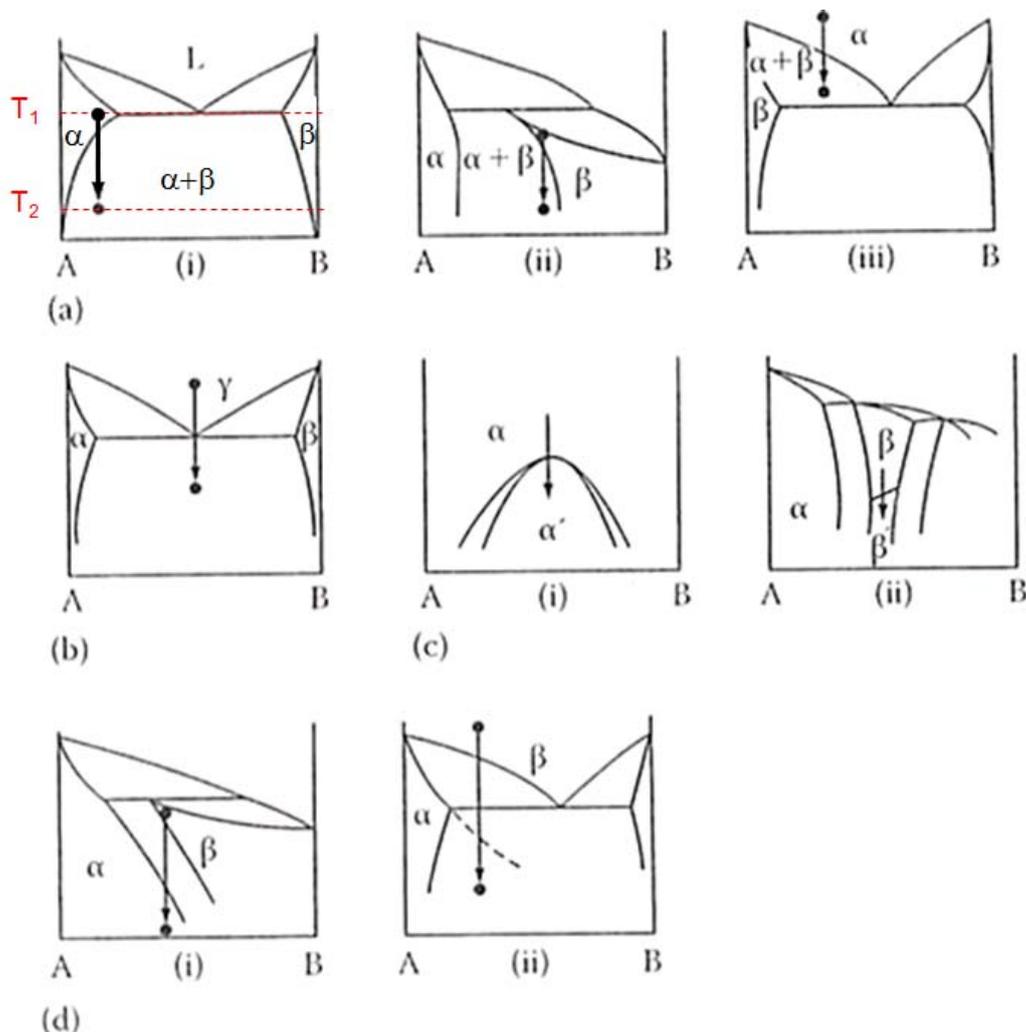


図 3.1 種々の拡散変態経路：(a) 析出，(b) 共析，(c) 規則-不規則変態，(d) Massive 変態 [1]

また、(b)の変態経路は共析 (eutectoid) であり、単一の固相 $\gamma$ から2種の固相 ( $\alpha+\beta$ ) に分解する。共析型状態図の熱力学的な考え方は、前回学習した共晶 (eutectic) 型状態図と同じである。また(c)の規則-不規則変態や(d)の Massive 変態も存在する。これらの詳細は、参考図書[1,2]を参考されたい。

### 3.2 核生成の駆動力

本講義では、合金における固相変態経路の代表である析出型 (図 3.1(a)) を考える。この変態経路 (時効析出) は、極めて多くの場合、合金の熱処理に伴う組織変化に対応する。この第二相 ( $\beta$ 相) の析出による相変態は、金属組織の観点から、第二相の核生成・成長 (nucleation and growth) の過程を経る。ここでは、 $\alpha$  (過飽和固溶体)  $\rightarrow \alpha + \beta$ の相変態過程 (図 3.1(a)の(i)) における核生成を考える。

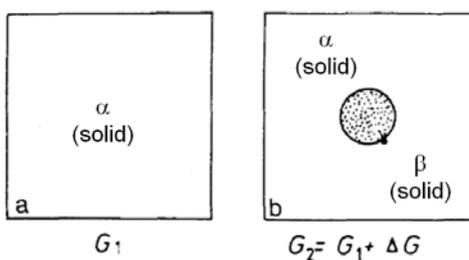


図 3.2  $\alpha$ 母相中に析出した $\beta$ 相粒子の模式図

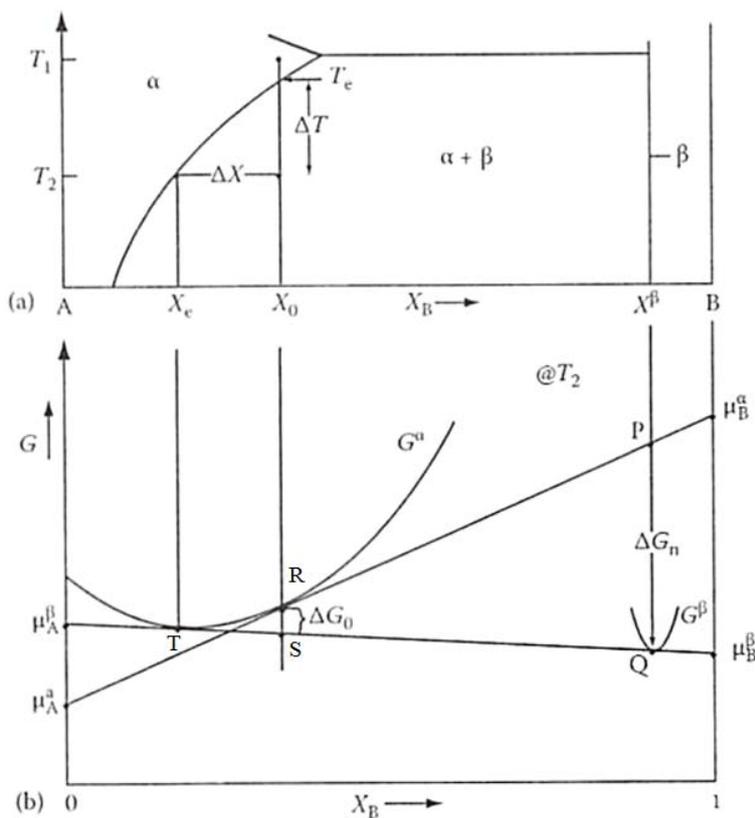


図 3.3 状態図及び組成+自由エネルギー曲線から示した $\alpha$ 母相から $\beta$ 相の析出の駆動力

図 3.3 に、 $\alpha$ 母相から $\beta$ 相の析出の駆動力を、組成 - 自由エネルギー曲線を用いて示したものを示す。 $X_0$ の組成を持つ合金（系）は、温度  $T_1$  において $\alpha$ 単相である。 $\alpha$ 単相が、温度  $T_1$  から $\alpha+\beta$  二相域である温度  $T_2$  に過冷された（supercooled）状態を考える（過冷度 $\Delta T = T_1 - T_2$ ）。温度  $T_2$  において  $X_0$ の組成を持つ $\alpha$ 相（過冷された $\alpha$ 相）の自由エネルギーは点 R に位置し、その化学ポテンシャルは $\mu_A^\alpha$ 、 $\mu_B^\alpha$ である。その場合、 $\beta$ 相に変態する $\alpha$ 相の1 mol 当たりの自由エネルギー $G_1$ は以下のように表される。これは図 3.3 の点 P の位置に相当する。

$$G_1 = \mu_A^\alpha X_A^\beta + \mu_B^\alpha X_B^\beta \quad (3.1)$$

$T_2$  温度保持において原子拡散により平衡状態に達する時、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の組成 - 自由エネルギー曲線は共通接線を持つ。系の自由エネルギーは点 S に位置し、その化学ポテンシャルは $\mu_A^{\beta(\alpha)}$ 、 $\mu_B^{\beta(\alpha)}$ である。その場合、変態した $\beta$ 相の1 mol 当たりの自由エネルギー $G_2$ は以下のように表される。これは図 3.3 の点 Q の位置に相当する。

$$G_2 = \mu_A^{\beta(\alpha)} X_A^\beta + \mu_B^{\beta(\alpha)} X_B^\beta \quad (3.2)$$

これは、点 R(S)の組成を持つ $\alpha$ 相から点 Q の組成を持つ $\beta$ 相が析出し、 $\alpha$ 相は $\beta$ 相の析出により B 元素を排出してしまっただけのため、 $\alpha$ 相の B 元素濃度が点 T の組成まで減少したことを意味する。

したがって、 $\beta$ 相の核生成の駆動力（ $\beta$ 相 1 mol 当たりのエネルギー差）は以下のように表される。これは図 3.3 の点 PQ 間のエネルギー差に相当する。

$$\Delta G_n = G_2 - G_1 \quad (3.3)$$

単位体積当たりの $\beta$ 相の核生成の駆動力は、 $\beta$ 相の mol 体積（ $V_m$ ）を用いると次式で表される。

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_n}{V_m} \quad (3.4)$$

### 3.3 均一核生成 (homogeneous nucleation)

次に、核生成が起きる場合のエネルギー変化について考える。温度  $T_2$  における $\alpha$ 母相に半径  $r$  の球状の $\beta$ 相が核生成したとする（図 3.2）。 $\alpha$ 母相から $\beta$ 相への変態は自由エネルギーの変化の減少（図 3.3）だけでなく、体積変化に伴うひずみエネルギーの増加、すなわち misfit ひずみエネルギーの増加をもたらす。また、 $\alpha$ 母相と $\beta$ 相の界面が新たに形成されるため、界面エネルギーの増大も考慮する必要がある。

変態単位体積当たりの自由エネルギー差を $\Delta G_v$  ( $J/m^3$ )、単位体積当たりの misfit ひずみエネルギー増分を $\Delta G_s$  ( $J/m^3$ )、 $\alpha$ 母相と $\beta$ 相の界面のエネルギー $\gamma$  ( $J/m^2$ ) とすると、核生成に伴うエネルギー変化 $\Delta G$  (J) は次式で表される。

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s \quad (3.5)$$

ここで、 $V$ は核生成した $\beta$ 相の体積、 $A$ は核生成した $\beta$ 相周りの $\alpha/\beta$ 界面の面積である。

核生成したβ相は半径  $r$  の球状形態（図 3.2）であるため、 $\Delta G$  は以下のようなになる。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V - \Delta G_S) + 4\pi r^2\gamma \quad (3.6)$$

右辺第1項（体積項）が  $r^3$  に比例するのに対し、第2項（界面項）が  $r^2$  に比例する.. したがって、半径  $r$  が小さい場合は系の自由エネルギーは増加し、 $r$  がある程度以上増加すると減少に転ずる（図 3.4）。

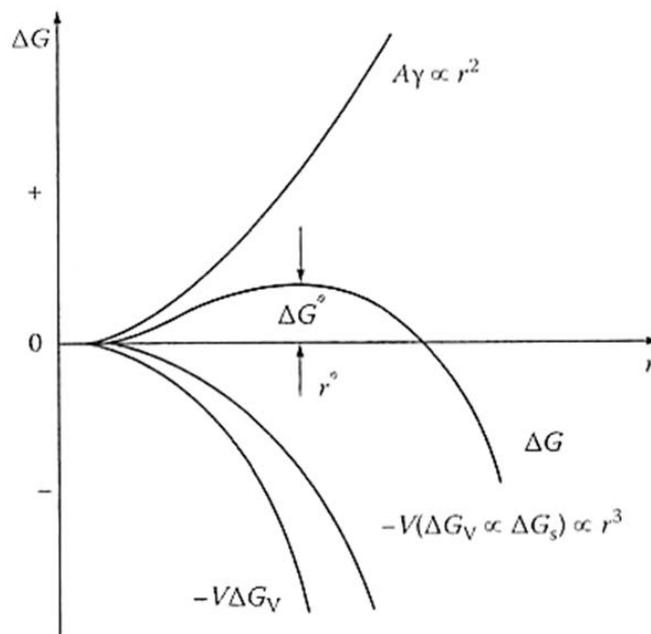


図 3.4 半径  $r$  の球状の核の生成に伴うエネルギー変化

したがって、臨界核の半径  $r^*$  と核生成の障壁エネルギー  $\Delta G^*$  は、次式で表される。

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_S)} \quad (3.7)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (3.8)$$

#### 参考図書

- [1] Phase Transformations in Metals and Alloys 3<sup>rd</sup> edition , David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, CRC Press (2009).
- [2] ミクロ組織の熱力学, 西澤泰二, p. 13-47, 日本金属学会 (2002).
- [3] 金属組織学, 須藤一, 田村今男, 西澤泰二, p. 51-60, 丸善出版.