

#### 4. 金属材料のプロセスと組織制御 ー合金の熱処理 2ー

##### 4.1 核生成頻度

前回の講義において均一核生成 (homogeneous nucleation) の障壁エネルギー, すなわち核生成のし易さを学んだ. ここでは核生成の頻度を考える. 均一核生成 (結晶粒内の析出) における核生成頻度  $N_{\text{hom}}$  は, 核生成の障壁エネルギー (energy barrier)  $\Delta G^*$  と原子拡散の活性化エネルギー (activation energy)  $\Delta G_m$  を用いて次式で表される.

$$N_{\text{hom}} \approx \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (4.1)$$

核生成の障壁エネルギー  $\Delta G^*$  は単位体積当たりの核生成の駆動力  $\Delta G_v$  の増加に伴い減少する (式(3.8)). 駆動力の観点から, 温度低下 (過冷度増大) に伴い  $\Delta G_v$  が増大するため, 核生成頻度は増大する (駆動力の大きい低温において, 核生成は起こりやすいことを意味する). 一方, 核生成の頻度  $N_{\text{hom}}$  は原子拡散の活性化エネルギー  $\Delta G_m$  に依存し, 温度上昇に伴って増大する (原子拡散が多く起こる高温において, 核生成は起こりやすいことを意味する). これらの因子が相反する温度依存性を有するため,  $N_{\text{hom}}$  はある温度で極大値を持つ. これらのことを模式的に示した図を, 図 4.1 に示す. 後述するが, これが金属工学で用いられる連続冷却変態 (CCT : continuous cooling transformation) 曲線や恒温変態 (TTT : time-temperature-transformation) 図の変態曲線が Nose を持つ理由となる.

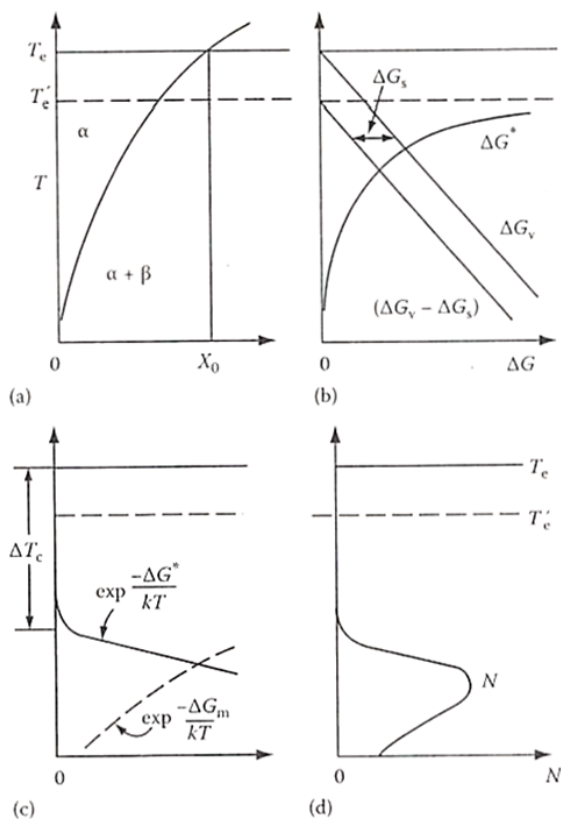


図 4.1  $X_0$  の組成を持つ合金の温度に伴う核生成頻度の変化: (a) 状態図, (b) 核生成の障壁エネルギー  $\Delta G^*$ , (c) 二つの指数項の温度に伴う変化, (d) 核生成頻度  $N$

また、合金組成が変化すると同じ温度においても過冷度が変化するため、 $N_{\text{hom}}$ の極大値の温度や絶対値は変化する。その模式図を、図 4.2 に示す。(1)より(2)の組成を持つ合金の方が大きな析出の駆動力（過冷度）を持つため（ $\alpha$ 単相領域がより高温に位置する）、核生成の頻度は小さくなる。したがって、析出の駆動力を制御することによって、析出物の核生成密度や核生成開始温度を制御することができる。

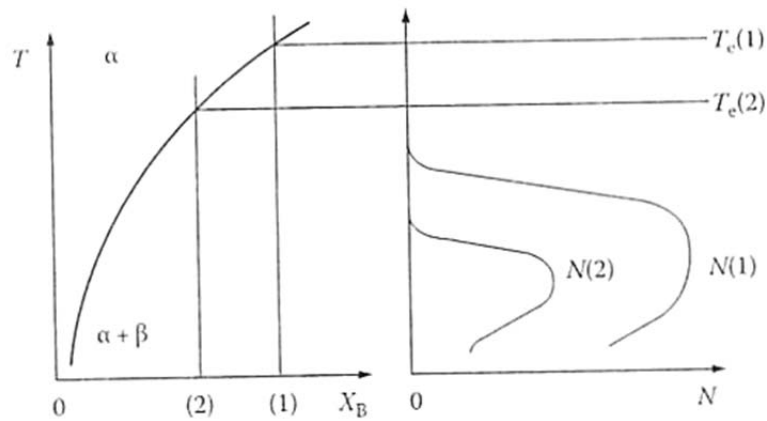


図 4.2 核生成頻度に及ぼす組成の影響

## 4.2 固相変態の速度論

これまで熱力学の観点から合金における析出の駆動力（図 4.3(a)(b)に対応）を考えてきた。次に、相変態の速度論（図 4.3(c)(d)に対応）について学習する。

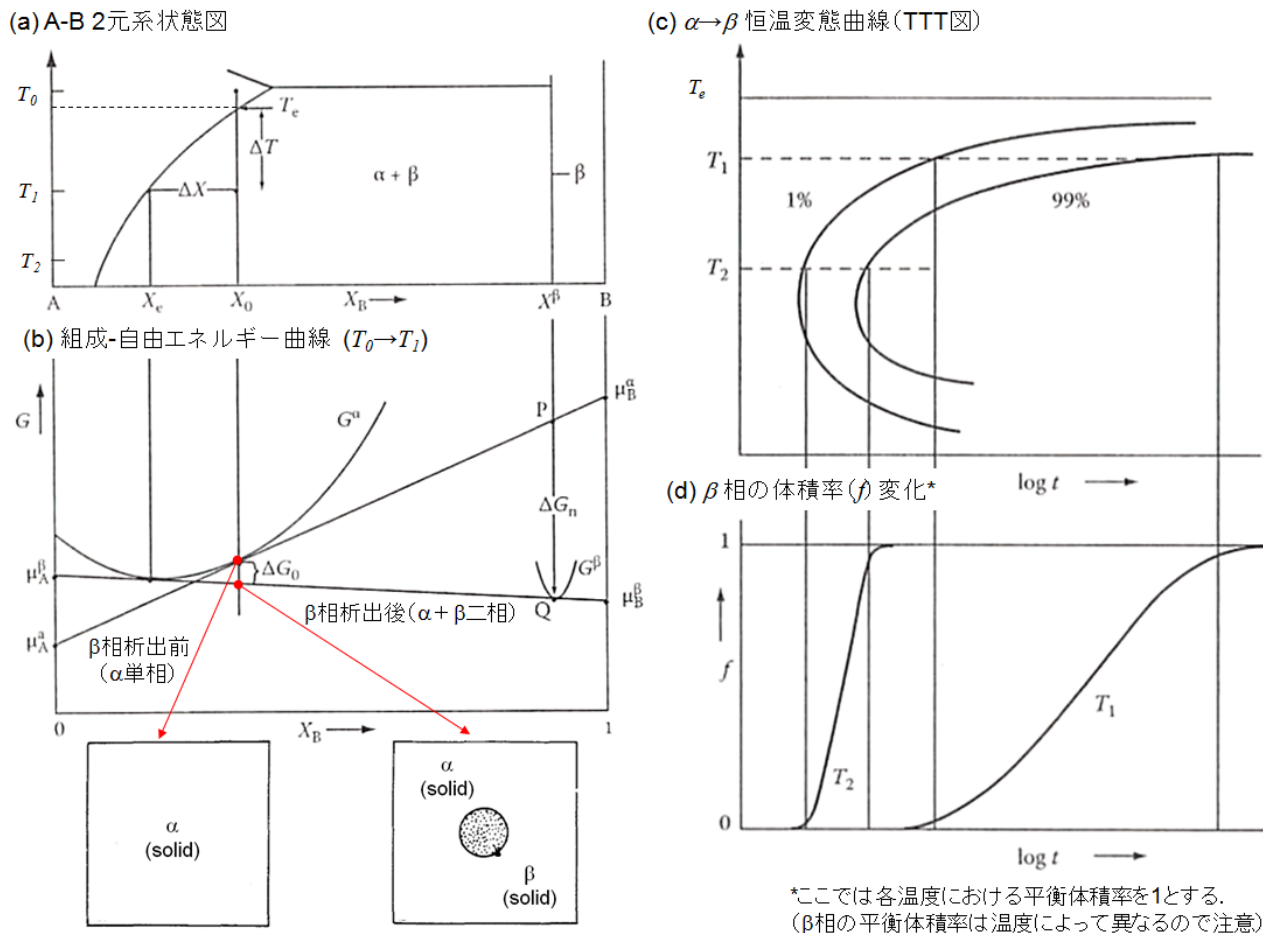


図 4.3 A-B 2元系における $\alpha \rightarrow \beta$ 変態 ( $\alpha$ 母相から $\beta$ 相の析出) の駆動力及び速度論の模式図

速度論 (kinetics) を記述するために、以下に Johnson-Mehl-Avrami により提案されたモデルを述べる。本モデルは、本講義の対象である過飽和固溶体からの析出 (precipitation) や拡散型の固相変態 (例えば、Fe-C 合金における $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態等) などの相変態だけでなく、再結晶 (再結晶粒の核生成・成長) の適用できる。

ここでは $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の現象を単純化するために、 $\beta$ 相の平衡体積率を 1 (100%) とする ( $\alpha$ 母相すべてが $\beta$ 相に相変態する場合を考える)。 $\alpha$ 母相から球形の $\beta$ 相粒子が核生成し、その後一定の成長速度  $G$  で成長するものと仮定する。潜伏期  $\tau$  後、析出した $\beta$ 相粒子の時間  $t$  における体積  $V(t, \tau)$  は、以下の式で表せる。

$$V(t, \tau) = \frac{4}{3} \pi r^3 (t - \tau)^3 \quad (4.2)$$

ここで考慮すべきは、複数の析出粒子（β相）が成長に伴い互いに衝突するが、衝突後の析出粒子の体積の取り扱いである。粒子同士の衝突が生じて各粒子はそのまま成長を続けると仮定し、重なり合った部分の体積をもすべて含めた析出物体積を考え、これを拡張体積（extended volume） $V_{ex}$  と定義する（全体の体積を1とする）。また、すでに析出した領域においても新しい析出粒子の生成が可能であると仮定し、時間  $t$  における単位体積あたりの核生成速度を  $N(t)$  とすると、拡張体積は以下ようになる。

$$V_{ex} = \int_0^t V(t, \tau) N(\tau) d\tau \quad (4.3)$$

真に相変態した部分（β相の部分）の体積を  $V$  とすると、未変態の部分の体積は  $1 - V$  である。時間  $t$  から  $dt$  だけ経過した間の拡張体積  $V_{ex}$  の増分  $dV_{ex}$  のうち、まだ未変態部分に存在する確率は  $(1 - V)$  であるため、真の相変態完了部分の体積  $V$  の増分  $dV$  は下記で表される。

$$dV = (1 - V) dV_{ex} \quad (4.4)$$

この式を積分すると、次式が導かれる。

$$V = 1 - \exp(-V_{ex}) \quad (4.5)$$

(4.5)式は、拡張体積  $V_{ex}$  と真の変態したβ相の体積  $V$  の間の関係である。核生成速度  $N(t)$ （単位体積，単位時間あたり）が時間に依存せず一定（ $N$ ）と仮定すると、(4.2)と(4.3)より拡張体積  $V_{ex}$  は次式となる。

$$V_{ex} = \frac{4}{3} \pi N G^3 \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} N G^3 t^4 \quad (4.6)$$

したがって、変態完了した体積率は以下ようになる。

$$V = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N G^3 t^4\right) \quad (4.7)$$

この式を、Johnson-Mehl-Avrami の式と呼ぶ。これはより一般的に次式で表される。

$$V = 1 - \exp(-At^n) \quad (4.8)$$

ここで、 $A$  及び  $n$ （Avrami 定数）は定数である。異なる温度で時効時間に伴う析出物の体積率（ $V$ ）変化を調べ、 $\ln\{1/(1-V)\}$  の対数と時間  $t$  の対数の関係を求めることによって  $n$  を求めることができる。これらの  $n$  と  $A$  を変化させることによって、温度保持時間と変態相の体積率の変化（S字曲線）が温度によって異なることを再現できる。（図 4.3(d)）

### 4.3 合金の熱処理による時効析出に伴う組織変化

図 4.4 に、A-10%B 合金の熱処理（溶体化処理及び時効処理）に伴う組織変化と TTT 図の対応を示す。A-B 2 元系状態図（図 4.4 (a)）を基に A-10%B 合金の熱処理の意味を考える。A-10%B 合金を温度  $T_{st}$ （A-10%B 合金において  $\alpha$  単相領域）まで加熱後、保持する（図 4.4 (b)）ことによって、合金の組織は  $\alpha$  相単相組織となる（図 4.4 (e)）。これを溶体化処理（solution treatment）と呼ぶ。溶体化処理した合金を  $\alpha+\beta$  相領域（A-10%B 合金において温度  $T_1$  以下）まで加熱後、温度保持を行う（図 4.4 (b)）ことにより、 $\alpha$  母相から  $\beta$  相が析出する。この処理を時効処理（aging）と呼ぶ。このとき、 $\beta$  相析出開始線（Ps）を超える時間合金を温度保持すると（図 4.4 (d)）、 $\alpha$  母相から  $\beta$  相が析出する（図 4.4 (f)）。

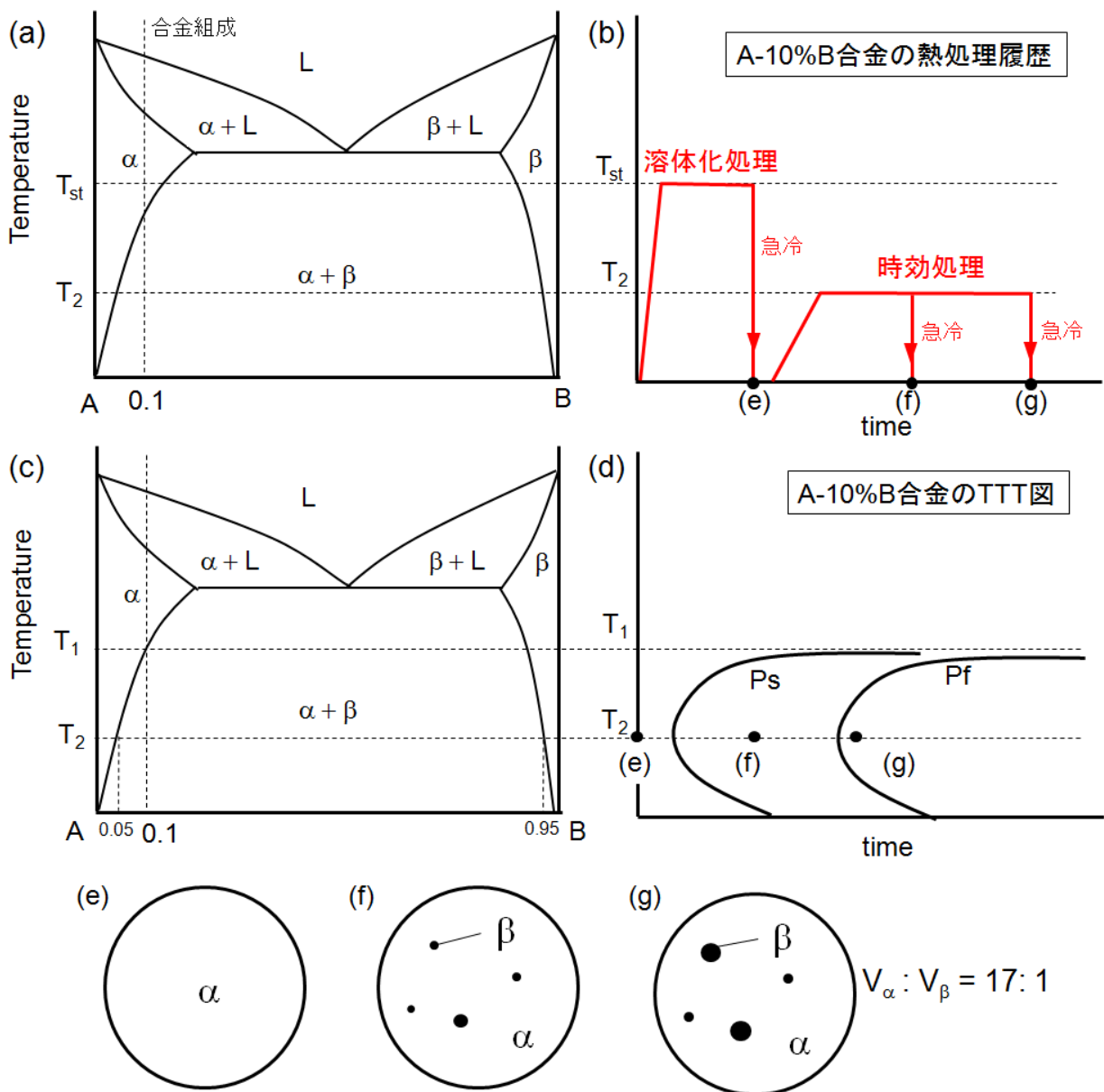


図 4.4 A-10%B 合金の熱処理（溶体化処理及び時効処理）に伴う組織変化とその TTT 図

長時間時効処理によって、 $\beta$ 相析出終了線 (Pf) を超える時間 (図 4.4 (d)) 以上合金を温度保持すると、 $\beta$ 相の析出は終了する。これは保持温度において平衡状態に到達したことを意味し、 $\alpha$ と $\beta$ 相の体積率は平衡状態図から予想されるものと一致する (図 4.4 (g))。温度保持を続けると、 $\beta$ 相の体積率は変化せず、 $\beta$ 相の析出物が粗大化する。これは、 $\beta$ 相と $\alpha$ 相の界面はエネルギーを持つため、その界面面積を減少させるように $\beta$ 相の析出物は粗大化する。一般に時効析出の過程は、核生成・成長と粗大化に分類されるが、これらは組織変化の駆動力によって分類されている。すなわち、核生成・成長の駆動力は化学的エネルギーであり、粗大化の駆動力は界面エネルギーである。

#### 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] Materials Science and Engineering 8th edition, William D. Callister and David G. Rethwisch, p. 283-390, Wiley (2011).
- [3] ミクロ組織の熱力学, 西澤泰二, p. 199-227, 日本金属学会 (2002).
- [4] 鉄鋼材料, 菊池實・牧正志・佐久間健人・須藤一・田村今男・田中良平, p. 13-51, 日本金属学会 (1985).