

7. 再結晶と粒成長の速度論

7.1 再結晶の熱力学的解釈

再結晶の駆動力は、材料内に蓄積された内部エネルギー（塑性加工によって導入された転位の持つ弾性ひずみエネルギーの総和）である。図 7.1 に、強冷間圧延を施された純 Cu の焼鈍中における再結晶粒の電子顕微鏡像を示す。再結晶粒（recrystallized grain）は内部に転位などの格子欠陥をほとんど含まないため、高密度の転位を含む変形組織（deformation microstructure）より単位体積当たりのエネルギーが低い。再結晶粒周りの粒界移動によって、変形組織が含むひずみエネルギーが低下する。この変形組織における単位体積当たりの蓄積されているエネルギー E_D は、その転位密度 ρ 、剛性率 G 及び転位のバークスベクトル b を用いて、次式で表される。

$$E_D = \alpha \rho G b^2 \quad (7.1)$$

ここで、 α は定数となる。したがって、変形組織の蓄積されているエネルギーは転位密度に依存する。

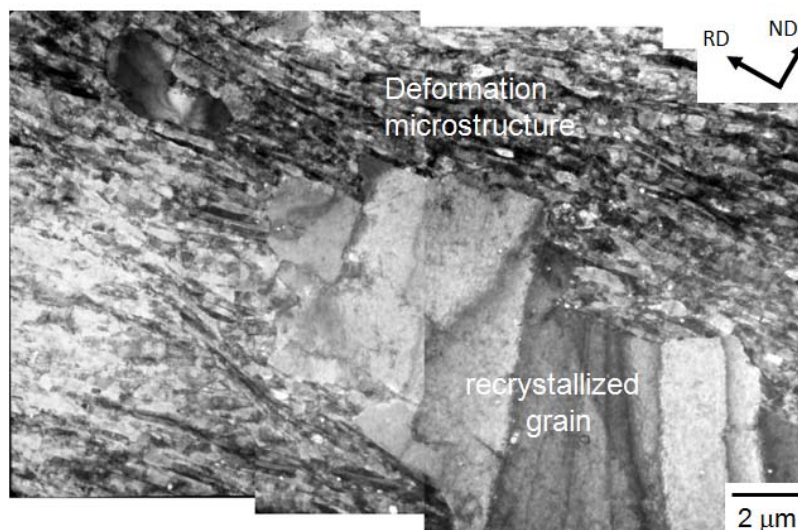


図 7.1 強冷間圧延を施された純 Cu の焼鈍中における再結晶粒

次に、古典的核生成理論（熱力学を基にした）を用いて再結晶粒の核生成が起きる場合のエネルギー変化について考える（これは液相から固相への凝固や固相変態による析出のアプローチと全く同じである）。高温における変形組織の領域に半径 r の球状の再結晶粒が核生成したとする（図 7.2）。変形組織における再結晶粒の生成は自由エネルギーの変化の減少をもたらす。また、再結晶粒と変形組織の領域の界面（すなわち結晶粒界）が新たに形成されるため、粒界エネルギーの増大も考慮する必要がある。

ここで再結晶粒内部の転位密度は非常に低く、転位に由来するひずみエネルギーを含まないと仮定すると、単位体積当たりの自由エネルギー差 ΔG_v (J/m^3) は変形組織における単位体積当たりの蓄積されているエネルギー E_D となる。また、再結晶粒と変形組織領域間の粒界エネルギー γ (J/m^2) とすると、

再結晶粒の核生成に伴うエネルギー変化 ΔG (J) は次式で表される。

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma = -VE_d + A\gamma \quad (7.2)$$

ここで、 V は核生成した再結晶粒の体積、 A は再結晶粒周りの結晶粒界の面積である。再結晶粒は半径 r の球状形態 (図 7.2) であるため、 ΔG は以下のようなになる。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 E_d + 4\pi r^2 \gamma \quad (7.3)$$

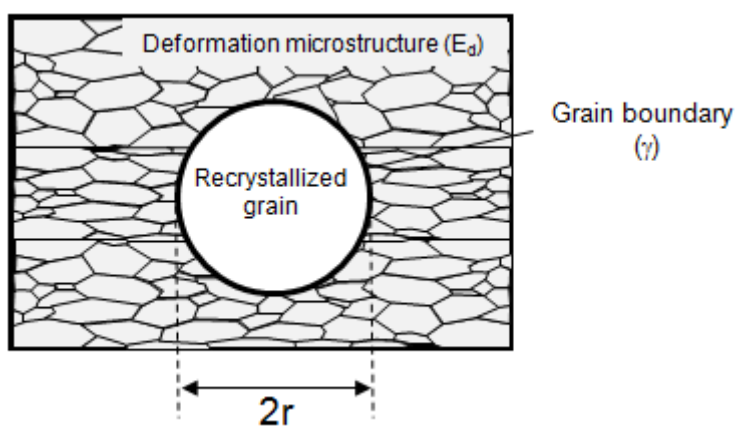


図 7.2 変形組織を持つ領域から核生成した再結晶粒の模式図

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 7.3)。

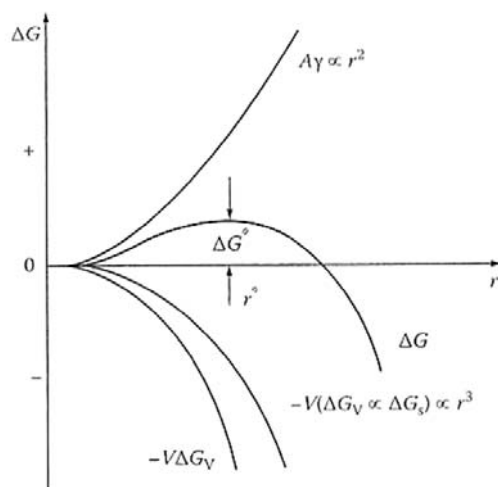


図 7.3 半径 r の球状の再結晶粒の生成に伴うエネルギー変化

したがって、臨界核の半径 r^* は、次式で表される。

$$r^* = \frac{2\gamma}{E_d} \quad (7.4)$$

しかし、以上の熱力学を基にした式から計算される再結晶核の臨界半径は約 $1 \mu\text{m}$ 程度と大きい。これは、転位に由来するひずみエネルギー（式(7.3)の体積項）が凝固や析出に伴う化学的自由エネルギーの変化より 1~2 桁程度低いためである。このような大きな核が熱的ゆらぎによって生ずることは考えにくい。再結晶現象における古典的核生成理論の適用は現実的でないといえる。むしろ塑性加工によるひずみエネルギーを定量的に扱うという観点から、再結晶粒の成長（再結晶粒周りの粒界移動）の駆動力を考える際に有効であると考えられる。

7.2 再結晶の速度論的解釈

再結晶の素過程は、再結晶粒周りの粒界移動である。したがって、原子の拡散を伴う組織変化のひとつである。そのため、再結晶の速度論（kinetics）を議論する場合、以下の Johnson-Mehl-Avrami により提案されたモデルが適用できる。一般に本モデルは、過飽和固溶体からの析出（precipitation）や拡散型の固相変態や凝固（液相から固相の晶出）に適用されている。

ここでは再結晶の現象を単純化するために、再結晶完了時の再結晶粒の体積率を 1（100%）とする。変形組織から球形の再結晶粒が核生成し、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 τ 後、再結晶粒の時間 t における体積 $V(t, \tau)$ は、以下の式で表せる。

$$V(t, \tau) = \frac{4}{3} \pi r^3 (t - \tau)^3 \quad (7.5)$$

ここで考慮すべきは、複数の再結晶粒が成長に伴い互いに衝突するが、衝突後の再結晶粒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再結晶粒の体積を考え、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、すでに再結晶した領域においても新しい再結晶粒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。

$$V_{\text{ex}} = \int_0^t V(t, \tau) N(\tau) d\tau \quad (7.6)$$

再結晶した領域（再結晶粒で占められた部分）の体積を V とすると、未再結晶部（変形組織）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、まだ未再結晶部に存在する確率は $(1 - V)$ であるため、真の再結晶粒の体積 V の増分 dV は下記で表される。

$$dV = (1 - V) dV_{\text{ex}} \quad (7.8)$$

この式を積分すると，次式が導かれる．

$$V = 1 - \exp(-V_{\text{ex}}) \quad (7.9)$$

(6.4)式は，拡張体積 V_{ex} と真の再結晶粒の体積 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，(5.1)と(5.2)より拡張体積 V_{ex} は次式となる．

$$V_{\text{ex}} = \frac{4}{3}\pi NG^3 \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} NG^3 t^4 \quad (7.10)$$

したがって，再結晶粒の体積率は以下のようなになる．

$$V = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} NG^3 t^4\right) \quad (7.11)$$

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．

$$V = 1 - \exp(-At^n) \quad (7.12)$$

ここで， A 及び n (Avrami 定数) は定数である．異なる温度の焼鈍時間 (annealing time) に伴う再結晶の体積率 (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．図 7.4 に実験的に求めた再結晶体積率 (fraction recrystallized) の変化を示す．この実験結果が示すように，再結晶の速度論は上記の式を用いて理解することができる．

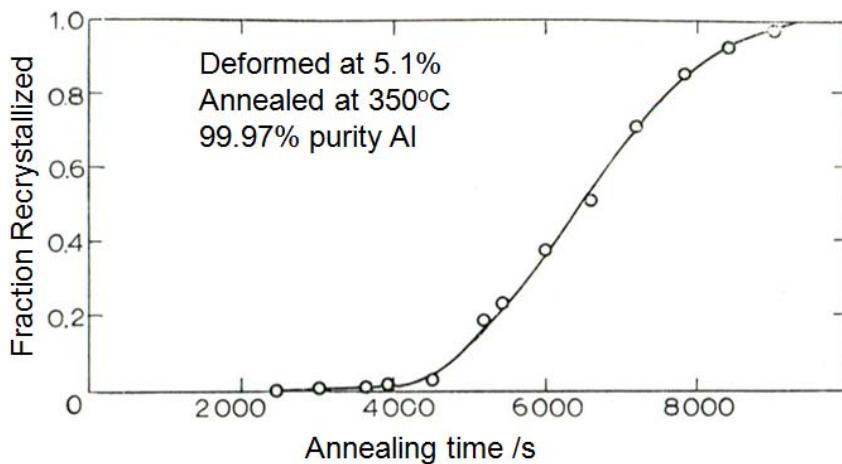


図 7.4 純 Al における再結晶粒の体積と焼鈍時間の関係 [4]

7.3 粒成長

再結晶完了後，高温で保持すると結晶粒は粗大化する．これを粒成長（grain growth）を呼び，その駆動力は粒界エネルギー（grain boundary energy）となる．結晶粒径の粗大化により材料内の粒界面積が減少するため，減少した面積分の粒界エネルギーが粒成長の駆動力として理解できる．一般に測定されている粒界エネルギーは $0.5\sim 1 \text{ J/m}^2$ であり，粒成長を起こす材料（再結晶完了後）の結晶粒径は $10\sim 100 \mu\text{m}$ であるため，材料中の単位体積当たりのエネルギーで換算された粒成長の駆動力は，転位に由来するひずみエネルギーである再結晶の駆動力より数桁小さい．したがって，粒成長は再結晶とは異なり，比較的高温（少なくとも融点の半分以上）でないとはほとんど起こらない．

一般に粒成長に伴う結晶粒径 d の変化は次式によって表される．

$$d^n - d_0^n = Kt \quad (7.13)$$

ここで， d_0 は初期粒径， t は温度保持時間， K は材料・温度に依存する定数である．また，定数 n は一般に 2 より大きい値を示す．図 7.5 に，真鍮（Cu-Zn 合金）の焼鈍時間に伴う結晶粒径の変化を示す．粒成長における結晶粒径の変化は(7.13)式と比較的良好一致を示す．

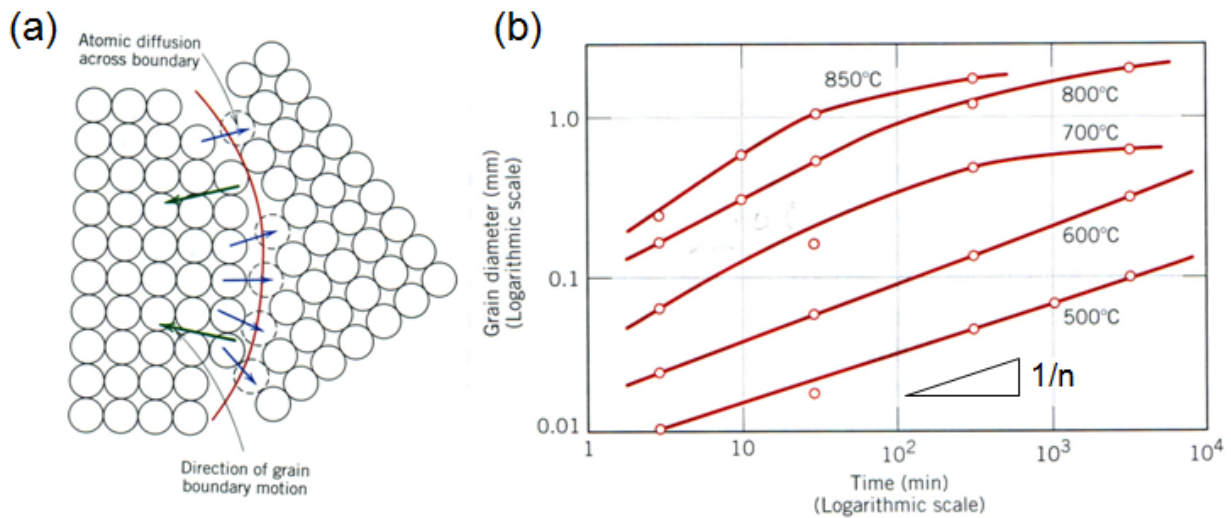


図 7.5 真鍮（Cu-Zn 合金）の焼鈍時間に伴う結晶粒径の変化[1]

参考図書

- [1] Materials Science and Engineering 8th edition, William D. Callister and David G. Rethwisch, Wiley (2011).
- [2] Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Anthony Rollett, F. J. Humphreys, Gregory S. Rohrer, M. Hatherly, Elsevier (2004).
- [3] Phase Transformations in Metals and Alloys 3rd edition , David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, CRC Press (2009).
- [4] Physical Metallurgy, R. W. Cahn, Elsevier (1965).
- [5] 回復および再結晶, J. Gerald Byrne, 小原 嗣朗, 丸善 (1968).
- [6] 再結晶と材料組織 金属の機能性を引き出す, 古林英一 内田老鶴圃 (2000).