



## 第4章 核生成と相形態

目的 相変化時の核生成や相形状の相違を物理的観点から理解する。

- 1. 核生成と成長
  - 1.1 均一核生成
  - 1.2 不均一核生成
  - 1.3 凝固・相変態
  - 1.4 TTT線図
- 2. 相形態
  - 2.1 表面エネルギーと相形態
  - 2.2 組織成長

演習問題



## 1. 核生成と成長

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

融点 $T_M$ から $\Delta T$ だけ冷却されて、液相に半径 $r$ の球形の固相が生成したとする。

相変化の駆動力は、右図に示す液相と固相の自由エネルギーの差 $\Delta G$ であり、1個の固相生成では、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G \quad (1)$$

一方、 $\gamma$ を面積当たりの表面エネルギーとすると、1個の固相の生成には次の表面エネルギーが必要になる。

$$4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

上2式より全自由エネルギー $G_T$ は、

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

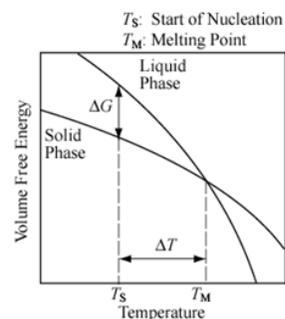


図1 液相と固相の自由エネルギー曲線



# 1. 核生成と成長

右図に示すように、全自由エネルギー $G$ は $r = r^*$ において最大値 $G_T^*$ に達した後には低下する。すなわち、 $r$ が $r^*$ より小さければ固相は消滅し、大きければ固相は成長して $G$ を低下させる。 $r = r^*$ の固相を核(nucleus)、 $G_T^*$ を核生成の活性化エネルギー(activation energy)と呼ぶ。

液相に生じた原子のエネルギーの揺らぎによって集団化した原子群の半径が $r = r^*$ を超えれば、核となる。式(3)を微分して $r^*$ 、 $G_T^*$ を求めると、

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G}, \quad G_T^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G^2} \quad (4)$$

過冷度 $\Delta T$ が大きいほど、 $\Delta G$ は大きくなる。このことは、冷却速度が大きいほど核生成が容易となることを意味する。実際、熔融金属を急冷した方が微細組織となる(図3)。

以上では液相中での固相の核生成を考えたが、同素変態(固相中での固相の核生成)の場合も、考え方は同じである。

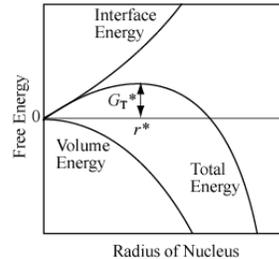


図2 核の半径と自由エネルギーの関係

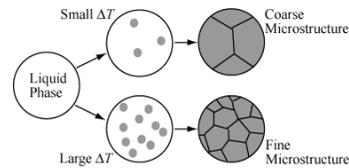


図3 過冷度と組織の関係



# 1. 核生成と成長

## 1.2 不均一核生成(heterogeneous nucleation)

一般に液相には、不純物(固相)が含まれている。不純物の表面、結晶粒界および転位などエネルギーが高い場所では核生成は容易である。

右図に示すように、液相から不純物(触媒)の上に固相が核生成した場合を考える。不純物と液相、不純物と固相との間の界面エネルギーを $\gamma_{CL}$ 、 $\gamma_{CS}$ 、液相と固相との間の界面エネルギーを $\gamma_{SL}$ とする。

通常、固相と液相の間よりも、固相と固相の間の方が界面エネルギーは低い( $\gamma_{CS} < \gamma_{SL}$ )。つまり、固相は液相と接触するより触媒と不純物と接触した方がエネルギーが低い。そのため、液相中での固相の核生成は、不純物の表面の方が容易となる。

以上で説明した何らかのエネルギー的踏み台から核生成する場合を不均一核生成と呼ぶ。

例: 雪の結晶の中心には「ごみ」がある。つまり、雪の結晶は大気中の「ごみ」の上に核生成している。

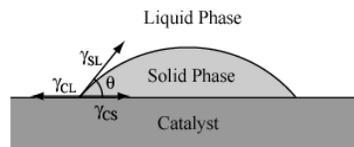


図4 不均一核生成



# 1. 核生成と成長

## 1.3 凝固 (solidification)・相変態 (transformation)

### 拡散相変態 (diffusional transformation)

凝固に限らず、生成した新しい相の核は、原子拡散に基づいて成長する。

結晶の核に突起ができる、その部分の過冷度が大きいために成長速度が高くなり、樹枝状晶 (dendrite) として発達する (右図)。その後、樹枝の間を埋めるように新たな相が成長する。

### マイクロ偏析 (micro-segregation)

樹枝部分は純度が高く、不純物は樹枝の間に濃縮される。このような同一相内の元素の不均な状態をマイクロ偏析と呼び、機械的性質の劣化を招く。

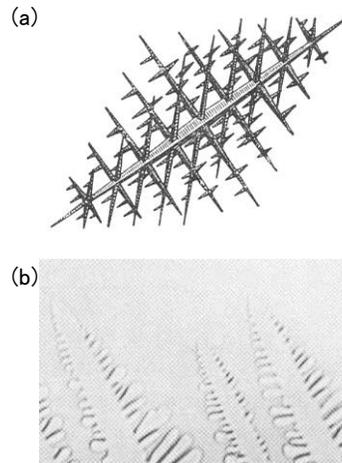


図5 (a)樹枝状晶, (b)樹枝状晶の成長



# 1. 核生成と成長

## 凝固・相変態速度

「変態の駆動力 ( $\Delta G$ )」と「界面での原子の拡散速度」により決定される。

## 変態の駆動力

温度を急速に低下させると相変化の駆動力、すなわち図1の液相と固相の自由エネルギーの差  $\Delta G$  が大きくなり、成長速度は上昇する。

## 界面での原子の拡散速度

温度が低下するにつれて、(例えば固液) 界面での原子の拡散は困難となり、成長速度は低下する。

結果として、右図に示すように温度と凝固・相変態速度の関係はある温度で最大値をとる凸形となる。

この凝固・相変態速度の関係が次に説明する TTT 線図の形状を決定する。

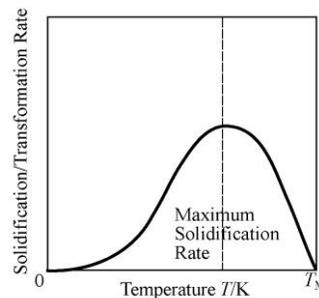


図6 凝固・相変態速度の説明図



# 1. 核生成と成長

## 1.4 TTT線図 (time-temperature-transformation diagram)

### TTT線図

時間、温度および相変態をまとめて記述した線図であり、時間軸が存在する点が平衡状態図と大きく異なる。

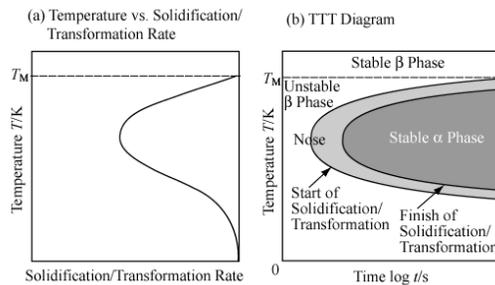


図7 凝固・相変態速度とTTT線図の関係



# 1. 核生成と成長

TTT線図の形は温度と凝固・相変態速度の関係を90°回転させると理解できる。つまり、速度が高いと凝固・相変態は短時間で終了する。そのため、TTT線図は左に凸の形となり、速度最高の温度に「ノーズ」ができる。

TTT線図に基づいて、高温で安定なβ相から室温で安定なα相への変化を考える。なお、β相を液相、α相を固相と読み替えれば、凝固に対する考察を与えることができる。

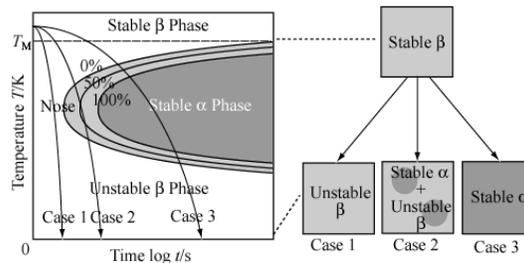


図8 TTT線図に基づく冷却速度と相変態の関係



## 1. 核生成と成長

### Case 1 冷却時にノーズ左側を通過する場合

図8において、安定な $\beta$ 相域から相変態することなく不安定 $\beta$ 相として室温に達する。液相から固相へ変化した場合、アモルファス(非晶質, amorphous)と呼ばれる液体が固体化した状態になる。

### Case 2 ノーズをかすめる場合

$\alpha$ 相の核生成・成長が一部に生じるが、残りの部分は不安定な $\beta$ 相として残留する。

### Case 3 TTT線図上側の凝固・変態開始線および終了線を通過する場合

完全に凝固・相変態が生じ、全て安定な $\alpha$ 相となる。

なお、TTT線図の下側の凝固・変態開始線および終了線は、低温側から高温側へ通過する場合に使用する線であり、上側から通過しても再変態することを意味しない。



## 2. 相形態

### 2.1 表面エネルギーと相形態

#### 表面エネルギー(surface energy)

表面や界面(例えば粒界)には原子配列の乱れや欠陥が存在する。そのため、欠陥がない状態よりもエネルギーが高い。すなわち、粒界などは表面エネルギーを有する。

下図に示すように、力 $F$ を加えて $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間の界面(奥行:1)を $\Delta l$ だけを伸ばした時、なされる仕事は $\Delta U = F\Delta l$ である。

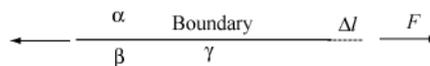


図9 界面エネルギーの説明図

この仕事は界面を面積 $\Delta l \cdot 1$ だけ増やすために消費される。単位面積当たりの表面エネルギーを $\gamma$ で表すと、増加した表面エネルギーは $\gamma\Delta l \cdot 1$ である。したがって、

$$\Delta U = F\Delta l = \gamma\Delta L \quad \text{つまり} \quad F = \gamma \quad (5)$$

換言すれば、界面の面積が小さくなる方向、つまり表面エネルギーが低下する方向に力 $F$ が作用する。これが昔教わった表面張力である。



## 2. 相形態

### 結晶粒界(図(a))

粒界の表面エネルギーは同じなので、粒界方向に作用する力はつり合い、なす角度は $120^\circ$ となる。

### 粒界に析出した第2相(図(b))

下に示す界面での力のつり合いにより決まる。

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta \quad (6)$$

### 粒内の第2相(図(c), (d))

界面エネルギーが等方的なら、第2相は球状となる。界面エネルギーがある方向で低い場合、その方向に優先的に成長し、板状になる。

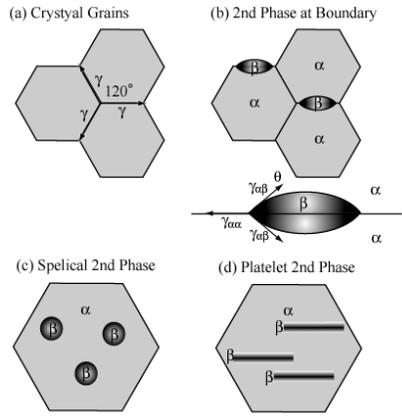


図10 相の形態



## 2. 相形態

### 2.2 組織成長

下図に示すように、半径が $r_1$ および $r_2$ の粒子が合体して半径 $r$ の1個の粒子となった場合を考える。合体の駆動力は、表面エネルギーの変化である。表面エネルギーを $\gamma$ とすれば、

$$\Delta G = 4\pi\gamma(r^2 - r_1^2 - r_2^2) \quad (7)$$

体積は保存されるので、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 + \frac{4}{3}\pi r_2^3 \quad (8)$$

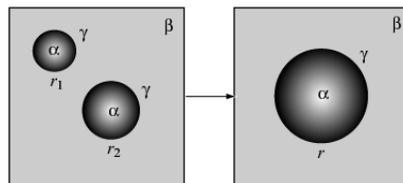


図11 析出粒子の粗大化



## 2. 相形態

以上の2式より,

$$\Delta G = 4\pi\gamma r_2^2 \left[ \sqrt{\left\{ \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^3 + 1 \right\}^2} - \left\{ \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^2 + 1 \right\} \right] \quad (9)$$

$|r_1/r_2| < 1$ であれば $\Delta G < 0$ となり, 粒子は合体して粗大化する.  $r_1 = r_2$ はほとんどあり得ないので, 結局, 粒子は成長する.

以上のことは, 高温で結晶粒が成長・粗大化することをエネルギー的に説明している.

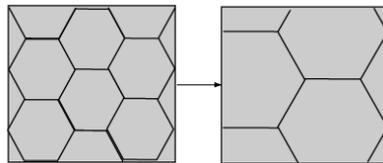


図12 組織の粗大化



## 演習問題

問題 1 図13に, ある合金系のTTT線図を示す.  
以下の問いに答えなさい.

- (1) TTT線図の形を温度と相変態速度との関係から説明しなさい.
- (2) 図に示すA→B→Cの経路で冷却した場合の相変化について説明しなさい.
- (3) 上記の経路で冷却した場合, ゆっくりと一定速度で冷却した場合よりも組織が微細となる. その理由を説明せよ.

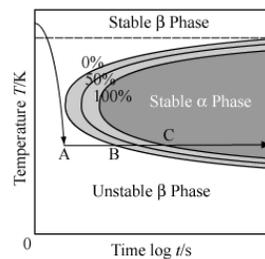


図13 TTT線図

問題 2 図14に示すように, 2つの異なる相が層状の組織である場合について, 両相間の界面エネルギーについて考察せよ.

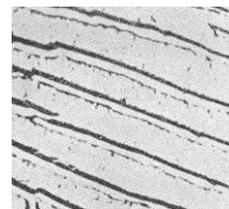


図14 層状の組織



## 演習問題解答

### 問題 1

- (1) 凝固や相変態速度は、変態の駆動力( $\Delta G$ )と界面での原子の拡散速度により決定される。温度を低下させると変態の駆動力が大きくなり、成長速度は上昇する。しかし、温度が低下するにつれて、界面での原子の拡散は困難となり、成長速度は低下する。結果として、温度と凝固・相変態速度の関係はある温度で最大値をとる凸形となる。
- (2) A点までは $\beta$ 相のままであるが、B点に至ると $\alpha$ 相が析出を開始し、C点で全て $\alpha$ 相となる。
- (3) 温度が低いと核生成の駆動力が大きくなり、多数の核が生成するため。

### 問題 2

2つの相の間では、ある方向の表面エネルギーが低いため、層状組織を形成したと考えられる。(他の説明も可能。)