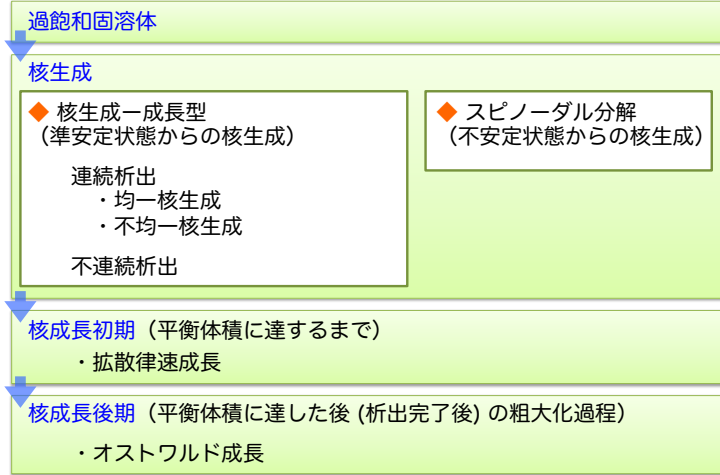


# 6. 核成長

## 拡散変態における核生成-成長過程

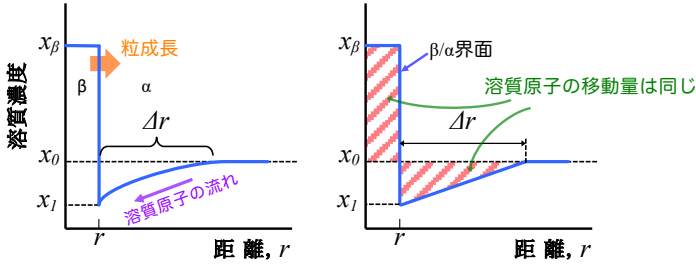


## 拡散律速成長

析出相は核生成の後、成長してサイズが大きくなっていく。成長に影響する主な因子

- ・ 溶質原子の拡散速度
- ・ 過飽和度

析出相βが母相αの溶質原子を消費するように成長する場合を考える。



析出相の成長界面における濃度分布      析出界面の濃度分布近似 (Zenerモデル)

## 析出相の成長

析出物の大きさ  $r = K\sqrt{Dt}$       析出物の大きさ  $r$  は  $t^{1/2}$  に比例

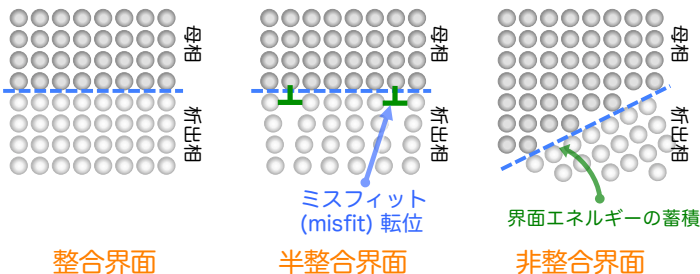
$$\frac{dr}{dt} = K' \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad K' = K \frac{\sqrt{D}}{2} \quad \text{成長速度は } t^{-1/2} \text{ に比例}$$

析出物の大きさ  $D$  は過飽和度  $(x_0 - x_1)$ 、析出相の濃度  $x_2$  に影響される。

拡散律速 (diffusion control) :  
母相内の溶質原子の拡散によって成長速度が支配される。

## 母相と析出相の界面構造

- (a) 整合 (coherent) 界面
  - (b) 半整合 (semi-coherent) 界面
  - (c) 非整合 (incoherent) 界面
- 整合ひずみ (coherency strain) (a, b)  
体積差に伴うひずみ (c)



## 析出相の形状

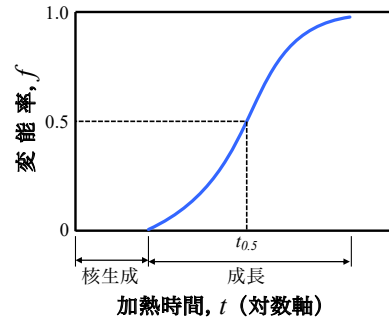
非整合析出物の場合、整合ひずみはないが、母相と析出相の体積差に伴うひずみが発生する。

- 析出物の形状
- ・ 析出による体積変化に基づくひずみ
  - ・ 原子配列の乱れによる界面エネルギー
  - ・ 析出物の成長速度の結晶方位依存性

析出時の体積変化 大 → 板状  
小 → 球状

## 析出の速度論

材料を等温で保持したときに生じる固相変態の速度論 (kinetics) としてよく観察される、S字型の曲線を右図に示す。相変態の開始に先立って、析出相 (新相) が観察されない段階がある。これを潜伏期 (incubation period) と呼ぶ。



変態速度を示す固相変態の変態率 (析出量)  $f$  は、次式に示すような関数となる。

ジョンソン・メール・アブラミの式 (Johnson-Mehl-Avrami Equation)

$$f = 1 - \exp(-kt^n)$$

## 析出粒子の粗大化 (析出完了後)

析出が平衡体積に達した後 (析出反応完了後)、析出粒子の粗大化 (coarsening) が起こる。

オストワルド成長 (Ostwald ripening) :  
粗大化の過程で、大きい粒子は成長し、小さい粒子は溶解して消滅する。

オストワルド成長の駆動力:  
母相/析出相の界面エネルギー (粒界面積) を減少させて、系全体の自由エネルギーを減少させる。

Lifshitz-Wagnerの式 (粒子径の時間変化) :

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K \cdot t$$

$\bar{r}$  : 時間  $t$  に於ける平均半径  
 $\bar{r}_0$  : 初期 ( $t=0$ ) の平均半径  
 $K$  : 定数

cf.) 核生成・成長過程 :  $r \propto t^{1/2}$   
粗大化過程 :  $r \propto t^{1/3}$

## 析出物界面における母相濃度の粒径依存性

析出物の曲率半径  $r$  による自由エネルギー変化

$$\Delta G(r) = \frac{2\sigma V_m}{r} \begin{cases} \sigma : \text{単位面積あたりの界面エネルギー} \\ V_m : \text{析出粒子のモル容積} \\ r : \text{析出粒子の(曲率)半径} \end{cases}$$

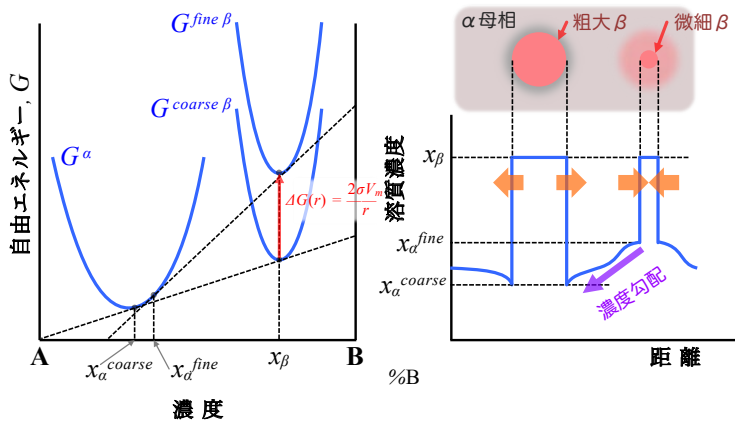
曲率半径  $r$  が小さくなると自由エネルギーが高くなる。その結果、共通接線をもつ母相の溶質濃度が高くなり、粗大析出物の周囲の母相と微細析出物の周囲の母相間で濃度勾配が生じる。

Gibbs-Thomsonの式:

$$x(r) = x(\infty) \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT r}\right)$$

$x(r)$  : 半径  $r$   
 $x(\infty)$  : 半径  $\infty$

半径  $r$  が小さな微細析出物は母相中に溶解消失し、その溶質元素は大きな粗大析出物の成長に費やされる。



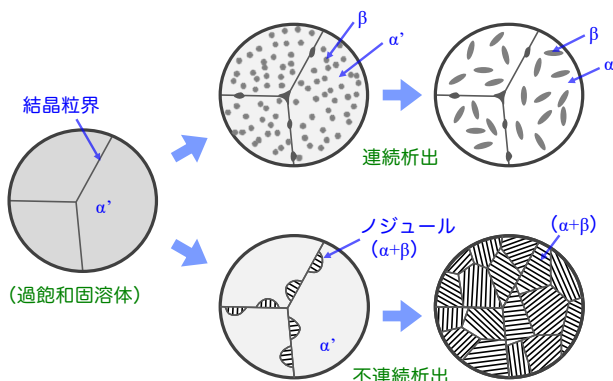
Gibbs-Thomson効果によって生じる濃度勾配  
オストワルド成長によって、小さい析出粒子が消滅して行くことを示している。

## 7. 共析変態など各種拡散変態

### 連続析出と不連続析出

**連続析出 (continuous precipitation) :**  
母相の溶質濃度が析出反応の進行とともに連続的に変化する。

**不連続析出 (discontinuous precipitation) :**  
過飽和固溶体  $\alpha'$  から析出相  $\beta$  と母相  $\alpha$  の2相が同時に形成され、これらが集団として成長していく。  
→ ノジュール (nodule)、セル (cell)  
粒界反応型析出 or セル状析出  
→ ラメラ (lamellar) 組織

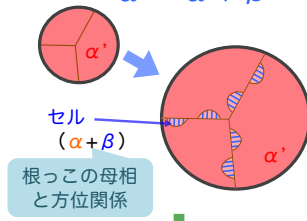


連続析出と不連続析出の析出過程

## セル状析出と共析変態

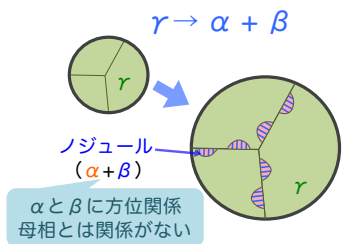
**セル状析出 (不連続析出)**

粒界から何枚もの析出プレートが協調的に成長し、セルを形成。  
 $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$



**共析変態**

母相と結晶構造の異なる2つの生成相が交互に層をなす。  
 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$

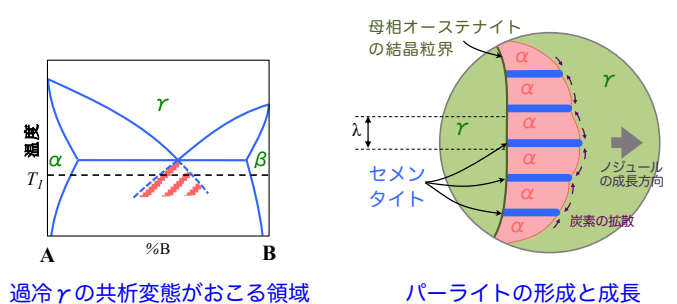


このような不連続析出現象を、粒界反応型析出、または再結晶粒の成長と似ているので再結晶型析出とも呼ばれる。

ex) Fe-C合金の共析変態 (パーライト変態)



パーライト変態 (pearlite transformation) は、フェライト相 ( $\alpha$ ) とセメントライト相 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) が層をなす代表的な共析変態である。



過冷  $\gamma$  の共析変態がおこる領域

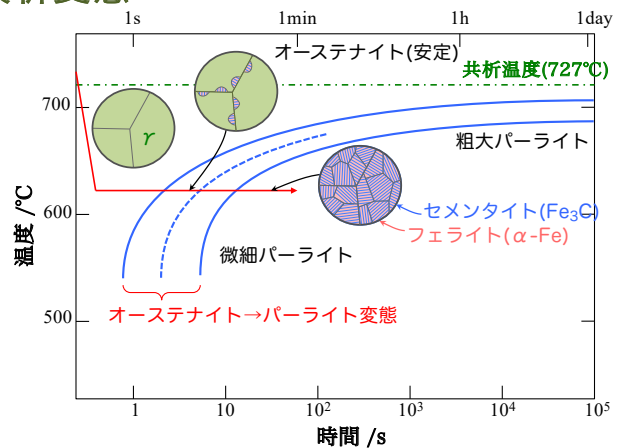
パーライトの形成と成長

**ラメラ組織 (lamellar structure) :**

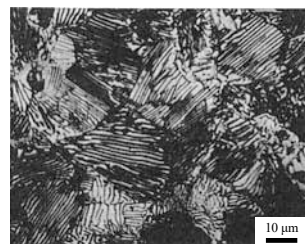
2つの相が薄い板状で交互になす層状の微細組織

$$\text{ラメラ層間隔} : \lambda \propto \frac{1}{\Delta T} \quad \Delta T : \text{過冷度}$$

## 共析変態

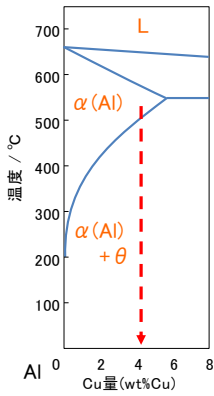


共析鋼の等温変態に伴うパーライト変態



共析炭素鋼のパーライト組織

## 合金の時効析出

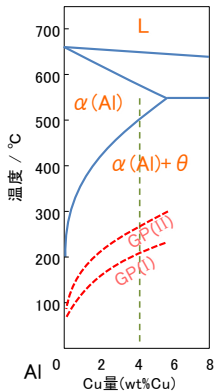


- ① 材料を $\alpha$ 単相領域に昇温して、均一な固溶体をつくる。  
→溶体化(熱)処理 (solution (heat) treatment)
- ② 室温まで急冷 (quenching) し、過飽和固溶体をする。
- ③ 比較的低温に保持する (時効 : aging) することによって、時効析出物が母相中に生じる。

過飽和固溶体の時効過程においては、安定相の析出に先だって、平衡状態図にはない準安定相が生じることがある。

ex) Al-4%Cu 合金 →ジュラルミンの基本組成  
過飽和固溶体→GP(I) →GP(II) → $\theta''$  → $\theta'$  → $\theta$

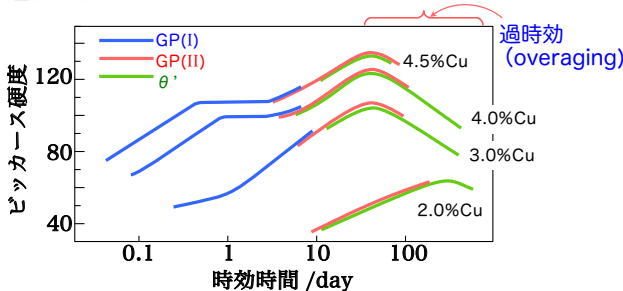
ジュラルミン (duralumin) の発明者 : Alfred Wilm 1906年  
GPゾーンの発見者 : Guinier (ドイツ)、Preston (英国) 1938年



Al-4%Cu 合金の時効析出  
過飽和固溶体→GP(I) →GP(II) →( $\theta''$  →)  $\theta'$  → $\theta$

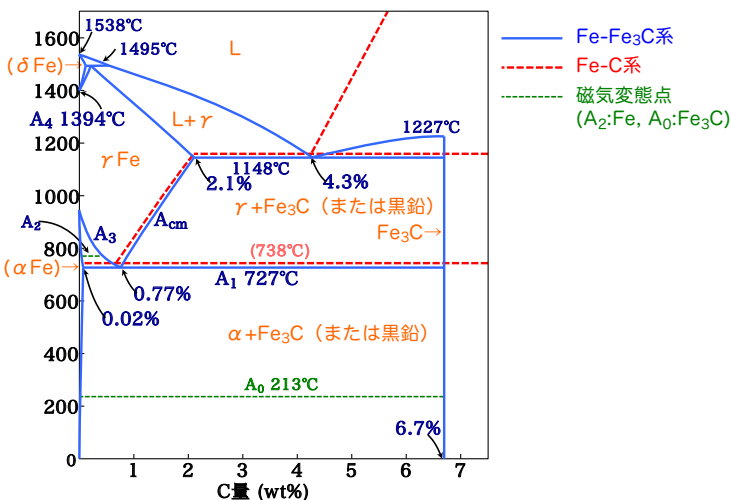
平衡状態図には現れないGPゾーン (ゾーンとは、母相結晶格子に溶質原子Cuが濃縮した集合体) がまず現れる。その後、準安定相 ( $\theta''$ ,  $\theta'$ ) を経て、最終安定相の $\theta$ 相 ( $\text{Al}_3\text{Cu}$ ) が生じる。これらの時効析出に伴って、硬度が下記の様に変化する。

時効硬化 (age hardening) :  
時効に伴い材料の強度が増すことを時効硬化とい



Al-Cu合金の時効熱処理に伴う硬さの変化 (時効温度130°C)

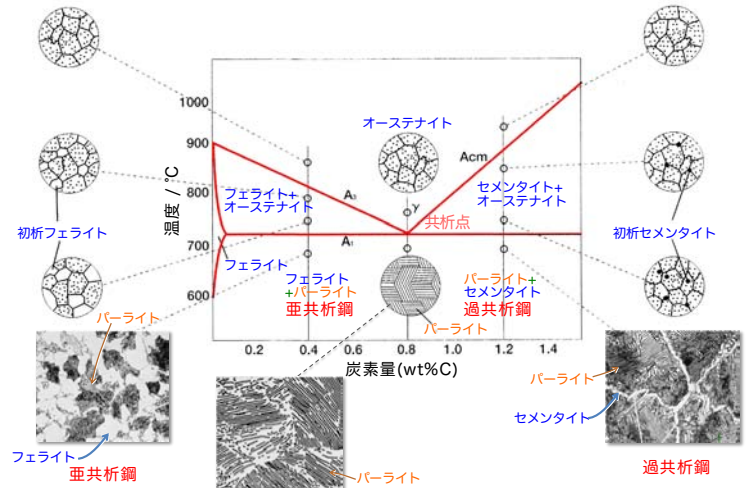
## 鋼における拡散変態と析出



Fe-C系状態図

記号	相の名称	結晶構造
L	液相 (liquid)	-
$\alpha$	フェライト (ferrite)	bcc
$\gamma$	オーステナイト (austenite)	fcc
$\delta$	$\delta$ -鉄 (デルタフェライト)	bcc
$\text{Fe}_3\text{C}$ ( $\theta$ )	セメンタイト (cementite)	斜方晶

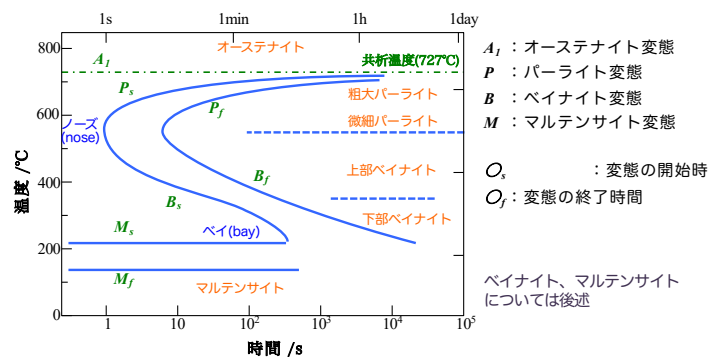
## 鉄-炭素系状態図と微細組織



## TTT線図

TTT線図 (Time-Temperature-Transformation diagram)  
または、恒温変態線図 (isothermal transformation diagram)

オーステナイト相から急冷した後、各温度で保持した場合に、どの様な相や組織が現れるかと示したもの。実際の熱処理では恒温変態処理はまれであるが、どの温度で、どの様な時間で組織が形成されるかを表しており、熱処理条件を設計する重要な知見を与える。

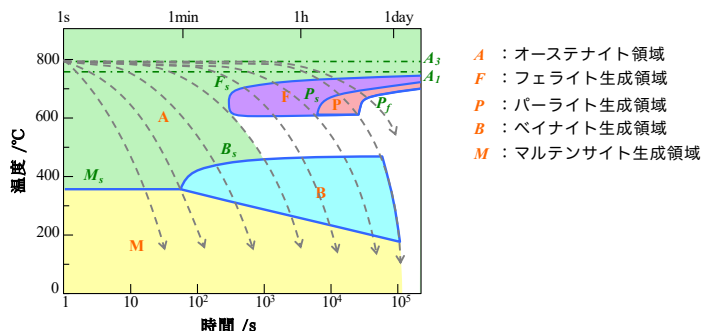


共析炭素鋼のTTT線図 (オーステナイト化温度885°C)

## CCT線図

CCT線図 = 連続冷却変態線図  
(Continuous Cooling Transformation diagram)

冷却過程で変態する合金などは高温相からの冷却方法により得られる組織が異なる (特に鋼のオーステナイト相からの冷却など)。一定の冷却速度 (連続冷却) で冷却した時に、どの様な組織が現れるかと示したものがCCT線図である。焼き入れに当たっての焼き入れ性 (焼きの入りやすさ) を知るデータとなる。



Ni-Cr-Mo鋼 (Fe-0.3C-2.1Ni-1.4Cr-0.4Mo)の連続冷却変態線図 (オーステナイト化温度885°C)

## ショートレンジ拡散による相変態

長距離の原子拡散(long range diffusion)が必要

- ◆ 析出  
ex)  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$
- ◆ 共析変態  
ex)  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$

数原子距離程度の短範囲の拡散(short range diffusion)で拡散が進行

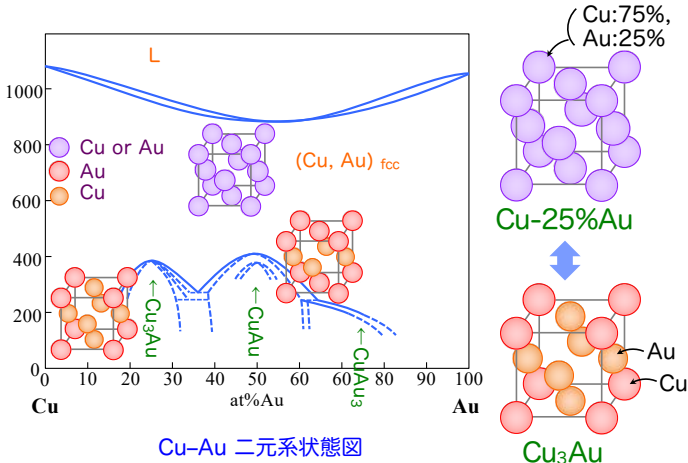
- ◆ 同素変態  
ex)  $\delta\text{-Fe}(\text{bcc}) \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}(\text{fcc}) \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$
- ◆ 規則-不規則変態 (規則変態)  
ex)  $\alpha'(\text{disordered}) \rightarrow \alpha(\text{ordered})$
- ◆ マッシュパ変態  
ex) 2成分以上の合金系で、 $\beta \rightarrow \alpha$

母相/新相の相界面 (Interface)における原子の拡散ジャンプのみで相変態が進行することができる。

## 規則-不規則変態

規則-不規則変態 (order-disorder transformation)

置換型固溶体合金において、高温状態では不規則な原子配置をしているが、温度の低温化に伴って、異種原子間に引力の相互作用が働く (相互作用パラメータ $\Omega$ が負) の場合、規則化 (ordering) が起こる。



## 8. マルテンサイト変態

### 無拡散変態

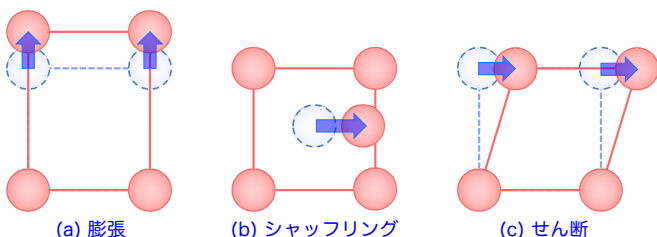
無拡散変態 (diffusionless transformation)

拡散による原子の各個運動を伴わない相変態を、無拡散変態という。その機構より、合金であっても相変態前後の母相と生成相の化学組成は同じである。拡散を必要としないので、極低温でも相変態が生じる。

変態前に隣に位置していた原子は、変態後も隣に位置する。これを「原子の1対1対応 (atomic correspondence) がある」という。

### 無拡散変態の種類

- (a) 膨張 (dilation)・収縮 (shrinkage)  
ex) Snの体心正方晶(bct)からダイヤモンド構造への相変態など
- (b) シャッフリング (shuffling)  
ex) チタン合金における $\beta$ 相(bcc)から $\omega$ 相への相変態など
- (c) せん断 (shear): 原子面の一様なずれ  
マルテンサイト変態 (martensitic transformation)



無拡散変態における原子の動き

## マルテンサイト変態

マルテンサイト変態 (martensitic transformation)

せん断機構によって結晶格子が変形 (結晶構造が変化) する無拡散変態。

生成相をマルテンサイト (martensite) と呼ぶ。

### 特徴

- (1) 単相から単相への変態で、組成の変化がない。
- (2) 母相とマルテンサイト相の原子の間に1対1対応がある。
- (3) 変態により体積変化と形状変化が生じる。  
→ 表面起伏
- (4) 母相とマルテンサイト相の間に一定の結晶方位関係が存在する。
- (5) マルテンサイト相は母相との一定の結晶面 (晶へき面) に沿って生成する。
- (6) マルテンサイト相内は、高密度の格子欠陥が存在する。  
鋼のマルテンサイトは硬いが、全てのマルテンサイト材が硬いわけではない。

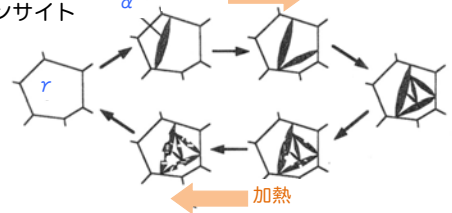
## マルテンサイトの成長

マルテンサイトの核生成機構はまだ良く理解されていない。

(a) 非熱弾性マルテンサイト (non-thermoelastic martensite)

冷却時に生じたマルテンサイトが瞬時に最終の大きさに達する。更なる冷却でも成長せず、母相の別の場所から新しいマルテンサイトが次々の生じて変態が進行する。

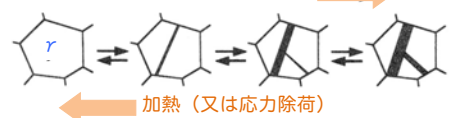
ex) 鉄鋼のマルテンサイト



(b) 熱弾性マルテンサイト (thermoelastic martensite)

生成したマルテンサイトは温度の低下と共に徐々に厚みを増していく。

cf) 形状記憶効果、超弾性却 (または応力負荷)



## 各種合金系のマルテンサイトの結晶構造

母相の結晶構造	マルテンサイトの結晶構造	金属および合金
fcc	hcp	Co, Co-Ni, Co-Fe
	bcc	Fe, Fe-Ni, Fe-Ni-Co, Fe-Si, Fe-Cr
	bct	Fe-C, Fe-N, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C Fe-Cu-C, Fe-Si-C, Fe-Cr-Ni-C
	ftc	Mn-Cu, In-Tl, In-Tl-Li
	hcp および bcc	Fe-Mn, Fe-Mn-C, Fe-Cr-Ni Fe-Mn-Ni, Fe-Mn-Cr
bcc	hcp	Na, Zr, Tl, Hf, Ti, Ti-Al, Ti-Cu Ti-Cr, Ti-Fe, Ti-Mn, Ti-Mo Ti-V, Ti-Zr, Ti-Al-V, Zr-U Cu-Al-Ni
	monoclinic および orthorhombic	Cu-Al, Ag-Cd
	orthorhombic および tetragonal	Au-Cd, Au-Cd-Cu
	hcp および fcc	Li, Li-Mg, Cu-Zn
tetragonal	orthorhombic	U, U-Cr
rhombohedral	bct	Hg

## 炭素鋼のマルテンサイト

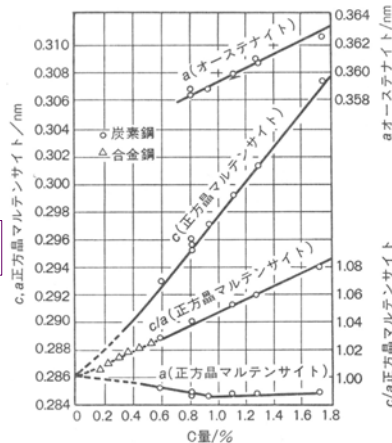
### 炭素鋼のマルテンサイト

- 低炭素: bcc
- 高炭素: bct

### 正方晶マルテンサイトの炭素量と軸比(c/a)の関係

$$(c/a) = 1.000 + 0.0045 \times (\text{wt}\% \text{C})$$

bct: 体心正方晶 (body centered tetragonal)

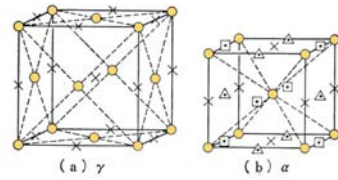


オーステナイト、マルテンサイトの炭素量による格子定数の変化

本来フェライト ( $\alpha$ -Fe: bcc鉄) は炭素をほとんど固溶しない。しかしマルテンサイト変態は無拡散 (炭素の分配を伴わない) のため、鋼のマルテンサイトは炭素の過飽和固溶体である。

炭素は鉄の副格子中に侵入型に固溶する。

$\gamma$  または  $\alpha$ -Fe中に炭素が除用できる位置は、八面体位置 (octahedral site) である。



○ 鉄原子  
×△□ 炭素原子の入りうる位置  
オーステナイト( $\gamma$ )、フェライト( $\alpha$ )中の固溶する炭素原子の位置

bcc鉄( $\alpha$ )中で、

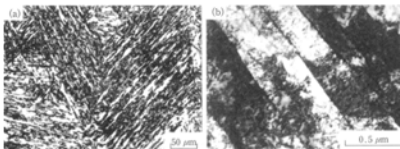
x、△、□のいずれか特定の八面体位置に規則的に入るため、格子が一方向に伸張してbct構造になる。

## 炭素鋼のマルテンサイトの形態

### ラスマルテンサイト (lath martensite)

(a) Fe-7%Ni-0.22%C, (b) Fe-18%Ni

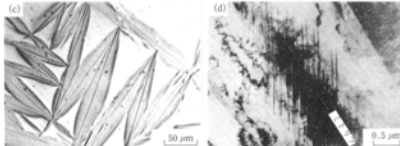
- 高転位密度 ( $10^{11}/\text{cm}^2$ )
- K-S関係
- $M_s$ 点高い



### レンズマルテンサイト (lenticular martensite)

(c) Fe-29%Ni-0.25%C, (d) Fe-33%Ni

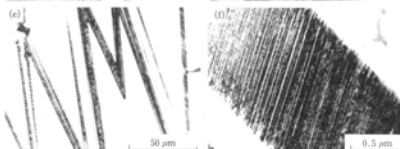
- 双晶と転位
- N-W関係



### 薄板状マルテンサイト (thin plate martensite)

(e) Fe-31%Ni-0.23%C, (f) Fe-30%Ni-0.42%C

- 双晶
- G-T関係
- $M_s$ 点低い



鉄合金マルテンサイトの典型的な形態

### 炭素鋼の $\alpha'$ マルテンサイト

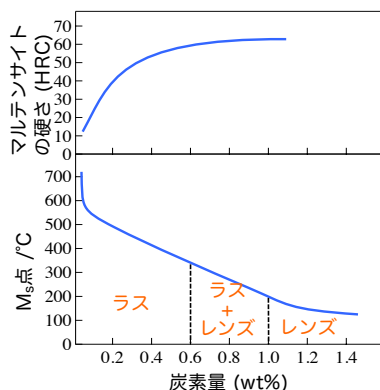
形態	格子欠陥	$M_s$ 点
ラス	転位	高
レンズ	双晶+転位	↑
薄板状	双晶	低

### ラスマルテンサイト

→高強度鋼

### 薄板上マルテンサイト

→形状記憶効果



炭素鋼の $M_s$ 点、マルテンサイトの形態、硬さと炭素量の関係

(HRC:ロックウェル硬さ)

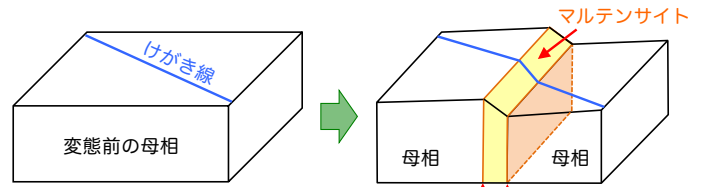
## 表面起伏と晶へき面

### 表面起伏 (surface relief)

表面が平坦な母相試験片をマルテンサイト変態させると、表面にマルテンサイトに対応した起伏が生じる。

### 晶へき面 (habit plane)

母相とマルテンサイトの界面を晶へき面という。下図の様にあらかじめ試験片に入れたけがき線は晶へき面で連続している。つまり晶へき面はマルテンサイト変態時に無ひずみ・無回転の結晶面であることを示している。



マルテンサイト変態に伴う表面起伏と晶へき面

## 結晶方位関係

### 結晶方位関係 (crystallographic orientation relationship)

マルテンサイト相と母相の間には、特定の結晶方位関係が存在する。

鉄合金の  $\gamma$  (fcc)  $\rightarrow$   $\alpha'$  (bcc または bct) の場合

Kurdjumov-Sachs(K-S) の関係

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}, [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$$

Nishiyama-Wassermann(N-W)の関係 (西山の関係)

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}, [\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [0\bar{1}1]_{\alpha'}$$

Greninger-Troiano(G-T)の関係

$$(111)_\gamma \sim (011)_{\alpha'}, [\bar{1}01]_\gamma \sim [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$$

Fe-Mn-rich合金やFe-Cr-Ni合金の  $\gamma$  (fcc)  $\rightarrow$   $\epsilon$  (hcp) の場合

庄司-西山の関係

$$(111)_\gamma // (0001)_\epsilon, [\bar{1}01]_\gamma // [11\bar{2}0]_\epsilon$$

Ti合金などの  $\beta$  (bcc)  $\rightarrow$   $\alpha'$  (hcp) の場合

Burgersの関係

$$(101)_\beta // (0001)_{\alpha'}, [\bar{1}11]_\beta // [1\bar{2}10]_{\alpha'}$$

## 熱弾性マルテンサイト

$M_s$ : マルテンサイト開始温度

↑ 温度差  $\rightarrow$  ヒステシス (hysteresis)

$A_s$ : オーステナイト開始温度

非熱弾性マルテンサイト  $\rightarrow$  ヒステシス大

i.e.) Fe-30Ni

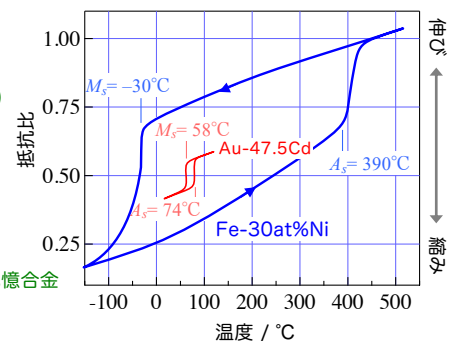
熱弾性マルテンサイト  $\rightarrow$  形状記憶合金

$\rightarrow$  ヒステシス小

母相/マルテンサイト界面が

非常に動きやすい

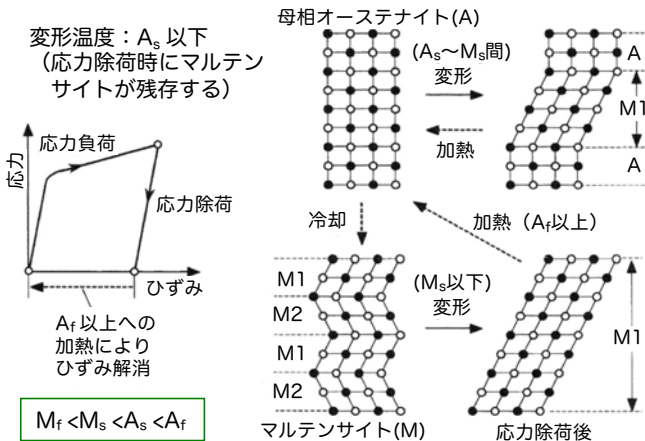
i.e.) Au-Cd



マルテンサイト温度のヒステシス

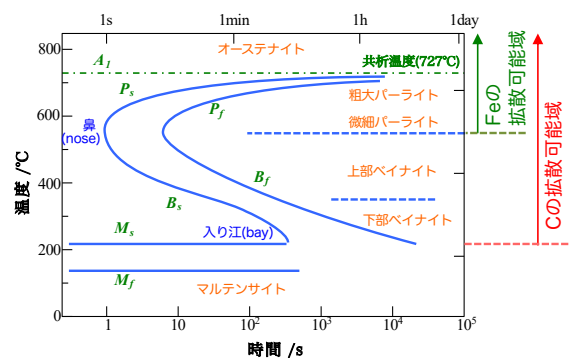
## 形状記憶効果の発現機構

### 形状記憶効果 (shape memory effect)



## 鋼のベイナイト変態

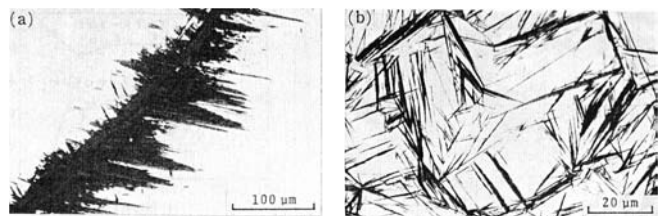
### ベイナイト変態 (bainite transformation)



組織形態は焼き戻しマルテンサイトに類似しているが、拡散変態なのか、無拡散変態なのか、決着はついていない。

### ベイナイト組織:

- ・フェライトとセメントサイトの混合組織。
- ・フェライト、パーライト組織よりも強度が高い。
- ・マルテンサイト組織は強度が低い、延性・韌性は高い。



## 無機化合物、鉱物、セラミクスにおけるマルテンサイト変態

### 無機化合物

ハロゲン化アルカリ	: MX	
ハロゲン化アンモニウム	: $NH_4X$	(NaCl型立方晶 ⇔ CsCl型立方晶)
硝酸塩	: $RbNO_3$	(NaCl型立方晶 ⇔ 菱面体晶 ⇔ CsCl型立方晶)
		$TiNO_3, AgNO_3, KNO_3$ (斜方晶 ⇔ 菱面体晶)
硫化物	: MnS	(閃亜鉛型構造 ⇔ NaCl型立方晶)
	BaS	(NaCl型立方晶 ⇔ CsCl型立方晶)
二酸化カルシウムケイ酸塩	: $(2CaO \cdot SiO_2)$	(斜方晶 ⇔ 単斜晶)

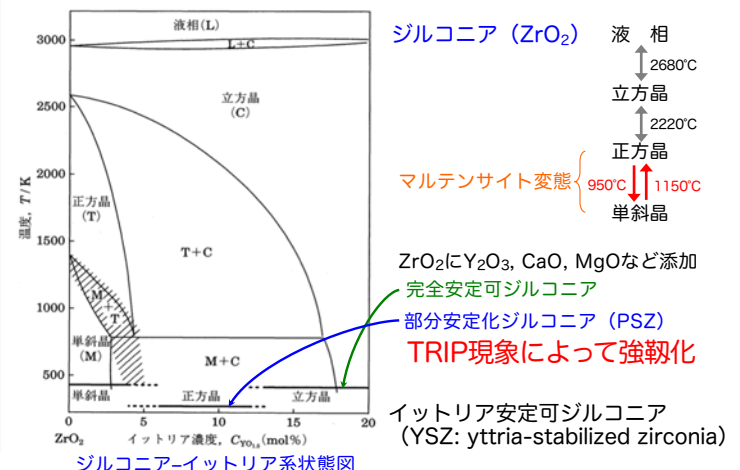
### 鉱物

輝石族ケイ酸塩:	
頑火輝石 ( $MgSiO_3$ )	(斜方晶 ⇔ 単斜晶)
珪灰石 ( $CaSiO_3$ )	(単斜晶 ⇔ 三斜晶)
鉄ケイ輝石 ( $FeSiO_3$ )	(斜方晶 ⇔ 単斜晶)
オリビンニスピネル ( $(Mg, Fe)_2SiO_4$ )	(斜方晶 ⇔ 立方晶)
水晶 ( $SiO_2$ )	(菱面体晶 ⇔ 六方晶)

### セラミクス

窒化ホウ素:	(ウルツ型構造 ⇔ グラファイト構造)
炭素:	(ウルツ型構造 ⇔ グラファイト)
ジルコニア ( $ZrO_2$ ), ハフニウム ( $HfO_2$ )	(正方晶 ⇔ 単斜晶)

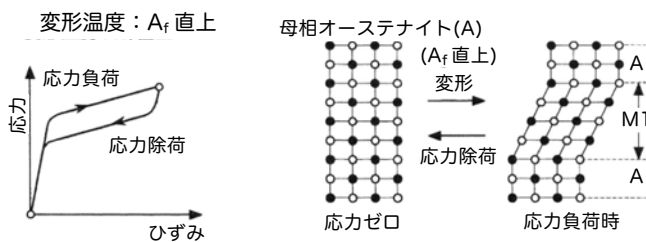
## 無機化合物のマルテンサイト変態



## 超弾性の発現機構

### 超弾性 (superelasticity)

通常の金属の弾性変形範囲の伸びは0.5%程度までであるが、超弾性を発する合金は弾性域の数倍から数10倍に伸ばしても、除荷後に最初の形に戻る。通常の弾性ひずみは応力に対して線形的であるが(真弾性)、超弾性では非線形的なひずみを示す(擬弾性)。



## 加工誘起マルテンサイト変態

### 加工誘起 (deformation induced) マルテンサイト変態

応力による力学的駆動力によって生じる。マルテンサイト開始温度 ( $M_s$ 点) 以上の温度で、母相を変形した際に生じる現象。

### 応力誘起(stress-induced)マルテンサイト変態

弾性変形状態でマルテンサイトが生成する。  
i.e.) 形状記憶効果、超弾性

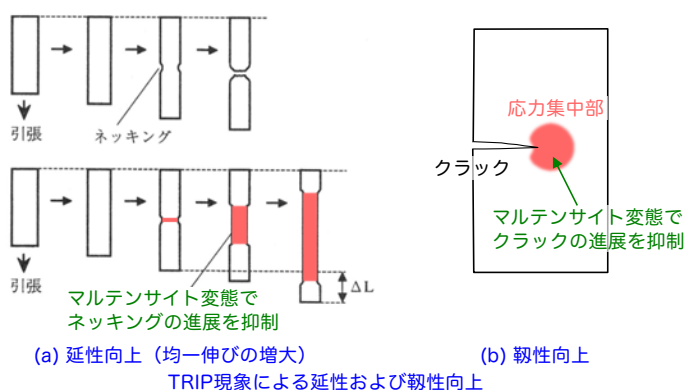
### ひずみ誘起(strain-induced)マルテンサイト変態

母相が降伏し、塑性変形により加工硬化した後、マルテンサイト変態が生じる。  
i.e.) 変態誘起塑性 (TRIP: transformation induced plasticity)

## 変態誘起塑性: TRIP

### 変態誘起塑性 (TRIP: transformation induced plasticity)

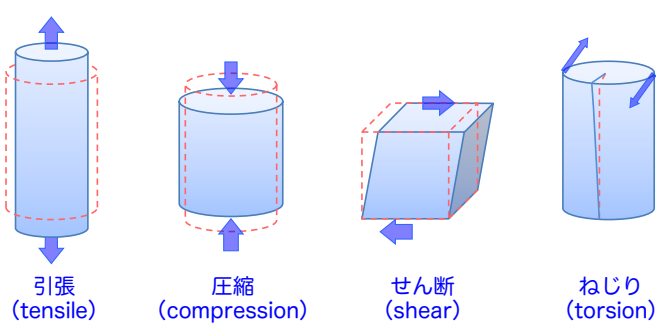
cf) 多量の残留オーステナイト (retained austenite) を含む鋼は、強度-延性バランスのよい鋼として開発されている。



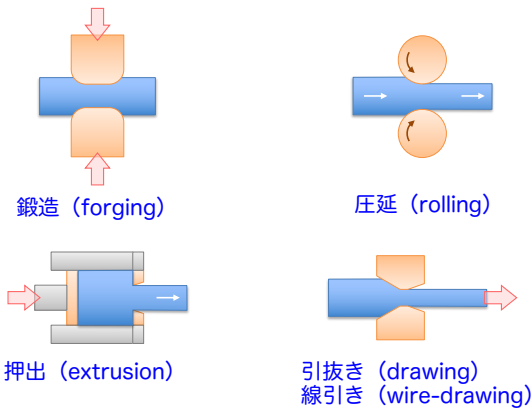
# 9. 回復と再結晶

## 金属の塑性加工

### 単純な変形



### 代表的な金属加工法



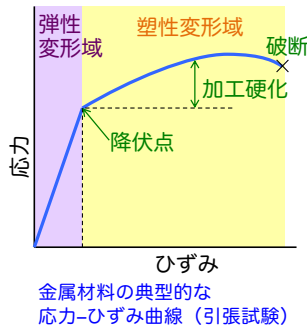
## 応力-ひずみ曲線と加工硬化

### 弾性変形域

降伏(yielding) するまで弾性変形(elastic deformation)し、応力 $\sigma$ とひずみ $\epsilon$ の間にはフックの法則が成り立つ。  
 $\sigma = E\epsilon$  E:ヤング率

### 塑性変形域

降伏後は塑性変形(plastic deformation)し、塑性ひずみ(plastic strain)の増加と共に変形応力(plastic strain)は増大する。これが加工硬化(work hardening)である。



### 塑性変形機構と加工硬化

金属の塑性変形は、多くの場合転位のすべり運動によるものである。(ほかには、双晶変形、マルテンサイト変態、高温のクリープ変形など)  
 加工硬化の理由は、塑性変形による転位など格子欠陥が結晶中に蓄積さえ、それによって引き続く転位の滑り運動が阻害されるためである。

## 塑性変形により蓄積されるエネルギー

### 加工硬化の機構

一般に金属材料などを冷間で塑性変形(冷間加工: cold working)した場合、結晶内部に点欠陥(point defect)、転位(dislocation)、積層欠陥(stacking fault)などの多数の格子欠陥が導入され、材料は硬化する。  
 加工硬化は、特に転位密度(dislocation density)の増加により、転位自身の弾性的なひずみ場を有するため、転位同士の総合作用によって結晶内部を運動するための抵抗力が大きくなることによって生じる。

### Bailey-Hirschの関係

材料を変形させる為に必要なせん断応力 $\tau$ と転位密度 $\rho$ との関係式

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho}$$

$\alpha$ : 定数(0.5程度)、 $\mu$ : 剛性率、 $b$ : バーガースベクトル

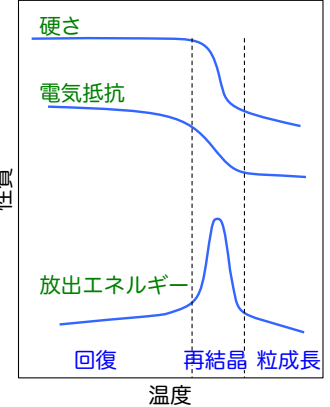
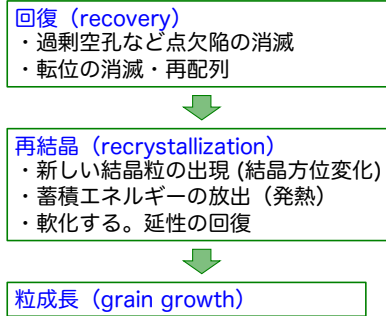
転位の増加により、材料内部にエネルギーが蓄積される。単位体積あたりのエネルギー $E$ は、

$$E = \rho \mu b^2$$

これが、これから説明する回復・再結晶の駆動力となる。

## 冷間加工材の焼なまし過程

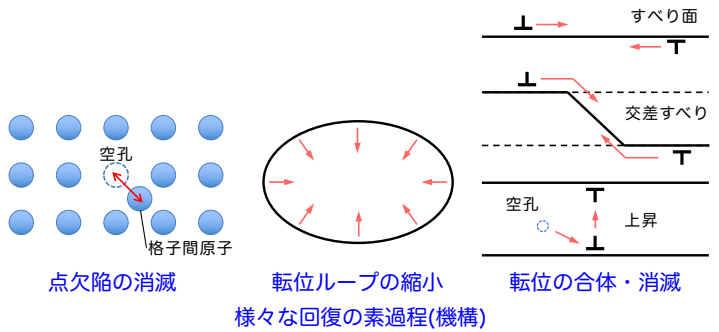
冷間加工材を高温に保持して、焼なまし(焼鈍, アニーリング: annealing)を行うと、



冷間加工後に一定温度で昇温させたときの硬さ、電気抵抗、放出エネルギーの変化

## 回復の機構

加工された金属の温度をゆっくり上げて行ったとき、比較的低温で再結晶に先立って生じる過程が回復である。空孔等の点欠陥は、低温でも容易に動きうる。空孔と格子間原子が出会うと両者は消滅するし、転位、粒界、表面等に移動(拡散)することによっても消滅し、熱平衡濃度まで減少しようとする。これらが最も簡単な回復の一過程である。

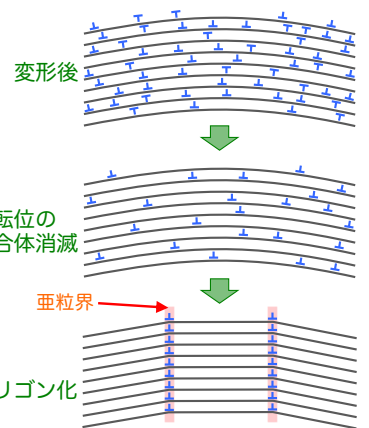


同じすべり面(slip plane)上にある正負の転位が出会えば、これらは合体消滅する。また、転位ループの消滅によっても消滅する。らせん転位は交差すべり(cross slip)することができるから、正負の転位が同じすべり面上に移動して合体消滅することが比較的容易である。これらの過程は、低温での変形中にも起こりうる。変形中にこうした機構により生じる回復を、動的回復(dynamic recovery)と呼ぶ。

一方、異なるすべり面上に存在する刃状転位は、上昇運動(climb motion)を起こさない限り合体消滅できない。上昇運動は、原子の体拡散を必要とする。回復過程を最も律速するのは、刃状成分の上昇運動である。なお、拡散が生じる高温で変形を行った場合には、上昇運動を伴う動的回復が起こる。

### ポリゴン化 (polygonization)

転位は合体消滅できなくても、弾性場をできるだけ打ち消し合う安定位置に配列しようとする。より広範囲に転位が並ぶ場合、それをポリゴン化とよび、これも回復の重要な素過程である。



曲げ変形を受けた単結晶におけるポリゴン化

## 小傾角粒界

ポリゴン化によって形成されたサブグレインの粒界は、**小傾角粒界 (low angle grain boundary, または tilt boundary)** から成る。

d: 刃状転位の間隔  
b: バーガースベクトル  
θ: 結晶の傾角

$$\frac{b}{2d} = \sin \frac{\theta}{2}$$

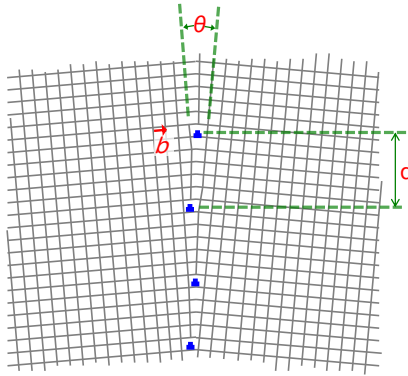
θが小さいとき、

$$\frac{b}{2d} = \frac{\theta}{2}$$

すなわち

$$\theta = \frac{b}{d}$$

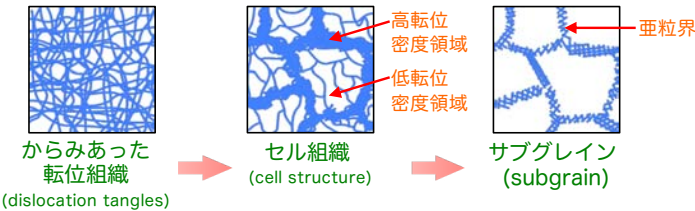
通常θが15°以下を小傾角粒界、それ以上を大傾角粒界とよぶ。



## 回復の進行に伴う転位組織の変化

材料は、与えられた温度、時間、応力のもと、できるだけ回復を進めようとする。

複雑に絡み合った転位も、できるだけエネルギーの低い構造になるように。そうして形成されるものが、転位セル組織であり、さらに再配列が進んだものが、サブグレイン組織である。

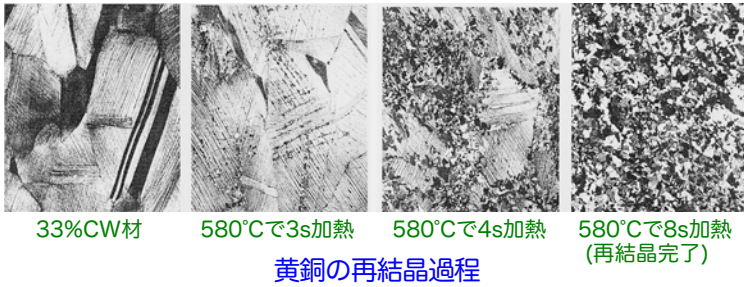


## 再結晶

回復が終了しても結晶はまだひずみエネルギーが、高い状態にある

**再結晶過程**: 転位密度が、低い新しい等軸粒(再結晶粒)が形成し、これが加工組織に置き換わっていく過程

転位密度が、低い新しい等軸粒(再結晶粒)が、形成



再結晶粒は  
時間と温度に依存

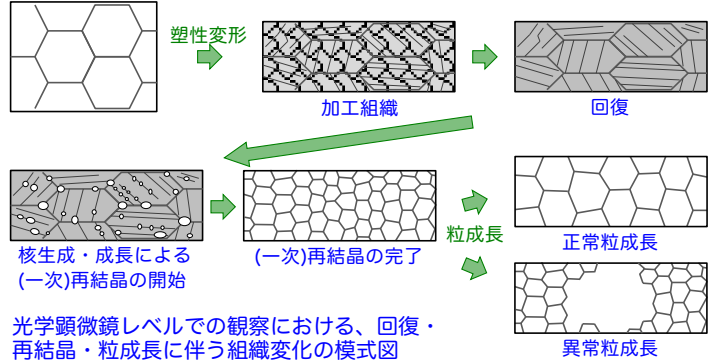
熱処理条件(焼鈍し条件)を選ぶことにより、再結晶を制御し、力学的性質を調整することができる

## 再結晶の材料工学的意義

- ◆ 軟化 (softening)  
転位など格子欠陥の減少 → 成形加工性向上
- ◆ 結晶粒径の微細化 (grain refinement)  
結晶粒微細組織 → 材料の高強度化、高靱性化
- ◆ 結晶粒の粗大化 (grain coarsening)  
結晶粒界の減少 (粒界すべりによる変形の減少) → 高クリープ強度
- ◆ 格子欠陥の除去 (減少)  
→ 軟磁性材料の磁気特性向上
- ◆ 集合組織 (texture)  
特定の結晶方位に配向した多結晶組織  
→ 例) 磁気容易軸配向 (一軸電磁鋼板)

## 回復・再結晶・粒成長に伴う組織変化

加工された材料を長時間あるいは高温で保持すると、(①回復) 点欠陥の消滅や転位の再配列が生じる。更には(②再結晶) 転位密度の高い領域領域や結晶粒界に新たな核が生成する一方、格子欠陥は消滅していく。その結果、金属はひずみのない状態になる。



## 再結晶 (recrystallization)

- ・加工組織中に結晶方位の異なるひずみのない新しい結晶粒の核が生成
- ・大傾角粒界 (high angle grain boundary) が形成
- ・粒界移動により核が成長し、再結晶組織となる。→ 一次再結晶 (primary recrystallization)

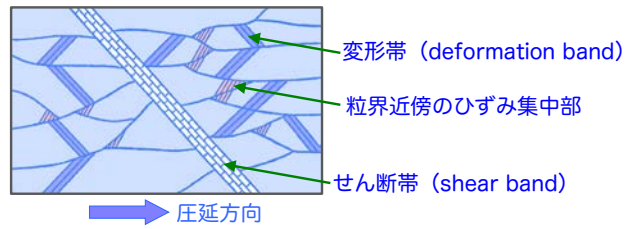
## 再結晶温度 (recrystallization temperature)

その温度に1h保持した時に、全てが再結晶組織に置き換わる温度  
純度が高い、加工度が大きい → 再結晶温度は低下

### 種々の金属・合金の再結晶温度

	再結晶温度, T <sub>R</sub> (K)	融点, T <sub>m</sub> (K)	T <sub>R</sub> / T <sub>m</sub>
Pb	269	600	0.45
Sn	269	505	0.53
Zn	283	693	0.41
Fe	723	1811	0.4
W	1473	3683	0.4
Al (99.999wt%)	353	933	0.38
Cu (99.999wt%)	393	1358	0.29
Ni(99.99wt%)	643	1728	0.37
真鍮(60Cu-40Zn)	748	1173	0.64

## 再結晶の優先核生成場所



圧延変形による圧延断面の不均一変形組織の模式図

## 再結晶の優先核生成場所:

前述の通り、再結晶粒を取り囲む粒界は大角粒界であり、周囲の加工マトリクスに対して十分大きな方位差 (例えば15°以上) を有する必要がある。実際、大きな方位差が形成される再結晶粒は変形帯、せん断帯近傍や、粒界近傍、あるいは第二相とマトリクスの界面近傍等が生じやすい場所から優先的に生成することがよく知られている