

# 材料の組織形成とその理論—第3回—

## ～組織粗大化過程の総合的解析～

宮 崎 亨\*

### 5. 組織の粗大化過程の総合理論

#### 5.1 析出物の粒径と平衡濃度(Gibbs-Thomson の関係)

ゾーンであれ析出物であれ，形成された相分解組織は粗大化の過程に入る．粒子が形成された直後では，粒子の周囲に過飽和に固溶している溶質原子がまだ十分残存するので，これを吸収することにより粒子は粗大化する．しかし，ある期間この状態が続くと，地相中の溶質濃度は固溶限度近くまで減少し，地相中から溶質原子を集めることが困難になる．この段階では，すでに微細な粒子が多数形成されているので，今度は全表面エネルギーを減少させるよう粒子は集合し，粗大化する．勿論この期間，粒子数は減少して行く．この粗大化過程において，小さい粒子は地相中へ再固溶し，原子状態で地相中を拡散して大きな粒子の表面へ再析出する過程をとる．このような粗大化現象を理解する上に最も重要な関係式は，粒子径と粒子界面における平衡溶質濃度の関係を表わしたギブス・トムソン(Gibbs-Thomson)の式<sup>(1)</sup>である．

$$c(r) \cong c_c(\infty) \left( 1 + \frac{2\gamma_s V_m}{RT r} \right) \quad (5.1)$$

ここで  $c(r)$  および  $c(\infty)$  は，それぞれ半径が  $L$  と  $\infty$  の析出粒子の界面における溶質の平衡濃度， $\gamma_s$  は単位面積当りの表面エネルギー， $V_m$  は析出粒子のモル体積， $R$  はガス定数， $T$  は温度である．この式の意味するところは，析出物の粒径  $r$  によってその界面で平衡する溶質濃度が異なり，粒径が小さいほど平衡濃度が高いことである．このことは図5.1より容易に理解できよう． $\alpha$  相中に粒径の異なる2つの $\beta$ 粒子が存在する場合，粒径の小さい粒子の方が粒子表面の曲率が大きいので表面エネルギーが大きくなり，その分だけ全エ

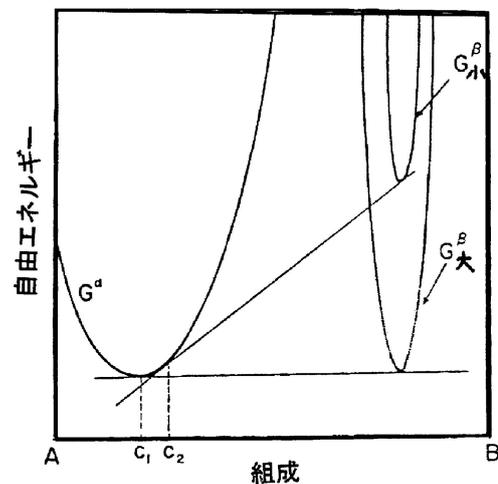


図5.1 粒子サイズによる界面平衡濃度の差異． $G_{小}^{\beta}$ ， $G_{大}^{\beta}$ はそれぞれ小粒子と大粒子の $G^{\beta}$ を示している．

ネルギーが増加し小粒子の $\beta$ 相の自由エネルギーは高くなる( $G_{小}^{\beta}$ と表示)．その結果として， $\alpha$ 相との平衡濃度は $c_2$ となり，粒径が大きい場合の $c_1$ よりも高濃度側へずれる．

さて式(5.1)の関係を用いて，粒径の違いによる粒子の安定性を考えよう．粒子が形成された直後では，図5.2(a)のように全ての粒子の平衡溶質濃度 $c(r)$ は地相濃度 $c_M$ ( $\approx c_0$ )より低いので地相から粒子へ溶質の流入が生じ，各粒子は粗大化する．この過程における粒径の粗大化速度 $\dot{r}$ は，時間 $t$ の約(1/2)乗に比例することが知られている．その後，時間経過して地相濃度 $c_M$ が減少すると，図(b)のように粒径の小さい粒子では，その平衡濃度 $c(r_1)$ が $c_M$ より高くなり，この粒子では溶質は逆に地相へ流出し粒子は小さくなる．一方，

\* 名古屋工業大学名誉教授(〒470-8555 名古屋市昭和区御器所町)  
The Formation of Microstructure in Materials and Its Theoretical Basis (III) ~Synthetic Analysis of Microstructure Coarsening~; Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)  
Keywords: stability bifurcation of coarsening of precipitates, synthetic analysis of microstructure coarsening, elastic interaction energy, splitting of precipitate particle  
2014年3月27日受理[doi:10.2320/materia.53.479]

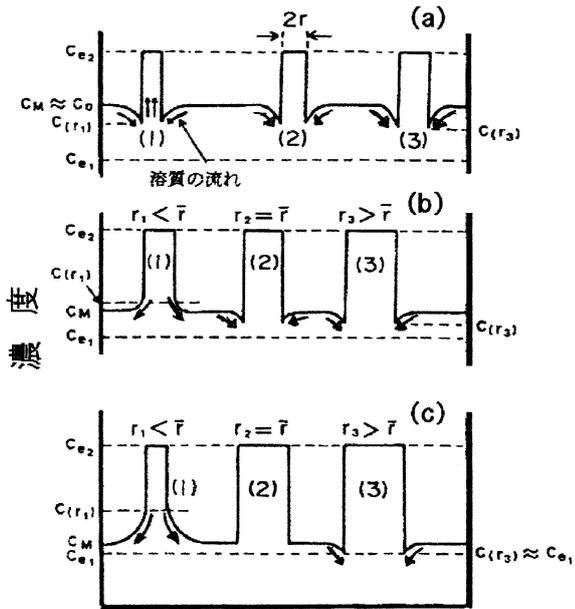


図5.2 Gibbs-Thomsonの式に基づく析出粒子界面における溶質原子の流れ。

粒径の大きな粒子では  $c(r) < c_M$  であるため溶質は流入し粗大化する。この段階では平均粒径  $\bar{r}$  を持つ粒子は、図(b)の中央の粒子のようにまだ粗大化傾向にある。したがって、粒子の体積比はこの段階ではまだ増加している。さらに時間が経過すると地相濃度  $c_M$  はほぼ平衡組成  $c_{e1}$  にまで減少する。この段階に至ると平均半径の粒子の  $c(\bar{r})$  は  $c_M$  と等しく、消滅も粗大化も生じないが、 $r < \bar{r}$  の粒子は粗大化する。この時、大きい粒子の粗大化は、溶解した小さい粒子の溶質原子が大きな粒子へ固相中を拡散することによってまかなわれる。したがって、この図(c)段階では析出物の地相に対する体積比  $f_V$  はほぼ不変である。この過程を繰り返すことにより平均粒径は徐々に大きくなる。この図(c)のような粗大化過程をオストワルド成長(Ostwald ripening)と呼び、析出が完了した後の粒子の粗大化機構である。

## 5.2 オストワルド成長(Ostwald ripening)

オストワルド成長は、析出粒子と地相との間の界面積を減らすことにより全界面エネルギーを減少させるようとする結果生じる。オストワルド成長の理論としてよく知られているのが、Lifshitz と Slyozov<sup>(2)</sup> および Wagner<sup>(3)</sup> が提案した、いわゆる LSW 理論であり、析出粒子成長を考える上では、今日まで常に基本となって来た。この理論が示唆する重要なポイントは次の2点に集約される。

(1) 時間  $t$  における粒子の平均サイズ  $\bar{r}(t)$  は、

$$\bar{r}(t)^m - \bar{r}(0)^m = Kt \quad (5.2)$$

または、事実上  $\bar{r}(0) = 0$  であるから

$$\bar{r}(t) = Kt \frac{1}{m} \quad (5.3)$$

で表わされる。  $K$  は速度定数である。成長が原子の体拡散に支配されているならば、  $m=3$  となる。すなわち、

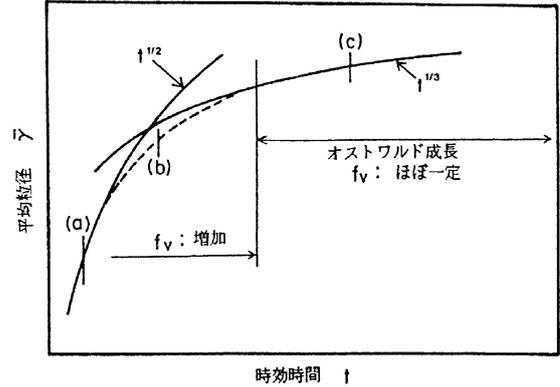


図5.3 時効時間の経過に伴う粒子成長則の変化。

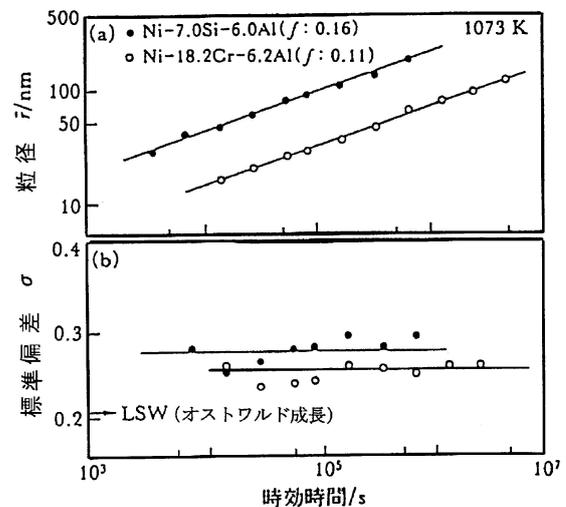


図5.4 弾性拘束の弱い合金に於ける  $\gamma'$  粒子の成長粗大化挙動(オストワルド成長)。

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = \frac{8D_B \gamma_s c(\infty) V_m^2}{9kT} (t - t_0) \quad (5.4)$$

以上のことを平均粒径  $\bar{r}$  の時効時間  $t$  に対する変化で示すと、図5.3のように最初ほぼ  $t^{1/2}$  に比例して粗大化した粒子は過渡的段階を経て、  $t^{1/3}$  に比例するオストワルド成長段階へ到達する。図中の(a), (b), (c)は図5.2の三つの段階にそれぞれ対応している。

(2) 平均粒子で規格化された粒子のサイズ分布  $f(r, t)$  は、成長粗大化が進んでも変化しない。すなわち、サイズ分布には自己相似性があり、式(5.5)で表わされるサイズの分布関数  $f(r, t)$  は、粒子の平均半径  $\bar{r}(t)$  によりスケールが可能である。

$$f(r, t) = \left[ \frac{n(t)}{\bar{r}(t)} \right] \cdot P_0(\rho) \quad (5.5)$$

ここで  $n(t)$  は粒子数、  $\bar{r}(t)$  は平均半径、  $\rho$  は平均半径で規格化した粒子半径  $r(t)/\bar{r}(t)$  で、  $P_0(\rho)$  はスケールされたサイズ分布関数であり時間  $t$  に無関係である<sup>(2)</sup>。

LSW 理論を支持する実験結果は多い。その例として、Ni 基合金の  $\gamma'$  析出物の粗大化<sup>(4)</sup> を図5.4に示す。図(a)は時効

時間  $t$  と粒子の平均サイズ(半径)  $\bar{r}$  の関係を示したもので、 $\log t$  と  $\log \bar{r}$  の間には直線関係が認められ、その傾きは、ほぼ  $1/3$  で、LSW 理論の  $\bar{r} \propto t^{1/3}$  の関係が成立している。図 (b) は  $\gamma'$  粒子のサイズ分布の広がりを示す標準偏差  $\sigma$  で、粒子が粗大化しても  $\sigma$  の値はほぼ一定である。このことは組織に自己相似性があること、言い換えれば、平均粒子サイズ  $\bar{r}$  に関するスケール則が成り立っていることを意味している。

しかしながら、LSW 理論では説明できない実験結果も多く、成長速度が  $t^{1/3}$  則に従わない例もかなり多い。特にサイズ分布については、ほとんどの合金系において LSW 理論の予想と一致していない。これらの不一致は、LSW 理論が本来、粒子の体積分率の極めて低い、広い粒子間隔でまばらに分布している粒子の成長を対象とした理論であることに起因している。つまり、多数の粒子からの拡散フラックスの相互干渉を考慮していないことに起因する。

### 5.3 弾性拘束系における析出粒子成長の分岐

LSW 理論あるいは修正を施した MLSW 理論でも説明できない粒子の成長挙動は多い。その代表的な現象は、(1)同一合金系でも合金組成によって成長速度が、図5.5に見るように大幅に異なる事、(2)粒子径によって成長速度が異なり、大粒径では成長が極めて遅く停止する場合がある事、(3)(2)の現象に連動して粒径分布が大きく変化する事、(4)これらの現象は弾性拘束が大きい合金系で著しい、ことなどである<sup>(5)</sup>。これらの現象は界面エネルギー支配のオストワルド成長理論では全く説明できない現象で、完全に別の成長機構が生じていると考えざるを得ない。以下に、新しく導入された析出粒子の粗大化現象についての総合的な理論を記述する。これによって、析出粒子のオストワルド成長挙動と説明不可能であった粗大化現象を統一的に理解することができる。

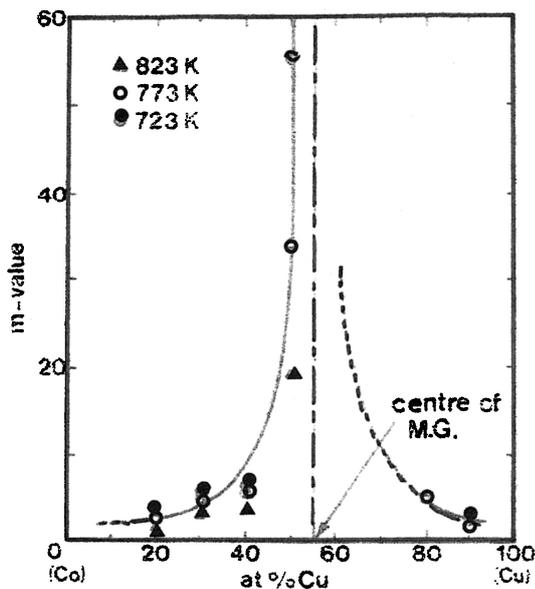


図5.5 Cu-Co 合金における粗大化速度指数  $m$  値 ( $\lambda^m = Kt$ ) の組成依存性。

### 5.3.1 析出粒子の成長分岐理論

LSW 理論では粗大化の駆動力は界面エネルギーのみであると考えられてきた。しかしながら、析出粒子の粗大化は弾性歪を生じやすい合金でも生じることは紛れもない事実であり、弾性的な拘束が固体中の析出粒子の成長挙動に影響を及ぼすと考えることは当然のことである。したがって、合金においては、析出粒子の成長に関する理論を展開する上で、界面エネルギーに加えて弾性歪エネルギーをも考慮する必要がある。

#### (1) 組織モデル

組織の安定性を論ずるには、その組織自由エネルギーを評価しなければならない。時効、析出により形成された組織には多数の析出粒子が関連するので、本来、エネルギー評価は多体問題として取り扱われなければならない。しかし、そのような計算は複雑なので、最も簡単なモデルとして、非等方弾性体の地相中に、地相と弾性係数の異なる2個の球状析出粒子  $\alpha$  と  $\beta$  (体積は各々  $V_\alpha, V_\beta$ ) が、距離  $L$  を隔れて対になって存在している組織を考えよう。  $V_\alpha + V_\beta = V$  (一定) という条件下で両粒子のサイズが変化する時、相対的なサイズの違いを示すパラメータ  $R$ <sup>(6)</sup> を式(5.6)にて定義する。

$$R = \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta} \quad (5.6)$$

ここで  $r_\alpha$  と  $r_\beta$  はそれぞれ  $\alpha$  および  $\beta$  の半径であり  $-1 \leq R \leq 1$  である。  $R=0$  で  $r_\alpha = r_\beta$  となり、 $\alpha$  と  $\beta$  が同じサイズ(すなわち平均半径  $\bar{r}$ ) で存在する状態を表わしている。  $R$  が 0 から +1 へ増加することは、 $\alpha$  粒子が大きくなり  $\beta$  粒子が小さくなることを、逆に  $R$  が 0 から -1 へ減少することは、 $\beta$  粒子が成長し  $\alpha$  粒子の方が消滅していくことを意味している。  $R = \pm 1$  では  $\alpha, \beta$  粒子のいずれか一方のみが存在する。

いま析出組織が、距離  $L$  を周期として分布している多数の粒子からなっていると仮定すれば、 $\alpha, \beta$  の2体粒子は、地相中で  $2L^3$  の体積を持った領域を占有していると考えられることができる。したがって、粒子の体積分率は  $f = V/2L^3$  である。  $V$  は両粒子の体積の和で一定であるから、

$$V = \frac{4\pi}{3} (r_\alpha^3 + r_\beta^3) = 2 \left( \frac{4\pi}{3} \right) \bar{r}^3 \quad (5.7)$$

である。したがって、粒子の平均直径  $2\bar{r}$  で規格化した粒子間距離  $d (= L/2\bar{r})$  を導入すれば、結局次式が得られる。

$$f = \frac{V}{2L^3} = 2 \left( \frac{4\pi}{3} \right) \bar{r}^3 \frac{1}{2L^3} = \frac{\pi}{6} \left( \frac{2\bar{r}}{L} \right)^3 = \frac{\pi}{6d^3} \quad (5.8)$$

よって、 $f$  は  $V$  に依存せず、 $d$  のみの関数である。

#### (2) 径の異なる粒子間の弾性相互作用エネルギー

$\alpha, \beta$  粒子を含む系の組織自由エネルギー  $E_{\text{sys}}$  は式(5.9)で表される。

$$E_{\text{sys}} = G_c + E_{\text{str}} + E_{\text{int}} + E_{\text{surf}} \quad (5.9)$$

このうち、ここで設定されている粒子の体積比と形状が変わらない条件下では、相対的粒径  $R$  が変化しても、 $G_c$  と  $E_{\text{str}}$  はほとんど変化しない。したがって、 $E_{\text{int}} + E_{\text{surf}}$  のみを考慮

すればよい。

$\alpha, \beta$  両粒子間の弾性相互作用エネルギー  $E_{\text{int}}$  は幾人かの研究者<sup>(7)-(9)</sup>によって示されている。ここではハチャトリアン (Khachaturyan)<sup>(8)</sup>の方法を示す。

$$E_{\text{int}}(\mathbf{L}) = \frac{1}{V_0} \sum_{\mathbf{q}} F_{\alpha\beta}(\mathbf{n}) S_{\alpha}(\mathbf{q}) S_{\beta}(-\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L}) \quad (5.10)$$

ここで、 $V_0$  は  $\alpha, \beta$  粒子を含む系全体の体積、 $\mathbf{n}$  はフーリエ波数ベクトル  $\mathbf{q}$  に沿った単位ベクトル、 $\mathbf{L}$  は  $\alpha, \beta$  粒子の中心間の位置ベクトルである。式(5.10)の  $F_{\alpha\beta}(\mathbf{n})$  はフーリエ空間における弾性エネルギー関数で、式(5.11)を用いて計算できる。太字は3次元表記である。

$$F_{\alpha\beta}(\mathbf{n}) = \Omega_{\alpha\beta} - \Phi_j^{\alpha}(\mathbf{n}) G_{jk}^{-1}(\mathbf{n}) \Phi_k^{\beta}(\mathbf{n}) \quad (5.11)$$

$$\Phi_j^{\alpha}(\mathbf{n}) = C_{jklm} \eta_{lm}^{\alpha} n_k$$

$$\Omega_{\alpha\beta} = C_{jklm} \eta_{jk}^{\alpha} \eta_{lm}^{\beta}$$

$$G_{jk}(\mathbf{n}) = C_{jklm} n_l n_m$$

$\eta_{ij}$  は変形勾配テンソルで、ここでは

$$\eta^{\alpha} = \eta^{\beta} = \eta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & t \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

$$\eta = e_{11}^T \quad t = \frac{e_{33}^T}{e_{11}^T}$$

のような対角化した形となる。 $\eta$  は歪の大きさを表わすスカラー量である。 $t$  は歪場の正方晶比で、 $\alpha, \beta$  いずれの粒子も  $a$  軸もしくは  $b$  軸方向の  $t$  倍の歪が  $c$  軸方向に生じている事を示している。このような正方晶歪場を導入すると、一般形状の粒子が持っている異方性歪場を近似的に計算することができる。式(5.10)の  $S_{\alpha}(\mathbf{q})$  は、フーリエ空間における形状関数で、

$$S_{\alpha}(\mathbf{q}) = \theta_{\alpha}(\mathbf{q}) \{1 - \delta(\mathbf{q})\} \quad (5.13)$$

と示される。 $\delta(\mathbf{q})$  はフーリエ空間の原点で1、他の領域では0となる関数である。また  $\theta_{\alpha}(\mathbf{q})$  は形状関数で、 $q (= |\mathbf{q}|)$  の変域は、 $\alpha$  を格子定数とした時、

$$\frac{4\pi}{3} q_{\text{max}}^3 = 32 \frac{\pi}{a^3} \quad (5.14)$$

から、その最大値  $q_{\text{max}}$  が定義される。また形状関数の具体的式は次式にて与えられる。

$$\theta^{\alpha}(\mathbf{q}) = 3V_{\alpha} \frac{\sin(\mathbf{q}r_{\alpha}) - \cos(\mathbf{q}r_{\alpha})}{(\mathbf{q}r_{\alpha})^3} \quad (5.15)$$

### (3) 界面エネルギー

$\alpha, \beta$  両粒子の界面エネルギーの和  $E_{\text{surf}}$  は、

$$E_{\text{surf}} = \gamma_S (s_{\alpha} + s_{\beta}) \quad (5.16)$$

で与えられる。 $\gamma_S$  は粒子の単位表面あたりの界面エネルギーで、 $s_{\alpha}$  と  $s_{\beta}$  はそれぞれ  $\alpha$  粒子と  $\beta$  粒子の表面積である。

### 5.3.2 析出粒子安定性に対する分岐図<sup>(5)</sup>

図5.6は、Cu中の $\langle 100 \rangle$ 方向に並んだ一対の球状Co析出粒子について、2体粒子の相対的なサイズパラメータ  $R$  を変化した場合、弾性相互作用エネルギーが粒子間距離  $d$  に対してどのように変化するかを示している。いずれの  $R$  値

においても、両粒子がわずかに離れている位置で弾性相互作用が最大となる。さらに、その値は  $R$  が0に近づく程小さくなる。すなわち、二つの粒子が同サイズの時に弾性相互作用は強く、両粒子のサイズの差が大きくなるにつれて弾性相互作用は弱くなる。

次に、2粒子の平均サイズを  $\bar{r} = 100 \text{ nm}$  に固定した時の両粒子が持っている全エネルギーの  $R$  依存性を見よう。粒子間距離  $d$  をパラメータとして求めた結果が図5.7である。二つの粒子が離れている時 ( $d = 2.5$ ) には、エネルギーの最大が  $R = 0$  に、最小が  $R = \pm 1$  の所に現われている。しかし、粒子の間隔が狭くなる ( $d = 1.6$ ) と、 $R = 0$  の所が窪み、エネルギーの極小が現われる。さらに粒子が接近する ( $d = 1.1$ ) と  $R = 0$  におけるエネルギーの落ち込みは大きくなり、ついには  $R = \pm 1$  に代わって  $R = 0$  の状態がエネルギー最小となる。つまり、1個の粒子よりもその粒子が分裂して2個の粒子になった方がエネルギー的に安定になる。この図ではパラメータとして粒子間距離  $d$  をとったが、 $d$  と粒子の体積比  $f$  との間には式(5.8)の関係があるので、 $f$  をパラメータとしても

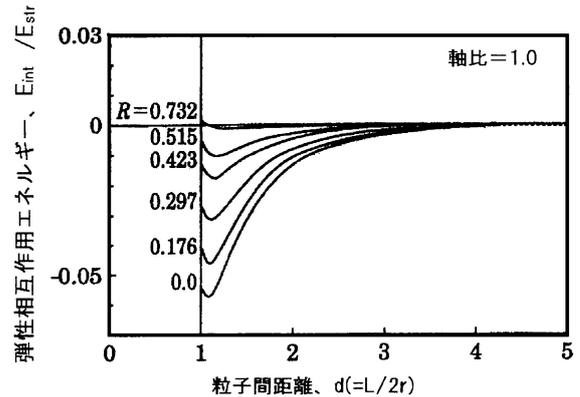


図5.6 相対粒径パラメータ  $R$  による2体粒子間の $\langle 100 \rangle$ 方向の弾性相互作用エネルギーの変化。

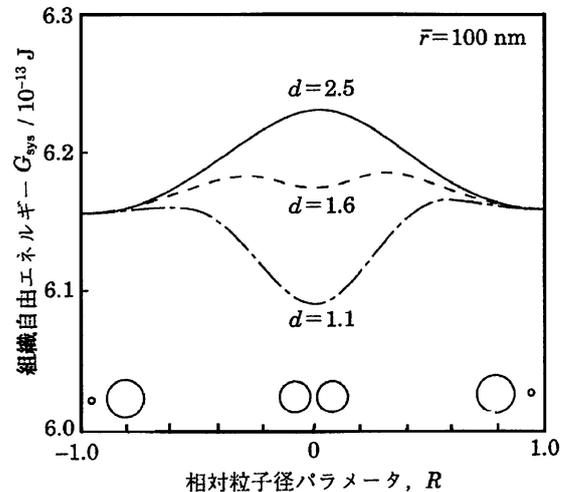


図5.7 粒子間距離の異なる2体粒子の組織自由エネルギーの  $R$  依存性。

同様の議論ができる。すなわち、 $f$ が増えれば $R=0$ におけるエネルギーの落ち込みは大きくなる。

$R$ および $d$ (または $f$ )が変化する時の全エネルギーの変化を、立体的に表わしたのが図5・8の模式図である。図中の太実線はエネルギー面の尾根を示している。この図はRegion II(領域II)と呼ばれる影をつけた領域と、その外側に広がっているRegion I(領域I)と呼ばれる領域から成り立っている。領域Iでは、エネルギーの最小は、 $R=\pm 1$ の所にあるためエネルギーは黒矢印で示す方へ向けて下がっている。一方領域IIでは、 $R=0$ に沿ってエネルギーが極小となる谷が存在する。このようなエネルギーの谷ができるのは、粒子サイズの均一化に伴って粒子間弾性相互作用が大きくなり界面エネルギーの増分を上回った結果である。さらに $f$ が大きくなるにつれて全エネルギー極小の谷はますます深くなり、ついには $R=\pm 1$ のレベルよりも低くなってエネルギー最低となる。

図5・9は図5・8を底面に投影したもので、実線は $\bar{r}=100$  nm、点線は $\bar{r}=50$  nmの分岐図で、粒径の増加によって領域IIが拡大することがわかる。これは平均粒径の増加によって弾性相互作用が増加したことによるものである。この分岐図形は $R$ 、 $d$ (または $f$ )および $r$ から構成されているので、これらの3軸空間で記述すると判りやすい。図5・10はそれを示しており、弾性相互作用が支配する領域IIは、粒子径 $r$ と $f$ が共に大きい領域にワインカップ状に存在する。領域IIの広がり、析出粒子と地相の格子ミスフィットが大きい合金系ほど広い。この3次元分岐図形から、体積率 $f$ の大きな合金

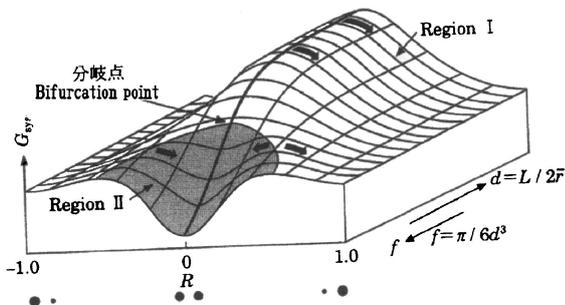


図5・8 相対粒径パラメータ $R$ と粒子間距離 $d$ に対する $G_{\text{sys}}$ の局面。

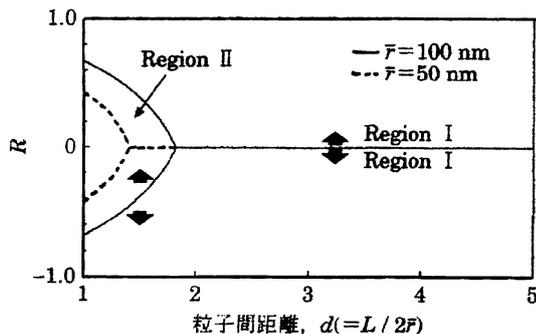


図5・9 組織分岐図形の平均粒径 $\bar{r}$ による差異。

ほど粒径均一化領域IIに入りやすい事が判る。

### 5・3・3 分岐理論から予測される析出粒子の挙動

#### (1) 粒子径の均一化と成長粗大化の停止<sup>(10)</sup>

Ni-Mo合金中の $\text{Ni}_4\text{Mo}$ 析出物について、平均サイズ $\bar{r}$ と時効時間 $t$ との関係は、図5・11(a)のようになる。時効初期には $t^{1/3}$ 則に従い粒子は成長するが、分岐図形の領域IIに入ると成長速度は遅くなり、ついには成長がほとんど停止する。それに伴って、サイズ分布の標準偏差 $\sigma$ の値は、時効が進むにつれて徐々に小さくなる(図5・11(b))。つまり、粒子の成長が停止すると共に、粒子サイズのばらつきも少なくなって来る。したがって、この合金系の場合、多くの粒子が30~40 nmのサイズに揃って来る。すなわち、組織の均一化が起こる。同様の現象は多くの合金で観察されている。この粒子成長の速度論についての理論的計算は川崎、榎本<sup>(11)</sup>が行っており、粒子成長の粗大化の停止がよく再現されている。

このように、弾性拘束が強く弾性エネルギーが支配的な系では、成長速度に関する $t^{1/3}$ 則およびサイズ分布に関するスケール則の両者ともに成立せず、LSW理論あるいはその修正理論は全く役に立たない。さらにTEM観察で明らかとな

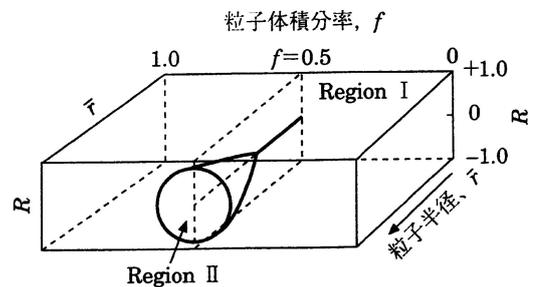


図5・10 領域(Region II)の立体表示。

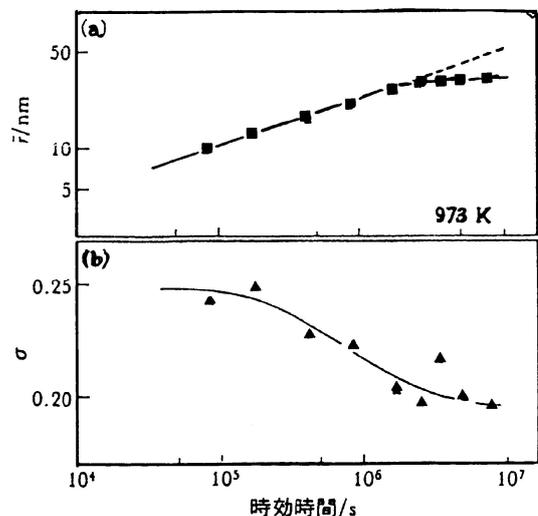


図5・11 弾性拘束が強いNi-Mo合金中の $\text{Ni}_4\text{Mo}$ 粒子の成長挙動(平均サイズと標準偏差)。

