日本金属学会誌 第 47 卷 第 1 号 (1983) 62-66

均一核生成-成長モデルによる生成結晶粒数と反応時間の 計算機シミュレーション解析*

森 福 孝** 三 浦 維 四**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 1 (1983), pp. 62-66

Computer Analysis for the Generated Grain Number and the Reaction Time Using
the Model of Homogeneous Nucleation and Constant Growth Rate

Yoshitaka Mori** and Ishi Miura**

In the nucleation and growth process such as the primary recrystallization, the generated grain number and the reaction time have been studied by computer simulation. Homogeneous nucleation, constant nucleation rate, and constant growth rate are assumed. The generated grain number (n) is shown to increase with increasing nucleation rate (N) and decrease with increasing growth rate (G), and the expressions $n=1.691(N/G)^{0.6573}$ for 2-dimensional reaction and $n=2.183(N/G)^{0.7102}$ for 3-dimensional reaction are obtained. Time for reaction (t) is shown to decrease with increasing nucleation rate and growth rate, and the expressions $t=1.733(G\sqrt{N})^{-0.6690}$ for 2-dimensional reaction and $t=1.744(G\sqrt[3]{N})^{-0.7342}$ for 3-dimensional reaction are obtained. The 2-dimensional equation shows a good agreement with experimental data for the recrystallization of commercial pure aluminium.

(Received August 14, 1982)

Keywords: reaction process, computer simulation, nucleation rate, growth rate,
generated grain number, reaction time, recrystallization

I. 緒 言

金属の組織はさまざまな相変態や再結晶過程を経て形成されるものであり、それぞれの反応について速度論的な解析がなされている^{(1)~(7)}。それらの反応のうち1次再結晶のように一つの相全体が新たな状態に変化するような反応については、Johnson-Mehl⁽¹⁾やAvrami^{(2)~(4)}らの速度論的な解析がある。彼らは、核生成が均一であって核生成および成長速度が反応終了まで一定とみなせる場合について、拡張体積率、拡張表面積率の概念を導入して、時間による反応量の変化を解析的に求めた。

このような反応の進行は、計算機シミュレーションの手法を用いることによって核生成や成長の条件をさまざまに変化させることが可能であり、上記の解析よりはるかに実際に近い組織生成過程を調べることができると考えられる。最近、Mahinら⁽⁸⁾は計算機シミュレーションにより単位体積中に結晶粒組織を作成し、その特性を調べている。また著者らは前報⁽⁹⁾において核生成は均一に起こるとし、単位時間内に一定数だけ起こると限定し、結晶粒が等速で等方的に成長するとした均一核生成-成長モデルを用

いて2次元の組織シミュレート図を作成し、核生成速度および結晶粒成長速度の変化が、結晶粒の大きさの分布や結晶粒の形状の特性値などの形態に与える影響について明らかにした。

本研究は、前報⁽⁹⁾で述べた計算機シミュレーションを基本とし、核生成速度および成長速度を反応の終了まで一定とした場合に、生成結晶粒数および反応に要する時間に与える核生成速度と成長速度の変化の影響を調べ、それらの計算機シミュレーション実験による関係式を求めた。

II. 研究 方 法

1. 核 の 生 成

反応は単位面積または単位体積内でおこるものとした。はじめに核生成速度(N)と成長速度(G)を定め、核生成速度にしたがって、2個または3個の一樣乱数の組によりランダムに与えられた座標点に核生成するものとした。また生成した核は等方的に成長し反応が進行するものとした。ある時刻において与えられた座標点が既反応領域内である場合は時刻はそのまま次の座標点を求め、500個のラン

** 東京医科歯科大学医用器材研究所(Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

* 1981年4月日本金属学会東京大会に一部発表; 金属現象のシミュレーションに関する研究(第4報)

ダムな座標点がすべて既反応領域である時点をもって反応終了とみなし、以後の核生成は起こらないとした。この時点まで発生した核の数を生成結晶粒数(n)とし、最後の核が生成した時間(t_n)と同時に求めた。本研究では核生成速度は単位時間に 10~1000 成長速度 0.01~1.0 の範囲で計算を行なった。

2. 時間による反応量の変化

各核生成時間ごとにその時点までに反応の終了した量を求めた。単位面積を 100×100 の小領域に分割し、それぞれの中心点でその領域を代表させた。各時間ごとに既反応領域内の中心点の数を求め、時間-反応量の関係を調べた。また、既反応領域が全領域の半分を占める時間である 50% 反応時間(t_h)、最後の小領域が反応した時間である反応終了時間(t_e)、それに核生成が終了した時間における未反応領域の量を求めた。この計測には多くの計算時間を要するため 2 次元反応の場合についてのみ行なった。

3. 計算の条件

本計算では核生成位置を一樣乱数を用いて定めているため、用いる一樣乱数によって計算結果が変動する。そこで、一つの条件につき、つぎつぎに異なる一樣乱数を用いて 5~10 回の計算を行ない、その平均値に最も近い計算結果を用いた。なお、一樣乱数の違いによる計算結果の変動の大きさは、生成結晶粒数の最も少ない条件で変動係数((標準偏差/平均値)×100(%))が 8.6% を示した以外はすべて 5% 未満であった。

また n と G および N との関係式、および t と G および N との関係式のそれぞれの係数は最小 2 乗法を用いて求めた。

III. 結 果

1. 2 次元の場合

(1) 生成結晶粒数と核生成速度、成長速度の関係

Fig.1 に生成結晶粒数(n)と核生成速度(N)の関係を成長速度(G)によって示した。また Fig.2 には核生成速度に

Fig.1 Relation between the generated grain number (n) and the nucleation rate (N) at various grain growth rates (G) in the case of 2-dimensional reaction.

Fig.2 Relation between the generated grain number (n) and the growth rate (G) at various nucleation rates (N) in the case of 2-dimensional reaction.

Fig.3 Relation between the generated grain number (n) and the ratio of nucleation rate to the growth rate (N/G) in the case of 2-dimensional reaction.

よる生成結晶粒数と成長速度の関係を示す。いずれも両対数プロットで明確な直線関係を示し、 n は N と G に関するべき関数で与えられ次式で示される。

$$n = 1.628 N^{0.6655} G^{-0.6566} \quad (1)$$

N と G の指数の絶対値がほぼ等しいことから (N/G) について整理し、 n との関係を示したのが Fig.3 である。この直線は式(2)で与えられる。

$$n = 1.691 \left(\frac{N}{G} \right)^{0.6573} \quad (2)$$

(2) 時間による反応量の変化

Fig.4 に例として、核生成速度を 100 とし、成長速度を 0.05, 0.1, 0.5 とした時の反応量の時間依存性を示す。それぞれ S 字型の曲線を示す。

反応に要する時間は、50% 反応時間(t_h)、最後の核の生成した時間(t_n)、反応終了時間(t_e)ともに、 N および G に関して両対数プロットで直線関係を示し、式(3)~(5)で与えられる。

$$t_h = 0.8204 N^{-0.3273} G^{-0.6713} \quad (3)$$

$$t_n = 1.638 N^{-0.3379} G^{-0.6611} \quad (4)$$

$$t_e = 1.602 N^{-0.3217} G^{-0.6750} \quad (5)$$

Fig.4 Reaction curves for the nucleation rate of 100 and for various values of the growth rate (G) in the case of 2-dimensional reaction.

Fig.5 Relation between the reaction times of half reaction time (t_h), last nucleation time (t_n), and last reaction time (t_t) and the product of the growth rate and the square root of the nucleation rate ($G\sqrt{N}$) in the case of 2-dimensional reaction.

N の指数は G の指数のほぼ $1/2$ であり, $(G\sqrt{N})$ について両対数プロットで整理すると, **Fig.5** に示されるように各反応時間について明確な直線関係が得られ, 式(6)~(8)で与えられる.

$$t_h = 0.8685 (G\sqrt{N})^{-0.6667} \quad (6)$$

$$t_n = 1.581 (G\sqrt{N})^{-0.6640} \quad (7)$$

$$t_t = 1.733 (G\sqrt{N})^{-0.6690} \quad (8)$$

なお, 核生成の終了した時間 (t_{n+1}) での未反応領域は, 全体の 0.12~0.84%, 平均 0.47% であった.

(3) 核生成速度, 成長速度の算出

n に関する式(2)と t_h に関する式(8)とから N, G について次式が得られる.

$$N \doteq 1.020 n t_h^{-1} \quad (9)$$

$$G \doteq 2.263 t_h^{-1} n^{-0.5} \quad (10)$$

これらの式は本シミュレーションで仮定した, 核生成が均一であって核生成および成長速度が反応終了まで一定とみなせるような反応において, 生成結晶粒数ならびに反応に要した時間を調べることで, その反応における核生

成速度と成長速度を算出することができることを示している.

2. 3次元の場合

Figs.6, 7 に 3 次元的に核生成 - 成長させた時の生成結晶粒数と反応に要した時間の変化を示す. ここでは反応に要する時間として, 核生成の終了した時間 (t_n) のみ求めた. n は N/G に関して両対数プロットで直線的に増加しており, t_n は $G\sqrt[3]{N}$ に関して両対数プロットで直線的に減少する. これらの直線は次式で与えられる.

$$n = 2.183 \left(\frac{N}{G} \right)^{0.7102} \quad (11)$$

$$t_n = 1.744 (G\sqrt[3]{N})^{-0.7342} \quad (12)$$

また, 式(11), (12)より 3次元における N と G を求める式(13), (14)が導かれる.

$$N \doteq 0.776 n t_n^{-1} \quad (13)$$

$$G \doteq 2.330 n^{-1/3} t_n^{-1} \quad (14)$$

Fig.6 Relation between the generated grain number (n) and the ratio of nucleation rate to the growth rate (N/G) in the case of 3-dimensional reaction.

Fig.7 Relation between the last nucleation time (t_n) and the product of the growth rate and the cube root of the nucleation rate ($G\sqrt[3]{N}$) in the case of 3-dimensional reaction.

IV. 考 察

1. 実測値との比較

本シミュレーションで得られた関係式は, 核生成が均一

であり、核生成速度、成長速度ともに反応終了まで一定であると近似できる反応について成り立つものである。このような近似が成り立つ反応としては、強加工された材料の 1 次再結晶が挙げられるものと思われる⁽¹⁾。

田中⁽¹⁰⁾は、工業用純アルミニウム板の再結晶について、不純物としての鉄含有量を変えた時の再結晶における N ならびに G を測定し、その際の平均結晶粒径を求めている。Table 1 に鉄含有量の異なる 4 種の試料について実測された N , G および再結晶後の平均結晶粒径 (d) とともに、本シミュレーションにより得られた 2 次元反応における関係式 (2) から計算された生成結晶粒数と平均結晶粒径を示した。計算において N , G は実測値を用い、平均結晶粒径は、式 (2) より得られた生成結晶粒数より求められた平均面積に対応する円の直径として求めた。

平均粒径について実測値と計算値を比較すると、粒径の小さなものは両者の差が大きくなる傾向にあるものの、本シミュレーションから得られた関係式による計算値は実測値と良い一致を示している。

Table 1 Nucleation rate (N), growth rate (G), and mean grain size (d) for the recrystallization of commercial pure aluminium measured⁽¹⁰⁾, and calculated values of generated grain number (n) and mean grain size (d).

Measured ⁽¹⁰⁾				Calculated	
Fe content/%	$N/10^4 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$G/10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$d/\mu\text{m}$	$n/10^6 \cdot \text{m}^{-2}$	$d/\mu\text{m}$
0.16	2.7	2.0	85	192	81.5
0.30	4.2	3.3	44	834	39.1
0.45	170	5.0	24	1589	28.3
0.64	750	8.7	20	2126	24.5

2. Johnson-Mehl の式との関係

Johnson-Mehl⁽¹⁾は、核生成が均一であって、核生成速度と成長速度が一定とみなせる反応について反応の進行と時間との関係を数式化しており、2 次元と 3 次元の場合についてそれぞれ式 (15), (16) で与えられる。

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} NG^2 t^3\right) \quad (15)$$

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} NG^3 t^4\right) \quad (16)$$

ここで X はある時間 t までに反応が終了した割合、 N および G はそれぞれ核生成速度と成長速度、 π は円周率である。

本シミュレーションで得られた反応時間と成長速度、核生成速度の関係式 (6) ~ (8) および (12) の指数項はそれぞれ $-\frac{2}{3}$, $-\frac{3}{4}$ であり、これらを $-\frac{2}{3}$, $-\frac{3}{4}$ として整理すると次式 (17) ~ (20) が得られる。

$$NG^2 t_n^3 = 0.6552 \quad (17)$$

$$NG^2 t_n^3 = 3.952 \quad (18)$$

$$NG^2 t_n^3 = 5.205 \quad (19)$$

$$NG^3 t_n^4 = 9.251 \quad (20)$$

2 次元の場合の式 (17) ~ (19) の左辺は式 (15) の指数項と同じ形であり、式 (15) に代入すると、 t_n について $X=0.5017$, t_n について $X=0.9768$, t_t について $X=0.9957$ となり、それぞれの反応の進んでいる時間と非常に良い対応を示す。3 次元の場合についても式 (20) を式 (16) に代入すると、 $X=0.9999$ とほぼ反応が終了した状態を示している。

3. 拡張体積率の概念を導入した計算機シミュレーション結果との比較

2. に述べた Johnson-Mehl の式は Avrami^{(2)~(4)}により導入された拡張体積率の概念を用いることによって得られる。拡張体積率とは、生成したすべての核が互いに衝突しあうことなく成長したと想定した場合の全反応相の体積であり、実際の反応過程においては、衝突した反応相の双方が既反応領域内へも反応を進行し、また反応相内に生成した核の成長による反応量をも含んでいることになる。本シミュレーションにおいては、衝突した反応相の成長は、双方の反応相の成長による粒界の拡張として現われるが、核の生成はその核生成時間において必ず未反応領域内におこるとしている。そこで、拡張体積率の概念を導入した計算機シミュレーションとして、核の生成を未反応領域にかぎらず既に反応した領域内にも生成できるものとし、既反応領域内に生成した核は実際の生成結晶粒数には含まないとして、2 次元で計算を行なった。

得られた核生成数および各反応時間と G , N の関係は次式 (21) ~ (24) で与えられる。

$$n = 0.9388 \left(\frac{N}{G}\right)^{0.6467} \quad (21)$$

$$t_h = 0.8706 (G\sqrt{N})^{-0.6664} \quad (22)$$

$$t_n = 1.459 (G\sqrt{N})^{-0.6270} \quad (23)$$

$$t_t = 2.150 (G\sqrt{N})^{-0.6764} \quad (24)$$

式 (21) ~ (24) を式 (2), (6) ~ (8) と比較すると、拡張体積率の概念を導入した計算結果でも、 $G\sqrt{N}$ の指数の絶対値は約 3% であるが、生成結晶粒数 n は約 44% も減少している。また、 t_h , t_n はほとんど変わらないが、 t_t は約 24% 長時間側にずれる。 n の減少、 t_t の増大とともに、特に反応後期における、既反応領域内に生じるとした実際には反応に関与しない核生成を想定したことによるものと考えられる。

生成結晶粒数 n が 44% 減少することは、平均結晶粒径が約 34% 大きくなることに対応する。このことは工業用純アルミニウム板の 1 次再結晶での実測値と比較すると、核生成は必ず未反応領域内で起こるとした本シミュレーションによる関係式が、拡張体積率の概念を導入して得られた式に比して、より実測値を満足させる式であることが認められた。

V. 結 言

計算機シミュレーションにより、核生成は均一とし、核

生成速度および成長速度を反応の終了まで一定としたモデルを用いて, 1 次再結晶のように一つの相全体が新たな状態に変化するような反応について, 核生成速度, 成長速度を変化させたときの生成結晶粒数と反応に要する時間を求め, それらの関係式を得た. 結果を以下に示す.

(1) 生成結晶粒数(n)は核生成速度(N)と成長速度(G)の比(N/G)のべき関数で表わされ,

$$n=1.691\left(\frac{N}{G}\right)^{0.6573} \quad (2 \text{ 次元})$$

$$n=2.183\left(\frac{N}{G}\right)^{0.7102} \quad (3 \text{ 次元})$$

で与えられる.

(2) 反応に要する時間(t)は 2 次元の場合($G\sqrt{N}$), 3 次元の場合($G\sqrt[3]{N}$)のべき関数で表わされ,

$$t=1.733(G\sqrt{N})^{-0.6690} \quad (2 \text{ 次元})$$

$$t=1.744(G\sqrt[3]{N})^{-0.7342} \quad (3 \text{ 次元})$$

で与えられる.

(3) n, t と G, N の関係式を変形, 整理することにより, 生成結晶粒数と反応に要する時間とから, その反応の核生成速度, 成長速度を求める式を得ることができた.

(4) 工業用純アルミニウム板の再結晶で得られた実測値

と本シミュレーションより得られた 2 次元の生成結晶粒数に関する関係式とはよい一致を示すことが認められた.

(5) 以上, 現在までのところ反応の進行における結晶粒形成や成長に関する理論的解釈は, Johnson-Mehl や Avrami の式によるほかなかったが, ここに示されたシミュレーション解析によって, 生成結晶粒数および反応に要する時間に関して, より実用性のある関係式を導き出すことが可能であることが示された.

本研究の計算には東京大学大型計算機センター HITAC M-200H が用いられた.

文 献

- (1) W.A.Johnson and R.F.Mehl: Trans.AIME, **135** (1939), 416.
- (2) M.Avrami: J.Chem.Phys., **7** (1939), 1103.
- (3) M.Avrami: ibid., **8** (1940), 212.
- (4) M.Avrami: ibid., **9** (1941), 277.
- (5) C.Wert and C.Zener: J.Appl.Phys., **21** (1950), 5.
- (6) J.W.Cahn: Acta Met., **4** (1956), 449.
- (7) F.S.Ham: J.Phys.Chem.Solids, **6** (1958), 335.
- (8) K.W.Mahin, K.Hanson and J.W.Morris, Jr.: Acta Met., **28** (1980), 443.
- (9) 森 福孝, 三浦維四: 日本金属学会誌, **46** (1982), 224.
- (10) 田中孝一: 第 18 回 シンポジウムアルミニウムの再結晶と結晶粒度, 軽金属学会, (1981), 32.