変態速度式から導かれる結晶粒径

梅 本 実* 田 村 今 男**

1. はじめに

結晶粒の大きさは金属の多くの機械的・化学的性質等と密接な関係にある。たとえば、降伏強さに関してはよく知られているように、 $\sigma_y = \sigma_1 + K_y \cdot d^{-1/2}$ で示される Hall-Petch の関係⁽¹⁾が、またシャルピーの破面遷移温度に関しても同様な Petch の関係⁽¹⁾が示されている。このように多結晶金属の性質はその結晶粒径と大いに関係がある。

結晶粒は一般に凝固、非晶質相からの結晶化、再結晶、相変態(以下これらを総称して相変態と呼ぶ)を通して形成される。したがって結晶粒径を制御するにはこれらの反応における粒の形成過程とその結果生じる粒径との関係を理解し、制御すべき対象を明確にしておく必要がある。

相変態過程とその結果生じる相の粒径との関係については、古くは Johnson と Mehl⁽²⁾により取り扱われており、その後 Evans⁽³⁾ や Meijering⁽⁴⁾や著者ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾によりさらに詳細な数学的解析がおこなわれた。またこれらの数学的解析とは別に、近年コンピューター・シミュレーションによる解析もいくつか試みられている⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。本稿では核生成速度・成長速度・母相の粒径などの因子が、相変態の結果生じる相の粒径といかなる関係にあるかについて概説する。ただしここでは凝固や同素変態のように1つの相全体が新たな単一生成相に変わる変態のみを取り扱う。

2. 変 態 速 度 式

相変態の進行過程を表現する場合、最もやさしい問題は成長しつつある粒同志の衝突をいかにして考慮に入れるかである。つまり新しく生成した粒は成長し、他の粒

と衝突するとその接面に沿って成長が止まる。この事が変態率の計算を複雑にするのである。そこで Avrami⁽¹¹⁾ や Johnson と Mehl⁽²⁾は拡張体積率(extended volume fraction)という概念を導入した。この拡張体積率 X_e とは粒が他の粒と衝突しても成長を止めず、また核生成も変態・未変態領域を問わず起こり続けると仮定したとき、すべての粒の体積の合計を試料の体積で割ったものである。従って X_e は1以上になり得る。もし核生成がランダムに起こるとすると真の体積率 X は理論的に

$$X = 1 - e^{-X_e} \quad (1)$$

で与えられる⁽¹¹⁾。この考えを使うと、均一核生成の場合の速度式は核生成速度 I_h 、成長速度 G が時間に依らず一定で核は球状に成長するとした場合

$$\begin{aligned} X &= 1 - \exp \left\{ - \int_0^t \frac{4\pi}{3} I_h G^3 (t-\tau)^3 d\tau \right\} \\ &= 1 - \exp \left(- \frac{\pi}{3} I_h G^3 t^4 \right) \end{aligned} \quad (2)$$

で表現できることがわかる。この式は Johnson-Mehl-Avrami の式として知られている。

ところで母相が多結晶体の場合、核生成は結晶粒界で優先的に起こる。そこで Cahn⁽¹²⁾は拡張体積率と類似の考え方で拡張面積率(extended area fraction)、拡張線分率(extended line fraction)という概念を導入し、粒界表面および粒界の稜で核生成がおこる場合の変態速度式を次のように導いている。

粒界表面核生成の場合

$$X = 1 - \exp \left\{ - 2S_{g,b} G t \int_0^1 1 - e^{-\pi I_s G^2 s^3 \left[\frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x) \right]} dx \right\} \quad (3)$$

粒界稜核生成の場合

$$\begin{aligned} X &= 1 - \exp \left\{ - 2\pi L G^2 t^2 \right. \\ &\quad \times \left. \int_0^1 x \left(1 - e^{-I_e G t^2 \left[\sqrt{1+x^2} - x^2 \ln 1 + \frac{\sqrt{1-x^2}}{x} \right]} \right) dx \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

ただし

I_s : 単位面積当りの粒界表面上での核生成速度

I_e : 単位長さ当りの粒界稜上での核生成速度

* 京都大学助手；工学部金属加工学科

** 京都大学教授；工学部金属加工学科

Grain Size Derived from Transformation Kinetic Equations; Minoru Umemoto, Imao Tamura (Faculty of Eng., Kyoto Univ., Kyoto)

Keywords: grain size, phase transformation, kinetics, nucleation, growth, theory
1984年11月8日受理

$S_{g,b}$: 単位体積当りの粒界面積

L : 単位体積当りの粒界長さ

x : 粒界からの距離を Gt で規格化したもの

であり, I_s, I_e, G は時間によらず一定で, 新相は球状に成長するものと仮定している. そこで次に, これらの変態速度式で表現される変態の結果生じる新相の粒径を考えてみる.

3. 新 相 の 粒 径

(1) 粒径計算の基本原理解

新相の粒径は単位体積当りに生成する粒数で決まる.

図 1 は核生成と成長が同時におこりながら変態が進行する場合を模式的に示したものである. 変態率が X のときの単位体積当りに生成している新相の粒数を n^X とすれば, n^X は次のようにして求められる. すなわち核生成は未変態領域でおこるから, 単位体積当りの核生成速度 I と未変態率 $(1-X)$ の積を時間に関して変態開始から変態率が X になるまでの時間 t まで積分することによって

$$n^X = \int_0^t I\{1-X(t')\} dt' \quad (5)$$

と求められる. また変態が終了した時に生成している粒の数を n^∞ とすると, n^∞ は式 (5) において $I(1-X)$ を時間に関して変態開始から終了まで積分することによって求められる. つまり n^∞ は

$$n^\infty = \int_0^\infty I\{1-X(t')\} dt' \quad (6)$$

で与えられる.

図 1 核生成と成長が同時におこりながら相変態が進行する場合の模式図.

さて次に, 変態終了時での単位体積当りに生成した新相の粒数 n^∞ と新相の平均粒径との関係を考える. ASTM⁽¹³⁾では公称粒径(nominal diameter) D を観察面上での粒 1 個の平均面積 $\bar{a}$ を使って

$$D = \sqrt{\bar{a}} \quad (7)$$

で定義している. n^∞ と D の関係について Gulliver⁽¹⁴⁾ は次のように導いている. 今, 図 2 に示すような高さ H , 断面積 A の単位体積の円柱状の試料を考える. 円柱内の粒の総数を n^∞ , 粒の平均直径(粒に内接および外接

図 2 粒の平均体積とある断面上での粒の平均面積との関係を説明する図.

する 2 つの球の直径の平均) を $\bar{d}$ とすると, 平均粒体積は $k(\bar{d})^3$ と表わせる. ここで k は形状因子である. この円柱を h の幅で分割したとすると, その断面上での平均粒数が n_b であったとすると, 各小片の片面上の粒数の合計 n_t は

$$n_t = n_b \times (\text{slice の数}) = n_b \cdot \frac{H}{h} \quad (8)$$

あるいは, 1 個の粒が切断面上に現われる回数 $\bar{d}/h$ を使って

$$n_t = A \cdot H \cdot n^\infty \frac{\bar{d}}{h} \quad (9)$$

となる. 式 (8), (9) より

$$n_b \cdot \frac{H}{h} = A \cdot H \cdot n^\infty \frac{\bar{d}}{h} \quad (10)$$

$$\therefore n_b = A \cdot n^\infty \bar{d} = \frac{A}{k(\bar{d})^3} \bar{d} = \frac{A}{k(\bar{d})^2} \quad (11)$$

したがって粒 1 個当りの切断面上での平均面積 $\bar{a}$ は

$$\bar{a} = \frac{A}{n_b} = k(\bar{d})^2 \quad (12)$$

となる. したがって

$$n^\infty = \frac{1}{k(\bar{d})^3} = \sqrt{k} (\bar{a})^{-3/2} \quad (13)$$

Gulliver⁽¹⁴⁾は各種多面体における k の値を計算し, 平均して 12 の面を持つ空間充填性の多面体の k の値は約 0.48 であることから, $\sqrt{k} \approx 2/3$ ($k \approx 0.44$) と近似できるとして,

$$n^\infty = \frac{2}{3} (\bar{a})^{-3/2} \quad (14)$$

を与えている. したがって公称粒径 D は n^∞ を使って

$$D = \left(\frac{2}{3n^\infty} \right)^{1/3} \quad (15)$$

と表わせる(ただしこの D と n^∞ の関係は厳密には粒の形や分布により多少変化する).

以上の原理によって変態終了時の新相の粒数や公称粒

径が計算できるわけである。そこで次に個々の変態速度式に即した粒径の計算方法を示す。

(2) 粒径の導出

(i) 均一核生成の場合

Johnson-Mehl 式 (2) に従う変態においては時間 t での未変態率は、

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

で与えられる。従って 3. (1) で示した基本原理に従うと変態終了時での新相の単位体積当りの粒数 n_h^∞ は

$$\begin{aligned} n_h^\infty &= \int_0^\infty I_h (1 - X) dt = \int_0^\infty I_h \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_h G^3 t^4\right) dt \\ &= \int_0^1 \frac{I_h \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_h G^3 t^4\right)}{\frac{dX}{dt}} dX \\ &= \frac{\int_0^1 \frac{dX}{\left(\ln \frac{1}{1-X}\right)^{3/4}}}{4\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/4}} \left(\frac{I_h}{G}\right)^{3/4} \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{4\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/4}} \left(\frac{I_h}{G}\right)^{3/4} \approx 0.896 \left(\frac{I_h}{G}\right)^{3/4} \quad (17) \end{aligned}$$

となる⁽⁶⁾。この式から公称粒径は

$$D_h^\infty = \left(\frac{2}{3n_h^\infty}\right)^{1/3} = 0.906 \left(\frac{I_h}{G}\right)^{-1/4} \quad (18)$$

となる。つまり均一核生成の場合、得られる新相の平均粒径は核生成速度 I_h 、成長速度 G の個々の値によって決まるのではなく、比 I_h/G の値によって決定される。たとえば、粒径を細かくするためには I_h/G の値を大きくすればよいわけである。

(ii) 粒界核生成の場合

粒界核生成の場合、粒界上での核生成場所は図 3 に示のように粒の表面(surface)、稜(edge)、角(corner)の 3 種類に細分される。ここでは結晶粒の表面と稜で核生成がおこる場合、特にそれぞれが単独に核生成場所となる場合について新相の粒径を考えてみる。

まず、粒界表面だけで核生成がおこる場合、核生成は粒界表面が完全に新相に埋めつくされるまでおこる。今、粒

図3 母相の粒(14面体で示す)界における3種類の核生成場所。

界表面上単位面積当りの核生成速度を I_s 、粒界表面の変態面積率を Y とすると、粒界表面が新相に埋めつくされるまでに粒界単位表面積当りに生成する新相の粒の数 n_s^∞ は

$$\begin{aligned} n_s^\infty &= \int_0^\infty I_s (1 - Y) dt \\ &= \int_0^1 \frac{I_s \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_s G^2 t^3\right)}{\frac{dY}{dt}} dY \\ &= \frac{\int_0^1 \frac{dY}{\left(\ln \frac{1}{1-Y}\right)^{2/3}}}{(9\pi)^{1/3}} \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3} \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{(9\pi)^{1/3}} \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3} \approx 0.879 \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3} \quad (19) \end{aligned}$$

となる⁽⁶⁾。次に母相粒子数、母相粒界面積を試料の単位体積当りそれぞれ N_v 、 $S_{g,b}$ とすると、変態終了時に母相粒子 1 個当りに生成した新相粒子の数 N_s は

$$N_s = \frac{n_s^\infty S_{g,b}}{N_v} \quad (20)$$

となる。 N_v 、 $S_{g,b}$ は母相の公称粒径 D_p を使って、それぞれ

$$N_v = \frac{2}{3D_p^3} \quad (21)$$

$$S_{g,b} = \frac{4}{\sqrt{\pi} D_p} \quad (22)$$

と表わせる。そこで式 (19)、(21)、(22) を式 (20) に代入すると N_s は

$$\begin{aligned} N_s &= \frac{n_s^\infty \cdot S_{g,b}}{N_v} = \frac{0.879 \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3} \frac{4}{\sqrt{\pi} D_p}}{\frac{2}{3D_p^3}} \\ &\approx 2.98 \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3} D_p^2 \quad (23) \end{aligned}$$

となる⁽⁶⁾。今、母相と新相の粒の形が相似であるとする、母相の粒界表面が核生成場所となる場合の新相の公称粒径 D_s^∞ は

$$D_s^\infty = \frac{D_p}{(N_s)^{1/3}} = 0.695 \left(\frac{I_s}{G}\right)^{-2/9} D_p^{1/3} \quad (24)$$

で表わせる。つまり、母相の粒界表面が核生成場所となる場合、新相の粒径は母相の粒径の $1/3$ 乗に比例することになる。さらにこの式からわかることは、新相の粒径は粒界表面上での核生成速度 I_s と成長速度 G の比に依存し、それらの個々の値に依存しないことである。

次に粒界の稜だけで核生成がおこる場合について考えてみる。単位長さの粒界の稜当りに変態終了までに生成する新相粒子の数は、単位長さの粒界稜上での核生成速度 I_e と粒界稜上での未変態率 $(1 - Z)$ の積を、変態開始

から終了まで積分することによって得られる。つまり n_e^∞ は

$$\begin{aligned} n_e^\infty &= \int_0^\infty I_0(1-Z) dt = \int_0^1 \frac{I_0 \exp(-I_0 G t^2)}{\frac{dZ}{dt}} dZ \\ &= \frac{\int_0^1 \frac{dZ}{\left(\ln \frac{1}{1-Z}\right)^{1/2}}}{2} \left(\frac{I_0}{G}\right)^{1/2} \\ &= 0.886 \left(\frac{I_0}{G}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (25)$$

となる。また、母相粒子 1 個当りの新相粒子の数 N_e は、単位体積当りの母相粒界長さ L を使って

$$N_e = \frac{L \cdot n_e^\infty}{N_v} \quad (26)$$

で表わせる。今、母相の粒が図 3 に示すような同じ大きさの 14 面体でできていると仮定すると、 L と N_v が母相の公称粒径 D_p で表わせ、 N_e は結局

$$N_e = 5.58 \sqrt{\frac{I_0}{G}} D_p \quad (27)$$

となる。従って母相の粒界長が核生成場所となる場合の新相の公称粒径 D_e^∞ は

$$D_e^\infty = 0.564 \left(\frac{I_0}{G}\right)^{-1/6} D_p^{2/3} \quad (28)$$

となる。つまり、新相の粒径は母相の粒径の $2/3$ 乗に比例する。さらに新相の粒径は粒界長さでの核生成速度 I_0 と成長速度 G の比に依存することになる。

以上、新相の粒径を 3 種類の核生成場所について核生成速度、成長速度、母相の粒径を使って表現する方法を示したが結果をまとめると表 1 のようになる。この表からわかるように、新相の粒径はあらゆる核生成場所において核生成速度と成長速度の比に依存し、それらの個々の値に依存しない。さらに核生成場所が均一、粒界表面、粒界稜へと変化するにつれ、母相の粒径の効果が大きくなっているのがわかる。

表 1 各核生成場所についての変態終了時の新相の粒数と粒径。

	単位体積，面積，長さ当りの新相の粒数	新相粒の直径
均 (J-M)	$n_h^\infty = 0.896 \left(\frac{I_h}{G}\right)^{3/4}$	$D_h^\infty = 0.906 \left(\frac{I_h}{G}\right)^{-1/4}$
粒界表面 (Cahn)	$n_s^\infty = 0.879 \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3}$	$D_s^\infty = 0.695 \left(\frac{I_s}{G}\right)^{-2/9} D_p^{1/2}$
粒界稜 (Cahn)	$n_e^\infty = 0.886 \left(\frac{I_0}{G}\right)^{1/2}$	$D_e^\infty = 0.564 \left(\frac{I_0}{G}\right)^{-1/6} D_p^{2/3}$

(3) 変態途中の粒径

再結晶等においては再結晶終了直後から粒成長が開始する。そのため再結晶粒径を実験的に測定することは困

難である。このような場合、再結晶途中の粒径から再結晶粒径を見積ると便利である。そこで変態途中の粒径と変態終了時の粒径の関係について考えてみる。

均一核生成の場合、変態率が X のときの公称粒径 D_h^X と変態終了時の粒径 D_h^∞ の比 D_h^X/D_h^∞ は次のようにして求められる。式 (15) より、 D_h^X 、 D_h^∞ はそれぞれ

$$D_h^X = \left(\frac{2X}{3n_h^X}\right)^{1/3} \quad (29)$$

$$D_h^\infty = \left(\frac{2}{3n_h^\infty}\right)^{1/3} \quad (30)$$

と表わせる。従って、 D_h^X/D_h^∞ は

$$\frac{D_h^X}{D_h^\infty} = \left(\frac{Xn_h^\infty}{n_h^X}\right)^{1/3} \quad (31)$$

で与えられる。 n_h^X/n_h^∞ は

$$\frac{n_h^X}{n_h^\infty} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \int_0^X \frac{dX}{\left(\ln \frac{1}{1-X}\right)^{3/4}} \quad (32)$$

であるから、これを式 (31) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{D_h^X}{D_h^\infty} &= \left\{ \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \right\}^{1/3} \left\{ \frac{X}{\int_0^X \frac{dX}{\left(\ln \frac{1}{1-X}\right)^{3/4}}} \right\}^{1/3} \\ &= 1.536 \left\{ \frac{X}{\int_0^X \frac{dX}{\left(\ln \frac{1}{1-X}\right)^{3/4}}} \right\}^{1/3} \end{aligned} \quad (33)$$

となる。 I_h/G の項は消去され、 D_h^X/D_h^∞ は I_h/G の値には無関係で変態率 X のみの関数となる。

次に、粒界表面で核生成がおこる場合、単位粒界表面に生成している新相の粒数を粒界表面の変態率 Y の関数で表わすことができる。粒界表面変態率が Y のときに、単位粒界表面当りに生成している新相の粒数を n_s^Y とすると n_s^Y/n_s^∞ は

$$\begin{aligned} \frac{n_s^Y}{n_s^\infty} &= \frac{\int_0^Y \frac{dY}{\left(\ln \frac{1}{1-Y}\right)^{2/3}}}{(9\pi)^{1/3} \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3}} \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{(9\pi)^{1/3} \left(\frac{I_s}{G}\right)^{2/3}} \\ &= \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \int_0^Y \frac{dY}{\left(\ln \frac{1}{1-Y}\right)^{2/3}} \end{aligned} \quad (34)$$

となる。この場合も I_s/G の項が消去され、 n_s^Y/n_s^∞ は粒界表面変態率 Y のみの関数となる。

同様に粒界の稜上で核生成がおこる場合、粒界稜占拠率が Z のときに単位稜長さ当りに生成している新相の粒数を n_e^Z とすると n_e^Z/n_e^∞ は

$$\begin{aligned}
 \frac{n_e^Z}{n_e^\infty} &= \frac{\int_0^Z \frac{dZ}{\left(\ln \frac{1}{1-Z}\right)^{1/2}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{I_e}{G}\right)^{1/2}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \frac{dZ}{\left(\ln \frac{1}{1-Z}\right)^{1/2}} \quad (35)
 \end{aligned}$$

となる。ここでも I_e/G の項は消え、 n_e^Z/n_e^∞ は Z のみの関数となる。図 4 に式 (33), (34), (35) で与えられる関係を示す。このグラフより変態終了時の粒径を変態途中の粒径または粒数から見積ることができる。

図 4 D_h^X/D_h^∞ , n_s^Y/n_s^∞ と n_e^Z/n_e^∞ の値の X, Y, Z による変化。

(4) 2種類以上の核生成場所が働く場合

これまでの議論では核生成は唯一種類の場所でおけるとした。しかし、実際の相変態などでは、核生成は2種類以上の場所で同時におこる。そこで2種類以上の核生成場所が同時に働く場合の新相の粒径について考えてみる。具体例として、新相が母相の粒内に均一に核生成すると同時に、粒界表面に核生成する場合について説明する。図 5 はこの状況を模式的に示したものであるが、この場合の基本的な考え方は、各核生成場所が変態の進行に伴っていかに新相によって占められるかを計算することにある。まず粒界表面について考えると、それは粒界表面で核生成した粒によって占められる部分と、粒内で核生成した粒によって占められる部分がある。粒界表面で核生成した粒による粒界表面の拡張面積率 Y_s^{eX} は

$$Y_s^{eX} = \frac{\pi}{3} I_s G^2 t^3 \quad (36)$$

粒内で核生成した粒による粒界表面の拡張面積率 Y_i^{eX} は

図 5 核生成が母相の粒内と粒界表面で同時におこる場合の変態の模式図。斜線を施した円は粒内で核生成したものを、点を施した円は粒界表面で核生成したものを表わしている。

$$Y_i^{eX} = \frac{\pi}{3} I_h G^3 t^4 \quad (37)$$

と表わせる。従ってこの両者によって粒界表面が新相によって占められている時間 t における割合 Y_t は

$$Y_t = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\pi}{3} I_s G^2 t^3 + \frac{\pi}{3} I_h G^3 t^4\right)\right\} \quad (38)$$

で与えられる。これを使って、変態終了までに母相の単位体積当りに粒界表面から核生成する新相粒子の数は

$$n_s^\infty = \frac{2.26}{D_p} \int_0^\infty I_s (1 - Y_t) dt \quad (39)$$

で与えられる。次に粒内について考えると、それは粒界表面で核生成した粒によって占められる部分と、粒内で核生成したものによって占められる部分とがある。粒界表面で核生成した粒による拡張体積率は

$$X_s^{eX} = \frac{4.51}{D} G t \int_0^1 \left(1 - e^{-\pi I_s G^2 t^3 \left[\frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x)\right]}\right) dx \quad (40)$$

また、粒内で核生成した粒による拡張体積率は

$$X_h^{eX} = \frac{\pi}{3} I_h G^3 t^4 \quad (41)$$

である。従って、粒界表面および粒内で核生成した新相の粒の時間 t における体積率 X_t は

$$X_t = 1 - \exp\{- (X_s^{eX} + X_h^{eX})\} \quad (42)$$

となる。従って、単位積当りの母相の粒内で核生成した粒の総数は

$$n_h^\infty = \int_0^\infty I_h (1 - X_t) dt \quad (43)$$

で表わされる。新相の総粒子数 n^∞ は、これらの合計として与えられる。つまり

$$n^\infty = n_s^\infty + n_h^\infty \quad (44)$$

従って、母相粒1個当りの新相の粒数 N^∞ は

$$\begin{aligned}
N^\infty &= \frac{3}{2} D_p^3 n^\infty \\
&= 3.39 D_p^2 \int_0^\infty I_s \exp[-(Y_s^e X + Y_h^e X)] dt \\
&\quad + \frac{3}{2} D_p^3 \int_0^\infty I_h \exp[-(X_s^e X + X_h^e X)] dt \quad (45)
\end{aligned}$$

で表わされる。

図 6 は上の方法で行なった計算の一例である。母相粒 1 個当りの新しい相の粒数を比 I_h/I_s に対してプロットしてある。ここで母相の粒径は $50 \mu\text{m}$ 、 I_h/G の値を $5 \times 10^6 (\text{mm}^{-4})$ とした。図中には $(N_s + N_h)/N_s (=R)$ の値もプロットしてある。ここで N_s 、 N_h は母相粒 1 個当りに生成した新相粒数のうち、それぞれ粒界表面および粒内で核生成した粒数である。このグラフより R の値は粒内での核生成が粒界のそれに比べて活発になるにつれ（つまり I_h/I_s の値が大きくなるにつれ）大きくなっていく様子がわかる。

図 6 核生成が母相の粒内と粒界表面で同時におこる場合の N_s 、 N_h 、 $N_s + N_h$ 、 R の値の I_h/I_s による変化。ただし、母相の粒径を $50 \mu\text{m}$ 、 $I_h/G = 5 \times 10^6 (\text{mm}^{-4})$ として計算した。

(5) 連続冷却変態により生成した新相の粒径

これまでの議論は等温変態を対象としてきたが、凝固、再結晶、相変態などは等温よりもむしろ連続冷却中におこる場合が多い。冷却速度を制御することは新相の粒径を制御する最も重要な手段の 1 つである。連続冷却変態により生成した新相の粒径は次のようにして導くことができる。まず、冷却曲線を図 7 に示すような微小時間の等温保持の集合と考える。変態開始温度 T_e からある温度 T までの冷却中に生成する新相粒数 $n(T)$ は、各温度での核生成速度 $I(T)$ とその時の未変態率 $1 - X(T)$ と保持時間 Δt_i との積を合計することにより得られる。つまり $n(T)$ は

図 7 等温保持の集合として表現した冷却曲線。

$$n(T) = \sum_{i=1}^k I(T_i) \{1 - X(T_i)\} \Delta t_i = \sum_{i=1}^k \frac{I(T_i) \{1 - X(T_i)\}}{\frac{\Delta T_i}{\Delta t_i}} \Delta T_i \quad (46)$$

で表わされる。温度間隔を無限に細かくとるとサンメーションは積分に置き換えられ $n(T)$ は

$$n(T) = \int_T^{T_e} \frac{I(T) \{1 - X(T)\}}{-\frac{dT}{dt}} dT \quad (47)$$

となる。ここで冷却速度 $Q(T) (= -dT/dt)$ を使うと $n(T)$ は

$$n(T) = \int_T^{T_e} \frac{I(T)}{Q(T)} \{1 - X(T)\} dT \quad (48)$$

と表わせる。

均一核生成の場合、冷却中の温度 T における変態率は

$$X(T) = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi}{3} \int_T^{T_e} \frac{I_h(T_a)}{Q(T_a)} \left\{ \int_T^{T_a} \frac{G(T')}{Q(T')} dT' \right\}^3 dT_a\right] \quad (49)$$

で与えられる。ただし、ここで $I_h(T)$ 、 $G(T)$ は温度のみの関数で、熱履歴には依存しないと仮定している。この式を使って、温度 T まで冷却したときに生成している粒数 $n_h(T)$ は

$$\begin{aligned}
n_h(T) &= \int_T^{T_e} \frac{I_h(T)}{Q(T)} \\
&\quad \exp\left[-\frac{4\pi}{3} \int_T^{T_e} \frac{I_h(T_a)}{Q(T_a)} \left\{ \int_T^{T_a} \frac{G(T')}{Q(T')} dT' \right\}^3 dT_a\right] dT \quad (50)
\end{aligned}$$

で与えられる。同様にして粒界表面で核生成がおこる場合の粒数 $n_s(T)$ 、粒界稜上で核生成がおこる場合の粒数 $n_e(T)$ は、それぞれ次式で与えられる。

粒界表面核生成の場合

$$\begin{aligned}
n_s(T) &= \int_T^{T_e} \frac{I_s(T)}{Q(T)} \\
&\quad \exp\left[-\pi \int_T^{T_e} \frac{I_s(T_a)}{Q(T_a)} \left\{ \int_T^{T_a} \frac{G(T')}{Q(T')} dT' \right\}^2 dT_a\right] dT \quad (51)
\end{aligned}$$

粒界稜上核生成の場合

$$n_0(T) = \int_T^{T_c} \frac{I_0(T)}{Q(T)} \exp \left[-2 \int_T^{T_c} \frac{I_0(T_a)}{Q(T_a)} \left\{ \int_T^{T_a} \frac{G(T')}{Q(T')} dT' \right\} dT_a \right] dT \quad (52)$$

これらの式を使うと連続冷却変態により生成する粒数が求められ粒径が計算できる。しかし、これらの式からわかるように連続冷却変態によって生成する粒数は核生成速度および成長速度それぞれの値に依存し、等温変態のように両者の比だけでは決まらない。ところで、今核生成速度と成長速度の比が温度によらず一定という条件で連続冷却変態を考えてみる。この条件は Avrami⁽¹¹⁾によって“isokinetic”と呼ばれている。この条件が成立するとき、変態終了時の新相の粒数は各核生成場所について、それぞれ

均一核生成の場合

$$n_h^\infty = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{4\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/4}} \left\{ \frac{I_h(T)}{G(T)} \right\}^{3/4} \cong 0.896 \left\{ \frac{I_h(T)}{G(T)} \right\}^{3/4} \quad (53)$$

粒界表面核生成の場合

$$n_s^\infty = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{(9\pi)^{1/3}} \left\{ \frac{I_s(T)}{G(T)} \right\} \cong 0.880 \left\{ \frac{I_s(T)}{G(T)} \right\}^{2/3} \quad (54)$$

粒界稜核生成の場合

$$n_e^\infty = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{2} \left\{ \frac{I_e(T)}{G(T)} \right\}^{1/2} \cong 0.886 \left\{ \frac{I_e(T)}{G(T)} \right\}^{1/2} \quad (55)$$

となる。つまり isokinetic な条件下では、生成する新相の粒数は等温変態と同様に核生成速度と成長速度の比のみで決まり、冷却速度の影響をまったく受けないことがわかる。そして粒径に対する冷却速度の影響は、isokinetic な条件からのずれ方で決まり、核生成速度と成長速度の比が温度の低下とともに大きくなっていく場合には、冷却速度が速い程新相の粒径は細くなり、逆にその比が温度の低下とともに小さくなっていく場合には、冷却速度が速い程新相の粒径は大きくなる。

4. 結晶粒組織の計算機シミュレーション

近年、計算機シミュレーションの手法を用いて、変態過程と得られる組織との関連についての研究がおこなわれている⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾。ここでは、それらのうちで3次元の組織を取り扱った研究の例を紹介する。Mahin ら⁽⁸⁾は核生成が変態の開始時だけでおこり、成長だけで変態が進行する“Cellular”タイプと、核生成と成長が刻々おこりながら変態が進行する Johnson-Mehl タイプの2つの変態様式について、等方的粒成長がおこった場合の3次元結晶粒組織を計算機シミュレーションによって作り、その2次元断面上での組織の特徴を調べている。

計算機シミュレーションによって得られた Cellular

および Johnson-Mehl タイプの変態終了時の組織の例を図8(a),(b)に示す。Cellular 組織(図8(a))では粒界は直線であるのに対して Johnson-Mehl 組織(図8(b))では核生成時間の異なる粒同志が接触して粒界を形成するので、粒界は一般に双曲線で、図9に示すように先に生成した粒に向かって凸になっている。また、Johnson-Mehl 組織では粒界がわん曲していることから2次元断面上には図8(b)に矢印で示すような円形の粒(“caps”)が観察される(Johnson-Mehl 組織のこのようなわん曲した粒界は形成された直後から表面張力により曲率の中心へ向って動き始めるはずであるので、変態終了時には図8(b)よりももっと直線的な界面をもつ組織になるであろう)。さらに両組織の特徴として Mahin ら⁽⁸⁾は Cellular, Johnson-Mehl 組織とも2次元断面上での平均の辺数は6で粒1個の平均面積は、セル組織, Johnson-Mehl 組織でそれぞれ

$$\bar{a}_c = 0.689 \left(\frac{1}{n^\infty} \right)^{2/3} \quad \text{cell 組織} \quad (56)$$

$$\bar{a}_{JM} = 0.871 \left(\frac{I_h}{G} \right)^{-1/2} \quad \text{J-M 組織} \quad (57)$$

で与えられることを示した。これらは Meijering⁽⁴⁾によ

図8 計算機シミュレーションにより作図した Cellular 組織(a)と Johnson-Mehl 組織(b)の例。

図9 Johnson-Mehl 組織における核生成時間の異なる粒同志の衝突によってできる界面。

り数学的に導かれたものとよい対応を示している。

ところで計算機シミュレーションが最も威力を発揮するのは分布を正確に求めるところである。図 10 は J-M 組織における 2 次元断面での公称粒径の分布の計算例であり、粒の出現頻度を平均公称粒径 $\bar{D}$ で規格化した粒径に対してプロットしてある。図中には Scheil ら⁽¹⁵⁾ によって測定された再結晶した Armco 鉄の粒径分布も描いてあるが両者がよく対応しているのがわかる。これ以外にも 2 次元断面上での粒切片長さの分布なども求められている⁽⁸⁾。

図 10 計算機シミュレーションにより求めた Johnson-Mehl 組織における粒径分布と Scheil らが再結晶したアームコ鉄において実測した粒径分布の比較。

これに対して、分布を数学的に求める試みは Johnson-Mehl⁽²⁾により粒径に関して一部おこなわれているものの、粒径は粒の生成時間にのみ依存すると近似したものであり、正確な分布の導出は非常に複雑な計算となろう。分布を求める問題は計算機が活躍できる分野といえる。

5. おわりに

金属の種々な性質はその結晶粒径と大いに関係がある。特に機械的性質に関しては、結晶粒の微細化は材料の強度と靱性を同時に改善する数少ない構造因子である。結晶粒は凝固、再結晶、相変態を通して形成され

る。従ってこれらの過程がいかにして結晶粒径を決めているのかを理解しておくことは重要である。本稿は相変態速度式とその変態の結果生じる粒径との関係についてまとめたものである。現実の個々の変態に適用するにあたってはそれぞれの変態に応じたいくつかの改良が必要であろうが、本稿での結果を要約すると、結晶粒径は核生成速度と成長速度の比に依存し、この値を大きくする程粒径は小さくなるといえる。

鋼の加工熱処理の分野で最近注目を浴びている制御圧延はフェライト粒の細粒化をとおして強度と靱性の優れた鋼を得ようとするものであるが、オーステナイトを再結晶させたり、加工硬化させたり、またフェライト変態温度域で急冷したりすることは実は、フェライトの核生成速度と成長速度の比を大きくし、フェライトの細粒化を計っていることにほかならない。粒径を材料の使用目的に応じて制御していくという観点からは、核生成速度と成長速度の比をいかにして制御するかについて議論する必要がある、それは今後の重要な課題であろう。

文 献

- (1) N. J. Petch : *Fracture*, Ed. by Averbach *et al.*, Wiley, (1959), 54.
- (2) W. A. Johnson and R. F. Mehl : *Trans. AIME*, **135** (1939), 416.
- (3) U. R. Evans : *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945), 365.
- (4) J. L. Meijering : *Phillips Res. Rep.*, **8** (1953), 270.
- (5) 梅本 実, 大塚秀幸, 田村今男 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1983・10月), p. 178.
- (6) M. Umemoto, H. Ohtsuka and I. Tamura : 投稿中.
- (7) K. W. Mahin, K. Hanson and J. W. Morris, Jr. : *Computer Simulation for Materials Application*, Ed. by R. J. Aresenault, *et al.*, National Bureau of Standard, (1976), 31.
- (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) 森 福孝, 三浦維四 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 62.
- (11) M. Avrami : *J. Chem. Phys.*, **7** (1939), 1103 ; **8** (1940), 212.
- (12) J. W. Cahn : *Acta Met.*, **4** (1956), 449.
- (13) ASTM Designation E 112-82.
- (14) G. H. Gulliver : *J. Inst. Metals*, **19** (1918), 145.
- (15) E. Scheil and H. Warst : *Z. Metallk.*, **28** (1936), 340.