

時間に依存しない駆動力にもとづく核形成挙動

齊藤 良行*・本庄 稔*²・森本 賢治*²・小西 徹治*・北田 韶彦*

Nucleation Kinetics in Materials with a Time-independent Driving Force during Phase Transformation

Yoshiyuki SAITO, Minoru HONJO, Kenji MORIMOTO, Tetsuji KONISHI and Akihiko KITADA

Synopsis : The dynamics of clusters during phase transformation can be described by the Fokker-Planck equation. In this paper asymptotic behaviours of the Fokker-Planck equation were investigated. The driving force for nucleation in an infinite system is time dependent and the nucleation rate approaches a constant value, steady state nucleation rate. However, if the driving force is constant during the phase transformation, the number of clusters having the critical size increases with time. Therefore, the number of the stable clusters increases with time in the case that an external driving force is applied to compensate the decrease in the chemical driving force. This result may be helpful to develop a new method of thermomechanical control process.

Key words: nucleation; Fokker-Planck equation; constant driving force; phase transformation; Becker-Döring theory.

1. はじめに

20世紀後半に飛躍的な発展を遂げた加工熱処理技術により、高性能の構造材料が安定に大量生産できるようになった¹⁾。21世紀における構造材料開発の大きな目標の一つは、こうした組成を単純化し、省資源化を図ると同時にリサイクルも可能とするような高性能材料の製造技術の確立にあるといっても過言ではない。現在この目標を達成するための不可欠の手段である結晶粒の超微細化をめざして、精力的な研究が行われ、ゴールも見えつつあるようにも思えるが、最終的な解決にはさらなるブレークスルーが必要であろう。

結晶粒を微細化に関して核形成の観点から考えると、相変態時に大量の小さな核を持続的に形成させることがポイントとなる。本論文は核形成理論を用いて臨界核形成の動力学を詳細に再考し、組織形成との関連について検討してみる。

2. 核形成の動力学理論—Fokker-Planck方程式の導出

まず最初に核形成の動力学を記述する Fokker-Planck 方程式を導出する。Becker と Döring²⁾ はゆらぎにより形成された準安定なクラスターが偶然に一定の大きさに達したときそのまま成長して行くという考えに基づき、クラスター形成過程を以下のように定式化した。Becker-Döring (BD) 理論の出発点は時間 t におけるサイズ l のクラスターの平

均個数 (クラスター分布関数に相当する) $n(l, t)$ の時間変化を示す式である。BD理論では $n(l, t)$ の時間発展は単原子とクラスターとの吸着-離脱メカニズムのみに依存すると仮定している。クラスター同士の合体による成長は考慮しない。 $l-1$ からサイズ l への単位体積あたりのクラスターの成長速度を $J(l)$ とする。 $J(l)$ は以下の式で記述できる。

$$J(l) = a(l-1)n(l-1, t) - b(l)n(l, t) \dots \dots \dots (1)$$

ここで $a(l-1)$ は単原子がサイズの $l-1$ のクラスターに吸着する速度係数を示し、 $b(l)$ はサイズ l のクラスターから単原子が離脱する速度係数を示す。 l からサイズ $l+1$ へのクラスターの成長による個数の減少も考慮すれば、 $n(l, t)$ の変化は以下ようになる。

$$\frac{n(l, t + \Delta t) - n(l, t)}{\Delta t} = J(l) - J(l+1) \dots \dots \dots (2)$$

熱平衡状態では下記の詳細釣り合い原理が成り立つとして、(1)式の係数 $a(l-1)$ と $b(l)$ との関係を求める。熱平衡状態では吸着速度と離脱速度が同じになるとしてこの詳細釣り合い原理が導かれる。

$$a(l-1)n_0(l-1) = b(l)n_0(l) \dots \dots \dots (3)$$

平衡状態でのクラスター分布関数 $n_0(l)$ は droplet モデルにより以下の式で記述できる。

$$n_0(l) = n(1) \exp \left[- \frac{\varepsilon(l)}{k_B T} \right] \dots \dots \dots (4)$$

ここで $\varepsilon(l)$ はサイズ l のクラスターを形成するのに要する

平成 12 年 3 月 27 日受付 平成 12 年 5 月 22 日受理 (Received on Mar. 27, 2000; Accepted on May 22, 2000)

* 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku Tokyo 169-8555)

*² 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University)

仕事（クラスター形成エネルギー）を表す。古典論では $\epsilon(l)$ はクラスター形成に伴う駆動力の変化を示すバルク項と界面エネルギー項の和で記述できるとしている³⁾。

$$\epsilon(l) = \alpha_0 l^{2/3} - \beta_0 l \dots\dots\dots (5)$$

ここで α_0 は界面エネルギーに比例する定数であり、 β_0 はマトリクスと析出相の化学的自由エネルギーの差を表す定数である。物質の流れ $J(l)$ は(1)式と(3)式により以下のように記述できる。

$$J(l) = -a(l-1)n_0(l-1) \frac{\partial}{\partial l} \left[\frac{n(l-1, t)}{n_0(l-1)} \right] \dots\dots\dots (6)$$

(6)式を(2)式に代入し、さらに $\Delta t \rightarrow 0$ とすれば、

$$\frac{\partial n(l, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left[\frac{n(l, t)}{n_0(l)} \right] \right] \dots\dots\dots (7)$$

これがクラスター形成の kinetics を記述する Fokker-Planck 方程式である。

サイズ l が小さいクラスターの初期分布 $n(l, 0)$ は平衡分布 $n_0(l)$ に非常に近く、系の過冷度に依存しないと仮定できる。この条件が成り立つとき、 $t > 0$ において一定の緩和時間経過後 $n(l, t)$ は時間に依存しない定常分布 $n_s(l)$ に漸近すると考えられる。このとき定常分布関数 $n_s(l)$ は以下の式を満足する。

$$a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left[\frac{n_s(l)}{n_0(l)} \right] = -J_s = \text{const.} \dots\dots\dots (8)$$

ここで J_s は定常核形成頻度を表す。

3. Fokker-Planck 方程式の性質

3.1 定常核形成頻度

Fokker-Planck 方程式の定性的な性質を利用して、定常解の存在を示す。ただしここでは無限に大きな系を想定し、駆動力の低下による核形成の停止はないものとする。

次のような変数変換を行い、

$$u(l, t) = \frac{n(l, t) - n_s(l)}{n_0(l)} \dots\dots\dots (9)$$

Fokker-Planck 方程式を以下のように書き換える。

$$n_0(l) \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right] \dots\dots\dots (10)$$

これを变形すると

$$n_0(l) \frac{\partial u(l, t)}{\partial t} = a(l)n_0(l) \frac{\partial^2 u(l, t)}{\partial l^2} + \frac{\partial}{\partial l} [a(l)n_0(l)] \frac{\partial u}{\partial l} \dots\dots (11)$$

ここで $n_s(l)$ は時間に依存しないサイズ分布関数とする。

(10)式の境界条件を以下に示す。

$$u(l, t) = 0, \quad l \rightarrow 0, \quad u(l, t) = 0, \quad l \rightarrow \infty \dots\dots\dots (12)$$

$u(l, t) \equiv 0$ でなければ、上記の境界条件を満足する $u(l, t)$ は必ず正の極大値と負の極小値をもつ。

$\delta u / \delta l = 0$ における解の性質を考える。極大値を与えるクラスターサイズ $l = l_1(t)$ において

$$\frac{\partial u(l_1(t), t)}{\partial l} = 0, \quad \frac{\partial^2 u(l_1(t), t)}{\partial l^2} < 0 \dots\dots\dots (13)$$

陰関数 $l = l_1(t)$ に沿っての $u(l, t)$ の値の時間変化を考える。このとき $F(t, l, u, \partial u / \partial l, \partial^2 u / \partial l^2)$ を

$$F \left(t, l, u, \frac{\partial u}{\partial l}, \frac{\partial^2 u}{\partial l^2} \right) \equiv \frac{\partial}{\partial l} \left[a(l)n_0(l) \frac{\partial u}{\partial l} \right] \dots\dots\dots (14)$$

と定義すれば

$$F(t, l_1(t), u(l_1(t), t), 0, 0) = 0 \dots\dots\dots (15)$$

合成関数に関する平均値の定理⁴⁾により、 $0 > \zeta > (\partial^2 u / \partial l^2)$ に対して以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} n_0(l) \cdot \frac{du(l_1(t), t)}{dt} &= F \left(t, l_1(t), u(l_1(t), t), \frac{\partial u(l_1(t), t)}{\partial l}, \frac{\partial^2 u(l_1(t), t)}{\partial l^2} \right) \\ &\quad - F(t, l_1(t), u(l_1(t), t), 0, 0) \\ &= \frac{\partial^2 u(l_1(t), t)}{\partial l^2} \cdot \frac{\partial F(t, l_1(t), u(l_1(t), t), 0, \zeta)}{\partial (\partial^2 u / \partial l^2)} \\ &< 0 \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

極大値は時間とともに減少する。また負の値を示す極小値は時間とともに増加することを同様な方法により示すことが可能である。極大値、極小値を与えるクラスターサイズにおいて $u(l, t)$ の絶対値が減少することから、 $u(l, t)$ は Fig. 1 に示すように長時間においてはゼロに漸近することがわかる。

以上の議論により定常解の存在を示すことができた。次

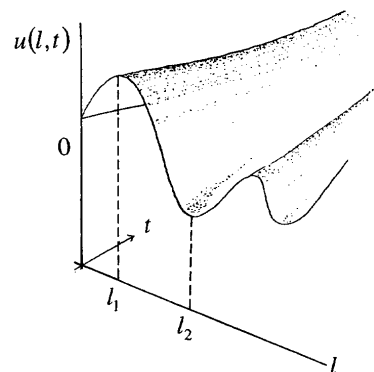


Fig. 1. A trajectory of a peak top and that of a bottom of a valley of a function, $u(l, t)$.

に具体的な定常解を示す。Beckerと Döringは次のような境界条件を選定し、時間に依存しない定常解を求めた。

$$\frac{n_s(l)}{n_0(l)} \rightarrow 0, \quad \text{if } l \rightarrow \infty \dots\dots\dots(17)$$

$$\frac{n_s(l)}{n_0(l)} \rightarrow 1, \quad \text{if } l \rightarrow 0 \dots\dots\dots(18)$$

上記の境界条件での(7)式の定常解は

$$J_s = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{dl}{a(l)n_0(l)}} \dots\dots\dots(19)$$

(19)式の積分範囲には $\epsilon(l)$ の最大値を与えるクラスターサイズ $l=l_c$ が含まれる。この積分は鞍部点法により評価できる。被積分関数 $n_0(l)^{-1}$ は l_c 付近に鋭いピークをもつ。以下に示すように被積分関数を l_c のまわりで展開することにより積分(19)を評価することができる。

$$\epsilon(l) = \epsilon(l_c) + \frac{(l-l_c)^2}{2} \frac{\partial^2 \epsilon(l)}{\partial l^2} \Big|_{l=l_c} \dots\dots\dots(20)$$

このようにして定常核形成頻度 J_s を求めると、以下のようになる。

$$J_s = a(l_c) \left(\frac{-\frac{\partial^2 \epsilon(l)}{\partial l^2} \Big|_{l=l_c}}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} n_0(l_c) = J_0 \exp \left[\frac{\epsilon(l_c)}{k_B T} \right] \dots\dots\dots(21)$$

これが Becker-Döringの理論により示される重要な結果である。この式の意味するところは核形成は熱活性化過程であり、その定常核形成頻度は臨界核形成のための仕事に相当し、 $\epsilon(l_c)$ を Boltzmann 因子として含む項に比例するということである。すなわち準安定状態から高さ $\epsilon(l_c)$ のエネルギー障壁の山を超えて新しい安定状態に至るのが核形成である。

3・2 時間に依存しない駆動力が存在するときの Fokker-Planck 方程式の定性的な性質

Fokker-Planck 方程式(7)を書き換えると次のようになる。

$$\frac{\partial n(l,t)}{\partial t} = a(l) \frac{\partial^2 n(l,t)}{\partial l^2} + \left(\frac{\partial a(l)}{\partial l} + \frac{a(l)}{k_B T} \frac{\partial \epsilon(l,t)}{\partial l} \right) \frac{\partial n(l,t)}{\partial l} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial a(l)}{\partial l} + a(l) \frac{\partial^2 \epsilon(l)}{\partial l^2} \right) n(l,t) \dots\dots\dots(22)$$

ここで駆動力は一定で時間に依存しないと仮定する。 $l=l_c$ で $\epsilon(l)$ が極大となる時、次の関係が成り立つ。

$$\frac{\partial \epsilon(l_c)}{\partial l} = 0, \quad \frac{\partial n_0(l_c)}{\partial l} = 0 \dots\dots\dots(23)$$

駆動力が時間によらず一定という仮定から $l=l_c$ において $n(l,t)$ も極小値をとる。

$$\frac{\partial n(l_c,t)}{\partial l} = 0, \quad \frac{\partial^2 n(l_c,t)}{\partial l^2} > 0 \dots\dots\dots(24)$$

さらに(5)式より

$$\frac{\partial^2 \epsilon(l)}{\partial l^2} \rightarrow 0, \quad \text{if } l \rightarrow \infty \dots\dots\dots(25)$$

となり、また $n(l,t)$ は $l \rightarrow \infty$ において0に漸近することから

$$\frac{\partial^2 n(l,t)}{\partial l^2} \rightarrow 0, \quad \text{if } l \rightarrow \infty \dots\dots\dots(26)$$

がいえる。

ここで $l=l_c$ における $n(l,t)$ の時間変化に注目する。このとき $G(t, l, n, \partial n/\partial l, \partial^2 n/\partial l^2)$ を

$$G \left(t, l, n, \frac{\partial n}{\partial l}, \frac{\partial^2 n}{\partial l^2} \right) \equiv \frac{\partial}{\partial l} \left[a(l)n_0(l) \frac{\partial}{\partial l} \left[\frac{n(l,t)}{n_0(l)} \right] \right] \dots\dots\dots(27)$$

と定義すれば

$$G(t, n(l_c, t), l_c, 0, 0) = 0 \dots\dots\dots(28)$$

前節と同様に合成関数に関する平均値の定理を使って、 $0 < \zeta < (\partial^2 n/\partial l^2)$ に対して以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dn(l,t)}{dt} &= G \left(t, l_c, n(l_c, t), \frac{\partial n(l_c, t)}{\partial l}, \frac{\partial^2 n(l_c, t)}{\partial l^2} \right) \\ &\quad - G(t, l_c, n(l_c, t), 0, 0) \\ &= \frac{\partial^2 n(l_c, t)}{\partial l^2} \cdot \frac{\partial G(t, l_c, n(l_c, t), 0, \zeta)}{\partial (\partial^2 n/\partial l^2)} \\ &> 0 \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

以上より $l=l_c$ におけるクラスターサイズは Fig. 2に示すように時間とともに増加することがわかる。すなわち変態の進行によっても駆動力が変化しないとすれば時間とともに臨界核サイズに達する安定核の数は増加することが示唆

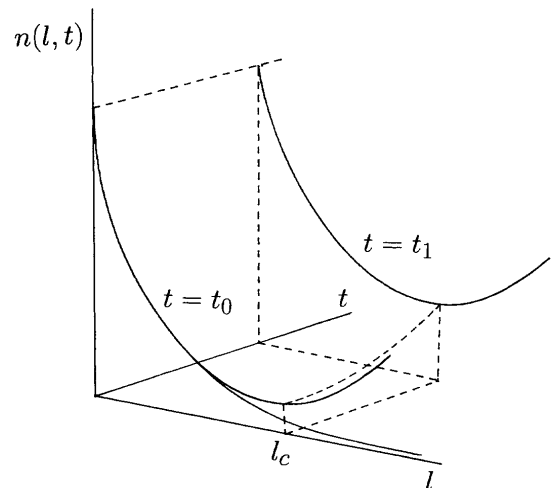


Fig. 2. A trajectory of a peak top of a cluster size distribution, $n(l,t)$.

される。

4. 考察

4.1 Fokker-Planck 方程式の適用限界

Fokker-Planck 方程式(7)の導出に関しては、単原子とクラスターとの吸着-離脱メカニズムのみを考慮した。このような Becker-Döring 理論に基づく核形成モデルは相境界近傍のような駆動力の小さな場合のみしか適用できないことが知られている⁵⁾。しかし3.2で想定したような駆動力が一定の系では、クラスター同士の合体による成長をも考慮したクラスターダイナミクスモデル⁶⁾においても、Fokker-Planck 方程式により核形成の動力学が記述できることを示す。

速度係数 $a(l)$ を以下のように定義する。

$$a(l) = \frac{1}{n_0(l)} \sum_{l'=0}^{\infty} W(l, l')(l'+1)^2 \dots\dots\dots (30)$$

ここで $W(l, l')$ は以下のクラスターの合体・分裂の詳細つりあい

$$n_0(l+l'+1)S(l+l'+1, l') = n_0(l)C(l, l') = W(l, l') \dots\dots\dots (31)$$

から求まる。ただし $S(l+l'+1, l')$ は $l+l'+1$ のクラスターが $l+1$ と l' に分裂するときの速度定数であり、 $C(l, l')$ は l のクラスターと l' のクラスターが合体して $l+l'$ のクラスターになるときの速度定数を表す。(30)式により定義された速度定数 $a(l)$ を用いることにより、クラスターダイナミクスのマスター方程式は Fokker-Planck 方程式(7)に変形できる。

このため今回の検討結果は古典論の適用範囲に限定されず、一般的な組織形成における核形成挙動の検討に利用できる。

4.2 応用例

Fokker-Planck 方程式の性質を検討することにより駆動力が常に一定ならば安定核の数は時間とともに増加することが示された。しかし通常の相変態においては化学的な駆動力が主体であるため変態の進行とともに未変態相の過飽

和度が減少し駆動力が低下する。無限に大きな系を考えれば、3.1に示したように一定時間経過後クラスターサイズ分布関数 $n(l, t)$ は定常分布 $n_s(l)$ に漸近する。安定核数を時間とともに増加させるには化学的な駆動力の低下を補うような駆動力を外部から供給する必要がある。

外部からの駆動力として工業的に利用可能なのは塑性加工である。最近足立ら⁷⁾は低炭素鋼を用いて急冷中に大歪加工を施しフェライト結晶粒の微細化を達成しているが、この方法は本論文の視点から見て非常に興味深い。足立らの方法は、ベイナイト変態開始温度直上まで冷却し大きな化学的な駆動力を確保するとともに大歪加工を付加することにより、加工による核形成サイトの増加に加えて変態による駆動力の低下を抑制する効果もあり、結果として核形成頻度の飛躍的增加を達成していると考えられる。変態開始後も加工を継続すればさらに微細化できると予想できる。

5. おわりに

構造材料の結晶粒の超微細化に関して核形成理論の観点から検討を試みた。核形成の動力学を記述する Fokker-Planck 方程式の定性的な性質を検討することにより、変態中に時間に依存しない一定な駆動力があるならば安定核の数は時間とともに増加することが示された。もし相変態時において化学的な駆動力の低下を補うような駆動力が外部から供給されれば、核の数は時間とともに増加し、その結果として結晶粒微細化をおこなえる可能性があることが示唆された。

文 献

- 1) I. Tamura, H. Sekine, T. Tanaka and C. Ouchi: Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels, Butterworth, London, (1988).
- 2) R. Becker and W. Döring: *Ann. Phys.*, **24** (1935), 719.
- 3) M. Volmer and A. Weber: *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926), 277.
- 4) 北田韶彦: 実用解析入門, 八千代出版, 東京, (1985).
- 5) K. Binder and D. Stauffer: *Adv. Phys.*, **25** (1976), 343.
- 6) K. Binder, D. Stauffer and H. Müller-Krumbharr: *Phys. Rev. B*, **12** (1975), 5261.
- 7) Y. Adachi, T. Tomida and S. Hinotani: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 620.