

合金の組織形成過程の フェーズフィールドシミュレーション

大野 宗一*

1. はじめに

第一原理計算, 分子動力学法, モンテカルロ法, CALPHAD 法, クラスタ変分法, N モデル, セルラーオートマトン法…等々, 材料科学における諸々の現象に応じて, または対象とする時空スケールに応じて, さらには現象の物理的起源を理解するために, または現場で活用するために目的に応じて, 多くの計算材料科学的アプローチが発展している. 本稿では, その中でも合金の組織形成を対象とする手法であるフェーズ・フィールド法 (Phase-Field Method, PFM) に関して, 著者らが行ってきた研究を紹介したい. その内容は, 固相変態を対象とした第一原理フェーズ・フィールド・シミュレーションと, 凝固過程を対象とした定量的フェーズ・フィールド・モデリングに関するものである. PFM に関しては, 本誌において優れた解説が掲載されている⁽¹⁾⁽²⁾. また, 文献(3)-(8)も参考にされたい.

2. 固相変態過程の第一原理フェーズ・フィールド・シミュレーション

PFM のユニークな点は, 状態変数(濃度や規則度など)の空間プロファイルによって組織を表現し, 界面を有限の厚さの領域として取り扱うこと (diffuse interface concept) にある. そして, 組織の時間変化は系の自由エネルギーに立脚して記述されるため, 計算の鍵は不均一系自由エネルギーを如何に定式化するかにある. 従来の計算においては, 一般に, 自由エネルギーの定式化に際して現象論的な処方を用いられる. したがって, 系の微視的な情報は陽に考慮されていない. クラスタ変分法 (Cluster Variation Method, CVM) は⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, 原子配列に関する自由エネルギーを厳密に定式化

する統計力学的手法であり, CALPHAD 法と共に合金の状態図計算の分野において中心的な役割を果たしてきた. 特に, 状態図の第一原理計算に広く応用されている. 著者らは, 不均一系の化学的自由エネルギーを, CVM から定式化することで, 離散格子の対称性, 原子間の相互作用力, 原子間相関といった系の微視的な情報を考慮した PFM を構築することを試みた⁽¹¹⁾. 最終的に, 不均一系の化学的自由エネルギーは以下のように求まる⁽¹¹⁾.

$$F_{\text{chem}} = \frac{1}{\Omega} \int \left(f_{\text{CVM}}^0(\{\phi_i\}) + \sum_{i,i',u} \kappa_{i,i',u} (\nabla\phi_i) \cdot (\nabla\phi_{i'}) \right) dV \quad (1)$$

ここで, Ω は粗視化領域の単位体積, ϕ_i は自由エネルギーの独立変数であり, 原子配列の情報を担う量である. 被積分項の第一項, $f_{\text{CVM}}^0(\{\phi_i\})$, は均一系の自由エネルギーである. これは状態図計算で用いられる CVM の自由エネルギーに相当し, 一般に以下のように書き表される.

$$f_{\text{CVM}}^0 = N \sum_m v_m \cdot \xi_m + N k_B T \sum_m \gamma_m \sum_J^{2m} x_m(J) \cdot \ln x_m(J) \quad (2)$$

ここで, N は全格子点数, v_m は m 体クラスタの有効相互作用エネルギー, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度, γ_m は結晶格子の対称性および計算に考慮するクラスタのサイズと形状に依存する係数である. ξ_m は m 体クラスタの相関関数, $x_m(J)$ は m 体クラスタのクラスタ濃度を表し, J はそのクラスタにおける原子配列を区別している. クラスタ濃度 $x_m(J)$ は相関関数 ξ_m の線形結合によって表すことができ, 更に式(1)で用いた ϕ_i の線形結合としても表される. ここで重要なことは, クラスタ濃度や相関関数, もしくは式(1)の独立変数 $\{\phi_i\}$ が, 組織の局所的な領域における原子配列の詳細な情報を担っていることである.

式(1)における第二項は, 原子配列の空間非一様性から生じる過剰なエネルギーを表し, これは従来の勾配エネルギー項に相当する. $\kappa_{i,i',u}$ は勾配エネルギー係数であり, 組織

* 北海道大学助教; 大学院工学研究科材料科学専攻(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)
Phase-field Simulation of Microstructural Evolution Process in Alloy System; Munekazu Ohno (Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: phase-field method, solid-solid transformation, solidification, multi-scale simulation, cluster variation method
2009年3月2日受理

の空間スケール，結晶方位，界面エネルギーの異方性を決定する重要なパラメーターである．本手法の範疇では，以下のように与えられる⁽¹¹⁾．

$$\kappa_{i,i,u} = \frac{1}{2} N k_B T \sum_{m,J} \left(\frac{1}{2^{q_m}} \right)^2 \frac{q'_m}{x_m(J)} \left[V_{i,m,u}^{\phi} V_{i,m,u}^{\psi} - \frac{1}{2} (V_{i,m,u}^c V_{i,m}^a + V_{i,m,u}^c V_{i,m}^a) \right] \quad (3)$$

ここで，下付文字の u は結晶方位を区別し， q_m および q'_m はクラスターの種類に依存する定数である． $V_{i,m}^a$, $V_{i,m,u}^{\phi}$ および $V_{i,m,u}^{\psi}$ は独立変数 ξ_i とクラスター濃度 $x_m(J)$ を関係付ける V -matrix である．式(3)の勾配エネルギー係数には，温度依存性，局所的な原子配列依存性，そして V -matrix を介して離散格子点の対称性が陽に考慮されている．不均一系化学的自由エネルギーの微視的導出は，Kikuchi と Cahn らによって試みられている⁽¹²⁾．式(1)で与えられる本自由エネルギー式は，Kikuchi と Cahn によって定式化された不均一系自由エネルギーモデルを一般化したものに相当することが証明される⁽¹¹⁾．

式(1)の不均一系自由エネルギーを算出する際に必要な量は，有効相互作用エネルギー v_m のみである． v_m はクラスター展開法に基づき電子論計算から求められるため，式(1)は原子番号のみから算出することが可能である．つまり，組織形成過程が第一原理的に記述されることになる．

ここで示す計算においては，保存量の不均一性とその時間変化が無視できると仮定し，非保存量の時間発展のみを，以下の Time-Dependent Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式に基づいて解いた．

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = - \sum_j L_{ij} \frac{\delta F_{\text{chem}}}{\delta \phi_j} \quad (4)$$

ここで L_{ij} は現象の時間スケールを決定する緩和定数である．著者らは，CVM を時間領域に拡張した原子レベルの手法である経路確率法に基づいて，この L_{ij} の値を決定することを試みているが⁽¹³⁾，本計算では簡便のため L_{ij} に具体的な値を代入せず，時間スケールを L_{ij} によって規格化するという処方を用いた．

対象としたのは Fe-Pd 合金の disorder-L1₀ 変態過程である．本系のエネルギー計算および状態図計算に関しては文献(14)を参照されたい．四面体近似の CVM 自由エネルギーから，disorder-L1₀ 変態温度は 1030 K と算出され，これは実験事実の 1023 K と高精度に一致している．Fe-50 at% Pd 合金の規則化過程の計算結果を図 1 に示す⁽¹⁵⁾．温度 1200 K

の不規則相を disorder-L1₀ 変態温度以下の 880 K に急冷し，保持した系をシミュレートした．これらのスナップショットは長範囲規則度の二乗値を白色度によって区別したものであり，透過型電子顕微鏡 (TEM) の暗視野像に相当する．黒い領域は不規則相，白い領域は L1₀ 規則相を表し，変態後期において規則相を隔てる境界は逆位相境界 (Anti-Phase Boundary, APB) に相当する． t' は緩和定数で規格化した時間であり，図 1(a) には結晶方位および空間スケールを示している．組織の結晶方位および空間スケールが一意的に決定されることは，本手法の特長の一つである．この時間発展過程において，規則ドメインの成長に優先方向が存在していることが分かる．これは各 L1₀ variant の c 軸方向に相当する．そして，時効後期の組織においては $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直な APB が頻繁に形成しており，これは APB エネルギーの異方性に起因する．

従来の PFM においては，バルクの自由エネルギー密度の他，勾配エネルギー係数を界面エネルギーの測定値・計算値から決定する必要があるのに対して，図 1 の計算に用いたインプットパラメーターは，二種類の原子番号，つまり 26 (Fe) と 46 (Pd) のみであることを強調したい．特に，本計算の最大の意義は，電子の振る舞いを取り入れて組織形成を議論することであり，非一様で非平衡という複雑な現象の物理的起源を系の微視的構成要素の相互作用に遡って明らかにすることにある．詳細は割愛するが，図 1 の計算結果が実験事実とより精度良く一致するためには，本計算で無視している遠隔対の原子間相互作用力を考慮する必要がある．異なる階層の構成要素間の相互作用に基づいて現象の理解を深めることは，今後の組織形成シミュレーションに課される重要な課題の一つと考える．

3. 凝固組織形成過程の定量的フェーズ・フィールド・モデリング

凝固現象を対象とする PFM は，デンドライト成長過程の具体的な数値計算結果が示されて以来，凝固分野における多くの研究者達の関与を促してきた．特に，sharp-interface description に基づく界面追跡型の手法に代わる有効な数値計算法として知られている．固相変態の PFM に比べると，モデルの進化の過程においては，物理モデルとしての厳密性を付与するよりもむしろ，数値計算の効率化を目的とした数学的構造の理解と発展に力点が置かれてきたように思う．そ

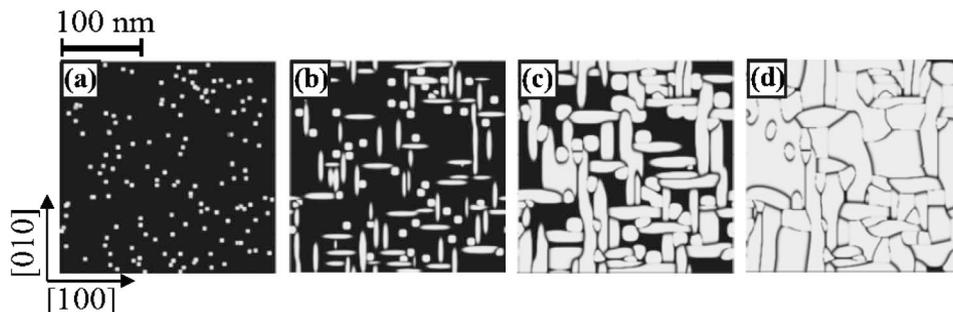


図 1 Fe-50 at% Pd 合金における L1₀ 規則化過程の計算結果．(a) $t' = 0.01$, (b) $t' = 2.21$, (c) $t' = 5.56$, (d) $t' = 16.70$ ．

の理由として、凝固現象のダイナミクスが直接観察しがたいものであることや、凝固に関する統計力学が未だ材料科学の諸現象に適用されるほど充実していないことなどが考えられる。

凝固過程を記述する PFM は現象論的な手法であるために、その計算が(1)バルク中の拡散、(2)固液界面における溶質保存、(3)Gibbs-Thomson の関係式といった凝固過程の自由境界問題を適切に記述するときに初めて、計算結果は意味を持つと指摘されている⁽¹⁶⁾。しかし、合金系を対象とした従来の PFM は、自由境界問題を正確に記述していないという問題が明らかにされている⁽¹⁷⁾。この問題は、同じ物性値を用いても、計算で仮定する界面の幅に依存して異なる結果が算出されてしまい、定量的に正しい結果が得られないということの意味する。Karma は、合金系の凝固において PFM が自由境界問題を正確に満足するために、拡散方程式に付加的な流速項である antitrapping current を導入する手法を考案した⁽¹⁸⁾。この手法は、与えられた物性値のもとで定量的に意味のある結果を算出し得る手法であることから、定量的フェーズ・フィールド・モデル(Quantitative Phase-Field Model, QPFM)と呼ばれている。その手法は多元系合金や多相凝固過程の計算に拡張され⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、現在の凝固 PFM の主流となりつつある。ただし、この QPFM は固相の拡散係数が 0 の系のみを対象とする。つまり、これは固相内の拡散が無視できないような鋼の凝固過程を記述するには適切ではない。さらに、あらゆる合金系においても、極めて遅い冷却速度では原理的に平衡凝固が再現されるべきであるが、QPFM は冷却速度が遅い極限で Scheil 型の凝固過程を記述するという矛盾が生じる。従って、現段階で最も適切に凝固過程を記述できる QPFM は極めて限定された系や条件のみ適用可能である。そこで著者らは固相の拡散係数が任意の値の系、つまり全ての合金系が扱えるように QPFM を拡張することを試みたので、ここで紹介したい。

合金の凝固過程を記述する代表的なモデルである Kim, Kim, Suzuki's (KKS) モデル⁽²¹⁾を出発点として、thin-interface limit 解析を行い、Gibbs-Thomson の関係式、界面における溶質保存(Stefan 条件)を満足するために必要な antitrapping current 項の形式を求めた。詳細は文献⁽²²⁾を参照されたい。ここでは、二元系希薄固溶体の等温凝固過程を対象としたモデルの説明を行う。本系の平衡分配係数を k と表す。非保存量 ϕ を導入し、 $\phi=1$ のときは固相、 $\phi=0$ のときは液相を表すと定義する。本系の Ginzburg-Landau 型の自由エネルギー汎関数は以下のように表される。

$$F = \int [(\sigma^2/2)(\nabla\phi)^2 + \omega \cdot f(\phi) + g(\phi)f_s + (1-g(\phi))f_l] dV \quad (5)$$

ここで、被積分項の第一項は勾配エネルギーを表しており、 σ は勾配エネルギー係数である。被積分項の残りの項は、バルクの自由エネルギー密度に相当する。 f_s は固相の自由エネルギー密度であり、その寄与の大きさが関数 $g(\phi)$ で表される。液相の自由エネルギー密度 f_l の寄与は $(1-g(\phi))$ で与えられる。被積分項の第二項は固相と液相状態間のポテンシャル障壁を表しており、 ω はそのポテンシャルの高さを表す。

$f(\phi)$ は $\phi=1$ および 0 で極小値を有する二重井戸型ポテンシャルである。 $g(\phi)$ および $f(\phi)$ は内挿関数と呼ばれ、ここでは $g(\phi) = \phi^3(10-15\phi+6\phi^2)$ および $f(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$ と与える。

KKS モデルでは、二種類の濃度場、固相濃度 c_s および液相濃度 c_l を導入する。界面の領域において、これらは mixture rule $c = h(\phi) \cdot c_s + (1-h(\phi)) \cdot c_l$ に従う。ここで $h(\phi)$ は内挿関数であり、本計算では $h(\phi) = \phi$ と与える。 c_s と c_l は互いに独立ではなく、KKS モデルの範疇では、各空間点において液相と固相の化学ポテンシャルが等しい $\partial f_s / \partial c_l = \partial f_l / \partial c_s = \mu_c$ という条件から、その関係は求まる。この条件によって、定常状態における ϕ の空間プロファイルが濃度場とは独立に決定されることになり、界面エネルギーにおける過剰な寄与を取り除くことができる⁽²¹⁾。

非保存場 ϕ の時間発展は式(4)の TDGL 方程式に従うとし、濃度場 c の時間変化は、以下の拡散方程式によって記述する。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_l q(\phi) \frac{c_l}{c} (h(\phi) \nabla c_s + (1-h(\phi)) \nabla c_l) - \mathbf{J}_{at} \right] \quad (6)$$

ここで、 D_l は液相中の拡散係数である。 $q(\phi)$ は内挿関数であり、固相の拡散係数を D_s として、 $q(1) = k \cdot D_s / D_l$ および $q(0) = 1$ を満足するように与える。ここでは、 $q(\phi) = (q(0) + (q(1) - q(0))\phi)$ と与える。 \mathbf{J}_{at} は antitrapping current 項であり、この項を無視すれば、上記の式(6)は従来の KKS モデルにおける拡散方程式と等価である。本研究では、固相拡散係数が任意の値をもつ全ての合金系に適用可能な \mathbf{J}_{at} の形式を求めた。 \mathbf{J}_{at} は、

$$\mathbf{J}_{at} = -2a(\phi) \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (c_l - c_s) \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (7)$$

と与えられる。ここで $a(\phi)$ は内挿関数 $q(\phi)$ 、 $h(\phi)$ の形式に依存する関数であり、本研究において、

$$a(\phi) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (q(0) - q(+1)) \left(q(0) - \frac{1}{2} (q(0) - q(+1))\chi \right) \quad (8)$$

と求められた⁽²²⁾。 χ は固液界面における固相の濃度勾配に関連する量であるが、本計算では、界面の幅に対する計算結果の収束性を制御するパラメーターと見なす。式(7)において、 \mathbf{J}_{at} は $\partial \phi / \partial t$ に比例していることに注意されたい。 ϕ はバルク中では 0 もしくは 1 の定数であるため、 \mathbf{J}_{at} は界面領域においてのみ有限の値を有することになり、バルク中の拡散には影響しない。式(7)、(8)で与えられる antitrapping current は過去に報告されている $D_s = 0$ ⁽¹⁸⁾、および $D_l = D_s$ の系⁽¹⁶⁾を特殊な場合として含んだ一般的な形式である⁽²²⁾。

モデル合金を対象として二次元のシミュレーションを行った。平衡分配係数 $k=0.15$ 、固相と液相の拡散係数の比 $D_s/D_l=0.1$ 、界面エネルギーの異方性の大きさを表す定数 $\varepsilon=0.02$ 、液相(固相)の平衡濃度 $c_l^e(c_s^e)$ を用いて規格化した初期の過冷度 $(c_l - c_l^e)/(c_l^e - c_s^e) = 0.55$ としたときの結果を図 2 に示す。二次枝生成のためのノイズは導入していない。これは濃度の値をグレースケールで区別したものである。 d_0 を chemical capillary length として、系のサイズは $600d_0$ とした。この計算ではデンドライトは四回対称性を有するため、

