

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,CAL-PHAD法,クラスター変分法,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と目 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が用いられ る.したがって,系の微視的な情報は陽に考慮されてない. クラスター変分法(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⁾.

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

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

ここで、Nは全格子点数、 v_m はm体クラスターの有効相互 作用エネルギー、 k_B はボルツマン定数、Tは絶対温度、 y_m は結晶格子の対称性および計算に考慮するクラスターのサイ ズと形状に依存する係数である。 ξ_m はm体クラスターの相 関関数、 $x_m(J)$ はm体クラスターのクラスター濃度を表し、 Jはそのクラスターにおける原子配列を区別している。クラ スター濃度 $x_m(J)$ 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、クラスター濃度や相関関数、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 一項に相当する. $\kappa_{i,i',u}$ 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⁾.

$$\kappa_{i,i',u} = \frac{1}{2} N k_B T \sum_{m,J} \left(\frac{1}{2^{q_m}} \right)^2 \frac{q'_m}{x_m(J)} \left[V^b_{i,m,u} V^b_{i',m,u} - \frac{1}{2} (V^c_{i,m,u} V^{q}_{i',m} + V^c_{i',m,u} V^{q}_{i',m}) \right]$$
(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. $V_{i,m}^a$, $V_{i,m,u}^a$ およ び $V_{i,m,u}^c$ は独立変数 $\xi_i \ge 2$ 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 \ge 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 \ge 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.

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\sum_j L_{ij} \frac{\delta F_{\text{chem}}}{\delta \phi_i} \tag{4}$$

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 $-L1_0$ 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. ť 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 論することにあり,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、凝固の分野における 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 とを意味する. 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にの 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.

$$F = \int \left[\left(\sigma^2/2 \right) (\nabla \phi)^2 + \omega \cdot f(\phi) + g(\phi) f_s + (1 - g(\phi)) f_l \right] dV$$
(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 ν 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. $c_s \ge c_l$ 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 $\partial f_s / \partial c_s = \partial f_l / \partial c_l = \mu_c$ 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.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[D_{l} q\left(\phi\right) \frac{c_{l}}{c} \left(h\left(\phi\right) \nabla c_{s} + \left(1 - h\left(\phi\right)\right) \nabla c_{l}\right) - \mathbf{J}_{at} \right] \quad (6)$$

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、

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

$$a(\phi) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(q(0) - q(+1) \right) \left(q(0) - \frac{1}{2} \left(q(0) - q(+1)\chi \right) \right)$$
(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、 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、 J_{at} は界面 領域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 $\epsilon=0.02$,液相(固相)の平衡濃度 $c_i^\epsilon(c_s^\epsilon)$ を用いて規格化した初期の過冷度 $(c_l-c_l^\epsilon)/(c_l^\epsilon-c_s^\epsilon)=0.55$ 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,



図2 単一デンドライト組織の計算結果. (a) 従来モデル(W/d_0 =3.0), (b) 従来モデル(W/d_0 =5.0), (c) 本モデル (W/d_0 =5.0).

1/4 の領域のみを計算した.初期に半径 20 d_0 の円形の核を 与え,時間 $t=20000(d_0^2/D_l)$ まで保持したときの組織を表し ている. W/d_0 は計算で想定する界面の幅を表しており,計 算結果は本来この値に依存すべきではない.図2(a)は W=3.3 d_0 とし, antitrapping current 項を考慮しない場合の計算 結果であり,(b)は同様の計算を $W=5.0d_0$ として行ったも のである.界面の幅を増加させることで,デンドライトの形 態が変化している.(c)には $W=5.0d_0$ として antitrapping current を導入した本モデルの計算結果を示した.本モデル は,界面の幅に依存せず,デンドライト形態を正確に記述す ることが示される. W/d_0 をさらに大きくとっても,本モデ ルは定常状態におけるデンドライト成長速度,曲率半径,固 相内濃度プロファイルに関して,ほぼ一定の値を算出するこ とが示されている⁽²²⁾.

ここでは、等温過程の計算結果を示したが、本モデルは熱 伝導方程式とカップリングさせることも可能である。著者が 現在行っている鋼の鋳造実験における現象の理解のために、 本モデルを多相合金系の計算に拡張することを試みている。

4. おわりに

本稿では、著者が行ってきた組織形成過程のフェーズ・フィールド・シミュレーションを駆け足で紹介した. PFM は 元来平衡状態近傍においてのみ正当化される手法であるが、 その単一の枠組みにおいて、結晶粒界および APB の曲率駆 動成長の関係式や、異相界面における Gibbs-Thomson 効果、 Stefan 条件を適切に記述しつつ、組織変化における構成要 素の統計的挙動を解析しえるという事実は極めて魅力的であ る.現象の理解や実験作業の省力化という面において、この 手法の有効性が今後益々高まることを期待している.

組織形成の第一原理フェーズ・フィールド・シミュレーションは、北海道大学の毛利哲雄教授の指導のもとで行った研究であり、東京大学の陳迎准教授との共同研究の成果である.並びに、凝固過程のフェーズ・フィールド・シミュレーションは、北海道大学の松浦清隆教授の指導のもとで行った研究成果である.先生方に、紙面を借りて深く御礼を申し上げたい.凝固シミュレーションに関して、北海道大学の大笹憲一准教授(現秋田大学教授)並びに東京大学の鈴木俊夫教授から貴重な助言をいただいた.紙面を借りて深く御礼を申

し上げたい.また、本研究の一部は、文部科学省の次世代ス ーパーコンピュータプロジェクトの支援を受けて遂行したも のである.

文 献

- (1) 鈴木俊夫:まてりあ, 38(1999), 620-623.
- (2) 小山敏幸:まてりあ, 42(2003), 397-404.
- (3) L.-Q. Chen: Annu. Rev. Mater. Sci., 32(2002), 113-140.
- (4) W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann and A. Karma: Annu. Rev. Mater. Sci., **32**(2002), 163–194.
- (5) M. Ode, S. G. Kim and T. Suzuki: ISIJ Int., 41(2001), 1076– 1082.
- (6) Y. Suwa, Y. Saito and H. Onodera: Acta Mater., 55(2007), 6881–6894.
- (7) A. Yamanaka, T. Takaki and Y. Tomita: J. Crys. Growth, 310(2008), 1337–1342.
- (8) Y. Natsume, K. Ohsasa and T. Narita: Mater. Trans., **43**(2002), 2228–2234.
- (9) R. Kikuchi: Phys. Rev., 81(1951), 988–1003.
- (10) 毛利哲雄:材料システム学、マテリアル工学シリーズ、朝倉 書店、(2002).
- (11)大野宗一:離散格子及び連続体モデルの混成手法に基づく規則化過程のマルチスケール解析,博士論文,北海道大学 (2004).
- (12) R. Kikuchi and J. W. Cahn: J. Phys. Chem. Solids, 23(1962), 137–151.
- (13) M. Ohno and T. Mohri: Mater. Trans., 47 (2006), 1-7.
- $(14)\;$ T. Mohri and Y. Chen: J. Alloy. Compd., $\mathbf{383}(2004)$, 23–31.
- (15) T. Mohri, M. Ohno and Y. Chen: J. Phase Equil. Diff., 27 (2006), 47–53.
- (16) A. Karma and W.-J. Rappel: Phys. Rev. E, 57(1998), 4323– 4349.
- (17) R. F. Almgren: SIAM (Soc. Ind. Appl. Math.) J. Appl. Math., 59 (1999), 2086–2107.
- (18) A. Karma: Phys. Rev. Lett., 87 (2001), 115701.
- (19) R. Floch and M. Plapp: Phys. Rev. E, 68(2003), 010602(R).
- (20) S. G. Kim: Acta Mater., 55(2007), 4391–4399.
- (21) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: Phys. Rev. E, 60 (1999), 7186–7197.
- (22) M. Ohno and K. Matsuura: Phys. Rev. E, 79(2009), 031603.

及びシミュレーション研究に従事.

大野宗一
