

# フェーズフィールド法による LPSO 相晶出の駆動力計算

大出 真知子\*

## 1. はじめに

マグネシウムは資源的に豊富でリサイクル性にも優れている。また、比重がアルミニウムの約2/3、鉄の1/4と実用構造材料中で最軽量であり、さらに熱伝導性や電磁遮断性に優れた性質を持つことからグリーンイノベーションを加速する材料として大きな期待が掛けられている。しかし、マグネシウム合金の機械的性質がアルミニウム合金に対し優位ではなかったため、その応用範囲は限られていた。

しかし2001年、長周期積層構造：LPSO (Synchronized Long-Period Stacking Ordered Structure)を含むMg基合金が実用Al合金と同等以上の強度と延性を示すことが見出され<sup>(1)</sup>、その実用化研究が注目を集めている。LPSO-Mg合金の成分は、Mg基材に遷移金属(Al, Co, Ni, Cu, Znなど)とレアメタル(Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tmなど)を1~2at%添加した三元系合金である。これらの合金はLPSO相が $\alpha$ -Mg初相凝固後に2次相として晶出する合金(Type-I)と、凝固完了後の熱間加工中に析出する合金(Type-II)に分けられる<sup>(2)</sup>。このType-IとType-IIの違いは、各合金でのLPSO相の安定性、晶出の駆動力と核生成頻度等々によって決まると考えられるが、核生成を論じる理論は未だ発展途上にある。そのため本研究では、Type-IからMg-Y-Zn合金、Type-IIからMg-Gd-Zn合金を選択し、フェーズフィールド法を用いた凝固計算から、LPSO相晶出のための熱力学的駆動力計算を行い、2つの合金の差異について考察を行った。

フェーズフィールド法は、材料のマイクロ組織形成計算手法として広く使われている。その理由のひとつに、CALPHAD法で評価・蓄積されてきた熱力学データベースとの連携性が挙げられる。本研究ではLPSO-Mg合金のCALPHADデータ利用に際し、高速・安定計算を目的として従来とは異なるケミカルポテンシャルをインデックスとするテーブル形式を用いた。

## 2. 計算方法

### (1) フェーズフィールド方程式

フェーズフィールド法では、相の状態を表すフェーズフィールド、 $\phi$ と呼ばれる変数を用いる。例えば凝固を計算対象とする場合、 $\phi$ は固相率の関数で、 $\phi=0$ で液相、 $\phi=1$ で固相、 $0<\phi<1$ が固液界面に対応する。フェーズフィールドは濃度場と同様、 $\phi$ の等高線を描くことで相の分布状態を知ることができる。すなわち、式(1)で表されるフェーズフィールド方程式を解くことで、凝固マイクロ組織の時間変化は計算できる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (1)$$

上式はフェーズフィールドの時間変化はマイクロ組織が熱力学平衡状態に最も早く達する経路で起こると仮定している。系の自由エネルギー $F$ は構成する各相の自由エネルギーと界面エネルギーを表す $\phi$ の勾配の積分として表す。

$$F = \int \left\{ f(\phi, c, T) + \frac{\epsilon^2}{2} (\nabla \phi)^2 \right\} dV \quad (2)$$

ここで、

$$f = h(\phi) f^S(c^S) + (1-h(\phi)) f^L(c^L) + W_g(\phi) \quad (3)$$

であり、 $h(\phi)$ は、 $h(0)=0$ 、 $h(1)=1$ を満たすなめらかな単調増加関数で固相率、 $g(\phi)$ は $g(0)=g(1)$ を満たす2重井戸型関数である。

図1に $f$ を変数 $\phi$ 、 $c$ 軸に沿って描いた概念図を示す。 $\phi$ 軸について、凝固の場合 $T < T_m$ (融点)であるため、 $\phi=1$ で $f$ は最小となり、界面領域： $0 < \phi < 1$ にはエネルギー障壁 $g(\phi)$ と $(\nabla \phi)^2$ 項分が追加され、2重井戸型となる。一方、濃度軸に沿った関数は2重井戸型ではなく、界面領域では直線となる。これは、界面における濃度が下記のとおり、ケミカルポテンシャルの等しい異なる濃度を持つ固相と液相の混合領域として定義されるためである。

$$c_i(x) = h(\phi) c_i^S + (1-h(\phi)) c_i^L \quad (i=Y \text{ or } Zn). \quad (4)$$

\* 物質材料研究機構；主任研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Application of Chemical-potential-based Database to the Phase-field Model to Simulate Solidification of Mg-based LPSO Alloys; Machiko Ode (National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: phase-field model, calphad (calculation of phase-diagram), magnesium alloy, lps (synchronized long-period stacking ordered structure), nucleation

2017年5月29日受理[doi:10.2320/materia.56.498]

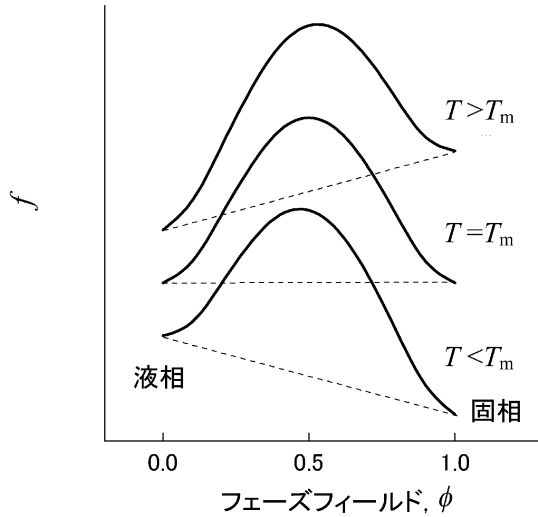


図1 自由エネルギー密度関数の概略図。

$$\frac{\partial f^S}{\partial c_1^S} = \frac{\partial f^L}{\partial c_1^L} = \bar{\mu}_i \quad (5)$$

この界面の濃度計算については、自由エネルギー関数と共に次に詳解する。式(1)に式(2)から(5)を用いることで、フェーズフィールド支配方程式は次のように得られる<sup>(3)</sup>。

$$\frac{1}{M_\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 \phi - W \frac{dg(\phi)}{d\phi} + (f^L(c_1^L, c_2^L) - f^S(c_1^S, c_2^S)) - (c_1^L - c_1^S) \bar{\mu}_i \frac{dh(\phi)}{d\phi} \quad (6)$$

さらに、2つ目の支配方程式として下記の濃度方程式を連立する<sup>(3)</sup>。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot h(\phi) D_1^S \nabla c_i^S + \nabla \cdot (1-h(\phi)) D_1^L \nabla c_i^L + \nabla \cdot \alpha_i(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\Delta \phi}{|\Delta \phi|} \quad (7)$$

計算に用いたパラメーターと物性値はそれぞれ表1, 2である。

## (2) CALPHAD データベースとの連携

熱力学的な系が熱力学的平衡状態にある場合、系の自由エ

表1 支配方程式中の関数/パラメーター。

$g(\phi)$	$\phi^2(1-\phi)^2$
$h(\phi)$	$\phi$ or $\phi^2(3-2\phi)$
$\varepsilon$ and $W$	$\sqrt{\frac{6}{\kappa}} \lambda \sigma, 3\kappa \frac{\sigma}{\lambda}$ ( $\kappa=2.2$ )
$M_\phi^{-1}$	$\frac{a_2 \varepsilon^2}{a_1 2W} \zeta,$ $a_1 = \frac{1}{6}, a_2 = \frac{5}{6}, \zeta = \frac{1}{D_Y^L} \frac{\partial^2 f^L}{\partial c_Y^L} (c_Y^L - c_Y^S)^2 + \frac{1}{D_{Zn}^L} \frac{\partial^2 f^L}{\partial c_{Zn}^L} (c_{Zn}^L - c_{Zn}^S)^2$
$\alpha_i(\phi)$	$\frac{\varepsilon}{\sqrt{2W}} \frac{h(\phi)(1-h(\phi))}{\sqrt{g(\phi)}} (c_1^L - c_1^S)$

表2 計算条件/物性値。

計算メッシュサイズ, $dx, \mu\text{m}$	0.05
拡散係数, $D, \text{m}^2/\text{s}$ (固相)	$3.0 \times 10^{-12}$
(液相)	$3.0 \times 10^{-9}$
界面エネルギー, $\sigma, \text{J}/\text{m}^2$	0.1
界面幅(7 $dx$ ), $\lambda, \mu\text{m}$	0.35

ネルギーは最小となる。コンピュータを用いて実験状態図情報などを取り込みつつ系を構成する相の自由エネルギー関数を決定し、エネルギー最小条件から平衡状態図を描画する試みは、CALPHAD(CALculation of PHase Diagram)法と呼ばれ<sup>(4)</sup>、その発展と共に蓄積されてきた自由エネルギー関数データベースは、材料開発の基礎資料として大変有用である。フェーズフィールド方程式はCALPHAD法によって評価された自由エネルギー関数を $f^S(c^S), f^L(c^L)$ として、式(6)中に直接引用することができる。本計算では、Mg-Y-Zn系では文献<sup>(5)</sup>、Mg-Gd-Zn系ではThermoTech社のTTMG-4(Mg-based Alloys Database-4)<sup>(6)</sup>の自由エネルギーを参照した。

CALPHAD法とフェーズフィールド法を連携する場合、自由エネルギー関数を支配方程式に引用することに加えて、式(4)、(5)の連立による界面濃度の計算が必要となる。この界面濃度計算を逐次計算していると計算時間が掛かるため、事前に式(5)を満たす液相濃度と分配係数の組み合わせ、 $c_1^L, c_2^L, k_1(c_1^L, c_2^L), k_2(c_1^L, c_2^L)$ を計算したデータテーブルを別途用意し、それを必要に応じて補間して計算した<sup>(7)</sup>。データテーブルは $c_1^L$ を0.1 at%毎に取得し、界面濃度計算時には格納データを式(4)に入力、式(8)から誤差最小となるデータと隣接データ計3点から内挿している。

$$\Delta c = \Delta c_1 + \Delta c_2 = c_1 - \{h(\phi)k_1(j)c_1^L(j) + (1-h(\phi))c_1^L(j)\} + c_2 - \{h(\phi)k_2(j)c_2^L(j) + (1-h(\phi))c_2^L(j)\} \quad (8)$$

この誤差収束計算の計算プロセスでは、 $k \ll 1$ の場合など、式(8)における固相濃度由来の誤差が液相の誤差に比べて過小評価される可能性がある。しかし、データベースに格納する濃度間隔を狭めることは計算時間の増大を引き起こす。

また、たとえば式(8)の各項に重み付け関数などを加え誤差補正を行うことは、経験的知見を必要とするため現実的ではない。しかし、式(8)で生じた濃度誤差はシミュレーションを破綻させる可能性を孕んでいる。 $\Delta c$ の微小誤差は界面の駆動力を求める過程で増幅されるためである。特に本計算例のように溶質が低濃度、つまり固相の活量係数が液相よりも大きな場合に、誤差増幅問題は深刻である。そこで、本研究では界面濃度のデータテーブルを、ケミカルポテンシャルをインデックスとし、 $c_1^L(\mu_1^L, \mu_2^L)$ ,  $c_2^L(\mu_1^L, \mu_2^L)$ ,  $k_1(\mu_1^L, \mu_2^L)$ ,  $k_2(\mu_1^L, \mu_2^L)$ として構築した。これは、熱力学的な駆動力が式(6)の第3項と表されることに着想している。駆動力は各界面濃度の自由エネルギー差から、ケミカルポテンシャル分を減じることで求められる。ケミカルポテンシャルは、例えば金属間化合物などの場合、自由エネルギー形状が急峻で組成的なわずかな差異が大きな値の違いを生み出す可能性がある。また、ケミカルポテンシャルは濃度の対数項を含んでいるため低濃度または $k \ll 1$ 条件では注意が必要となる。この方法が一般的でないのは、CALPHADのデータベースが濃度の関数として提供されており、データテーブル構築には、ケミカルポテンシャルの関数として濃度を変換する必要があるためである。しかしポテンシャルをインデックスとすれば、テーブルの濃度間隔は駆動力誤差が一定以下になるよう自動調整されるため計算の数値安定性に対する寄与は大きい。

本研究では、CALPHAD法で評価された自由エネルギーを用いて、 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ と $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金の凝固計算を行った。平衡状態図によるといずれの場合も初相は $\alpha$ -Mg相であり、Mg-Y-Znは第2相としてLPSO相が晶出する。LPSO相晶出の駆動力は、計算で得られた $\alpha$ -Mg初相凝固中の液相からLPSO相が核生成すると仮定し算出する。ここで、Mg-Gd-Zn系ではLPSO相は安定相でないため自由エネルギーが評価されていない。しかし、LPSO相はi) hcp構造を基礎とした相であり、ii)熱間加工により析出可能であることを考慮すると、LPSO相の自由エネルギーは同組成のhcp相より僅かに低いと予想することができる。また、Mg-Y-Zn系のLPSO相と同組成 $\alpha$ -Mg相とのエネルギー差は凝固温度付近では常に約 $1000 \text{ J mol}^{-1}$ であることから<sup>(5)</sup>、Mg-Gd-Zn系の場合、 $\alpha$ -Mg相よりも常に $1000 \text{ J mol}^{-1}$ 小さいと仮定した。この見積りは凝固中にLPSO相が晶出しないという事実を考慮すると、LPSO相の安定度を実際よりも高く見積もっている可能性があることに留意する。系は一定冷却率として、計算領域は、実験値<sup>(8)</sup>を参考に結晶粒径が $1000 \text{ K/s}$ で $20 \mu\text{m}$ と設定した。

### 3. 適用例

#### (1) $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金の2次元凝固計算

CALPHADデータを界面濃度テーブルを通じてフェーズフィールド法と連携する方法では、平滑界面より曲率をもつ固液界面を計算する場合に数値的に不安定になる。界面進行方向は凝固に伴う溶質再分配があるため溶質濃度変化が大き

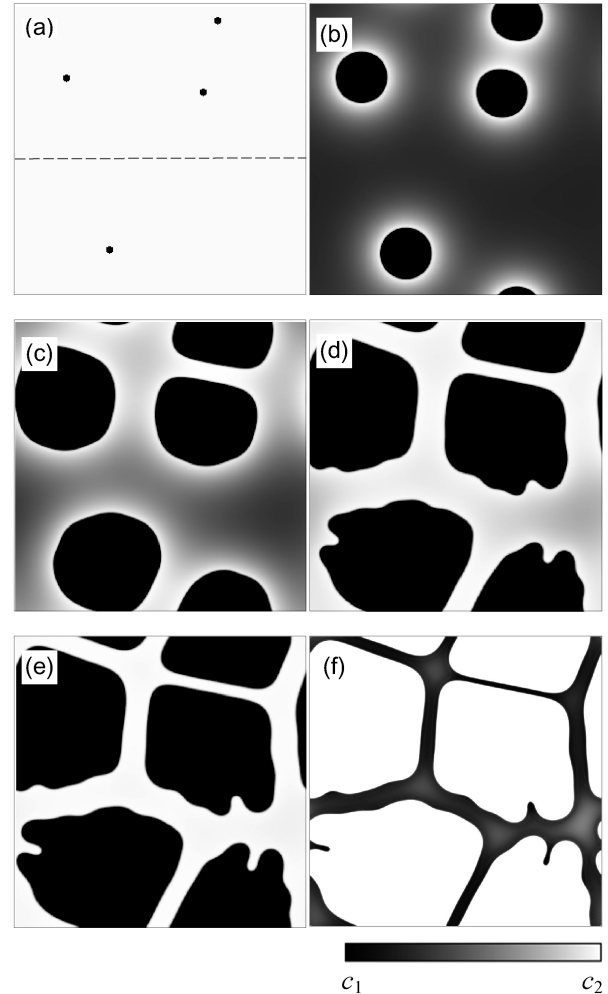
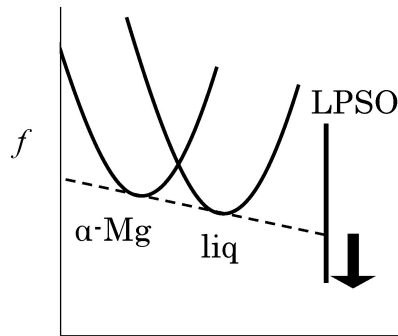


図2  $Mg$ - $Y$ - $Zn$ 合金の計算結果(2D). 凝固中の濃度分布変化(a)-(e)、駆動力分布。(a)融点温度,  $T_m$ , (b)  $T_m - 10$ , (c)  $T_m - 20$ , (d)  $T_m - 30$ , (e)  $T_m - 40$ , (f)  $T_m - 57 \text{ K}$ でのLPSO相の駆動力分布。(a)-(e):  $c_1$ は2.0 at%固定;  $c_2$ は液相中の最高濃度でそれぞれ2.1, 2.78, 3.57, 4.32, 5.02 at%。(f)は駆動力 $c_1 = 0.0$  and  $c_2 = 10 \text{ J/mol}$ に対応する。

く界面濃度の誤差が計算に与え得る影響は少ない。一方で、界面の接線方向には曲率過冷や界面の異方性に由来する濃度差しか存在しないためである。

図2に $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 系の凝固計算例(Zn濃度分布)を示す。計算領域は一辺 $40 \mu\text{m}$ の周期境界で冷却速度は $1000 \text{ K/s}$ である。仮に本計算を濃度インデックスのテーブルを用いて行くと、インデックス間隔を $0.01 \text{ at\%}$ (通例の $1/10$ )にしても界面領域が途中で発散/不安定化してしまい、図2に示されるような計算はできなかった。一方、ケミカルポテンシャルをインデックスとした場合、データ数自体が濃度 $0.1 \text{ at\%}$ 毎よりも少なくとも安定計算が可能であった。このように、ケミカルポテンシャルをインデックスとしたデータテーブルの構築は、計算の安定性・速度向上に非常に有用であることが示された。

LPSO相の析出駆動力は次式より求められる。計算領域各



Driving force for nucleation

図3 核生成の駆動力の概念図.

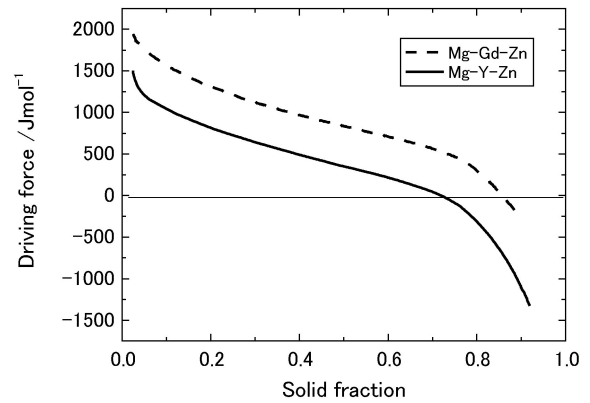


図4 LPSO相の駆動力計算.

点での液相濃度と温度を入力値とし、液相濃度から接線を引いてLPSO濃度まで外挿した値とLPSO相とのエネルギー差が駆動力となる.

$$\Delta f_{L \rightarrow LPSO} = f^{LPSO} - \{f^L(c_i^L, c_j^L) + \mu_i^L(c_i^L, c_j^L)(c_i^{LPSO} - c_i^L) + \mu_j^L(c_i^L, c_j^L)(c_j^{LPSO} - c_j^L)\},$$

$$(i = \text{Zn and } j = \text{Y}). \quad (9)$$

図3に駆動力見積りの概念図を示す. 図2(f)は、LPSO相の駆動力が負値になったときの駆動力分布図である. 濃淡が濃い部分ほどLPSO相の駆動力が大きい. 図から明らかなように、LPSO相は固液界面付近で固相間に挟まれて溶質濃化が進む領域で晶出の駆動力が大きくなっている.

以上のように化学ポテンシャルベースを用いるとCALPHAD連携計算が安定的に高速で行われた. これは低濃度、分配係数 $\ll 1$ の条件だけでなく、副格子モデルで表わされた金属間化合物相など、化学量論組成付近で化学ポテンシャルの値が急峻に変化する相の計算にも有効である. しかし、本計算の2次元計算の場合でも $\alpha$ -Mg固相率が0.8まで凝固が進行するまでにはIntel Itanium-9140 CPUを8並列で1週間ほど掛かる. フェーズフィールドは3次元での計算が多数行われているものの、CALPHADデータ連携を考えた場合は2次元計算であっても未だに挑戦的な課題となる<sup>(9)</sup>.

## (2) Mg-Y-ZnとMg-Gd-Zn系における一次元凝固計算とLPSO相の駆動力計算

平均結晶粒径を計算領域長とすることでLPSO相の駆動力は一次元計算で可能となる. 図4は $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ と $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金を冷却速度1000 K/sで凝固させた場合におけるLPSO相晶出駆動力変化を示す. グラフ上で負値の領域がLPSO相の晶出により系のエネルギーが下がる状態である. Mg-Y-Zn系の場合、 $\alpha$ -Mg相率が約0.75で正負が逆転している. ここで、実験によって得られている $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 系のLPSO含有率も約0.75とLPSO相の熱力学駆動力の変化と一致している<sup>(10)</sup>. 核生成現象には駆動力だけではなく、異相界面の形成や結晶構造の組替えなどを考慮しなければならない. しかしLPSO相は $\alpha$ -Mg相と同じ

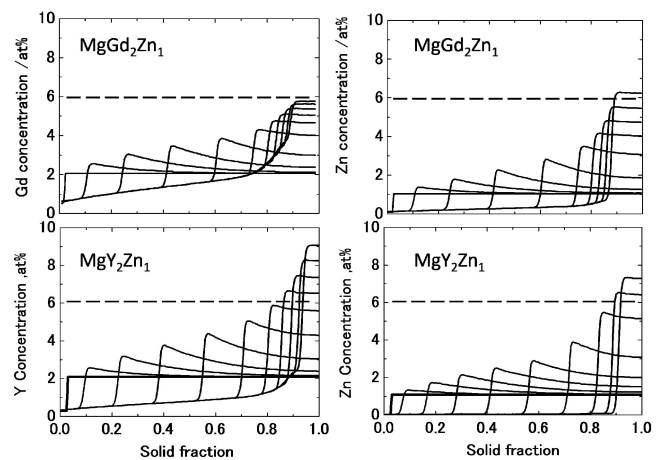


図5 凝固中の濃度分布変化. 融点から10 K毎に描画.

hcp構造をベースとしているため、結晶構造の異なる相が晶出/析出する場合よりも後者の影響は小さく、核生成がほぼ駆動力律速となり本計算と実験のLPSO相比と一致したと考えられる.

また、図4より、Type-II合金である $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ がType-I合金である $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ よりもLPSO相晶出駆動力が低く、実験報告と矛盾しない結果を得られた. また正値から負値への変化する閾値の固相率差は約15%であり、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金が $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金と比べてLPSO相が晶出しにくいとする根拠に足る有意な差であると考えられる.

次にLPSO晶出駆動力の合金間差異を生じさせた原因について考察する. 図5に $\alpha$ -Mg初相凝固中の濃度変化を10 K毎に示す. 冷却速度は1000 K/s一定である. 比較のため $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金の最終凝固部のGd濃化濃度である約6 at%に基準線を引いた. 図5より液相中の溶質濃度は、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ の方が $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金よりも高いことが分かる. これは $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ の溶質分配係数が $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金のそれよりも小さく、凝固中に輩出された溶質が液相中に高濃度に偏析するためである. LPSO相晶出(核生成)の駆動力は、図3に示した通り液相の自由エネルギーに固液界面に接する液相濃度から接線を引き、LPSO相の濃度まで外挿し

た直線上の値を減ずることによって求められる。計算結果の液相組成範囲に於いて、各合金の液相の自由エネルギーは組成と共に単調増加する。そのため液相への溶質濃化度が高い  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の方が LPSO 合金の析出駆動力が高い。一方、 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金は  $\alpha$ -Mg 初相へ溶質固溶度が高いため、hcp 相からの析出能という意味では  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金の方が高いと予想される。

#### 4. ま と め

LPSO 相を含む Mg 合金は、LPSO 相が凝固プロセス中に晶出する Type-I 合金と凝固完了後、熱間加工中に LPSO 相が析出する Type-II 合金に別けられる。本研究では Type-I から  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金、Type-II 合金から  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金を選択し、凝固計算と LPSO 相の駆動力計算を行い、その結果、 $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金の LPSO 晶出駆動力が高いこと、その原因が溶質偏析の違いであることを明らかにした。

フェーズフィールド法がマイクロ組織形成プロセスの計算手法として期待されている理由の1つに、CALPHAD データベースとの連携性にある。本研究では CALPHAD 法で評価された自由エネルギー関数を引用した。CALPHAD 法で評価された自由エネルギー関数を用いると、界面濃度を解析的に求めることができない。そこで従来どおり界面濃度を事前に計算してデータテーブル化することで計算時間の短縮をする方法を試みたが、本計算では濃度ではなくケミカルポテンシャルをインデックスとして界面濃度テーブルを計算する方法を新たに採用した。これにより、分配係数の小さな系での

計算の安定化と高速化が可能となりフェーズフィールド法と CALPHAD 連携性を高めることができた。

#### 文 献

- (1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., **42**(2001), 1172–1176.
- (2) M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto and Y. Kawamura: Scr. Mater., **53**(2005) 799–803.
- (3) S. G. Kim: Acta Mater., **55** (2007), 4391–4399
- (4) N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Pergamon, (1998).
- (5) R. Masumoto, H. Ohtani and M. Hasebe: J. Japan. Inst. Met. Mater., **73**(2009), 683–690.
- (6) <http://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic/>
- (7) H. Kobayashi, M. Ode, S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: Scr. Mater., **48**(2003), 689–694.
- (8) S. Izumi, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Corros. Sci., **51** (2009), 395–402.
- (9) H. Larsson and L. Hoeglund: CALPHAD, **50**(2015), 1–5.
- (10) T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura and M. Hirohashi: Scr. Mater., **51**(2004), 107–111.



大出真知子

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2002年 東京大学大学院工学研究科博士課程修了  
博士(工学)  
2001年 日本学術振興会 特別研究員  
2003年 物質・材料研究機構若手任期付き研究員  
2005年4月 現職  
専門分野：計算材料科学  
◎計算機を用いた材料マイクロ組織形成過程に関する研究に従事。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★