# 非鉄系合金における熱力学計算連携による フェーズフィールド法組織形成予測

## 野本花春\*

## 1. はじめに

特集

フェーズフィールド法(Phase field method)は,約25年前 の小林による樹状成長計算の成功に始まり Stainbach らによ るマルチフェーズフィールド法(Multi-phase field method) の提案から約20年を経過し,現在,熱力学データベース (CALPHAD database)との連携計算が普通に実施されるに 至って,実用組成の合金の多次元場における組織形成予測手 法として確かな位置を得ている.特にマルチフェーズフィー ルド法はそのスタートアップの段階から市販の熱力学データ ベースとの連携を念頭に汎用化プログラムの開発が進められ たこともあり製鋼・製鉄分野での利用を中心に広がっている.

一方,非鉄分野では製鉄に比べて個別の市場規模が相対的 に小さいために計算熱力学の浸透が遅れていた.しかし,材 料設計の高精度化とスピードアップが求められる中で,近年, Ni系, Ti系, Al系などの合金の市販データベースの充実と ともに急速に利用が進んできている.これに伴い熱力学デー タベース連携フェーズフィールド法による組織形成予測への 期待も高まっている.

本稿では過去著者らが実施した非鉄系の凝固問題を中心と した組織形成予測解析について紹介する.また近年,界面で の擬平衡(Quasi-equilibrium)を仮定しない非平衡マルチフ ェーズフィールドモデル(Non-equilibrium multi-phase field model)が提案され,今後,積層造形や電子材料系プロセス などの非平衡の強い系での組織形成予測への適用の可能性が 見えてきたので,それについても簡潔に紹介する.

## 2. フェーズフィールド法には2種類あり

フェーズフィールド法には取り扱う現象の空間スケールの 違いにより凝固問題を中心にミクロスケールを取り扱う"粗 い格子のフェーズフィールド法(Coarse grid phase field method)"とスピノーダル分解のようなナノスケールの相分 離を扱う "細かい格子のフェーズフィールド法(Fine grid phase field method)"の大きく2つの流れがあることがあまり明確に分類記述されていないために、初めて手がける研究者や技術者を混乱させる場面を度々目にする.解析したい組織形成の対象がどちらに属する問題なのかを最初に見極めることがスタート時では肝要である.

前者の粗い格子のフェーズフィールド法は実用合金の組織 形成解析において擬平衡仮定を用いた拡散界面モデルを用い た手法である<sup>(1)</sup>. 共晶や包晶のデンドライト組織形成を含む 凝固や粒成長などの問題に多く利用されている.しかし,核 生成については理論の枠組み外であるため,古典的核生成理 論に基づいて生成頻度・密度を陽的に付加する必要がある. 一方,細かい格子のフェーズフィールド法は界面を十分に離 散分解するため擬平衡仮定を用いる必要は無く,このため溶 解度ギャップに伴う相分離の計算が可能である<sup>(2)</sup>.またマイ クロメカニクスとの連携も良く,強い結晶異方性を伴う問題 への適用も良好である<sup>(3)</sup>.以下,著者らが実施した粗い格子 のフェーズフィールド法による凝固を中心とした非鉄系材料 組織形成解析事例について紹介する.

#### 3. 組織形成予測解析事例

#### (1) Al 合金疑固組織形成<sup>(4)</sup>

よく知られているように Al 合金鋳造では溶湯に接種剤を 投入することにより凝固組織の微細化と均質化をはかり良好 な機械特性を得ることが多い.接種剤として良く用いられる のが Al-Ti-B 化合物であり TiB<sub>2</sub> 粒子が代表的である.とこ ろが組織微細化は接種剤の密度だけでなく,溶質の Ti 濃度 も重要なファクターとなることが知られている<sup>(5)</sup>.そこでこ の解析では,接種剤粒子密度と溶質 Ti 濃度の組み合わせに よる凝固組織微細化効果の評価を実施した.

本問題は凝固であるため粗い格子のマルチフェーズフィー ルド法を適用した.計算の実施には計算状態図プログラム Thermo-Calc<sup>(6)</sup>の熱力学データベースと連携する汎用マル

<sup>\*</sup> 伊藤忠テクノソリューションズ㈱ 科学システム本部 嘱託(〒100-6080 東京都千代田区霞が関 3-2-5 霞が関ビル)

Microstructure Evolution Prediction for Non-ferrous Alloy by Phase Field Method Coupled with CALPHAD Database; Sukeharu Nomoto (Science & Engineering System Division, ITOCHU Techno-Solutions Corporation, Tokyo) Keywords: CALPHAD database, multi-phase field method, coarse grid phase field method, quasi-equilibrium, aluminum alloy, solder alloy,

Keywords: CALPHAD database, multi-phase field method, coarse grid phase field method, quast-equilibrium, diuminum alloy, solder alloy, titanium alloy, additive manufacturing

<sup>2018</sup>年5月1日受理[doi:10.2320/materia.57.426]

チフェーズフィールド法プログラム MICRESS を用いた<sup>(7)</sup>.しかし接種剤 TiB<sub>2</sub> 粒子のサイズは空間離散格子サイズに比べて大幅に小さく直接扱うことは出来ない.そこで、 凝固組織  $\alpha$  相の平均サイズは TiB<sub>2</sub> 粒子径の密度分布と単調 な関係にあると仮定し、実験観察を基準に晶出  $\alpha$  相の生成 核半径密度分布のキャリブレーションを実施した.図1には TiB<sub>2</sub> 粒子の添加量が0.12 wt%の場合の溶湯中 Ti 濃度0.01 wt%と0.1 wt%における凝固組織  $\alpha$ 平均サイズの実験値に対 して、 $\alpha$  相生成核半径密度分布を調整した結果を示す.

0.03 wt%TiB<sub>2</sub>粒子添加の系における  $\alpha$ 相生成核半径密度 分布は図1(b)の0.12 wt%TiB<sub>2</sub>の密度の25%に仮定した. そして0.12 wt%と0.03 wt%TiB<sub>2</sub>粒子添加における溶湯の溶 質 Ti 濃度を0.02 wt%から0.1 wt%に変化させ凝固計算を実 施した.図2にTiB<sub>2</sub>粒子添加量と溶質Ti 濃度に対する凝 固  $\alpha$ 粒組織を示す.TiB<sub>2</sub>粒子添加量および溶湯中Ti 濃度が 高いほど粒サイズが小さくなる様子が分かる.さらに図3に は TiB<sub>2</sub>粒子添加量および溶湯中Ti 濃度に対する  $\alpha$ 粒サイ ズの実験値との比較を示す.図3から各TiB<sub>2</sub>粒子添加量に 対して溶湯中Ti 濃度を変化させた場合の  $\alpha$ 粒サイズが比較 的良好に予測計算されていることが分かる.このようにフェ ーズフィールド法による組織予測においては、ある実験基準 に対してパラメータ(本計算では生成核半径密度分布)を合わ せた後、組成や温度プロファイルなどのプロセス条件を変化 させて評価をする使い方が今のところ現実的である.

#### (2) 鉛フリーハンダ実装リフロー凝固解析<sup>(8)</sup>

環境問題から電子機器における鉛の使用が制限され,鉛フ リーハンダの利用が始まってから久しい.しかし現在も接点 破断によるトラブルが度々発生している.その意味ではハン ダという材料は電気的な接続だけではなく構造材料としての 機能も併せ持つ.鉛ハンダに比べて接点破断(リフトオフ)し やすい理由はCu基板との界面近傍にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>などの化合物 層が形成されることに起因する.よってその機械特性の評価 にはまず界面における化合物形成を含む組織形成予測が重要 となる.そこで熱力学データベースと連携させたマルチフェ



図1 TiB<sub>2</sub>粒子添加量0.12 wt%での凝固 α 粒子サイズ に合う α 相生成核半径密度分布の調整結果.(a) 凝固 α 粒サイズの実験値と生成核半径密度分布の 調整結果を用いたフェーズフィールド法計算によ る粒サイズの比較.(b)調整された生成核半径密 度分布.

ーズフィールド法による非平衡計算を適用し、組成 Sn-3.0Ag-0.5Cu(SAC305)の鉛フリーはんだ合金におけるCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>Sn 金属間化合物生成を含む組織形成予測を行った。計算には前節同様 MICRESS を用いた。

リフロー条件としては250℃にて60s保持後. 急冷し 150℃保持とした<sup>(9)</sup>. 領域設定は18 $\mu$ m厚のCu基板状に上 記組成の鉛フリーハンダの溶湯が22 $\mu$ m厚で接触している とした.計算開始直後から30sにかけては固液界面にて基 板Cuが溶融し溶湯前方に向かって拡散が進む. そして30s 経過したところで界面上にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>粒が生成しその後成長が

0.1wt%Ti and 0.12wt%TiB<sub>2</sub> 0.06wt%Ti and 0.12wt%TiB<sub>2</sub> 0.02wt%Ti and 0.12wt%TiB<sub>2</sub> 0.02wt%Ti and 0.12wt%TiB<sub>2</sub> 0.02wt%Ti and 0.03wt%TiB<sub>2</sub> 0.02wt%Ti and 0.03wt%TiB<sub>2</sub>

図 2 TiB<sub>2</sub>粒子添加量と溶質 Ti 濃度に対する凝固 α 粒 組織.



図3 TiB<sub>2</sub>粒子添加量および溶湯中 Ti 濃度に対する α 粒サイズ.

進む. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>粒生成以降の相分布を図4に示す. 60 s での 急冷により溶湯 Sn は Ag<sub>3</sub>Sn 粒の晶出とともに凝固する. また, 150°C保持において Cu 基板と Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 界面間にて Cu<sub>3</sub> Sn 粒が析出し緩やかに成長が進む.

図5に、凝固組織の計算結果と実験との比較を示す.計算 で得られたCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>粒の形状および成長量が実験と比較的良 く一致しているのが分かる.このような固液界面の初期非平 衡の強い系においても熱力学データベースと連携したマルチ フェーズフィールド法により組織形成予測が可能であること を示した.しかし、本計算法では、界面擬平衡条件を絶えず 満たす必要があるため、擬平衡濃度の計算収束が不十分によ る数値不安定も生じやすいことも確認された.特に工業的に はNi添加による結合強度の向上などがはかられているが、 それによる組織形成の違いを予測するには界面の強い非平衡 条件に対してより耐性のある解析手法が必要である.そのた めの今後期待される非平衡フェーズフィールドモデルについ ては最後に紹介する.

## (3) 積層造形用電子ビームによる Ti 合金溶融凝固組織解 析<sup>(10)</sup>

高出力のレーザーないし電子ビームを用いた金属粉床積層 造形法では、ビーム照射により生じた数百µm幅の溶融池の 溶湯温度は数千℃に達する.かつビームの操作速度はm/s オーダーであり、このため凝固時の冷却速度は数十万K/s 程度となる.当然、大きな温度勾配も生じ、非常に強い非平 衡条件にあると考えられる.そのため、既存の局所平衡仮定



図4 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 晶出(30 s)以降の相分布変化.



図 5 凝固組織における Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>粒の成長量比較. (a)本 計算 (b)実験観察<sup>(9)</sup>.

に基づく凝固理論の適用が可能であるかの判断が困難であ り、凝固組織形成に関する数値シミュレーションによる検討 はあまり見受けられなかった.しかし、最近の Ti-6Al-4V 系での組織観察によると柱状-等軸晶遷移が確認されてい る<sup>(11)</sup>.これは組成的過冷却に基づく凝固理論が適用できる 可能性すなわち局所平衡仮定成立の可能性を示唆している. そこで、電子ビーム加熱条件による Ti-6Al-4V 系の柱状-等 軸晶遷移の凝固組織形成解析を実施した.

最初に電子ビーム走査による温度分布と履歴を,汎用 FEM ソフトウェア Abaqus を用いて求めた.この際,実験 条件に合わせて電子ビームの出力と移動速度を数種変化させ て温度分布と履歴を取得した.図6に FEM モデルと走査ビ ーム近傍の温度分布例を示す.積層造形法の溶融池のサイズ は数百 µm であるという都合の良い条件から,マルチフェー ズフィールド法の計算領域と重ね合わせることが可能であ る.よって FEM 解析で得られた温度分布と履歴をマルチフ ェーズフィールド法計算領域場にマッピングすることで凝固 計算を実施した.

図7に得られた凝固組織β相粒分布を示す.柱状晶と等 軸晶をそれぞれオレンジ色と白色で分けて表示している.入 熱量が少ない条件(a)の方がより結晶粒サイズが小さくなる



図6 電子ビーム走査温度場解析. (a) FEM モデル (b)温度分布例.



図7 β相粒分布. (a)ビーム出力1280 W, ビーム速度 6.4 m/s (b)ビーム出力420 W, ビーム速度0.8 m/s.



傾向が見られる.また,第一節のAl合金凝固計算で用いた 同様の核生成モデルを用いることで柱状晶-等軸晶遷移が確 認される. さらに幾つかのビーム条件での時間毎の温度勾配 Gに対する柱状晶と等軸晶の成長速度 Rの関係をプロット した凝固マップを図8に示す.入熱量の高い方から低い方に 向かって①から③の点の集まりとなっている.青の点は柱状 晶を,赤の点は柱状晶を,黄色い点は柱状晶と等軸晶の混合 成長を示す. G×Rの線は一定の冷却速度を示すが、①、②、 ③の集まりそれぞれが冷却速度一定の線に概ね沿っているの が分かる.これは入熱量が少ないと、溶融池の体積が小さ く、この体積に対する固液界面面積の比が大きくなるため、 冷却速度が大きくなる. すなわち過冷度が大きくなり, 古典 的核生成理論に基づき結晶粒サイズが小さくなることで理解 できる.同様に,溶融池の凝固開始時は固液界面付近の温度 勾配が大きいために柱状晶が成長するが、溶融池サイズの縮 小とともに温度勾配が小さくなり組成的過冷却に基づき柱状 晶から等軸晶に遷移する. このように,古典的凝固理論に基 づく凝固組織形成の定性的性質が本計算により再現されてい ることが確認された. 今後さらに界面での擬平衡条件を取り 除いた計算での検証が必要である.

## 4. 非平衡フェーズフィールドモデル

前章の鉛フリーハンダや積層造形のプロセスのように強い 非平衡条件までカバーする解析法の開発は今後マルチフェー ズフィールド法を広範に利用するために重要である.Steinbachらにより提案された非平衡マルチフェーズフィールド モデル<sup>(12)</sup>は,粗い格子のマルチフェーズフィールド法の理 論の枠組みと同様である上,界面領域での擬平衡仮定が不要 であることから計算効率の点でも有利である.現在,著者ら は多元系での熱力学データベース連携の計算手法の研究開発 を進めている.最初に普通鋼のFe-C-Mn系とFe-C-Mn-Si



図9 相分布とC濃度(モル分率)の時間(温度)変化.

系の繰り返し加熱条件におけるγα変態の1次元計算を実施 し、界面移動に伴う溶質成分分配の変化が良好に算出される ことを確認した<sup>(13)</sup>.その後ステンレス鋼5元系組成の初晶 δおよび包晶γ晶出機能を付加した2次元凝固組織形成計算 を実施した<sup>(14)</sup>.図9には相分布とC濃度変化を示す.界面 領域での擬平衡条件を課した場合に比べ計算時間短縮だけで 無く数値安定性も向上することが確認された.今後,非平衡 の強い非鉄合金の拡散対問題や積層造形凝固組織形成予測な どへの適用も期待される.

#### 5. おわりに

本稿において熱力学データベース連携のマルチフェーズフ ィールド法が実用合金組成の組織形成予測を可能とすること を幾つかの事例で紹介した.その際,マルチフェーズフィー ルド法の理論の枠組みには含まれない核生成モデルを適切に 組み込むことでより一層有効な組織予測ツールとなる点を強 調しておきたい.また,アメリカのマテリアルゲノムイニテ ィアチブにおいて積極的に開発が進められているマルチスケ ール・マルチフィジックス解析システムコンセプト ICME (Integrated Computational Material Engineering)におい て,計算熱力学およびそれと連携するマルチフェーズフィー ルド法はマクロスケールの機械特性を決定するためのミクロ 組織予測手法として重要な位置を占めている.我々は現在マ ルチフェーズフィールド法の広範な実用化に向けて強い非平 衡プロセスへの適用を初め機械学習によるデータ同化の取り 込みと融合などの開発を積極的に進めている.

最後に本稿で紹介した事例を起点に非鉄系材料分野の多く のエンジニアの方々が新たに熱力学データベース連携フェー ズフィールド法に興味を示して頂けるよう著作の機会を頂い たことに感謝申し上げる.

### 文 献

- (1) J. Eiken, B. Bottger and I. Steinbach: Phys. Rev., **E73**(2006), 066122.
- (2) 小山敏幸: 材料設計計算工学 計算組織学編 フェーズフィー

ルド法による組織形成解析,内田老鶴圃,(2011),59-68.

- (3)小山敏幸,塚田祐貴:材料組織弾性学と組織形成フェーズフ ィールド法微視的弾性論の基礎と応用,内田老鶴圃,(2012), 53-61.
- (4) S. Nomoto, S. Minamoto and K. Nakajima: ISIJ Inter., 49 (2009), 1019-1023.
- (5) M. Easton and D. StJohn: Metallurgical and Materials Trans., **30A**(1999), 1625–1633.
- (6) http://www.thermocalc.com/
- (7) http://web.micress.de/index.html
- (8) Y. Nomura, S. Minamoto and S. Nomoto: ISIJ Inter., 50 (2010), 1920-1924.
- (9) C-Y. Liua, C-H. Laib, M-C. Wang and M-H. Hona: J. Cryst. Growth, 290(2006), 103-110.
- (10) Y. Shimono, M. Oba, S. Nomoto, Y. Koizumi and A. Chiba: Reviewed Paper of Solid Freeform Fabrication 2017, TMS, 1048-1057.
- (11) Y. M. Ren, X. Lin, X. Fu, H. Tan, J. Chen and W. D. Huang: Acta Mater., **132**(2017), 82–95.
- (12) L. Zhang and I. Steinbach: Acta Mater., 60(2012), 1702-2710.

- (13) M. Segawa, A. Yamanaka and S. Nomoto: Comp. Mater. Sci., 136(2017), 67-75.
- (14) S. Nomoto, K. Mori, M. Segawa and A. Yamanaka: Reviewed Paper of the 4th World Congress on Integrated Computational Materials Engineering (ICME 2017), TMS, Springer, 283-292.

取得

2004年3月



1982年4月 旭化成工業㈱ [現. 旭化成] 1985年7月 ㈱本田技術研究所 2004年4月 財超電導工学研究所 主幹研究員 伊藤忠テクノソリューションズ㈱ エ グゼクティブエンジニア 2005年12月 2018年4月-現職 専門分野:計算材料組織学,材料工学,計算工学 ◎材料熱力学データベース連携フェーズフィールド法

\*\*\*\*\*

大阪大学大学院工学研究科 博士(工学)

野本祐春

計算手法の研究を主体にマルチスケール ICME 技 術開発に従事. \*\*\*\*\*