解説

Phase-field法による組織形成シミュレーションの最前線

Recent Computer Simulation of Phase Transformations and Microstructure Evolutions Based on the Phase-field Method

執筆者プロフィール

小山 敏幸
Toshiyuki KOYAMA

◎1988年名古屋工業大学大学院工学研究科博士前期課程修了, 名古屋工業大学工学部助手を経て, 2002年より現職, 博士(工学)
◎研究・専門テーマは材料の組織と特性計算に対する計算工学的手法の開発
◎正員, (独)物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 主幹研究員
(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1/
E-mail: KOYAMA.Toshiyuki@nims.go.jp)

1. はじめに

近年, ナノ・メゾスケールにおける相変態・組織形成の, 連続体モデルに基づくシミュレーション手法として, Phase-field法⁽¹⁾⁽²⁾と呼ばれる方法が材料科学・工学の種々の分野に広がり始めている。計算対象は現時点で, デンドライト成長, 拡散相分解(核形成, スピノーダル分解, オストワルド成長など), 規則-不規則変態, 各種ドメイン成長(誘電体, 磁性体), マルテンサイト変態・形状記憶, 固相結晶成長・再結晶, 転位ダイナミクス, 破壊(クラックの進展), エレクトロマイグレーション, …等々に及び, ナノ・メゾスケールにおける総合的な組織形成解析シミュレーション法の一つに成長しつつある。Phase-field法の枠組みは, ナノ・メゾスケールにおける形成組織の安定性や形成プロセスを理解する上で非常に有効である。なぜならば, Phase-field法はこのスケールにおける複雑な組織の全自由エネルギーを基礎に, その組織の形成過程のダイナミクスをシミュレーションする一般的解析手法であるので, エネルギー論と速度論を兼ね備えた非常に頑健な体系を持つからである。本稿ではPhase-field法の計算手法の概要お

よび最近の計算例について紹介する。なお計算手法の詳細については文献(1)(2)を参照していただきたい。

2. Phase-field法の概要

Phase-field法は連続体モデルに基づく材料組織形成過程の現象論的なシミュレーション法である。計算対象が不均一かつ時間変化する材料組織であるので, この組織形態を表現するために複数の秩序変数が用いられる。秩序変数を $c_i(\mathbf{r}, t)$ および $s_i(\mathbf{r}, t)$ としよう。 $c_i(\mathbf{r}, t)$ と $s_i(\mathbf{r}, t)$ はそれぞれ組織内の位置 $\mathbf{r}$ および時間 t における保存および非保存の変数で, i は秩序変数の番号である。 $c_i(\mathbf{r}, t)$ と $s_i(\mathbf{r}, t)$ が“時間および位置における相の場”, すなわち“phase-field”となる。組織形成過程は, これら秩序変数の時間および空間変化として記述され, これを計算するための支配方程式が, 以下の非線形発展方程式:

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{ij} \left[\nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_j(\mathbf{r}, t)} + \xi_{c_j} \right] \right\} + K_c \frac{\partial s_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial s_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L_{ij} \left[\frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s_j(\mathbf{r}, t)} + \xi_{s_j} \right] + K_s \frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2)$$

である。 M_{ij} と L_{ij} は各々の秩序変数の時間変化に対する易動度で, 正確には秩序変数と温度の関数であるが実際の計算では定数もしくは温度のみの関数と置かれる場合が多い。 ξ_p は秩序変数 $p(=c_j, s_j)$ に関する揺動項である(通常, 乱数による白色ノイズが用いられる)。両式の右辺第2項は, それぞれのphase-field変数の動的なカップリング項で, K_c と K_s はカップリング係数である。実際にこのカップリング項が必要な組織形成は, 純金属の凝固におけるデンドライト成長やフラクタルパターン成長など, 形態不安定性が大きな組織形成の場合に限られるようである。

式(1)と(2)において, G_{sys} は不均一な材料組織全体の全自由エネルギーで, 化学的自由エネルギー G_c , こう配エネルギー E_{surf} , および弾性ひずみエネルギー E_{str} の空間積分:

$$G_{sys} = \int_r \left[G_c |c_i(r, t), s_j(r, t)| + E_{surf} |c_i(r, t), s_j(r, t)| \right] + E_{str} |c_i(r, t), s_j(r, t)| dr \quad (3)$$

にて与えられる（電磁気材料の組織形成を扱う分野では、さらに電磁気エネルギーまで考慮される）。個々のエネルギーがすべて $c_i(r, t)$ と $s_i(r, t)$ の関数であるので、式(1)と(2)における秩序変数 $[c_i(r, t)$ と $s_i(r, t)]$ は、主として上式のエネルギーを通じて相互作用する。また動的カップリング項が存在する場合には、これら変数は動的にも相互作用する。

各秩序変数の時間発展すなわち組織形態の変化過程は、式(1)と(2)を数値計算することによって求められる。数学的には偏微分方程式の数値解析であるので、数値流体力学や構造解析などにおける定番の手法（差分法や有限要素法など）が利用できる。

Phase-field 法の発展には大きな二つの流れがあり、一つは凝固の分野において展開されている、複雑な界面形状変化のダイナミクスを記述するシミュレーションとしての Phase-field 法であり（凝固分野ではフェーズフィールド法とかた仮名で表記される場合が多い）、いま一つは、主に固相変態におけるシミュレーションに見られる、相変態における秩序変数場それ自身の発展を記述する点に重点を置く Phase-field 法である。前者では、界面形状の不安定性のダイナミクスが主として組織形態を支配するので、式(1)と(2)の発展方程式をいかに効率的かつ正確に解くかに重点が置かれ、一方、後者では主にエネルギー的安定性が組織形態を支配するので、式(3)の全自由エネルギーを正確に表現することに力点が置かれる。また Phase-field 法は連続体モデルであるので、通常、原子や分子を直接扱うことはないが、最近、結晶格子位置における原子の存在確率を用いて結晶変態などを解析する試みも行われている。以下では、具体的に種々の計算例について見ていこう。

3. 計算例⁽¹⁾⁽²⁾

図1はNi基の耐熱合金の基本系であるNi-Al合金を973Kに保持した時の γ' 析出相組織形成の二次元シミュレーション結果である。図中の白い粒子が γ' 析出相で、黒い部分は γ 母相である。図の上下および左右方向が $\langle 100 \rangle$ 方向で、図中の a)~f) の数値は無次元化した時効時間である。本合金系の組織形態変化には、析出相と母相の格子定数の相違に起因する整合ひずみ（格子ミスマッチ）が非常に重要な役割を果たす。析出粒子間の弾性場の相互作用は、隣り合った析出粒子間はもちろんのこと、析出粒子数個分ほど離れた距離まで影響を及ぼしている。したがっ

図1 Ni-Al合金の γ' 析出相組織の成長過程の計算

て、図1のような組織形成を計算するためには、弾性場の長距離相互作用を省略することができない。本計算では弾性場はフーリエ変換を利用して逆空間で計算している。また析出相の粗大化に伴う粒子の四角形状への変化や $\langle 100 \rangle$ 方向への配列は、弾性異方性に起因している。したがって、内部応力場は少なくとも非等方弾性論に基づき計算する必要がある。さらに弾性定数が各位置の溶質組成によって局所的に異なっている点まで考慮することが望ましい。

図2はステンレスの基本系であるFe-Cr合金を773Kに保持した時のスピノーダル分解過程の三次元シミュレーションである。本合金系は、格子ミスマッチが非常に小さいので、弾性拘束はほとんど組織形態に影響することはなく、方向性のない組織が形成される。この計算では化学的自由エネルギー関数として平衡状態図の熱力学データベースを採用しているので、実際のFe-Cr二元系状態図に直接対応した組織形成の計算となっている。

図2 Fe-40at%Cr合金の773K等温時効における相分解過程の計算

図3は部分安定化ジルコニアである ZrO_2 - Y_2O_3 セラミックスの相分離過程の二次元シミュレーションである。これは正方晶におけるスピノーダル分解で、弾性拘束によって方向性のある変調構造が形成される。Phase-field 法は連続

図3 部分安定化ジルコニアセラミックスの1673K等温時効における相分解

体モデルであるので、計算対象がセラミックスや高分子（ポリマーアロイ）であっても、同様の計算理論に基づき解析することができる。

図4は、Fe-40at%Cr-40at%Co合金を外部磁場下（横方向）において、913Kにて保持した時の二次元相分解シミュレーション結果である〔(100)面〕。図中の数値は無次元化した時効時間で、黒色度がCr濃度を表している。したがって、図の白い部分がFeおよびCo濃度の高い領域に対応している。まず相分解初期において、FeおよびCo濃度の高いゾーンが形成され、相分解の進行に伴いゾーン同時が連なり始め、外部磁場方向に長く伸びたラメラ状の組織へと発展していくことがわかる。このような組織形成は実際の本合金系における磁場中組織制御に使用されている。

図4 Fe-40at%Cr-40at%Co合金の外部磁場下（横方向）における913K等温時効の計算

図5は次世代のハードディスク候補として現在活発に研究されているFePtナノグラニューラー組織の923K保持における組織形成過程の二次元計算例である。黒と白の粒状部分がFePt粒子で、白色度は規則度を表している。したがって、黒い部分は不規則相のFePt (fcc) 相で、白い所は規則相のFePt (L10) 相である。地の灰色の部分は非晶質アルミナ相である。これより、初期a) b)で粒子は若干粗大化するもののFePt相は不規則相であり、c)~e)へと粒子成長に伴い規則化が進行することがわかる。またe)左位置の粒子のように、小サイズの粒子の規則化が遅れている。e)とf)の左下位置の粒子には逆異相境界も認められる。f)とg)の中央位置の消滅しつつある粒子に着目す

ると、粒子サイズが減少するにつれて規則度も低下していく様子が計算されている。

図5 FePtナノグラニューラー組織形成とFePt相の規則-不規則変態の計算

図6はNi₂MnGaにおける双晶ドメイン成長過程（応力および磁場誘起の形状記憶現象）の二次元計算結果で、白および黒色部が、それぞれc軸が横および縦方向の双晶ドメインである。a)は外場が存在しない状態にて結晶変態させた時の双晶組織であり、b)~d)は上下方向に1MPaの圧縮応力をかけた時の組織変化で、c軸が圧縮方向に一致する黒ドメインが成長していく。続いてe)~h)は、圧縮応力はそのままで、横方向に外部磁場をかけた時のドメイン成長過程であり、今後はc軸が外部磁場方向と一致する白ドメインが成長する。以上から外部応力と磁気的な力によって双晶ドメイン境界は可逆的に移動し得ることがわかる。

図6 Ni₂MnGaにおける双晶ドメイン成長の外部応力および外部磁場依存性

図7~9は特に合金系などを指定していない定性的な計算である。まず図7のa)~c)は、純金属における二次元デンドライト成長の計算で、白い部分が固相、周りの黒い部分が液相で、デンドライトの複雑な組織形態形成がリアルに計算されている。図8は結晶成長・再結晶の二次元シミュレーション結果で、白い部分が再結晶粒である。上段および下段はそれぞれ結晶内の初期ひずみ大きいまた小さい場合に対応する。前者では、いたるところで再結晶粒が生成・成長し、後者では組織内の一箇所から再結晶粒が優先的に成長していく。図9は双極子-双極子相互作用下にあるドメインの形成・成長過程をモデル化したシミュ

図7 純金属におけるデンドライト成長過程の二次元シミュレーション

(a) 初期ひずみが大きい場合

(b) 初期ひずみが小さい場合

図8 結晶粒成長および再結晶の計算

図9 双極子-双極子相互作用下におけるドメイン形成・成長の計算

レーションである〔モーメントの方向については、図f)の矢印を参照〕。組織の発展に伴い、いたるところで還流構造（双極子モーメントが一周して閉じているドメイン配置）が確認でき、双極子-双極子相互作用エネルギーが小さくなるように、組織が全体的に自己組織化している様子が認められる。この計算は強誘電体の分極ドメイン形成の解析などに利用できる。

以上のように、Phase-field 法はナノ～メゾに至る種々の組織形成をモデル化し解析する上で極めて強力な方法論である。もちろん、ここで示した組織形態変化（図7～9のモデル計算以外）は実際の材料の組織変化をほぼ定量的に再現している。

4. おわりに

多変数系の非線形現象を扱う分野において、現象の予測は工学的に非常に重要な課題である。しかし、非経験的に実用材料における複雑な組織形成の予測を実現にする夢の手法の出現は、まだまだはるか遠い将来であろう。しかし、実験データとシミュレーションを併用して、実際の組織形成を定量的にモデル化することは現在でも不可能ではない。したがって、多様性に富む複雑な組織形成が関与する材料設計では、現象論的な定量モデルを構築することから始め、そのモデル自体を系統的にデータベース化し、さらにそのモデル内において可能な部分から徐々に非経験的な計算に置き換えていく方法論が工学的な観点から有益と考えられる。

Phase-field 法は複雑な組織形成過程を、物理的描像を明確にしつつ、かなり定量的にモデル化できるため、例えばこれを設計シミュレーションとして利用することにより、最適な組織形態を探索することができると思われる。つまり実験的にメカニズムを解明し、その組織形成過程をPhase-field 法にてモデリングした後、シミュレーションを援用して最適な組織を探索することが最も効率的な材料開発法であろう。近年、組織の形態データを用いた特性計算（たとえばマイクロマグネティクスによる磁気ヒステリシス解析、強誘電体の分極ドメイン組織形態に基づく分極ヒステリシスの計算、および内部変数理論⁽³⁾や均質化法⁽⁴⁾を用いた応力-ひずみ曲線の計算など）も進められており、Phase-field 法と組織に基づく特性計算を並列化することによって、求める特性を有する組織が一連の組織形成過程のどの条件のもとに存在するかをいち早く探索することが近い将来可能となると思われる。また本特集にあるようにマルチスケール計算が種々の分野で活発に進められている。Phase-field 法が対象とする現象は主に、原子シミュレーションとマクロな設計シミュレーションの中間のサイズスケールを有するので、Phase-field 法を、原子サイズのシミュレーションとマクロ設計シミュレーションの仲介役に活用することも有益と思われる。

(原稿受付 2005年5月2日)

●文 献

- (1) 小山敏幸, 日本鉄鋼協会会報“ふえらむ”, 9(2004), 240-245, 301-305, 376-381, 497-503, 905-910.
- (2) 小山敏幸, 日本金属学会会報“まてりあ”, 42(2003), 397-404, 470-474.
- (3) 井上達雄・田中喜久昭・長岐 滋, 固体力学と相変態の解析, (1995), 大河出版.
- (4) 寺田賢二郎・菊池 昇, 均質化法入門—計算力学レクチャーシリーズ—, (2003), 丸善.