

フェーズフィールドモデル における界面とその熱力学

東京大学大学院 工学系研究科金属工学専攻 教授 鈴木俊夫 Toshio Suzuki

群山大学校工科大学 材料工学科 助教授 金 聖均 Seong Gyoon Kim

清州大学校 物理学科 助教授 金 元泰 Won Tae Kim

Interface in Phase-field Models and its Thermodynamics

1 はじめに

フェーズフィールドモデル(phase-field model)は近年急速に発展してきた凝固組織形成シミュレーションの手法であり、高温プロセス分野の研究者からも注目を集めている。その魅力の1つは、通常の解析に比べ計算プログラムが簡単なことであろう。これは、計算が領域の区別なく行われ、界面での境界条件を取り扱わないですむことによる。フェーズフィールドモデルでは相の状態を0から1に連続的に変化するスカラー関数 $\phi(x, t)$ (フェーズフィールド)により表し、界面形状を ϕ の時間変化の計算後に求める。また、局所平衡や溶質分配といった界面での条件はフェーズフィールドのパラメータと物性値の関係に組み込まれており、自動的に満足される。

このようなフェーズフィールドモデルは複雑に見えるが、その意味を考えれば自然なものとして理解できる。そこで本稿では、フェーズフィールドモデルの中で界面や界面自由エネルギーがどのように取り扱われ、また、フェーズフィールド方程式と界面の諸性質がどのように結びついているか、を述べていく。正確さを期すために多少の数式を用いるが、できるだけ簡明な説明を試みる。なお、ここではフェーズフィールドモデルの適用例についての紹介は省略するので、これに関する解説など¹⁻³⁾を参考にしたい。

2 フェーズフィールドモデル における界面エネルギー

フェーズフィールドモデルでは、系の自由エネルギーを領域の自由エネルギー密度と ϕ の勾配の2乗に比例する自由エネルギーの積分として表す。

$$F = \int \left(f(\phi, c, T) + \frac{\epsilon^2}{2} (\nabla \phi)^2 \right) dV \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 c は溶質濃度、 T は温度、 ϵ はパラメータ。 ϕ の時間変化は系の自由エネルギーの変分に比例するという仮定から、相の状態変化を記述するフェーズフィールド方程式は次式となる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left(\epsilon^2 \nabla^2 \phi - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

したがって、自由エネルギー密度 $f(c, \phi, T)$ が分かれば、上式より相の状態変化が求められる。なお、実際の問題を解く際には温度や濃度といった熱力学変数の分布が必要となるので、純金属の場合には熱伝導方程式を、合金系の場合には温度一定の条件で拡散方程式を、フェーズフィールド方程式と連立させて解くことになる。

熱力学的では、固液界面の過剰自由エネルギー(以下、界面エネルギー)を次のように定義している。すなわち、固相、液相の2つを外部仕事によりそれぞれ2分し、固相-液相の組み合わせとして再び結合した状態の自由エネルギーを元のものと比較し、過剰となる自由エネルギーを界面エネルギーとする。ここでは、界面がどのような空間範

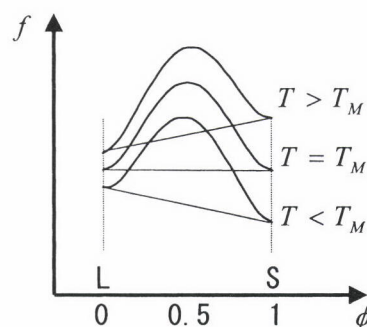


図1 自由エネルギー密度のフェーズフィールドによる変化
 $\phi=1$ は個相、 $\phi=0$ は液相、 $0 < \phi < 1$ は界面領域を表す。

囲にあり、界面エネルギーがどのように分布しているかは問わない。そこでフェーズフィールドモデルでは、界面領域では固相と液相を区分するエネルギー障壁が存在するとし、図1のように界面領域の自由エネルギー密度が固相、液相より大きくなるように与える。

具体的な例として純金属を考えよう。この場合の自由エネルギー密度は温度とフェーズフィールドの関数となる。そこで、自由エネルギー密度は、固相、液相の自由エネルギー密度 $f^S(T)$ 、 $f^L(T)$ にその分率に乗じたものと過剰自由エネルギー $Wg(\phi)$ の和とする。

$$f(\phi, T) = h(\phi)f^S(T) + (1-h(\phi))f^L(T) + Wg(\phi) \dots\dots (3)$$

ここで、 $h(\phi)$ は $h(0)=0$ 、 $h(1)=1$ を満たす滑らかな単調増加関数で、固相率に対応する。また、 $g(\phi)$ は $0 < \phi < 1$ で極大値、 $\phi=0$ 、 $\phi=1$ で極小値 0 を持つ 2 重戸型関数で、通常は $g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$ が用いられる。この自由エネルギー密度の微分を(2)式に代入すれば、解くべき方程式が得られる。

3 フェーズフィールド方程式と界面特性

ここでは簡単のために 1 次元の場合を考え、界面特性がフェーズフィールド方程式からどのように導かれるかを見てみよう。1 次元のフェーズフィールド方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left(\epsilon^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \dots\dots (4)$$

上式は ϕ の時間変化に対して 2 つの項が作用することを示している。右辺の第 1 項は拡散項に対応し、 ϕ の分布を平坦化する。図 1 から分かるように、第 2 項の $df/d\phi$ は $0 < \phi < 1/2$ で正、 $1/2 < \phi < 1$ で負の値を持ち、それぞれの範囲で ϕ を減少あるいは増加させる。この結果として、 ϕ の分布形状をステップ状に近づける。2 つの項の釣り合いにより ϕ の分布形状は図 2 のように一定に保たれている。

次に、フェーズフィールド方程式に現れるパラメータ W 、

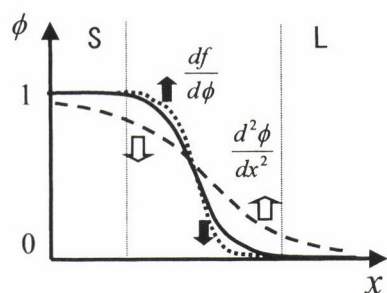


図2 界面領域での ϕ の分布

ϵ が界面エネルギーとどのように関係するかを見よう。界面が静止した平衡状態 ($T = T_M$) で(4)式は、

$$\epsilon^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} - \frac{\partial f}{\partial \phi} = 0 \dots\dots (5)$$

となる。平衡状態では固相、液相の自由エネルギーは等しい。このため、(3)式の自由エネルギー密度の微分としては $Wdg(\phi)/d\phi$ の項が残り、(5)式は

$$\epsilon^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} = W \frac{dg}{d\phi} \dots\dots (6)$$

となる。この両辺に $d\phi/dx$ を掛けて $-\infty$ から x まで積分する。 $x = -\infty$ ($\phi=1$) で $d\phi/dx$ 、 $g(\phi)$ が 0 になることに注意すれば、

$$\frac{\epsilon^2}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = Wg(\phi) \dots\dots (7)$$

が得られる。界面エネルギーは系の全自由エネルギーから固相、液相領域の自由エネルギーを差し引いたものとなるので、

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(Wg(\phi) + \frac{\epsilon^2}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right) dx = \epsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 dx \dots\dots (8)$$

となる。 σ とパラメータの関係を求めるには ϕ の具体的な解が必要である。これには(7)式に $g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$ を代入した微分方程式を解く。その結果、定常状態の ϕ は

$$\phi = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left(\frac{\sqrt{W}}{\sqrt{2}\epsilon} x \right) \right\} \dots\dots (9)$$

となる。これを微分し、(8)式に代入して積分を実行すれば、界面エネルギーとパラメータ ϵ 、 W の関係が次のように求まる。

$$\sigma = \frac{\epsilon \sqrt{W}}{3\sqrt{2}} \dots\dots (10)$$

また、界面領域巾 (2λ) を $0.1 < \phi < 0.9$ の領域とすると次式が得られる。

$$2\lambda = \int_{0.1}^{0.9} \left(\frac{dx}{d\phi} \right) d\phi = 2.2\sqrt{2} \frac{\epsilon}{\sqrt{W}} \dots\dots (11)$$

なお、パラメータ W 、 ϵ は計算時に想定する界面領域巾にも依存することになる。

一般に界面は曲率を持ち、その平衡温度は Gibbs-Thomson 効果により変化する。この条件をフェーズフィールド方程式が満たすことを示そう。半径 R の固相が液相と平衡にあるとする。この時の平衡温度は融点を下回る $T < T_M$ であるので、自由エネルギー密度の微分は次式となる。

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = (f^S(T) - f^L(T)) \frac{dh}{d\phi} + W \frac{dg}{d\phi} \dots\dots (12)$$

簡単のために $f^S(T) - f^L(T) = -L(T_M - T)/T_M = -L\Delta T/T_M = -S\Delta T$ (L は凝固潜熱、 ΔS は溶解のエントロピー変化) とし、球座標系に変換した(5)式に代入すると、

$$\varepsilon^2 \left(\frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} + \frac{d^2\phi}{dr^2} \right) - W \frac{dg}{d\phi} + \Delta S \Delta T \frac{dh}{d\phi} = 0 \quad \cdots (13)$$

となる。この両辺に $d\phi/dr$ を掛けて $R-\delta$ から $R+\delta$ まで積分すると (δ は λ に比べて十分大きい)、

$$\frac{2\varepsilon^2}{R} \int_{R-\delta}^{R+\delta} \left(\frac{d\phi}{dr} \right)^2 dr - \Delta S \Delta T = 0 \quad \cdots (14)$$

の関係が得られる。左辺の積分は (8) 式から界面エネルギーに書き換えられ、最終的に Gibbs-Thomson 条件が得られる。

$$\Delta T = \frac{\sigma}{\Delta S} \frac{2}{R} \quad \cdots (15)$$

最後に、界面の動的効果を見てみよう。界面が $+x$ 方向に一定速度 V で移動しているとする。ここでも簡単のために系は一定温度 $T < T_M$ であるとする。この場合のフェーズフィールド方程式を移動座標系によって書き換えると

$$-V \frac{d\phi}{dx} = M \left(\varepsilon^2 \frac{d^2\phi}{dx^2} - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \quad \cdots (16)$$

となる。ここで、 $\partial f / \partial \phi$ は温度 T を含む (12) 式となり、(6) 式を用いて整理すると次式が得られる。

$$-V \frac{d\phi}{dx} = -M \frac{dh}{d\phi} (f^S(T) - f^L(T)) \quad \cdots (17)$$

再び $f^S(T) - f^L(T) = -L(T_M - T_i)/T_M = -L\Delta T/T_M$ の近似を用い、この両辺に $d\phi/dx$ を掛けて $-\infty$ から $+\infty$ まで積分すると次式が得られる。

$$V \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 dx = \frac{ML}{T_M} \Delta T \quad \cdots (18)$$

(14) 式の場合と同様に、左辺の積分を σ と ε により書き換えて整理すると、

$$V = \frac{\varepsilon^2 ML}{\sigma T_M} \Delta T \quad \cdots (19)$$

が得られる。この式は過冷度と成長速度の比例関係を示している。右辺の過冷度に対する係数をカイネティック係数 μ_K とみなせば、

$$\mu_K = \frac{\varepsilon^2 ML}{\sigma T_M} \quad \cdots (20)$$

の関係が得られ、パラメータ M が決まる。

これまで示したように、与えられた界面物性値と界面領域巾に対してパラメータ ε 、 M 、 W を適切に設定すれば、フェーズフィールド方程式は界面特性を正しく再現する。この結果、フェーズフィールド方程式を数値的に解くことにより界面条件が自動的に満たされることになる。

4 フェーズフィールドパラメータに対する界面領域巾の制約

実際の解析では計算領域を要素分割し、離散化したフェーズフィールド方程式を数値的に解く。界面領域は複数量要素から構成される必要がある。界面領域巾は要素サイズで決定される。計算能率の点からすれば大きな要素サイズが望ましいが、これを大きくすると界面領域巾が増加する。この結果、上で導いたパラメータの関係が成立しなくなり、界面特性が正しく再現されなくなる。このような条件で数値計算を行うと、界面領域が広がるなどの不安定が生じる。そこで、要素サイズを十分小さくするなり、温度分布の影響の少ない高成長速度域で計算するなどの注意が必要となる。この点がフェーズフィールドモデルの問題点の1つであった。

パラメータのうち ε と W については定常状態の ϕ の分布から求めるので、界面領域巾と界面エネルギーとの整合関係が保たれる。しかし、パラメータ M とカイネティック係数 μ_K の関係を導く際に、温度が一定であることを仮定した。これは、界面領域巾が十分小さい条件 (sharp interface limit) でのみ正しい。界面領域巾が大きくなると、領域内での潜熱発生に伴う温度分布を無視できない。このため、(17) 式中の $f^S(T) - f^L(T)$ は定数とは見なせなくなり、(20) 式の関係は成立しなくなる。この問題を解決するには、界面領域の温度分布より $f^S(T) - f^L(T)$ を求め、これを (17) 式に代入し、積分を実行すればよい。こうするは、界面領域巾に応じた M と μ_K の正しい関係が得られる。なお、このような界面領域巾が有限の条件 (thin interface limit) での取り扱いは Karma-Prappell⁴⁾ により提案されたもので、フェーズフィールドモデルの適用範囲の拡大に成功を収めている。

5 合金のフェーズフィールドモデル

合金のフェーズフィールドモデルは Warren ら⁵⁾ により提案された。その内容は純金属の場合とほぼ同様であるが、自由エネルギー密度としては溶質濃度を含む次式が用いられる。

$$f(\phi, c, T) = h(\phi) f^S(c, T) + (1 - h(\phi)) f^L(c, T) + Wg(\phi) \quad \cdots (21)$$

sharp interface limit により導出される界面物性値とパラメータの関係も (10)、(11)、(20) 式となり、界面領域巾を十分小さくすれば正しい結果が得られる。さらに、thin interface limit による理論も Kim らにより導出されている⁶⁾。ただ、(21) 式には問題もあるので、これについて少し詳しく

述べる。

合金各相の自由エネルギー密度は図3のように表される。平衡状態では各相の化学ポテンシャルは等しい。そこで、各相の自由エネルギー密度曲線に対する共通接線の傾きを f^e とすると、固相、液相の単純混合状態の自由エネルギー密度は、

$$f^e(h_s) = h_s f^s(c_s^e) + (1 - h_s) f^L(c_L^e) \quad \dots\dots\dots (22)$$

となる(h_s は固相率)。これは図3の共通接線のA-B部分にあたる。しかし、界面領域では溶質濃度が c_s^e から c_L^e に連続的に変化するとすると、自由エネルギー密度は図3の破線のように中間濃度で高くなる。そこで、この自由エネルギー密度を図3の共通接線部分とその上の部分に分け、(21)式を次のように書き換える。

$$f(\phi, c, T) = G(c, \phi, T) + f^e c + Wg(\phi) \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$G(\phi, c, T) = h(\phi) f^s(c, T) + (1 - h(\phi)) f^L(c, T) - f^e c \quad \dots\dots\dots (24)$$

図から分かるように、 G は固相、液相で0、界面領域で正の値を持つ一種の2重井戸型関数である。このため、(21)式は ϕ に依存したエネルギー障壁 $Wg(\phi)$ と、 ϕ と c に依存したエネルギー障壁 G の2つを含むことになる。

純金属で M と μ_K の関係をsharp interface limitで求める際に、界面領域巾は十分小さく、界面領域の温度を一定とした。この条件は、合金では界面領域の化学ポテンシャルが等しいことに対応する。この場合には(23)式のエネルギー障壁 G は0になり、(20)式が成り立つ。これに対しthin interface limitでは、界面領域の溶質濃度分布から $f^s(c) - f^L(c)$ を求め、これを(17)式に代入してパラメータ関係を求める。ここでは G の寄与が無視できない。なぜなら、 W は界面エネルギーと界面領域巾に依じて定められ、 $Wg(\phi)$ の寄与が一定であるのに対し、 G の寄与は界面領域巾の増加につれて増大する。このため、 M と μ_K の关系到新たな制約が課せられ、界面領域巾の制限を純金属の場合ほどには緩和できない。この問題を解決する方法の1つは、

W に負値を用いることである。これには、希薄溶液近似により具体的な $G(c, \phi)$ の関数形を求め、これを $g(\phi)$ として用いることにより、 G の寄与を相殺すればよい。 W に負値を用いれば界面領域巾をかなり大きくでき、確かに有効である。しかし、よくよく考えると問題の本質は(21)式にあることに気づく。

純金属では、界面領域が固相と液相の混合状態であるとして(3)式を定義し、その熱力学変数を温度とした。これに対し、(21)式では熱力学変数を溶質濃度としている。これは明らかに不自然である。界面領域が固相と液相の混合状態にあっても、両相の濃度が等しいことはありそうもない。両相の濃度は異なり、その平均が界面領域の溶質濃度とするのが自然である⁷⁾。これは、図4のように界面領域で固、液相の溶質濃度分布 $c^s(x)$ 、 $c^L(x)$ を想定し、(21)式を次のように書き換えることに対応する。

$$f(\phi, c, T) = h(\phi) f^s(c^s(x), T) + (1 - h(\phi)) f^L(c^L(x), T) + Wg(\phi) \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$c(x) = h(\phi) c^s(x) + (1 - h(\phi)) c^L(x) \quad \dots\dots\dots (26)$$

また、熱力学変数に化学ポテンシャルをとればよく、これは両相で等しいとおける。

$$\mu^L(x) = \mu^s(x) \quad \dots\dots\dots (27)$$

この定義がいかに自然なものかは、純金属と合金の方程式を比較すれば一目瞭然である。純金属に対する場の変数としてエンタルピーを選び、それぞれの方程式と自由エネルギー密度を書き直すと、次のようになる⁸⁾。

純金属の場合

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \nabla \cdot \kappa(\phi) \nabla T$$

$$H(x) = h(\phi) H^s(x) + (1 - h(\phi)) H^L(x)$$

$$T^L(x) = T^s(x)$$

$$f(H, \phi) = h(\phi) f^s(H^s) + (1 - h(\phi)) f^L(H^L) + Wg(\phi)$$

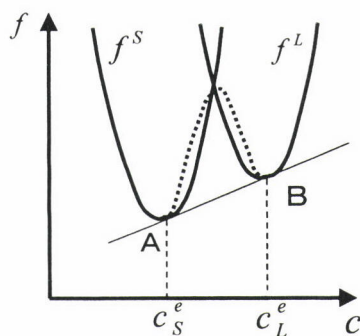


図3 合金の自由エネルギー密度

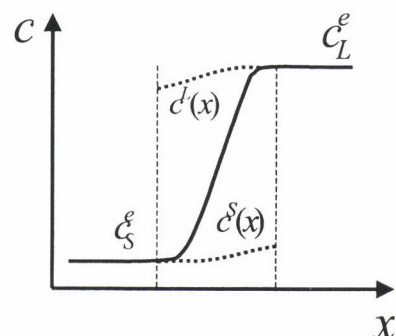


図4 界面領域での溶質濃度分布

合金(等温)の場合

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D(\phi)}{\partial^2 f / \partial c^2} \nabla \frac{\partial f}{\partial c} \right)$$

$$c(x) = h(\phi)c^s(x) + (1 - h(\phi))c^L(x)$$

$$\mu^L(x) = \mu^s(x)$$

$$f(c, \phi) = h(\phi)f^s(c^s) + (1 - h(\phi))f^L(c^L) + Wg(\phi)$$

新しい自由エネルギー密度の定義を用いれば、両者は方程式のみならず、thin interface limitにおける μ_K と M の関係も構造的に一致する。

6 おわりに

これまでフェーズフィールドモデルにおける界面の取り扱いを簡単に紹介してきた。そして、その界面が熱力学的にも自然なものとして定義されており、それ故にフェーズフィールドモデルが界面形態を正しく予測することを説明してきた。ただ、フェーズフィールドモデルにより界面自身の理解が得られるものでない点は強調しておきたい。また、実際の凝固組織形成シミュレーションを行うには、界面異方性やノイズの取り扱い、thin interface limitパラ

メータを具体的に知る必要がある。これらについては別の機会に改めて紹介しよう。本稿が会員諸氏のフェーズフィールドモデル理解の一助になれば幸いである。

参考文献

日本語で書かれた解説と本稿に関係する主な文献のみを示す。なお、文献4)、6)、8)の緒言には発展経緯を含めた文献が詳しく紹介されているので、是非参照されたい。

- 1) 小林 亮：日本結晶成長学会誌，18 (1991)，209.
- 2) 鈴木俊夫、金聖均：まてりあ，37 (1998)，184.
- 3) 鈴木俊夫：まてりあ，38 (1999)，620.
- 4) A. Karma and W. -J. Rappel : Phys. Rev. E, 57 (1998)，4323.
- 5) A. A. Wheeler, W. J. Boettinger and G. B. McFadden : Phys. Rev. A, 45 (1992)，7424.
- 6) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki : Phys. Rev. E, 58 (1998)，3316.
- 7) J. Taaden, B. Nestler, H. J. Diepers and I. Steinbach : Physica D, 115 (1998)，73.
- 8) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki : Phys. Rev. E, 60 (1999)，7186.

(1999年8月31日受付)