

# 組織形成モデリングと材料設計の考え方

Basis and Application of Computational Phase Transformations and Microstructure Evolutions-4 Concept for Modeling of Microstructure Evolutions and Materials Design

小山敏幸 Toshiyuki Koyama

独立行政法人 物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 主任研究員

## し はじめに

ナノスケールにおけるモノ作りが、競争力の高い次世代の 産業に不可欠となるであろうことは今や常識となりつつあ る。このナノ・メゾスケールにおけるもの創りプロセスや組 織形成過程におけるエネルギー場・力場の理解には、実は合 金相変態の理論体系が非常に有効である。なぜならば、もと もと合金相変態の理論体系自体が主としてこのスケールを有 し、かつこのスケールのエネルギー的安定性評価に不可欠な 熱力学的データベースや、各種の実験データも豊富であり、 さらに従来の固体物理・化学における理論面からの恩恵も得 ることができるからである。

最近、このナノ・メゾスケールにおける相変態の、連続体 モデルに基づく組織形成シミュレーション手法として、 Phase-field法<sup>1-14)</sup>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。現在、Phase-field法は材料組 織学を中心に材料科学を横断的に発展しており(計算対象は 現時点で、デンドライト成長<sup>15,16)</sup>、拡散相分解<sup>17,18)</sup> [核形成、 スピノーダル分解、オストワルド成長等]、規則一不規則変 態<sup>18)</sup>、各種ドメイン成長<sup>19)</sup>「誘電体.磁性体」、マルテンサイ ト変態・形状記憶<sup>20)</sup>、固相結晶成長・再結晶<sup>13,21)</sup>、転位ダ イナミクス<sup>22,23)</sup>、破壊<sup>24)</sup> [クラックの進展]、エレクトロマ イグレーション<sup>25)</sup>、…等々に及ぶ)、あたかもナノ・メゾス ケールにおける総合的な組織形成予測・解析シミュレーショ ン法の1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、Phasefield 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枠組みであるので、エネルギー論と速 度論を兼ね備えた極めて頑健な体系をもつからである。本解 説の計算組織学では、このPhase-field法が主要な組織計算

手法になる。本稿では、Phase-field法の概要、Phasefield法を材料設計にどのように活用すると効果的か、また 最近の応用例について説明する。

## Phase-field法の概要<sup>1</sup>

Phase-field法は非常に広い分野を横断的に発展している ので、現在その定義が大きく2つに分かれている。1つは、 凝固の分野における界面ダイナミクスを記述するシミュレー ション手法としての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1つは、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の発展を記述する点に重点を置く Phase-field法である。本稿では後者の立場を採用してい る。

形式的にPhase-field法は、動的カップリング項を含む、 保存変数および非保存変数に対する非線形発展方程式(1) と(2)を同時に数値解析し、組織形成の時間発展を計算す る手法とみることができる。

 $c_i \geq s_j$ はそれぞれ位置 $\mathbf{r}$ および時間tにおける保存および非保存の秩序変数で、正確には $c_i$ ( $\mathbf{r}$ , t)および $s_j$ ( $\mathbf{r}$ , t)と表現される。添え字の $i \geq j$ はそれぞれの秩序変数の番号である。 $c_i$ ( $\mathbf{r}$ , t)と $s_j$ ( $\mathbf{r}$ , 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。なおここでは、式の物理的イメージを把握しやすいように若干簡略化した式表現を採用し

ているので、より正確な計算式表現が必要な場合には文献 1)等を参照していただきたい。

 $M_{c_i} \geq L_{s_j}$ は、各々の秩序変数の時間変化に対する易動度で、  $\xi_p$ は秩序変数 $p(=c_i, s_i)$ に関する揺動項(通常、乱数を用 いた微小白色ノイズが使用される)である。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 (動的フィードバック項)で、 $K_c \geq K_s$ はカップリング係数で ある。動的フィードバックが無視できるような組織形成計算 では、 $K_c \geq K_s$ は0と置かれる。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<sup>2)</sup>や、フラクタルパターン成長などの形態不安定性の大き な組織が形成される場合に限られる。上記の式から容易にわ かるように、Phase-field法にて使用している支配方程式は、 本解説の第一回で説明した発展方程式の拡張となっている。 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) を直接数値計算することによって求められる。

式(1)と(2)において、 $G_{sys}$ は組織全体の全自由エネルギ ーで、化学的自由エネルギー $G_c$ 、勾配エネルギー $E_{surf}$ (勾配 エネルギーは界面エネルギーに関係するので添字はsurfと している)、および弾性歪エネルギー $E_{str}$ の総和として、

 $G_{sys} = \int_{\mathbf{r}} \left[ G_c \left\{ c_i \left( \mathbf{r}, t \right), s_j \left( \mathbf{r}, t \right), T \right\} \right. \\ \left. + E_{surf} \left\{ c_i \left( \mathbf{r}, t \right), s_j \left( \mathbf{r}, t \right), T \right\} \right. \\ \left. + E_{str} \left\{ c_i \left( \mathbf{r}, t \right), s_j \left( \mathbf{r}, t \right), T \right\} \right] d\mathbf{r}$  (3)

にて与えられる(電場および磁場によって、組織形成過程が 影響を受ける場合には、上記にさらに電磁気エネルギーも加 算される)。

実際の材料の組織形成過程を計算する場合、この全自由エ ネルギーを正確に定式化することが最も重要である。これが 必要十分に正確でないと、いくら厳密に式(1)と(2)を解 いても無意味である。この全自由エネルギー評価法の最も基 本的な部分を、本解説の2回分(第二および三回)を割いて 説明した所以である。したがって、Phase-field法における 計算結果の本質的な信頼性は、このGsysの定式化の部分が担 っている。これが正確ならば、あとは式(1)と(2)の偏微 分方程式をうまく数値計算誤差に注意して解けば良い。偏微 分方程式の数値解法は、数値流体力学や計算力学の分野が最 も進んでおり、そちら分野で開発されてきた数値計算テクニ ックが全て活用できる。しかし、材料のナノおよびメゾスケ ールにおける複雑組織の全自由エネルギーの評価は、材料科 学・工学の分野が当然ながら最も進んでおり(材料の分野で エネルギーを扱わない分野はまず存在しない)、この意味に おいて、Phase-field法は材料技術者にとって極めて大きな 武器となる方法論である。

# 材料組織設計へのPhase-field法の効果的活用

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が、理論・計算のみでこれ を達成することは原理的に不可能である。つまり、組織形成 の予測を実現する夢の計算手法は存在しない。しかし、実験 データと理論を併用して、実際の組織形成を定量的にモデル 化することはできる。したがって、多変数系の非線形現象を 扱う分野では、不可能なことを追い求めるよりも、可能な部 分を系統的かつ定量的に積み上げそれをモデル化・データベ ース化していく方法論が現実的である。計算組織学における Phase - field法の活用もこの立場を採用する。以下では、 Phase - field法を材料設計やプロセスシミュレーションにど のように活用すると効果的かについて説明する。

#### 3.1 組織形成のモデル化法としてのPhase-field法

合金状態図研究分野の歴史的発展過程から、Phase-field 法の活用法に示唆が得られる。過去およそ40年にわたり、 合金状態図の熱力学データベースの蓄積が進められ、現在、 合金状態図計算<sup>26)</sup>はThermo-CalcやPandatなどの市販の ソフトを中心に実用段階を迎えている。Phase-field法によ る材料組織設計は、この状態図分野にて実証された研究手法 を、材料組織形成一般に拡張した方法論とみなすと理解しや すい。以下ではまず始めに合金状態図の研究分野における研 究手法を説明し、続いて、これを組織形成一般に拡張する考 え方を説明する。

計算による合金状態図研究の分野は、「理論状態図」と「計 算状態図」に大別される。「理論状態図」は、実験データなし に理論的な面から状態図を計算することを目的とした分野で あり、例えば、電子論の第一原理計算による内部エネルギー 評価とクラスター変分法によるエントロピー計算を併用した 状態図計算法がその典型例である。つまり、究極的には周期 表のみから状態図を非経験的に算出することを目指した研究 である。もちろん、これは最も理想的な状態図計算の論理で あるが、現時点ではいまだ、現実の状態図が定量的に再現で きるまでには至っていない。真に定量性を持って、実際の状 態図が理論状態図として計算できるのは、やはり当面まだ先 の話しであろう(なおここでは、非経験的な計算について "理論"という語を用いている点に注意)。

一方、「計算状態図」は、CALPHAD法<sup>26)</sup>に代表される状 態図計算の研究法である。これは、状態図に関係するあらゆ る実験データを利用して、現実の状態図を正確に再現できる ように、化学的自由エネルギー関数をフィッティングによっ て決定する方法である。化学的自由エネルギー関数としては、 通常、副格子モデルが採用される。副格子モデルでは、原子 の配置エントロピーに点近似を採用し、実際の状態図を再現 するために、内部エネルギー項を副格子濃度や温度の展開式 にて表現する。したがって副格子モデルは、自由エネルギー 関数の近似の精度は、クラスター変分法に比較すれば明らか に低い。しかし、現実の状態図を定量的に再現でき、かつ自 由エネルギーが比較的単純な関数系にて与えられるので、実 用的な利点は非常に大きい。つまり「計算状態図」はモデル の精度を若干犠牲にして、実用性を優先した方法論である。 この計算状態図の利点の1つに、状態図研究に必要な実験数 の削減を挙げることができる。例えば実験のみから状態図を 決定するために100個の試料が必要である場合を考えると、 計算を併用すれば10個の試料で済む場合がある。いわば 1%置きの試料を実験して状態図を実験的に決定する場合 と、10%置きの実験とそのデータを用いた計算状態図解析 が同じ結果をもたらすことを意味する。また実験困難な温度 および組成における状態図を、実験可能な状態図データから 補完することもできる。さらに、上述したように内部エネル ギーと配置エントロピー間のエネルギーバランスに近似の問 題があっても、自由エネルギー自体には定量性が期待できる ので、準安定状態の解析や、駆動力を基礎とした速度論の議 論を定量的に行うこともできる。特にこの「計算状態図」を 有用せしめた要因は、熱力学データベースという概念である。 ある特定な合金系のみが、副格子モデルにて表現されていて も、単にその合金系特有の各論としての実用性しかない。し かし、各種の2元、3元ひいては多元系の自由エネルギーが 全て、副格子モデルを基礎とした自由エネルギー関数にて表 現されたことによって、熱力学データベースという構想が生 まれ、各論を超えた汎用的な状態図の活用が可能となったわ けである。

さて以上の考え方は、状態図を対象とした方法論であるが、 Phase-field法を用いた材料設計は、この「計算状態図」の 概念を組織形成にまで拡張したアプローチと考えると理解し やすい。すなわち、「理論状態図」に対応する概念を「理論組 織形成」、ならびに「計算状態図」に対応する概念を「可算組 織形成」とする。これら「理論組織形成」および「計算組織形 成」は本稿における造語である。これらは「理論状態図」お よび「計算状態図」に対応する概念であるので、それぞれ、 "非経験的な組織形成過程の予測"、および"実験データを全 て利用した組織形成のモデル化"を意味する。「理論組織形 成」は組織形成の計算機実験の理想ではあるが、理論状態図 すら定量的に計算困難な現段階では、工学的な研究の対象に はなりえない。本稿の計算組織学におけるPhase-field法の 主眼は、「計算組織形成」の体系を構築することにある。こ こで、「計算状態図」と「計算組織形成」の解析手法等を比較 した結果を表1に示す。中央の列が「計算状態図」で、右が 「計算組織形成」であり、上段から、関係するエネルギー、 エネルギー評価法、エネルギー減少過程の計算手法、および 表現形である。

まず [計算状態図] では、関与するエネルギーは、化学的 自由エネルギーで、エネルギー評価法は、副格子モデルに基 づくCALPHAD法である。平衡状態図は、このエネルギー の最小状態として計算されるので、このエネルギーを減少さ せる計算方法としては、最急降下法や線形計画法などが利用 される。もちろん最終的な表現形としてのアウトプットは平 衡状態図や準安定状態図である。一方、「計算組織形成 | で は、関与するエネルギーは、化学的自由エネルギーだけでな く、界面エネルギー、弾性歪エネルギー、および電磁気エネ ルギー等、全てのエネルギーを考慮する必要がある。これら のエネルギー評価法は、Phase-field法におけるエネルギー 評価法に等しく、化学的自由エネルギーに対してCAL-PHAD法 (副格子モデル)、界面エネルギーに対して勾配エ ネルギー(秩序変数勾配)<sup>2</sup>近似<sup>27,28)</sup>、弾性歪エネルギーに 関連してマイクロメカニクス<sup>29-31)</sup>、磁気エネルギーについ てマイクロマグネティクス<sup>32)</sup>、さらに電気エネルギーに関 係して強誘電体ドメイン形成理論<sup>19)</sup>等が使用される。つま り、これらエネルギー評価は、これまで材料科学の種々の分 野にて発展してきたエネルギー評価法を統合したものとなっ ている。重要な点は、エネルギーはスカラー量であるので、 学問分野が異なる場合でも、エネルギーとしては同時に考慮 する(足し合わせる等)ことが可能であり、さらにエネルギ ーには本質的にスケール依存性がないために、異なるスケー ルの現象もエネルギーを基礎に同時に議論することが可能で ある点である (解析するスケールが異なっていても、同一の 対象を解析しているのであるならば、エネルギーはスケール に依存せず同じ値でなくてはならない)。組織形成過程は、 この全エネルギーの減少過程として算出され、このエネルギ

	状態図計算	組織形成計算
エネルギー	・化学的自由エネルギー	・組織自由エネルギー
		(化学的自由エネルギー
		+界面エネルギー
		+弾性歪エネルギー
		+電磁気エネルギー)
エネルギー評価法	・Calphad 法	・Phase-field 法
	(副格子モデル)	・Calphad 法(副格子モデル)
	・BWG モデル	•(秩序変数勾配) <sup>2</sup> 近似
	・クラスター変分法	・マイクロメカニクス
		・マイクロマグネティクス
		・強誘電体ドメイン形成理論
エネルギー減少過程計算	•線形計画法	<ul> <li>非線形発展方程式</li> </ul>
	·最急降下法	・Cahn-Hilliard 方程式
	・NI法	・Allen-Cahn 方程式
	·経路確率法	・LLG 方程式-
表現形	•平衡状態図	•組織一般(拡散,無拡散,拡散変位型
	·準安定状態図	<b>変態、凝固、結晶成長・再結晶、磁性</b>
L	L	体・誘電体ドメイン、転位、クラック、・・・)

#### 表1 「計算状態図」と「計算組織形成」の比較

ーを減少させる方法として、式(1)と(2)の発展法方程式 が定義される。もちろん最終的な、表現形としてのアウトプ ットは形成組織そのものである。「計算組織形成」の利点は、 「計算状態図」の場合と同様で、試行錯誤的実験の削減にあ る。特に組織形成では時間軸も存在するために、必要十分な 実験数を極力低減することは、工学的に極めて有用であろう (開発コスト、開発期間、実験費の削減に直接結びつく)。学 問的にも組織形成がエネルギー論的ならびに速度論的に定量 化されるので、様々な恩恵が得られる。例えば、現象を支配 している因子をエネルギーと動力学の面から客観かつ定量的 に評価できる。

#### 3.2 材料特性を最適化する組織形成の探索法としての Phase-field法

通常、ナノヘテロ組織形成に影響を及ぼす因子(合金組成、 熱処理条件等)は非常に多様であるので、組織形成の基本メ カニズムが実験的に解明されても、最適な材料特性を示す組 織形態を探索するのに非常に多くの試行錯誤が必要である場 合が多い。Phase-field法は複雑なナノヘテロ組織形成過程 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、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、最適なナノヘテロ組織を探索することができる。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 援用して組織最適化を図ることが最も効率的な材料開発法と 考えられる。

また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計算による磁気ヒステリシス解析や、 内部変数理論<sup>33)</sup>や均質化法<sup>34)</sup>を用いた応力-歪曲線の計算な 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下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。

#### 3.3 Phase-field法と他のCAEソフトウェアとの考え方の 相違点

数nmから1mm程度までのスケールにおける組織形成が 主にPhase-field法の守備範囲である。Phase-field法をこ のスケールにおけるCAEソフトウェアと見るのは間違って いないが、従来のCAEソフトウェアの概念と比較して本質 的な相違点が存在する。まず従来の計算科学においては、原 子スケールと人間の目に見えるマクロスケールのシミュレー ションでは、合金系の個性をシミュレーションアルゴリズム 自身に陽に反映させる必要がない。つまり原子や分子のシミ ュレーションでは、いかなる元素の組み合わせであっても、 基本的にシュレディンガー方程式(もしくはディラック方程 式)を解く問題であり、合金系によって計算方法(計算手順 の基本的な流れ)自体が異なることはない。有限要素法や数 値流体力学に代表されるマクロなプロセスシミュレーション も同様で、計算対象が鉄合金であっても銅合金であっても、 計算アルゴリズム自体は変化せず、平衡方程式(力の釣合方 程式)や流体方程式(ナビエ・ストークスの式等)を解く問 題に帰結される。つまり以上のシミュレーションは、合金固 有の情報は境界条件に繰り込まれ、計算アルゴリズム自体は 合金系には依存しない(もちろん微分方程式の解法には種々 のアルゴリズムが存在する)。ゆえに、これらの現象を解析 するソフトウェアもコアのソルバ部分(微分方程式などの支 配方程式を解く部分)は普遍的に作成することができる。こ のことが、これら両分野のシミュレーションソフトウェアが いち早く発展した理由でもある。

一方、Phase-field法にて解析しているスケールでは、合 金系によって、また同じ合金系であっても熱処理条件や合金 組成等によって、生じる現象は極めて多種多様である。した がって、ナノからメゾスケールの組織形成を1つのソルバで カバーすることは不可能である。Phase-field法がなぜ、材 料組織学全般に渡る多種多様な組織形成に対処できるかは、 多種多様な組織形成を計算するプログラム自体の一般的な構 築方法をPhase-field法が与えているからである。ほぼ無限 の多様性(濃度、規則度、相の種類、析出相や結晶粒形の形 状、サイズ、サイズ分布、空間配置、方位、転位組織、マイ クロクラック組織、…)を有する材料の内部組織形成を解析 するには、それぞれに対応した無数の計算ソフト(現象別に ソルバが異なる) が必要であるが、この無数の計算ソフトが 有限のパーツの組み合わせによって短時間に作成できるので あれば、無限の多様性を有する内部組織形成の計算に対処す ることが可能になるわけである。Phase-field法はこの有限 のパーツの作成法を教えてくれる。しかし、最も重要な点は、 個々の現象に対して、どれだけのパーツを組み合わせれば必 要十分であるかの判断基準が、個々の研究者・技術者にゆだ ねられている点である (この点について Phase - field 法は何 ら回答を与えてくれない)。この意味において、Phase-field 法を使いこなすためには、現象の本質を実験家として見抜く センスが要求される。具体的には、ある組織変化に対してこ れからPhase-field シミュレーションプログラムを作成しよ うとする場合、その組織変化を必要十分に記述することがで きる秩序変数の組はどれだけ必要か、またエネルギーはどの 精度まで考慮すべきかなどを研究者自身が決めなくてはなら ない。これが決まれば、Phase-field法の枠組みで計算理論 の定式化およびプログラミングができる。したがって、まず 定性的に現象を把握・理解できる考察能力が大切である。

3.4 Phase-field法とマルチスケールシミュレーション

昨今、マルチスケールの計算が種々の分野で活発に進めら れている。Phase-field法は、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、原子サイズのシミュレーションとマクロ設計シミュレ ーションの仲介役を果たすことができる。Phase-field法を 利用した、各スケールにおけるシミュレーションの連結手順 として有効な手法を、図1を用いて説明する。

まず (a) において、熱力学的データベースおよび原子・分 子シミュレーションによって、Phase-field法に必要な物質 パラメータ (単相の格子定数、弾性定数、界面エネルギー密 度、平衡状態図の熱力学的パラメータ等)を得る。つまり原 子スケールのシミュレーションによって単相の物質パラメー タを計算し、これをPhase-field法における入力定数とする。 次に(b)で、Phase-field法にて組織形成過程の計算を行う。 (b)の計算から組織形態が得られるので、計算された秩序変 数の時間および空間変化を粗視化(均質化)し、組織を定量 化することによって、内部変数<sup>33)</sup>の時間および位置依存性 に関する関係式(内部変数の構成式)を導出する(c)。例え ば、内部変数が第2相や再結晶粒の体積分率である場合には、 Phase - field シミュレーションの結果から、Johnson -Mehl-Avrami-Kolmogorovタイプ<sup>33)</sup>の相変態速度式を定 量的に定めることができる。また結晶成長や析出粒子の粗大 化等の場合には、平均粒サイズの時間変化式が導かれる。最 後に(d)では、以上のようにして決定された内部変数の構 成式や、(b)の組織形態を直接利用する均質化法<sup>34)</sup>を用いて、 設計プロセスシミュレーションを行う。つまり従来、実験的 に決定されていた材料内部組織変化の情報がPhase-field計 算から求められる点がここでの考え方のキーポイントであ る。さらに上記の(a)から(b)にて原子スケールの計算と 結びついていることも重要である。



図1 マルチスケールのブリッジシステム

以上において、各スケール間の動的な連成計算も可能と考 えられるが、上記のように原子スケールのシミュレーション からマクロスケールのシミュレーションへ、定数もしくは組 織形態・内部変数の構成式の形式にて情報を繰り込んで受け 渡すブリッジ的手法の方が、これまでの資産(それぞれのス ケールにおけるシミュレーション手法)を全てそのまま使用 することができるので、工学の面からはより現実的と思われ る。異なるスケールのシミュレーションを同時に練成して解 かなくてはならない場合は、ミクロとマクロの現象がほぼ同 じ緩和時間を持つ場合であるが、自然界の階層構造を考慮す ると、このような場合は現実にはほとんど存在しないように 思われる(唯一、破壊現象がこの例になるかもしれない)。

### 4 組織形成計算の適用例

以下では、最近のPhase-field法の適用例についていくつ か紹介する。図2はNi基の耐熱合金の基本系であるNi-Al 合金の973K等温時効における γ' 析出相組織の形成過程の2 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<100>方向で、図中のa)から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歪(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勿論のこと、析出粒子4つ分ほ ど離れた距離まで影響を及ぼしている。したがって、図2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、<100>方向への配列は、 弾性異方性に起因している。したがって、このような組織の



図2 Ni-AI合金の y'析出相組織の形成過程

内部応力場の計算は、少なくとも非等方弾性論にて解析しな くては全く意味をなさない。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。本計算では、マイクロメカニクスを複数の秩序変数 系に適用した計算法を採用している (この計算理論は最近、 Phase-fieldマイクロメカニクスと呼ばれている)。図3は Fe-40at%Cr合金の773K等温時効におけるスピノーダル分 解過程の3次元シミュレーションである<sup>14)</sup>。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 形態影響することはなく、方向性のない組織が形成される。 本稿の計算では基本的に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 状態図に直接対応した組織形成の計算となっている。図4は 部分安定化ジルコニアであるZrO2-Y2O3セラミクスの正方晶 相の等温時効における相分離組織形成の3次元シミュレーシ ョンである<sup>35)</sup>。正方晶におけるスピノーダル分解で、弾性



図3 Fe-40at%Cr合金のスピノーダル分解



図4 ジルコニアセラミクスの相分解

拘束によって方向性のある変調構造が形成される。Phasefield法は連続体モデルであるので、計算対象がセラミクス や高分子(ポリマーブレンド)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5はTi-A1合金の(αhcp+D019)2相領域におけるhcp構造での相分解の3次元シ ミュレーションで、白い粒子がD019構造のTi<sub>3</sub>A1相である。 上下方向がhcpのc軸方向で、この方向にTi<sub>3</sub>A1相が細長く 成長していく様子が計算されている<sup>36)</sup>。

以上のように、Phase-field法はナノーメゾに至る種々の 組織形成をモデル化し解析することができる強力な方法論で ある。もちろん、ここで示した組織形態変化は実際の材料の 組織変化をほぼ定量的に再現している。なお冒頭に述べたよ うにPhase-field法のカバーする領域は極めて広く、応用例 に関しては、最近、いくつかのレビューが多くの研究者から 出ているのでそちらも参照されたい<sup>10-12)</sup>。

### **5** おわりに

材料における組織形成過程は、典型的な非線形現象を含む 場合が多く、従来、相変態の計算機シミュレーションの分野 は定性的な議論が中心であった。しかし近年の計算機の発展 は、このような相分解組織制御を設計シミュレーションとし て行うことを可能にしつつある。最近ではパソコンの高性能 化に伴い、ほとんど対話式に材料の組織形成過程を計算機実 験することも可能である。しかし、いかに計算機が発展して も、複雑適応系である材料の組織形成を完全に理論もしくは シミュレーションに基づき予測することは原理的に不可能で ある。非線形性の強い現象を予測する夢の方法などはない (天気予報のシミュレーションが端的な例)。したがって、実 験データを念頭に置き、試行錯誤の要素も加味しながら対話 式に材料設計を行える組織形成計算システムの構築が重要で あろう。本計算のPhase-field法は、不均一系の全エネルギ



図5 Ti-AI合金の相分解 (α-hcp+D019)

ーがある秩序変数の集合を用いて正確に記述できるならば、 いかなる組織形成現象も計算の対象とすることができる。材 料内部組織と組織設計プロセスを総合的かつ統一的にモデル 化することができる利点は大きく、今後、材料設計の有力な 手段となると思われる。

本計算結果の一部は、科学技術振興調整費総合研究「ナノ ヘテロ金属材料の機能発現メカニズムの解明に基づく新金属 材料創製に関する研究」、NEDO 材料・ナノテクノロジープ ログラム「材料技術の知識の構造化」プロジェクト、および、 超高速コンピュータ網形成プロジェクト「ナノサイエンス実 証研究」の補助の下に行われた成果であり、ここに謝意を表 します。

#### 参考文献

- 小山敏幸:まてりあ、日本金属学会会報、42 (2003)、 397.
- 2) R.Kobayashi : Physica D, 63 (1993), 410.
- 小林亮:パソコンで学ぶ材料工学,金属学会セミナー, (2001),67.
- 4) A.A.Wheeler, W.J.Boettinger and G.B.McFadden : Phys.Rev.A, 45 (1992), 7424.
- 5) J.A.Warren and W.J.Boettinger : Acta Metall.Mater., 43 (1995), 689.
- 6) 大出真知子, 鈴木俊夫: 鋳造工学, 73 (2001), 335.
- 7)石田清仁編:鉄鋼材料の計算機支援による組織制御一 平衡論から速度論まで一,日本鉄鋼協会,材料の組織 と特性部会,計算機支援による組織制御研究会,(2000) 67.78.355.
- 8) 鈴木俊夫:まてりあ、日本金属学会会報、38 (1999)、 620.
- 9) 鈴木俊夫,金聖均,金元泰:日本マイクログラビティ 応用学会誌,19 (2002),2.
- 10) M.Ode, S.G.Kim and T.Suzuki : ISIJ Int., 41 (2001), 1076.
- 11) L-Q.Chen : Annu.Rev.Mater.Res., 32 (2002), 113.
- 12) 宮崎 亨:まてりあ,日本金属学会会報,41 (2002), 334.
- 13) 宮崎亨: 材料科学における相変態の基礎と応用,金属学会セミナー,(1996),93.
- 14)小山敏幸,小坂井孝生,宮崎亨:まてりあ,日本金属学会会報,38 (1999),624.
- A.Karma and W-J.Rappel : Phys.Rev., E, 57 (1998), 4323.
- 16) S.G.Kim, W.T.Kim and T.Suzuki: Phys Rev. E, 60

(1999), 7186.

- 17) T.Koyama and T.Miyazaki : Mater. Trans. JIM., 39 (1998), 169.
- 18) S.Y.Hu and L-Q.Chen: Acta Mater., 49 (2001), 1979.
- 19) Y.L.Li, S.Y.Hu, Z.K.Liu and L-Q.Chen : Acta Mater., 50 (2002), 395.
- 20) Y.M.Jin, A.Artemev and A.G.Khachaturyan : Acta Mater., 49 (2001), 2309.
- 21) C.E.Krill III and L-Q.Chen : Acta Mater., 50 (2002), 3057.
- 22) D.Rodney, Y.Le Bouar and A.Finel : Acta Mater., 51 (2003), 17.
- 23) Y.U.Wang, Y.M.Jin, A.M.Cuitino and A.G.Khachaturyan : Acta Mater., 49 (2001), 1847.
- 24) L.O.Eastgate, J.P.Sethna, M.Rauscher and T. Cretegny: Phys.Rev.E, 65 (2002), 036117.
- 25) D.N.Bhate, A.Kumar and A.Bower : J. App. Phys., 87 (2000), 1712.
- 26) N.Saunders and A.P.Miodownik : CALPHAD, Pergamon, (1998)
- 27) J.W.Cahn : The Selected Works of J.W.Cahn, ed. by W.C.Carter and W.C.Johnaon, TMS, (1998), 29.
- 28) J.E.Hilliard : Phase Transformation, ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- 29) A.Khachaturyan : Theory of Structural Transformations in Solids., Wiley, New York, NY, (1983)
- 30) 森 勉, 村外志夫:マイクロメカニクス, 培風館, (1976)
- 31) T.Mura : Micromechanics of Defects in Solids, 2nd Rev. Ed., Kluwer Academic, (1991)
- 32) A.Hubert and R.Schafer : Magnetic Domains, Springer, Germany, (1998)
- 33) 井上達雄,田中喜久昭,長岐滋:固体力学と相変態の 解析,大河出版,(1995)
- 34)寺田賢二郎,菊池昇:均質化法入門-計算力学レクチ ャーシリーズー,丸善,(2003)
- 35) M.Doi, T.Koyama and T.Kozakai : Proc. of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4), (2001), 741.
- 36) T.Koyama and M.Doi : Proc. of the 2nd International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2000), (2001), 113.

(2003年10月2日受付)

45