

Phase Field 法

京都大学工学研究科材料工学科 西谷滋人*

平成 14 年 7 月 15 日

1 古典的核生成理論

1.1 自由エネルギー

系の自由エネルギーから凝固現象を見ておこう．系を冷やしていくと図 1 で描いたような冷却曲線が得られる．ここで T_m で記したところが熱平衡的な融点 (melting temperature) であっても，一般的には固相が生成するには過冷却 (super cooling) を必要とする．また，固体が生成すると融解熱 (heat of fusion, あるいは潜熱 latent heat: H_m) が放出され温度が上昇し，凝固が進行中はほぼ T_m を保持した後，全系の凝固が終了すると再び温度を下げっていく．

系の自由エネルギーは模式的には図 2 のように描ける．高温から見てみると，液相の自由エネルギー G_L 曲線が固相の自由エネルギー G_S 曲線よりも低く，液相が安定であることを示している．温度の低下とともにこの 2 本の曲線は融点あるいは凝固点で交差し，その際 $\Delta G = 0$ となる．それ以下の温度では固相が安定であり， $\Delta G = G_S - G_L$ は負になる．

後の議論で使う，過冷にともなう自由エネルギーの変化は，以下のように見積もることができる．

$$\Delta G = G_S - G_L = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

ここで ΔH はエンタルピー変化， ΔS はエントロピー変化， T は温度を表す．潜熱 $H_m = H_L - H_S = -\Delta H$ の定義とは符号が逆になっていることに注意して， $T = T_m$ で $\Delta G = 0$ よ

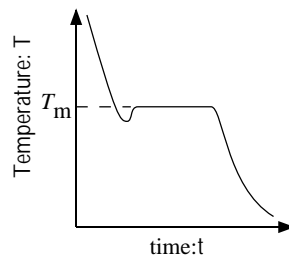


図 1: 冷却曲線の模式図

*

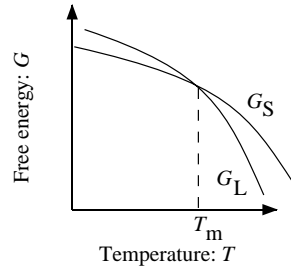


図 2: 自由エネルギーの模式図

リエントロピー変化は

$$\Delta S = -\frac{H_m}{T_m} \quad (2)$$

である．温度が下がっても $\Delta S, H_m$ が一定と仮定すると

$$\Delta G = -H_m + T \frac{H_m}{T_m} = -\frac{H_m \Delta T}{T_m} \quad (3)$$

が得られる．

1.2 均質核生成

液体状態からなんの余地もないところで固体ができる現象を均質核生成 (homogeneous nucleation) と呼ぶ．核生成は表面エネルギー σ の自由エネルギーへの寄与が大きいことから大きな駆動力 (driving force) を必要とする．

半径に依存する自由エネルギー変化を見積もる．半径 r の粒の自由エネルギーは

$$\Delta G = \Delta G_v 4\pi r^3 / 3 + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

自由エネルギーは図 3 に示したように、越えなければならないエネルギー障壁をもつ．臨界半径 (critical radius) r^* は $dG/dr = 0$ より

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{H_m \Delta T} \quad (5)$$

となる．ここで最後の式への変形には (3) 式を用いた．このときのエネルギー障壁 G^* は

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_m^2}{(H_m \Delta T)^2} \quad (6)$$

である．

Cu の場合に具体的にどのような値になるかを見ておく．Cu の融点は 1356 K，表面エネルギーは $1.44 \times 10^2 \text{ erg/cm}^2$ ，融解潜熱は $1.88 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$ である．図 3 は過冷度が 100K と見た場合の核半径と自由エネルギーの関係である．

曲率が負、つまり液相側に曲率中心がある場合は加熱 (over heating) が可能となる．通常では融解は表面から起こるため、加熱は観測されない．

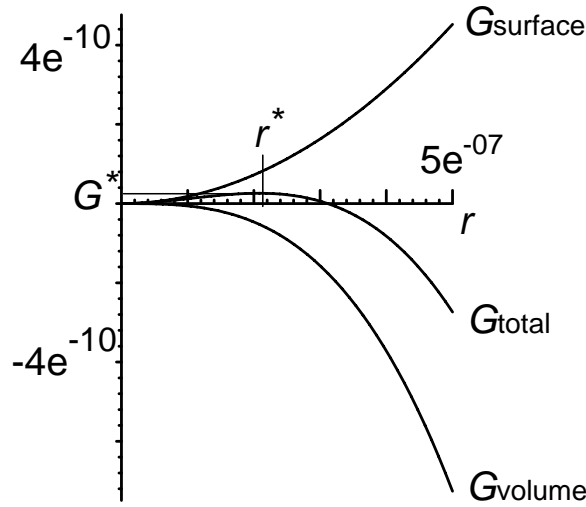


図 3: 球状核の生成と自由エネルギー変化

2 非古典的核生成理論, Cahn-Hilliard

2.1 自由エネルギーの表現

spinodal のような組成幅が非常にひろい析出物の核生成はどのように取り扱えばいいのだろうか．この問題に Cahn-Hilliard は界面がぼやけたモデル (diffuse interface model) を提案した．組成 c_0 の母相から核が生成し，系内の濃度分布が $c(\mathbf{r})$ となったとする．このような状態の自由エネルギーは，

$$F(c(\mathbf{r})) = \int_V \{f + K(\nabla c)^2\} dV \quad (7)$$

となる．

これは以下のようにして導かれる．自由エネルギー関数 $f(c)$ の濃度に関する Taylor 展開は，簡単のために濃度 c が 1 次元 x の関数とすると，

$$f = f(c) + L \frac{dc}{dx} + K_1 \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) + K_2 \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 + \dots \quad (8)$$

となる．ここで L, K_1, K_2 は展開の係数である．第 3 項を部分積分すると

$$\int K_1 \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) dx = K_1 \frac{dc}{dx} \Big|_{x_1}^{x_2} - \int \left(\frac{dc}{dx} \right) \left\{ \left(\frac{dK_1}{dc} \right) \left(\frac{dc}{dx} \right) \right\} dx \quad (9)$$

と変形できる．ここで積分の両端 x_1, x_2 での濃度微分は 0 とみなせるので，一次微分が消え， $K = K_2 - dK_1/dc$ とおけば最終的な式が得られる．

初期の一様分布からの自由エネルギー F の変化は

$$\Delta F[c(\mathbf{r})] = \int_V \{ \Delta f + K(\nabla c)^2 \} dV \quad (10)$$

と書き表される． Δf は c_0 で f に引いた接線に至る垂直距離で，

$$\Delta f = f(c) - f(c_0) - (c - c_0) \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_0 \quad (11)$$

と書き表される．

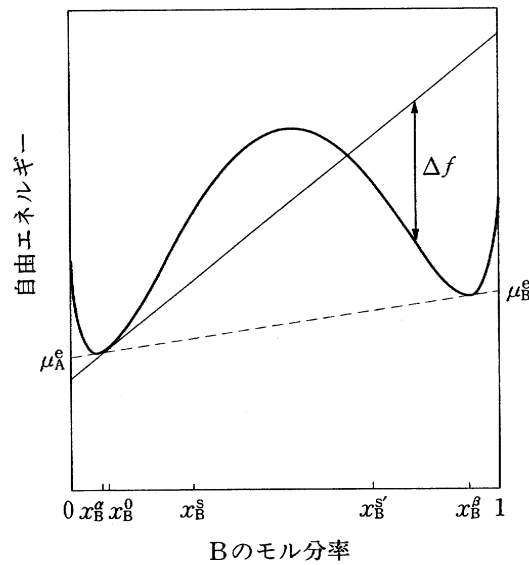


図 4: Cahn-Hilliard 理論による核生成の駆動力 .

2.2 核生成の経路

ΔF は溶質原子の濃度分布 $c(\mathbf{r})$ によって決まる．新しい核が発生するには無限個の経路が可能であるが，このうちエネルギー障壁が最も低い経路が選ばれると考える．そのような経路で ΔF が極大となる濃度分布が臨界核に相当し，対応する濃度分布は

$$2K\nabla^2 c + \frac{\partial K}{\partial c}(\nabla c)^2 = \frac{\partial \Delta f}{\partial c} \quad (12)$$

により与えられる．これは変分原理によって以下のように導かれる． ϕ が $c, y, y' = dy/dx$ の関数であるとき，積分

$$I[y(x)] = \int_{x_1}^{x_2} \phi(x, y, y') dx \quad (13)$$

が極値をとるような $y(x)$ は，

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y'} \right) - \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0 \quad (14)$$

で与えられる．これを変分原理のオイラーの微分方程式という．今の場合 f を $\mathbf{r}, c, \nabla c = \partial c / \partial x$ の関数と考える．オイラーの微分方程式の導出は，例えば L.E. エルスゴルツ著「変分法」(ブレイン図書出版, 1972) をみよ．

正則溶体に対して上式を解いて得られる核内の濃度分布を図 5 に示す．母相と析出相の界面がぼやけている (diffuse) ことがわかる．

3 Phase Field 法

核ができた後，どのように成長し組織を作っていくかが材料開発の最終的な課題となる．このような段階ではやっているのがフェーズフィールドモデルである．これは凝固過程における dendrite などの複雑な形状をみごとに再現しており，適用範囲の広さからさらなる発

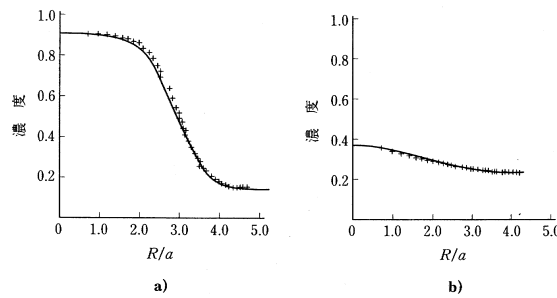


図 5: 非古典論によって計算した臨界核の溶質原子濃度 .

展・展開が期待される手法である．ここではもっとも単純な一次元の場合を取り上げて，その基礎となる考え方を示す．¹

3.1 基本方程式

物理的にはその基礎となる考え方は Cahn-Hilliard の扱いで取り入れられた diffuse interface model で，Ginzburg-Landau 型のエネルギー形式を考える．

$$F[\phi] = \int_{\Omega} \left\{ \frac{\epsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 + f(\phi) \right\} dr \quad (15)$$

ここで $\phi(x, t)$ は先程の濃度とは違って，より一般的なオーダーパラメータで $\phi = 1$ が I 相 (固相)， $\phi = 0$ が II 相 (液相) を表している．このエネルギー形式を基にして系の時間発展を記述する方程式を導く．そこで，系は常に系のエネルギーを最も速く減らす方向に進み，またその進む速さはエネルギーの勾配に比例するという仮定をおく．数学的にはエネルギー $F[\phi]$ の勾配系

$$\tau \frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta\phi} \quad (16)$$

を考えるということである．右辺の汎関数微分 $\delta F/\delta\phi$ がエネルギーの勾配にあたるもので，ここで問題となるのはこれをどのように求めるかである．パラメータ ϵ, τ の物理的意味は最後に吟味する．

3.2 汎関数微分と勾配系

汎関数微分の計算手法をベクトル解析と対比させて導入する． $F(\mathbf{x})$ が平面 R^2 上の関数であるとする．点 \mathbf{x} を通りベクトル \mathbf{v} の向きをもつ直線 $\mathbf{x} + s\mathbf{v}$ (s :実数) を考えると，その直線上での F の値 $F(\mathbf{x} + s\mathbf{v})$ は s の関数と見ることができる．この関数の $s = 0$ での変化率を計算する．chain rule により

$$\frac{d}{ds} F(\mathbf{x} + s\mathbf{v}) = \Delta F(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v} \quad (17)$$

特に \mathbf{v} が単位ベクトルの時，この変化率は \mathbf{x} における \mathbf{v} 方向への方向微分と呼ばれる．この $\Delta F = \text{grad}F$ を関数 F の勾配という．このベクトル場は各点で関数 F の最大増加方向と最大

¹小林亮「フェーズフィールドモデル入門」金属学会セミナー・テキスト パソコンで学ぶ材料工学，(2001 金属学会)，pp.67-81.

増加率を与えている．また，

$$\frac{d}{ds}F(\mathbf{x} + s\mathbf{v})_{s=0} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{v} \quad (18)$$

を任意のベクトル \mathbf{v} に対して成り立たせるようなベクトル \mathbf{a} を点 \mathbf{x} における勾配 $\Delta F(\mathbf{x})$ と定義しても良い．

次に関数空間 (無限次元空間) で定義された関数 (これを汎関数という) に対して同様の議論をしてみよう． $F[\phi]$ が汎関数の時，上で定義した勾配に当たるものが汎関数微分である．関数 ϕ と関数 ψ を任意に (ただし考えている関数空間の中から) とったときに，上と同様 s の関数 $F[\phi + s\psi]$ を考えることができる．対応 $s \rightarrow F[\phi + s\psi]$ は通常関数 (実数に実数を対応させる) であるから，この関数の微分を考えることができる．この ϕ と ψ に対し，

$$\frac{d}{ds}F(\mathbf{x} + s\mathbf{v}) = \langle A, \psi \rangle \quad (19)$$

を満たすような関数 A を汎関数 $F[\phi]$ の ϕ における汎関数微分といい $\delta F/\delta\phi$ で表す．すなわち

$$\frac{d}{ds}F(\mathbf{x} + s\mathbf{v}) = \left\langle \frac{\delta F}{\delta\phi}, \psi \right\rangle \quad (20)$$

である．ただし，ここでは内積 $\langle *, * \rangle$ は，通常 L^2 -内積

$$\langle f, g \rangle = \int_{\Omega} f(\mathbf{r})g(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (21)$$

を考える．

バルクの勾配系 f を適当な微分可能関数として，

$$F[\phi] = \int_{\Omega} f(\phi)d\mathbf{r} \quad (22)$$

のとき， $\delta F/\delta\phi$ を求めよ．

界面の勾配系 区間 $[0, 1]$ 上で定義され境界点 $x = 0$ と $x = 1$ で Neumann 条件 $\partial\phi/\partial x = 0$ を満たしているような関数 $\phi(x)$ に対し，エネルギー汎関数 $F[\phi]$ が

$$F[\phi] = \int_0^1 \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right)^2 dx \quad (23)$$

で定義されているとき，その勾配系を求めよ．

3.3 エネルギーを表わす関数

フェーズフィールドで用いられる関数 $f(\phi)$ は，導入のところ述べたように，Cahn らの直観的な表現では自由エネルギーの濃度関数であった．しかし現在フェーズフィールド法で使われている関数はよりモデル化されている．関数 $f(\phi)$ は二重井戸型ポテンシャル

$$f(\phi) = \frac{a^2}{2}g(\phi) + f_S h(\phi) + f_L(1 - h(\phi)) \quad (24)$$

とする．ただし $g(\phi)$ としては対称な二重井戸型ポテンシャル，例えば

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2 \quad (25)$$

をとる．また関数 $h(\phi)$ としては次の

$$h(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi) \quad (26)$$

をとる．二つの定数 f_S と f_L はそれぞれ固体相と液体相における自由エネルギー密度を表している．

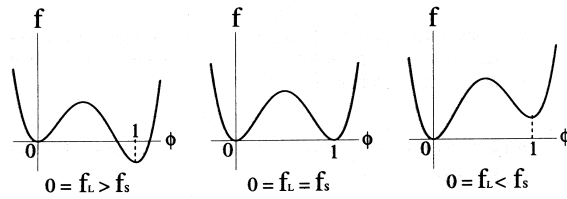


図 6: $f_L = 0$ としたときの $f(\phi)$ の概形. T_e を平衡温度としたときに, 左からそれぞれ $T < T_e, T = T_e, T > T_e$ に対応している.

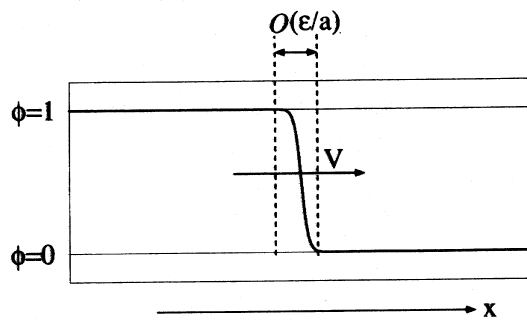


図 7: 1次元の Allen-Cahn 方程式の進行波解.

3.4 Allen-Cahn 方程式の導出

(16) 式の右辺に先程求めた $\delta F/\delta\phi$ を代入すると

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = \epsilon^2 \nabla^2 \phi - f'(\phi) \tag{27}$$

を得る. さらに $f(\phi)$ を代入すると

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = \epsilon^2 \nabla^2 \phi + 2a^2 \phi(1 - \phi) \left\{ \phi - \frac{1}{2} + \frac{3(f_L - f_S)}{a^2} \right\} \tag{28}$$

である. この方程式は双安定 ($\phi = 0$ と $\phi = 1$ が安定) な反応拡散方程式である. 材料科学の分野では Allen-Cahn 方程式と呼ばれている.

3.5 特殊解

1次元空間で方程式 27 を考えたときには, 単純な特殊解が存在する. それは,

$$\phi(x, t) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \frac{a(x - Vt)}{2\epsilon} \right) \tag{29}$$

ここで進行波の速度 V は

$$V = \frac{6\epsilon(f_L - f_S)}{a\tau} \tag{30}$$

で与えられる. この解の内部遷移層の幅は ϵ/a のオーダーとなる.

3.6 パラメターの物理的意味

パラメターの物理的意味について吟味しよう．界面の厚みが 0 の場合の界面の駆動方程式は次のように書かれる．

$$V = \mu[(f_L - f_S) - \sigma\kappa] \quad (31)$$

ここで、 V は界面の法線方向速度、 κ は界面の平均曲率である．また、 μ はキネティック係数、 σ は界面エネルギー密度という．この式の意味するところは、界面の運動速度が、バルクの自由エネルギー密度の差による駆動力と表面張力を合わせた力に比例するということである．

フェーズフィールドモデルでは、界面の厚み、すなわちフェーズフィールドの内部遷移層の厚さ δ をどうとるかという自由度が一つある．モデルに直接現われるパラメータと V ででてくる物理パラメータは δ を介して

$$\epsilon^2 = 6\sigma\delta, \tau = \frac{6\delta}{\mu}, a^2 = \frac{6\sigma}{\delta} \quad (32)$$

という関係を持つ．このような関係を保ちつつ、 $\delta \rightarrow 0$ の極限を考えると、 ϕ の内部遷移層は 31 式の解に収束するはずである．この方程式を sharp interface limit という．

3.7 温度勾配との組み合わせ

現実の系では温度 T の勾配が存在する．系の温度依存性を取り入れるときには f_L, f_S も温度の関数と考える必要がある．またこうしたとしても ϕ が空間的に変化するのには界面付近に完全に局在しており、界面の運動に影響を与えるのもその辺りだけであり、これまでの取り扱いには十分に妥当と考えることができる．ただ、温度場 $T(\mathbf{r}, t)$ と ϕ の方程式とをカップルさせる必要がある．この場合、

$$\begin{aligned} \tau \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \epsilon^2 \nabla^2 \phi - \frac{a^2}{2} g'(\phi) - (f_S - f_L) h'(\phi) \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= D \nabla^2 T + \frac{\partial h(\phi)}{\partial t} \end{aligned} \quad (33)$$

という方程式系を考えればよく、これがフェーズフィールドモデルの最もシンプルなバージョンである．温度場の右辺第 2 項は凝固に伴う潜熱の発生を表す項である．ただし、バルクな領域では 0 であるのでこれらの領域では単なる熱伝導方程式となる．

4 レポート課題

問 1 (27) 式を導出せよ

問 2 (29), (30) 式が (28) 式の解であることを確かめよ．

問 3 授業を建設的に批判せよ．