

Phase-field 法による材料組織設計

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
小山敏幸

1. はじめに

ナノ・メソ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、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出来るからである。

最近、このナノ・メソ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⁽¹⁾⁻⁽¹⁴⁾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⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、拡散相分解⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、核形成、スピノーダル分解、オストワルド成長等）、規則・不規則変態⁽¹⁸⁾、各種ドメイン成長⁽¹⁹⁾〔誘電体、磁性体〕、マルテンサイト変態・形状記憶⁽²⁰⁾、固相結晶成長・再結晶⁽¹³⁾⁽²¹⁾、転位ダイナミクス⁽²²⁾⁽²³⁾、破壊⁽²⁴⁾〔クラックの進展〕、エレクトロマイグレーション⁽²⁵⁾、・・・等々に及ぶ）あたかもナノ・メソ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・メソ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。

本稿では、Phase-field法の概要と、Phase-field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。なお計算理論の詳細については文献[1]等を参照していただきたい。

2. Phase-field 法の概要⁽¹⁾

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。本研究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出来る。

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

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

$c_i(\mathbf{r}, t)$ と $s_j(\mathbf{r}, t)$ 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、 i と 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。

なお以上の変数定義は凝固分野における phase-field 変数の定義とは若干異なる。凝固分野における phase-field 変数は、 $c_i(\mathbf{r}, t)$ もしくは $s_j(\mathbf{r}, t)$ を位置 $\mathbf{r}$ および時間 t における着目する i 相の存在確率 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ とした場合に対応する。したがって凝固分野では、 $\phi_i = 0.5$ のように phase-field 変数が中間値を取る場合は界面位置に限定され、ある有限の領域全体が $\phi_i = 0.5$ となる状況は想定されない。しかし上記の定義では秩序変数 $c_i(\mathbf{r}, t)$ として濃度場を考えた場合、単一相中の相分解を考えれば、有限領域内において i 成分 $c_i = 0.5$ となる場合は想定し得る。

$M_{c_i}\{c_i(\mathbf{r}, t), T\}$ と $L_{s_j}\{s_j(\mathbf{r}, t), T\}$ は、各々の秩序変数の時間変化に対する易動度で、基本的に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(なお凝固分野では、易動度の定式化は計算結果に大きく影響するので、より精密な取り扱いがなされている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾)。 $\xi_p(\mathbf{r}, t)$ は秩序変数 $p(= c_i, s_j)$ に関する揺動項(白色ノイズ)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、 $K_c\{c_i(\mathbf{r}, t), s_j(\mathbf{r}, t), T\}$ と $K_s\{c_i(\mathbf{r}, t), s_j(\mathbf{r}, t), T\}$ はカップリング係数である。この係数も通常の計算では定数と仮定され、特に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 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⁽²⁾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。特に純金属の凝固過程を考えた場合、保存変数が温度場 $T(\mathbf{r}, t)$ であり、非保存変数が固相の存在確率 $\phi(\mathbf{r}, t)$ である。したがって、温度場における動的カップリング項は凝固潜熱項に他ならない(なお動的カップリング項の存在によって、保存変数全体は厳密には保存されていない点を記しておく)。

式(1)(2)において、 G_{sys} は相変態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關係するので添字は 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、

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

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)。したがって、式(1)と(2)における個々の秩序変数[$c_i(\mathbf{r}, t)$ と $s_j(\mathbf{r}, t)$]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)を直接数値計算することによって求められる。エネルギーが短距離力のみである場合は、この数値計算には通常、差分法における陽解法が用いられる(数値流体力学の計算法に等しい)。他方、弾性歪エネルギーや電磁気エネルギーによる長距離力の計算には、フーリエ変換を利用したスペクトル法が使用される⁽¹³⁾。また差分法とスペクトル法の混成⁽¹⁷⁾や、時間発展に関して陽解法と陰解法を併用した方法も種々考案されている⁽²⁶⁾。

以上が Phase-field 法の概略であり、特に秩序変数間の動的カップリングが存在しない場合、この方法論は時間依存 Ginzburg-Landau モデル (Time Dependent Ginzburg Landau model : 以下 TDGL モデルと記す)と形式的に等しい⁽²⁷⁾。また式(1)と(2)をそれぞれ、拡散相分解と規則-不規則変態の時間発展を表現する式と見なせば、Phase-field 法は、Cahn-Hilliard 方程式⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾と Allen-Cahn 方程式⁽³⁰⁾の組み合わせとなる。TDGL モデルという呼び方は、対称性の破れに起因する構造相転移(誘電体の構造相転移等)に関するエネルギー状態変化をランダウ理論にて記述し、それを動力学に拡張したモデルであるので、結晶の構造変化に主眼が置かれている場合に多用される傾向にある。Phase-field 法は、その名前が示すように、"相"の時空間パターン変化に重点が置かれており、対象とする相変態現象は広範に渡り、またそれゆえに現象論的色彩が強い。TDGL モデルは、結晶の対称性の情報を基礎に、物理的にその適用限界もかなり明確に規定されているが、Phase-field 法については、未だその手法自体も発

展過程にあり、適用限界等は正確に規定されていない場合が多い。唯一、凝固分野において、Phase-field 変数を相の存在確率と置きかつ組織変化を界面ダイナミクスに限定することによって、適用限界が現在ほぼ明確化されている⁽¹⁵⁾。

したがって、Phase-field 法全般としては、やはり現象論的な手法の域を出ないが、もともと非線形現象を正確にシミュレーションすること自体に原理的な困難が存在するので、適用限界を実験との対応から経験的に現象別に定量化していくことが現実的と思われる。

3．材料組織設計への Phase-field 法の効果的活用について

ここでは、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 法の今後の発展に示唆が得られる。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⁽³¹⁾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、現時点では未だ、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。

一方、「計算状態図」は、Calphad 法⁽³¹⁾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は点近似で、実際の状態図を再現するために、内部エネルギー項が組成や規則度の展開式にて表現されている。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 つは、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 % 置きの実験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出来る。さらに、内部エネルギーおよび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ることによって、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「計算組織形成」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。本研究の 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。左の列が「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⁽³¹⁾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つ計算方法としては、最急降下法や線形計画法が利用される。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ある。

表 1 「計算状態図」と「計算組織形成」の比較

	計算状態図	計算組織形成
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 (副格子モデル)	・ Phase-field 法 ・ Calphad 法 (副格子モデル) ・ (秩序変数勾配) ² 近似 ・ 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 ・ 最急降下法	・ 非線形発展方程式 ・ Cahn-Hilliard 方程式 ・ Allen-Cahn 方程式 ・ LLG 方程式
表現形	・ 平衡状態図 ・ 準安定状態図	・ 組織一般 (拡散, 無拡散, 拡散変位型変態, 凝固, 結晶成長・再結晶, 磁性体・誘電体ドメイン, 転位, クラック, …)

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 Calphad 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)² 近似、弾性歪エネルギーに関連してマイクロメカニクス⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾、磁気エネルギーについてマイクロマグネティクス⁽³⁵⁾、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⁽¹⁹⁾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（解析するスケールが異なっても、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、このエネルギーを減少させる方法として各種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出来る。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て、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クネティクス計算による磁気ヒステリシス解析など）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 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（もちろん元の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出来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、などをその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出来る。つまり、まず定性的に現象を把握・理解できる考察能力が必要である。

3-3 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⁽³⁶⁾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⁽³⁷⁾を用いて、熱・力学の内部変数理論⁽³⁶⁾と均質化法に基づく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

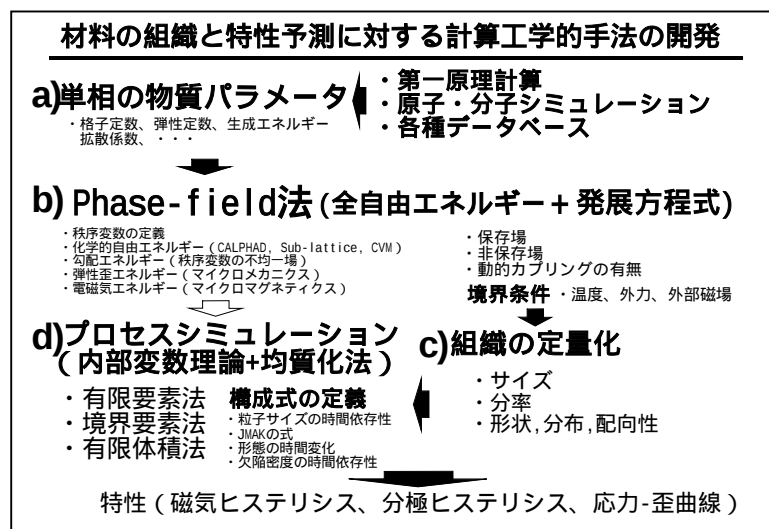


図1 マルチスケールのブリッジシステム

の計算と結びついていることも重要である。

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静的連成計算の方が、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 $\langle 100 \rangle$ 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、 $\langle 100 \rangle$ 方向への配列は、弾性異方性に起因している。したがって、このような組織の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（この理論は Phase-field マイクロメカニクスと呼ばれている）。最近、 γ' 組織における転位ダイナミクスの計算が多く報告されているが、等方弾性体を仮定した解析が多い。定量的な議論をするためには、少なくとも非等方弾性体で長距離相互作用まで考慮した解析が必要であるように思われる。図3はステンレスの基本となる系である Fe-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⁽¹⁴⁾。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。

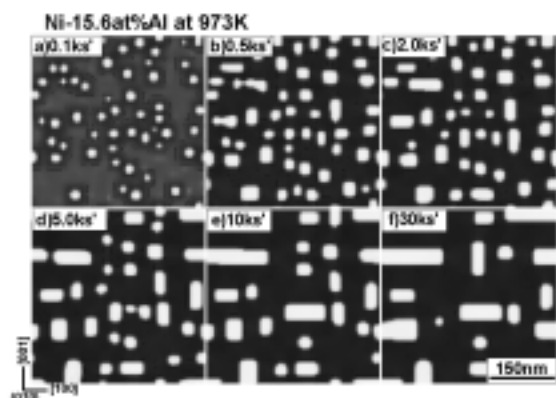


図2 Ni-Al 合金の γ' 析出相組織の形成過程

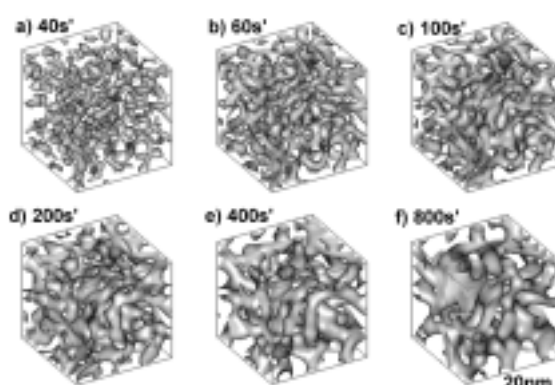


図3 Fe-40at%Cr 合金のスピノーダル分解

図4は部分安定化ジルコニアである $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ セラミックスの等温時効における相分離組織形成の2次元シミュレーションである⁽³⁸⁾。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出来る。図5は、Ti-Al 合金の（ α -hcp+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 Ti₃Al 相である。上下方向が hcp の c 軸方向で、この方向に Ti₃Al 相が細長く成長していく様子が計算されている⁽³⁹⁾。

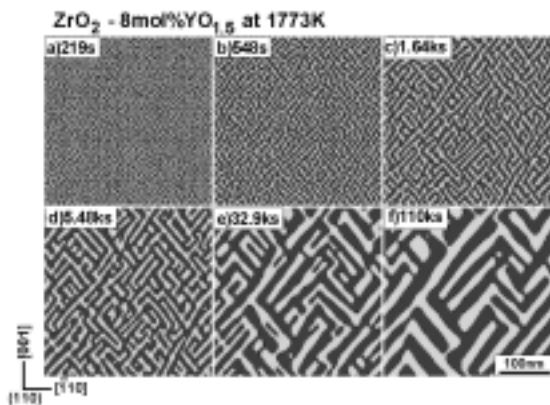


図4 ジルコニアセラミックスの相分解

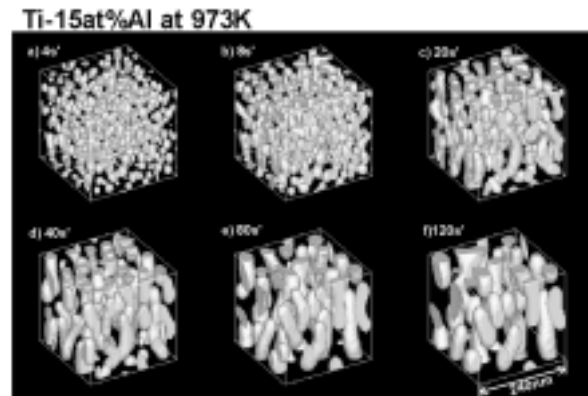


図5 Ti-Al 合金の相分解(α -hcp+D0₁₉)

図6は、現在のハードディスクの基本系である Co-Cr 合金膜を、スパッタリングにて基板上に形成成長させる状態を Phase-field 法にてモデル化し、シミュレーションした結果である（2次元計算）。合金相の平均組成は、Co-22at%Cr で、図中 a)から h)の数値は無次元化した時間、基板温度は 473K に設定した。図の黒い部分は基板であり、円状に広がってくる領域がスパッタ時に形成・成長する Co-Cr 合金相である。Co-Cr 合金相内の濃淡は Cr 濃度を表しており、白さの度合いが Cr 濃度に対応している（明暗と濃度の関係は図の下のグレースケールを参照）。これより、結晶粒の中心において Co 組成が高く、粒界近傍では逆に Cr 組成が高くなり、磁気記録に理想的な組織形態となることがわかる。

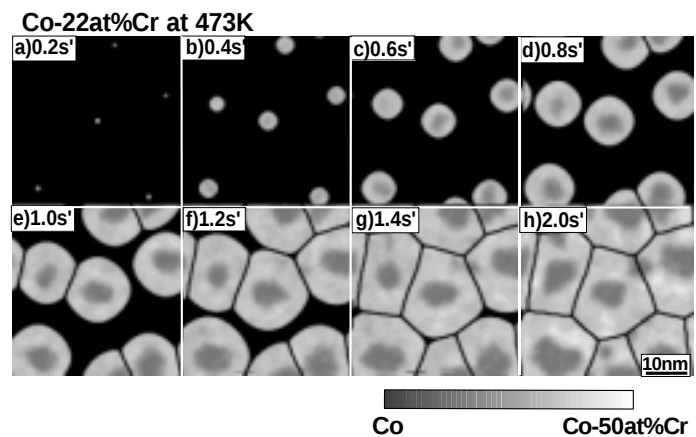


図6 Co-Cr 薄膜形成時の 473K における相分解

図7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2次元計算例である⁽⁴⁰⁾。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

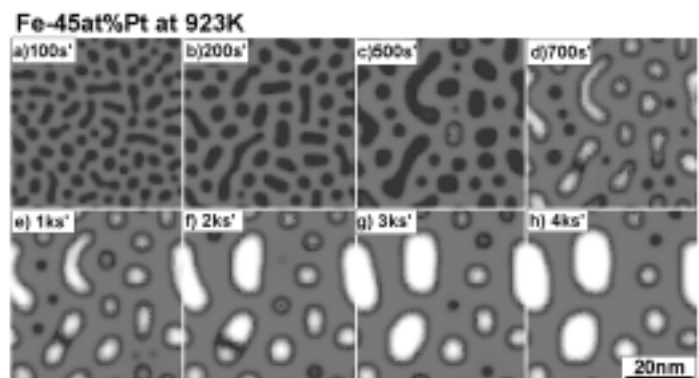


図7 FePt グラニューラー組織形成

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)から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。

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、解析することが出来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定量的に再現している。

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、ほとんど対話的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非常に困難である。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的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ー - 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。

本研究の一部は、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

- (1) 小山敏幸:日本金属学会会報"まてりあ", 42(2003), 397.
- (2) R.Kobayashi : Physica D, 63(1993),410.
- (3) 小林 亮 : 金属学会セミナ - 「パソコンで学ぶ材料工学」,(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:鑄造工学,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」 - 平衡論から速度論まで - ,(社)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:日本金属学会会報"まてりあ", 38(1999), 620.
- (9) 鈴木俊夫,金聖均,金元泰:日本マイクログラフィティ応用学会誌,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:日本金属学会会報"まてりあ", 41(2002),334.
- (13) 宮崎亨 : 金属学会セミナ - 「材料科学における相変態の基礎と応用」,(1996), 93.
- (14) 小山敏幸,小坂井孝生,宮崎亨:日本金属学会会報"まてりあ",38(1999), 624.
- (15) 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) L-Q.Chen and J.Shen: Comp.Phys.Comm., **108**(1998), 147.
- (27) 太田隆夫：金属学会セミナ - 「材料科学における相変態の基礎と応用」,(1996), 29.
- (28) J.W.Cahn: "*The Selected Works of J.W.Cahn*", ed. by W.C.Carter and W.C.Johnson, TMS, (1998), 29.
- (29) J.E.Hilliard: "*Phase Transformation*", ed. by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- (30) S.M.Allen and J.W.Cahn; Acta metall. mater., **27**(1979), 1085.
- (31) N.Saunders and A.P.Miodownik : "*CALPHAD*", ,Pergamon, (1998).
- (32) A.Khachaturyan:"*Theory of Structural Transformations in Solids.*", Wiley, New York, NY, (1983)
- (33) 森 勉, 村外志夫：「マイクロメカニクス」,培風館,(1976)
- (34) T.Mura; "*Micromechanics of Defects in Solids*", 2nd Rev. Ed., Kluwer Academic, (1991).
- (35) A.Hubert and R.Schafer: "*Magnetic Domains*", Springer, Germany, (1998).
- (36) 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).
- (37) 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-」, 丸善, (2003).
- (38) M.Do, T.Koyama, and T.Kozakai : Proc. of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing(PRICM 4), (2001), 741.
- (39) T.Koyama and M.Do : Proc. of the 2nd International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials(ISAEM-2000), (2001), 113.
- (40) T.Koyama and H.Onodera ; Mater. Trans. JIM., **44**(2003),1523.