

多結晶 Phase Field 法の概略

前回の仕事で Ni-Al 系結晶の相成長を記述するのに用いた Phase Field model は Wheeler, Boettinger, McFadden (the WBF model)^[1]によるものだった。今回 Steel における Ferrite の晶出を Simulation するのに用いたのは、Steinbach^{[2],[3]}のチームによるモデル (the multi domain model) である。それぞれ利点があるが、その相互関係を Kim, Suzuki^[4]らによる考察を参考に、WBF がもつ適用性の高さ、熱力学データとの結合の容易さを直接 Steinbach のモデルに組み込むことができる様子を見ていこう。

1. Beckermann による Geometrical description

まず今回、Steinbach らのモデルを用いることを必要と感じたのは、Beckermann^[5]による以下の考察がある。(Kim, Suzuki とも参考に)

Phase field 法はもともと sharp な interface の動力学を記述するための便利な近似的取り扱いと考えられていたと思う。つまり、実際には数オングストロームのオーダーで原子レベルの急峻さで変化する結晶相間のインターフェースを実際の計算グリッドの有限さから生じる数ナノ、時には数 10 ナノ以上の厚さを持つ diffuse な interface で近似して計算しようというのである。(なので Phase field 法は diffuse interface model などとも呼ばれる。) だから Phase field の計算結果は sharp interface model を用いて得た計算結果によって最終的に試験されることになる。

さらに解析的に得られ、よく実験との関連も調べられている interface dynamics を記述する式が以下の Gibbs-Thomson equation である。

$$\frac{ds}{dt} = -\mu[\sigma\kappa - \Delta G]$$

ここで $\frac{ds}{dt}$ は界面のそれに垂直な方向への速度、 σ は界面エネルギー、 κ は界面の曲率、 ΔG

は界面をはさむ二つの相の Gibbs Free energy の差である。

この式は数学的に無限小の厚みを持った相の間の動力学を変分的に求めた式である。この式が数学的な意味での試金石になる。

WBF はどうしてもこの式との間に差異がでる。Interface の厚みが厚くなればなるほど差が大きくなる。よく使う表現は、WBF では interface の厚みが 0 に近づくにしたがって漸近的に Gibbs-Thomson equation が満たされる、というものである。

Steinbach らの定式化はこの困難を乗り越えることができるのだろうか？それを見るために、ここで Beckermann に従って、ある場所と時間によって定義されたスカラー関数 $\phi(\vec{r}, t)$ (つまりところ Phase field) を導入する。 $\phi(\vec{r}, t)$ の等高線あるいは等高面のそれに垂直な方向の速度は、以下であたえられる。

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{|\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t)|} \frac{\partial\phi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

$\phi(\vec{r},t)$ の等高線あるいは等高面の曲率は以下で与えられる。

$$\kappa = \frac{1}{|\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t)|} \left(\nabla^2 - \frac{\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t) \cdot \vec{\nabla}|\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t)|}{|\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t)|} \right)$$

これらを Gibbs-Thomson equation に代入して整理すると、以下の偏微分方程式を得る。

$$\frac{\partial\phi(\vec{r},t)}{\partial t} = \mu\sigma \left[\vec{\nabla}^2\phi(\vec{r},t) - \frac{\partial^2\phi(\vec{r},t)}{\partial^2 n} \right] + \mu\Delta G \frac{\partial\phi(\vec{r},t)}{\partial n} \quad (1)$$

ここで n は等高線あるいは等高面の垂直方向へのメトリック（距離）を表している。この方程式は一見なじみがないように見えるが Steinbach らの定式化の基礎になっているもので、得られた解 $\phi(\vec{r},t)$ の振る舞いが、（等高線あるいは等高面の時間発展が）正確な界面動力学すなわち、Gibbs-Thomson equation を満たすだろうと期待する根拠を与えている。このことによって、界面が持たざる終えない数値計算上の厚みを吸収できるかどうかは重要な課題だろう。

ここでもっとなじみのある形に方程式を書き下すために、等高線あるいは等高面に垂直な方向の $\phi(\vec{r},t)$ の関数形を規定しよう。（Beckermann はこれを core 関数と呼んでいる。）一番よく用いられているのが以下のものだろう。

$$\phi(n,t) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \frac{n}{2\delta} \right)$$

このとき n 方向の一階、二階の偏微分方程式はそれぞれ以下で与えられる。

$$\frac{\partial\phi(n,t)}{\partial n} = \frac{1}{\delta} \phi(n,t)(1-\phi(n,t))$$

$$\frac{\partial^2\phi(n,t)}{\partial^2 n} = \frac{1}{\delta^2} \phi(n,t)(1-\phi(n,t))(1-2\phi(n,t))$$

これらを(1)式に代入すると

$$\frac{\partial\phi(\vec{r},t)}{\partial t} = \mu \left(\sigma \left[\vec{\nabla}^2\phi(\vec{r},t) - \frac{1}{\delta^2} \phi(\vec{r},t)(1-\phi(\vec{r},t))(1-2\phi(\vec{r},t)) \right] + \frac{\Delta G}{\delta} \phi(\vec{r},t)(1-\phi(\vec{r},t)) \right) \quad (2)$$

この偏微分方程式は馴染み深い Phase field 方程式である。ここで気づくのは、core 関数の選び方で、いくつもの方程式が可能なことである。これから2つ以上の phase 界面を導入考察していくが、基礎になるのは2つの phase の間の界面を記述する式（1）あるいは式（2）である。

2. Thermo dynamical consistency について

熱力学データベースとの結合や各種実験事実との連成という観点からもよく吟味されパラメタライズされた **Free energy** により **Phase field model** を一般的に定式化することは重要だろう。

以前に **WBM model** で用いた系の全自由エネルギーは(説明の都合上いくらか簡略化する。)以下のとおり。

$$F_{WBM} = \int_V \left[\sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta}^2 |\phi_\alpha \bar{\nabla} \phi_\beta - \phi_\beta \bar{\nabla} \phi_\alpha|^2 + \sum_{\alpha=1}^n p(\phi_\alpha) f^\alpha(c, T) + \sum_{\alpha < \beta} W_{\alpha\beta}(c, T) \phi_\alpha^2 \phi_\beta^2 \right] dV \quad (3)$$

ここで $p(\phi)$ は $\phi^2(3-2\phi)$ など、 $f^\alpha(c, T)$ は α -th phase の **Free energy** で **anisotropy**、**multi-component** は (Steinbach らとの比較がしたいだけなので) ひとまず置いておく。それに対して、I.Steinbach らの用いる全自由エネルギーは以下で与えられる。

$$F_{Steinbach} = \int_V \left[\sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta}^2 |\phi_\alpha \bar{\nabla} \phi_\beta - \phi_\beta \bar{\nabla} \phi_\alpha|^2 + \sum_{\alpha < \beta} W_{\alpha\beta} \left\{ \phi_\alpha^2 \phi_\beta^2 - \frac{1}{3} m_{\alpha\beta} (1 + \phi_\alpha^3 + 3\phi_\alpha^2 \phi_\beta - 3\phi_\alpha \phi_\beta^2 - \phi_\beta^3) \right\} \right] dV \quad (4)$$

ここで $m_{\alpha\beta}$ などはやはりそれぞれの **phase** の **free energy** などに関係づけられる量である。

(4)式は最終的に(1)式の偏微分方程式を得ることができるということを除けば、あまり見通しのよい形ではないように思うので、Kim,Suzuki らに習って、**WBM model** の全自由エネルギーから出発して、最終的に (1) 式の偏微分方程式を得ることを以下試みよう。まず、(3) 式に見られる、各 **Phase** に等しい密度 c を与えるという拘束を外す。各 **phase** には全自由エネルギーが極小になるように密度 c_1, c_2, \dots, c_n を割り振る。その際以下の拘束を課す。

$$c(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^n p(\phi_\alpha(\vec{r}, t)) c_\alpha(\vec{r}, t)$$

そうすると最終的に以下の全自由エネルギーを得る。

$$F_{KS} = \int_V \left[\sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta}^2 |\phi_\alpha \bar{\nabla} \phi_\beta - \phi_\beta \bar{\nabla} \phi_\alpha|^2 + \sum_{\alpha=1}^n p(\phi_\alpha) f^\alpha(c_\alpha, T) + \sum_{\alpha < \beta} W_{\alpha\beta}(T) \phi_\alpha^2 \phi_\beta^2 \right] dV \quad (5)$$

ここで c_1, c_2, \dots, c_n は空間の各点、各時間において以下を満たす。

$$\frac{\partial f^1(c_1, T)}{\partial c_1} = \frac{\partial f^2(c_2, T)}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial f^n(c_n, T)}{\partial c_n} \quad (6)$$

$$c = \sum_{\alpha=1}^n p(\phi_\alpha) c_\alpha \quad (7)$$

この全自由エネルギーは同じ空間配置 $(c(\vec{r}, t), \phi_1(\vec{r}, t), \phi_2(\vec{r}, t), \dots, \phi_n(\vec{r}, t))$ に対して、常に $F_{KS} \leq F_{WBM}$ を満たすことを保証している。

この全自由エネルギーに対して、Ginzburg-Landau equation を書き下し、ふたつの Phase の界面を仮定すると、以下の偏微分方程式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_1(\vec{r}, t)}{\partial t} = M & \left[\varepsilon_{12}^2 \bar{\nabla}^2 \phi_1(\vec{r}, t) - 2W_{12} \phi_1(\vec{r}, t)(1 - \phi_1(\vec{r}, t))(1 - 2\phi_1(\vec{r}, t)) \right. \\ & + 6\phi_1(\vec{r}, t)(1 - \phi_1(\vec{r}, t)) \left(f^2(c_2(\vec{r}, t), T) - \frac{\partial f^2(c_2(\vec{r}, t), T)}{\partial c_2} c_2(\vec{r}, t) \right. \\ & \left. \left. - f^1(c_1(\vec{r}, t), T) + \frac{\partial f^1(c_1(\vec{r}, t), T)}{\partial c_1} c_1(\vec{r}, t) \right) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

(2)式と比較することにより、phase の界面に曲率がないときに、界面の運動をドライブするのが、 $f^2(c_2, T) - \frac{\partial f^2(c_2, T)}{\partial c_2} c_2 - f^1(c_1, T) + \frac{\partial f^1(c_1, T)}{\partial c_1} c_1$ であることがわかる。この項

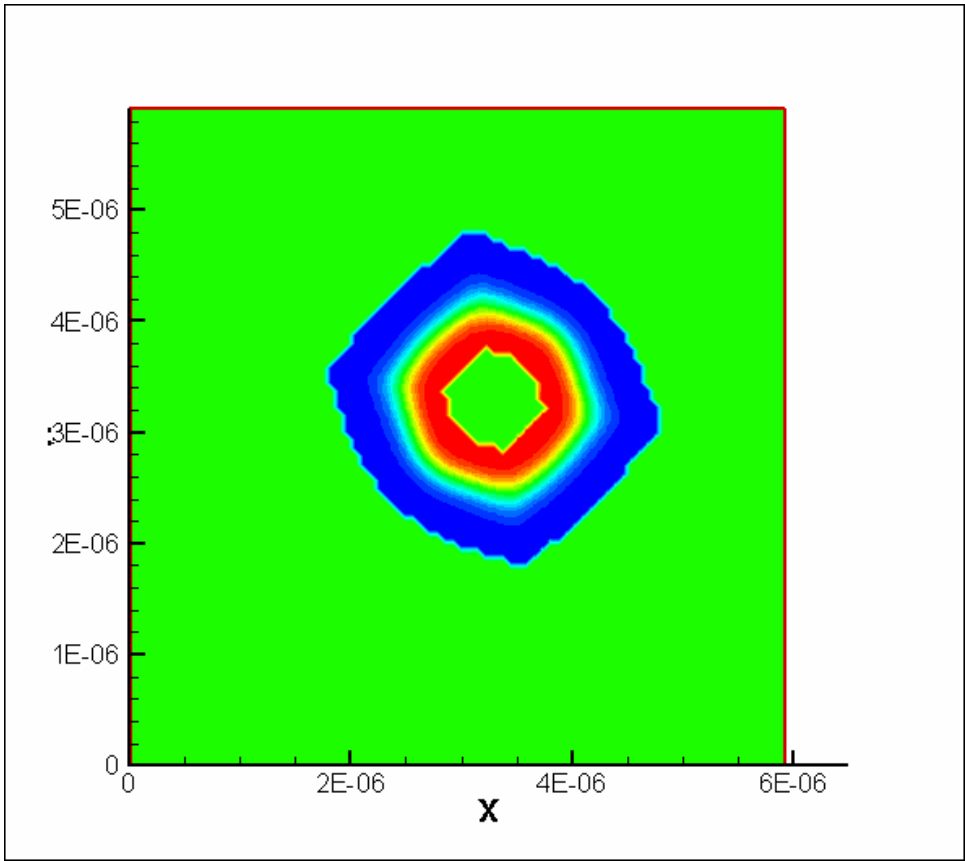
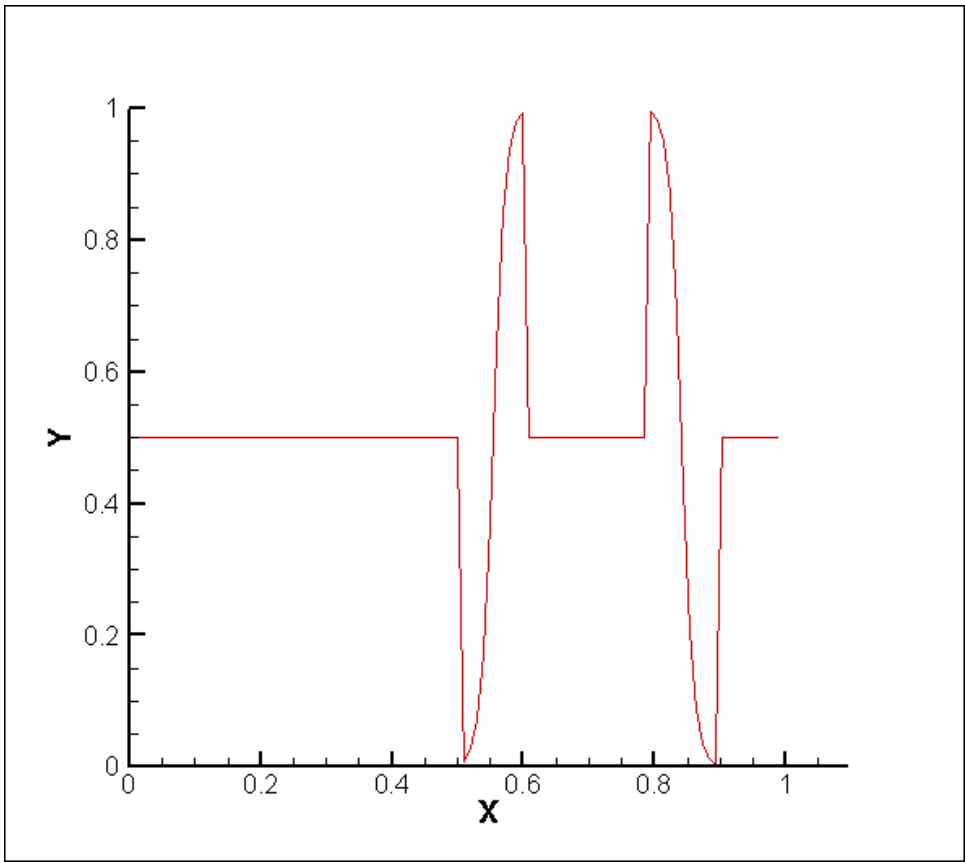
を 0 とおくと直ちに相平衡の基本式 Lever rule が得られる。すなわち、

$$\frac{\partial f^1(c_1, T)}{\partial c_1} = \frac{\partial f^2(c_2, T)}{\partial c_2} = \frac{f^2(c_2, T) - f^1(c_1, T)}{c_2 - c_1} \quad (9)$$

これにより、熱力学的な測定とコンシステントな定式化が保証される。

3. Multiphase への技術的な対応について

多くの結晶粒を計算に組み込むためのさまざまな工夫をおこなった。PC 上である程度の規模の計算を可能にしたいという要求があったので、主に Phase の計算に対して不要なメモリの割付を極力減らした。Phase field が実際に変化しているのは空間的にごく狭い領域に限られ、その他の領域では、0 であるか 1 であるかのどちらかで、全く変化しない。以下の図で上の図は値が 0.5 を示しているところにはメモリを割り付けていない。また下の図では色が緑色のところは（赤と青にはさまれたところは除く）メモリが割り当てられていない。必要に応じて動的にメモリを割り当てたり、回収したりしている。またこうすることで、coalescence の問題も回避している。計算時間のオーバーヘッドが気になるところで、なるべく無駄を省いたつもりだが、まだ改善の余地があるかもしれない。



4. Steel における $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation の計算の実際について

今回の実装では、M.G.MECOZZI らの論文^[6]に基づくことを優先して、2.で述べた内容と彼らの考察で一部食い違う箇所については、M.G.MECOZZI らのものを用いた。

具体的にいうと、(7) 式は以下を用いている。

$$c(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}, t) c^{\alpha}(\vec{r}, t) \quad (7)'$$

(6) 式は partition rule で置き換えているので、結局 (6)、(7)' より

$$c^i(\vec{r}, t) = \frac{k^i}{\sum_j \phi_j(\vec{r}, t) k^j} c(\vec{r}, t) \quad (10)$$

$k_i = 1$ i-th phase がオーステナイトのとき

$k_i = \frac{c_{\alpha}^{eq}}{c_{\gamma}^{eq}}$ i-th phase がフェライトのとき

以下を導入すると文献と同じになる。

$$\phi(\vec{r}, t) = \sum_{i \in \text{Ferrite}} \phi_i(\vec{r}, t)$$

以上のように、(6)、(7)' らはこの系ではとても簡単になるが、同じ考察を一般に拡張することはできないので、multi-component への拡張はかなりの困難を伴うだろう。前回行った WBM による定式化ははるかに容易に多くの問題に拡張できる。

炭素の拡散方程式は、(10)式を以下の連続の式に代入して得る。

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = \bar{\nabla} \left[\sum_i \phi_i(\vec{r}, t) D_i \bar{\nabla} c^i(\vec{r}, t) \right]$$

D_i は i-th phase がフェライトなら D_{α}^C (フェライトの拡散係数) でオーステナイトなら D_{γ}^C

(オーステナイトの拡散係数) になる。

実際に行った Phase field $\phi(\vec{r}, t)$ の実装は、Steinbach や Kim らの厳密なものに比べるとかなりいい加減なもので、Dual-phase の界面でのみ厳密な導出と一致するが、それ以外のところでは、(triple point やそれ以上の phase が共存するところ) 一致しない。1. で述べた geometrical description を強調しすぎた取り扱いになっているので、今後の検討、改修が必要などと思う。具体的には以下のとおり。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = & M \left[\varepsilon^2 \bar{\nabla}^2 \phi_i(\vec{r}, t) - 2W \phi_i(\vec{r}, t) (1 - \phi_i(\vec{r}, t)) (1 - 2\phi_i(\vec{r}, t)) \right. \\ & \left. + 6\phi_i(\vec{r}, t) (1 - \phi_i(\vec{r}, t)) \left(\sum_{j \neq i} \frac{\phi_j(\vec{r}, t)}{1 - \phi_i(\vec{r}, t)} \left(f^j(c_j(\vec{r}, t), T) - \frac{\partial f^j(c_j(\vec{r}, t), T)}{\partial c_j} c_j(\vec{r}, t) \right) \right) \right] \end{aligned}$$

$$\left. - f^i(c_i(\vec{r}, t), T) + \frac{\partial f^i(c_i(\vec{r}, t), T)}{\partial c_i} c_i(\vec{r}, t) \right]$$

i-th phase をドライブするのはそこに共存する他の phase の平均から決まるとしているが、厳密には、dual phase の界面でのみ正しい。

個人的には、これまで発表されたどの定式化とも異なるが以下を推奨する。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = 2M \left\{ \sum_{j \neq i}^n \varepsilon_{ij}^2 [\bar{\nabla}^2 \phi_i \cdot \phi_j^2 - \phi_i \phi_j \bar{\nabla}^2 \phi_j - 2\phi_i (\bar{\nabla} \phi_j \cdot \bar{\nabla} \phi_j) + 2(\bar{\nabla} \phi_i \cdot \bar{\nabla} \phi_j) \phi_j] \right. \\ \left. - p'(\phi_i) \left(f^i(c^i, T) - \frac{\partial f^i(c^i, T)}{\partial c^i} c^i \right) - \sum_{j \neq i}^n 2W_{ij} \phi_i \phi_j^2 - \lambda(\vec{r}, t) p'(\phi_i) \right\}$$

$\lambda(\vec{r}, t)$ は Lagrange の未定乗数で、 $\sum_i^n p'(\phi_i(\vec{r}, t)) \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0$ を満たすように決める。

5. Multi-component system への拡張について

実際に実装するのはかなり難しいが、必要な式を以下にまとめる。

Phase の総数を n, Component の総数を m とする。上付きのサフィックスは Phase を、下付きのサフィックスは Component を表すと約束する。例えば $c_i^\alpha(\vec{r}, t)$ は α 番目の Phase にお

ける i 番目の Component の concentration を表す。今

$$\phi^1(\vec{r}, t), \phi^2(\vec{r}, t), \dots, \phi^n(\vec{r}, t)$$

$$c_1(\vec{r}, t), c_2(\vec{r}, t), \dots, c_m(\vec{r}, t)$$

がある時刻 t, および空間の各点 \vec{r} であたえられたとき、

$$\frac{\partial f^1(c_1^1(\vec{r}, t), c_2^1(\vec{r}, t), \dots, c_m^1(\vec{r}, t), T)}{\partial c_1} = \dots = \frac{\partial f^n(c_1^n(\vec{r}, t), c_2^n(\vec{r}, t), \dots, c_m^n(\vec{r}, t), T)}{\partial c_1}$$

$$\frac{\partial f^1(c_1^1(\vec{r}, t), c_2^1(\vec{r}, t), \dots, c_m^1(\vec{r}, t), T)}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial f^n(c_1^n(\vec{r}, t), c_2^n(\vec{r}, t), \dots, c_m^n(\vec{r}, t), T)}{\partial c_2}$$

.....

$$\frac{\partial f^1(c_1^1(\vec{r}, t), c_2^1(\vec{r}, t), \dots, c_m^1(\vec{r}, t), T)}{\partial c_m} = \dots = \frac{\partial f^n(c_1^n(\vec{r}, t), c_2^n(\vec{r}, t), \dots, c_m^n(\vec{r}, t), T)}{\partial c_m}$$

$$c_1(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^n p(\phi^\alpha(\vec{r}, t)) c_1^\alpha(\vec{r}, t)$$

$$c_2(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^n p(\phi^\alpha(\vec{r}, t)) c_2^\alpha(\vec{r}, t)$$

.....

$$c_m(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^n p(\phi^\alpha(\vec{r}, t)) c_m^\alpha(\vec{r}, t)$$

から以下をもとめる。(解析的でも、数値的でもとにかく)

$$c_1^1(\vec{r}, t) = c_1^1(\phi^1(\vec{r}, t), \phi^2(\vec{r}, t), \dots, \phi^n(\vec{r}, t), c_1(\vec{r}, t), c_2(\vec{r}, t), \dots, c_m(\vec{r}, t))$$

$$c_2^1(\vec{r}, t) = c_2^1(\phi^1(\vec{r}, t), \phi^2(\vec{r}, t), \dots, \phi^n(\vec{r}, t), c_1(\vec{r}, t), c_2(\vec{r}, t), \dots, c_m(\vec{r}, t))$$

.....

$$c_m^n(\vec{r}, t) = c_m^n(\phi^1(\vec{r}, t), \phi^2(\vec{r}, t), \dots, \phi^n(\vec{r}, t), c_1(\vec{r}, t), c_2(\vec{r}, t), \dots, c_m(\vec{r}, t))$$

このとき、 $\phi^1(\vec{r}, t), \phi^2(\vec{r}, t), \dots, \phi^n(\vec{r}, t)$ および $c_1(\vec{r}, t), c_2(\vec{r}, t), \dots, c_m(\vec{r}, t)$ の時間発展方程式

は以下で与えられる。

$$\frac{\partial c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \bar{\nabla} \left[\sum_{\alpha} p(\phi^\alpha(\vec{r}, t)) D_i^\alpha \bar{\nabla} c_i^\alpha(\vec{r}, t) \right] \quad 1 \leq i \leq m$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^\alpha}{\partial t} = 2M \left\{ \sum_{\beta \neq \alpha}^n \varepsilon_{\alpha\beta}^2 \left[\bar{\nabla}^2 \phi^\alpha \cdot \phi^{\beta 2} - \phi^\alpha \phi^\beta \bar{\nabla}^2 \phi^\beta - 2\phi^\alpha (\bar{\nabla} \phi^\beta \cdot \bar{\nabla} \phi^\beta) + 2(\bar{\nabla} \phi^\alpha \cdot \bar{\nabla} \phi^\beta) \phi^\beta \right] \right. \\ \left. - p'(\phi^\alpha) \left(f^\alpha(c_1^\alpha, c_2^\alpha, \dots, c_m^\alpha, T) - \sum_{i=1}^m \frac{\partial f^\alpha(c_1^\alpha, c_2^\alpha, \dots, c_m^\alpha, T)}{\partial c_i^\alpha} c_i^\alpha \right) \right. \\ \left. - \sum_{\beta \neq \alpha}^n 2W^{\alpha\beta} \phi^\alpha \phi^{\beta 2} - \lambda(\vec{r}, t) p'(\phi^\alpha) \right\} \quad 1 \leq \alpha \leq n \end{aligned}$$

6. Carbon の拡散について

Carbon の拡散については、 $\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = \bar{\nabla} \left[\sum_i^n \phi_i(\vec{r}, t) D_i \bar{\nabla} c^i(\vec{r}, t) \right]$ を解く。フェライトにおける

拡散の速度とオーステナイトにおける拡散の速度が著しく違うために問題が生じる。フェライトにおける拡散過程を正確に記述するソルバーを選ぶと、オーステナイトにおける拡散はそのおおよそ 1000 倍もの時間を要するのではしい現象を捕獲するのにとてつもない時間を要してしまう。これに対する M.G.MECOZZI らの対応は以下に抜粋するとおり。

The carbon concentration in ferrite (C_α) is assumed to be constant, since carbon diffusion in ferrite is very fast.

つまりフェライト相における concentration は相図からきまる値を用いて特に計算していないと思われる。オーステナイト内での拡散に焦点を絞って計算しているようだ。今回選

んだソルバーは ADI(Alternating-direction implicit method)で、オーステナイトにおける拡散過程を正確に記述するようにタイムステップを選ぶことで、上記の問題に対応している。具体的には以下のよう。

$$\frac{\Delta x^2}{D_\alpha^c} \leq \Delta t \leq \frac{\Delta x^2}{D_\gamma^c}$$

REFERENCES

1. A.A. Wheeler, W.J. Boettinger, and G.B. McFadden: Phys. Rev. A, 1992, vol. 45, pp. 7424_39.
2. I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz, and J.L.L. Rezende: Physica D, 1996, vol. 94, pp135_47.
3. J. Tiaden, B. Nestler, H.J. Diepers, and I. Steinbach: Physica D, 1998, vol. 115, pp. 73_86.
4. S.G. Kim, W.T. Kim, and T. Suzuki: Phys. Rev. E, 1998, vol. 58, pp. 3316_23.
5. C. Beckermann, H.J. Diepers, I. Steinbach, A. Karma, X.Tong. J. Comp. Phys, 1999, vol. 154, pp. 468_96
6. M. G. Meozzi, J. Sietsma, S. Van der Zwaag, M. Apel, P. Schaffnit, and I. Steinbach