

## 実 験 報 告 書

題 目 フェーズフィールド法による金属組織シミュレーション

実 験 実 施 日 (西暦) 2024 年 10 月 18 日

提 出 日 (西暦) 2024 年 10 月 24 日

(再 提 出 日 (西暦) 年 月 日)

報告書作成者

学籍番号 8223001 氏名 青 快樹

共同実験者

学籍番号 8223004 氏名 天野 怜

学籍番号 8223006 氏名 安藤 愛乃

学籍番号 8223058 氏名 須貝 優一

学籍番号 8221046 氏名 辛 守彬

学籍番号 氏名

東京理科大学先進工学部マテリアル創成工学科

実験指導者記入欄	
提 出 日 /	署名
再提出指定日 /	
再 提 出 日 /	署名

## チェックリスト

- ☒ 「結論」が的確にまとめられているか。
- ☒ 「結論」の長さは適切か。日本語に誤りがないか(論旨，文法，単語)。
- ☒ 「結論」と「実験結果」の整合性がとれているか。
- ☒ 「結論」を導くために必要十分かつ適切な「実験結果」の表現が過不足なくされているか。
- ☒ 「実験結果」はわかりやすく，見やすく，正確に表現されているか。
- ☒ グラフの軸，表の項目，グラフや表のタイトルに漏れはないか，適切か。
- ☒ 有効数字は適切か。単位が漏れていないか。
- ☒ (写真を用いる場合) 写真の明るさやコントラストは適切か。
- ☒ 「実験結果」を得るために必要な「方法」が過不足なく表現されているか。
- ☒ 「目的」が明記されているか。「目的」と「結論」の整合性がとれているか。日本語が適切か。
- ☒ 「なぜこの目的で実験をしたか」が「背景」に的確に表現されているか。日本語が適切か。
- ☒ 必要に応じて適切に参考文献の引用情報が記述されているか。

参考文献：議論の裏付けを与えるものであるから，実験題目に関係がある文献を偏りがないうようにできる限り引用する。文献の表記方法を参考として下記に記述しておく。

  - 1) 著者名，書籍名，発行所，ページ，発行年
  - 2) 著者名，雑誌名，巻，号，ページ，発行年
- ☒ 全体としてわかりやすいか。
- ☒ 「背景」が1ページを超えていないか。
- ☐ 「実験方法」が1ページを超えていないか。
- ☐ 「結論」が100字程度で記されているか。

## 1.背景

現代社会において、さまざまな材料は日常生活から工業製品に至るまで、幅広い分野で不可欠な役割を果たしている。自動車、建築物、電子機器など、身近な製品に使われる材料の種類は多岐にわたる。プラスチック、セラミックス、複合材料などはそれぞれの用途に応じて最適化されているが、中でも金属材料はその優れた機械的性質と加工性から、特に重要な位置を占めている。金属材料は、家電類、自家用車など私たちの暮らしにとっても役立つ存在である。例えば、携帯電話に使われている金属は大量にあり、スピーカー、カメラ、ボタンには鉄や、金、銀、銅、ニッケルなどが使用されている<sup>[1]</sup>。鉄鋼やアルミニウム、銅などの金属は、構造材料としてだけでなく、電氣的・熱的特性も活かして、多くの工業製品に使用されている。また、これら金属の性能を向上させるためには、金属の組織制御が必要不可欠であり、金属の凝固組織は2種類の熱の流れによって決められる。液体及び固体における温度勾配が正であれば凝固で発生した潜熱は固体を通して消散する<sup>[2]</sup>。金属材料における組織形成の中で、特に重要なのが凝固過程におけるデンドライト組織である。デンドライトは、熔融金属が凝固するときに形成される特徴的な結晶構造である。このデンドライト組織は、結晶の核生成後、温度勾配や物質拡散によって成長が進むため、その成長過程に応じて微視的な構造が変化する。デンドライトの成長は、主に結晶方位や温度分布の影響を受け、複雑な枝分かれ構造を形成する。一次アームや二次アームといった枝の成長方向や密度は、材料の機械的特性に大きな影響を与えるため、工業的なプロセスにおいてもこのデンドライトの制御は重要な課題となる。このデンドライト組織は、材料の物理的特性、特に機械的強度や耐食性、延性などに直接的な影響を与える。例えば、細かいデンドライト組織は強度が高くなりやすく、一方で粗大なデンドライト組織は脆くなる傾向がある。また、合金系においては、デンドライトの枝間に化学成分の偏析が生じることで、異なる相が生成され、これが材料の特性に影響を与えることがある。このため、工業的には casting や溶接プロセスにおいてデンドライトの成長速度や形態を制御することが、製品の品質向上に不可欠となっている。近年では、急冷凝固技術などを利用して、より微細なデンドライト組織を形成させることで、材料特性の向上を図る試みも行われている。一方、デンドライト成長や組織制御のメカニズムを解明するためには、実験的手法だけでなく、数値シミュレーションの活用が重要な役割を果たしている。現代の材料研究においては、計算機シミュレーションが不可欠となっており、特に凝固過程や相変態といった複雑な現象を解析するために、フェーズフィールド法などの数値解析手法が用いられている。フェーズフィールド法では界面、表面、粒界などの境界の移動を、新しく導入したフェーズフィールド変数の時間発展方程式を解くことで、境界を追従することなく表現し複雑な材料組織形態の時間変化を比較的容易にかつ精度よくシミュレーションが可能である<sup>[3,1]</sup>。特にデンドライト成長のような複雑な界面運動を伴う現象に対して有効な手法となっている。フェーズフィールド法の基礎は、自由エネルギー汎関数に基づいており、エネルギーが最小化されるように相転移や界面の動きが記述される。特に金属材料のデンドライト成長においては、融点や異方性、温度勾配といった要因が成長過程に大きな影響を与える。フェーズフィールド法では、これらの影響を考慮した数値解析が可能であり、例えば、異方性強度が高い場合には特定の方向に成長が促進され、枝分かれの形状が変化することがシミュレーションによって確認できる。さらに、二元系合金の場合には、異なる成分の相互作用やダブルウェルエネルギーの変化によって、複雑な組織形成が生じることがある。今回の実験では、純金属、二元系合金のデンドライト成長に融点や異方性強度、界面異方性のモード数などがどう影響するのか明らかにすることを目的とした。

## 2.原理

### 2.1 フェーズフィールド法について

フェーズフィールド法とは、材料の微細構造や総変異などの現象を数学的にモデル化し、数値シミュレーションで解析する手法のこと。

#### 2.1.1 フェーズフィールド変数

相転移や界面移動など、複数の相が存在する系の物理的現象を数値的に扱うために導入される連続変数のことを指す。本実験では固相内で $\varphi=1$ 、液相内で $\varphi=0$ となるフェーズフィールド変数を定義した。

#### 2.1.2 自由エネルギー汎関数

物理系のエネルギーを、その系の状態を記述する場や変数の関数として表現したものであり、系のエネルギーが最小化する方向に相変化や結晶成長が進行する。

また、2.1.1で定義したフェーズフィールド変数 $\varphi$ を用いて、自由エネルギー汎関数を構築したものが以下の式である。

$$F = \int_V f dV \quad (1)$$

$$f = f_{chem} + f_{doub} + f_{grad} + f_{elast} + \dots \quad (2)$$

$f_{chem}$ は材料内の混合物や異なる相に由来するエネルギーを示す、化学的自由エネルギー密度、 $f_{doub}$ は二つの安定した最小値を持ち、固体と液体のような異なる相を示す、ダブルウェルポテンシャル、 $f_{grad}$ は微細組織における界面や勾配の生成に必要なエネルギーを示す勾配エネルギー密度、 $f_{elast}$ は材料内の弾性変形で蓄積されるエネルギーを示す、弾性ひずみエネルギー密度である。ここで、エネルギー密度は単位体積当たりのエネルギーであり、単位は  $\text{J/m}^3$  となり、式(2)で示している…は、他のエネルギーの寄付を考慮可能であるということである<sup>[1]</sup>。

#### 2.1.3 Allen-Cahn 方程式

Allen-Cahn 方程式は、フェーズフィールド変数の時間発展方程式のことであり、方程式は以下のように表せられる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = M_\varphi & \left( \nabla \alpha^2 \nabla \varphi - \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right) \\ & + 4W\varphi(1-\varphi) \left( \varphi - 0.5 + \frac{15}{2W} \frac{L(T-T_m)}{T_m} \varphi(1-\varphi) + X \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$M_\varphi$ はフェーズフィールドモビリティ、 $T_m$ は融点、 $X$ はデンドライトの2次アームを形成させるために必要な化学駆動力の揺らぎである。

#### 2.1.4 熱伝導方程式

界面からの潜熱発生を考慮した熱伝導方程式は以下のように表せられる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + 30 \varphi^2 (1 - \varphi^2) \frac{L}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (4)$$

$k$ は熱伝導率  $K$  [W/(m·K)]と比熱  $c$  [J/(K·m<sup>3</sup>)]の比  $k = K/c$ で表される熱拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]であり、 $L$ は潜熱 [J/m<sup>3</sup>]である。

#### 2.2 デンドライト成長

デンドライト組織とは、木の枝のような結晶であり、金属の強度や靱性などの機械的な性質に影響し、金属が液体から固体へと急冷条件下で凝固する際の結晶成長過程で見られる組織である。

デンドライト形成は液相の温度が融点よりも低い状態において生じる。金属が液体から固体へ相転移するとき、溶融した金属の温度が融点よりも低くなる状態、つまり、過冷却が起こる状態では溶融液中で固体の核が形成され、成長を始める。また、初期の核は特定の結晶方向に沿って成長する、そのため、一次アーム(主軸)となる樹枝が形成される。その後、一次アームから側方に枝分かれするように二次アーム(副軸)が成長し、木の枝のような結晶に成長する。

また、異方性強度は、界面エネルギーや界面モビリティの異方性であり、一次アームを再現するために必要である。そして、界面における温度の揺らぎは二次アームを形成するのに必要となる[3,3]。

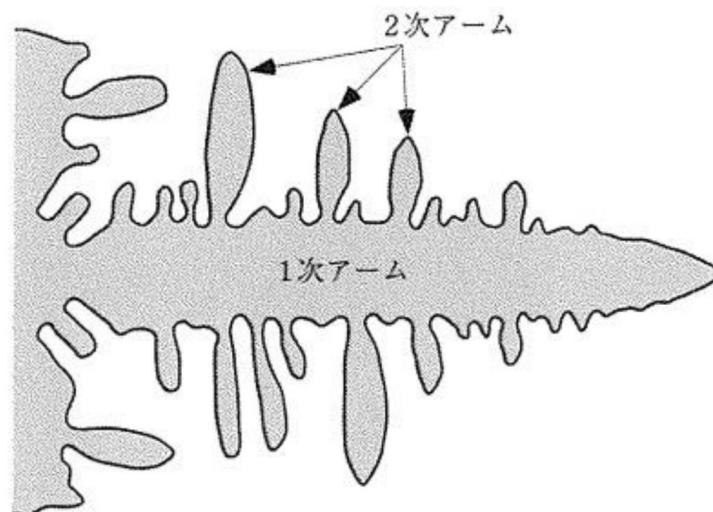


図1 デンドライト組織の模式図

### 3.方法

実験で使用したパラメータをまとめた 2 つの表を表 1、表 2 にまとめた。

表 1 シミュレーション設定パラメータ(純金属の凝固)

パラメータ名	値	単位
時間ステップ	5.00E-12	s
時間ステップの総数	10000	J/m <sup>2</sup>
界面エネルギー	0.37	
異方性の強度	0.01,0.1,0.2	
異方性モード数	4	
融点	1300,1728,1900	K
熱伝導率	84.01	W/(mK)
比熱	5.42E+06	J/K
潜熱	2.35E+09	J/mol
システムの温度	1424.5	K

表 2 シミュレーション設定パラメータ(二元系合金の凝固)

パラメータ名	値	単位
時間ステップ数	4000	s
時間増分	3.00E-07	
ニッケルの潜熱	2.35E+09	J/m <sup>3</sup>
銅の潜熱	1.73E+09	J/m <sup>3</sup>
ニッケルの融点	1728	K
銅の融点	1358	K
界面エネルギー(A)	0.37	J/m <sup>2</sup>
界面エネルギー(B)	0.29	J/m <sup>2</sup>
界面異方性モード数	3.0,4.0,6.0	J/m <sup>2</sup>
界面異方性の強度	0.02,0.04,0.08	
初期温度	1574	K

今回の実験では異方性の強度を純金属の融点を 1300,1728,1900 K に変更しながら行い、同様に融点を 1728 K に固定しながら、異方性の強度を 0.01,0.1,0.2 に変更しながらシミュレーションを行った。

また、界面異方性モード数を 4.0 に固定しながら、界面異方性の強度を 0.02,0.04,0.08 に変更しながら行い、同様に界面異方性の強度を 0.04 に固定しながら界面異方性モード数を 3.0,4.0,6.0 に変更しながらシミュレーションを行った。

## 4. 結果、考察

### 4.1 純金属の凝固

#### 4.1.1 デンドライト成長過程

基準となる融点が 1728 K で異方性の強度が 0.1 である純金属の出力画像をデンドライト成長の時間変化が分かるように、図 2 にまとめた。

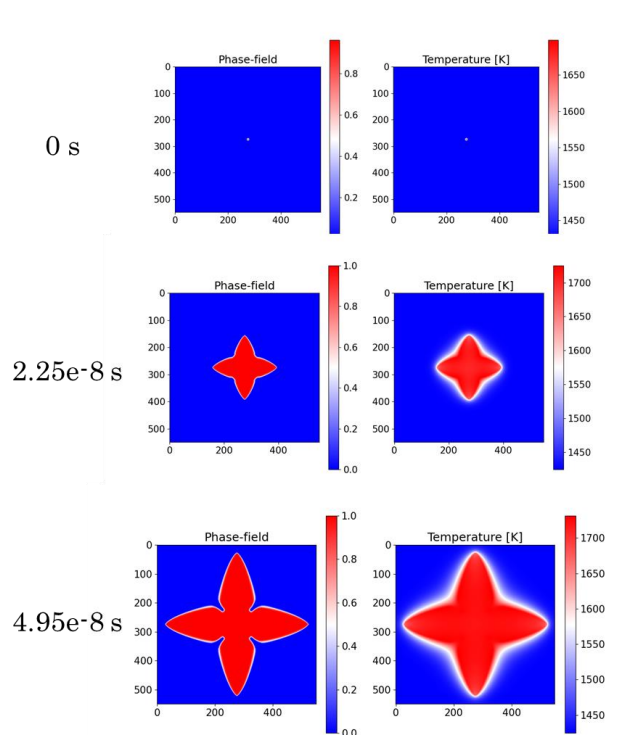


図 2 融点 1728 K、異方性の強度 0.1 の純金属の出力画像

シミュレーションの結果から、デンドライト成長は時間とともにその枝分かれが進展し、一次アームが伸び、その後二次アームが形成されることが観察された。成長の初期段階では、核生成が起こり、次第に枝分かれが進み、成長速度は外部条件によって大きく変化することが確認された。また、時間の経過に伴い、枝間隔が徐々に広がり、デンドライトの粗大化が見られた。まず、デンドライト組織が形成された要因として、固液界面での熱移動が進むにつれ一次アームや二次アームが成長する。温度勾配が大きいほど、成長速度は速くなり、デンドライトが枝分かれやすくなるため、時間変化とともに界面の温度の差が大きくなったからであると考えられる。また、異方性強度も関与しているため、異方性強度が 0.1 のデンドライト組織を基準とし、これから異方性強度、融点の違いでデンドライト組織がどう変わるのか考察する。

#### 4.1.2 融点の影響

まず、異方性強度を 0.1 に固定し融点を 1300,1728,1900 K に変化させたことによるデンドライト成長過程の変化が分かるように、図 3 にまとめた。

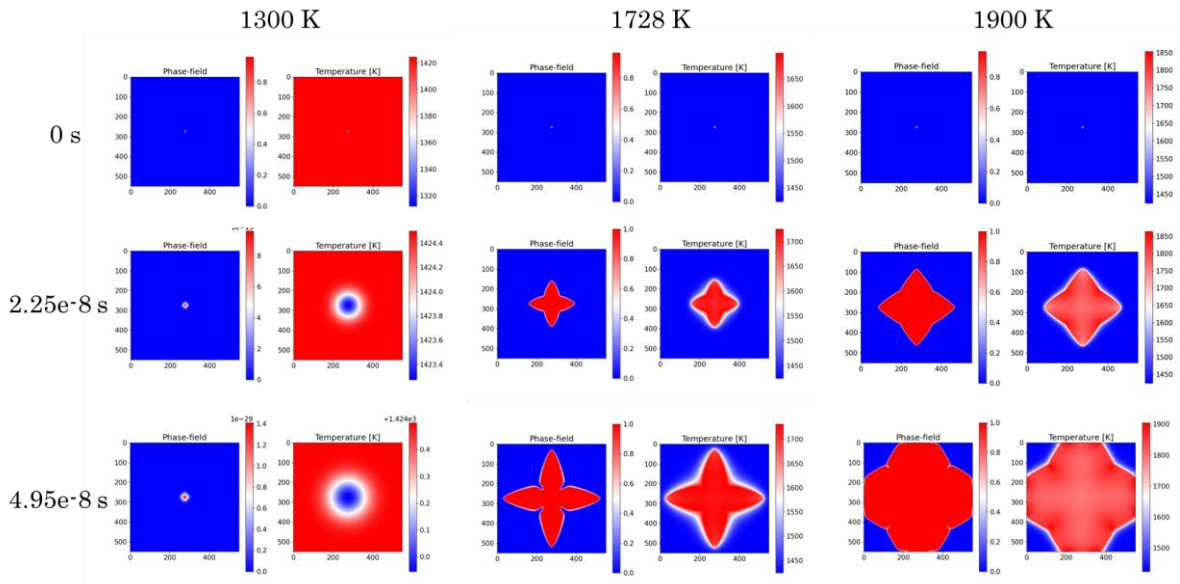


図 3 融点の違いによるデンドライト成長過程

図 3 から融点が高いほど、デンドライト成長が速いことが分かった。異方性強度を固定しているためこの要因は、固液界面の温度差の大きさが 1 つの要因だと考えられる。式(3)の Allen-Cahn 方程式によると成長速度は界面の温度差と駆動力に依存する。1300,1728,1900 K の温度の分布に着目してみると、融点が高いほど、温度差も大きい。そのため、固液界面の温度勾配が大きく生じ、駆動力もそれに伴い大きくなり、デンドライト組織が形成されやすくなっていると考えられる。1728 K と 1900 K を比較すると、デンドライト組織がはっきりと形成されているのは 1728 K であり、これは温度分布がほぼ同じであり、かつ融点が高いことにより凝固が始まる温度が低いためであると考えられる。つまり、融点が高い方がデンドライト組織は形成されやすいと予測できる。一方で、1300 K については、核周りの方が温度が微小に高くなっているため、デンドライト形成に必要な過冷却が起らず、デンドライト形成がかなり遅くなっていると考えられる。



### 4.1.3 異方性強度の影響

次に、融点を 1728 K に固定し、異方性強度を 0.01, 0.1, 0.2 に変化させたことによるデンドライト成長過程の変化が分かるように、図 4 にまとめた。

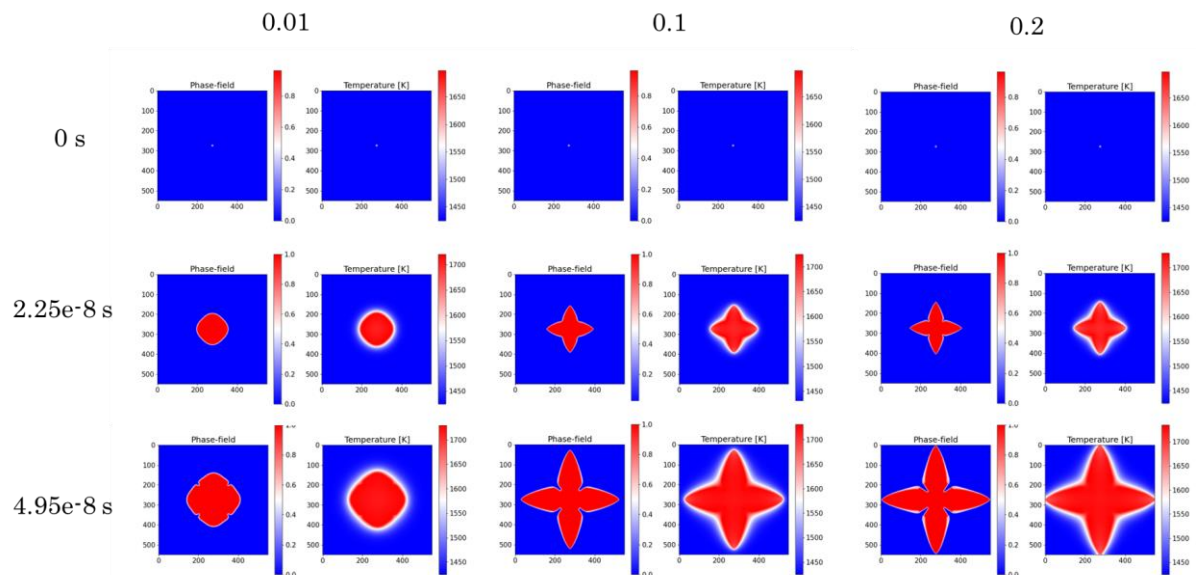


図 4 異方性強度の違いによるデンドライト成長過程

図 4 より、異方性強度が大きいほどデンドライト形成が速いことがわかった。異方性強度は一次アームを形成するのに必要なものである<sup>[3,2]</sup>。つまり、異方性強度が大きいほど 1 次アームが形成されやすい。また、界面における温度による揺らぎが 2 次アームを形成するために必要となる<sup>[3,2]</sup>。しかし、この比較では融点を固定しているため、温度による影響の差はない。そのため、異方性強度が大きい方がデンドライト形成が速いことがわかる。図からも目視では微々たる差ではあるが、最終的に異方性強度が大きいほどデンドライト組織が大きくなっている。

## 4.2 二元系合金の凝固

### 4.2.1 ダブルウェルエネルギーの時間変化

基準となる、界面異方性強度が 0.04、界面異方性のモード数が 0.4 の二元系合金の出力画像をデンドライト成長の時間変化が分かるように図 5 にまとめた。

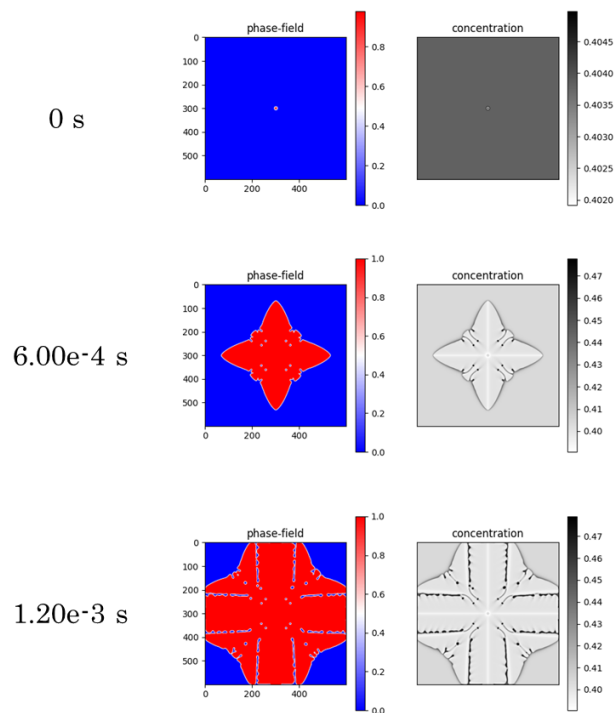


図 5 界面異方性強度が 0.04、界面異方性のモード数が 0.4 のデンドライト

二元系合金においても、純金属と同様のデンドライト成長に関する傾向が確認されたが、より複雑な挙動が見られた。合金の場合、異なる成分が界面付近で分配され、デンドライトの枝分かれや成長速度が成分間の相互作用によって影響を受けることがわかった。特に、融点差の大きい二元系合金では、主成分の凝固が進む一方で、二次成分の偏析がデンドライト間に生じ、その結果、枝間隔の不均一な成長が観察された。偏析が進むことで局所的な凝固条件が変化し、デンドライト成長の速度が抑制されたり、逆に促進されたりする現象が確認された。

そして、ダブルウェルエネルギーの時間変化をプロットしたグラフを図 6 に示した。

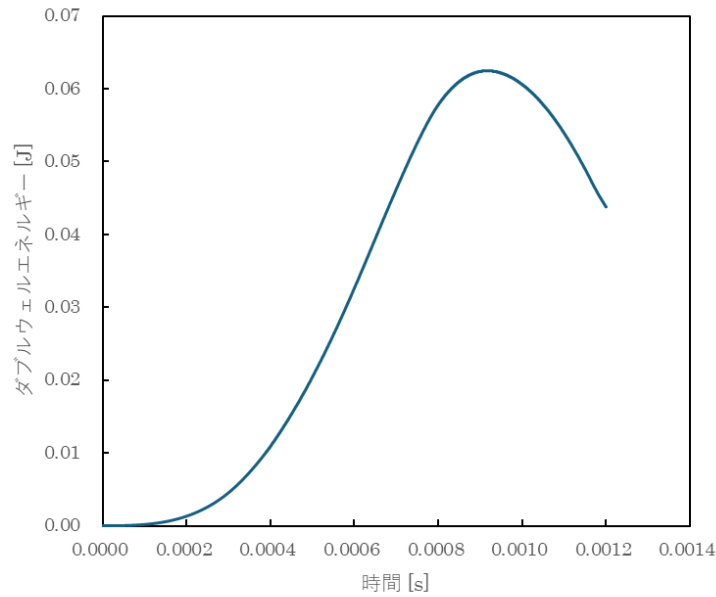


図 6 ダブルウェルエネルギーの時間変化

時間の経過とともにエネルギーの増加がおよそ 0.00093 [s]まで観察されたが、そこからはエネルギーが減少している。ダブルウェルエネルギーは以下の式で表される。

$$f_{doub} = Wq(\varphi) \quad (5)$$

ここで $q(\varphi)$ はダブルウェル関数であり、 $W$ はエネルギー障壁を表している。つまり、ダブルウェルエネルギーは相が変化する際に超える必要のあるエネルギーである、エネルギー障壁に依存している<sup>[3.3]</sup>。そのため、凝固初期には、界面の形成や成長が不安定であり、エネルギーが蓄積されるため、この増加が見られたと考えられる。

また、ピーク後にダブルウェルエネルギーが減少しているのは凝固が進行し、デンドライト組織や結晶が成長してくると、系内のエネルギーが徐々に安定化し、余ったエネルギーが放出されるためである。固液界面の成長が進み、より安定な固相が形成されるため、エネルギーは減少する。この減少は、溶質の拡散や温度の均一化によって、エネルギーが次第に系内に均等に分配されていくためだと考えられる。

#### 4.2.2 異方性強度の影響

異方性強度を 0.02 , 0.04 , 0.08 それぞれに変化させたことによるデンドライト成長の変化が分かるように図 7 にまとめた。

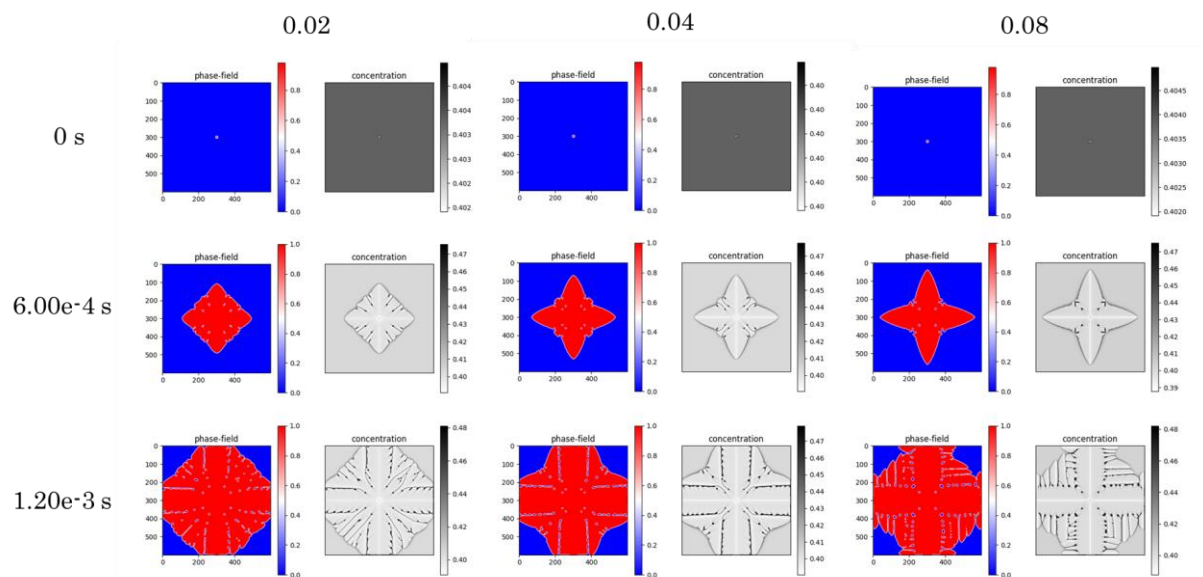


図 7 異方性強度の違いによるデンドライト成長過程

異方性強度が小さければ小さいほど、デンドライト組織が丸み帯びているのがわかった。異方性とは、特定の方向に成長が促進される特性のことであるため、これが弱くなると成長速度が各方向で均等化し、全体的に丸帯びた形状が形成される。異方性強度が大きくなると、デンドライト成長が特定の結晶方向に強く引っ張られる形で進行するため、枝が鋭く伸びる。異方性強度が大きくなるほど、一次アームが特定の方向に強く成長し、それに伴って二次アームも形成されやすくなる。特定の方向に伸びる強いアームの存在により、界面の不安定性が増し、枝分かれが顕著に生じる。また、今回のシミュレーションでは同じ合金で考えているため、二次アームの生成には駆動力の関与はないといえる。

次に、異方性強度を変化させた際のダブルウェルエネルギーの時間変化について図 8 に示した。

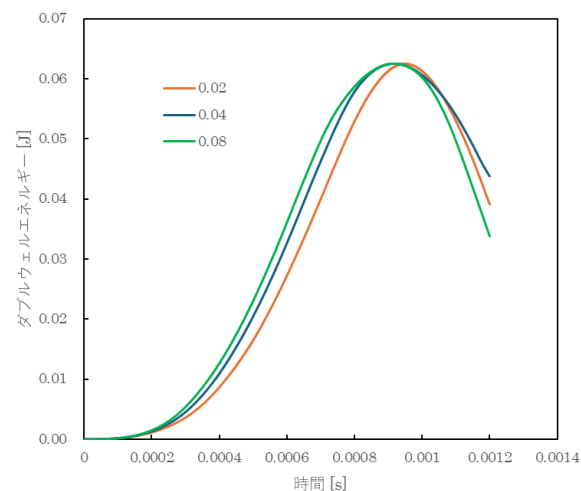


図 8 異方性強度を変化させた際のダブルウェルエネルギーの時間変化

図 8 から、異方性強度が小さいほどダブルウェルエネルギーの増加は緩やかになっていて、ピークに達するまでも、0.08 と 0.04 のグラフはほぼ同じであるが、0.02 は顕著に遅くなっていることがわかった。4.2.1 でも述べた通りダブルウェルエネルギーはエネルギー障壁に依存している。図 7 より、異方性強度が小さい方が丸み帯びたデンドライト組織に成長している。図 8 と対応させると、デンドライト組織は丸み帯びている方が、ある方向への成長の強制力がなくなり、均一に成長するため成長スピードが遅く、相が変化する際に超える必要のあるエネルギーが小さいと考えられる。そのため、緩やかにピークまで成長しているのだと考えられる。また、丸み帯びることにより、成長する方向が全体的になりえぬ一方で、異方性が大きければ一次アームが鋭く速く成長し、相が変化する際に超える必要のあるエネルギーが大きいため図 8 のようになっていると考えられる。

#### 4.2.3 アーム数の影響

アーム数を変更させる際に変更させたパラメータである界面異方性のモード数を 3.0, 4.0, 6.0 に変化させ、それによって形成されたデンドライト組織の違いが分かるように図 9 にまとめた。

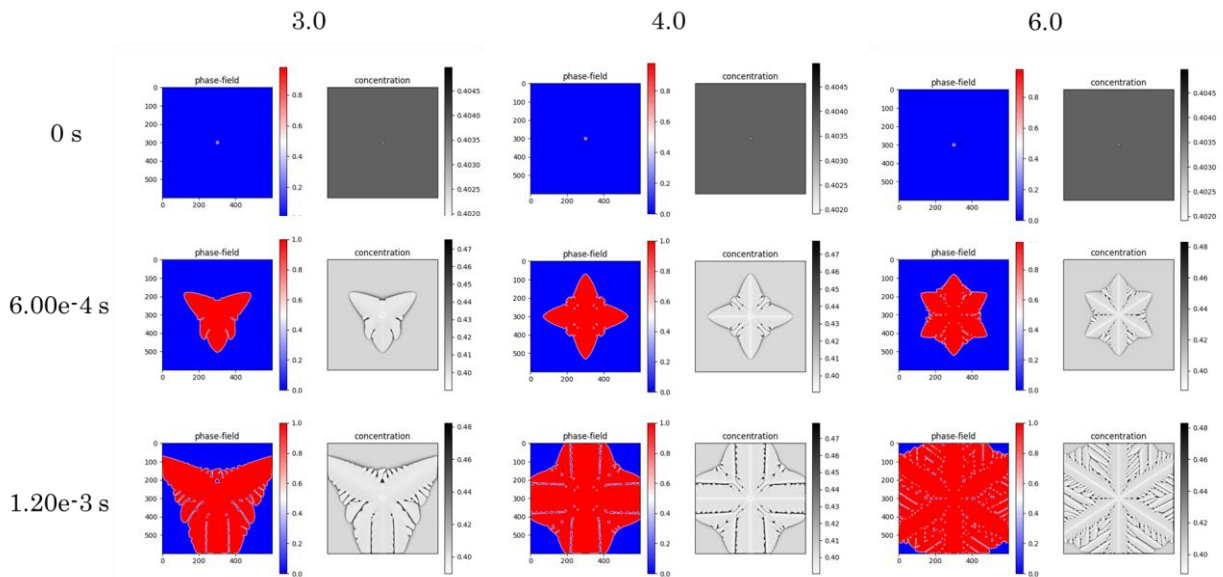


図 9 アーム数の違いによるデンドライト成長過程

モード数の違いにより、アーム数が異なっているのがわかった。アーム数はモード数に対応した数になっている。これにより、モード数が異方性の周期的な変化を表しており、その周期に応じてアームが生じるからであると考えられる。そのため、モード数が異なることで、固液界面の異方性強度が変わり、成長しやすい方向が異なってくる。

次に、アーム数を変化させた際のダブルウェルエネルギーの時間変化について図 10 に示した。

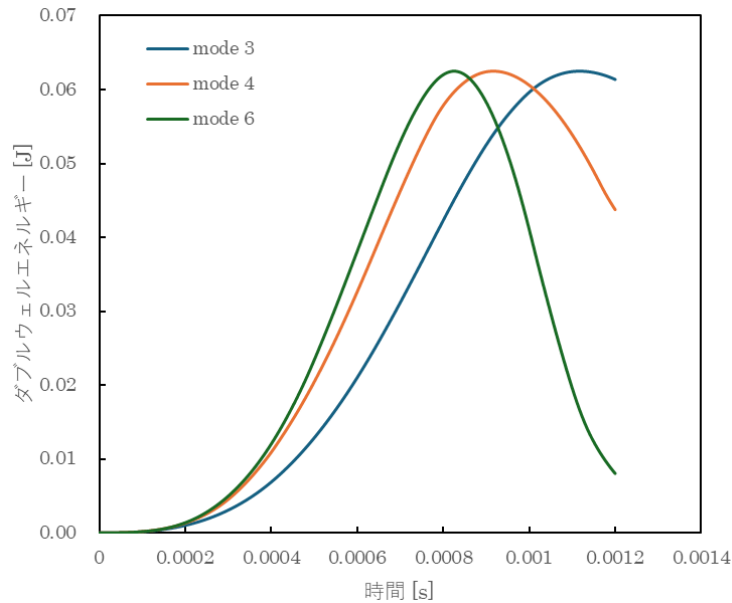


図 10 アーム数を変化させた際のダブルウェルエネルギーの時間変化

モード数(アームの数)が少ないほどダブルウェルエネルギーは緩やかに増加していて、多いほど急激に増加する。また、ピークに達してからの減少は、アーム数が多いほど急激に減少している。アーム数が増えると、初期段階でエネルギーの上昇が急激になるのは、複数の成長方向を持つデンドライトが急速に成長を開始するためであると考えられる。この急成長によって界面が不安定になり、一時的にエネルギーが高くなるが、成長が進むにつれてシステムが安定し、エネルギーが減少し始める。このような急激な上昇と減少の違いは、界面異方性と各方面のデンドライト成長の速さが関係して生じていると考えられる。そのため、アーム数が少なければ増加と減少が緩やかになる。

## 5. 結論

純金属では融点と異方性強度が大きいほど、デンドライト成長が速く、異方性強度が大きくなるにつれてアームが鋭く成長することが明らかになった。また、二元系合金では異方性強度が小さいほど、デンドライト組織が丸み帯びて成長し、界面異方性のモード数は、それに対応してアーム数が決定されることがわかり、アーム数の違いは、ダブルウェルエネルギーの時間変化に影響することが明らかになった。

## 6. 参考文献

- [1] 三木 貴博 著 よくわかる金属材料 技術評論社 P11 2010 年
- [2] 郡司 好喜 著 知っておきたい金属凝固の基礎 Introduction to Solidification of Metals 1993 年
- [3] 高木 知弘、山中晃徳 著 フェーズフィールド法 —数値シミュレーションによる材料組織設計 養賢堂 P5、P64、P19 2012 年