

國立臺灣大學工學院土木工程學系

碩士論文

Department of Civil Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



以相場法模擬冷凍鑄造法合成之仿生材料微結構

Computational Phase-Field Modeling  
for Microstructural Evolution in Bioinspired Material  
from Freeze-Casting Process

黃子軒

Tzu-Hsuan Huang

指導教授：陳俊杉 博士

Advisor: Chuin-Shan Chen, Ph.D.

中華民國 105 年 7 月

July 2016

# 口試委員會審定書



## 國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

以相場法模擬冷凍鑄造法合成之仿生材料微結構

Computational Phase-Field Modeling  
for Microstructural Evolution in Bioinspired Material  
from Freeze-Casting Process

本論文係黃子軒君（學號：R03521603）在國立臺灣大學土木工程學系碩士班完成之碩士學位論文，於民國 105 年 7 月 14 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳俊杉

(指導教授)

陳柏宇

陳洵毅

林揚善

張書璋

張志祥

系主任

呂良正

陳俊杉

陳柏宇

陳洵毅

林揚善

張書璋

張志祥

呂良正

(簽名)



## 致謝

自大二到碩二，將近五年的研究時光即將畫上短暫休止，一路走來並不輕鬆，孤獨無助的時光甚至占多數，但因為受到了許多人的祝福與鼓勵我才能順利通過。

首先，最感謝我的指導老師，謝謝陳俊杉老師給予我加入研究團隊的機會，引領我一窺計算力學的奧妙。雖然老師總說我言語詞不達意，但仍是悉心指導，百忙之中還時常撥冗與我討論。五年來，我不但獲得了豐富的知識，更重要的是，我在老師身上學到作為一位學著應有的研究態度與待人處世的道理。

同時在論文指導方面，非常感謝我的五位口委。感謝清大材料陳柏宇老師在這兩年中提供我許多與實驗相關的寶貴意見，讓我的數值模擬能夠更貼近實驗的語言；感謝工研院張志祥主任在整個計畫大方向上的建議，使整個研究更具影響力；感謝工研院林揚善博士在研究方法上仔細且謹慎的檢視，論文組織因此更臻完善；感謝生機系陳洵毅老師在相場理論上專業的建議，讓我的思慮更加縝密而論文的基礎也更加紮實穩固；感謝書瑋老師總能在開會時給予關鍵性的提問，使整體研究更無盲點，此外老師還是我一直以來非常景仰的學長，希望有一天也能成為一樣傑出的人。

能夠加入電腦輔助工程組這個大家庭，是我認為在研究生活中最幸福的事情，感謝組上謝尚賢老師、康仕仲老師與陳老師，共同營造出溫暖互助、充滿研究與學習氣息的環境。在這五年的生活，更蒙受許多學長姐的照顧與協助，也因同學與學弟妹的陪伴而快樂且充實。感謝翊翔學長與柔君學姐引領我踏入分子動力學模擬的領域；感謝玉清學長給予我在學術研究與生涯規劃上的建議；感謝濟華學長和欣瑞學長在數值模擬方法與程式語言撰寫上的指點；感謝欣怡學姐過去常拖著大家在每週開完會後去大吃，這是曾我最期待的事情之一；感謝大我一屆的致淳、冠伯、若凡三位學長，你們一直是我心中的榜樣，特別是致淳學長對我的諸多關照，使我最初在進入碩班時不致徬徨；感謝哲鋒學長在口試前的鼓勵與肯定；感謝琮輝這兩年的協助與砥礪，積極求學之心更深深影響了我；感謝幼萱與崇碩於半夜研究室的陪伴；感謝張尹為研究室帶來的歡樂氣氛與許多在音樂方面的交流，以及許多關於口試與演講的經驗分享；感謝仰廷在研究所各種瑣事的分擔與幫忙；感謝媯易與李珩兩位優秀且努力的學弟妹，能夠將研究交給你們令我非常放心；最後，特別感謝我的同窗好友灝予、俊爲與郁嘉，平時的生活交流與學術討論，使我的碩士生活更加多采豐富，謝謝你們的提攜與陪伴。

研究之路是艱辛的，學術之外更是音樂與朋友們支持著我持續走在這條路上，即便孤獨，我卻不寂寞。音樂陪伴了我大半的歲月，法國號是我人生中最美的夢想，也是構成我生命中

最重要的一部份，更因此而認識許多交心的朋友。感謝奕辰和孟韓在我研究起步無所適從時的扶持與協助，讓我下定決心努力下去；感謝奕寧在我升碩士轉換研究主題而不知所措時的分憂與陪伴，使我能夠堅持至今日完成這些成果；感謝佳穎在我常常做研究崩潰之際為我加油打氣，讓我能靜心面對各種挑戰；感謝芸瑄提供我許多在論文撰寫與排版上的建議，使論文更加流暢易讀；感謝哲瑜在論文完稿前夕筋疲力竭之時給予我的鼓勵，終於使我撐到了這一刻；感謝所有在大學與研究所這六年中幫助過我的每一位，能夠與你們相遇真的非常幸運，我的每一天也因為你們而精彩多姿。

最後，我願將這本論文獻給這二十餘年來不斷支持我的家人，謝謝你們給予我這溫暖美滿的家庭，無條件地支持並鼓勵我，令我無後顧之憂而能全心投入學習與研究，我真的很幸福。

五年的時光不長也不短，我終於從門外漢到能夠獨立完成研究，即便這個過程相當艱辛，回首望去，我覺得很感恩、很滿足。謝謝在我生命中出現的每一位。

## 中文摘要



冷凍鑄造法是極具潛力的仿生多孔材料合成方法，不但製程單純、成本低廉，且可透過多種參數來調控多孔材料內部的微結構組成，擁有夠大規模量產的特性，極具商品化價值。此方法主要是以冷凍固化的方式形成冰晶與粉體的二相結構，透過生長出的冰晶作為材料微結構模型，並藉由調控冷凍溫度梯度、冷凍速度、漿料濃度、溶劑添加物等變因來形塑出不同的多孔材料微結構，最後經冰晶昇華與粉體燒結，生成最終的陶瓷坯體。其中最關鍵的步驟為冷凍固化的調控，藉由具方向性的冰晶推開懸浮液中的粉體，成長出複雜的片狀(lamellar)與樹枝狀(dendritic)冰晶，直接決定最終坯體的內部微結構。

本研究提出針對冷凍鑄造法在參數調控下合成仿生多功能孔洞材料內部微結構成長的數值模型，啟發自 Peppin 等人所提出之一維冷凍鑄造模型，並由二元合金固化模型延伸而來。陶瓷微粒在模型中被視為一質量流(mass flow)，以濃度場表示；而溫度場則是被定義為一個能夠自由調控的給定參數。透過兩者與相場方程式的耦合得以模擬冰晶於陶瓷微粒懸浮液中成長的動態過程，同時可對實驗中最具主導性的漿料濃度與冷凍速度兩操作變因進行分析。

首先，透過相場法(phase-field method)可將不連續邊界物理模型(sharp interface model)轉化為在數值上較易處理的連續邊界值問題(continuous boundary value problem)，再應用自適應有限元素法大幅提升計算效率，最終得以重現冷凍鑄造過程中陶瓷微粒與冰晶間的交互作用，更能夠看出兩相界面處異向性的微結構演化。此數值模型的模擬結果與實驗量測相當吻合，無論是參數調控對微結構的影響趨勢，還是量化數值的分析比較，兩者都具有一致的結論。

此外，本研究深化了漿料濃度與冷凍速度對陶瓷坯體微結構控制的理解，也為冷凍鑄造法相關領域的研究者在材料設計上，提供一個更清晰的參考憑藉。不但奠定了冷凍鑄造數值模擬最基本的原型，更開啟冷凍鑄造法製程模擬的扉頁，給予日後數值模擬與冷凍鑄造法實驗領域能夠緊密結合的前景，也開啟材料微結構模擬另一種新的可能。

關鍵字：相場法、仿生材料、樹枝狀孔洞微結構、冷凍鑄造法、自適應有限元素法

# Abstract



In this research, a numerical model for microstructure evolution in the freeze-casting process is established. The theoretical mechanism behind the ceramic colloidal suspension solidification process is revealed; also, the relationship between the critical factors and the porous structures is quantitatively described. The model is benchmarked with experimental results and found to be in good agreement.

In recent decades, freeze-casting, with an excellent flexibility in microstructure control, has attracted great attention as a potential manufacture method of bioinspired materials. Solidification of ice crystal in ceramic colloidal suspension is found as an important role in freeze-casting dynamical process. The formation of microstructure in solidification results in a dendritic pattern within the ice-template crystallization, determining the macroscopic properties of the materials.

In this dissertation, a phase-field model is proposed to describe the crystallization of the ice-template and the particle evolution during the solidification. The ceramic particle is regarded as a mass flow, namely a concentration field. Following the 1D freeze-casting model by Peppin and a general phase-field model for binary alloy casting, a sharp interface model is built up and transformed into a continuous boundary value problem by the phase-field method. The adaptive finite element technique is employed to decrease the computational cost; furthermore, the algorithm reconstructs the details of microstructure, and the influence of the anisotropy may be exhibited.

Finally, the numerical results are compared with the experimental data, which demonstrate a good agreement. Both results identify several essential physical parameters controlling the ice-template morphology and the formation of microstructure, such as front velocity, temperature gradient, and particle concentration. The first numerical model to simulate the structural detail in freeze-casting is constructed in the study; moreover, significant perspectives on designing the bioinspired material is presented.

**Keywords:** Phase-Field Method, Bioinspired Material, Dendritic Microstructure, Freeze-Casting Process, Adaptive Finite Element Method



## 圖 目 錄

圖一：(左)生物材料與人造材料之比勁度與比強度關係圖，(右)以及孔洞材料與其組成元素之楊氏模數與破壞韌性關係圖(Wegst et al. 2015) .....	2
圖二：鮑魚殼結構示意圖(Meyers et al. 2008; Zaremba et al. 1996) .....	3
圖三：鮑魚殼多階層的珍珠層結構(Chen et al. 2008).....	3
圖四：鮑魚殼真珠層在有機層移除後顯現的樹枝狀突出與橋狀連結點(Lin et al. 2008).....	4
圖五：珍珠層受水平於層狀結構側向拉力破壞示意圖(Wegst et al. 2015) .....	4
圖六：冷凍鑄造法合成多孔陶瓷材料近 11 年來期刊論文發表量(根據 Web of Science 截至 2016 年 6 月).....	5
圖七：冷凍鑄造法裝置以及陶瓷懸浮液冷凍固化之冰晶成長機制示意圖(Wegst et al. 2015) ...	5
圖八：冷凍鑄造法的四個步驟(Porter et al. 2013) .....	6
圖九：冷凍鑄造法成品之三維 X 光斷層掃描圖及二維橫切上視圖(Naglieri et al. 2013) .....	7
圖十：漿料的濃度與孔隙率關係圖(Deville 2010) .....	8
圖十一：冷凍速度與冰晶結凍前緣速度關係圖(Naglieri et al. 2013) .....	8
圖十二：結凍前緣速度與孔洞大小關係圖(Deville et al. 2007) .....	8
圖十三：冷凍速度與漿料濃度對樹枝狀微結構之影響關係圖(Naglieri et al. 2013) .....	9
圖十四：兩相模擬示意圖 .....	13
圖十五：序參量於相場模擬示意圖 .....	13
圖十六：不連續邊界方法(左)與連續邊界方法(右)之比較 .....	13
圖十七：雙陷方程式示意圖 .....	16
圖十八：模擬誤差收斂性測試圖 .....	18
圖十九：Cahn-Hilliard 方程式相場演化動態模擬過程截圖 .....	19
圖二十：Cahn-Hilliard 方程式平均相變化( $C - C_0$ )圖 .....	20
圖二十一：Cahn-Hilliard 方程式自由能與相隨時間演化圖 .....	20
圖二十二：二維與三維 $Q_i$ 元素示意圖 .....	22
圖二十三：二維與三維 $P_i$ 元素示意圖 .....	22
圖二十四：自適應網格運用於 Cahn-Hilliard 方程式有限元素法節點圖 .....	23
圖二十五：自適應網格演算法流程圖 .....	23
圖二十六：結構化自適應網格之四叉數資料結構.....	24



圖二十七：節點編號圖 .....	26
圖二十八：元素細分節點與相鄰元素修正圖 .....	26
圖二十九：四叉樹自適應網格靜態邊界搜尋實例 .....	27
圖三十：結構化自適應網格之八叉數資料結構 .....	29
圖三十一：Kobayashi 成功再現複雜的樹枝狀結構(Kobayashi 1993) .....	30
圖三十二：對稱性參數 $m$ 的調控 .....	32
圖三十三：不連續邊界模型與相場法模型連結示意圖 .....	34
圖三十四：動態結構化自適應網格應用於相場法求解流程圖 .....	36
圖三十五：冰經過冷成長模型演化動態模擬過程(左)與自適應網格(右)截圖 .....	38
圖三十六：結凍前緣速度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)關係圖(Naglieri et al. 2013) .....	39
圖三十七：漿料濃度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)關係圖(Naglieri et al. 2013) .....	39
圖三十八：陶瓷懸浮液濃度場與溫度場在不同冷凍溫度下的模擬結果(Peppin et al. 2006) .....	40
圖三十九：Bareggi 模型之邊界條件(Bareggi et al. 2011) .....	41
圖四十：冷凍速度隨時間變化之模擬、理論與實驗比較圖(Bareggi et al. 2011) .....	41
圖四十一：Barr 與 Luijten 的兩種冷凍鑄造模型(Barr and Luijten 2010) .....	42
圖四十二：Husmann 等人使用有限元素法模擬冷凍過程中的溫度場(Husmann et al. 2015) .....	42
圖四十三：冰晶於過冷環境中成長之動態模擬圖 .....	43
圖四十四：實驗(左)與模擬(右)結果比較圖 .....	44
圖四十五：Peppin 一維冷凍鑄造模型示意圖(Peppin et al. 2007) .....	44
圖四十六：冷凍鑄造過程冰晶成長之異相性(Deville 2008) .....	49
圖四十七：動態結構化自適應網格應網格於冷凍鑄造相場法模擬 .....	50
圖四十八：冰晶由平面起始之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬 .....	53
圖四十九：冰晶由兩晶種起始之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬 .....	53
圖五十：冷凍鑄造過程中模擬初始條件與試體成長各階段結構對應圖(Deville et al. 2006; Wegst et al. 2010) .....	54
圖五十一：陶瓷微粒受冰晶推擠累積與模擬濃度場假設示意圖 .....	54
圖五十二：異向性偏角調控下之冰晶成長微結構模擬 .....	55
圖五十三：聚碳矽烷/莰烯混合液冷凍固化實驗掃描(Yoon et al. 2007)與模擬結果比較 .....	55
圖五十四：冰晶動態成長模擬與文獻解釋圖(Deville et al. 2007) .....	56



圖五十五：三種不同起始體積濃度之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬.....	57
圖五十六：冰晶垂直與橫向生長速度示意圖.....	58
圖五十七：兩種不同起始冰晶結凍前緣速度之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬.....	58
圖五十八：模擬結果經兩點相關性函數量化分析圖.....	60
圖五十九：模擬結果與實驗數據比較對應圖.....	61
圖六十：漿料濃度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)於模擬與實驗中之影響圖 .....	62
圖六十一：結凍前緣速度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)於模擬與實驗中之影響圖 .....	62
圖六十二：冷凍速度與漿料濃度對樹枝狀微結構之形態關係圖 .....	63
圖六十三：冷凍鑄造模擬平行化元素分割圖 .....	64
圖六十四：三維陶瓷懸浮液冷凍固化模擬與二維模擬尺度比較圖 .....	64

## 表目錄

表一：Peppin 模型與 EFKP 模型比較表.....	46
表二：與實驗比較之模型參數設定.....	59



# 目錄

口試委員會審定書.....	ii
致謝.....	iii
中文摘要.....	v
Abstract.....	vi
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>1</b>
1.1 仿生多孔材料.....	1
1.2 冷凍鑄造法合成仿生多功能孔洞材料.....	5
1.3 研究目的.....	9
1.4 大綱.....	10
<b>第二章 相場理論與數值方法.....</b>	<b>11</b>
2.1 相場理論簡介.....	12
2.2 有限元素法與時間積分演算法.....	15
2.3 動態結構化自適應網格.....	21
2.4 數值方法於相場模型之應用.....	29
<b>第三章 冷凍鑄造法之微結構成長模擬.....</b>	<b>39</b>
3.1 現有與冷凍鑄造法相關的數值模型.....	40
3.2 冷凍鑄造法微結構成長之相場法模型.....	44
3.3 數值模擬.....	50
3.4 參數研究及實驗比較.....	52
<b>第四章 結論與未來研究方向.....</b>	<b>65</b>
4.1 總結.....	65
4.2 未來展望.....	66
<b>參考文獻.....</b>	<b>68</b>



# 第一章 緒論



隨著科技的進步，自二十世紀中葉開始，半導體產業跟隨著摩爾定律的預測快速發展了半個世紀(Moore 1965)，電腦晶片的運算效能快速提升，機器能夠處理的資料量也大幅成長，在科學與工程領域掀起了巨大波瀾。不同於以往理論與實驗這兩種傳統研究形式，科學計算(scientific computing)漸漸成為第三種重要的方法，可依理論撰寫數學模型並以數值方法計算來解決過去無法由人為解析的複雜問題。

根據不同領域的特性，科學計算會以不同的方式被應用。在工程領域中，數值模擬(numerical simulation)占有非常重要的地位，透過模擬能夠將過去所無法解析的物理現象以數值的形式真實呈現出來，不但能夠深入探討實驗中所無法觀察到的物理機制，甚至能夠預測還未被觀測到的現象。無論是根據密度泛函理論(density functional theory, DFT)以第一原理計算方法研究多電子系統的物理性質(Godby et al. 1990)，還是透過以牛頓第二運動定律為基礎的分子動力學(molecular dynamics, MD)模擬生物分子的交互作用(Freddolino et al. 2010)，或者使用有限元素法(finite element method, FEM)求解物質脆性斷裂的現象(Borden et al. 2012)，全部都屬於數值模擬的範疇。

通常數值模擬是用來幫助實驗的設計或是對自然現象的理解，進而提高研究的效率並加速未知領域的探索。在材料科學領域中，隨著材料開發的難度逐漸提高，要操控的物理條件越來越複雜，單靠經驗與試誤法不但耗時且難以成功，效率較高的科學計算在此更彰顯其價值，數值模擬已然成為必備的研究法之一。

本研究正是為協助材料製程設計的實驗而生，針對冷凍鑄造法實驗建構完善的數學模型，探討實驗本身隱含的物理機制，並透過製程參數的調控來預測實驗結果。由於是針對實驗所進行的模擬，本章將會先介紹冷凍鑄造法的背景與流程，並探討其面臨的瓶頸與模擬的潛能，接著說明本研究的動機與目的，而各章節的大綱則會列於最後。

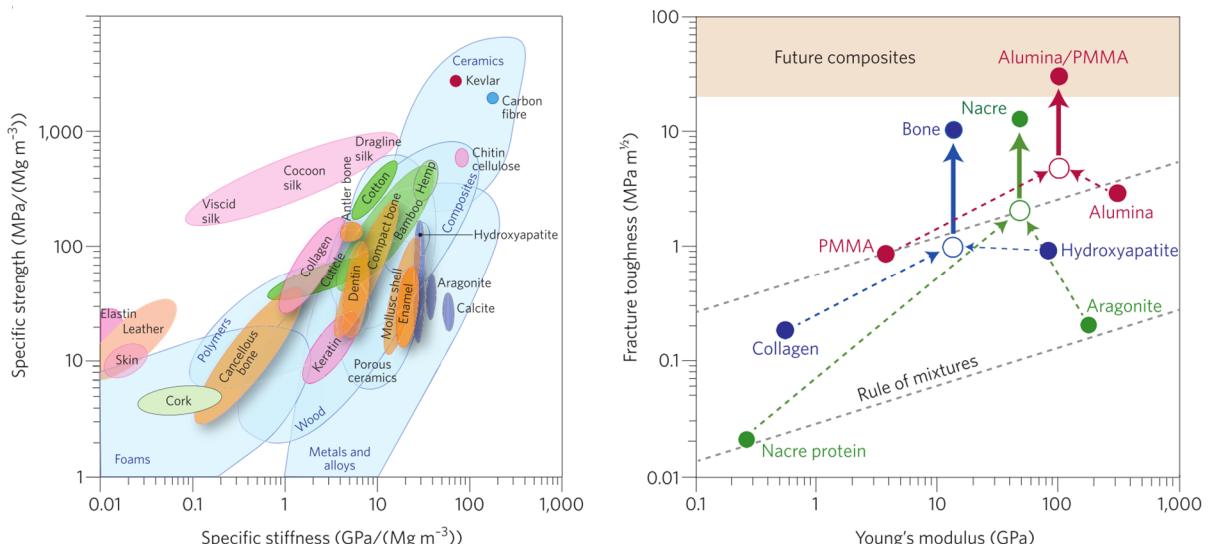
## 1.1 仿生多孔材料

現代科技日新月異，材料的演進與發展不斷突破創新，各種新穎材料層出不窮，人類對於材料性質的要求也越來越高。然而歷經長久的研究，發現自然界所生成的材料往往在解決問題上擁有更佳的效率，這些生物材料奠基於百萬年的演化，發展出具有功能導向的多階層微結構，擁有非常優異或獨特的材料性質。許多學者因而向大自然學習，生物材料科學由此逐

漸興起，各個領域更開始大量對此投入研究。

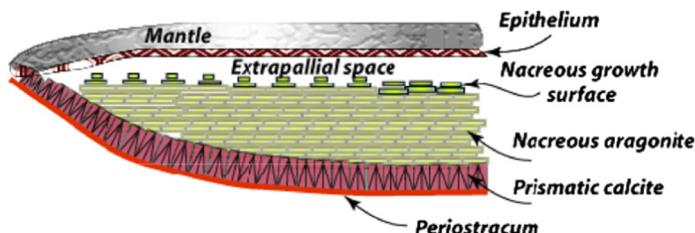
生物材料的定義相當廣泛，其範疇主要包含生物體本身的材料(biological materials)如血清、骨頭等，還有設計為與生物體相容的材料( biomaterials)如人工關節，以及透過觀察模仿生物材料的結構或功能，以工程的方法生產出具有類似特性的仿生材料(bioinspired/biomimetic materials)如魔鬼氈(Meyers et al. 2008)。其中，仿生的概念更為材料科學開啟了全新的章節。

生物界的材料往往只由幾種簡單且常見的元素在常溫常壓下所構成，卻能透過特殊的配置與結構組合成複雜且多功能的材料。在這些材料中，能讓人聯想到又輕又堅硬的不外乎是骨骼或貝殼等，它們是生物體不可或缺的系統組成，不僅是支撐全身重量的支架，同時也擔當保護體內重要器官的角色。主要是由軟硬兩類材料所組合而成(Chen et al. 2008)，其中硬材以骨骼為例，通常是礦物質和羟磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , hydroxyapatite)，而貝殼是由碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ , calcium carbonate)為主要成分；軟材的部分則常為膠原蛋白(collagen)或幾丁質(chitin)等，都是由自然界常見的元素(碳、矽、鈣、氧、氮、氫等)所構成。不像以陶瓷為主的硬材雖然有高剛性高硬度但韌性很低且易脆性斷裂，骨骼、貝殼等生物材料只由常見元素組成，卻具有遠優於原本成分的機械性質，透過特殊的微結構與軟材結合(如圖一所示)，不但密度較低且與原有的強度相差不遠，韌性甚至還有大幅度的提升(Ashby 1989; Sarikaya 1994; Wegst et al. 2015; Wegst and Ashby 2004)。

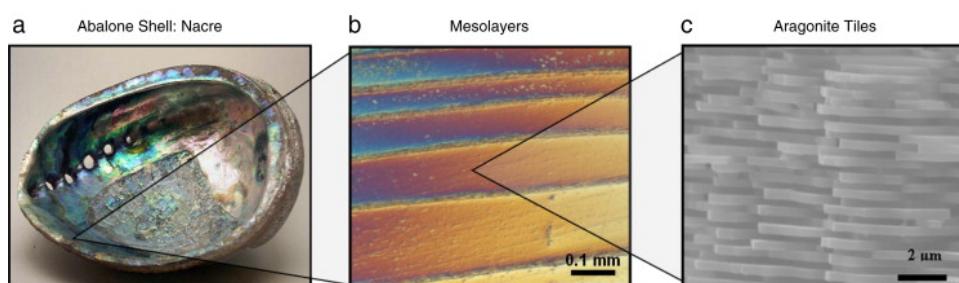


圖一：(左)生物材料與人造材料之比勁度與比強度關係圖，(右)以及孔洞材料與其組成元素之楊氏模數與破壞韌性關係圖(Wegst et al. 2015)

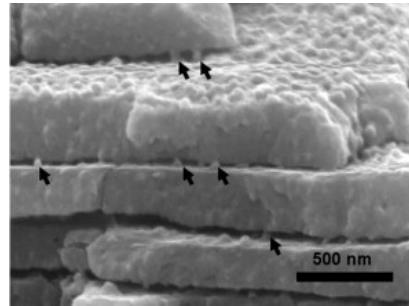
許多文獻指出，生物硬質材料優異且獨特的材料性質主要源自於其內部多階層的孔洞微結構(Meyers et al. 2013)。以鮑魚殼為例，根據 Nakahara 等人的發現(Nakahara et al. 1982)，其殼是由方解石(calcite)所形成的柱狀外層與文石(aragonite)為材料的內部珍珠層所組合而成(圖二)，其中作為主要結構的珍珠層，總體積有95%是由文石(碳酸鈣)如砌磚塊般層狀交疊而成(圖三)，擁有隨機樹枝狀突出的粗糙表面，且層間還有由礦物質形成的橋狀連結點(圖四)，並在空隙處填充著細細一層韌性較碳酸鈣約高出三個數量級的有機聚合物(Meyers et al. 2008)。堅硬的文石為材料帶來了高強度，但若無消散應變的空間，珍珠層將會相當脆；不過好在有機層能夠形成巨大的非彈性變形，讓層與層之間得以透過有機質的黏塑性消散能量，而不致造成材料破壞(Wang et al. 2001)。即便層間會有相對滑動，卻由於層間粗糙的表面(Evans et al. 2001)、有機質的黏彈性效應(Menig et al. 2000)與橋狀連結的作用(Song et al. 2003)，限制了兩層交界面處的滑動範圍(圖五)。在介觀尺度下，層與層之間因此形成較高的抗剪強度(shear strength)，導致具觀抗拉的能力不會與抗壓有太大的落差，而這也是此結構促使材料韌性大幅提升的主要原因(Menig et al. 2000; Meyers et al. 2011; Wegst et al. 2015)。



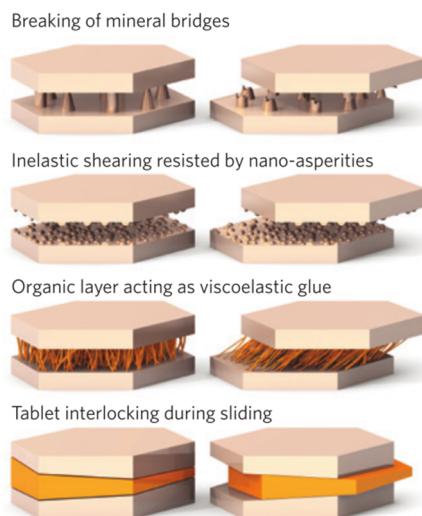
圖二：鮑魚殼結構示意圖(Meyers et al. 2008; Zaremba et al. 1996)



圖三：鮑魚殼多階層的珍珠層結構(Chen et al. 2008)

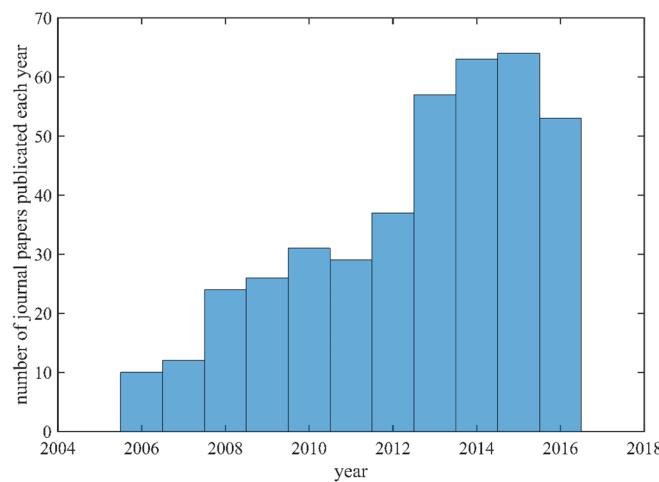


圖四：鮑魚殼真珠層在有機層移除後顯現的樹枝狀突出與橋狀連結點(Lin et al. 2008)



圖五：珍珠層受水平於層狀結構側向拉力破壞示意圖(Wegst et al. 2015)

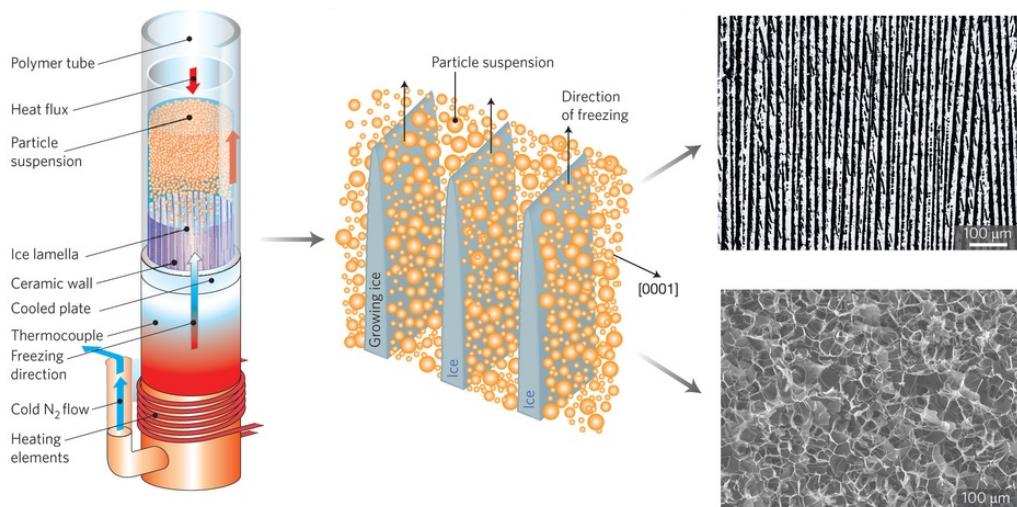
受到如珍珠層般強韌且輕量之生物材料的啟發，許多學者企圖研發具有相同性質的多功能仿生材料，模仿珍珠層中多階層且具異相性的孔洞結構，希望以人造的方式由陶瓷與高分子合成出同樣輕質、堅硬又強韌的複合材料，如燒結經有機物質緊密模塑後的陶瓷材料而形成多孔結構(Ryshkewitch 1953; Sleptsov et al. 1975)、透過昂貴的酸蝕雕刻出陶瓷內部的孔洞(Fukasawa et al. 2001; Makishima et al. 1979)，也有學者透過發泡技術(Sepulveda and Binner 1999)、添加孔洞生成劑(Li et al. 2002; Liu 1997)或直接使用自然界的材料(如木頭)當作模型來製造(Cao et al. 2004; Sieber et al. 2000)。眾多的製程方法通常代價高昂或難以調控孔洞結構的成長，即便陶瓷以抗蝕、耐高溫、高剛性、絕緣且輕質等諸多優良性質著稱，若無法有效控制其中的孔隙結構，孔隙率的提升只會使材料本身的強度大幅下降。直到冷凍鑄造法被發展應用於仿生多功能孔洞材料，製程方法才有所突破。此方法在物理現象上簡單又較安全環保，除了能夠輕易控制成品的孔隙率，透過冷凍條件的仔細操控，甚至能夠決定其孔洞的大小、結構與異相性，在這二十年間逐漸成為仿生材料領域的研究重點之一(Wegst et al. 2010)，相關研究與發表更逐年增加(圖六)。



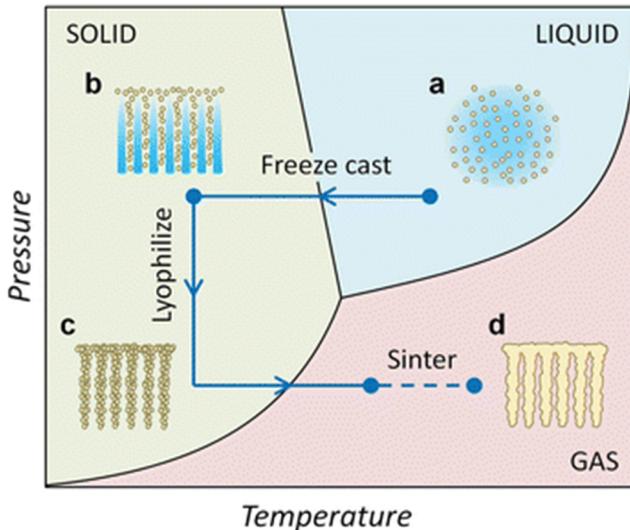
圖六：冷凍鑄造法合成多孔陶瓷材料近 11 年來期刊論文發表量(根據 Web of Science 截至 2016 年 6 月)

## 1.2 冷凍鑄造法合成仿生多功能孔洞材料

冷凍鑄造法(freeze-casting)與多數的鑄造方法無異，同樣需要鑄模以及被鑄造的材料。傳統上冷凍鑄造法所使用的原料為陶瓷粉末與水的混合懸浮液，透過異相性的冷凍使冰晶直接生長於懸浮液中，冰就是鑄模而被冰所排開的陶瓷微粒則是被鑄造的材料，這也就是冷凍鑄造法在英文上又被稱為 ice-templating 的原因(圖七)。冷凍鑄造法建立在水的結凍與昇華兩種基本物理現象上，總共可以分為四個步驟(圖八)：漿料的製備、陶瓷懸浮液的冷凍固化、冰晶的昇華以及陶瓷的燒結。



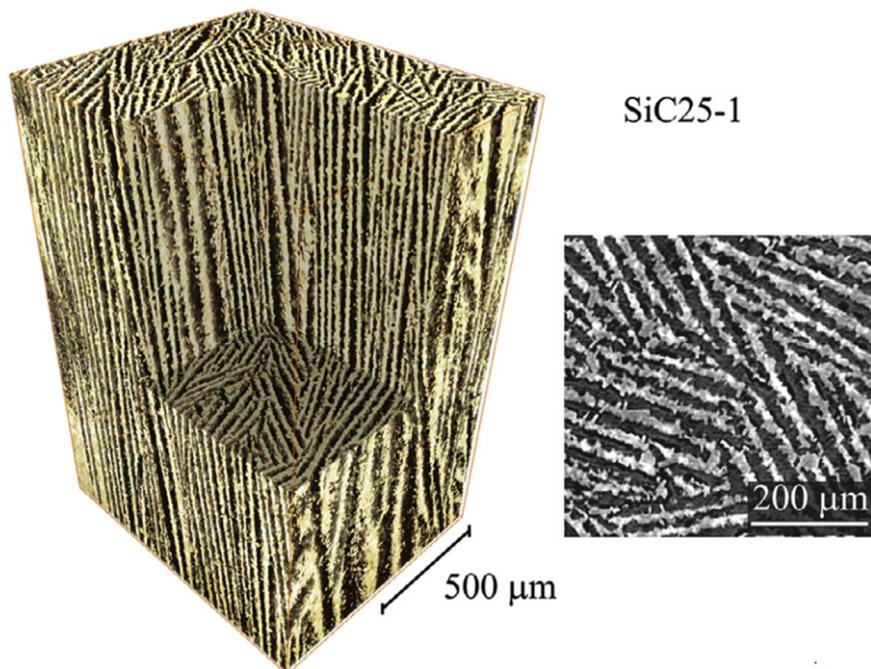
圖七：冷凍鑄造法裝置以及陶瓷懸浮液冷凍固化之冰晶成長機制示意圖(Wegst et al. 2015)



圖八：冷凍鑄造法的四個步驟(Porter et al. 2013)

首先是漿料的準備，在溶劑中加入適量的陶瓷粉末(通常為10-40 vol. %)，高體積濃度的陶瓷會使最終成品擁有較細窄的孔洞結構；反之，低濃度的漿料會導致試體在冰晶被昇華後產生較高的孔隙率與收縮率。此外，除了陶瓷粉末，通常還會在懸浮液中加入不影響最終結構的少量分散劑(dispersant)避免懸浮微粒的沉澱，以及些許有機質提供燒結時的強度(Porter et al. 2013)。

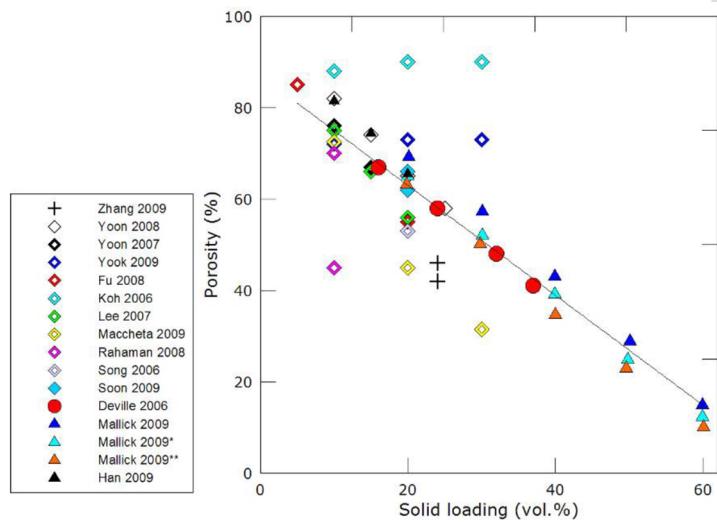
接著是關鍵的陶瓷懸浮液冷凍固化，也就是鑄模成長的過程，雖然有少數實驗設置是從頭尾兩處開始向中間冷凍，但大多數的實驗是如圖七的裝置示意圖，以單向冷凍固化的方式進行(Deville 2008; Fu et al. 2008; Pekor et al. 2008)，而冰晶形成的結構將會直接造成試體內部最終的孔洞結構(Deville 2008)。由於冰因氫鍵的作用而出現異向性結晶，不以平面均質的形式生長，且因陶瓷微粒擴散的速度遠低於冰晶成長的速度，冰會將成長途徑遇到的陶瓷微粒排開，而受推擠的陶瓷微粒則會因此堆積於冰晶之間，干擾冰的生長，使最終的冰鑄模以層狀的方式排列如圖九所示(Deville 2008; Deville et al. 2006; Zhang et al. 2005)。此外，在層與層之間還會有不規則的樹枝狀突出，這來自於熱力學上界面的 Mullins-Sekerka 不穩定性(Deville 2008; Langer 1980; Mullins and Sekerka 1964)以及冰晶與陶瓷微粒的交互作用(Deville et al. 2007; Hadji 2004)。陶瓷懸浮液的冷凍固化與二元合金固化在兩相界面有非常相似的物理機制，也因此冷凍鑄造所生產出來的試體內部微結構和二元合金的樹枝狀固化結構極為相似(Langer 1980; Mullins and Sekerka 1964; Peppin et al. 2007)。透過冷凍異向性與冷凍速度的調控，能夠改變冰晶的成長行為，使試體內部形成不同厚度與分支的孔洞微結構，也間接影響到成品的物理與機械性質。



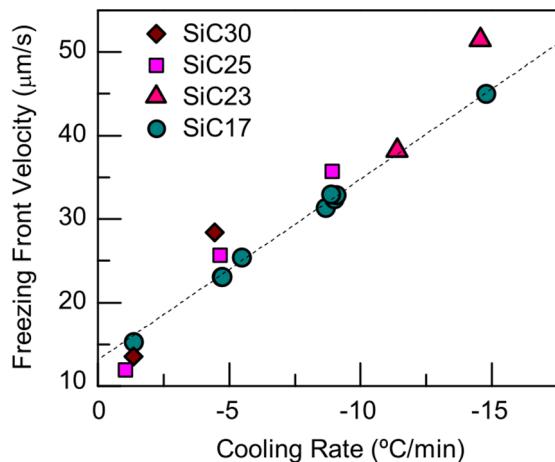
圖九：冷凍鑄造法成品之三維 X 光斷層掃描圖及二維橫切上視圖(Naglieri et al. 2013)

在懸浮液的冷凍固化完成後，試體內部主要會剩下純化後的冰晶以及被壓密的陶瓷兩相，為避免冰晶融化使試體重回懸浮液，必須在低溫低壓的環境中將冰晶昇華，留下乾燥的陶瓷多孔結構。最後，再將此剩餘的陶瓷材料通過高溫燒結，根據不同的陶瓷材料而定，通常會在 1100K 以上(Fukasawa et al. 2001; Li et al. 2015)，緻密化陶瓷結構並消除陶瓷間的微小孔洞，只留下冰晶鑄造出的主要樹枝狀結構，也同時把漿料中的少量有機質燒除。

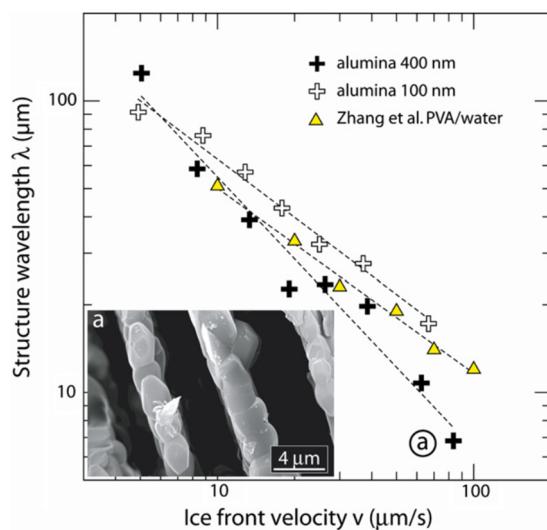
由冷凍鑄造法的四個步驟可見，漿料製備的成分與濃度、陶瓷懸浮液冷凍固化的環境控制以及燒結的溫度是實驗中主要能夠調控的參數，其中又以陶瓷粉體濃度與冷凍速度對孔洞結構所造成的影响最大(Deville et al. 2007; Naglieri et al. 2013; Zhang et al. 2005)。陶瓷粉體濃度會影響成品的孔隙率與層狀結構，如圖十所示，濃度越高則孔隙率越低且層狀結構的厚度與間隔頻率也會同時增加；反之亦然。冷凍速度主要造成冰晶結凍前緣速度的改變，當冷凍速度較快，冰晶結凍的速度則隨之增加(圖十一)，而陶瓷層狀結構的厚度與間隔頻率(wavelength)也因此降低(圖十二)。然而此仿生多孔材料最特別的機械性質如 1.1 節所介紹，來自於其層間的樹枝狀結構，不是由單一參數所主導，而是陶瓷懸浮液濃度與冰晶結凍前緣速度兩因素的綜合效應(圖十三)，因此這兩種變因的調控是所有冷凍鑄造法研究領域最關心的現象。



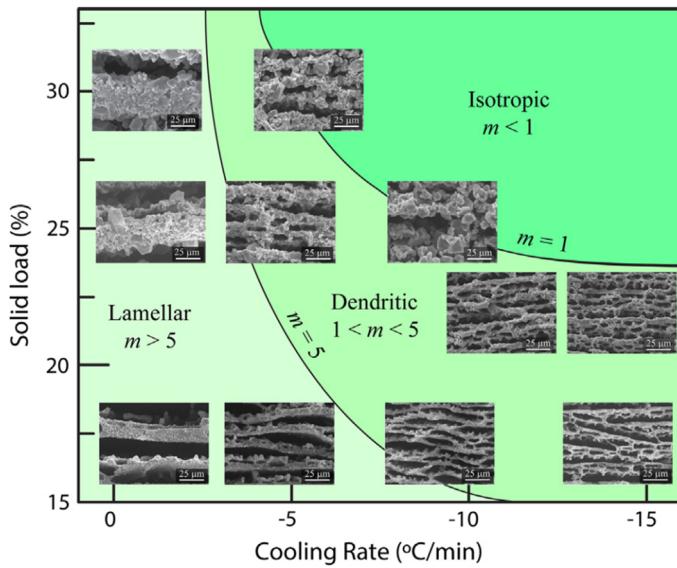
圖十：漿料的濃度與孔隙率關係圖(Deville 2010)



圖十一：冷凍速度與冰晶結凍前緣速度關係圖(Naglieri et al. 2013)



圖十二：結凍前緣速度與孔洞大小關係圖(Deville et al. 2007)



圖十三：冷凍速度與漿料濃度對樹枝狀微結構之影響關係圖(Naglieri et al. 2013)

### 1.3 研究目的

冷凍鑄造法是極具潛力的仿生多孔材料合成方法，以冷凍固化的方式形成冰晶與粉體的二相結構，透過生長出的冰晶作為材料微結構模型，並藉由調整冷凍溫度梯度、冷凍速度、漿料濃度、溶劑添加物等變因來形塑出不同的多孔材料微結構。其中最關鍵的步驟為冷凍固化的調整，藉由具方向性的冰晶，推開在懸浮液中的粉體，成長出複雜的片狀(lamellar)與樹枝狀(dendritic)冰晶結構，再透過昇華形成多孔洞微結構。因此如何模擬與預測在不同冷卻溫度梯度、粉體組成與濃度變因下的冰晶結構動態成長與形態(morphology)，並進一步調整這些變因，設計異向性多孔洞微結構，是冷凍鑄造法合成孔洞材料研究的核心議題。

由於變因複雜且製程耗時，形成之結構主導機制更難以得自於實驗結果，過去多由簡單模型推導或猜測，許多學者渴望透過數值模擬的協助預測試驗結果並進行實驗設計(Li et al. 2013)。然而模擬與預測在不同冷凍溫度梯度、冷凍速度、粉體組成與濃度等變因下的冰晶結構動態成長與形態是非常具有挑戰的研究議題，目前還仍在萌芽的階段。冰晶結構動態成長與形態是液態與固態兩相界面競爭形成的凝固動力學問題，看似單純的現象中卻隱含著相當複雜的物理機制，至今仍無人提出相對應的物理模型，而多只是針對冷凍鑄造法中的單一現象做分析。

本研究將透過相場法的深化，提出具物理根基之冷凍鑄造法數值模型，模擬冷凍鑄造法在冷凍調控下的結晶過程，透過參數的調整來預測實驗中真實微結構的演化，並探討主導其微結構變化的來源。



## 1.4 大綱

本論文架構共分為四個章節。第一章為「緒論」，主要介紹本研究之動機、背景與目的，從仿生多孔材料談起，接著切入陶瓷多孔材料製程方法中最具潛力的冷凍鑄造法，介紹其流程與實驗現象，最後說明其限制及挑戰，並闡明本研究之目的為克服此實驗上的困難。在第二章「相場理論與數值方法」中，首先介紹本研究核心的相場法理論背景，並透過簡單相場模型說明本研究所應用之有限元素法與時間積分演算法。接著，於第三節解釋本研究所實施之動態結構化自適應網格演算法，並於最後一節透過複雜相場法模型證明本研究開發的數值模擬工具之正確性。第三章為「冷凍鑄造法之微結構成長模擬」，在介紹並比較完目前現有的冷凍鑄造法數值模型後，由於發現其限制與不足，因此針對冷凍鑄造在冷凍調控下陶瓷懸浮液的結晶過程，提出能夠模擬結構成長的相場模型，並進行模型參數研究以及與實驗結果的比較驗證。最後，第四章是本研究的「結論與未來研究方向」，總結研究成果與貢獻，且根據目前的實驗需求與模擬技術提出對未來的展望。

## 第二章 相場理論與數值方法



一般來說，工程材料的性質往往與其內在微結構擁有密不可分的關聯。如半導體產業中，微觀的矽晶圓結晶結構與純度直接決定了其能帶結構及未來產品的表現品質；在航太領域合金材料製程中，固態析出的晶界微結構控制更是影響比強度最重要的因素；再以大尺度的土木工程為例，鋼筋混凝土的強度取決於混凝土水泥與骨材的混合比例，以及鋼筋與混凝土的配比和構件設計。當然，冷凍鑄造法的產品也不例外，即便是完全相同的材料，透過不同的混合比例與結構設計甚至是製程調控，都能夠對整個材料性質造成極大的差異。

其中影響最直接的就是結構成形的過程，在冷凍鑄造的過程中，由冰晶冷凍固化形成鑄模的過程正是其關鍵，這個過程屬於一種基本卻不單純的物理：非平衡相變(non-equilibrium phase transformations)，若以奧地利數學家、物理學家埃倫費斯特(Paul Ehrenfest)於 1933 年所提出的相變理論來分類(Ehrenfest 1933; Jaeger 1998)，由於固化過程的密度(自由能對壓力做一階偏微分的倒數)函數不連續，屬於一階相變。非常幸運的，對於這類物理現象的理論至今已被研究透徹而相當完備，也擁有許多相關的物理模型與數值模擬方法。

在平行計算的幫助下，大型分子動力學模擬(molecular dynamics simulation)能夠模擬上億顆原子於奈秒尺度下的物理現象；然而，若要模擬更大時間與空間尺度的冷凍固化現象，主要有兩種模擬微結構成長的方法：不連續邊界方法(sharp interface method)以及連續邊界方法(continuum interface method)又被稱為擴散邊界方法(diffuse interface method)。

這兩種方法各有其優缺點，對於冷凍固化中的微結構成長，傳統上會以一組數學關係式對其物理機制做描述，其中包含熱的傳遞與擴散、界面處的能量守恆以及考慮表面張力的 Gibbs-Thomson 條件：

$$\begin{aligned}\partial_t T &= \alpha \nabla^2 T \\ L_f V_n &= c_p \alpha (\partial_n T|_s - \partial_n T|_l) \\ T_i &= T_m - \Gamma \kappa - \beta V_n\end{aligned}\tag{1}$$

其中  $T$  為溫度， $\alpha$  為熱擴散率(熱導率與容積熱容之比)， $L_f$  為潛熱， $V_n$  為界面正向速度， $c_p$  為定壓熱容， $T_i$  為界面溫度， $T_m$  為熔點， $\Gamma$  為 Gibbs-Thomson 係數(正比於表面能與潛熱的比)， $\kappa$  為曲率， $\beta$  為原子移動率之倒數，而下標  $s$  和  $l$  分別代表固態和液態。

式(1)在數學上屬於斯特凡問題(Stefan problem)，是個不連續邊界模型(sharp interface model)，兩相邊界是個不連續的界面，通常是用來描述空間尺度遠大於真實兩相交界面

(capillary length)的中尺度模擬。然而由於這種數值模擬方法需要在界面位置確定的狀態下進行，界面位置的追蹤(front-tracking)成了最大的挑戰(Glimm et al. 1981; Liu et al. 2007; Terashima and Tryggvason 2009)，其中最困難的點在於相轉變時兩界面的結合以及新界面的生成，往往需要透過人為的猜測來決定。此外，在解不連續邊界問題的程式還需要使用到邏輯複雜的演算法，效率更是難以提升。

因此一種相對較新的連續邊界方法被提出，也就是本研究所使用的相場法(phase-field method)。簡單來說，相場法是以一個輔助的場來描述整個系統，迴避了界面的追蹤，改以一個平滑且連續的曲線漸進曲面來取代，不會有不連續邊界方法所遭遇到的挑戰。近年來相場法廣泛被使用在材料領域，用來模擬中尺度界面演化問題，如一階相變、二階相變、有序無序轉變、晶核生成、晶粒成長、固態析出、過冷固化等，針對環境參數調控、微結構成長分析、材料性質測試等實驗進行模擬(Boettger et al. 2002; Chen 2002; Moelans et al. 2008; Singer-Loginova and Singer 2008; Steinbach 2009; Wheeler et al. 1995)。冷凍鑄造法的微結構主要決定於陶瓷懸浮液之冷凍固化，而實驗所關心的冷凍速率、溫度梯度與懸浮液濃度等參數也非常適合透過相場法來分析，因此本研究將主要使用相場模型作為中尺度微結構成長的數值模型。

## 2.1 相場理論簡介

相場理論建立在十九世紀末期 van der Waals 研究液氣邊界原子與分子力學時所提出的擴散邊界(diffuse interface)概念上(Rowlinson 1979)，以熱力學觀點來切入，相對於不連續邊界模型的假設，他認為在兩個穩定相之間，物理上存在著一個擴散式的邊界，這奠定了擴散邊界方法的中心概念。

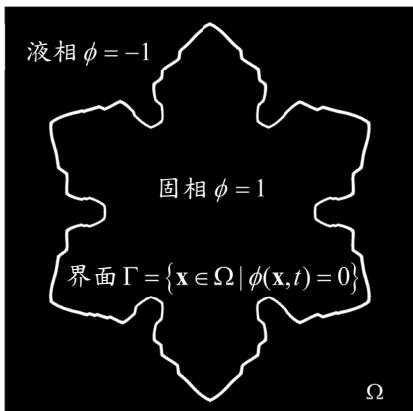
於 1980 年代，擴散邊界方法開始被提出使用，Fix (Fix 1982)和 Langer (Langer 1986)率先針對一階相變引入相場模型、Collins 和 Levine 針對固化現象提出擴散邊界模型(Collins and Levine 1985)、Langer 和 Sekerka 則針對二元合金擴散邊界進行分析(Langer and Sekerka 1975)，接著，Caginalp 針對固化現象進行了一系列的相場法研究，包含異相性(anisotropy)固化的調控以及相場法與不連續邊界方法的理論連結(Caginalp and Fife 1986; Caginalp and Fife 1986; Caginalp and Jones 1995; Caginalp and Socolovsky 1991; Caginalp and Xie 1993)；而 Penrose 和 Fife 更提出由單一熵泛函推導出相場方程式的理論框架，使相場法與熱力學參數連接，並模擬非等溫過程(non-isothermal process)中的固化現象(Penrose and Fife 1990; Penrose and Fife 1993)。

最後，自 Kobayashi 於 1992 年中首度使用相場法模擬出冷凍固化現象中二維與三維的樹

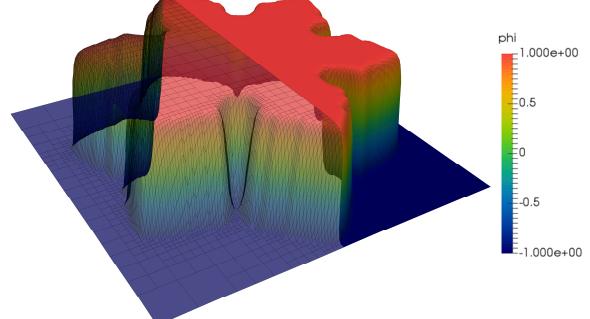
枝狀結構(dendrite structure)後(Kobayashi 1992; Kobayashi 1993; Kobayashi 1994)，相場法開始快速發展並被材料科學領域大量使用，相關發展與歷史讀者可參考以下文獻(Boettger et al. 2000; Boettger et al. 2002; Chen 2002; Moelans et al. 2008; Ode et al. 2001; Singer-Loginova and Singer 2008; Steinbach 2009; Wheeler et al. 1995)。



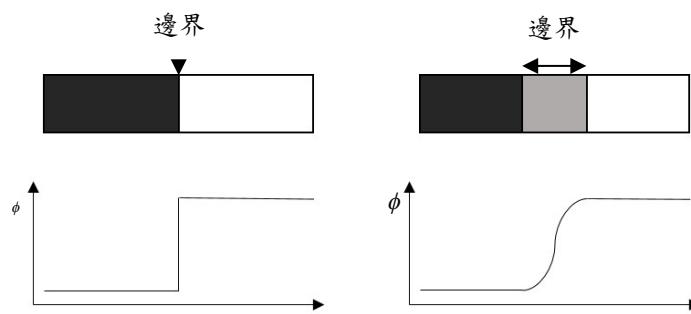
相場法的概念非常單純，傳統上會將自由能泛函(free energy functional)以相場、溫度場、應變場或濃度場等狀態場的形式寫成，與熱力學做連結，而這個狀態場會以一個序參量(order parameter)  $\phi$  來表示。以純物質結凍為例，若將序參量表示為物質的相，定義液相為  $\phi = -1$ 、固相為  $\phi = 1$ ，其交界處  $-1 < \phi < 1$  則是固液交界面，是一個陡峭卻平滑的曲線(圖十五)，而這個區域就是邊界的寬度。換個角度思考，如圖十六所示，若將此邊界寬度無限縮小成為一條線，相場模型將逼近為不連續邊界模型。



圖十四：兩相模擬示意圖



圖十五：序參量於相場模擬示意圖



圖十六：不連續邊界方法(左)與連續邊界方法(右)之比較

在相場模型中，由於整個系統的狀態是以一個輔助的場( $\phi$ )來表示，界面的位置會直接隱含在其中而無須追蹤，藉由後處理(圖十五)就能夠獲得，無論是邊界曲率的物理效應、兩邊界的結合或新界面的生成都能夠自然呈現，完全克服了不連續邊界方法最大的挑戰。此外，相場法不但能夠模擬邊界的現象，同時也能夠計算邊界以外均質區域的變化。

在相場模型中，整個系統的自由能是以序參量所寫成的泛函來表示，對自由能泛函做變

分(variational formulation)以求得整個系統自由能隨時間最小化的演化方程式(Provatas and Elder 2010)：



$$F[\phi] \equiv \int_V f(\phi, \frac{\partial \phi}{\partial x}, \frac{\partial \phi}{\partial y}, \frac{\partial \phi}{\partial z}) dV \quad (2)$$

$$\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} \equiv \frac{\partial f}{\partial \phi} - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial (\partial_x \phi)} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial (\partial_y \phi)} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial f}{\partial (\partial_z \phi)} \right) \right\} = 0 \quad (3)$$

以冷凍鑄造法相關的固液系統(solid-liquid system)為例，在物理上，自由能泛函是能夠藉由密度泛函理論的概念推導而來(Oxtoby 1991; Oxtoby 2002; Provatas and Elder 2010)，然而實際上若要應用在複雜的固化現象中會太過困難且沒有效率，因此通常會對它做粗粒化(coarse grain)以固化現象分析的觀點切入(Gunton et al. 1982; Hohenberg and Halperin 1977)，寫成 Ginzburg-Landau 自由能泛函的形式(Langer 1986)。最簡單也最常使用的自由能泛函形式中，除了包含均質自由能密度(homogeneous free energy density)  $f(\phi)$  外，還會再加入能量梯度的貢獻：

$$F[\phi, \nabla \phi] \equiv \int_V \left\{ f(\phi(\mathbf{x})) + \frac{1}{2} |\varepsilon \nabla \phi|^2 \right\} dV \quad (4)$$

其中， $\varepsilon$  是與界面能量相關的能量梯度係數。能量梯度貢獻  $\varepsilon |\nabla \phi|^2$  會在序參量大幅度變化時出現；換句話說，只有在兩相的界面上才會有此貢獻，象徵著擴散現象的驅動力。反觀另一項，均質自由能密度的積分代表兩相能量的總和，基本上其中還會包含相變的活化障礙(activation barrier)，是用來保持兩相的分離，方向正好與擴散驅動力相反。這也表示穩定的邊界來自相分離與相轉變的力平衡。以上是根據固液系統所做的介紹，而根據不同的系統，自由能泛函的形式、考慮的變數與耦合項的寫法也會有些差異，詳細分類整理與模型比較可參考 Hohenberg 與 Halperin 的發表(Hohenberg and Halperin 1977)。

一旦定義完自由能泛函，整個非平衡狀態下的物理大致上就已經被決定，序參量的演化方程式能夠從自由能泛函的變分得到。根據熱力學第二定律，熵的變化必須隨時間遞增，自由能會隨著時間遞減，序參量隨時間的演化則以自由能對時間的偏微分方程式來表示，且分為守恆場與非守恆場兩種不同的形式。

守恆場(對空間做積分衡為定值的場，如化學組成)對時間的偏微分會等於通量的散度，整個系統的演化便由 Cahn-Hilliard 方程式所決定(Cahn and Hilliard 1958)：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M(c) \nabla \frac{\delta F}{\delta c} \right) - \nabla \xi \quad (5)$$



其中  $c$  為表示守恆場的序參量， $M(c)$  為這個場的流動率(mobility)。若以本研究所探討的冷凍鑄造模型為例，懸浮液濃度場就屬於守恆場的一種。而非守恆場(對空間做積分會隨時間改變的場，如相場)對時間的偏微分會正比於自由能的變分，整個系統由 Allen-Cahn 方程式所主導(Allen and Cahn 1979)：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M(\phi) \frac{\delta F}{\delta \phi} + \xi \quad (6)$$

其中  $\phi$  為表示守恆場的序參量， $M(\phi)$  為非守恆場的流動率。另外，為了模擬真實現象中背景熱擾動的效應，對於這兩條方程式還可根據起伏耗散定律(fluctuation-dissipation theorem)加入白雜訊  $\xi$  (Pavlik and Sekerka 1999)。

有了相場或化學組成場等守恆與非守恆場隨時間演化的偏微分方程式，便能透過數值模擬方法求近似解，本研究將使用有限元素法(finite element method)搭配 GSSS 時間積分演算法對此動態方程式求解。2.2 節將透過 Cahn-Hilliard 模型的模擬，說明相場法的實際推導流程，並詳細介紹本研究應用之有限元素法與時間積分演算法的實施細節。

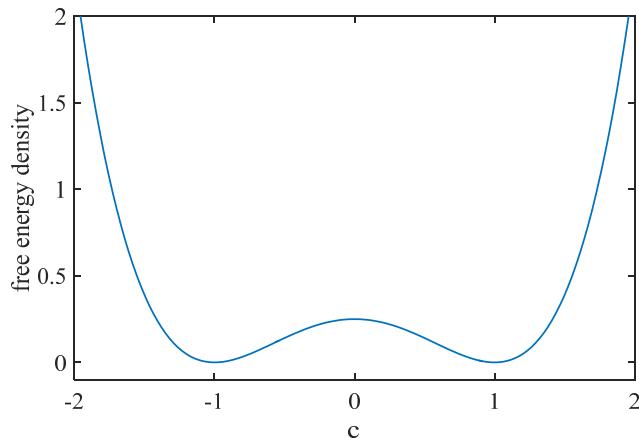
## 2.2 有限元素法與時間積分演算法

本節將針對屬於物理數學的守恆場演化方程式 Cahn-Hilliard 方程式做數值求解，通常會以下列形式表示：

$$F = \int_V \left\{ f(c) + \frac{\gamma}{2} |\nabla c|^2 \right\} dV = \int_V \left\{ \frac{1}{4} (c^2 - 1)^2 + \frac{\gamma}{2} |\nabla c|^2 \right\} dV \quad (7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M \nabla \frac{\delta F}{\delta c} \right) = D \nabla^2 (c^3 - c + \gamma \nabla^2 c) \quad (8)$$

其中  $c$  為表示化學組成的序參量， $D$  為擴散係數， $\sqrt{\gamma}$  為擴散邊界的寬度，而  $V \in \Omega$ ，使用第二類邊界條件  $\partial c / \partial n = 0$ ,  $\Gamma = \partial \Omega$ 。在相場模擬中，均質自由能密度(式(7)中的  $f(c)$ )通常會是一個雙陷方程式(double-well equation)如圖十七所示，根據熱力學第二定律，這條方程式象徵著兩相的分離，會促使序參量朝兩個設定的數值移動( $\phi = -1$  和  $\phi = 1$ )而分離出兩相。此外 Cahn-Hilliard 方程式如 2.1 節所介紹，是一條關於守恆場的演化偏微分方程式，兩相的組成比例不會隨著時間變化，在本模擬中設定為各 50%，若要以簡單的物理現象來解釋，可以想像成是一均勻混合的油水混合物，隨著時間開始逐漸分離、分別聚集，同時也代表著自由能下降趨於穩定的過程。



圖十七：雙陷方程式示意圖

若要對於式(8)做數值計算，可先轉換為微分代數方程式(differential algebraic equation)的形式：

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D \nabla^2 \mu \\ \mu &= c^3 - c + \gamma \nabla^2 c\end{aligned}\tag{9}$$

其中  $\mu$  為代數變數，在此代表化學勢(chemical potential)。接著，根據標準的 Galerkin 有限元素法，式(9)能進一步被推導為以下弱解形式進行數值計算：

$$\begin{aligned}\mathbf{C}\dot{c} + \mathbf{K}\mu &= 0 \\ \mathbf{A}c + \mathbf{C}\mu + \mathbf{F}(c) &= 0\end{aligned}\tag{10}$$

相場模型的時間積分在傳統上是透過尤拉方法(Euler forward method)搭配克蘭克－尼科爾森方法(Crank-Nicolson method)求解，前者為顯型一階準確度方法而後者為隱型二階準確度方法，即便兩者並非相同的數值格式，但大部分的相場模擬都是建立在這種組合式的數值方法上(Badalassi et al. 2003; Kobayashi 1994; Provatas et al. 1999)，不但時距會受限於一階顯性的尤拉方法，且方程組必須分開求解，更無法確保在時間上的精準性。即便其他時間積分演算法曾被嘗試應用於相場模型，如中點法(midpoint method)、艾爾方法(Eyre method)或反向微分法(Backward differentiation formulation, BDF)等。中點法卻因相場方程式的剛性(stiffness)導致數值上的不穩定而出現震盪(Ascher and Petzold 1998; Brenan et al. 1996)；艾爾方法能避免能量衰減但只有一階準確度(Eyre 1998)；反向微分法不具上述幾種方法的缺點，不過因為具有較高的計算資源需求而不適合使用於大尺度的相場法模擬。

因此本研究將使用無條件穩定又具時間上二階準確的 GSSSS (generalized single step single solve)時間積分演算法(Huang et al. 2016; Shimada et al. 2015)，可透過參數個別調控主要

變量  $c$  與其對時間一階微分  $\dot{c}$  兩者的數值消散性。選擇微分方程式(differential equations)與代數方程(algebraic equations)時間位準(time level)皆為  $t_{n+W_1}$  的時間遷移(time shifting)方案，可由以下預測校正式(predictor-corrector method)求解：

$$\begin{aligned}\tilde{\dot{c}} &= (\Lambda_6 W_1 - 1) \dot{c}_n + \Lambda_6 W_1 \dot{c}_{n+1} \\ \tilde{c} &= c_n + \Lambda_4 W_1 \Delta t \dot{c}_n + \Lambda_5 W_2 \Delta t (\dot{c}_{n+1} - \dot{c}_n) \\ \mu &= (1 - W_1) \mu_n + W_1 \mu_{n+1}\end{aligned}\quad (11)$$

而解的更新方程式為

$$c_{n+1} = c_n + \lambda_4 \Delta t \dot{u}_n + \lambda_5 \Delta t (\dot{u}_{n+1} - \dot{u}_n) \quad (12)$$

其中參數定義

$$\begin{aligned}\Lambda_4 W_1 &= \frac{1}{1+\rho} & \lambda_4 &= 1 \\ \Lambda_5 W_2 &= \frac{1}{(1+\rho)(1+\rho_s)} & \lambda_5 &= \frac{1}{1+\rho_s} \\ \Lambda_6 W_1 &= \frac{3+\rho+\rho_s-\rho\rho_s}{2(1+\rho)(1+\rho_s)} & W_1 &= \frac{1}{1+\rho}\end{aligned}\quad (13)$$

且  $\rho$  和  $\rho_s$  須遵守

$$0 \leq \rho_s \leq \rho \leq 1 \quad (14)$$

由  $\rho$  調控  $c$  的數值消散性，而  $\rho_s$  則調控  $\dot{c}$  的數值消散性。

使用 GSSES 演算法，則式(10)將透過時間遷移設定時間位準為  $t_{n+W_1}$ ，以預估校正式表示為：

$$\begin{aligned}\mathbf{C}\tilde{\dot{c}} + \mathbf{K}\tilde{\mu} &= 0 \\ \mathbf{A}\tilde{c} + \mathbf{C}\tilde{\mu} + \mathbf{F}(\tilde{c}) &= 0\end{aligned}\quad (15)$$

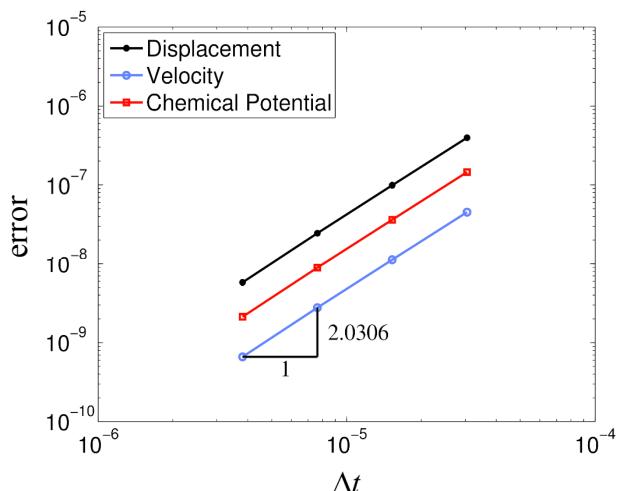
序參量的更新方程式則同式(12)。每一時間步驟階透過牛頓迭代法(Newton-Raphson method)計算：

$$\begin{bmatrix} \Lambda_6 W_1 \mathbf{C} & W_1 \mathbf{K} \\ \Lambda_5 W_2 \Delta t (\mathbf{A} + \mathbf{F}) & W_1 \mathbf{C} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \Delta c^{k+1} \\ \Delta \mu^{k+1} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathbf{R}_1^k \\ \mathbf{R}_2^k \end{Bmatrix} \quad (16)$$

其中  $R_1^k$  和  $R_2^k$  為等號左側迭代第  $k$  步後的餘款(residual)，迴圈會在餘款小於容許誤差時結束：

$$\|\mathbf{R}^{k+1}\| < tol \quad (17)$$

模擬的初始條件為  $c(t=0) = c_0$ 、 $\mu(t=0) = \mu_0 = c_0^3 - c_0 + \gamma \nabla^2 c_0$ ，而  $c_0$  是介於  $(-0.05, 0.05)$  之間的隨機亂數，參數設定為  $D=1$ 、 $\gamma=0.25$ ，空間離散選擇使用  $128 \times 128$  個  $1 \times 1$  的元素，時間離散的每一步為  $\Delta t = 2$ ，GSSSS 演算法參數  $\rho$  和  $\rho_s$  皆為 1，而在計算隱型時間積分時使用牛頓迭代法(Newton-Raphson method)的容許誤差為  $10^{-7}$ 。經過誤差收斂性測試也完全符合預期，如圖十八所示，無論是  $c$  (displacement)、 $\dot{c}$  (velocity) 還是  $\mu$  (chemical potential) 都遵守誤差的二階收斂性。

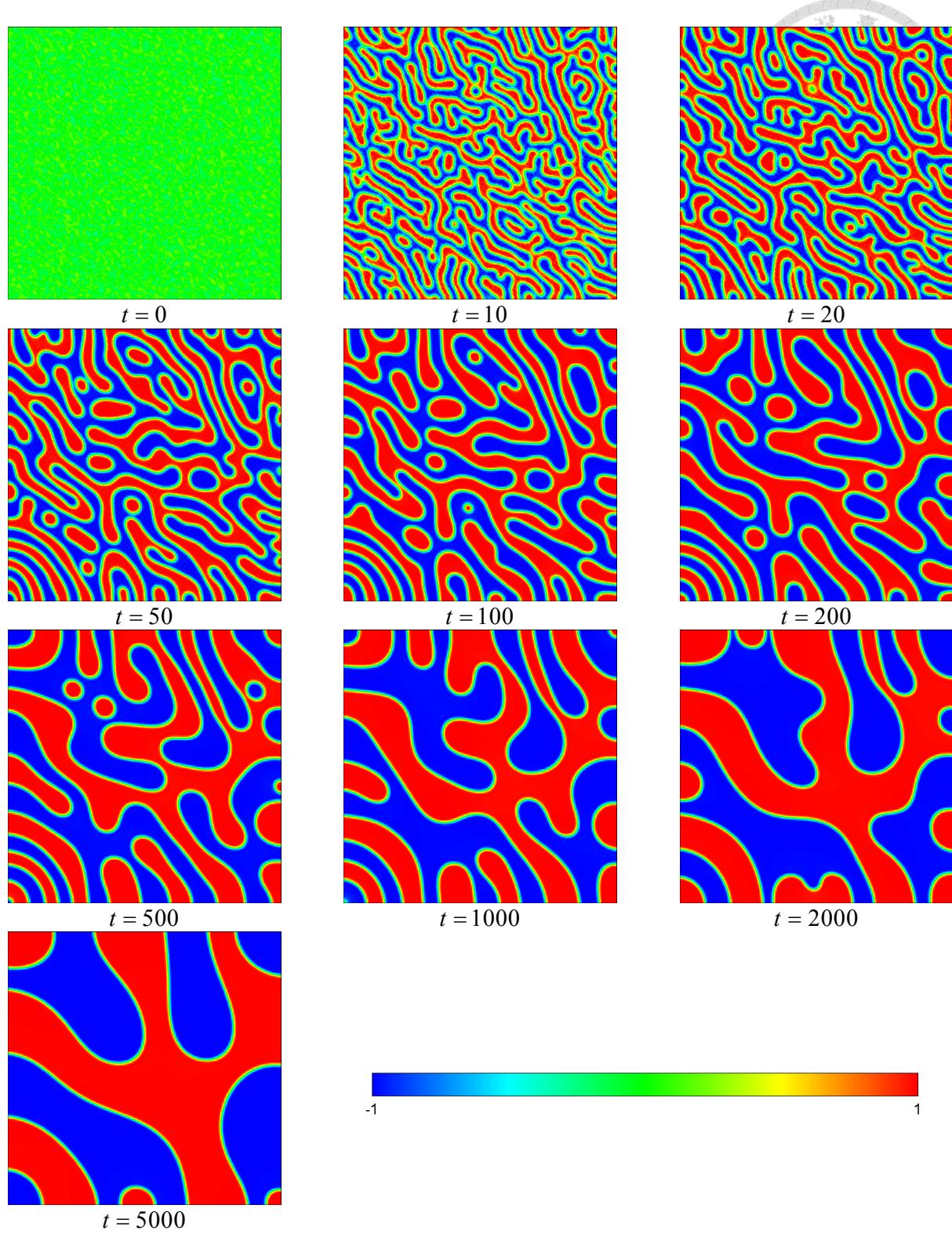


圖十八：模擬誤差收斂性測試圖

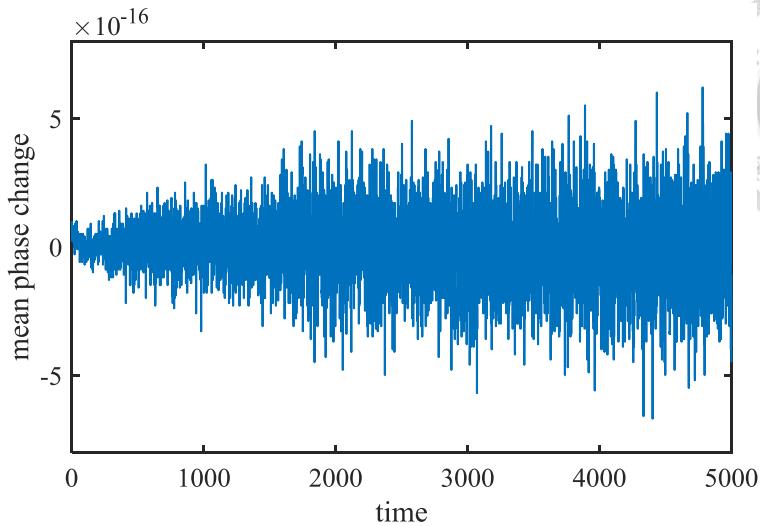
圖十九為守恆場動態模擬的過程，兩相( $c=1$  以及  $c=-1$ )在非常短的時間內就分離，接著開始同相聚集，整個演化速度則趨向緩慢，這個現象是由自由能極小化所造成(圖二十一)，一開始的相分離造成自由能的快速下降。此外整個系統的模擬結果符合 Cahn-Hilliard 守恆場演化方程式的定義，序參量  $c$  的平均會守恆，如圖二十所示，整個系統相場平均的震盪遠小於容許誤差，模擬結果確實處於守恆的狀態：

$$C = \int_{\Omega} c \, d\Omega \quad (18)$$

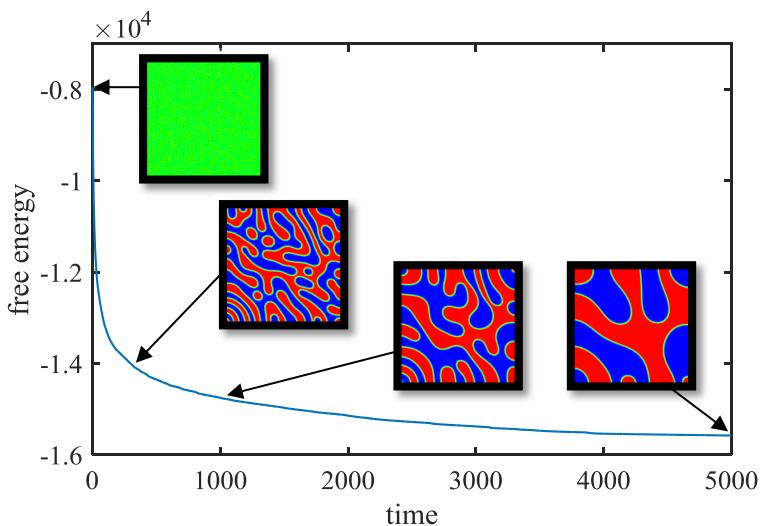
$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad (19)$$



圖十九：Cahn-Hilliard 方程式相場演化動態模擬過程截圖



圖二十：Cahn-Hilliard 方程式平均相變化( $C - C_0$ )圖



圖二十一：Cahn-Hilliard 方程式自由能與相隨時間演化圖

由 Cahn-Hilliard 模型的相場法模擬，不但驗證本研究所實施之有限元素法與 GSSSS 演算法的正確性，更清楚展現相場法相較於不連續邊界方法最大的優勢：擁有能夠輕易處理邊界生成與結合時的方便性；然而也同時顯現了相場法最大的短處：界面是有寬度的。即便在真實的物理中界面確實有寬度(Rowlinson 1979)，但此奈米級界面寬度與材料微結構尺度相差甚鉅。在數值模擬的最小網格須小於界面寬度的限制中，又要在能夠解析出細界面的情況下同時呈現微米或毫米尺度下的微結構，以現今的計算效率，勢必無法透過一般的均勻網格劃分(regular mesh)方法來計算，而必須使用特殊的網格劃分技巧來降低數值計算的自由度，才能夠處理這類題目。關於本研究所應用的自適應網格(adaptive mesh refinement)演算法將於 2.3 節介紹。

## 2.3 動態結構化自適應網格



隨著模擬尺度增加，數值計算的自由度會以等比級數的方式快速成長。如 2.2 節所介紹，若要使用相場法在較合理的細界面寬度條件下模擬材料微結構的成長，勢必要將有限的計算資源集中在需求較大處才行，假設最小的網格  $\Delta x_{\min}$  為  $10 \text{ nm}$ ，模擬微米至毫米尺度的結構可能將需要使用到  $10^5 \times 10^5$  的均勻網格，在數值模擬中必須建立  $10^{10} \times 10^{10}$  的巨大稀疏矩陣，即便是使用稀疏矩陣運算( $\sim 10^{10}$ )也已經遠遠超過計算資源的負荷。若無法擁有更強大的計算資源，只能盡可能降低計算的自由度，最有效的方法就是從網格的劃分著手，在有需要的地方進行劃分，其餘只使用較大的網格，將誤差控制在容許值之下即可，這個網格劃分技巧被稱為自適應網格(adaptive mesh refinement)。

傳統上，假設我們要使用  $Q_1$  或  $P_1$  元素(圖二十二、圖二十三)來計算拉普拉斯方程式(Laplace's equation)：

$$\nabla^2 \mathbf{F} = \mathbf{0} \quad (20)$$

解析解與數值解之間的誤差上界會與最大網格的大小和整體  $H^2$  範數( $H^2$  norm)有關：

$$\|e\|_{H^1} \leq Ch_{\max} \|u\|_{H^2} \Leftrightarrow \|e\|_{H^1}^2 \leq C^2 h_{\max}^2 \|u\|_{H^2}^2 \quad (21)$$

其中  $C$  為常數， $\|u\|_{H^2}$  是個已經決定的值，縮小誤差最簡單的一種方法就是讓最大網格越小越好。然而，若以數學的觀點切入，在誤差分析上可以有一個更精確的上界：

$$\|e\|_{H^1}^2 \leq C^2 \sum_k h_k^2 \|u\|_{H^2(k)}^2 \quad (22)$$

這表示誤差上界與每一個元素的大小和元素本身解的  $H^2$  範數有關，因此若想要讓誤差變小，不用同時把所有元素都縮小，而只需針對  $H^2$  範數大的元素做調整就可以了。

若現在只想針對有需要的元素進行細分，其餘區域保留使用較大的元素，最好的方法就是想辦法讓所有元素對誤差的貢獻一致：

$$e_k = Ch_k \|u\|_{H^2(k)} \quad (23)$$

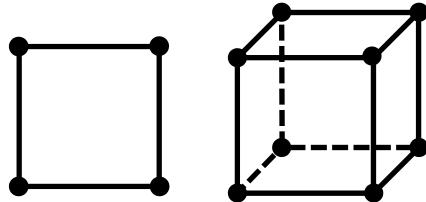
因此希望元素的大小與  $H^2$  範數的大小成反比：

$$h_k \propto \frac{1}{\|u\|_{H^2(k)}} \quad (24)$$

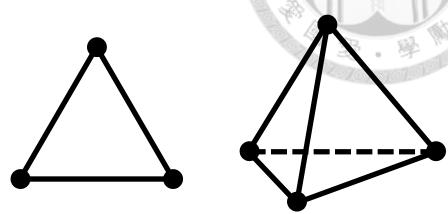
但由於在一般的題目中是沒有解析解的，也無法得知真實的誤差，因此會對每一個元素設定

一個數值大小相近的誤差指標  $\eta_k$ ，藉此找出一個合適的  $h_k$ ，讓最後的誤差總和滿足容許值：

$$\sum_k \eta_k = \text{tol} \quad (25)$$



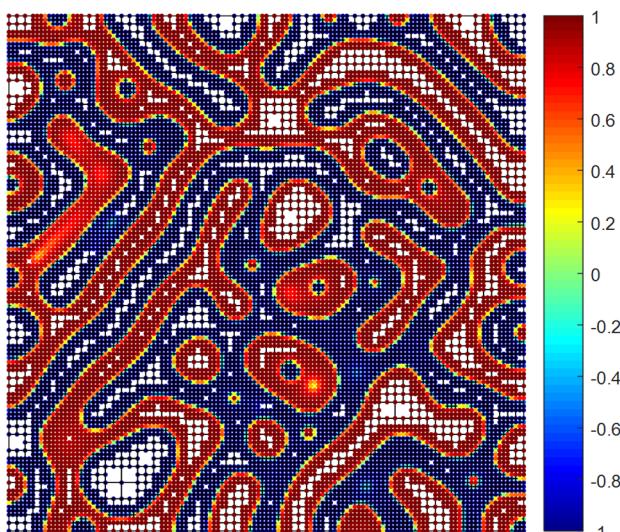
圖二十二：二維與三維  $Q_1$  元素示意圖



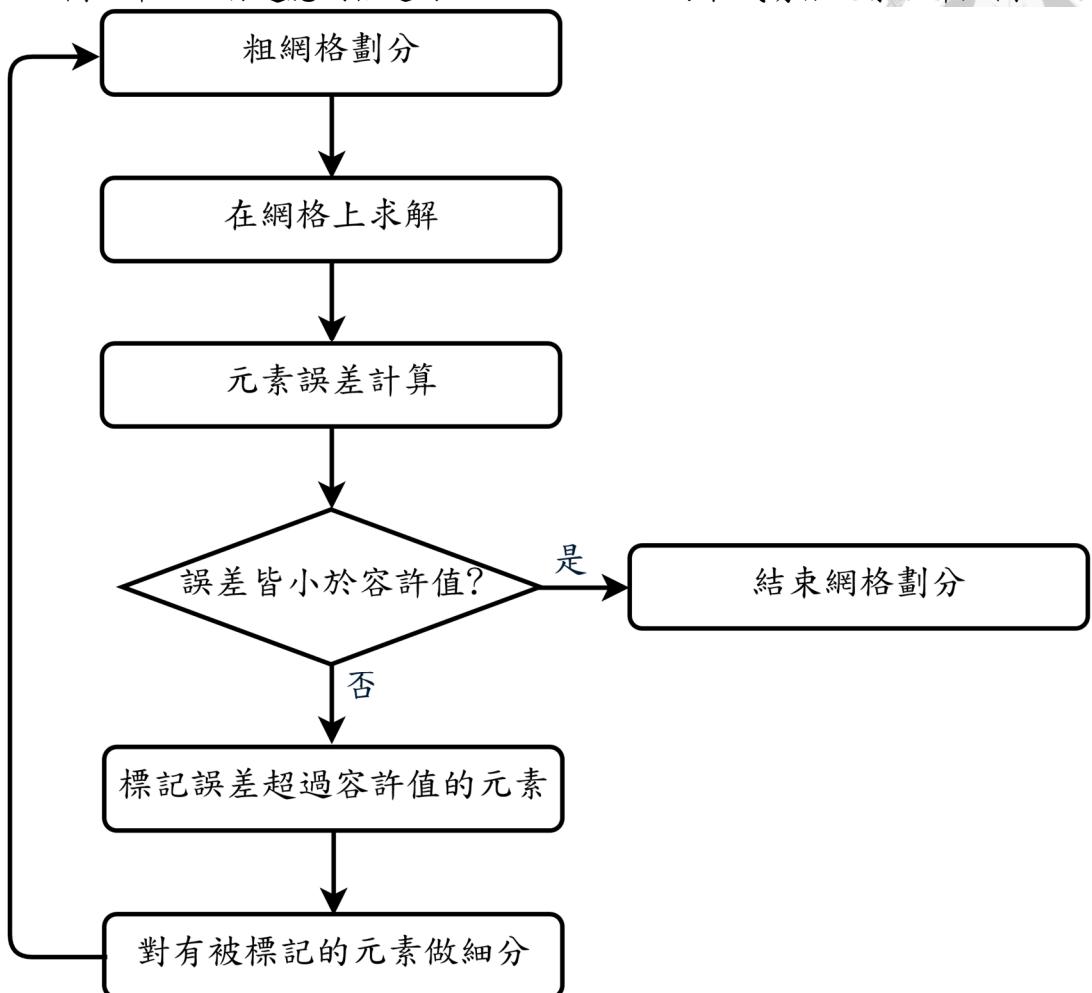
圖二十三：二維與三維  $P_1$  元素示意圖

網格生成的方式非常多，但在應用上都有一個相同的限制，排除那些擁有解析解的方程式，一般在計算開始之前無法得知哪裡的網格需要細分，而必須透過迭代的方式來進行。先從比較粗的網格開始，再針對誤差大的元素做細分，直到所有元素的誤差達到容許值為止。雖然迭代的步驟表面上感覺起來很消耗計算資源，但相對於從高自由度均勻網格節省下來的計算消耗，以同樣的解析度，在二維上每一層細分都能夠節省約 90% 的資源，而三維上每一層更能夠節省 99% 的資源。

自適應網格的基本演算法流程如圖二十五所示，首先對整個系統做粗略的網格劃分，並直接使用劃分完成的網格進行有限元素法計算。接著，根據得到的解計算每一個元素的誤差，若誤差大於容許值，則對此元素做標記。最後細分所有被標記的元素，並回到最初的步驟再次進行有限元素法計算。隨著這個迴圈不斷重複被執行，最終會讓每一個元素的誤差小於容許值，因此只有在「有事情發生」的地方才會有較細的元素，通常是指一次或二次微分較大的地方。若以相場有限元素法模擬為例，兩相界面處會得到較細的網格，而在均值區域則是較大較稀疏的網格，節點也因此會集中在數值變化劇烈的界面處(圖二十四)。



圖二十四：自適應網格運用於 Cahn-Hilliard 方程式有限元素法節點圖



圖二十五：自適應網格演算法流程圖

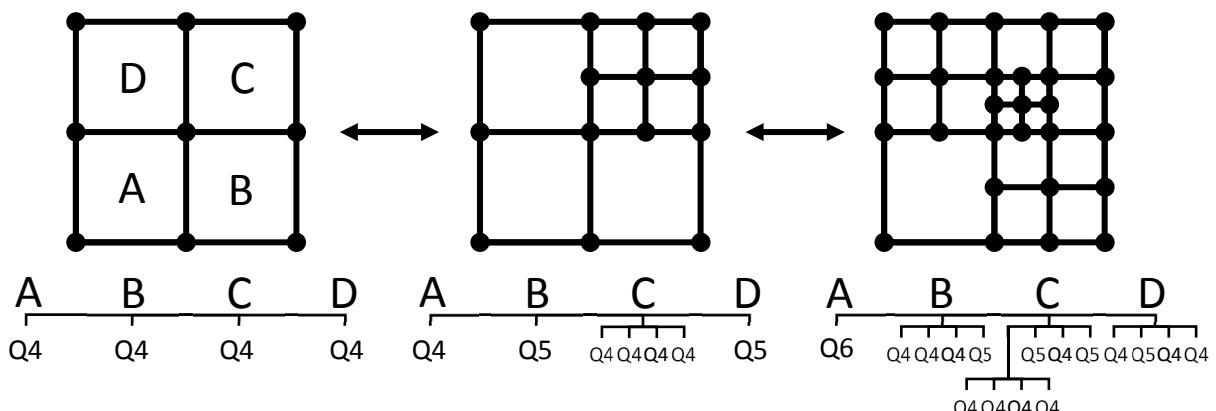
網格的生成方法有非常多種(Ho-Le 1988)，根據不同的題目適合使用不同種類的演算法。

舉例來說，三角形元素的最長邊自適應演算法(longest edge refinement)以及紅綠自適化(red-green refinement)演算法，因為非常容易撰寫，常被使用在有限元素法的套裝軟體之中。然而當對與時間相關的動態有限元素法問題時，舊網格與新網格在時間演進過程中的資訊傳承就變得相當重要，此時使用結構化的演算法將能夠有效率且完整地將資訊傳承下去，是最合適的解決方法(Lan et al. 2003; Provatas et al. 1998; Tönhardt and Amberg 2000)。為兼顧計算效率與演算法的擴充性，本研究在二維模擬中使用由 Finkel 與 Bentley 於 1974 年所提出的四叉樹作為動態結構化自適應網格的基本架構(Finkel and Bentley 1974)。此外，若要將模擬擴展至三維，只需要將四叉樹(quadtree)提升至原先常應用於三維遊戲與視覺呈現的八叉樹(octree)資料結構即可(Lan et al. 2003; Lefebvre et al. 2005; Meagher 1980; Xu et al. 2015)。

四叉樹是指每結共有四個分支的樹狀結構，在二維自適應網格的應用上，當元素要細分

時會被切成四等分。此外，由於網格要被使用於有限元素法計算中，節點的位置與數量會決定計算所需選擇的元素種類，為了讓自適應網格在執行上更有規則性，演算法中特別加入了網格細分的另一個條件：每一個網格周圍只能存在比自己大一階或小一階的網格。換句話說，如果相鄰且小一階的網格因為誤差過大必須被細分，受限於相鄰的兩網格大小不能相差兩階，即便自己的誤差小於容許值，仍然會被標記並細分；反之，如果自己因為誤差下降而達到可粗化的誤差條件，但周圍仍存在小於自己一階的網格，則粗化便不會執行。

由於在結構化自適應演算法中加入了相鄰元素的階層限制，以及為求元素精度在直角座標軸上相等所加入的正方形元素限制，有限元素法計算所需使用的形狀函數(shape function，或稱插值函數 interpolation function)便只剩下 Q4 至 Q8 這五種。結構化自適應網格的四叉數資料結構以及有限元素法使用的元素情境如圖二十六所示，當其中一個元素被細分後，相鄰大一階層的元素將會多出一個節點，以左上角原本使用 Q4 形狀函數的 D 元素為例，當 C 元素被細分之後，D 元素將改為使用於右邊中點多一個節點的 Q5 形狀函數。



圖二十六：結構化自適應網格之四叉數資料結構

四叉數自適應網格演算法的階層建立在元素的父子關係上，一個元素若被細分則自己會被稱為父元素，而細分出來的四個元素為子元素，每個元素(Element)內會攜帶以下七種資料：

1. 指標(pMe)
2. 階層(uLevel)
3. 形狀函數種類(bitShapeFunctionType)
4. 節點的位置與座標(acNodalCoordinates)
5. 父元素的指標(pParent)
6. 子元素的指標(apChildren)



## 7. 相鄰元素的編號(apNeighbors)

此外，每個元素還必須有以下五種功能：

1. 細分(Subdivide)
2. 粗化(Fuse)
3. 節點增加(AddNodes)
4. 相鄰元素資料更新(CheckNeighbors)
5. 誤差計算(CheckError)

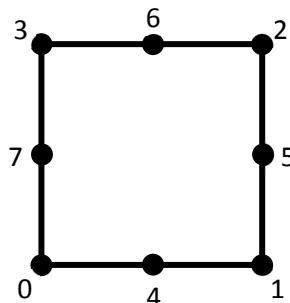
虛擬碼如下：

```
class Element {  
public:  
    Element();  
    ~Element();  
  
private:  
    unsigned uLevel;  
    array<Coord, 8> acNodalCoordinates;  
    bitset<8> bitShapeFunctionType;  
    Element* pMe;  
    Element* pParent;  
    array<Element*, 4> apChildren;  
    array<Element*, 8> apNeighbors;  
  
public:  
    void Subdivide();  
    void Fuse();  
    void AddNodes();  
    bool CheckNeighbors();  
    bool CheckError();  
};
```

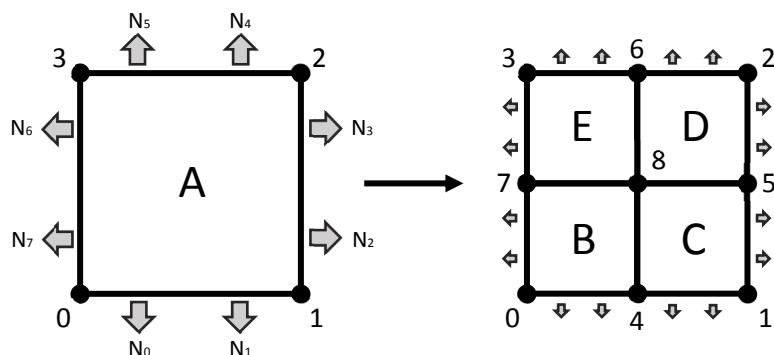
其中子元素陣列(apChildren)會儲存四個子元素指標，相鄰元素陣列(apNeighbors)會儲存八個方向的相鄰元素指標(圖二十八)，形狀函數種類(bitShapeFunctionType)則以一個八位數的二進位數字來代表元素的節點位置，如圖二十七所示，若形狀函數為00001111則代表Q4元素，而01001111則表示0、1、2、3、6有節點的Q5元素。

在元素進行細分的同時，節點、相鄰元素以及形狀函數也必須一起更新。如圖二十八所示，元素內總共會多出五個新節點(節點4至節點8)，四個在邊上的中點與一個在元素正中央，所攜帶的數值則以線性內差計算。以節點6為例，數值會是節點2與節點3的平均值。相鄰元素總共有八個，由左下開始逆時針標示依序為N<sub>0</sub>至N<sub>7</sub>，當A元素被細分時，子元素同樣會繼承父元素部分的鄰居，而原本與父元素相鄰的元素同時也須更新相鄰表單。以與A元素相

鄰的  $N_0^A$  為例，若  $N_0^A$  和 A 為相同階層，則  $N_{0=1}^A$  是同一個元素；換句話說， $N_{4=5}^{N_{0=1}^A}$  就是 A 元素，且當 A 被細分為小一階層時， $N_4^{N_{0=1}^A}$  和  $N_5^{N_{0=1}^A}$  要從原本都是 A 元素分別更新為 D 和 E。另外，雖然細分出來的四個子元素都使用 Q4 形狀函數，但在四個邊上多出的節點會影響到相鄰元素的種類。若相鄰元素與父元素為同階層，則其形狀函數就需要被更新。舉例來說，若  $N_{6=7}^A$  原本使用 Q6 形狀函數，在 A 元素被細分之後， $N_{6=7}^A$  將改成使用右側多一個節點的 Q7 形狀函數。節點、相鄰元素以及形狀函數在元素被細分時須要被更新；反之，在元素粗化時也會，原理剛好與細分相反，但只有相鄰且高一階層的元素需要降低形狀函數的節點數及其相鄰元素資料。

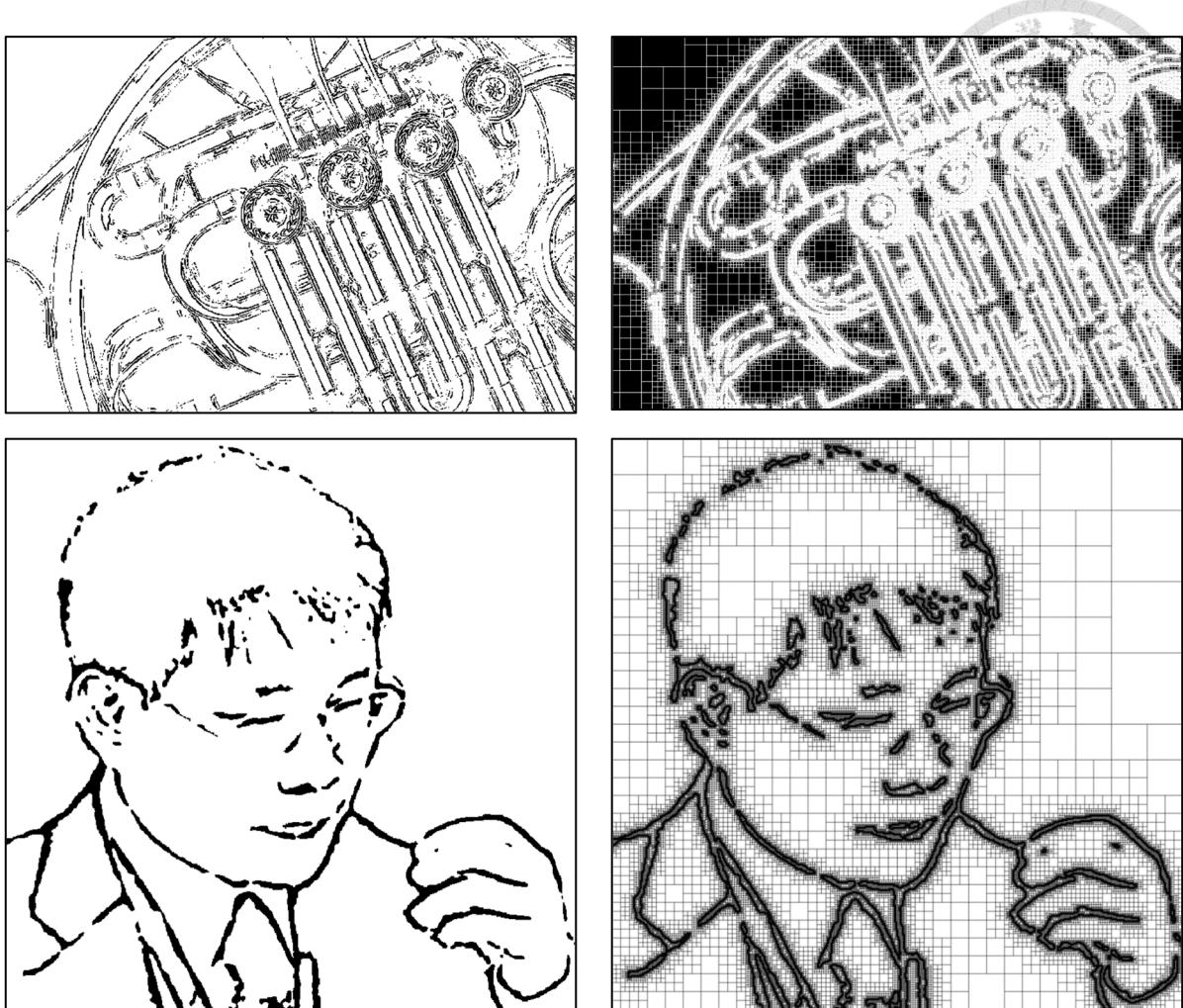


圖二十七：節點編號圖



圖二十八：元素細分節點與相鄰元素修正圖

使用以四叉數為資料結構的自適應網格演算法，能夠做到最基本的網格生成。以圖二十九為例，若將圖片的顏色設定為網格細分的依據，位在顏色轉換處的元素則會有較大的誤差；換句話說，在兩顏色的交界面上網格將會被細分。依循圖二十五的流程，根據圖片的複雜度所需迭代的次數會與圖片的複雜度呈正相關。經過實際測試後，若將網格階層上限設定為 11 階，以本研究所開發的自適應網格演算法生成細節較多的圖二十九(上)需要 10 次迭代，而圖二十九(下)只需要 2 次迭代。



圖二十九：四叉樹自適應網格靜態邊界搜尋實例

在網格生成後，根據節點數與節點位置選用相對應的形狀函數，就能夠透過有限元素法分析，而形狀函數的在演算法中則依照圖二十七的節點位置，經以下兩個步驟自動產生 (Hughes 1987)：

1. 邊上節點的函數：

$$\text{若節點 4 存在，則 } N_4 = \frac{1}{2}(1-\xi^2)(1-\eta) ; \text{ 否則 } N_4 = 0 .$$

$$\text{若節點 5 存在，則 } N_5 = \frac{1}{2}(1-\eta^2)(1+\xi) ; \text{ 否則 } N_5 = 0 .$$

$$\text{若節點 6 存在，則 } N_6 = \frac{1}{2}(1-\xi^2)(1+\eta) ; \text{ 否則 } N_6 = 0 .$$

$$\text{若節點 7 存在，則 } N_7 = \frac{1}{2}(1-\eta^2)(1-\xi) ; \text{ 否則 } N_7 = 0 .$$



## 2. 角上節點的函數：

節點 0 的函式為  $N_0 = \frac{1}{4}(1+\xi_0\xi)(1+\eta_0\eta) - \frac{1}{2}(N_4 + N_7)$ 。

節點 1 的函式為  $N_1 = \frac{1}{4}(1+\xi_1\xi)(1+\eta_1\eta) - \frac{1}{2}(N_4 + N_5)$ 。

節點 2 的函式為  $N_2 = \frac{1}{4}(1+\xi_2\xi)(1+\eta_2\eta) - \frac{1}{2}(N_5 + N_6)$ 。

節點 3 的函式為  $N_3 = \frac{1}{4}(1+\xi_3\xi)(1+\eta_3\eta) - \frac{1}{2}(N_6 + N_7)$ 。

此外，雖然整個流程看似是分成兩個步驟，但若以節點  $7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$  的順序

依序判斷，在程式中便能夠在一次迴圈中就計算完。虛擬碼如下：

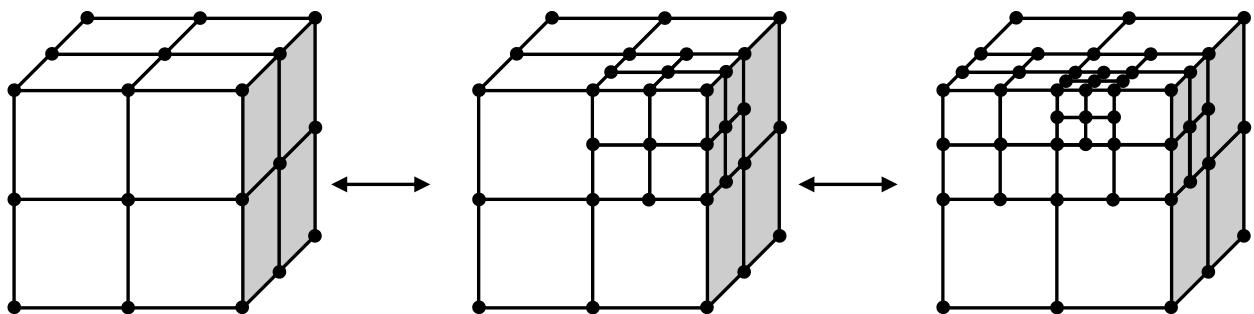
```

RowVectorXd shape(bitElementType.count()); // 1 x n
size_t cnt = bitElementType.count() - 1;
for (int i = 7; i >= 0; i--) {
    if (bitElementType.test(i)) {
        switch (i) {
            case 0:
                shape(cnt--) = (1-xi) * (1-eta) / 4 - (Ni[7]+Ni[4])/2; // N0
                break;
            case 1:
                shape(cnt--) = (1+xi) * (1-eta) / 4 - (Ni[4]+Ni[5])/2; // N1
                break;
            case 2:
                shape(cnt--) = (1+xi) * (1+eta) / 4 - (Ni[5]+Ni[6])/2; // N2
                break;
            case 3:
                shape(cnt--) = (1-xi) * (1+eta) / 4 - (Ni[6]+Ni[7])/2; // N3
                break;
            case 4:
                shape(cnt--) = (1-xi*xi) * (1-eta) / 2; // N4
                break;
            case 5:
                shape(cnt--) = (1-eta*eta) * (1+xi) / 2; // N5
                break;
            case 6:
                shape(cnt--) = (1-xi*xi) * (1+eta) / 2; // N6
                break;
            case 7:
                shape(cnt--) = (1-eta*eta) * (1-xi) / 2; // N7
                break;
            default:
                cerr << "No such node number!" << endl;
                break;
        }
    }
}
}

```

到目前為止，以上結構化自適應網格演算法已能夠解與時間無關的問題，然而冷凍鑄造的過程卻與時間相關，勢必要將此演算法推廣至動態。資料的傳承是其中的關鍵，這也是選擇使用四叉數資料結構最重要的原因，由於網格在細分時新節點只會出現在邊的中點，因此，透過線性內差非常容易計算新節點的值。讓動態自適應網格方法成為靜態迭代迴圈的延伸，只是每一次迴圈在要經過一段離散的時間步數後才執行。

相場有限元素法模擬搭配動態結構化自適應網格，將能夠讓細界面寬度條件下模擬材料微結構成長。此外，本研究所使用的動態自適應網格具階層式的結構，非常易於擴展，在程式中透過模板方法，只需將網格劃分的資料結構由四叉數改為八叉樹(圖三十)，即可輕易從二維模擬轉換成三維。



圖三十：結構化自適應網格之八叉數資料結構

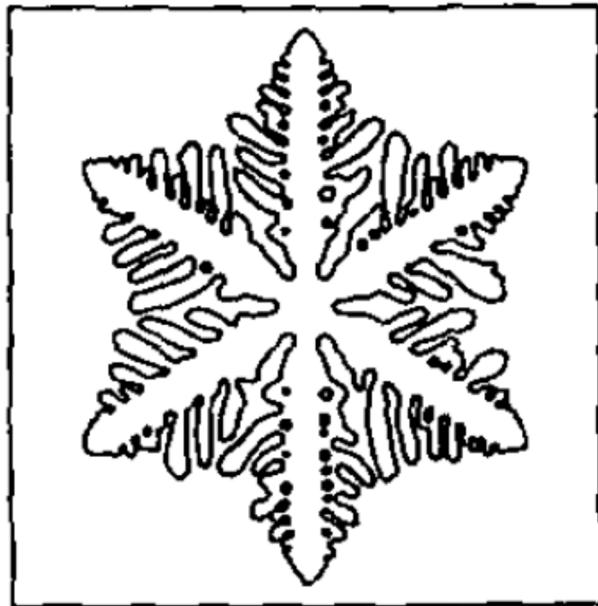
本研究結合動態結構自適應網格演算法與有限元素法，並搭配 GSSS 時間積分演算法，開發出適合模擬凝固動力學相場模型的數值模擬工具，更是進行冷凍鑄造法微結構成長模擬的基礎。在 2.4 節將透過純物質冷凍固化微結構成長的複雜相場法模擬，說明相場模型通用的實際推導流程，並驗證模擬軟體實施的正確性。

## 2.4 數值方法於相場模型之應用

凝固動力學相關的模擬是相場法常被用來處理的題目之一，本研究所針對之冷凍鑄造法模型也是自此延伸而來。相場法最初更是因為被應用於凝固動力學相關的題目而開始蓬勃發展(Provatas and Elder 2010; Singer-Loginova and Singer 2008; Steinbach 2009)，兩者擁有密不可分的關係。由於物質固化常伴隨著樹枝狀結構(dendrite pattern)的生長，其尺度介於微米與毫米之間，對於分子動力學模擬來說過大，卻剛好適合透過相場法處理。

關於固液相轉換的模型首先由 Langer 於 1986 年根據 Hohenberg 與 Halperin 的模型 C 所提出(Hohenberg and Halperin 1977; Langer 1986; Langer 1986)，接著 Kobayashi 在 1992 年首度展現一個包含樹枝狀結構的簡化數學模型，並於 1993 年應用於純物質結晶固化情形的模擬

(Kobayashi 1992; Kobayashi 1993)，成功呈現固化現象中複雜的樹枝狀結構(圖三十一)。延續 Kobayashi 的概念，Karma 與 Rappel 大量且有系統地進行固化模型與相場法的研究，並且成功連結相場模型與傳統的不連續邊界模型如式(1)，並建立一套理論(micro solvability theory)使相場模型能夠與現實物理連結(Karma and Rappel 1996; Karma and Rappel 1996; Karma and Rappel 1998)。隨著相場法理論逐漸完整，許多學者也開始投入相對應的數值模擬技巧研究(Braun and Murray 1997; Provatas et al. 1998; Provatas et al. 1999; Wang and Sekerka 1996; Wang and Sekerka 1996)，結合自適應網格、平行計算與有限差分法或有限元素法，終於能夠在有限的時間內以固化相場模型模擬微結構的細節。



圖三十一：Kobayashi 成功再現複雜的樹枝狀結構(Kobayashi 1993)

如 2.1 節所介紹，純物質固化模型的推導流程，首先從整個系統的自由能泛函開始寫起：

$$F = \int_V \left\{ \frac{1}{2} |\varepsilon_\phi \nabla \phi|^2 + f_\phi(\phi, T) \right\} dV \quad (26)$$

其中  $f_\phi(\phi, T)$  為均質自由能密度，而  $\varepsilon_\phi$  是與界面能量相關的能量梯度係數。由於相場屬於非守恆場，因此變分由 Allen-Cahn 方程式所主導：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M(\phi) \frac{\delta F}{\delta \phi} + \xi = M \left[ \varepsilon_\phi^2 \nabla^2 \phi - f_\phi(\phi, T) \right] + \xi \quad (27)$$

其中  $\phi$  為相場的序參量， $M(\phi)$  為相場的流動率。 $f_\phi(\phi, T)$  是一個雙陷方程式，會因不同的模



型而異，根據 Karma 與 Rappel 所提出的純物質固化模型：

$$\begin{aligned} \tau \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\frac{1}{H} \frac{\delta F}{\delta \phi} + \xi \\ &= W_\phi^2 \nabla^2 \phi - \frac{dg(\phi)}{d\phi} - \frac{L_f(T-T_m)}{HT_m} \frac{dP(\phi)}{d\phi} + \xi \end{aligned} \quad (28)$$

其中  $H$  為相變的能量障礙， $L_f$  為潛熱， $T_m$  為熔點，而參數  $\tau = 1/HM$ 、 $W_\phi = \varepsilon_\phi / \sqrt{H}$ ，方程式  $g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$ 、 $P(\phi) = (3-2\phi)\phi^2$ 。為了讓純物質固化的相場模型更貼近真實的物理現象，通常會在表面能中加入異向性條件：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} W_\phi^2 |\nabla \phi|^2 &\rightarrow \frac{1}{2} |\tilde{W}(\theta) \nabla \phi|^2 \\ \tau &\rightarrow \tilde{\tau}(\theta) \end{aligned} \quad (29)$$

其中

$$\theta \equiv \tan^{-1} \left( \frac{\partial \phi / \partial y}{\partial \phi / \partial x} \right) \quad (30)$$

這是結晶界面正向方向與  $x$  軸的夾角。與異相性相關的參數還可以進一步簡化成：

$$\begin{aligned} \tilde{W}(\theta) &\rightarrow W_\phi A(\theta) \\ \tilde{\tau}(\theta) &\rightarrow \tau A^2(\theta) \end{aligned} \quad (31)$$

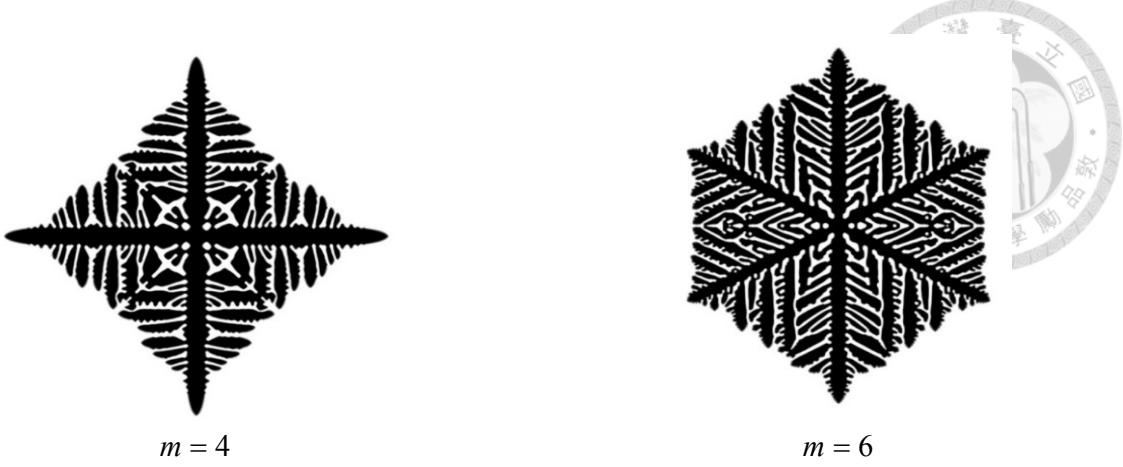
參數代入(28)式後，可得到二維純物質固化模型中的相場方程式：

$$\begin{aligned} \tau A^2(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial t} &= W_\phi^2 \nabla \cdot (A^2(\theta) \nabla \phi) - W_\phi^2 \frac{\partial}{\partial x} \left[ A(\theta) A'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] + W_\phi^2 \frac{\partial}{\partial y} \left[ A(\theta) A'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \\ &- g'(\phi) - \frac{L_f(T-T_m)}{HT_m} P'(\phi) + \xi \end{aligned} \quad (32)$$

其中  $g'(\theta)$  是  $g(\theta)$  對  $\phi$  的全微分， $P'(\theta)$  是  $P(\theta)$  對  $\phi$  的全微分， $A'(\theta)$  是  $A(\theta)$  對  $\phi$  的全微分，且  $A(\theta)$  會根據異相性的對稱性而異：

$$A(\theta) = 1 + \varepsilon_m \cos(m\theta) \quad (33)$$

其中  $m$  為對稱性的方向數(圖三十二)， $\varepsilon_m$  為表面能異相性的強度，若  $\varepsilon_m = 0$  則表示等向性固化模擬。而本節將模擬冰晶片狀六個方向對稱性(Deville 2008)的固化現象( $m = 6$ )。



圖三十二：對稱性參數  $m$  的調控

除了相場方程式外，模型中的溫度也是一個會隨時間變化的場，來自熵產生方程式 (entropy production function) (Balluffi et al. 2005; Chaikin and Lubensky 1995)：

$$T \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_e = 0 \quad (34)$$

其中  $S$  為熵，而  $\vec{j}_e$  為熵通量，若忽略質量傳輸(mass transport)與質量對流(mass convection)則  $\vec{j}_e \approx \vec{j}_0 = -k(\phi)\nabla T$ ，且式(34)可以寫成(Provatas and Elder 2010)：

$$TdS = dQ = dH_p \quad (35)$$

$$\frac{\partial H_p}{\partial t} = \nabla \cdot (k(\phi)\nabla T) \quad (36)$$

其中  $k$  為熱導率(thermal conductivity)， $H_p$  為定溫下的焓(enthalpy)，能夠以序參量表示為：

$$H_p = \rho c_p T - \rho L h(\phi) \quad (37)$$

$\rho$  為密度， $c_p$  為定壓比熱，而  $h(\phi)$  為一個連續方程式且  $h(1)=1$ 、 $h(-1)=0$ ；換句話說，固相( $\phi=1$ )的焓會因潛熱而減少。將式(37)代入式(36)並結合相場方程式(32)，可得到完整的純物質冷凍固化模型：

$$\begin{aligned} \tau A^2(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial t} &= W_\phi^2 \nabla \cdot (A^2(\theta) \nabla \phi) - W_\phi^2 \frac{\partial}{\partial x} \left[ A(\theta) A'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] + W_\phi^2 \frac{\partial}{\partial y} \left[ A(\theta) A'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \\ &- g'(\phi) - \frac{L_f(T - T_m)}{HT_m} P'(\phi) + \xi \end{aligned} \quad (38)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha(\phi) \nabla T) + \frac{Lh'(\phi)}{c_p} \frac{\partial \phi}{\partial t}$$



其中  $\alpha(\phi) \equiv k(\phi)/\rho c_p$ ， $h'(\phi)$  是  $h(\theta)$  對  $\phi$  的全微分。通常在相場方程式中會加入熱雜訊，這能在不影響主要枝幹生長的情況下，讓樹枝狀結構更貼近真實現象(Karma and Rappel 1999)，關於此模型中隨機雜訊的深入探討可以參考 Elder 等人(Elder et al. 1994)以及 Pavlik 和 Sekerka 的研究(Pavlik and Sekerka 1999; Pavlik and Sekerka 2000)。

純物質固化模型最初是延伸自 Collins 和 Levine 在研究結晶成長時所提出的擴散邊界模型(Collins and Levine 1985)以及 Caginalp 的相關研究(Caginalp 1986)。而本研究式(38)所使用的模型是由 Sekerka 與其合作的研究團隊所改良提出(McFadden et al. 1993; Wang and Sekerka 1996; Wang et al. 1993; Wheeler et al. 1993)，並根據 Karma 與 Rappel 的建議(Karma and Rappel 1996)：

$$g'(\phi) = -\phi + \phi^3 \quad (39)$$

$$P'(\phi) = (1 - \phi^2)^2 \quad (40)$$

$$h'(\phi) = \frac{1}{2} \quad (41)$$

最後，為了增加數值模擬的便利性，式(38)常被轉換成無因次的形式：

$$\begin{aligned} A^2(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \nabla \cdot (A^2(\theta) \nabla \phi) + \frac{\partial}{\partial x} \left[ |\nabla \phi|^2 A(\theta) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \phi_{,x}} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ |\nabla \phi|^2 A(\theta) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \phi_{,y}} \right] \\ &+ \phi(1 - \phi^2) - \lambda U(1 - \phi^2)^2 \\ \frac{\partial U}{\partial t} &= D(\phi) \nabla^2 U + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (42)$$

其中

$$U \equiv \frac{T - T_m}{(L_f/c_p)} \quad (43)$$

$$D(\phi) = D_l \frac{1 - \phi}{2} \equiv \frac{\alpha(\phi)\tau}{W_\phi^2} \quad (44)$$

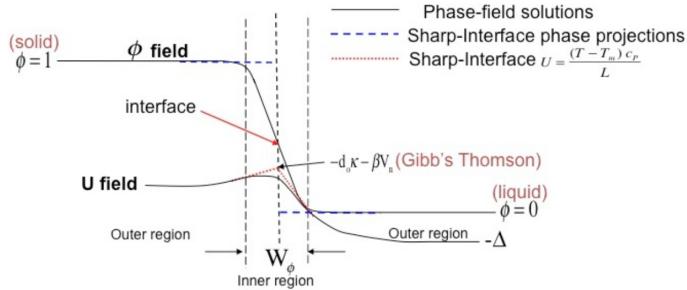
為無因次化的溫度以及無因次熱傳係數，而  $\lambda$  為耦合係數(coupling constant)。式(42)為最基礎的純物質凝固方程式。為了能夠將此耦合方程組的物理性逼近傳統的不連續邊界模型，逼近分析(asymptotic analysis)是一個必經的過程，文獻中已經有完整的分析(Karma and Rappel 1998)，考慮一個傳統均質材料凝固過程，不連續邊界模型與相場法模型的連結能夠參照圖三十三。藉由加入 Gibbs-Thomson 條件：



$$\lambda = \frac{D_l}{a_2} \quad (45)$$

$$d_0 = a_1 W_\phi \lambda$$

其中  $d_0$  為界面寬度， $a_1$  和  $a_2$  為相場模型與不連續邊界模型(式(1))之間的連結係數，根據 Karma 與 Rappel 的研究(Karma and Rappel 1998)： $a_1 = 0.8839$  且  $a_2 = 0.6267$ 。



圖三十三：不連續邊界模型與相場法模型連結示意圖

本研究將透過有限元素法求解式(42)純物質冷凍固化模型，此初值方程式在空間離散化後變成

$$\int_{\Omega_e} N_i(x, y) L_\phi \phi^e(x, y) dx dy = 0 \quad (46)$$

$$\int_{\Omega_e} N_i(x, y) L_U U^e(x, y) dx dy = 0$$

其中  $N_i$  為 Q4 至 Q8 元素的形狀函數， $L_\phi$  和  $L_U$  分別是  $\phi$  及  $U$  的統御函數(governing function)。經由分部積分簡化結果為：

$$[\hat{C}] \frac{d\{\phi\}^e}{dt} = ([M] + [E]) \{\phi\}^e + \{F; \lambda\}^e \quad (47)$$

$$[C] \frac{d\{U\}^e}{dt} = D(\phi)[A]\{U\}^e + \frac{1}{2}[C] \frac{d\{\phi\}^e}{dt}$$

其中各矩陣可由以下積分式得到：

$$\begin{aligned}
 [C] &= \int_{\Omega_e} [N]^T [N] dx dy \\
 [\hat{C}] &= \int_{\Omega_e} [N]^T [N] A^2(\theta(\phi^e)) dx dy \\
 [A] &= - \int_{\Omega_e} \left( [N_{,x}]^T [N_{,x}] + [N_{,y}]^T [N_{,y}] \right) dx dy \\
 [M] &= - \int_{\Omega_e} \left( [N_{,x}]^T [N_{,x}] + [N_{,y}]^T [N_{,y}] \right) A^2(\theta(\phi^e)) dx dy \\
 [E] &= - \int_{\Omega_e} \left( [N_{,y}]^T [N_{,x}] - [N_{,x}]^T [N_{,y}] \right) A(\theta(\phi^e)) A'(\theta(\phi^e)) dx dy \\
 \{F; \lambda\}^e &= \int_{\Omega_e} [N]^T f(\phi^e, U^e; \lambda) dx dy
 \end{aligned} \tag{48}$$

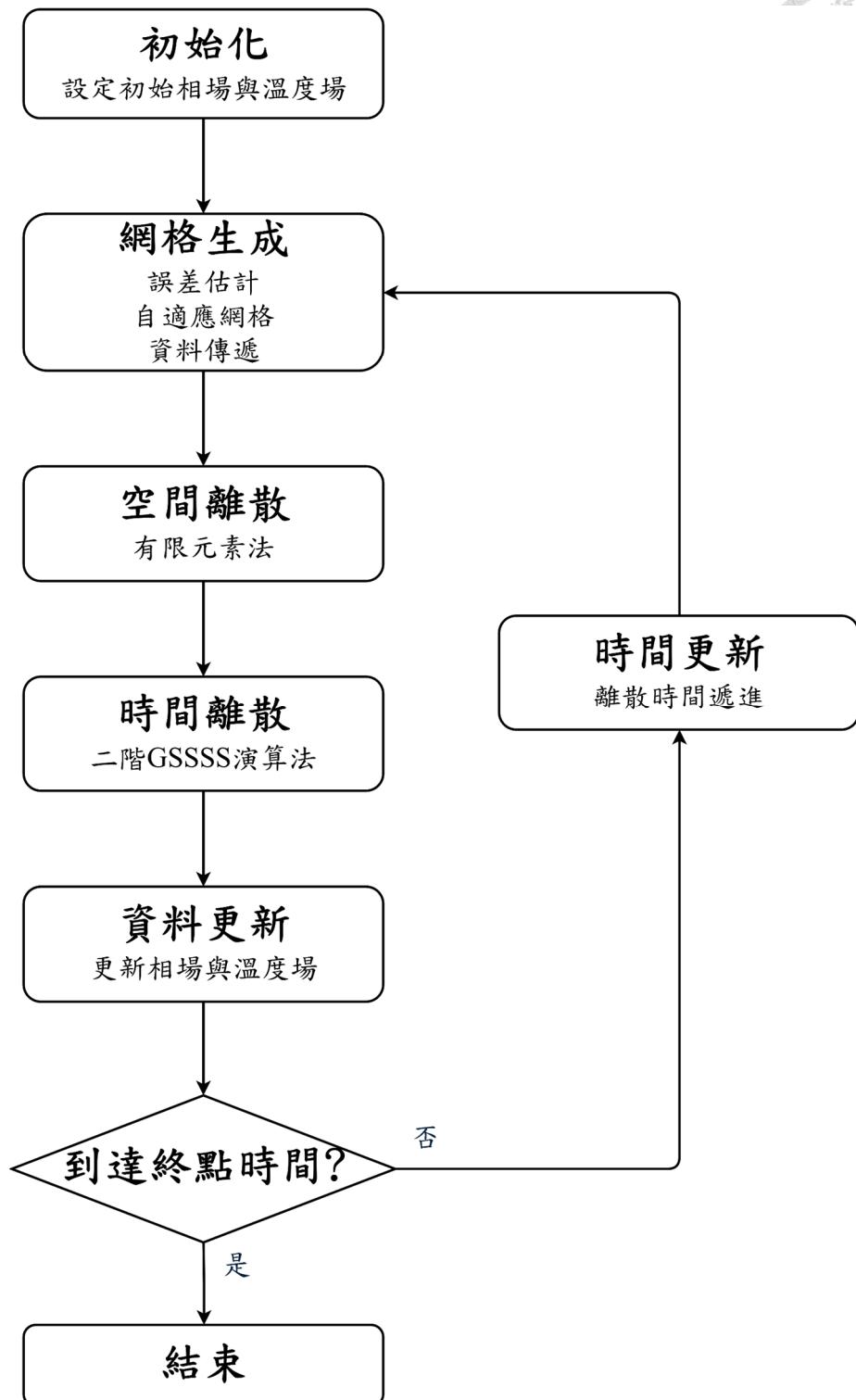
整個模型的計算過程可以利用與 2.2 節相同的數值方法並搭配 2.3 節的動態結構化自適應網格演算法進行。

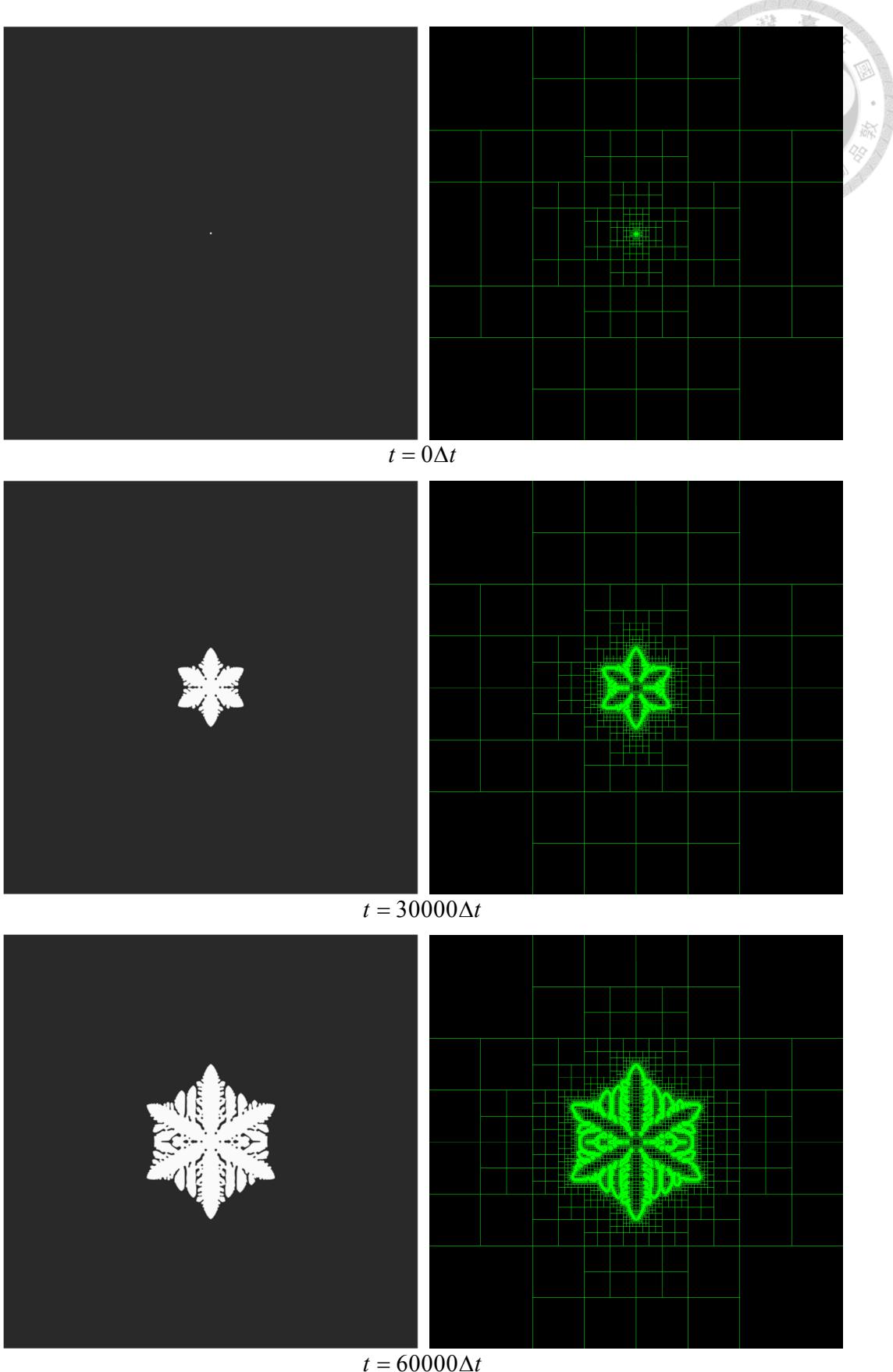
模擬的初始條件為  $\phi(\mathbf{x}, t=0) = -\tanh((d-r)/2^{0.5})$ 、 $U(\mathbf{x}, t=0) = -0.8(\phi/2 - 0.5)$ ，其中  $d$  為座標點至模型中心點的距離，而  $r = 3.2$  為初始晶種的半徑， $D_l = 2$ ， $\varepsilon_6 = 0.05$ 。時間離散的每一步為  $\Delta t = 0.005$  s，空間離散中最小的元素  $\Delta x_{\min} = 1.0 \mu m$ ，網格細分的最高階層為 11 階，模型尺度為  $(1.0 \times 2^{11})^2 = 2048 \times 2048 \mu m^2$ ，而模擬進行的流程如圖三十四所示。

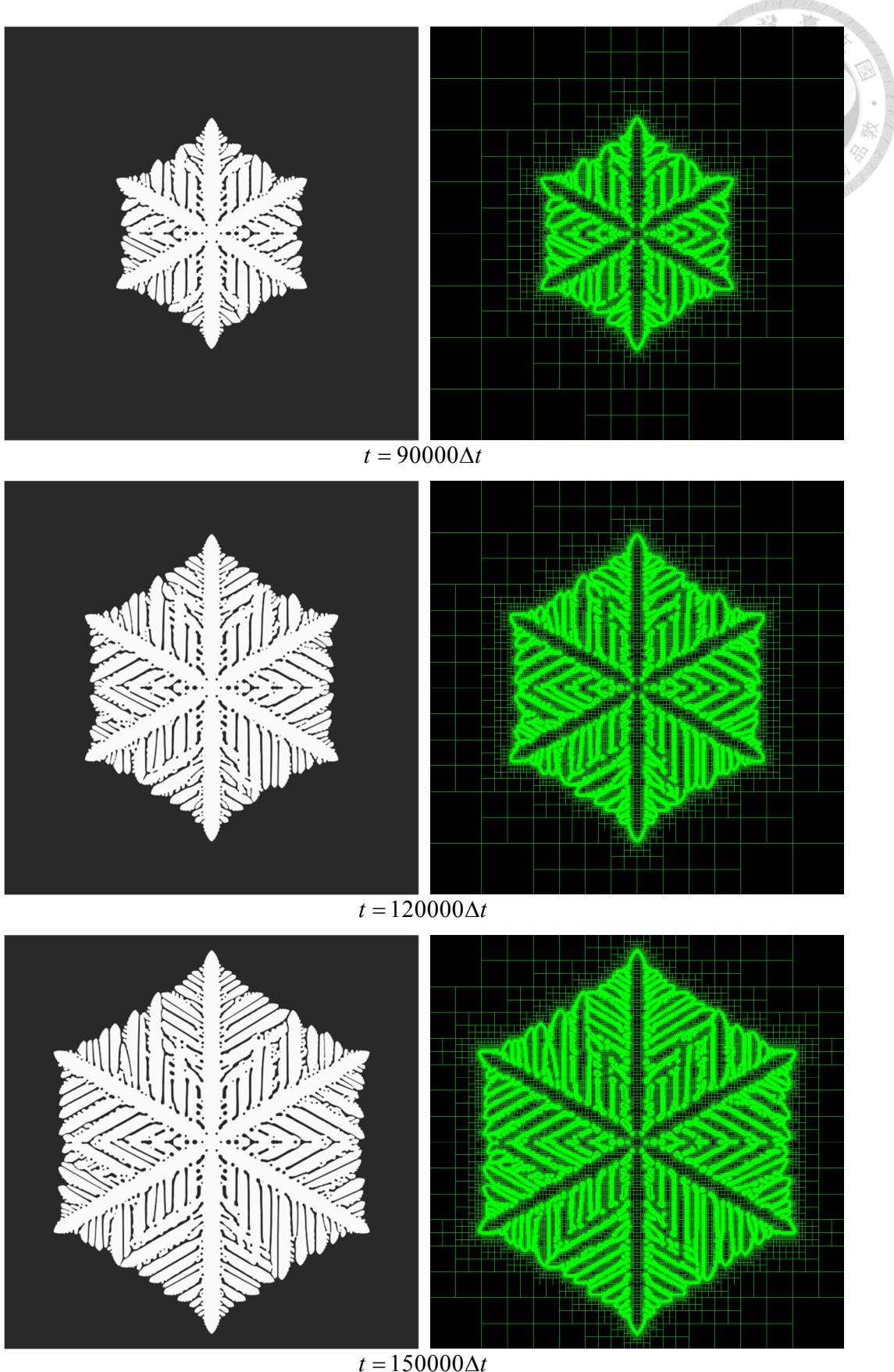
動態模擬過程如圖三十五所示，這是一個冰晶於過冷環境中成長的模擬，相似於雪花形成的過程，在模擬的過程中會有六個主要的枝幹，而每個枝幹會衍生出樹枝狀突出。在冰晶的成長過程中，水和冰的界面會隨著時間移動，透過自適應網格演算法能夠快速細分並將計算資源集中在界面處。這象徵有限元素法與動態結構化自適應網格已成功結合，並能夠被應用於複雜相場模型中，完成在數值模擬工具的準備。

經過第二章針對相場法與數值模擬方法的詳細說明後，接下來將於第三章進入冷凍鑄造法陶瓷懸浮液在冷凍調控下冰晶維結構成長的模型推導，並使用本節所介紹之相場模擬工具，應用自適應有限元素法(adaptive finite element method)與 GSSSS 時間積分演算法於冷凍鑄造法陶瓷懸浮液冷凍固化的模擬。





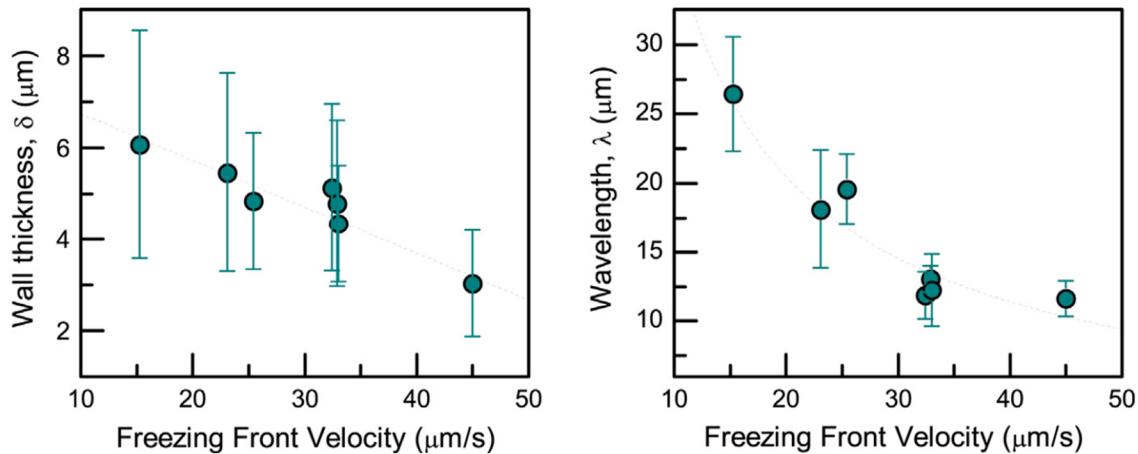




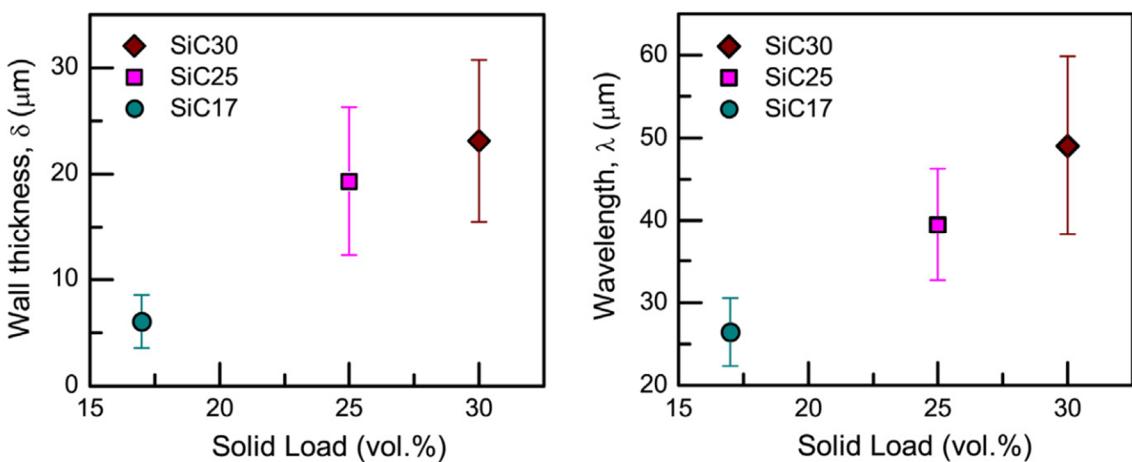
圖三十五：冰經過冷成長模型演化動態模擬過程(左)與自適應網格(右)截圖

### 第三章 冷凍鑄造法之微結構成長模擬

冷凍鑄造法中最關鍵的步驟為漿料的冷凍固化，冰晶昇華後留下的孔洞基本上就是試體燒結後內部的微結構；換句話說，冰晶生長的調控能決定試體最終的材料性質。經實驗研究發現，冷凍速度與漿料濃度對冰晶微結構的影響最為顯著(Deville 2008; Deville et al. 2006; Naglieri et al. 2013)，兩者皆會改變孔洞的大小與其層狀結構的厚度和間隔頻率(圖三十六、圖三十七)，因此模型開發的主要目標在呈現冷凍速度與漿料濃度兩變數對冰晶微結構生長的影響。本章首先會於 3.1 節介紹現有的幾種陶瓷懸浮液冷凍固化模型及其優缺點與模型限制，接著於 3.2 節提出更完善的二維及三維冷凍鑄造相場模型，最後於 3.3 節展示數值模擬結果並解決過去所有模型所無法模擬的二維及三維冰晶微結構生長預測。



圖三十六：結凍前緣速度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)關係圖(Naglieri et al. 2013)

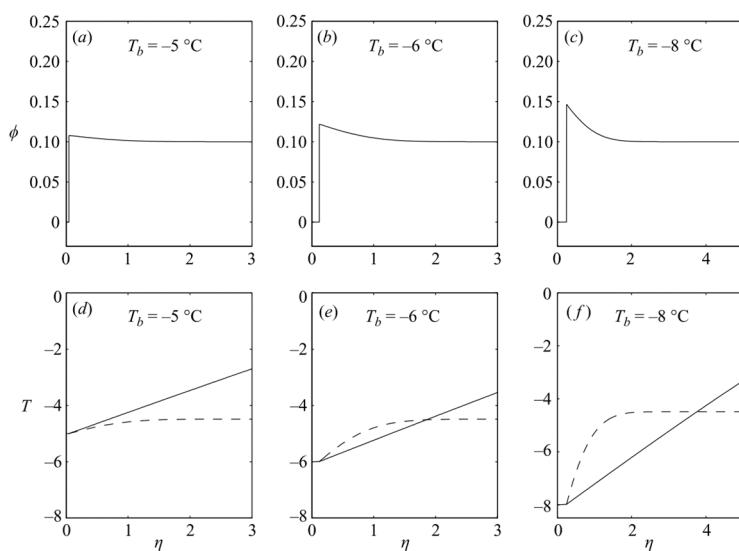


圖三十七：漿料濃度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)關係圖(Naglieri et al. 2013)

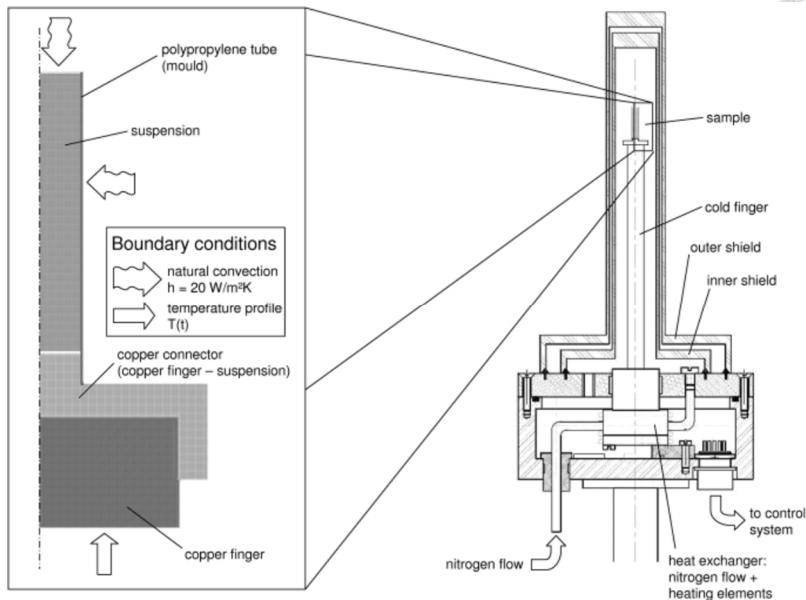
### 3.1 現有與冷凍鑄造法相關的數值模型

由於實驗參數調控複雜且耗時，過去曾有幾個研究團隊針對冷凍鑄造中的幾種主要現象進行數值模擬。包含高密度硬球系統冷凍固化模擬(Rintoul and Torquato 1996)、冷凍鑄造過程中陶瓷懸浮液濃度變化的一維數值模擬(Peppin et al. 2006)、三維冰晶前緣於陶瓷懸浮液中結凍速度的分子動力學模擬(Barr and Luijten 2010)、結凍速度的一維有限元素法模擬(Bareggi et al. 2011)、陶瓷顆粒大小影響冰晶成長的二維有限體積法模擬(El Hasadi and Khodadadi 2013)、冷凍鑄造過程中溫度場變化的二維有限元素法模擬(Husmann et al. 2015)。

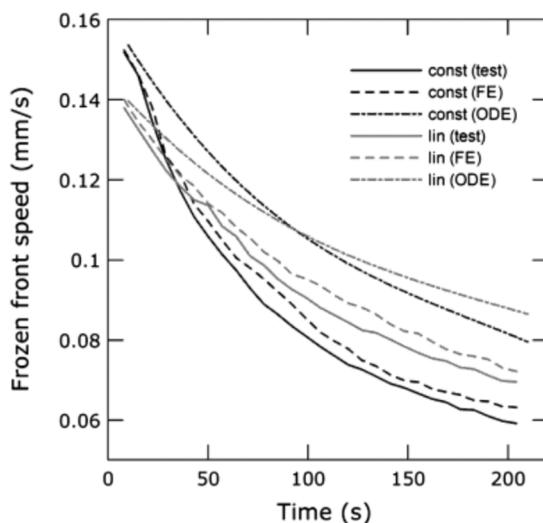
最早針對冷凍鑄造法的數學模型是由 Peppin 等人根據實驗結果所提出(Peppin et al. 2006)，此模型建構在硬球系統的假設中，使用 MATLAB ODE suit (Shampine and Reichelt 1997)求解，可分析陶瓷懸浮液方向性冷凍固化的過程(圖三十八)，且已能夠模擬陶瓷顆粒受擠壓而堆積於冰晶前緣的現象，以及實際溫度與結凍溫度的分布關係圖。然而，此一維數學模型即便能清楚呈現陶瓷懸浮液中冰晶與陶瓷顆粒間的交互作用，卻無法模擬出冷凍鑄造過程中冰晶特殊的二維樹枝狀結構。承接 Peppin 等人所提出的模型，Bareggi 等人將之套用於有二維邊界條件的有限元素法模擬中(Bareggi et al. 2011)，雖然受限於模型的維度仍然無法呈現樹枝狀的冰晶結構，但也成功計算出冷凍速度對冰晶結凍速度的影響，並與實驗數據相當契合。於 2013 年 El Hasadi 與 Khodadadi 也是利用 Peppin 等人的結果，使用 ANSYS Fluent 商業軟體進行模擬，並結合了流體的因素，嘗試模擬二維的陶瓷懸浮液固化情形(El Hasadi and Khodadadi 2013)，卻因模型本身並無相場的缺陷，導致模擬結果無法呈現冰晶與懸浮微粒的交互作用，而出現較不合理的濃度場分布。



圖三十八：陶瓷懸浮液濃度場與溫度場在不同冷凍溫度下的模擬結果(Peppin et al. 2006)

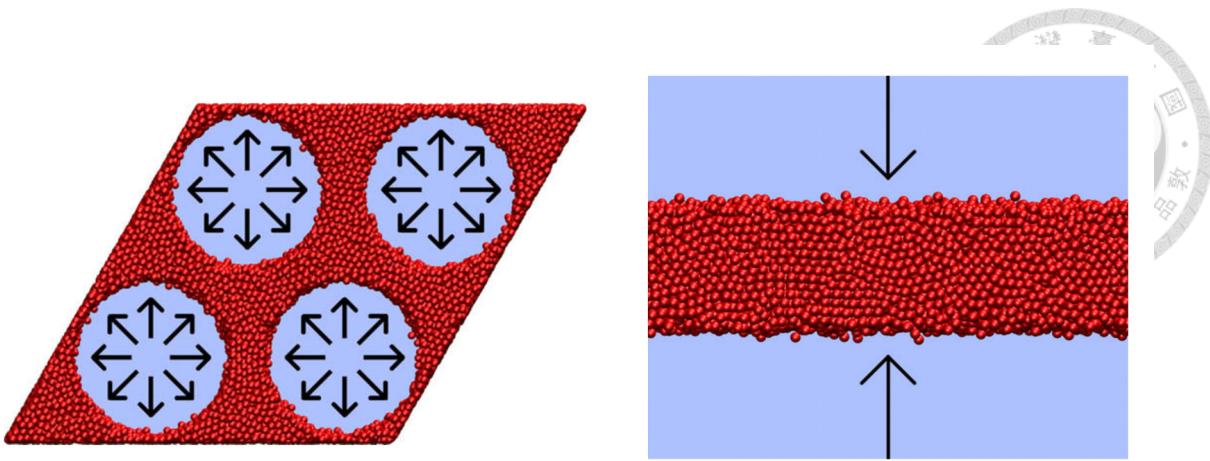


圖三十九：Bareggi 模型之邊界條件(Bareggi et al. 2011)



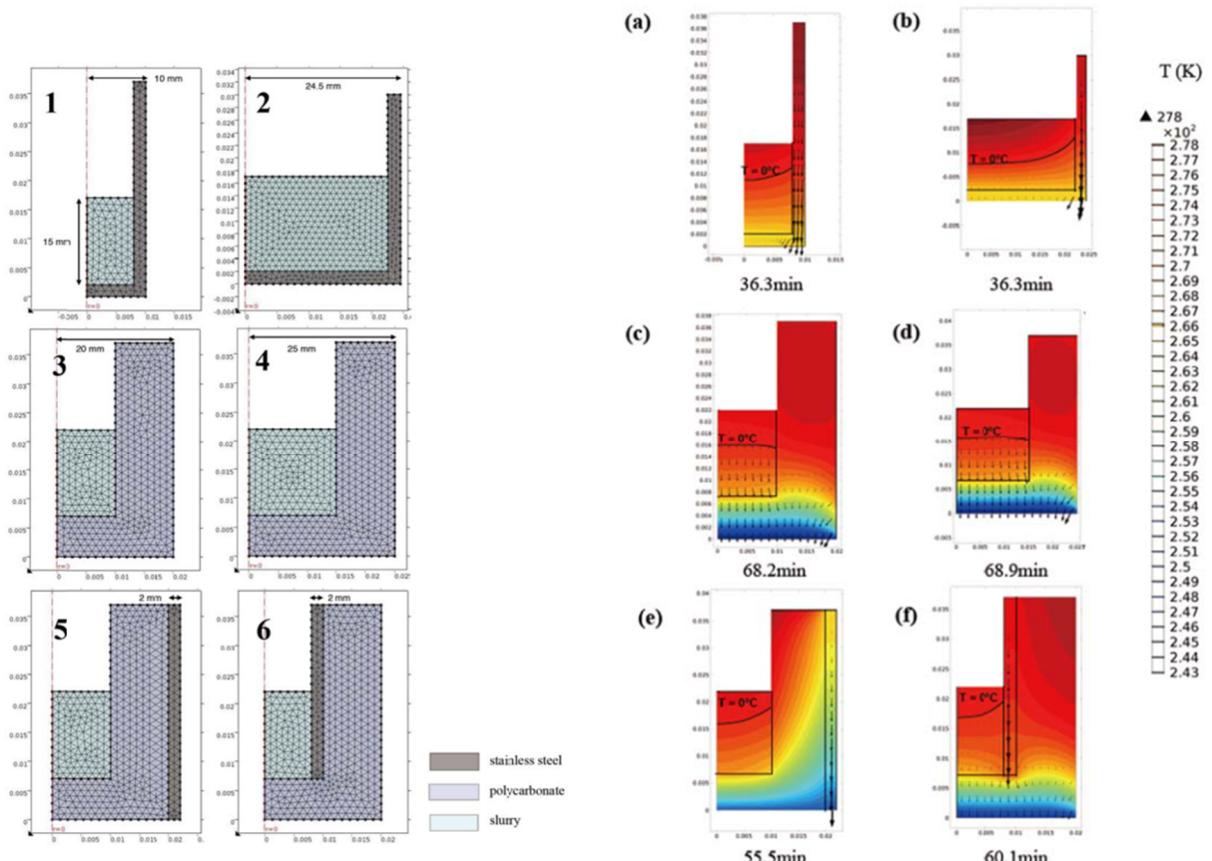
圖四十：冷凍速度隨時間變化之模擬、理論與實驗比較圖(Bareggi et al. 2011)

隨著電腦硬體計算速度提升，近年來越來越多人透過分子動力學模擬進行分析。Barr 與 Luijten 於 2010 年首次使用大型商用軟體 LAMMPS (Plimpton 1995) 進行冷凍鑄造法的三維分子動力學模擬(Barr and Luijten 2010)，不過模型尺度仍然受到計算資源的限制，即便整個模型的原子數已高達數十萬顆，且共需花費超過八萬 CPU 小時才能夠進行一次模擬，目前也只能夠針對冰晶冷凍前緣的成長現象(圖四十一左)，以及陶瓷懸浮液冷凍固化時陶瓷顆粒堆積的現象分別模擬(圖四十一右)，對於要能夠清楚呈現微結構的尺度仍相差甚鉅。此方法雖然無法模擬冰晶形成的樹枝狀結構，但在預測陶瓷顆粒大小與結凍速度共同對顆粒堆積造成影響還是十分有效(Li et al. 2013)。



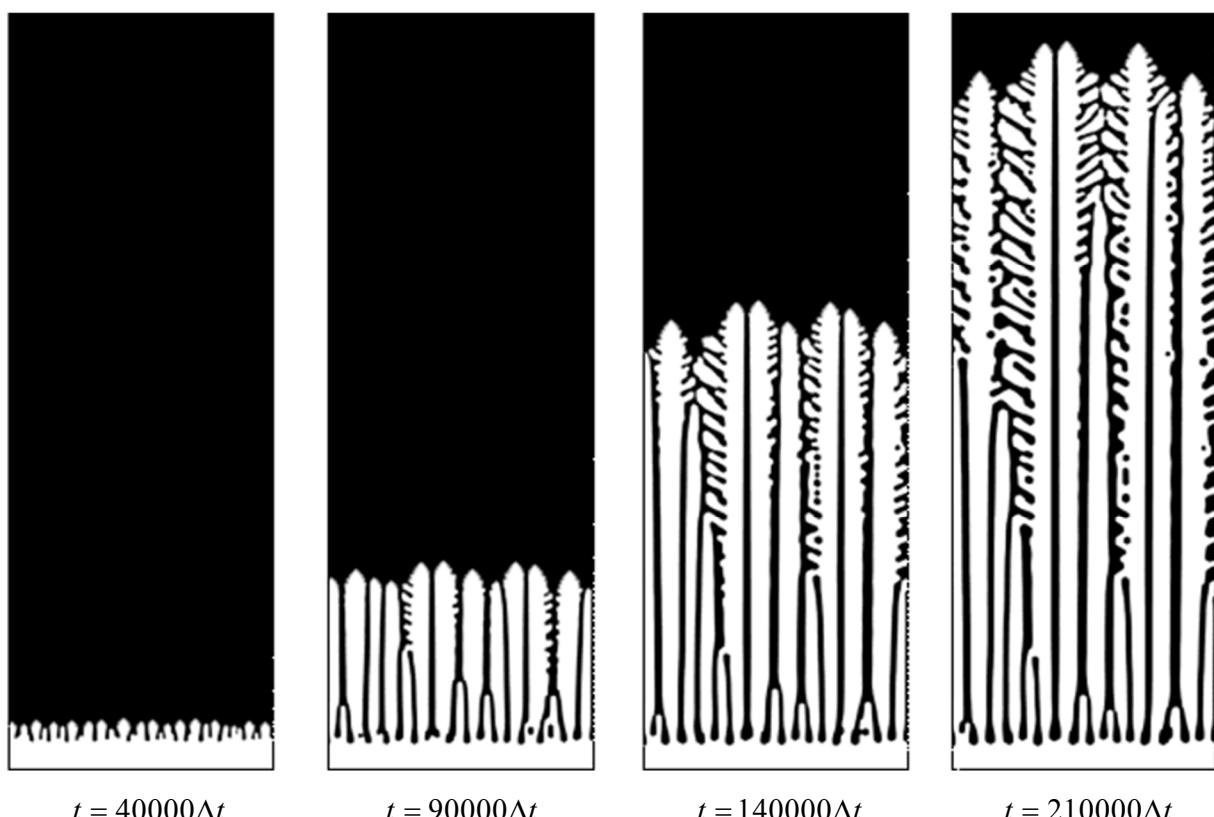
圖四十一：Barr 與 Luijten 的兩種冷凍鑄造模型(Barr and Luijten 2010)

最後是由 Husmann 等人於 2015 年提出的二維溫度場模型(Husmann et al. 2015)，使用 COMSOL Multiphysics® version 5.0 進行冷凍過程中熱傳的有限元素法模擬，呈現邊界條件與裝置幾何對溫度調控的影響(圖四十二)。這對實驗設置與溫度操控方面是一個相當實用的幫助，但若只有溫度場分布的變化，即便溫度是影響冰晶成長的關鍵因素，在微結構的預測上仍嫌不足。

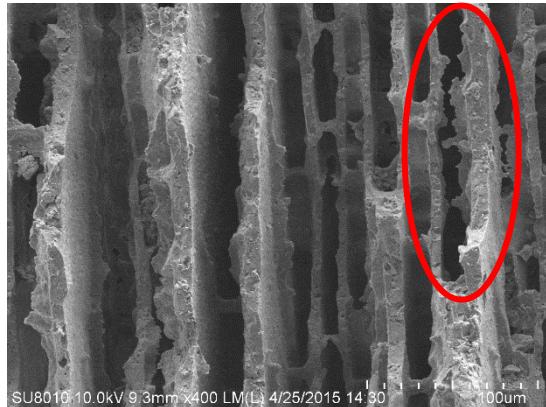


圖四十二：Husmann 等人使用有限元素法模擬冷凍過程中的溫度場(Husmann et al. 2015)

雖然在這十年內不斷有人提出與冷凍鑄造法相關的數值模型，但至今仍無人能夠透過數值模擬呈現冷凍鑄造法產品內獨特的分層樹枝狀孔洞微結構。本研究發現目前能夠模擬出最接近冷凍鑄造法樹枝狀微結構的模型為 2.4 節所介紹的均質材料過冷固化模型(式(42))，也就是冰晶單純於水中過冷固化的模擬，將晶種設置於模型底端一整排作為初始條件。冰晶的動態成長如圖四十三所示，白色為冰晶而黑色為未結凍的水，在此假設白色部分是燒結後留下的孔洞，而黑色會是陶瓷粉體堆積的地方。模擬結果已相當接近自清華大學陳柏宇教授實驗室取得的實驗數據(圖四十四)，卻擁有一個極大的缺陷：此模型是建立在冰以外的地方全部都為陶瓷材料的假設上。無法真實計算陶瓷懸浮微粒與冰晶之間的交互作用，更無法調控漿料濃度對微結構的影響；此外，這個模型是設置於過冷的初始條件中，因此也無法預測冷凍速度對微結構所造成的變化。有鑑於此，本研究將於 3.2 節首次針對陶瓷懸浮液的方向性冷凍固化現象，建立冷凍鑄造法於冷凍調控下微結構成長的數值模型，並透過實驗中關鍵的漿料濃度與冷凍速度兩參數的調控，進行微結構與材料性質之預測。



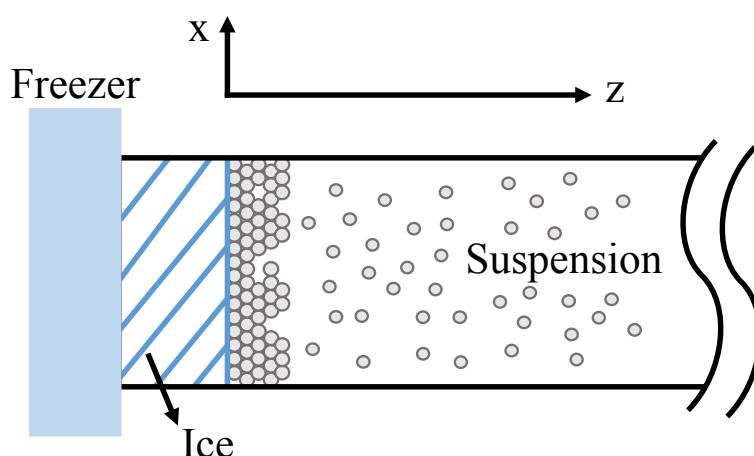
圖四十三：冰晶於過冷環境中成長之動態模擬圖



圖四十四：實驗(左)與模擬(右)結果比較圖

### 3.2 冷凍鑄造法微結構成長之相場法模型

如 3.1 節所介紹，許多學者曾嘗試以數值模擬來預測冷凍鑄造法中的特有物理現象，其中，Peppin 等人根據實驗現象提出在理論上完整的一維數學模型(圖四十五)，後續也有學者延續此模型透過傳統的二維有限元素法求解，然而，卻因為模型維度的限制而無法精準呈現其分層的樹枝狀微結構。即便如此，Peppin 模型已完善整理冷凍鑄造過程中關鍵的物理現象與假設，其中，懸浮液裡的懸浮微粒可視為具有擴散作用的質量流(mass flow)，非常類似二元合金的固化現象(Peppin et al. 2006; Peppin et al. 2007)。受到 Peppin 一維數值模型的啟發，本研究導入相場法於此模型中，並結合 Echebarria 等人所提出的二元合金固化模型(以提出此模型的四人姓氏字首簡稱為 EFKP 模型)(Echebarria et al. 2004)，重新建立完整的冷凍鑄造法模型，模擬陶瓷多孔材料內部分層樹枝狀結構的生成過程。



圖四十五：Peppin 一維冷凍鑄造模型示意圖(Peppin et al. 2007)

根據 Peppin 等人的模型，在冷凍固化的動態系統中，結凍前緣的現象被解釋為冰晶於陶瓷懸浮液中成長的過程，陶瓷微粒被擠壓直到最密堆積。一般來說，冷凍鑄造法所使用的陶瓷微粒通常介於 1 至 10 微米之間，冰晶的尺寸相對大非常多，可將陶瓷微粒視為一個集合系統。此外，實驗在製備漿料時為了避免陶瓷微粒聚合成大顆粒，會在懸浮液中加入分散劑以確保微粒不會沉澱，因此其動態行為可透過濃度場來描述，且無需考慮沉澱效應，因此冷凍鑄造模型與 EFKP 二元合金模型非常相似。

Peppin 模型與 EFKP 模型的比較如表一所示。兩模型的固液濃度分布設定相同，其中  $C$  為濃度場之序參量，而  $c_s$  和  $c_l$  分別表示固態和液態中的濃度， $k_e$  為偏析係數(segregation coefficient)。在冷凍鑄造實驗中， $k_e$  會隨著界面濃度以及結凍前緣速度  $V_n$  而改變。根據 Rempel 與 Worster 的研究(Rempel and Worster 1999)，在低速冷凍時，懸浮陶瓷微粒會幾乎完全被冰晶排開( $k_e \approx 0$ )；在高速冷凍時，微粒則會部分被包裹進冰晶中( $k_e > 0$ )。同樣地，在二元合金鑄造實驗中也會有相同的物理現象(Karma 2001; Peppin et al. 2006)。在濃度場擴散方程式與界面質量守恆方程式的部分，擴散率  $D = D(c)$  由低雷諾數的 Stokes-Einstein 方程式所決定，兩模型也是由相同的方程式所控制，只有維度上略有差別。Peppin 模型屬於一維方程式，因此濃度場只會朝著  $x$  方向擴散，而 EFKP 模型則不只侷限於一維。接著，在表面能的部分，兩模型均有考慮到 Gibbs-Thompson 效應，其中  $T_i$  為界面溫度， $T_m$  為熔點， $\gamma$  為界面之表面張力， $\rho_s$  為冰的密度， $L_f$  為潛熱， $\kappa$  為界面曲率， $m$  為理想化相圖中的筆直液相線斜率， $\Gamma = \gamma T_m / L_f$  為 Gibbs-Thompson 係數， $V_n$  為結凍正向速度， $\mu_k$  為線性運動學常數。由此條件可以發現，界面溫度越低則結凍前緣速度越快且界面曲率越大。而 EFKP 二元合金模型與 Peppin 冷凍鑄造模型最大的差別在於二元合金模型額外考慮了濃度場的效應，這是由於二元合金的兩種原料均是完美的溶質且溶解度會受溫度影響；然而冷凍鑄造系統中，水與陶瓷微粒形成的是非均勻混合物，只有水會結凍且懸浮微粒的濃度不太受溫度影響。最後兩模型都擁有具方向性的溫度場，其中  $G$  為溫度梯度， $V_p$  為冷凍速度。不使用自由擴散溫度場的原因除了溫度梯度控制的方便性，也較易於模擬實驗設置中冷凍速度的調控。在 Peppin 模型中，溫度只能隨著一個維度變化，而在 EFKP 模型中則可調控任意溫度梯度的方向。



表一：Peppin 模型與 EFKP 模型比較表

模型	Peppin (Peppin et al. 2006)	EFKP (Echebarria et al. 2004)
界面濃度分布	$c_s = k_e c_l$	$c_s = k_e c_l$
濃度場擴散方程式	$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right)$	$\frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \nabla^2 c$
界面質量守恆方程式	$(c_l - c_s) V_n = -D \frac{\partial c}{\partial n}$	$(c_l - c_s) V_n = -D \frac{\partial c}{\partial n}$
Gibbs-Thompson 條件	$T_i = T_m - \frac{\gamma T_m}{\rho_s L_f} \kappa$	$T_i = T_m -  m  c_l - \Gamma \kappa - V_n \frac{1}{\mu_k}$
溫度場	$T = T_0 + G(x - V_p T)$	$T = T_0 + G(y - V_p T)$

經過兩模型的比較可發現，Peppin 模型算是 EFKP 模型的一類特例，冷凍鑄造過程的模擬因此能透過 EFKP 模型的微調來建立，包含相圖、邊界速度、溫度效應的改寫，物理模型如下：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (49)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (50)$$

$$c_l (1-k) V_n = -D \frac{\partial c}{\partial n} \quad (51)$$

$$L_f V_n = c_p \alpha \left( \frac{\partial T_s}{\partial n} - \frac{\partial T_l}{\partial n} \right) \quad (52)$$

$$T_i = T_m - |m| c_l - \Gamma \kappa - \beta V_n \quad (53)$$

相較於式(1)純物質的冷凍固化物理模型，此物理模型中多了描述濃度場擴散的式(49)以及描述界面質量守恆的式(51)，且在表面能 Gibbs-Thompson 方程式中更增添濃度場的效應。此外，雖然整個系統包含相、濃度以及溫度三個場，但溫度場在此將以給定的條件來模擬實驗中的溫度控制：



$$T = T_0 + G(y - V_p t) \quad (54)$$

冷凍鑄造相場模型如同第二章所介紹，與純物質冷凍固化模型一樣，是從整個系統的自由能泛函開始推導：

$$F = \int_V \left\{ \frac{1}{2} |\varepsilon_\phi \nabla \phi|^2 + \frac{1}{2} |\varepsilon_c \nabla c|^2 + f(\phi, c, T) \right\} dV \quad (55)$$

其中

$$f(\phi, c, T) = Hg(\phi) + f_{\phi c}(\phi, c, T) \quad (56)$$

是由與相場相關的標準雙陷方程式(和純物質冷凍固化式(28)中的  $g(\phi)$  相似)

$$g(\phi) = \left( -\frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{4} \right) \quad (57)$$

以及結合相、濃度、溫度三個場的耦合方程式  $f_{\phi c}(\phi, c, T)$  所組成。 $H$  同樣為相變的能量障礙，而  $\varepsilon_c \equiv \sqrt{H}W_c$ 、 $\varepsilon_\phi \equiv \sqrt{H}W_\phi$ ，且  $\varepsilon_c$  相較於  $\varepsilon_\phi$  對總自由能的貢獻在模型中可以被忽略。接著，透過變分以獲得冷凍鑄造模型的動態方程式，非守恆的相場與守恆的濃度場分別由 Cahn-Hilliard 方程式與 Allen-Cahn 方程式所主導：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -K(\phi) \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (58)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left( M(c) \nabla \frac{\delta F}{\delta c} \right) \quad (59)$$

其中  $K(\phi)$  為相場流動率(運動學常數)， $M(c)$  為濃度場流動率。式(59)能夠以質量守恆方程式的形式解釋：

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot J_c = 0 \quad (60)$$

而  $J_c = M \nabla \mu$  為質量流密度， $\mu = \frac{\delta F}{\delta c}$  為化學能。

結合式(54)、式(58)以及式(59)即可組合成最終的冷凍鑄造模型，而其中關鍵在於自由能密度耦合項  $f_{\phi c}(\phi, c, T)$  的選擇，不同的耦合方程式能夠模擬不同的物理現象。本研究根據 Peppin 等人的結論，選擇使用 EFKP 二元合金固化模型的自由能密度耦合方程式(Echebarria et al. 2004)：



$$f_{\phi c}(\phi, c, T) = f^s(T_m) - (T - T_m)s(\phi) + \frac{RT_m}{v_0}(c \ln c - n) + \varepsilon(\phi)c \quad (61)$$

此方程式的目標在推導出穩態性質滿足不連續邊界物理模型(式(49)至式(53))的自由能泛函，將自由能泛函代入不連續邊界模型中，則能夠解出耦合項的係數，詳細完整的推導可以參考以下文獻(Echebarria et al. 2004; Karma 2001; Provatas and Elder 2010)。最後得到相場

$$\tau_\phi [1 - (1-k)T] \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot [W_\phi^2 \nabla \phi] + \phi - \phi^3 - \lambda (1 - \phi^2)^2 (U + T) \quad (62)$$

與濃度場

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [(1+k) - (1-k)\phi] \frac{\partial U}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( D \frac{1-\phi}{2} \nabla U + \frac{1}{2\sqrt{2}} [1 + (1-k)U] \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \\ &\quad + [1 + (1-k)U] \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (63)$$

其中式(62)只比純物質冷凍固化模型的相場(式(38))多出了濃度場的耦合項。

為模擬真實材料的異向性生長現象，與 2.4 節推導純物質冷凍固化模型的概念相同，表面能中會加入異向性條件如式(31)與式(33)，並於耦合項中加入熱雜訊  $\xi$ 。在轉換成無因次形式後，可得到最終的冷凍鑄造相場法二維模型(64)及三維模型(65)：

$$\begin{aligned} [1 - (1-k)T] A^2(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \nabla \cdot [A^2(\theta) \nabla \phi] + \phi - \phi^3 - \lambda (1 - \phi^2)^2 (U + T + \xi) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial x} \left[ |\nabla \phi|^2 A(\theta) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \phi_{,x}} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ |\nabla \phi|^2 A(\theta) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \phi_{,y}} \right] \\ \frac{1}{2} [(1+k) - (1-k)\phi] \frac{\partial U}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( D \frac{1-\phi}{2} \nabla U + \frac{1}{2\sqrt{2}} [1 + (1-k)U] \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \\ &\quad + [1 + (1-k)U] \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} [1 - (1-k)T] A^2(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \nabla \cdot [A^2(\theta) \nabla \phi] + \sum_{m=x,y,z} \frac{\partial}{\partial x} \left[ |\nabla \phi|^2 A(\theta) \frac{\partial A(\theta)}{\partial \phi_{,m}} \right] \\ &\quad + \phi - \phi^3 - \lambda (1 - \phi^2)^2 (U + T + \xi) \\ \frac{1}{2} [(1+k) - (1-k)\phi] \frac{\partial U}{\partial t} &= \nabla \cdot \left( D \frac{1-\phi}{2} \nabla U + \frac{1}{2\sqrt{2}} [1 + (1-k)U] \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \\ &\quad + [1 + (1-k)U] \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (65)$$



其中  $\lambda$  為耦合係數，

$$k = k_e \frac{(1 - c_s)}{(1 - c_l)} \quad (66)$$

為高濃度溶液之偏析係數，

$$U = \frac{\left\{ \frac{2c}{c_l^0 [1 + k - (1 - k)\phi]} \right\}^{-1}}{1 - k} \quad (67)$$

為無因次化的濃度場， $c_l^0$  為陶瓷微粒在水中的最大體積濃度，在此假設為最密堆積 74%，

$$T = \frac{y - V_p t}{l_r} \quad (68)$$

為溫度場的控制，

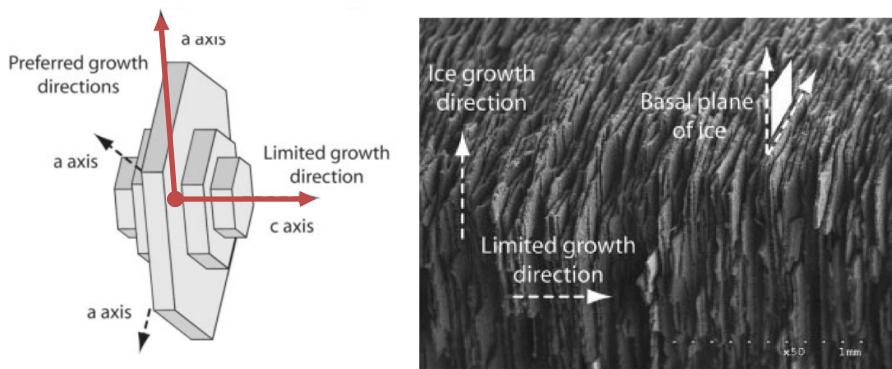
$$l_r = \frac{|m|(1 - k)c_l^0}{G} \quad (69)$$

則是溫度擴散長度(thermal length)，在異相性的調控方面也與純物質冷凍固化模型相同：

$$A(\theta) = 1 + \varepsilon_m \cos(m(\theta - \theta_0)) \quad (70)$$

$$\theta \equiv \tan^{-1}\left(\frac{\partial \phi / \partial y}{\partial \phi / \partial x}\right) \quad (71)$$

不過對稱性如圖四十六所示，選擇冷凍鑄造過程中冰晶垂直平面成長的  $m = 4$ ，而表面能異相性的強度為  $\varepsilon_4 = 0.05$ ，此外還能夠透過  $\theta_0$  做異相性偏離角度的選擇。



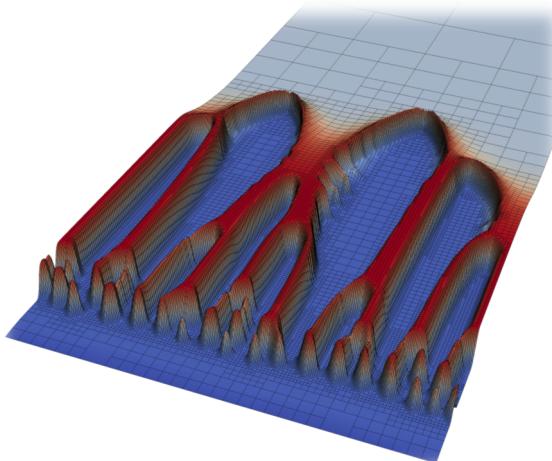
圖四十六：冷凍鑄造過程冰晶成長之異相性(Deville 2008)

結合 EFKP 二元和金模型以及 Peppin 模型，本研究成功建立出冷凍鑄造法透過方向性冷凍來調控冰晶成長的二維及三維數值模型，模型主要是由相場(式(64)/(65)上)、陶瓷微粒濃度場(式(64)/(65)下)與溫度場(式(54))三條方程式所組成。接著便能以數值方法求解。詳細的流程、參數研究以及結果分析將於 3.3 節展示。



### 3.3 數值模擬

本研究的單核模擬軟體是由 C++搭配 Eigen 3.2.8 組件所撰寫而成，而平行化軟體則是建立在 deal.II 軟體框架(Bangerth et al.)上，同樣也是以 C++撰寫而成。冷凍鑄造模型(式(64))是由兩條二階的偏微分方程式所組成，空間與時間積分方法皆與 2.4 節相同，使用本研究開發之凝固動力學相場法模擬軟體計算，透過自適應有限元素法搭配 GSSSS 時間積分演算法求解此動態系統，並使用 2.3 節所介紹之動態結構化自適應網格演算法來加速模擬，得以快速模擬大尺度下之細微結構生長(圖四十七)。



圖四十七：動態結構化自適應網格應網格於冷凍鑄造相場法模擬

透過 Galerkin 有限元素法，相場  $\phi$  以及陶瓷微粒濃度場  $U$  使用相同元素進行空間離散化取得線性方程組， $\phi$  與  $U$  則可由形狀函數內插求得：

$$\begin{aligned}\phi^{(e)} &= \sum_i \phi_i^{(e)} N_i(x, y) \\ U^{(e)} &= \sum_i U_i^{(e)} N_i(x, y)\end{aligned}\quad (72)$$

其中  $N_i$  為 Q4 到 Q8 元素的形狀函數。經由分部積分得弱積分(weak form)

$$\left[ \begin{array}{cc} \mathbf{C}_{11} & \mathbf{0} \\ \mathbf{C}_{21} & \mathbf{C}_{22} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \dot{\phi} \\ \dot{U} \end{array} \right\} + \left[ \begin{array}{cc} \mathbf{K}_{11} & \mathbf{0} \\ \mathbf{K}_{21} & \mathbf{K}_{22} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \phi \\ U \end{array} \right\} = \left[ \begin{array}{c} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{0} \end{array} \right] \quad (73)$$



各矩陣可由以下積分式得到：

$$\begin{aligned}
 \mathbf{C}_{11} &= \int_{\Omega_e} \left(1 - (1-k)T^e\right) A^2(\theta(\phi^e)) [N]^T [N] dx dy \\
 \mathbf{C}_{21} &= \int_{\Omega_e} -\frac{1}{2} \left(1 - (1-k)U^e\right) [N]^T [N] dx dy \\
 \mathbf{C}_{22} &= \int_{\Omega_e} \frac{1}{2} \left((1+k) - (1-k)\phi^e\right) [N]^T [N] dx dy \\
 \mathbf{K}_{11} &= \int_{\Omega_e} A^2(\theta(\phi^e)) \left([N_{,x}]^T [N_{,x}] + [N_{,y}]^T [N_{,y}]\right) \\
 &\quad + A(\theta(\phi^e)) A'(\theta(\phi^e)) \left([N_{,y}]^T [N_{,x}] - [N_{,x}]^T [N_{,y}]\right) dx dy \\
 \mathbf{K}_{21} &= \int_{\Omega_e} \frac{1}{2\sqrt{2}|\nabla\phi|} \left(1 + (1-k)U^e\right) \frac{\partial\phi}{\partial t} \left([N_{,x}]^T [N_{,x}] + [N_{,y}]^T [N_{,y}]\right) dx dy \\
 \mathbf{K}_{22} &= \int_{\Omega_e} D \frac{1-\phi^e}{2} \left([N_{,x}]^T [N_{,x}] + [N_{,y}]^T [N_{,y}]\right) dx dy \\
 \mathbf{F}_1 &= \int_{\Omega_e} [N]^T \left(\phi^e \left(1 - \phi^e\right) - \lambda \left(1 - \phi^2\right)^2 \left(U^e + T^e\right)\right) dx dy
 \end{aligned} \tag{74}$$

模擬的初始條件為：

$$\phi_0(x, y) = \begin{cases} -\tanh\left((y-h)/\sqrt{2}\right) \\ \text{or} \\ -\tanh\left((d-r)/\sqrt{2}\right) \end{cases} \tag{75}$$

$$U_0(x, y) = \frac{\left\{ \frac{2c_0}{c_l^0 [1 + k - (1-k)\phi_0(x, y)]} \right\}^{-1}}{1-k} \tag{76}$$

其中  $h$  為初始冰晶厚度， $d$  為座標點至晶種中心點的距離，而  $r = 3.2$  為初始晶種的半徑。時間離散的每一步為  $\Delta t = 0.005$  s，空間離散為最小的元素  $\Delta x_{\min} = 0.8$ ，模型長度單位為  $0.43\ \mu m$ ，網格細分最高階層為 11 階，模型尺度為  $(0.125 \times 1) \times 0.43 \times 2^{11} = 110 \times 880$ 。

如 2.2 節所介紹，相場模型序參量因界面處的快速變化而具高剛性，為確保解的穩定性與演算法推導的方便性，其時間積分在傳統上通常是透過顯隱型演算法混用的方式求解，不但限制了時步的大小，也無法讓方程組同時計算，更降低解的精準度。本研究因此使用無條件穩定且具時間上二階準確的 GSSSS 演算法(Huang et al. 2016; Shimada et al. 2015)，同時計算冷凍鑄造法微結構成長模型中的相場與濃度場。首先將式(73)簡化為

$$\dot{u} = \mathbf{C}^{-1} (-\mathbf{K}u + \mathbf{F}) \tag{77}$$



初始條件為

$$u(t=0) = u_0 \quad (78)$$

接著，針對(77)寫出預估校正式

$$\tilde{u} = \tilde{\mathbf{C}}^{-1}(-\tilde{\mathbf{K}}\tilde{u} + \tilde{\mathbf{F}}) \quad (79)$$

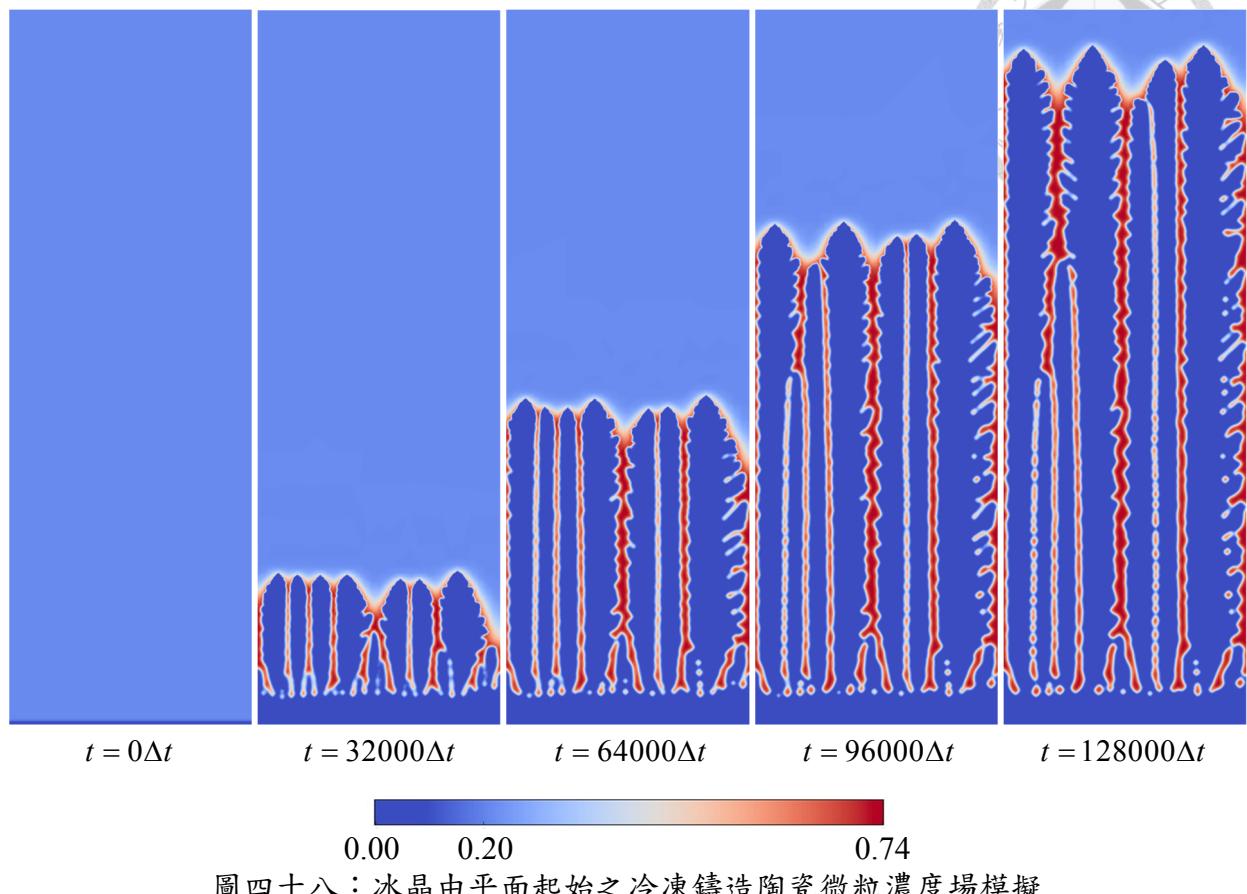
其中 $\sim$ 表示在 $t=t_{n+W_1}$ 的預估值：

$$\begin{aligned}\tilde{u} &= (\Lambda_6 W_1 - 1)\dot{u}_n + \Lambda_6 W_1 \dot{u}_{n+1} \\ \tilde{u} &= u_n + \Lambda_4 W_1 \Delta t \dot{u}_n + \Lambda_5 W_2 \Delta t (\dot{u}_{n+1} - \dot{u}_n) \\ \tilde{\mathbf{C}} &= \mathbf{C}(\tilde{u}, \tilde{u}, t_{n+W_1}) \\ \tilde{\mathbf{K}} &= \mathbf{K}(\tilde{u}, \tilde{u}, t_{n+W_1}) \\ \tilde{\mathbf{F}} &= \mathbf{F}(\tilde{u}, \tilde{u}, t_{n+W_1})\end{aligned} \quad (80)$$

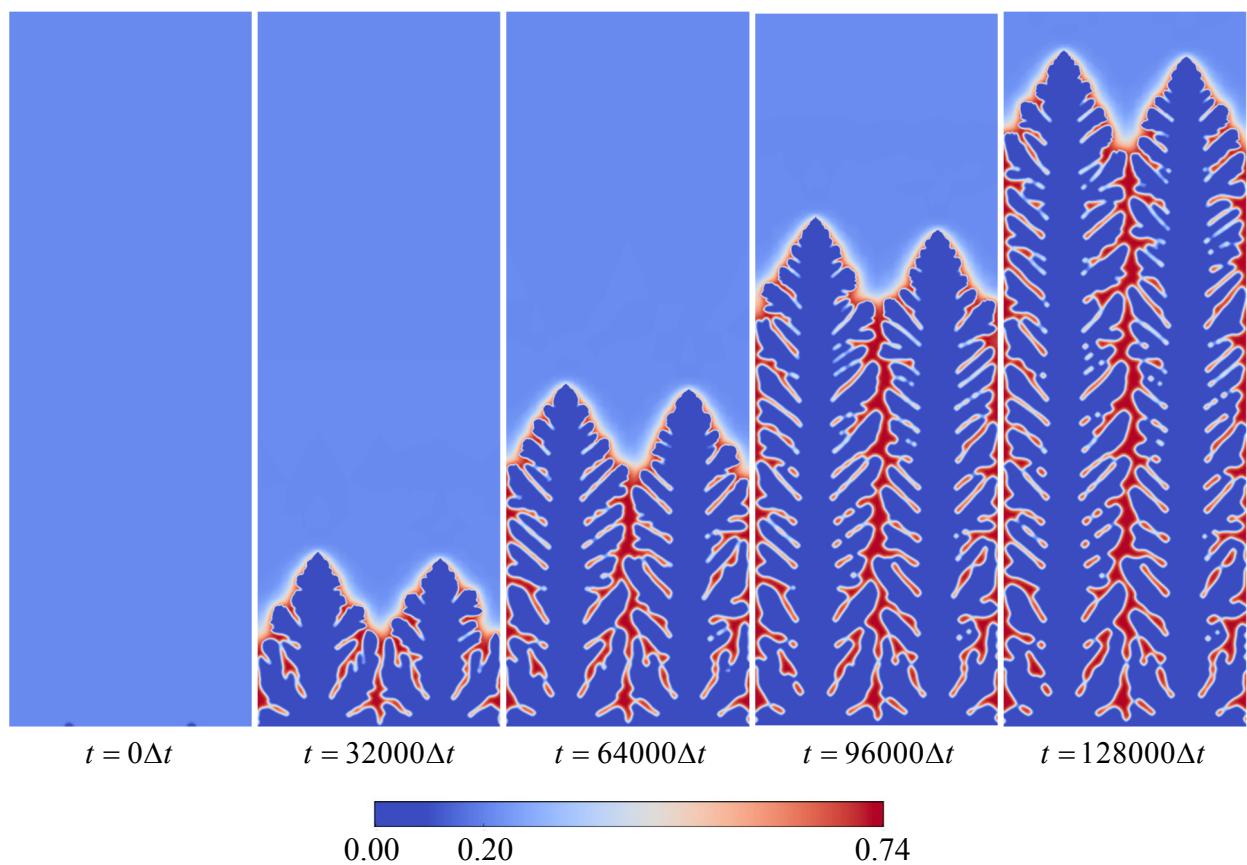
參數定義與式(13)、式(14)相同。藉由 GSSSS 家族中的顯型演算法快速計算，除了能穩定且同時處理整個方程組，還可獲得具有相同時步、精準度足夠的解。藉由數值模擬，冷凍鑄造法微結構成長模型能夠透過初始冰晶分布  $\phi_0(x, y)$ 、初始微粒濃度  $c_0$ 、結凍前緣速度  $V_p$  與異相性偏角  $\theta_0$  模擬實驗參數的調控。

### 3.4 參數研究及實驗比較

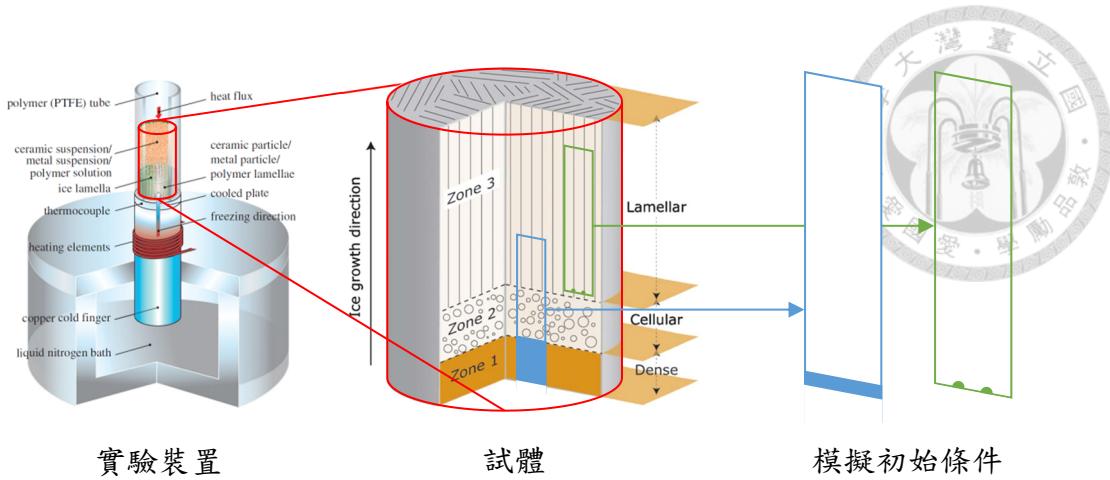
透過初始冰晶分布能夠模擬冷凍鑄造過程中不同階段的結構生長，圖四十八為冰晶由平面開始生長之模擬，模擬實驗前段冰晶成長的行為(圖五十藍色區塊)；而圖四十九則是由底部兩顆晶種為起始相場，模擬實驗後段冰晶成長出的結構(圖五十中綠色區塊)。此外，由濃度場的動態演化可以看出與許多實驗中完全相同的物理行為。如 1.2 節所介紹，許多文獻指出冰晶能夠將陶瓷微粒推擠排開，陶瓷微粒因而堆積於冰晶前端與冰晶間(圖五十一)，累積成高濃度之陶瓷坯體，也就是經燒結後形成的多孔洞材料結構(Deville et al. 2009; Peppin et al. 2006)。在模擬中也能夠發現相同的物理現象，陶瓷微粒濃度會累積於冰晶間，且高濃度的陶瓷微粒能夠與冰晶產生交互作用，干擾冰晶的成長。



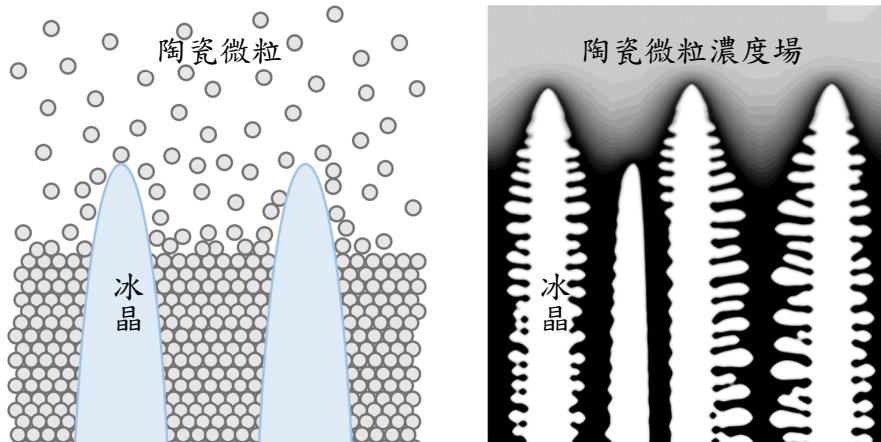
圖四十八：冰晶由平面起始之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬



圖四十九：冰晶由兩晶種起始之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬

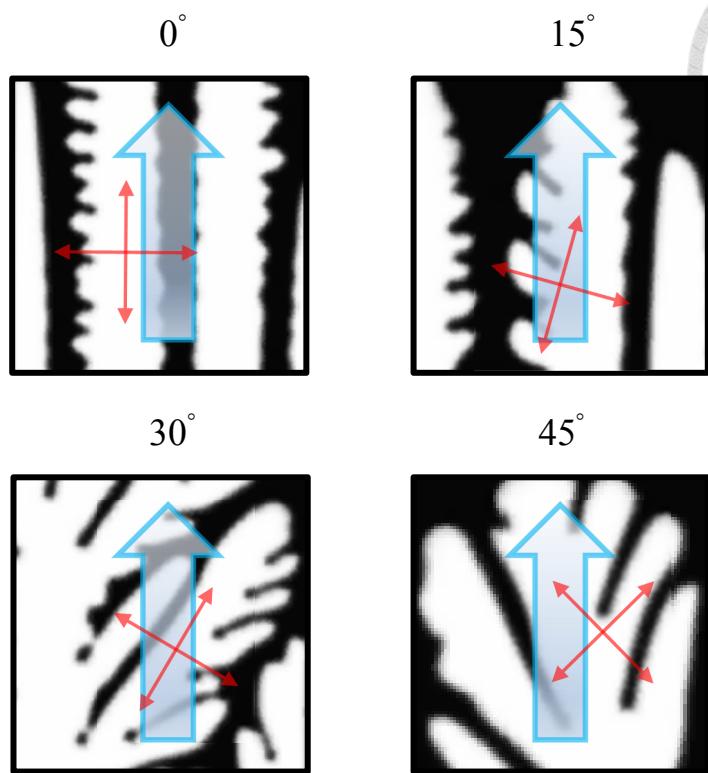


圖五十：冷凍鑄造過程中模擬初始條件與試體成長各階段結構對應圖(Deville et al. 2006; Wegst et al. 2010)



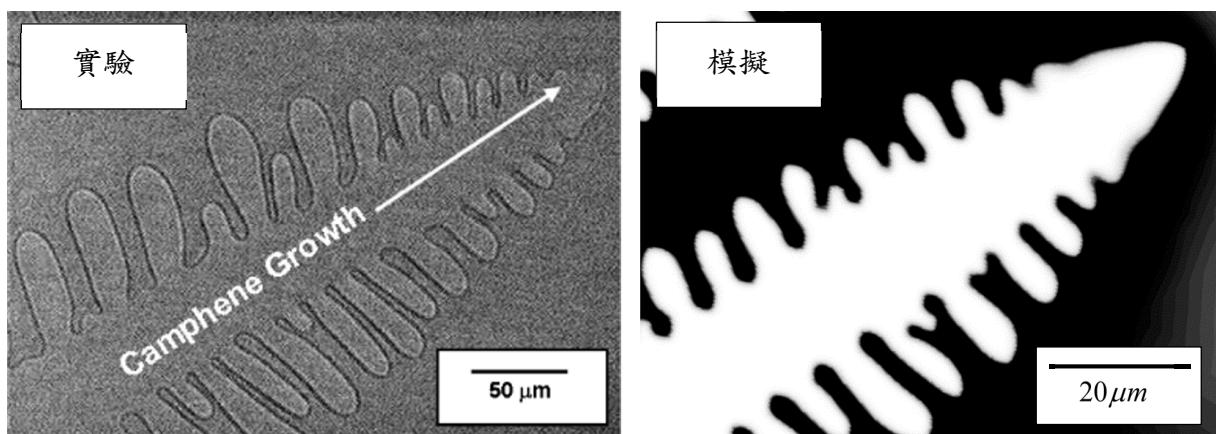
圖五十一：陶瓷微粒受冰晶推擠累積與模擬濃度場假設示意圖

除了初始冰晶分布之外，結晶之異向性偏好也是此模型中給予人為調控的參數，透過異相性偏角  $0 \leq \theta_0 \leq \pi/4$  的選擇，能夠再現實驗中異向性結晶的現象(Deville et al. 2007; Launey et al. 2010)，更可應證結晶生長偏好方向與冷凍梯度方向夾角所造成不同樹枝狀結構的理論(Nagashima and Furukawa 1997; Young et al. 1987)。圖五十二為四種不同異向性偏角( $0$ 、 $\pi/12$ 、 $\pi/6$ 、 $\pi/4$ )在相同初始微粒濃度( $c_0 = 30\%$ )與相同結凍前緣速度( $V_p = 60 \mu\text{m}/\text{s}$ )下的模擬結果，異向性參數在數值上能夠控制相場(式(62))的擴散，於模擬中能夠呈現結晶成長異相性偏好(圖五十二紅色箭頭)與冷凍梯度(圖五十二藍色箭頭)共同對樹枝狀結構方向性成長所造成的影響。在異向性偏角較低時，會由冷凍梯度主導主幹的成長方向，但隨著偏角提高，主幹成長方向的偏折則會越趨明顯。

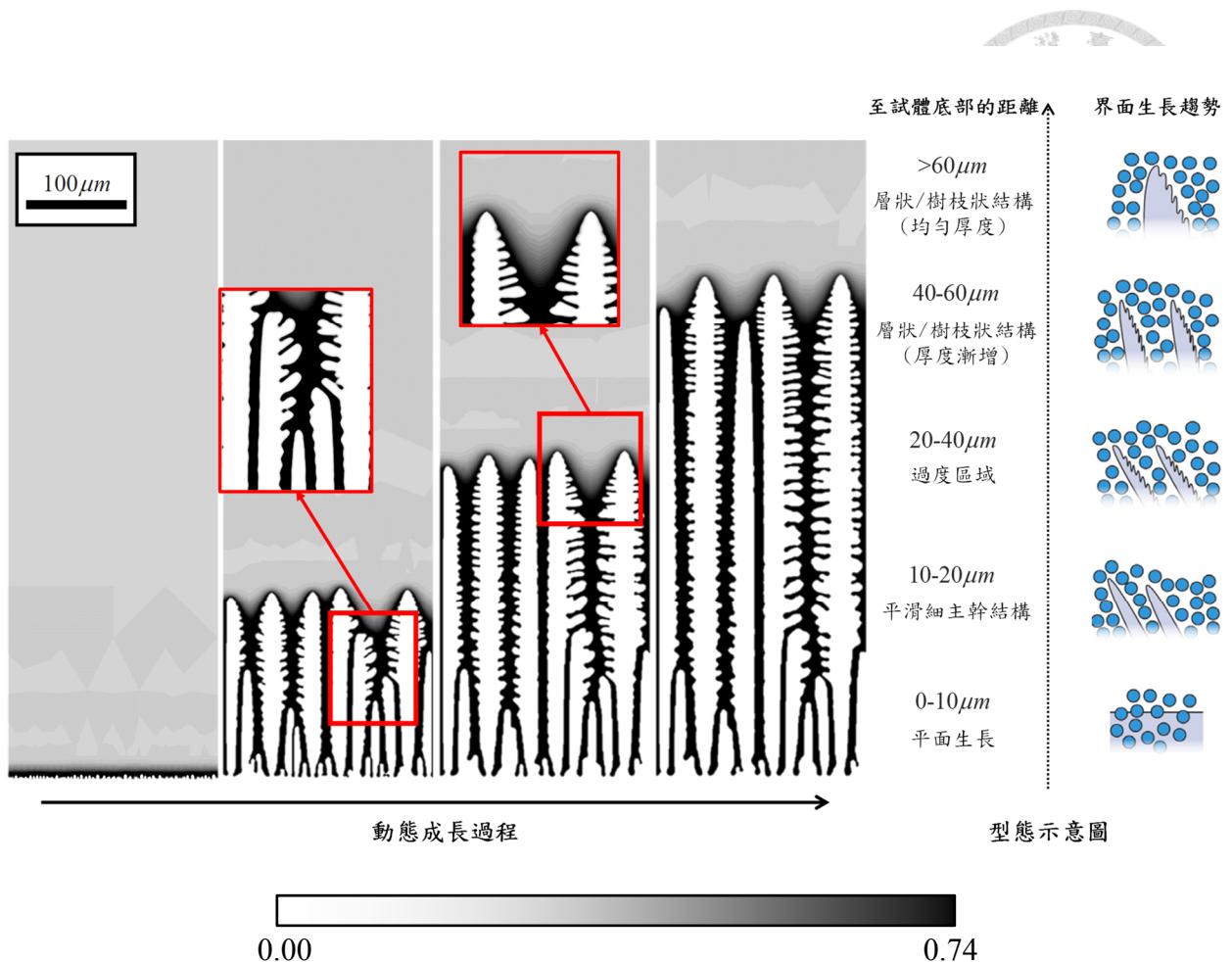


圖五十二：異向性偏角調控下之冰晶成長微結構模擬

模擬結果不但能夠呈現與實驗掃描圖非常相近的結構(圖五十三)，也可模擬結構成長自初始平面(planar ice front)、平滑細主幹結構(columnar ice front)，最後生長成樹枝狀結構(lamellar/dendritic ice front)的過程(Deville et al. 2007)。由圖五十四呈現的冰晶動態成長過程，更可以發現當冰晶結凍前緣的陶瓷微粒濃度到達穩態時，將抑制冰晶的成長，可見漿料初始濃度對樹枝狀結構生長具有決定性的影響。



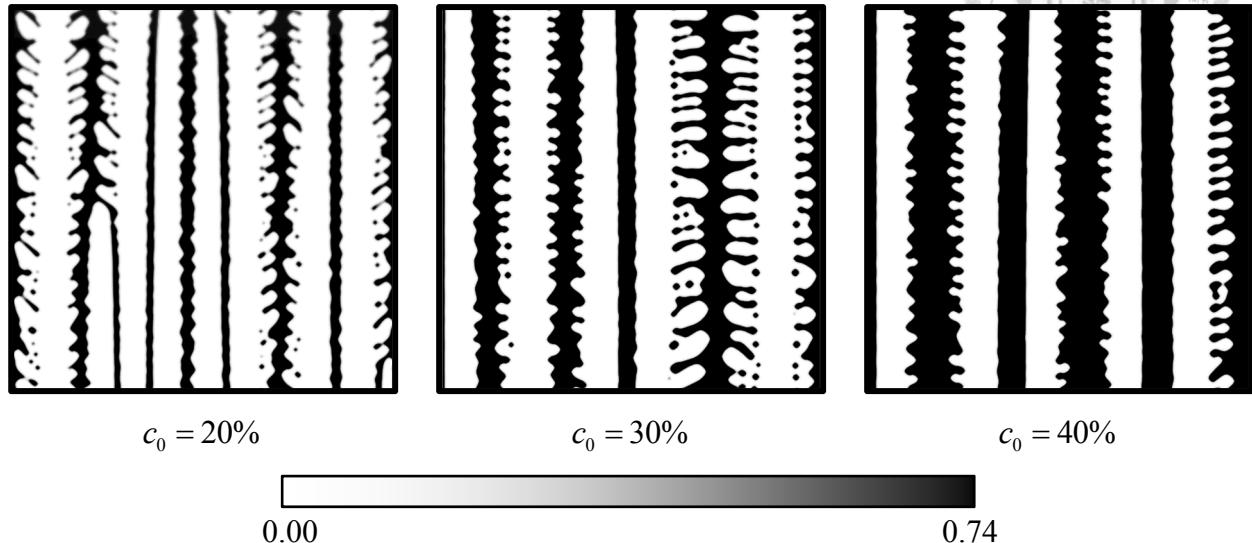
圖五十三：聚碳酸矽烷/莰烯混合液冷凍固化實驗掃描(Yoon et al. 2007)與模擬結果比較



圖五十四：冰晶動態成長模擬與文獻解釋圖(Deville et al. 2007)

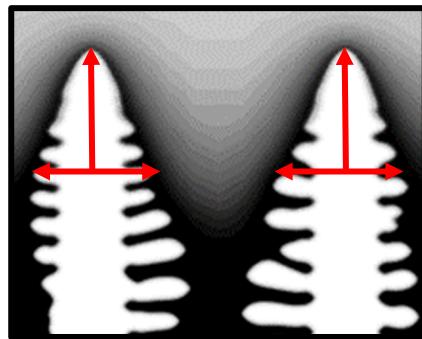
在冷凍鑄造實驗中，初始混合物的體積百分濃度正是一項重要的調控參數，漿料濃度調控會造成孔隙率以及微結構的變化。圖五十五為三種不同起始濃度的冷凍鑄造法濃度場演化模擬結果，圖中白色處是被冰晶排擠出濃度場趨近於零的區域，而黑色區域則是燒結後陶瓷坯體的結構。模擬參數中，起始濃度設定分別為 20%、30% 以及 40%，結凍前緣速度固定為  $V_p = 60 \mu m/s$ ，而模型寬度為  $0.25 \times 0.43 \times 2^{11} = 220 \mu m$ 。能夠模擬出與實驗中完全相同的趨勢，呈現微結構隨著起始濃度的不同而變化。若起始濃度升高則孔隙率會下降，且樹枝狀結構也會越稀疏；反之，較低的起始濃度將生長出擁有較高孔隙率的緻密樹枝狀為結構。另外，隨著起始濃度的提高，陶瓷孔洞材料的厚度(圖五十五中的黑色寬度)以及間隔頻率(圖五十五中主幹於橫向的出現頻率，為白色寬度與黑色寬度的和)也會隨之增加，與實驗文獻中的發現非常相符(Deville et al. 2007; Liu et al. 2010; Naglieri et al. 2013)。根據式(64)與式(65)相場模型中的雙陷方程式  $\lambda(1-\phi^2)^2(U+T)$  更能看出，相轉變的能量障礙在相同溫度下會隨著濃度  $U$  增加而變大，此現象即是濃度對冰晶成長造成的干擾。即便在三種不同的濃度下都能夠生長出

樹枝狀的結構，初始濃度較高的模擬卻會因兩枝幹間濃度較早到達穩態而抑制旁枝生長，不但造成主要枝幹較大的間隔頻率，且旁枝形成的樹枝狀結構也較為稀疏。

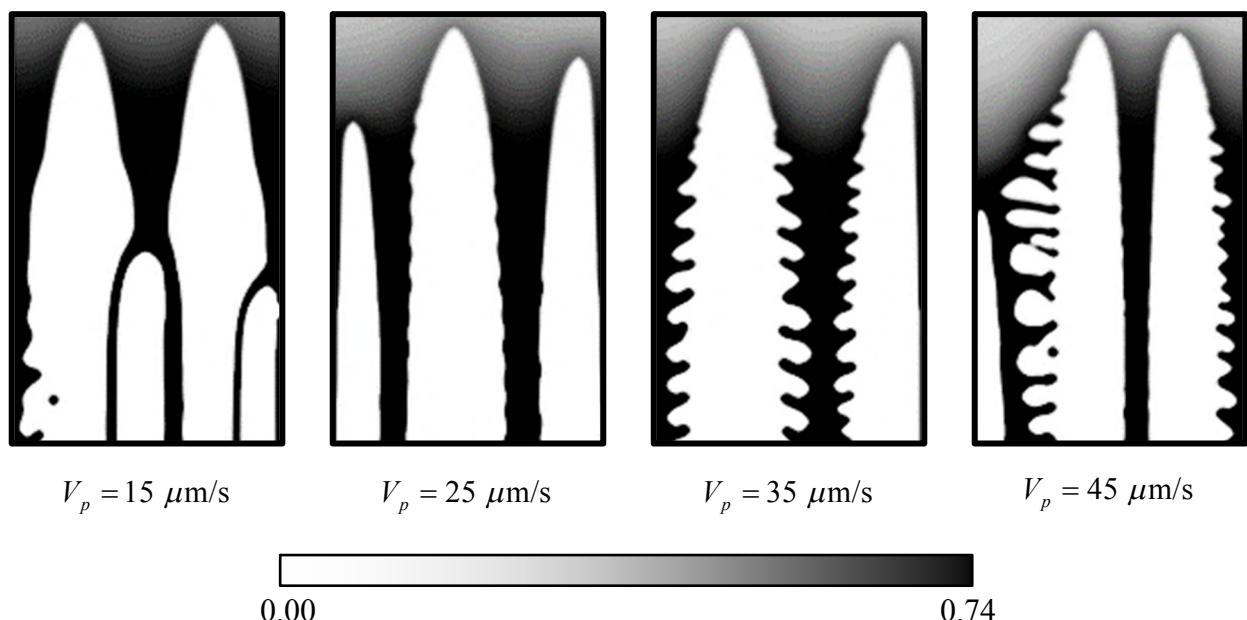


圖五十五：三種不同起始體積濃度之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬

除了漿料濃度外，冷凍速度也是另一項在實驗中影響顯著的變因。冷凍速度的調控會直接影響到冰晶結晶的速度，在其他參數皆相同的情況下，由於冷凍梯度幾乎為定值，因此如圖十一所示，冰晶速度約正比於冷凍速度(Naglieri et al. 2013)。而根據此現象，在本研究的數值模型中能直接針對不同冰晶的結晶速度模擬微結構差異。在實驗中隨著結凍前緣速度增加，冰晶樹枝狀結構會趨向明顯且細密，孔隙率更因此下降，此外，無論是在層狀結構的厚度還是層間的距離皆會縮小(Deville et al. 2006; Yoon et al. 2007)。同樣的現象也能夠在模擬呈現，如圖五十七所示，在相同起始陶瓷微粒濃度( $c_0 = 30\%$ )下，冰晶結凍前緣速度  $V_p$  較低時，難以出現樹枝狀結構而較為平滑；反之，在結凍前緣速度較高時，則能看見樹枝狀的結構，且擁有較細較密的冰晶主幹。這個現象主要來自 Gibbs-Thompson 效應(式(53))，在陶瓷微粒濃度  $c_l$  皆相同的情況下，結凍前緣速度  $V_n$  與界面曲率  $\kappa$  會呈負相關；換句話說，冰晶向上生長得越快，會生長出越尖且越細的主幹，也因此陶瓷坯體內會擁有更茂密的孔洞。不過由於環境設置中無橫向溫度梯度，因此冰晶間的橫向生長速度只受陶瓷微粒濃度控制卻不隨冷凍速度改變，當冰晶垂直結凍前緣速度降低並與橫向結凍前緣速度越趨接近時，旁枝則不容易出現而難以生長出樹枝狀結構；反之，在結凍前緣速度較大時，由於冰晶在橫向生長時面對較低的陶瓷微粒濃度，而更利於樹枝狀結構的生長(圖五十六)。



圖五十六：冰晶垂直與橫向生長速度示意圖



圖五十七：兩種不同起始冰晶結凍前緣速度之冷凍鑄造陶瓷微粒濃度場模擬

漿料濃度與冷凍速度對於陶瓷坯體內部微結構的影響著實顯著，無論是在實驗還是模擬中都能夠觀察到相同的趨勢。為了驗證本研究所提出之冷凍鑄造法結構成長模型對於實驗的預測性，本研究將針對冷凍鑄造法的實驗結果透過參數媒合進行比較，並深化模型參數設定與真實物理的連結。目前在冷凍鑄造法合成多功能仿生孔洞材料的領域中，以美國加州大學柏克萊分校(UC Berkeley)勞倫斯柏克萊國家實驗室(Lawrence Berkeley National Laboratory) Robert O. Ritchie 與 Antoni P. Tomsia 兩研究團隊的技術最具權威。因此，本研究以 Ritchie 與 Tomsia 研究團隊於 2013 年發表冷凍鑄造法合成陶瓷多孔材料(silicon carbide, SiC)的實驗設置為基準，並與其量化結果進行比較(Nagliari et al. 2013)，包含冷凍鑄造中影響冰晶成長最重要的冷凍速度  $V_p$  與陶瓷漿料濃度  $c_l$  對層狀微結構之厚度  $\delta$  與間隔頻率  $\lambda$  的影響(圖三十六與圖三十七)，以及兩者綜合效與對樹枝狀微結構之間的關係。

模型參數設定列於表二，對稱性的選擇如圖四十六所示，由於冰晶在層間會垂直於表面

成長，因此選擇四個方向生長的對稱性  $m = 4$ ，且假設無異向性偏角發生  $\theta_0 = 0$ 。在數值參數方面，為了增加數值模擬的穩定性以及模型於真實物理的對應尺度，在不失計算精確度的情況下選擇合適的相場擴散邊界寬度  $W = 100 d_0$  (Echebarria et al. 2004)。而陶瓷微粒最大濃度假設為最密堆積  $c_l^0 = 74 \text{ vol. \%}$ 、修正後的偏析係數假設為極小的  $k = 0.1$ ，藉以模擬陶瓷微粒幾乎完全被冰晶排開的現象。除了連續邊界寬度  $d_0$  來自模擬結果與實驗數據的融合，並在此模擬中假設為  $d_0 = 5.33 \text{ nm}$ ，其餘模型所需的參數皆來自實驗設置與材料係數，而結凍前緣速度  $V_p$  與初始陶瓷微粒濃度  $c_0$  則根據 Ritchie 與 Tomsia 研究團隊 Naglieri 等人於 2013 年發表的實驗做相同的參數設定。

表二：與實驗比較之模型參數設定

對稱性	$m = 4$	最小網格大小	$\Delta x_{\min} = 0.8W$
異相性強度	$\varepsilon_m = 0.05$	時間步距	$\Delta t = 0.0002 \text{ s}$
異向性偏角	$\theta_0 = 0$	模型寬度	$110, 220 \mu\text{m}$
固液界面擴散寬度	$W = 100 d_0$	陶瓷微粒濃度最大值	$c_l^0 = 74 \text{ vol. \%}$
連續邊界寬度	$d_0 = 5.33 \text{ nm}$	修正偏析係數	$k = 0.1$
熔點(Wegst et al. 2010)		$T_m = 273 \text{ K}$	
潛熱(Wegst et al. 2010)		$L_f = 333.6 \text{ J/g}$	
0°C 冰熱導率(Wegst et al. 2010)		$k_{ice} = 2.14 \text{ W/m/K}$	
0°C 冰密度(Wegst et al. 2010)		$\rho_{ice} = 0.9167 \text{ kg/m}^3$	
0°C 冰比熱容(Wegst et al. 2010)		$c_p = 2.11 \text{ J/g/K}$	
初始陶瓷微粒濃度(Naglieri et al. 2013)		$c_0 = 17, 23, 25, 30 \text{ vol. \%}$	
結凍前緣速度(Naglieri et al. 2013)		$V_p = 15, 25, 35, 45 \mu\text{m/s}$	
冷凍梯度(Naglieri et al. 2013)		$G = 47.6 \text{ K/cm}$	
濃度場擴散係數(Peppin et al. 2006)		$D = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	

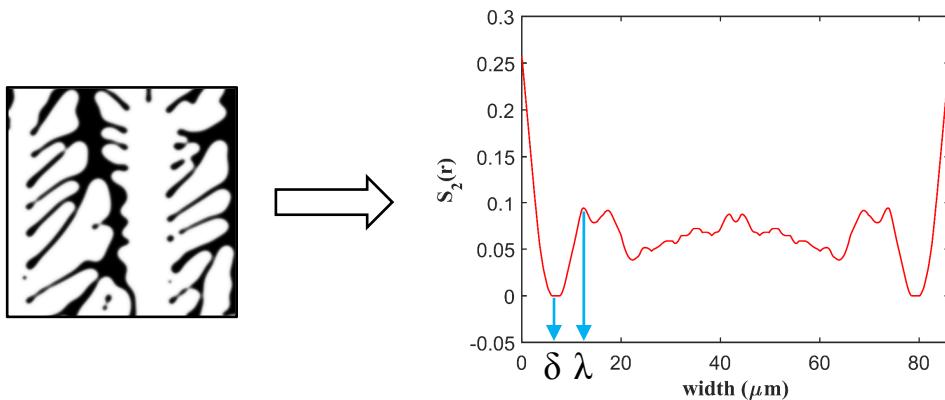
模型初始條件如圖四十八所示，冰晶從平面開始生長並自然分化成數個主幹結構，主要與實驗比較層狀微結構之厚度 $\delta$ 及其間隔頻率 $\lambda$ 兩種量化數值。根據圖五十九，實驗數據來自掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)的模型橫剖面掃描圖；而數值模擬結果圖是垂直於試體中冰晶層狀結構的縱向剖面。兩者的厚度與間隔頻率於三維空間中具完全相同的意義，因此能夠合理進行模擬與實驗的比對分析。在量化分析方面，採用兩點相關性函數(two-point correlation function)對模擬結果進行圖形結構的形態分析(Jiao et al. 2007)：

$$S_2^{(l)}(r) = S_2^{(l)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle I^{(l)}(\mathbf{x}_1) I^{(l)}(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (81)$$

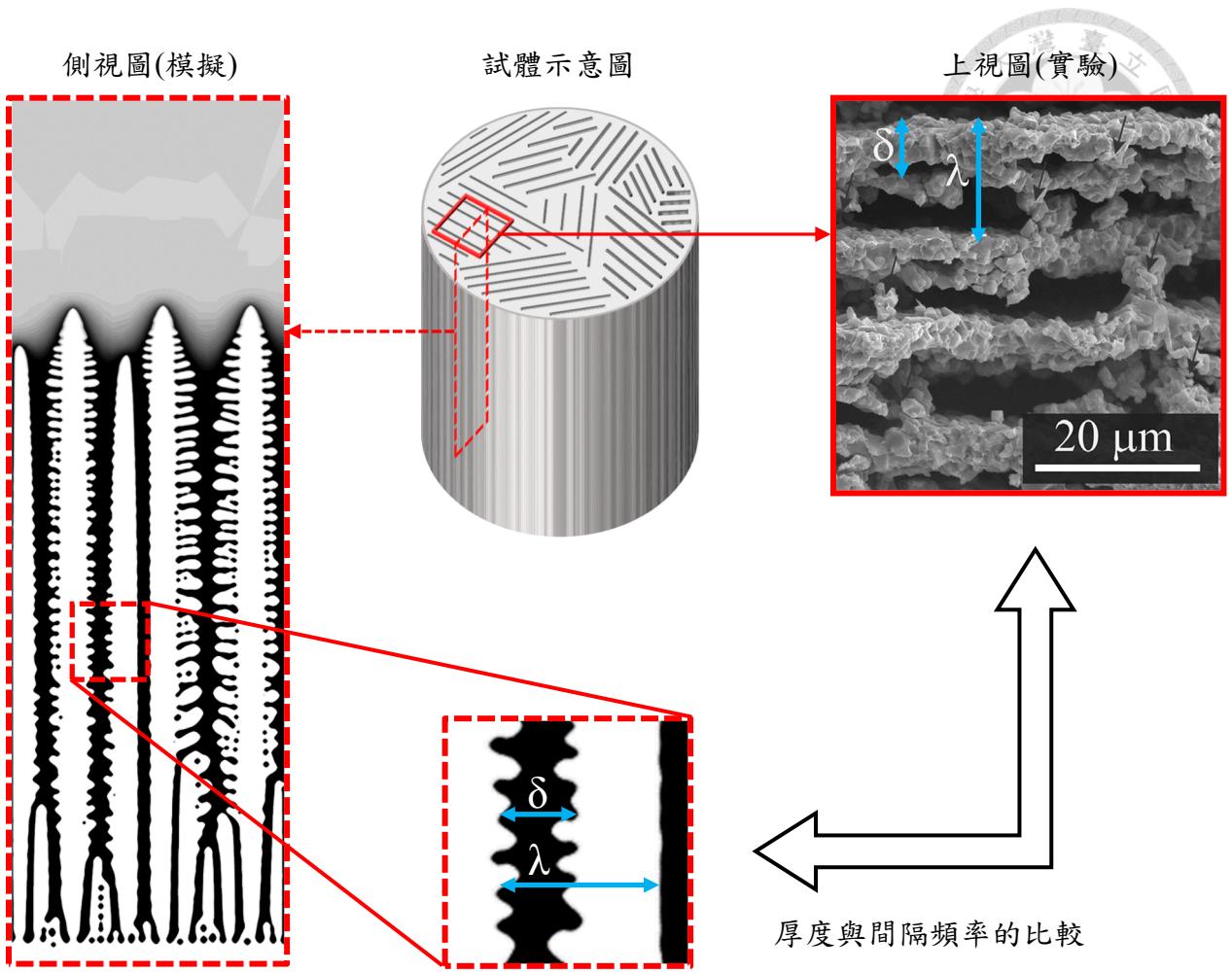
其中 $r$ 為圖形中兩點的距離 $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ ，上標 $(l)$ 表示液相，在此模擬中就是固相以外的區域，為最終由冰晶鑄造出的陶瓷坯體。而 $I^{(l)}(\mathbf{x})$ 為液態的示性函數(indicator function)：

$$I^{(l)}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{x} \in V_l \\ 0, & \mathbf{x} \in \bar{V}_l \end{cases} \quad (82)$$

其中 $V_l \in \mathbb{R}^2$ 為液相區間， $\bar{V}_l \in \mathbb{R}^2$ 為非液相(固相)區間，因此 $I^{(l)}(\mathbf{x})$ 是個在液相為 1，而在固相為 0 的函數。最後再加入週期性邊界條件(periodic boundary condition)，並計算兩相圖形之兩點相關性函數。由於要自圖中擷取的資訊為主幹的寬度與間隔頻率，即分別為任意液相座標在 $x$ 軸方向上遇到另一個同相座標機率最低處與最高處；換句話說，在只計算 $x$ 方向的兩點相關性函數中，第一個局部最小值(local minimum)的 $x$ 座標就是層狀微結構的厚度 $\delta$ ，而第一個局部最大值(local maximum)則為層狀微結構的間距 $\lambda$  (圖五十八)。

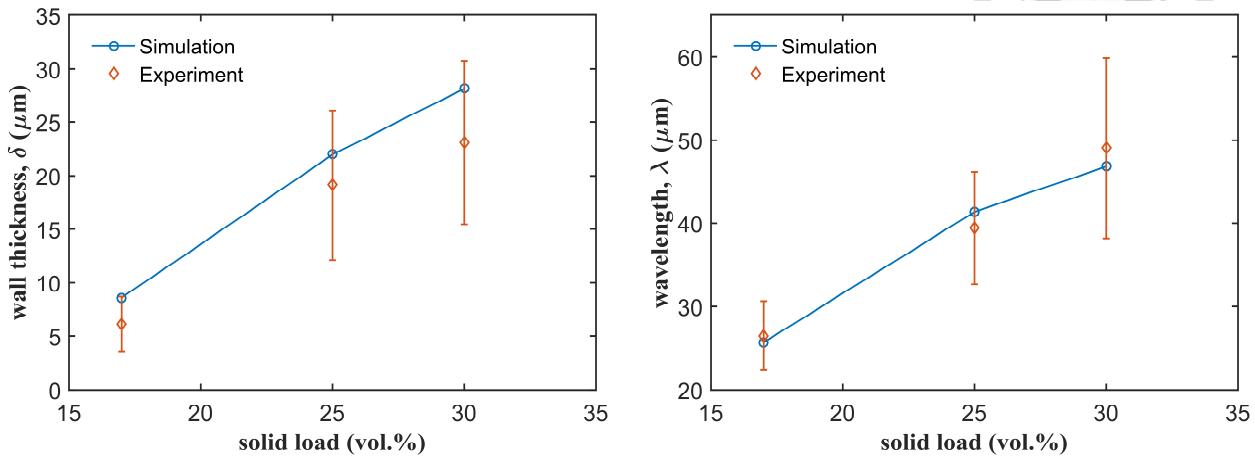


圖五十八：模擬結果經兩點相關性函數量化分析圖

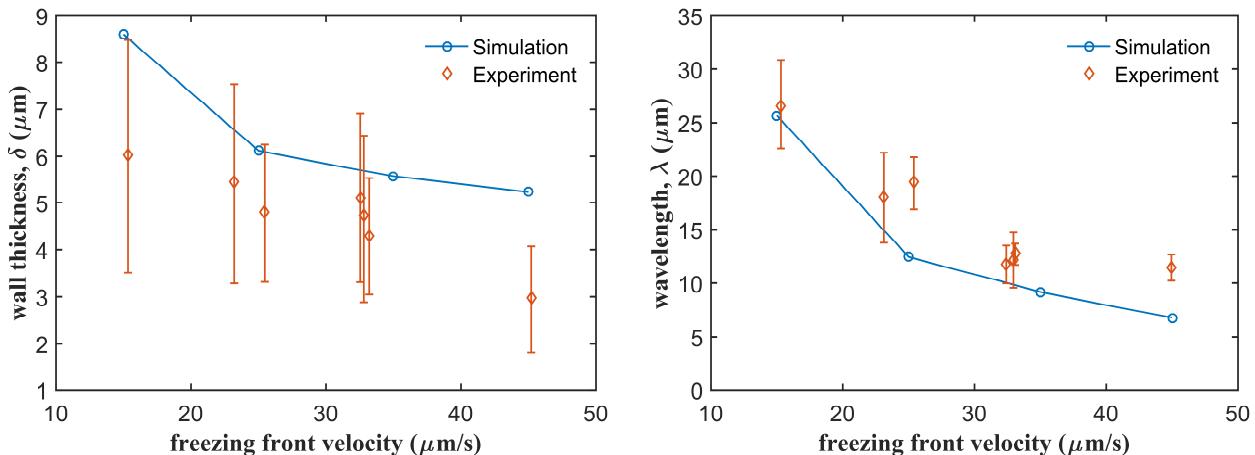


圖五十九：模擬結果與實驗數據比較對應圖

本研究根據實驗進行了 16 組模擬，為四種不同初始濃度( $c_0 = 17, 23, 25, 30 \text{ vol. \%}$ )在四種冷凍控制結晶速度( $V_p = 15, 25, 35, 45 \mu\text{m/s}$ )下的組合，無論是初始濃度的變化還是結晶速度的調整，對於陶瓷坯體結構的預測都相當精準。圖六十為結凍前緣速度固定於  $V_p = 15 \mu\text{m/s}$  時，漿料濃度控制對陶瓷層狀結構厚度( $\delta$ )與間隔頻率( $\lambda$ )的關係圖，可看見模擬與實驗的結果在數量級與正向走勢上皆相當吻合，模擬計算出的數值更完全落在實驗點的誤差範圍內。再看圖六十一結凍前緣速度調整對陶瓷層狀結構的影響，於固定初始漿料濃度  $c_0 = 17 \text{ vol. \%}$  下的模擬與實驗比較圖，不但量化結果的數量級與實驗相符，更呈現結構間隔頻率隨著結凍前緣速度提高而變化趨緩的效應，呈線性對數關係；而在結構厚度與結凍前緣速度的關係比較上，由於實驗數據來自試體之斷層掃描橫剖圖，計算厚度時會排除樹枝狀結構的區域，但模擬在做圖形兩點相關性分析時，卻會將樹枝狀結構的效應一併包含進去，因此模擬在量化數值上會較實驗數據大，且當樹枝狀結構越明顯時此現象會越顯著。



圖六十：漿料濃度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)於模擬與實驗中之影響圖



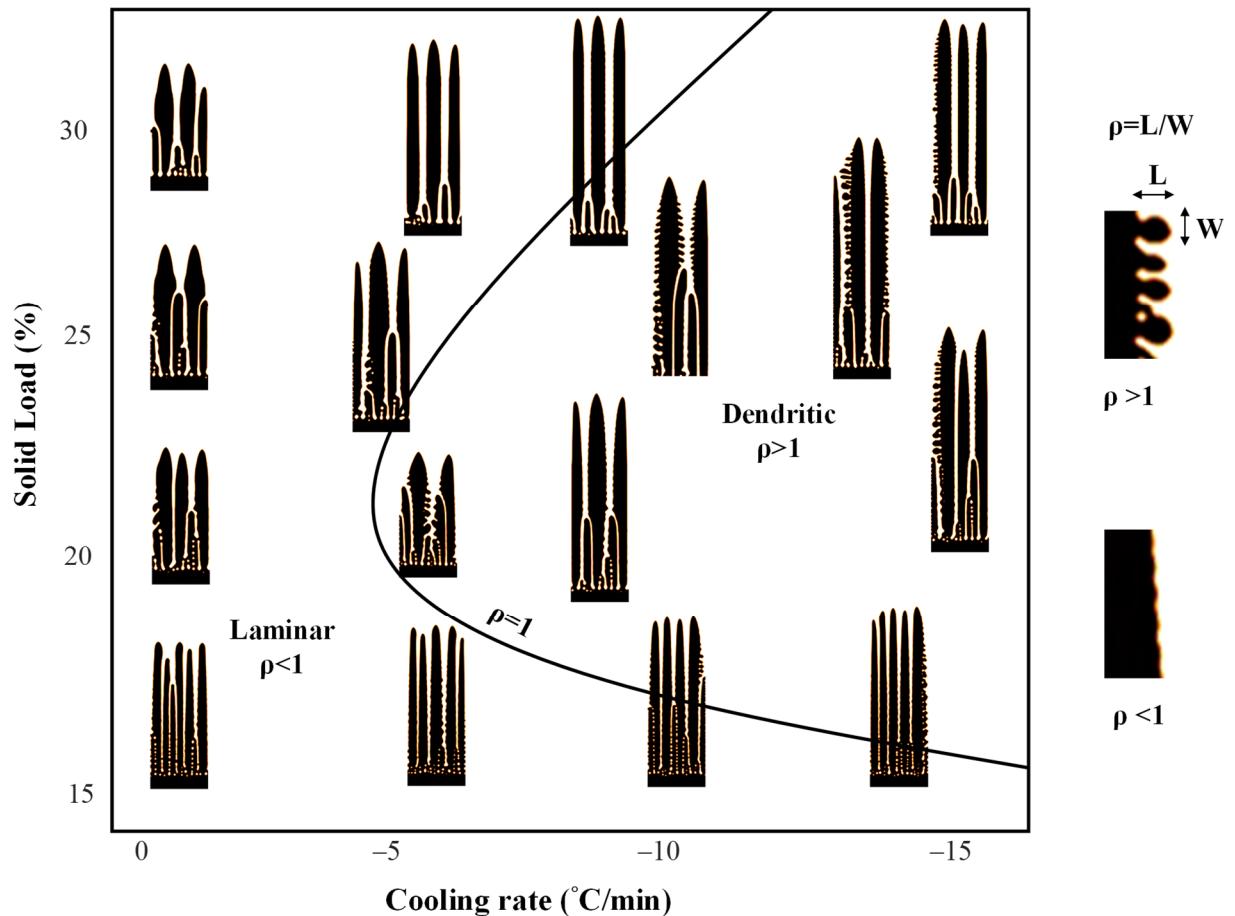
圖六十一：結凍前緣速度對陶瓷層狀結構厚度(左)與間隔頻率(右)於模擬與實驗中之影響圖

透過兩點相關性函數，能夠快速且有系統地以統計量化的角度判讀圖像中所隱含的形態資訊，如圖案之規則性與排列趨勢等，除了上述之主幹厚度與間隔頻率外，還能夠判定結構之樹枝狀趨勢。不同於 Naglieri 等人於圖十三中使用的形態參數  $m$  (Naglieri et al. 2013)，本研究藉由  $y$  方向的兩點相關性函數取得旁枝的縱橫比(aspect ratio)：

$$\rho = L_b / W_b \quad (83)$$

其中  $L_b$  和  $W_b$  分別為旁枝(branch)的平均長度與寬度。得以縱橫比量化冰晶結構的旁枝形態，同時也能代表陶瓷坯體內部結構的樹枝狀程度，並定義  $\rho > 1$  的細長旁枝為樹枝狀結構(dendritic structure)，而  $\rho < 1$  的寬扁旁枝為平滑層狀結構。可繪製圖六十二形態關係圖(morphology map)，更能清楚看見樹枝狀結構是來自於冷凍速度與漿料濃度的共同影響。在任何漿料濃度的條件下，冷凍速度的增加均能夠提高樹枝狀結構的生成可能；反之，在過低

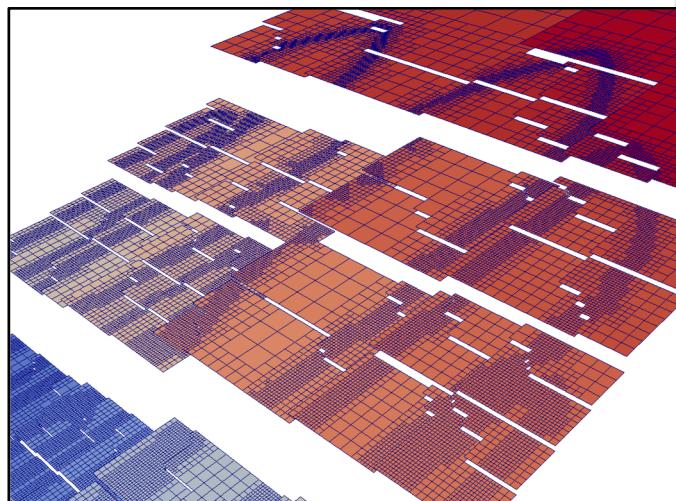
的冷凍速度下(約小於 $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )，將無法生成樹枝狀結構。另一方面，在較高的冷凍速度調控下，若要以生成顯著樹枝狀結構為目標，陶瓷微粒濃度控制於20%至30%之間會是較好的選擇。



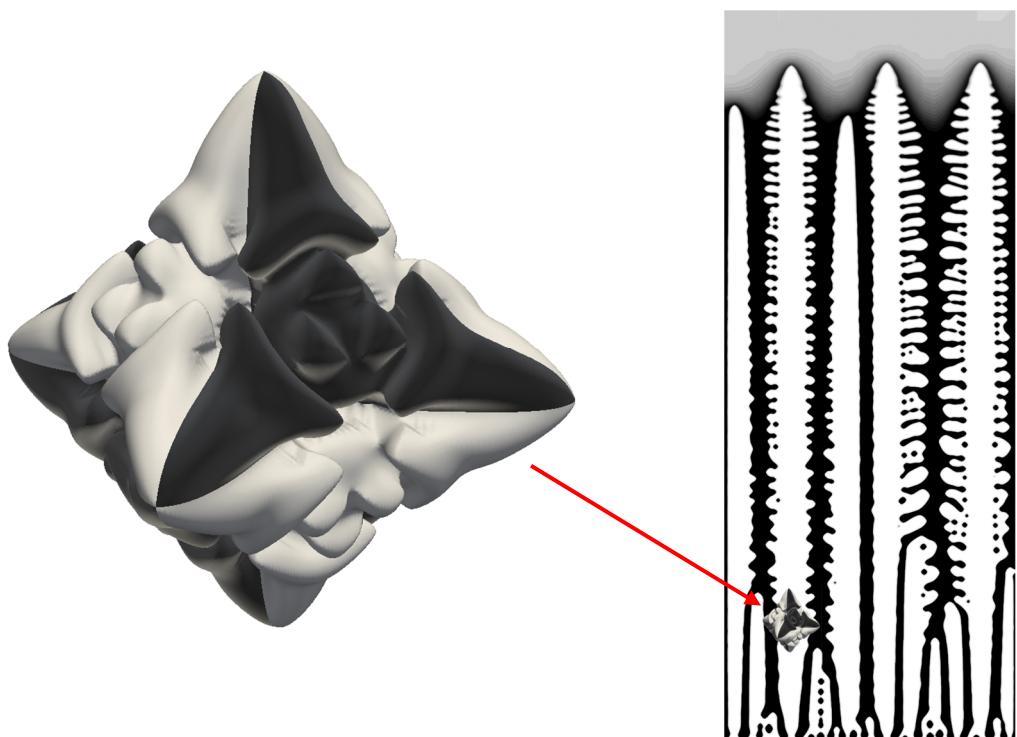
圖六十二：冷凍速度與漿料濃度對樹枝狀微結構之形態關係圖

最後，本研究更進一步使用 deal.II 有限元素法框架(Bangerth et al. 2007)，結合微分方程平行化計算演算法 PETSc (Balay et al. 2014)以及大型平行化自適應網格矩陣運算演算法 p4est (Bangerth et al. 2011)，以 C++ 撰寫二維及三維平行化版本的模擬軟體，能夠在大型計算主機上執行大規模的運算。平行化主要應用於有限元素法的矩陣組合及線性代數運算，根據整個系統的元素數目與幾何分布進行動態分割(圖六十三)、加速計算，也因此能夠做更大尺度或三維的模擬。即便在冷凍鑄造法中重要的調控參數以及物理性質皆能透過二維模擬呈現並與實驗比對，但在三維模擬中能夠展現更真實的結構模擬。圖六十四為晶種於陶磁懸浮液中冷凍成長的模擬，使用 Intel Xeon(R) E5420 四核心處理器運行了 4600 CPU 小時的結果，與二維模擬計算速度相差甚鉅。受到硬體的限制，目前只能先模擬小規模的晶種成長，未來若能夠取得足夠的計算資源，則可立即進行更大規模實際由平面開始成長的冷凍鑄造三維模擬，並能

夠直接與實驗三維掃描圖做結構上的分析。



圖六十三：冷凍鑄造模擬平行化元素分割圖



圖六十四：三維陶瓷懸浮液冷凍固化模擬與二維模擬尺度比較圖



## 第四章 結論與未來研究方向

冷凍鑄造法是近年來最具潛力的仿生多孔洞材料合成方法，不但可輕易透過多種參數調控內部多孔微結構，且製程成本低廉又易大規模生產。然而參數眾多且複雜，導致其背後物理機制不易釐清，至今仍無針對冷凍鑄造法冷凍調控下微結構成長的數值模型，因此難以透過模擬解析。

本研究結合 Peppin 等人所提出之一維陶瓷懸浮液冷凍固化模型與 EFKP 二元合金固化模型，並在陶瓷懸浮微粒顆粒大小遠小於冰晶結構的假設下，將漿料中的陶瓷微粒分布視為一濃度場，由此定義出不連續邊界之物理模型。接著透過相場法以系統自由能的演化為出發點，建立此物理現象二維及三維的連續邊界模型，包含相場、濃度場以及能夠藉由參數調控的溫度場。在將模型轉化為無因次化線性系統後，便以自適應有限元素法快速求解冰晶於陶瓷懸浮液中成長的動態演化過程，並能夠調控實驗中兩個最重要的參數：漿料濃度與冷凍速度，模擬其對微結構形態所造成的影响，再藉由兩點相關性函數做圖形結構量化分析。

無論是在冰晶成長各階段的形態變化，還是冰晶與陶瓷懸浮液界面的交互作用，甚至是最終陶瓷坯體結構的量化分析，模擬對於實驗都具有相當程度的預測性，結果與實驗相當吻合。此外，透過數值模擬更發掘出實驗現象背後的物理機制，包含發現 Gibbs-Thompson 條件中界面曲率的變化對結構厚度與樹枝狀結構成長的主導性，以及濃度場和冷凍速度造成冰晶於縱橫兩向的結凍前緣速度差對結構形態與旁枝生長的影響力。

本研究提出第一個能夠模擬冷凍鑄造法在冷凍調控下合成仿生多功能孔洞材料內部微結構成長的數值模型，並在經物理參數研究後，深化了透過漿料濃度與冷凍速度對陶瓷坯體微結構控制的理解，更為冷凍鑄造法相關領域的研究者，在材料設計上提供一個更清晰的參考憑藉，為日後仿生材料的研發注入全新的能量。

本文總結與本研究的貢獻將條列於 4.1 節，而接續本研究之未來發展方向與建議則條列於 4.2 節。

### 4.1 總結

1. 本研究提出一個能夠完善模擬冷凍鑄造法在冷凍調控下合成仿生多功能孔洞材料內部微結構成長的數值模型，由相場與陶瓷微粒濃度場兩偏微分方程式所組成，能夠模擬在不同漿料濃度、結凍前緣速度、冷凍梯度、結晶異向性偏好與漿料結凍毛細長度的調控下，

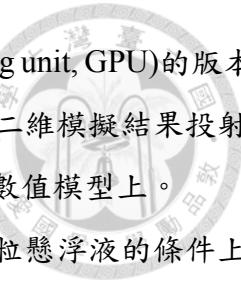


由冷凍鑄造法生成之陶瓷坯體內部微結構形態。

2. 本研究開發出一套具動態結構化自適應網格演算法之有限元素法模擬工具，並結合 GSSSS 無條件穩定之二階時間積分演算法，具高效率與穩定性。在經反覆修正、測試與驗證後，證實可應用於多種類型之數值模型中。此外，針對凝固動力學之相場模型，本研究更套用 deal.II 有限元素法框架，發展出具平行化與三維模擬的版本，能夠運行於大型工作站或超級電腦中，進行大尺度之相場模擬。
3. 在計算出微結構之形態後，本研究透過兩點相關性函數進行圖像統計分析，取得層狀微結構於二微橫剖面中的主幹厚度與間隔頻率，並在與實驗的綜合比對分析後，獲得跟實驗相當一致的結論，更驗證了此模型對實驗結果之預測性。
4. 透過數值模擬的分析，經參數研究後，本研究更深化了對於冷凍鑄造法背後物理機制的理解，同時提出參數調控對於結構控制的形態關係圖，為冷凍鑄造法相關領域的研究者，提供一個更清晰的材料設計藍圖。
5. 本研究提出了第一個針對冷凍鑄造法以參數調控微結構成長的數值模型，開啟冷凍鑄造法製程模擬的扉頁。結合並比對以陶瓷微粒懸浮液為主要材料的冷凍鑄造過程，在參數研究上也融入實驗中最具主導性的幾種操作變因，奠定冷凍鑄造數值模擬最基本的原型。此相場模型與自適應有限元素法模擬工具的擴充性，不但給予日後數值模擬與冷凍鑄造法實驗領域能夠緊密結合的前景，更於仿生材料設計領域增添了數值模擬的全新思維。

## 4.2 未來展望

1. 冷凍鑄造法合成之多孔材料最令人驚豔的特色，就在於其內部多孔微結構所造成的特殊機械性質，這也正是此仿生材料最重要的目標。在建立結構生成的數值模型後，下一個目標將是其力學性質的預測，深入研究材料的破壞模式並解析微結構裂縫成長的背後機制。結合本研究之數值模型，即能夠直接預測參數調控對材料機械性質的影響。
2. 除優異的機械性質外，冷凍鑄造法合成之方向性孔洞結構也有許多其他的應用，如聲音阻隔(Frank et al. 2011)、氣體吸附(Ojuva et al. 2015)、雜質過濾(Hammel et al. 2014)等，皆與其內部微結構形態擁有密不可分的關係。透過有限元素法或快速傅立葉轉換等數值模擬方法，渴望建立能由結構型態計算出其材料的聲音傳導、微粒吸附等性質，更能進一步分析製程設計對這些材料性質的影響。
3. 本研究受到計算資源限制而無法進行大尺度或三維的模擬，若以目前環境來看，能夠進行大規模平行化計算的機器仍不易取得，可能需要透過其他途徑解決。可行的方案有兩



- 個：一是將模擬工具擴充成能夠運行於圖像處理器(graphics processing unit, GPU)的版本，此舉能夠提高大規模運算的可能性；二為透過數學統計的方法，將二維模擬結果投射成合理之三維模型。兩者都極具潛力，也非常適合使用於冷凍鑄造之數值模型上。
4. 本研究所提出之冷凍鑄造法微結構成長模型是建立在漿料為陶瓷微粒懸浮液的條件上，模擬中並未考慮微粒之材料參數，且雖然透過漿料濃度與冷凍速度的操控已能夠成功預測微結構的形態，但其他實驗中的操作變因如電場、磁場、外加重力場、粉體性質、分散劑、黏合劑、燒結溫度等均還未加入模型中。不過相場模型具有優異的擴充性，渴望能夠在未來給予製程方法更針對性的數值模型，合作突破仿生技術所面臨之瓶頸，使仿生材料能更廣泛地應用於機械、化工或生醫等各領域。

## 參考文獻

- Allen, S. M., and Cahn, J. W. (1979). "A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening." *Acta Metallurgica*, 27(6), 1085-1095.
- Ascher, U. M., and Petzold, L. R. (1998). *Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations*, Siam.
- Ashby, M. F. (1989). "On the Engineering Properties of Materials." *Acta Metallurgica*, 37(5), 1273-1293.
- Badalassi, V., Ceniceros, H., and Banerjee, S. (2003). "Computation of multiphase systems with phase field models." *Journal of Computational Physics*, 190(2), 371-397.
- Balay, S., Abhyankar, S., Adams, M., Brown, J., Brune, P., Buschelman, K., Eijkhout, V., Gropp, W., Kaushik, D., and Knepley, M. (2014). "PETSc users manual revision 3.5." *Argonne National Laboratory (ANL)*.
- Balluffi, R. W., Allen, S., and Carter, W. C. (2005). *Kinetics of materials*, John Wiley & Sons.
- Bangerth, W., Burstedde, C., Heister, T., and Kronbichler, M. (2011). "Algorithms and Data Structures for Massively Parallel Generic Adaptive Finite Element Codes." *Acm T Math Software*, 38(2), 14.
- Bangerth, W., Davydov, D., Heister, T., Heltai, L., Kanschat, G., Kronbichler, M., Maier, M., Turcksin, B., and Wells, D. "The deal. II Library, Version 8.4. 0."
- Bangerth, W., Hartmann, R., and Kanschat, G. (2007). "deal. II—a general-purpose object-oriented finite element library." *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 33(4), 24.
- Bareggi, A., Maire, E., Lasalle, A., and Deville, S. (2011). "Dynamics of the Freezing Front During the Solidification of a Colloidal Alumina Aqueous Suspension: In SituX-Ray Radiography, Tomography, and Modeling." *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10), 3570-3578.
- Barr, S. A., and Luijten, E. (2010). "Structural properties of materials created through freeze casting." *Acta materialia*, 58(2), 709-715.
- Boettger, W. J., Coriell, S. R., Greer, A. L., Karma, A., Kurz, W., Rappaz, M., and Trivedi, R. (2000). "Solidification microstructures: Recent developments, future directions." *Acta Materialia*, 48(1), 43-70.
- Boettger, W. J., Warren, J. A., Beckermann, C., and Karma, A. (2002). "Phase-Field Simulation of Solidification." *Annual Review of Materials Research*, 32(1), 163-194.
- Borden, M. J., Verhoosel, C. V., Scott, M. A., Hughes, T. J. R., and Landis, C. M. (2012). "A phase-field description of dynamic brittle fracture." *Comput Method Appl M*, 217, 77-95.
- Braun, R. J., and Murray, B. T. (1997). "Adaptive phase-field computations of dendritic crystal growth." *Journal of Crystal Growth*, 174(1-4), 41-53.
- Brenan, K. E., Campbell, S. L., and Petzold, L. R. (1996). *Numerical solution of*

- initial-value problems in differential-algebraic equations*, Siam.
- Caginalp, G. (1986). "An Analysis of a Phase Field Model of a Free-Boundary." *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 92(3), 205-245.
- Caginalp, G., and Fife, P. (1986). "Higher-order phase field models and detailed anisotropy." *Phys Rev B Condens Matter*, 34(7), 4940-4943.
- Caginalp, G., and Fife, P. (1986). "Phase-field methods for interfacial boundaries." *Phys Rev B Condens Matter*, 33(11), 7792-7794.
- Caginalp, G., and Jones, J. (1995). "A Derivation and Analysis of Phase Field Models of Thermal Alloys." *Annals of Physics*, 237(1), 66-107.
- Caginalp, G., and Socolovsky, E. (1991). "Computation of sharp phase boundaries by spreading: the planar and spherically symmetric cases." *Journal of Computational Physics*, 95(1), 85-100.
- Caginalp, G., and Xie, W. (1993). "Phase-field and sharp-interface alloy models." *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, 48(3), 1897-1909.
- Cahn, J. W., and Hilliard, J. E. (1958). "Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy." *The Journal of Chemical Physics*, 28(2), 258.
- Cao, J., Rambo, C. R., and Sieber, H. (2004). "Preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ceramics by biotemplating of wood." *Journal of Porous Materials*, 11(3), 163-172.
- Chaikin, P. M., and Lubensky, T. C. (1995). *Principles of condensed matter physics*, Cambridge Univ Press.
- Chen, L. Q. (2002). "Phase-field models for microstructure evolution." *Annual Review of Materials Research*, 32(1), 113-140.
- Chen, P. Y., Lin, A. Y., Lin, Y. S., Seki, Y., Stokes, A. G., Peyras, J., Olevsky, E. A., Meyers, M. A., and McKittrick, J. (2008). "Structure and mechanical properties of selected biological materials." *J Mech Behav Biomed Mater*, 1(3), 208-226.
- Collins, J. B., and Levine, H. (1985). "Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth." *Phys Rev B Condens Matter*, 31(9), 6119-6122.
- Deville, S. (2008). "Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues." *Advanced Engineering Materials*, 10(3), 155-169.
- Deville, S. (2010). "Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities." *Materials*, 3(3), 1913-1927.
- Deville, S., Maire, E., Lasalle, A., Bogner, A., Gauthier, C., Leloup, J., and Guizard, C. (2009). "In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particle Suspensions—Part I: Initial Instants." *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), 2489-2496.
- Deville, S., Saiz, E., Nalla, R. K., and Tomsia, A. P. (2006). "Freezing as a path to build complex composites." *Science*, 311(5760), 515-518.
- Deville, S., Saiz, E., and Tomsia, A. P. (2006). "Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering." *Biomaterials*, 27(32), 5480-5489.
- Deville, S., Saiz, E., and Tomsia, A. P. (2007). "Ice-templated porous alumina

- structures." *Acta Materialia*, 55(6), 1965-1974.
- Echebarria, B., Folch, R., Karma, A., and Plapp, M. (2004). "Quantitative phase-field model of alloy solidification." *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 70(6 Pt 1), 061604.
- Ehrenfest, P. (1933). *Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales*, NV Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij.
- El Hasadi, Y. M. F., and Khodadadi, J. M. (2013). "Numerical Simulation of the Effect of the Size of Suspensions on the Solidification Process of Nanoparticle-Enhanced Phase Change Materials." *Journal of Heat Transfer*, 135(5), 052901.
- Elder, K. R., Drolet, F., Kosterlitz, J. M., and Grant, M. (1994). "Stochastic eutectic growth." *Phys Rev Lett*, 72(5), 677-680.
- Evans, A. G., Suo, Z., Wang, R. Z., Aksay, I. A., He, M. Y., and Hutchinson, J. W. (2001). "Model for the robust mechanical behavior of nacre." *Journal of Materials Research*, 16(9), 2475-2484.
- Eyre, D. J. (1998). "An unconditionally stable one-step scheme for gradient systems." *Unpublished article*.
- Finkel, R. A., and Bentley, J. L. (1974). "Quad trees a data structure for retrieval on composite keys." *Acta informatica*, 4(1), 1-9.
- Fix, G. J. (1982). "Phase field methods for free boundary problems."
- Frank, G., Christian, E., and Dietmar, K. (2011). "A Novel Production Method for Porous Sound-Absorbing Ceramic Material for High-Temperature Applications." *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(3), 646-652.
- Freddolino, P. L., Harrison, C. B., Liu, Y., and Schulten, K. (2010). "Challenges in protein folding simulations: Timescale, representation, and analysis." *Nat Phys*, 6(10), 751-758.
- Fu, Q., Rahaman, M. N., Dogan, F., and Bal, B. S. (2008). "Freeze-cast hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering applications." *Biomed Mater*, 3(2), 025005.
- Fukasawa, T., Deng, Z. Y., Ando, M., Ohji, T., and Goto, Y. (2001). "Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process." *Journal of Materials Science*, 36(10), 2523-2527.
- Glimm, J., Isaacson, E., Marchesin, D., and McBryan, O. (1981). "Front tracking for hyperbolic systems." *Advances in Applied Mathematics*, 2(1), 91-119.
- Godby, R., Needs, R., and Payne, M. (1990). "Materials under the Mathematical Microscope." *Phys World*, 3(10), 39-43.
- Gunton, J., San Miguel, M., and Sahni, P. (1982). "Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 8, eds." *C. Domb and JL Lebowitz (Academic, London, 1983)* p, 267.
- Hadji, L. (2004). "Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface." *Eur Phys JB*, 37(1), 85-89.
- Hammel, E. C., Ighodaro, O. L. R., and Okoli, O. I. (2014). "Processing and

- properties of advanced porous ceramics: An application based review." *Ceramics International*, 40(10), 15351-15370.
- Ho-Le, K. (1988). "Finite element mesh generation methods: a review and classification." *Computer-aided design*, 20(1), 27-38.
- Hohenberg, P. C., and Halperin, B. I. (1977). "Theory of Dynamic Critical Phenomena." *Reviews of Modern Physics*, 49(3), 435-479.
- Huang, T.-H., Huang, T.-H., Lin, Y.-S., Chang, C.-H., and Chen, C.-S. (2016). "Application of GSSSS Time Integration Method for Differential-Algebraic Phase-Field Equations." *Journal of Computational Physics*.
- Hughes, T. J. R. (1987). "The finite element method: linear static and dynamic finite element analysis." Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- Husmann, A., Pawelec, K., Burdett, C., Best, S., and Cameron, R. (2015). "Numerical simulations to determine the influence of mould design on ice-templated scaffold structures." *Journal of Biomedical Engineering and Informatics*, 1(1).
- Jaeger, G. (1998). "The Ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution." *Archive for History of Exact Sciences*, 53(1), 51-81.
- Jiao, Y., Stillinger, F. H., and Torquato, S. (2007). "Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions: basic principles." *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 76(3 Pt 1), 031110.
- Karma, A. (2001). "Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification." *Phys Rev Lett*, 87(11), 115701.
- Karma, A., and Rappel, W. J. (1996). "Numerical Simulation of Three-Dimensional Dendritic Growth." *Phys Rev Lett*, 77(19), 4050-4053.
- Karma, A., and Rappel, W. J. (1996). "Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics." *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, 53(4), R3017-R3020.
- Karma, A., and Rappel, W. J. (1998). "Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions." *Phys Rev E*, 57(4), 4323-4349.
- Karma, A., and Rappel, W. J. (1999). "Phase-field model of dendritic sidebranching with thermal noise." *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, 60(4 Pt A), 3614-3625.
- Kobayashi, R. (1992). "Simulations of three dimensional dendrites." *Pattern Formation in Complex Dissipative Systems*, Edited by S. Kai, World Scientific, Singapore, 121-128.
- Kobayashi, R. (1993). "Modeling and Numerical Simulations of Dendritic Crystal-Growth." *Physica D*, 63(3-4), 410-423.
- Kobayashi, R. (1994). "A numerical approach to three-dimensional dendritic solidification." *Experimental Mathematics*, 3(1), 59-81.
- Lan, C., Chang, Y., and Shih, C. (2003). "Adaptive phase field simulation of non-isothermal free dendritic growth of a binary alloy." *Acta Materialia*, 51(7), 1857-1869.
- Langer, J., and Sekerka, R. (1975). "Theory of departure from local equilibrium at the

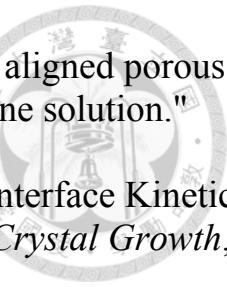
- interface of a two-phase diffusion couple." *Acta Metallurgica*, 23(10), 1225-1237.
- Langer, J. S. (1980). "Instabilities and Pattern-Formation in Crystal-Growth." *Reviews of Modern Physics*, 52(1), 1-28.
- Langer, J. S. (1986). *Directions in condensed matter physics*, World Scientific.
- Langer, J. S. (1986). "Models of Pattern Formation in First-Order Phase Transitions." 1, 165-186.
- Launey, M. E., Munch, E., Alsem, D. H., Saiz, E., Tomsia, A. P., and Ritchie, R. O. (2010). "A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites." *J R Soc Interface*, 7(46), 741-753.
- Lefebvre, S., Hornus, S., and Neyret, F. (2005). "Octree textures on the GPU." *GPU gems*, 2, 595-613.
- Li, S. H., De Wijn, J. R., Layrolle, P., and de Groot, K. (2002). "Synthesis of macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering." *J Biomed Mater Res*, 61(1), 109-120.
- Li, W., Porter, M. M., Olevsky, E. A., German, R. M., and McKittrick, J. (2015). "Sintering of bi-porous titanium dioxide scaffolds: Experimentation, modeling and simulation." *Mat Sci Eng a-Struct*, 636, 148-156.
- Li, W. L., Lu, K., and Walz, J. Y. (2013). "Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution." *International Materials Reviews*, 57(1), 37-60.
- Lin, A. Y., Chen, P. Y., and Meyers, M. A. (2008). "The growth of nacre in the abalone shell." *Acta Biomater*, 4(1), 131-138.
- Liu, D. M. (1997). "Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic." *Ceramics International*, 23(2), 135-139.
- Liu, G., Zhang, D., Meggs, C., and Button, T. W. (2010). "Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites fabricated by an ice template method." *Scripta Materialia*, 62(7), 466-468.
- Liu, J., Lim, H. K., Glimm, J., and Li, X. L. (2007). "A conservative front tracking method in N-dimensions." *Journal of Scientific Computing*, 31(1-2), 213-236.
- Makishima, A., Mackenzie, J., and Hammel, J. (1979). "The leaching of phase-separated sodium borosilicate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, 31(3), 377-383.
- McFadden, G. B., Wheeler, A. A., Braun, R. J., Coriell, S. R., and Sekerka, R. F. (1993). "Phase-field models for anisotropic interfaces." *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, 48(3), 2016-2024.
- Meagher, D. J. (1980). *Octree encoding: A new technique for the representation, manipulation and display of arbitrary 3-d objects by computer*, Electrical and Systems Engineering Department Rensselaer Polytechnic Institute Image Processing Laboratory.
- Menig, R., Meyers, M. H., Meyers, M. A., and Vecchio, K. S. (2000). "Quasi-static and dynamic mechanical response of *Haliotis rufescens* (abalone) shells." *Acta Materialia*, 48(9), 2383-2398.

- Meyers, M. A., Chen, P.-Y., Lin, A. Y.-M., and Seki, Y. (2008). "Biological materials: Structure and mechanical properties." *Progress in Materials Science*, 53(1), 1-206.
- Meyers, M. A., Chen, P. Y., Lopez, M. I., Seki, Y., and Lin, A. Y. (2011). "Biological materials: a materials science approach." *J Mech Behav Biomed Mater*, 4(5), 626-657.
- Meyers, M. A., McKittrick, J., and Chen, P. Y. (2013). "Structural biological materials: critical mechanics-materials connections." *Science*, 339(6121), 773-779.
- Moelans, N., Blanpain, B., and Wollants, P. (2008). "An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution." *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32(2), 268-294.
- Moore, G. E. (1965). "Cramming more components onto integrated circuits." *Electronic*, 38, 114-117.
- Mullins, W. W., and Sekerka, R. (1964). "Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy." *Journal of applied physics*, 35(2), 444-451.
- Nagashima, K., and Furukawa, Y. (1997). "Nonequilibrium effect of anisotropic interface kinetics on the directional growth of ice crystals." *Journal of Crystal Growth*, 171(3-4), 577-585.
- Naglieri, V., Bale, H. A., Gludovatz, B., Tomsia, A. P., and Ritchie, R. O. (2013). "On the development of ice-templated silicon carbide scaffolds for nature-inspired structural materials." *Acta Materialia*, 61(18), 6948-6957.
- Nakahara, H., Kakei, M., and Bevelander, G. (1982). "Electron microscopic and amino acid studies on the outer and inner shell layers of *Haliotis rufescens*." *Venus (Japan)*.
- Ode, M., Kim, S. G., and Suzuki, T. (2001). "Mathematical Modeling of Iron and Steel Making Processes. Recent Advances in the Phase-field Model for Solidification." *ISIJ international*, 41(10), 1076-1082.
- Ojuva, A., Järveläinen, M., Bauer, M., Keskinen, L., Valkonen, M., Akhtar, F., Levänen, E., and Bergström, L. (2015). "Mechanical performance and CO<sub>2</sub> uptake of ion-exchanged zeolite A structured by freeze-casting." *Journal of the European Ceramic Society*, 35(9), 2607-2618.
- Oxtoby, D. (1991). "Liquids, freezing and the glass transition." *Les Houches Summer School Lectures vol LI*.
- Oxtoby, D. W. (2002). "Density functional methods in the statistical mechanics of materials." *Annual Review of Materials Research*, 32(1), 39-52.
- Pavlik, S. G., and Sekerka, R. F. (1999). "Forces due to fluctuations in the anisotropic phase-field model of solidification." *Physica A*, 268(3-4), 283-290.
- Pavlik, S. G., and Sekerka, R. F. (2000). "Fluctuations in the phase-field model of solidification." *Physica A*, 277(3-4), 415-431.
- Pekor, C. M., Kisa, P., and Nettleship, I. (2008). "Effect of Polyethylene Glycol on the Microstructure of Freeze-Cast Alumina." *Journal of the American Ceramic*



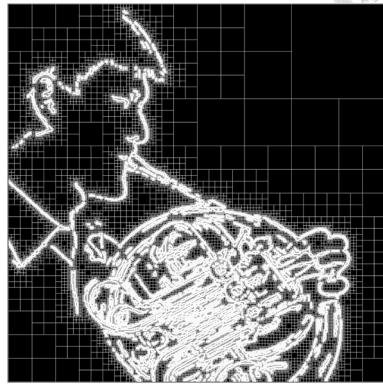
- Society, 91(10), 3185-3190.
- Penrose, O., and Fife, P. C. (1990). "Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetic of phase transitions." *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 43(1), 44-62.
- Penrose, O., and Fife, P. C. (1993). "On the Relation between the Standard Phase-Field Model and a Thermodynamically Consistent Phase-Field Model." *Physica D*, 69(1-2), 107-113.
- Peppin, S. S. L., Elliott, J. A. W., and Worster, M. G. (2006). "Solidification of colloidal suspensions." *Journal of Fluid Mechanics*, 554(-1), 147-166.
- Peppin, S. S. L., Worster, M. G., and Wettlaufer, J. S. (2007). "Morphological instability in freezing colloidal suspensions." *P R Soc A*, 463(2079), 723-733.
- Plimpton, S. (1995). "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics." *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1-19.
- Porter, M. M., Mckittrick, J., and Meyers, M. A. (2013). "Biomimetic Materials by Freeze Casting." *Jom*, 65(6), 720-727.
- Provatas, N., and Elder, K. (2010). *Phase-Field Methods in Material Science and Engineering*. Wiley.
- Provatas, N., Goldenfeld, N., and Dantzig, J. (1998). "Efficient computation of dendritic microstructures using adaptive mesh refinement." *Physical Review Letters*, 80(15), 3308-3311.
- Provatas, N., Goldenfeld, N., and Dantzig, J. (1999). "Adaptive mesh refinement computation of solidification microstructures using dynamic data structures." *Journal of Computational Physics*, 148(1), 265-290.
- Rempel, A. W., and Worster, M. G. (1999). "The interaction between a particle and an advancing solidification front." *Journal of Crystal Growth*, 205(3), 427-440.
- Rintoul, M., and Torquato, S. (1996). "Computer simulations of dense hard-sphere systems." *The Journal of chemical physics*, 105(20), 9258-9265.
- Rowlinson, J. (1979). "Translation of JD van der Waals'“The thermodynamik theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density”." *Journal of Statistical Physics*, 20(2), 197-200.
- Ryshkewitch, E. (1953). "Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia .9. To Ceramography." *Journal of the American Ceramic Society*, 36(2), 65-68.
- Sarikaya, M. (1994). "An introduction to biomimetics: a structural viewpoint." *Microsc Res Tech*, 27(5), 360-375.
- Sepulveda, P., and Binner, J. G. P. (1999). "Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers." *Journal of the European Ceramic Society*, 19(12), 2059-2066.
- Shampine, L. F., and Reichelt, M. W. (1997). "The matlab ode suite." *SIAM journal on scientific computing*, 18(1), 1-22.
- Shimada, M., Masuri, S., and Tamma, K. (2015). "A novel design of an isochronous integration [iIntegration] framework for first/second order multidisciplinary transient systems." *International Journal for Numerical Methods in*

- Engineering*, 102(3-4), 867-891.
- Sieber, H., Hoffmann, C., Kaindl, A., and Greil, P. (2000). "Biomorphic cellular ceramics." *Advanced Engineering Materials*, 2(3), 105-109.
- Singer-Loginova, I., and Singer, H. M. (2008). "The phase field technique for modeling multiphase materials." *Reports on Progress in Physics*, 71(10), 106501.
- Sleptsov, V., Shcherbina, O., and Trunov, G. (1975). "Removal of binder from silicon nitride specimens." *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 14(7), 596-598.
- Song, F., Soh, A. K., and Bai, Y. L. (2003). "Structural and mechanical properties of the organic matrix layers of nacre." *Biomaterials*, 24(20), 3623-3631.
- Steinbach, I. (2009). "Phase-field models in materials science." *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(7), 073001.
- Tönhardt, R., and Amberg, G. (2000). "Dendritic growth of randomly oriented nuclei in a shear flow." *Journal of Crystal Growth*, 213(1), 161-187.
- Terashima, H., and Tryggvason, G. (2009). "A front-tracking/ghost-fluid method for fluid interfaces in compressible flows." *Journal of Computational Physics*, 228(11), 4012-4037.
- Wang, R. Z., Suo, Z., Evans, A. G., Yao, N., and Aksay, I. A. (2001). "Deformation mechanisms in nacre." *Journal of Materials Research*, 16(9), 2485-2493.
- Wang, S. L., and Sekerka, R. F. (1996). "Algorithms for phase field computation of the dendritic operating state at large supercoolings." *Journal of Computational Physics*, 127(1), 110-117.
- Wang, S. L., and Sekerka, R. F. (1996). "Computation of the dendritic operating state at large supercoolings by the phase field model." *Phys Rev E*, 53(4), 3760-3776.
- Wang, S. L., Sekerka, R. F., Wheeler, A. A., Murray, B. T., Coriell, S. R., Braun, R. J., and Mcfadden, G. B. (1993). "Thermodynamically-Consistent Phase-Field Models for Solidification." *Physica D*, 69(1-2), 189-200.
- Wegst, U. G., Bai, H., Saiz, E., Tomsia, A. P., and Ritchie, R. O. (2015). "Bioinspired structural materials." *Nat Mater*, 14(1), 23-36.
- Wegst, U. G., Schechter, M., Donius, A. E., and Hunger, P. M. (2010). "Biomaterials by freeze casting." *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 368(1917), 2099-2121.
- Wegst, U. G. K., and Ashby, M. F. (2004). "The mechanical efficiency of natural materials." *Philos Mag*, 84(21), 2167-2181.
- Wheeler, A. A., Ahmad, N. A., Boettinger, W. J., Braun, R. J., Mcfadden, G. B., and Murray, B. T. (1995). "Recent Developments in Phase-Field Models of Solidification." *Adv Space Res*, 16(7), 163-172.
- Wheeler, A. A., Murray, B. T., and Schaefer, R. J. (1993). "Computation of Dendrites Using a Phase Field Model." *Physica D*, 66(1-2), 243-262.
- Xu, H., Cheng, L., Li, M. C., Chen, Y. M., and Zhong, L. S. (2015). "Using Octrees to Detect Changes to Buildings and Trees in the Urban Environment from Airborne LiDAR Data." *Remote Sensing*, 7(8), 9682-9704.



- Yoon, B. H., Lee, E. J., Kim, H. E., and Koh, Y. H. (2007). "Highly aligned porous silicon carbide ceramics by freezing Polycarbosilane/Camphene solution." *Journal of the American Ceramic Society*, 90(6), 1753-1759.
- Young, G. W., Davis, S. H., and Brattkus, K. (1987). "Anisotropic Interface Kinetics and Tilted Cells in Unidirectional Solidification." *Journal of Crystal Growth*, 83(4), 560-571.
- Zaremba, C. M., Belcher, A. M., Fritz, M., Li, Y. L., Mann, S., Hansma, P. K., Morse, D. E., Speck, J. S., and Stucky, G. D. (1996). "Critical transitions in the biofabrication of abalone shells and flat pearls." *Chem Mater*, 8(3), 679-690.
- Zhang, H., Hussain, I., Brust, M., Butler, M. F., Rannard, S. P., and Cooper, A. I. (2005). "Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles." *Nat Mater*, 4(10), 787-793.

## 簡歷



姓名：黃子軒

出生：1992 年 5 月 26 日

學歷：2014 – 2016 國立臺灣大學土木工程學研究所電腦輔助工程組

2010 – 2014 國立臺灣大學土木工程學系

2007 – 2010 臺北市立建國高級中學