

(論文)

フェーズフィールド法によるアルミニウム合金のデンドライト形態評価

Characterization of Dendrite Morphology for Al-based Alloy by Phase-field Method



梶 千修*(工博)

Dr. Yukinobu NATSUME

Numerical simulation of dendrite growth was carried out for Al-Si binary alloy by using the Phase-field method, investigating secondary arm spacing and dendrite morphology. Coarsening and competitive growth due to the growth of secondary arm occurred, and the morphologies were changed by alloy composition and cooling rate. The secondary arm spacing was in good agreement with the experimental data and an analytical model, and the exponents for secondary arm spacing were in proportion to $-1/3$ of cooling rate and $1/3$ of local solidification time.

まえがき = デンドライトは、金属・合金の凝固組織を構成する結晶粒の基本サイズを決定し、凝固現象の基礎となる重要因子の一つで、偏析やポロシティ、引け巣といった種々の铸造欠陥の形成要因に深くかかわっている¹⁾。铸造欠陥は、鋳物や鋳片の機械的特性に大きな影響を与えるため、デンドライト組織の制御による結晶粒微細化、偏析低減などの研究が行われてきた¹⁾。また、デンドライトそのものの成長形態は学術的な研究の対象としても魅力的であり、その複雑な形態形成に関する研究は古くからなされている。凝固理論の観点からは、组成的過冷却²⁾、Mullins-Sekerkaの摂動論³⁾、中立安定仮説⁴⁾、KGTモデル⁵⁾、LKTモデル⁶⁾などが提案され、実験の観点からは、デンドライト2次枝間隔と凝固時間の関係⁷⁾、透明有機物質によるデンドライトの直接観察⁸⁾などが行われてきた。さらに、デンドライトの先端形状が回転放物体のような安定形態で成長することを仮定したデンドライト先端安定性理論に関しては、可解性理論などの難解な理論研究へと発展したが、近年、フェーズフィールド法が登場したことにより、デンドライト成長の詳細な検討が数値計算により手軽に行えるようになってきた。

フェーズフィールド法は、1990年代に入り急速に進展してきた組織形成シミュレーション手法で、Fe基、Al基各種合金のデンドライト成長^{9), 10)}をはじめ、Fe-C系合金の包晶凝固¹¹⁾、 $\text{CuBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ 有機系合金の共晶凝固¹²⁾、ファセット成長¹³⁾のような凝固問題に限らず、拡散相分離¹⁴⁾、AuCd合金のマルテンサイト変態¹⁵⁾、固相結晶成長・再結晶¹⁶⁾など、メソスケールの組織形成に数多く適用されている。しかし、実用プロセスへの適用^{17), 18)}はまだ十分に行われておらず、鋳物、鋳片のマイクロ偏析の

形成に大きくかわるデンドライト2次枝間隔の予測に関しても、Al基合金についての報告はほとんどない¹⁹⁾。そこで、本研究では以下のことを目的とし、フェーズフィールド法の実用性について検討した。

- ・多くの実用Al基合金の基礎となっているAl-Si₂元合金を対象とした数値計算を行うこと。
- ・計算結果からデンドライト2次枝成長および2次枝間隔について評価すること。

1. フェーズフィールド法

1.1 フェーズフィールド法の支配方程式

フェーズフィールド法では、液相から固相へと連続的に0から1に変化するスカラー関数（フェーズフィールド）を導入し、その時間発展を計算することで固相成長を間接的に取扱っていく。界面形状は $0 < \phi < 1$ の分布から決定されるため、界面を特別な領域として扱う必要がない。この時間発展は、バルクの自由エネルギーと界面領域の自由エネルギーの和として与えられた系の全自由エネルギー F の変分に比例する（式(1)）。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta \phi} \dots\dots\dots (1)$$

$$F = \int \left(f(\phi, c, T) + \frac{\gamma}{2} (\nabla \phi)^2 \right) dV \dots\dots\dots (2)$$

$$f(\phi, c) = K(\phi) f^S(c_S) + (1 - K(\phi)) f^L(c_L) + Wg(\phi) \dots\dots (3)$$

- ここに、 c : 溶質濃度
 - T : 温度
 - $f^S(c_S), f^L(c_L)$: 固相および液相の自由エネルギー
 - c_S, c_L : 固相及び液相の濃度
 - W, M : フェーズフィールドパラメータ
- 凝固組織形成の過程を解析するには、式(1)のフェー

*技術開発本部 材料研究所

ズフィールド方程式に加え，温度場または溶質場の方程式を解かなくてはならない。純金属では熱伝導方程式を連立して解き，合金系では系の温度を均一として拡散方程式を連立して解く。ここでは，合金系のフェーズフィールド法で用いられている拡散方程式を式(4)に示す。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{D(\cdot)}{f_{cc}} \right) f_c \dots\dots\dots(4)$$

ここに， $D(\cdot)$ ：拡散係数

式(4)の下付添字は変数 f に対する1階(f_c)あるいは2階(f_{cc})の偏微分を表す。以下にフェーズフィールド法で用いるその他の主な関係式を記す。下記の関係式の詳細は，文献を参照されたい²⁰⁾。

$$c = K_L c_S + (1 - K_L) c_L \dots\dots\dots(5)$$

$$f(c_S) = f(c_L) \dots\dots\dots(6)$$

$$K_L = \frac{c_S - c_0}{c_L - c_0} \dots\dots\dots(7)$$

$$g(\cdot) = (1 - \cdot) \dots\dots\dots(8)$$

1.2 フェーズフィールドパラメータ

前節の三つのフェーズフィールドパラメータ M , W , M は，定量的解析手法として界面特性を満足させる上で重要なパラメータであり，熱力学的な界面物性値および界面幅と結びつけて導出される。したがって，フェーズフィールド法では，曲率効果，溶質分配といった界面特性はフェーズフィールドパラメータによって自動的に満足される。

M は，式(2)第2項のフェーズフィールドの勾配エネルギー係数であり， W は，固相から液相へ相転移するときの障壁エネルギーの高さに関係する係数である。これら二つの係数は，界面エネルギー σ と界面幅 2λ によって以下のように決定される。

$$M = \frac{\sqrt{2W}}{8} \dots\dots\dots(9)$$

$$2\lambda = \frac{\sigma}{\sqrt{2W}} \dots\dots\dots(10)$$

M は界面の移動度を表すパラメータであり，界面幅を限りなく小さいものと仮定する sharp interface limit 条件²¹⁾と，界面に有限な幅を仮定し，界面領域内に温度あるいは化学ポテンシャルの分布があるとする thin interface limit 条件²⁰⁾により求めることができる。定量的な解析を行うには後者の条件が必要であり，本研究でも後者を採用している。thin interface limit 条件での合金系の M は，界面の動力学的効果に起因する項 M_k と溶質の分配，拡散に起因する項 M_d の2つで構成され，式(11)で表される。

$$M = (M_k + M_d)^{-1}$$

$$M_k = \frac{2RT(1 - k_0)}{V_m m \mu_k}$$

$$M_d = \frac{3}{D \sqrt{2W}} f_c^2(c_S^e) f_{cc}^2(c_L^e) \left[\frac{K_L(c_L^e - c_0)}{1 - K_L(c_0)} \right] \times \int_0^1 \frac{K_L(c_0) [1 - K_L(c_0)]}{[1 - K_L(c_0)] f_c^2(c_S^e) + K_L(c_0) f_{cc}^2(c_L^e) \sqrt{d(c_0)}} \dots\dots(11)$$

ここで， R ：気体定数
 V_m ：モル体積
 k_0 ：平衡分配係数

m ：液相線勾配

μ_k ：カインティック係数

上付添字の e は平衡状態を表す。また，金属のように動的過冷が無視できる場合には $\mu_k = 0$ とすることができる。

デンドライトのように界面異方性のある結晶成長を解析するためには，界面エネルギーあるいは界面の移動度に異方性を与える必要があるが，物理的意味が明解であることから，一般的に界面エネルギーに関連する勾配係数 μ_k に与えることが多く，2次元解析では4回対称性を考慮して式(12)のように表される。

$$\mu_k = \mu_0 (1 + \gamma \cos 4\theta) \dots\dots\dots(12)$$

ここに， γ ：異方性の強さを与えるパラメータ

θ ：界面の法線ベクトルとx軸との角度

1.3 計算条件

計算では，式(1) (4)を離散化し，正方形メッシュ上で前進差分法により解いていく。対象合金はAl-Si2元合金であり，初期組成には5, 7, 9mass%Si(以下，mass%Siを%Siと記す)の3組成を選択した。表1に計算で用いた物性値を示す²²⁾。

計算領域は，図1のようにデンドライト1次枝間の成長を想定した長方形の2次元領域とし，初期条件は計算領域の底部にデンドライト1次枝と仮定した平滑界面固相を置いた。その初期固相から成長する枝を2次枝とする。計算領域サイズは120×40μm，左右の境界条件は

表1 計算で用いたAl-Si亜共晶合金の物性値
 Table 1 Material properties of Al-Si hypo-eutectic binary alloy used in the simulation

Al-Si binary alloy	
Partition coefficient, k_0	0.13
Liquidus slope, m [K/mass%Si]	-6.63
Diffusivity in Solid, D_S [m^2/s]	1.0×10^{-12}
Diffusivity in Liquid, D_L [m^2/s]	3.0×10^{-9}
Molar volume of Al, $V_{m,Al}$ [m^3/mol]	1.00×10^{-5}
Molar volume of Si, $V_{m,Si}$ [m^3/mol]	1.21×10^{-5}
Interfacial energy, σ [J/m^2]	0.160
Anisotropy parameter, γ	0.03
Gibbs-Thomson coefficient, μ_k	1.60×10^{-7}

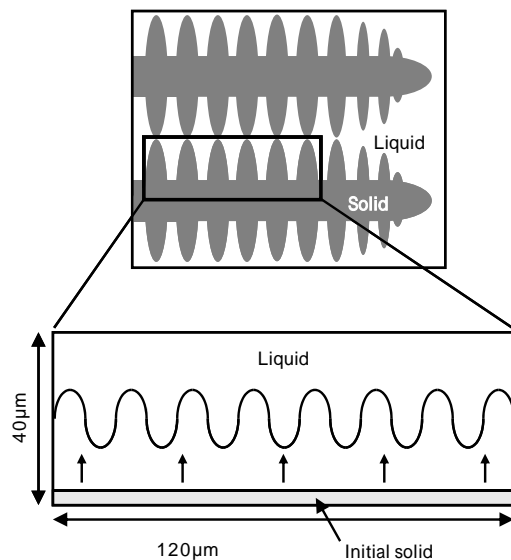


図1 計算領域の模式図

Fig. 1 Schematic illustration of calculation domain used in simulation

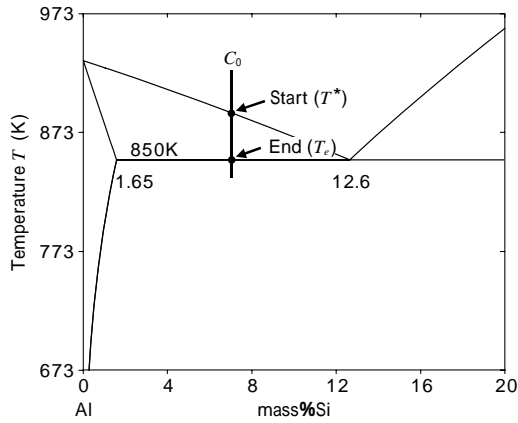


図2 Al-Si2元系状態図

Fig. 2 Phase diagram of Al-Si binary alloy system

周期境界条件，上下の境界条件は断熱境界（溶質濃度勾配なし）とし，メッシュサイズを $0.1\mu\text{m}$ とした。系の温度は均一として，計算は，図2で示すように初期組成 C_0 における液相線温度 T^* から開始し，連続冷却（冷却速度 $10\sim 200\text{K/s}$ ）して共晶温度 T_c に達したところで終了とした。したがって，組織は共晶温度に達した時点で凍結されたものとなる。

2. Al-Si 合金のデンドライト成長

2.1 2次枝成長

冷却速度 50K/s ，Al-5% Si 合金における2次枝成長過程のSi濃度分布を図3に示す。成長初期は過冷度が小さく平滑界面が安定界面として成長するため，2次枝成長は見られないが，時間の経過とともに過冷度が増加し界面が不安定になるため，平滑界面は乱れ2次枝成長が促進されてくる。その後，界面の乱れは増幅され，大小様々なセル状界面として成長し，粗大化や競合成長を起こして，大きな側枝はより大きく，小さな側枝はより小さくなりやがて消滅していく（図3中の）。さらに粗大化が進むと小さな側枝同士が合体し，一つの太い側枝となるものも現れる（図3中の）。

2次枝の粗大化機構には，隣接して並ぶ2本の枝に対して，細い方の枝が再融解して太い枝のみが成長していくモデル，隣接する枝が合体して一つになるというモデルなどが提案されており，これらのモデルから2次枝間隔と凝固時間の関係が導かれている^{23)~25)}。フェーズフィールド計算の結果は，それらの両機構を特別な条件なしに再現しており，フェーズフィールド法におけるデンドライト成長シミュレーションの有効性を示している。

つぎに，デンドライト形態への合金組成および冷却速度の影響について検討する。冷却速度 50K/s で冷却し共晶温度に達した時点での各合金におけるSi濃度分布を図4に示す。含有Si濃度により2次枝の形態は全く異なり，Al-5%Si合金では，粗大化が進行して2次枝が太くなり，Al-9%Si合金では，細く小さな2次枝の成長にとどまっている。この形態の差異は，凝固区間の長さや共晶温度における固相率の違いによるものである。凝固区間が長く凝固終了までに時間がかかる場合は，側枝成長および粗大化は促進され，共晶温度における理論固相率が

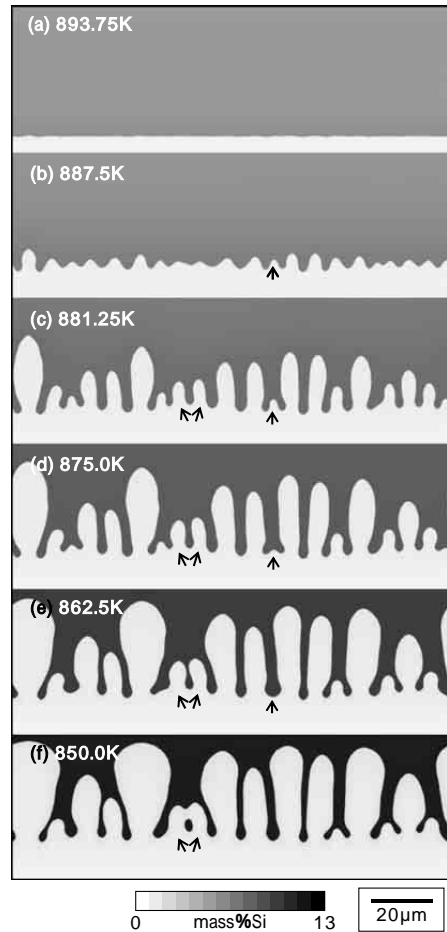


図3 計算によるAl-5mass%Si合金のSi濃度分布の変化(50K/s)
Fig. 3 Evolution of calculated Si concentration profiles for Al-5mass%Si alloy simulated by phase-field method (50K/s)

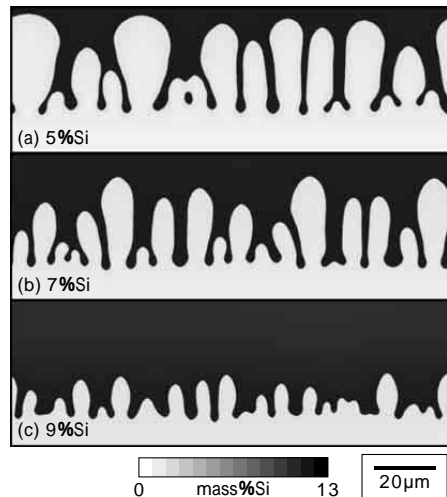


図4 計算による3組成に対するAl-Si2元系合金のSi濃度分布(50K/s)
Fig. 4 Calculated Si concentration profiles for three Al-Si binary alloys simulated by phase-field method (50K/s)

大きい場合は，成長の駆動力が大きくなる。結果として図4のような合金組成による形態の差が現れる。

図5は， $20, 50, 100\text{K/s}$ の冷却速度で計算したAl-7%Si合金の共晶温度におけるSi濃度分布である。冷却速度が高くなるにつれて，細く長い2次枝が多く見られ，粗大化および2次枝の消滅があまり進行していないことがわかる。さらに 100K/s の場合では，3次枝成長の兆し

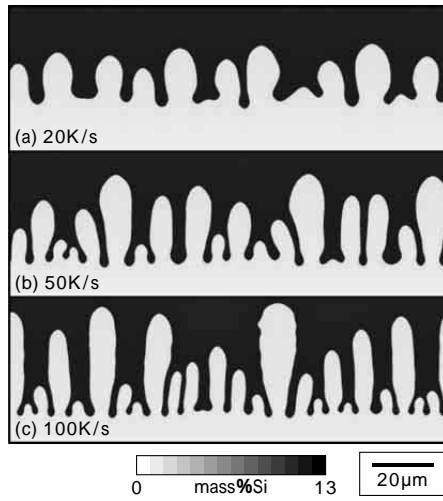


図5 異なる冷却速度における計算による Al-7mass%Si 合金の Si 濃度分布

Fig. 5 Calculated Si concentration profiles for Al-7mass%Si alloy in the case of different cooling rate simulated by phase-field method

も確認でき、界面が不安定状態にあることもわかる。これらの成長の違いは 2 次枝先端の成長速度と側枝が太る方向への成長速度のバランスに関係する。冷却速度が大きい場合には、側枝先端の成長速度の方が速いため、いくつかの側枝が先行して成長し、成長の遅れた細い 2 次枝は自身の粗大化による合体や隣接する 2 次枝の粗大化による消滅が十分に進行しないまま、凝固終了温度（共晶温度）に達するためそのままの形態で残る。一方、冷却速度が小さい場合には、側枝先端の成長速度が遅く、より安定界面で側枝が粗大化するため、太く丸い 2 次枝が成長する。

大きな冷却速度はまた、非平衡現象を促進する。各合金における冷却速度と共晶温度に達した時点での固相率の関係を図 6 に示す。ここで、計算による固相率とは計算領域全体が固相の場合を 1 とし、固相領域が計算領域に占める割合のことである。各合金における共晶温度での理論固相率は、Al-5, 7, 9%Si 合金の順にそれぞれ 0.69, 0.51, 0.33 である。計算での固相率を見ると 10, 20K/s の冷却速度の時は、各合金ともほぼ理論固相率と一致しており、冷却速度が高くなると固相率は減少しはじめ、Al-9%Si 合金に至っては大きく減少していることがわかる。これは、冷却速度が大きいために非平衡状態で組織が凍結されたことを示しており、Al-9%Si 合金は凝固時間が短いためその傾向が顕著に表れている。

このように、フェーズフィールド法でのデンドライト形態は、合金組成、冷却速度などの凝固条件の変化に適切に対応し、実際の凝固組織形態に則した非平衡現象も取扱うことが可能である。

2.2 2 次枝間隔の予測

前節でデンドライト形態を再現したシミュレーションがフェーズフィールド法により実現できることを確認した。そこで、実際の鋳造組織予測で重要となる 2 次枝間隔の予測について本節で検討する。

各合金の冷却速度と共晶温度における 2 次枝間隔の関係を図 7 に示す。すべての合金での値が、ほぼ一直線

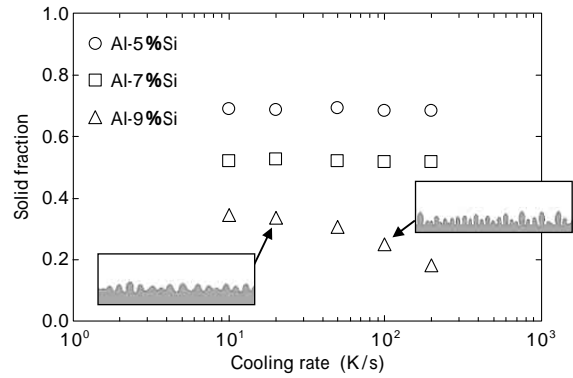


図6 Al-Si 合金の冷却速度と共晶温度における固相率の関係

Fig. 6 Relationship between cooling rate and solid fraction at eutectic temperature for Al-Si binary alloy simulated by phase-field method

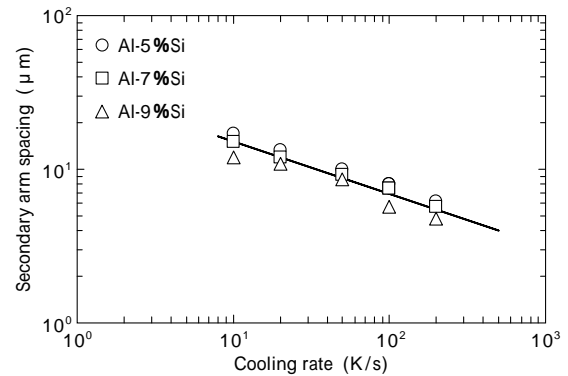


図7 Al-Si 合金の冷却速度と共晶温度における 2 次枝間隔の関係

Fig. 7 Relationship between cooling rate and secondary arm spacing at eutectic temperature for Al-Si binary alloy simulated by phase-field method

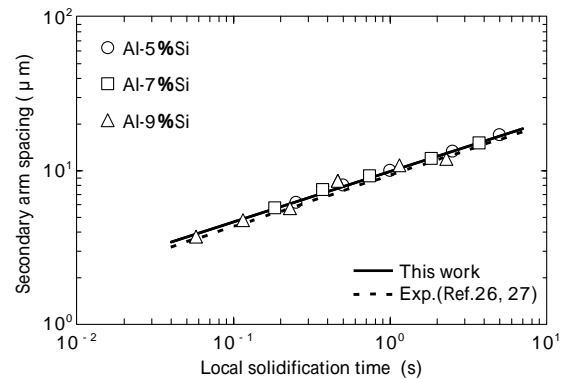


図8 Al-Si合金の部分凝固時間と共晶温度における2次枝間隔の関係

Fig. 8 Relationship between local solidification time and secondary arm spacing at eutectic temperature for Al-Si binary alloy simulated by phase-field method

上にプロットされることがわかる。その直線の勾配は -0.325 であり、2 次枝間隔が冷却速度のほぼ $-1/3$ 乗に比例しているといえる。また、図 8 は、各合金の部分凝固時間と共晶温度における 2 次枝間隔の関係を示したものであるが、こちらもすべての値がほぼ一直線上にプロットされる。この直線の勾配は 0.326 であり、2 次枝間隔が部分凝固時間の $1/3$ 乗に比例しているといえる。各種アルミニウム合金についての実験報告^{26~28)} においても 2 次枝間隔が冷却速度の $-1/3$ 乗、部分凝固時間の $1/3$ に比例するとされており、その絶対値も実験報告と本研究の計算結果はほぼ一致する（図 8 破線）。

一般的に、オストワルド成長による粗大化機構として、 $1/3$ 乗則が理論的に成立つとされているが、Kattamisらの2次枝の粗大化理論によれば、2元系合金の2次枝間隔 λ_2 と部分凝固時間 t_f の関係は次式で与えられる²²⁾。

$$\lambda_2 = 5.5(A t_f)^{1/3} \dots\dots\dots(13)$$

$$A = - \frac{D_L \ln(C_L^m / C_0)}{m(1 - k_0)(C_L^m - C_0)} \dots\dots\dots(14)$$

ここに、 A : Gibbs-Thomson 係数

C_L^m : 凝固終了時の液相濃度

この関係式は、等温の系内にて太い枝と細い枝の2本が平行して並んでいるという仮定において導出されたものであるが、 C_L^m を共晶組成と等しいと置いて各物性値を代入し、式(13)の係数 $5.5A^{1/3}$ を計算すると、Al-5, 7, 9%Siの各合金に対してそれぞれの係数の値は11.9, 11.3, $10.9 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/3}$ となる。図8から2次枝間隔が部分凝固時間の $1/3$ 乗に比例するとして各合金に対し同様の比例定数を求めると、それぞれ9.93, 9.88, $9.81 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/3}$ となった。式(13)は単純化した粗大化モデルにより導出されたものであることを考慮すると、フェーズフィールド計算の結果は理論値と良い一致を示しているといえる。したがって、Al-Si合金のように $1/3$ 乗則が成り立つ2元系合金においては、理論式による2次枝間隔予測が可能であると思われるが、実際には合金系によって指数が $1/3$ と異なることも多く、数値計算による予測の方が有効であると考えられる。

ここまで検討してきたように、図3, 4, 5での定性的なデンドライト形態変化の妥当性と、図7, 8で示す定量的な計算結果から、フェーズフィールド法が定量的な凝固組織予測モデルとして有効であり、2次枝間隔予測のような具体的な応用への展開も可能であることがわかる。

むすび=フェーズフィールド法を用いてAl-Si2元合金のデンドライト成長シミュレーションを行い、デンドライトの2次枝成長過程、2次枝間隔についての評価を行った。

- Al-Si合金の2次枝間隔が冷却速度の $-1/3$ 乗、部分凝固時間の $1/3$ 乗に比例し、実験報告および理論モデルと良い一致を示した。
- 2次枝の粗大化過程も特別な条件を与えることなくシミュレートされ、非平衡現象に対応した凝固過程も再

現できた。

これらの結果より、今後、実用材に対応した多成分系合金での2次枝間隔予測へと拡張し、各種アルミニウム合金へ適用してゆくことが重要となる。多成分系合金に対するフェーズフィールド法の定式化も完了しており、実用的な解析は可能な状況になっている。

しかし、フェーズフィールド法では、デンドライト先端曲率半径などのサイズ制約から、大きくても $1 \mu\text{m}$ 程度までのメッシュサイズにとどめることが望ましいが、並列計算や計算法の工夫を行ったとしても、対象とできる計算領域は数百 μm から数 mm 程度になってしまう。これらの制約を持ちながらも、フェーズフィールド法での計算対象は多くの分野へ広がっており、今後も組織予測法として幅広く適用されていくものと期待される。

参考文献

- 1) 日本金属学会編：鑄造工学，(1992) pp.106-113, p126, pp136-138, p150, 日本金属学会。
- 2) W. A. Tiller et al. : Acta Metall., 1 (1953) pp.428-438.
- 3) W. W. Mullins et al. : J. Applied Phys., 35 (1964) pp.444-451.
- 4) J. S. Langer : Phys. Rev. A, 33 (1986) pp.435-441.
- 5) W. Kurz et al. : Acta Metall., 34 (1986) pp.823-830.
- 6) J. Lipton et al. : Acta Metall., 35 (1987) pp.957-964.
- 7) T. F. Bower et al. : Trans. AIME, 236 (1966) pp.624-634.
- 8) S.-C. Huang et al. : Acta Metall., 29 (1981) pp.701-715.
- 9) R. Kobayashi : Physica D, 63 (1993) pp.410-423.
- 10) J. A. Warren et al. : Acta metal. mater., 43 (1995) 689-703.
- 11) J. Tiaden : J. Crystal Growth 198/199 (1999) pp.1275-1280.
- 12) S. G. Kim et al. : J. Crystal Growth, 261 (2004) pp.135-158.
- 13) J. J. Eggleston et al. : Physica D, 150 (2001) pp.91-103.
- 14) D. Fan et al. : Acta mater., 45 (1997) pp.611-622.
- 15) Y. M. Jin et al. : Acta mater., 49 (2001) pp.2309-2320.
- 16) S. G. Kim et al. : Phys. Rev. E, 74 (2006) pp.061605-1-14.
- 17) Y. Natsume et al. : Mater. Trans., 44 (2003) pp.819-823.
- 18) Y. Natsume et al. : Mater. Trans., 44 (2003) pp.824-828.
- 19) M. Ode et al. : ISIJ Int., 41 (2001) pp.345-349.
- 20) S. G. Kim et al. : Phys.Rev.E, 60 (1999) , pp.7186-7197.
- 21) A. A. Wheeler et al. : Phys. Rev. A, 45 (1992) pp.7424-7439.
- 22) W. Kurz et al. : Fundamentals of solidification, 4th Ed(1998) pp.85-294, Trans Tech Publications.
- 23) T. Z. Kattamis et al. : Trans. Metall. Soc. AIME, 239(1967) pp.1504-1511.
- 24) M. Kahlweit : Scr. Metall., 2 (1968) pp.251-254.
- 25) D. H. Kirkwood : Mater. sci. Eng., 73 (1985) pp.L1-L4.
- 26) T. Okamoto et al. : J. Crystal Growth, 29 (1975) pp.137-146.
- 27) 岡本 平 : 日本金属学会会報, 17 (1978) pp.731-738.
- 28) 神尾彰彦 : 軽金属, 31 (1981) pp.136-147.