

530 Phase-Field 法における自由エネルギー汎関数に関する一考察

佐賀大学 ○只野裕一

佐賀大学 牧崎崇

佐賀大学 萩原世也

A Study on Free Energy Functional in Phase-Field Method

Yuichi TADANO, Takashi MAKIZAKI and Seiya HAGIHARA

1 緒 言

材料の相変化, 組織形成および形態形成シミュレーション手法として, 近年 Phase-Field 法に注目が集まっている. Phase-Field 法を用いたシミュレーションでは, 相変化, 相分離等による複雑なパターン形成を比較的簡単な定式化により表現することができる. Phase-Field 法の定式化は, 秩序変数を導入した自由エネルギー汎関数を基に, 変分原理により熱力学第2法則を満足するよう導出される. 本報では, この自由エネルギー汎関数に着目した考察を通じて, 従来の Phase-Field 法における自由エネルギー汎関数が内包する問題について検討する.

2 Phase-Field モデル

Phase-Field 法では, 相の状態を記述する便宜的な状態量としての秩序変数を導入し, 秩序変数の連続場として Phase-Field を定義する. 秩序変数の空間こう配を導入した Ginzburg-Landau 形自由エネルギー汎関数を定式化の基礎とし, 熱力学第2法則に基づき秩序変数の時間発展方程式を導出する. 自由エネルギー汎関数の具体形は, 対象となる問題に応じて種々の形式が提案されているが¹⁾, 本報では最もシンプルな場合として, Kobayashi によって融液からの結晶成長モデルに利用された以下の自由エネルギー汎関数 F を用いる²⁾.

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

場の変数として, 秩序変数 ϕ と温度 T を導入している. 本報では $\phi=0$ を液相, $\phi=1$ を固相と定義する. ε は界面の厚みを決定する材料パラメータである. 右辺第1項は秩序変数のこう配による界面エネルギーと解釈できる. 右辺第2項は界面が存在しないバルク状態における各相の自由エネルギーを表し, 以下の形式を仮定する.

$$f(\phi, T) = \frac{1}{4} \phi^4 - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} m \right) \phi^3 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} m \right) \phi^2 \quad (2)$$

$$m(T) = \frac{\alpha}{\pi} \tan^{-1} \left[\gamma \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \right] \quad (3)$$

f は $\phi=0$ と $\phi=1$ でそれぞれ極小値をとる二重井戸関数となる. α , γ はそれぞれ正の材料定数, T_0 は融点である. 式(2), (3)により, $T > T_0$ では $f(1, T) > f(0, T)$ となり相対的に液相が安定, $T < T_0$ では $f(1, T) < f(0, T)$ となり相対的に固相が安定となる. 熱力学第2法則より自由エネルギー汎関数が系全体で時間と共に減少すると仮定すれば, 秩序変数 ϕ の時間発展方程式が得られる.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left(\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \quad (4)$$

ここで M は易動度と呼ばれる正のパラメータである. 一方温度場の発展方程式としては, 潜熱の影響を考慮した熱伝導方程式を用いる.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = C \nabla^2 T + K \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (5)$$

ここで C は熱伝導率, 比熱, 密度によって決定される材料パラメータ, K は潜熱の大きさを表しており, 右辺第2項が相変態による発熱, 吸熱を表現する.

3 解析結果および考察

数値解析においてはいずれの物理量も無次元量とし, 空間方向の離散化に有限要素法を, 時間積分に Crank-Nicolson 法を用いた. 解析領域は 4.5×4.5 の正方形領域であり, これを 150×150 の4節点アイソパラメトリック要素を用いて分割した. 結晶成長の異方性を表現するため, 文献2) に倣い $\varepsilon = \bar{\varepsilon} [1 + \delta \cos(j\theta)]$ を導入し (θ は界面の法線方向), 各材料パラメータは $\alpha = 0.9$, $\gamma = 10$, $T_0 = 1.0$, $M = 3333$, $C = 1$, $\bar{\varepsilon} = 0.01$, $\delta = 0.02$, $j = 4$ である. 領域は初期において $T = 0.0$ の過冷却状態の液相であり, 領域左下に固相の初期核を配置した. 境界条件は秩序変数, 温度ともに全境界でこう配を零とする. 潜熱の影響を表すパラメータ K を 0.0 から 2.0 まで変化させ, 自由エネルギー汎関数の時間履歴について検討した.

以上の条件の下で数値解析を実施した際の, 系全体の自由エネルギーと固相の体積分率の履歴を Fig. 1 に, 全自由エネルギー, バルクの自由エネルギー, 界面エネルギーの履歴を Fig. 2 に, 得られた結晶パターンを Fig. 3 にそれぞれ示す. ここでは $K = 1.0$, $K = 2.0$ の2通りについて結果を示している. また Fig. 4 は K を変化させた際の自由エネルギー履歴の変化である. なお系全体の自由エネルギーとは式(1)で定義される F であり, バルクの自由エネルギー, 界面エネルギーはそれぞれ式(1)右辺第1項, 第2項で与えられる. ここに示す解析の境界条件は孤立系に対応しており, 系全体の自由エネルギーは大局的には減少しなければならない. 熱力学的見地からは, 界面エネルギーが界面面積の増加とともに増大するものの, バルクの自由エネルギーの減少がそれを上回るため, 系全体として自由エネルギーが減少するように振る舞うことが要請される. Phase-Field 法では, 変分原理により式(1)で表現される自由エネルギー汎関数が単調減少するよう定式化されているため, 本来この挙動が再現されなければならない. $K = 1.0$ では固相の成長とともにバルクの自由エネルギーは減少し, 系全体の自由エネルギーも単調減少を示す. しかしながら, $K = 2.0$ ではバルクの自由エネルギーも増加傾向を示しており, 系全体の自由エネルギーは大局的に増加傾向を示している.

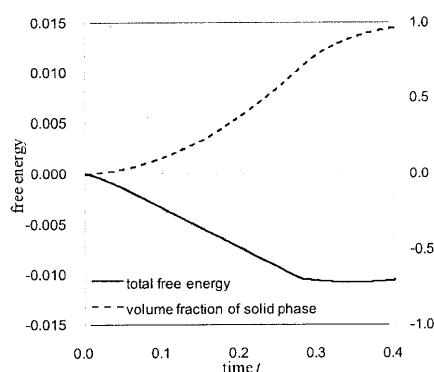
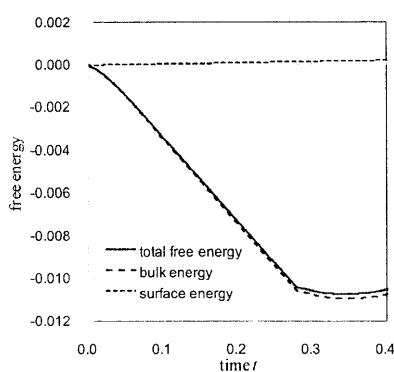
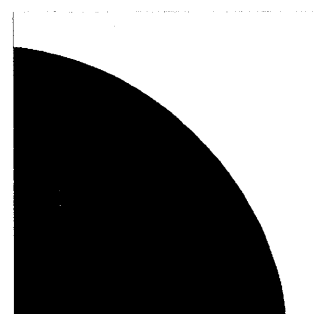
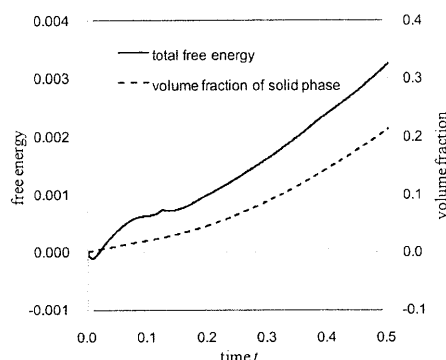
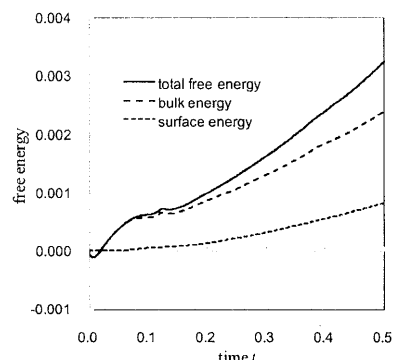
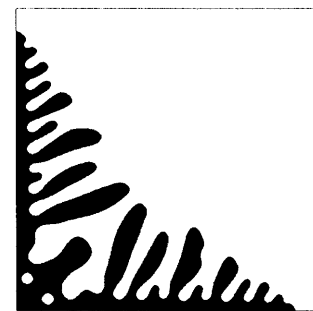

(a) $K=1.0$

(a) $K=1.0$

(a) $K=1.0, t=0.25$

(b) $K=2.0$

(b) $K=2.0$

(b) $K=2.0, t=0.50$

Fig. 1 Histories of total free energy and volume fraction of solid phase.

Fig. 2 Histories of free energy.

Fig. 3 Shapes of solid phase after crystal growth.

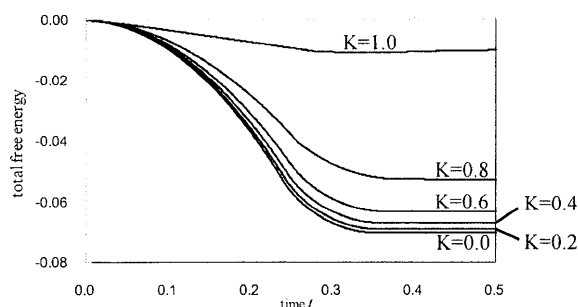
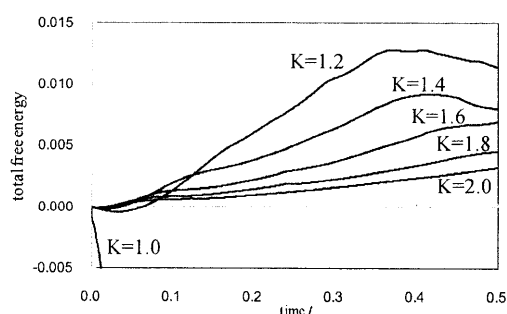

(a) $0.0 \leq K \leq 1.0$

(b) $1.0 \leq K \leq 2.0$

Fig. 4 Comparison of free energy histories with respect to latent heat.

また Fig. 4 より, $K \leq 1.0$ では自由エネルギーが単調減少するが, $K \geq 1.2$ では大局的増加を示すことがわかる. $K=1.0$ 付近を境界として生成される結晶パターンは大きく異なり, $K \geq 1.2$ では Fig. 3(b) のような複雑なパターンを形成する. すなわち, デンドライト的なパターンを形成する $K \geq 1.2$ では, バルクのエネルギー増大が支配的となるものと解釈できる. これは, 各相が本来持っているはずの熱エネルギー (化学ポテンシャル) の影響が式 (1) に陽に含まれていないためであると考えられる. このため, 式 (5) の右辺第 2 項で表される潜熱の影響により, 凝固とともにバルクの自由エネルギーが見かけ上増加してしまうことになる.

以上の検討より, 式 (1) で表現される汎関数にはバルクが持つ化学ポテンシャルの影響が適切に導入されておらず, 本来の自由エネルギーには対応していないことがわかる. すなわち, 式 (1) は現象論的に導入された汎関数

であると解釈できる. 結果として, 従来の Phase-Field 法における定式化は, 熱力学第 2 法則に基づく議論にはなっていないことが示唆される.

4 結 言

本報では, 融液からの結晶成長を例に Phase-Field 法における自由エネルギー汎関数の物理的な意味について検討し, これが熱力学的な自由エネルギーとは必ずしも対応していないことを示した. 相変態は本質的に熱力学第 2 法則に支配される現象であることから, 熱力学的に厳密な自由エネルギー汎関数の導出が, 今後不可欠な課題であると考えられる.

参考文献

- 1) 矢川, 宮崎編, 計算力学ハンドブック, 朝倉書店, 376 (2007).
- 2) Kobayashi, *Physica A*, **63**, 410 (1993).