凝固と再結晶過程の数理モデル

情報数理研究分野　小林　亮

凝固による多結晶の形成の過程と，多結晶の形成後の再結晶過程を記述するフェーズフィールドモデルを提案する．フェーズフィールドモデルとは，相変化などによる系の時間発展をマクロなスケールの秩序変数を用いて記述する一群のモデルの総称である．今回紹介するモデルの特徴は，グレインバウンダリの運動とグレインの回転を同時に記述できることと，２種の界面（固液界面とグレインバウンダリ）を同時に記述できることの２点である．

1　はじめに

結晶には単結晶とそれらが集合してできた多結晶とがある．多結晶を構成するひとつひとつの単結晶はグレイン，またそれらの間の境界はグレインバウンダリと呼ばれる．このような構造は，典型的には，過冷された液体が核生成を起こし複数個の結晶が同時に成長（凝固）することによって生じる．成長した結晶粒の界面が互いに衝突した時点でグレインバウンダリが生じる訳である．このグレインバウンダリは，凝固の段階での界面である固液界面と違い，同一組成・同一構造の結晶を空間的に隔てている界面である．この場合は，界面の両側にある結晶相の間の相違は結晶方位だけである．グレインバウンダリには，そこでの結晶格子の不整合に起因するエネルギー不利が存在しており，それを緩和するようにグレインの成長・消滅や再配置が起こる．これを再結晶過程と呼ぶが，この過程は⑴**グレインバウンダリの運動**と⑵**グレインの回転**［1］という二つの基本プロセスによって進行する．従来のモデルではグレインの方位を離散的にとっていたために，グレインの回転を記述することができず，グレインバウンダリの運動のみを記述することで満足してきた．それに対し，まず再結晶過程における２つの基本プロセスを同時に表すことのできるモデル（$\eta-\theta$ モデル）を導入し，次にこのモデルを先行する凝固過程までを含めて記述できるモデル（$\phi-\eta-\theta$ モデル）に拡張する．

2　η-θ モデル

空間２次元の系を記述するために方位に関する秩序変数 η と，方位の指標 θ を導入する．$\eta-\theta$ を２次元空間での極座標とみなせば，単位円 $\eta=1$ 上の点は結晶状態に対応し，そのときの θ の値が結晶方位を表している．また，原点 $\eta=0$ はアモルファス状態を表す．この２つの変数を用いて次のような形のエネルギー汎関数を考える．

$$E=\int_{\Omega}\Big[\frac{\nu^2}{2}|\nabla\eta|^2+\frac{1}{2}(1-\eta)^2+s\eta^2|\nabla\theta| + \frac{\varepsilon^2}{2}|\nabla\theta|^2\Big]dr$$

このエネルギー汎関数の〝拡張された〟勾配系をとると，次のような η と θ に関する時間発展の方程式が導かれる．［2］

$$\tau_\eta\eta_t=\nu^2\nabla^2\eta+1-\eta-2s\eta|\nabla\theta|$$

$$\tau_\theta\eta^2\theta_t=s\nabla\cdot\Big[\eta^2\frac{\nabla\theta}{|\nabla\theta|}\Big]+\varepsilon^2\nabla^2\theta$$

ここで，〝拡張された〟とわざわざことわっているのは，エネルギー汎関数の表式の中の $|\nabla\theta|$ の最低次の項が１次であり，通常の意味では $\nabla\theta=0$ において微分可能ではないからである．小林と儀我［3］はこのような場合に勾配系を拡張する数学的理論および数値計算法を提案し，この拡張された微分方程式が方位変数 θ を駆動するのに適した性質を持つことを示した．図１に２次元のシミュレーションを示す．このシミュレーションでは，一般的には再結晶過程はグレインバウンダリの運動によって進行しているが，グレインバウンダリをはさむ２つのグレインの角度差が非常に小さい場合に限って，回転によるグレインバウンダリの消失が観察される．

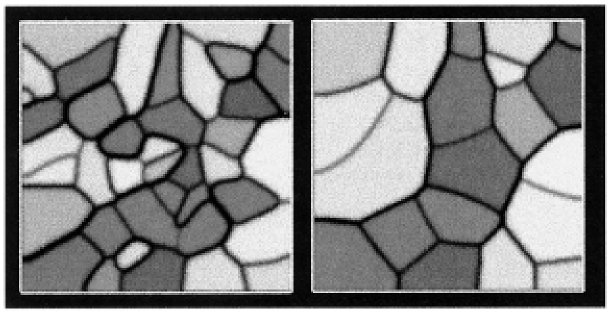

Figure 1　$\eta-\theta$ モデルによる再結晶過程のシミュレーション

3　ϕ-η-θ モデル

前章の $\eta-\theta$ モデルを拡張して，凝固から再結晶までの全過程を記述できるモデルを構成する．そのために通常のフェーズフィールドモデルで使用される固体度の秩序変数 ϕ を導入し，次のようなエネルギー汎関数を考える．

$$E=\int_{\Omega}\left[\frac{\delta^2}{2}|\nabla\phi|^2+f(\phi,\ \eta)+\frac{\nu^2}{2}|\nabla\eta|^2+s\eta^2|\nabla\theta|+\frac{\epsilon^2}{2}\phi^2|\nabla\theta|^2\right]dr$$

ただし $f(\phi,\ \eta)=\kappa\int\phi(\phi-1)\ (\phi-1/2+m)\mathrm{d}\phi+\frac{1}{2}(\phi-\eta)^2$ で，この関数形は結晶性の固体と液相だけが安定であるということを表現している．前章と同様にして発展方程式系を導出すると，

$$\tau_\phi\phi_t=\delta^2\nabla^2\phi+\kappa\phi(1-\phi)(\phi-1/2+m)+\eta-\phi-\epsilon^2\phi|\nabla\theta|^2$$

$$\tau_\eta\eta_t=\nu^2\nabla^2\eta+\phi-\eta-2\,s\eta|\nabla\theta|$$

$$\tau_\theta\eta^2\theta_t=s\nabla\cdot\left[\eta^2\frac{\nabla\theta}{|\nabla\theta|}\right]+\epsilon^2\nabla\cdot(\phi^2\nabla\theta)$$

図2に空間2次元での典型的なシミュレーション結果を示す．

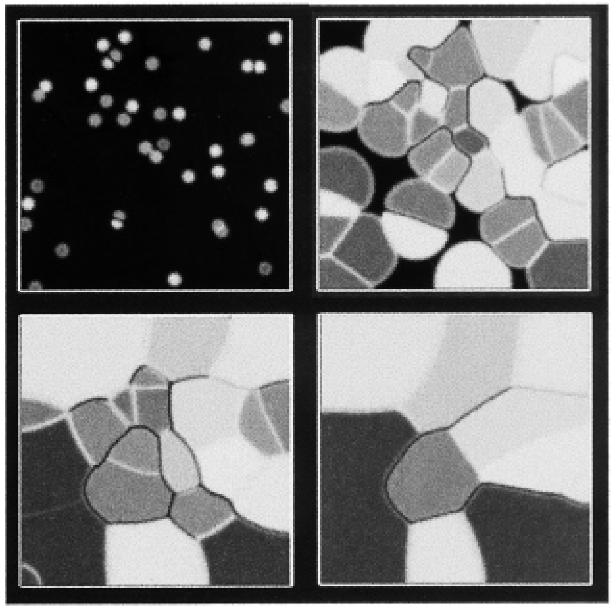

Figure 2　核生成から凝固，グレインバウンダリの形成，再結晶過程までのシミュレーション．

4　おわりに

結晶成長の問題を記述するための数学はこの20年の間に大きく発展し，フェーズフィールドモデルやレベルセット法を用いてかなり複雑な形状の結晶の成長過程を記述できるようになった．本稿では凝固と再結晶過程を記述するためのフェーズフィールドモデルの構築に向けての試みを紹介した．この挑戦はまだ始まったばかりで，多くの数学的問題・物理的問題・技術的問題が未解決のまま残されており，魅力的な研究テーマである．これまで，物質科学は数学に対し自由境界問題に代表される多くの問題を提供してきたし，数学は物質科学に対しある程度のレベルの回答を与えてきた．我々の研究がこのような異分野間の有意義な関係に少しでも貢献することができれば幸いである．

［参考文献］

［1］ K. E. Harris, V.V. Singh and A. H. King, Acta Mater. **46**, 2623 (1998).
［2］ R. Kobayashi, J. A. Warren, and W. C. Carter, Physica D, **140**, 141 (2000).
［3］ R. Kobayashi and Y. Giga, J. Stat. Phys., **95**, 1187 (1999).